



การเตรียมและศึกษาสมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+}



โดย
นางสาวนวลทิพย์ วันทนะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

ภาควิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมและศึกษาสมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+}



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

ภาควิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

PREPARATION AND STUDY ON PROPERTIES OF $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ GLASSES DOPED

WITH Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+}



**By
Miss Nuanthip Wantana**

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2015

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “การเตรียมและศึกษาสมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} Sm^{3+} และ Eu^{3+} ” เสนอโดย นางสาวนวลทิพย์ วันชนะ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ธารทัศน์วงศ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

1. อาจารย์ ดร.อรอนงค์ แซ่มเล็ก
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จักรพงษ์ แก้วขาว

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ดร.มติ ห่อประทุม)

...../...../.....

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมิต อินทร์ศิริพงษ์)

...../...../.....

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.อรอนงค์ แซ่มเล็ก)

...../...../.....

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จักรพงษ์ แก้วขาว)

...../...../.....



56306205 : สาขาวิชาฟิสิกส์

คำสำคัญ : แก้วบอเรต / ดิสโพรเซียม / ซาแมเรียม / ยูโรเพียม / ทฤษฎี Judd-Ofelt

นวนิพนธ์ วันทนะ : การเตรียมและศึกษาสมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} . อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.อรอนงค์ แซ่มเล็ก และ ผศ.ดร.จักรพงษ์ แก้วขาว. 107 หน้า.

แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ถูกเตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เพื่อทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติการเปล่งแสง และศักยภาพต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเลเซอร์ ผลการศึกษาพบว่า การเจือ Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ลงไปในแก้วมากขึ้น ทำให้ปริมาณเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยมีสาเหตุมาจากการเพิ่มขึ้นของ NBOs ในโครงข่ายแก้ว สเปกตรัมการดูดกลืนแสง แสดงให้เห็นว่า แก้วมีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีขาวยาวและช่วงอินฟราเรดใกล้ สเปกตรัมการเปล่งแสง ซึ่งให้เห็นว่าแก้วที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} สามารถเปล่งแสงความยาวคลื่น 575, 600 และ 613 นาโนเมตรตามลำดับ ออกมาได้เข้มชัดเจนที่สุด โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการเจือ Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ลงไปในแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ แล้วทำให้เกิดการเปล่งแสงที่เข้มที่สุด คือ 1.00, 0.50 และ 4.00 ร้อยละโดยโมล ตามลำดับ จากการศึกษาการเปล่งแสงด้วยมาตรฐานของสี CIE 1931 Chromaticity ทำให้ทราบได้ว่า แก้วที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ในงานวิจัยนี้ มีการเปล่งแสงสีขาวยาว สีส้ม และ สีแดง ส้ม ออกมาตามลำดับ สำหรับการวิเคราะห์แก้วด้วยทฤษฎีของ Judd-Ofelt นั้น ถูกแสดงผลออกมาในรูปของ ค่าภาคตัดขวางของการเปล่งแสงด้วยการกระตุ้น (σ) และสัดส่วนการเปล่งแสง (β) โดยค่าจากตัวแปรทั้งสองชี้ให้เห็นว่า แก้วที่เจือด้วย Dy^{3+} มีศักยภาพสูงในการนำไปใช้เป็นประยุกต์ใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็ง ขณะที่แก้วที่เจือด้วย Sm^{3+} และ Eu^{3+} มีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปพัฒนาต่อยอด เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็งได้

ภาควิชาฟิสิกส์

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1.

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2558

2.

56306205 : MAJOR : PHYSICS

KEY WORD : BORATE GLASSES / DYSPROSIUM / SAMARIUM / EUROPIUM / JUDD-OFELT THEORY

NUANTHIP WANTANA : PREPARATION AND STUDY ON PROPERTIES OF $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ GLASSES DOPED WITH Dy^{3+} , Sm^{3+} AND Eu^{3+} . THESIS ADVISORS : ONANONG CHAMLEK, Ph.D., AND ASST.PROF.JAKRAPONG KAEWKHAO, Ph.D. 107 pp.

The Lithium lanthanum borate glasses doped with Dy^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} were prepared by melt quenching technique for study in physical property, luminescence property and lasing potential. The results show that doping Dy^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} in higher concentration make the glass molar volume tend to increase. This cause by increasing of NBOs in glass network. While, absorption spectra indicate photon absorbing of glass in visible light and near infrared region. From emission spectra Dy^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} doped glasses perform the strongest emission with 575, 600 and 613 nm wavelength, respectively. The optimum concentration of Dy^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} with strongest emission in $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ is 1.00, 0.50 and 4.00 mol%, respectively. CIE 1931 chromaticity investigation show that Dy^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} doped glasses emit the light with color white, orange and reddish orange, respectively. J-O analysis of glass samples result to the final two parameters, stimulated emission cross-section (σ) and branching ratio (β). Both parameters indicate that Dy^{3+} doped glass has the high potential for using as laser medium in solid-state laser, while Sm^{3+} and Eu^{3+} doped glasses have the interested potential to further develop for using as laser medium in solid-state laser.



Department of Physics

Graduate School, Silpakorn University

Student's signature

Academic Year 2015

Thesis Advisors' signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เพราะได้รับความกรุณาจาก อาจารย์ ดร.อรอนงค์ แหม่มเล็ก และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จักรพงษ์ แก้วขาว และ อาจารย์ ดร.ณัฐกฤตา จันทิมา ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย รวมทั้ง ดร. มติ ห่อประทุม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.สมิต อินทร์ศิริพงษ์ ผู้ทรงคุณวุฒิ ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัย ส่งผลให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของทุกท่านเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่กรุณาสำหรับการเตรียมชิ้นงาน เครื่องมือวิเคราะห์ สถานที่ในการทำงานวิจัย และคำแนะนำดีในการทำงานวิจัยให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ Prof. C. K. Jayasankar มหาวิทยาลัย Sri Venkateswara ประเทศอินเดีย ที่สนับสนุนโปรแกรมสำหรับการวิเคราะห์ J-O

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ทุกท่านที่ให้ความรู้ให้คำแนะนำและประสบการณ์อันมีค่าแก่ผู้วิจัย ขอขอบพระคุณเจ้าของหนังสือ วารสาร เอกสาร และวิทยานิพนธ์ทุกเล่ม ที่ช่วยให้วิทยานิพนธ์มีความสมบูรณ์ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ฟิสิกส์ทุกคนที่ให้คำแนะนำและกำลังใจตลอดมา

สำหรับประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอน้อมบูชาแด่พระคุณบิดา มารดา ครู อาจารย์ที่อบรมสั่งสอน แนะนำ ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจอย่างดียิ่งเสมอมา



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
สมมติฐานของการวิจัย.....	2
ขอบเขตของการวิจัย.....	2
นิยามศัพท์เฉพาะ.....	3
ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
แก้ว.....	4
ความหมายของแก้ว.....	4
ประวัติความเป็นมาของแก้ว.....	5
โครงสร้างของแก้ว.....	6
Glass-forming oxide.....	6
Glass- modifying oxides.....	7
Intermediate oxides ในแก้ว.....	8
หลักการเกิดแก้ว.....	8
กระบวนการทางความร้อนที่มีผลต่อวัสดุแก้ว.....	10
การอบอ่อน (Annealing)	10
การอบเทมเปอร์ (Tempering)	10
ความรู้เกี่ยวกับธาตุหายาก.....	11
กลุ่มธาตุแลนทาไนด์.....	12
ระดับพลังงานของออร์บิทัล f.....	13
การจัดเรียงอิเล็กตรอนในธาตุกลุ่มแลนทาไนด์.....	16
ธาตุหายากที่ใช้ในงานวิจัย.....	19
ดิสโพรเซียม (Dysprosium; Dy).....	19
ซาแมเรียม (Samarium; Sm).....	20

บทที่	หน้า
ยูโรเพียม (Europium; Eu).....	20
การเปล่งแสงและการดูดกลืนแสง.....	21
การดูดกลืนแสง.....	23
กฎการดูดกลืนของเบียร์ (Beer absorption law).....	24
การเปล่งแสง.....	25
ฟลูออเรสเซนซ์.....	26
ฟอสฟอเรสเซนซ์.....	28
สัญลักษณ์เทอมสำหรับอะตอมอิสระ.....	29
โครงร่างควบคูร์สเซิล-ซอเดอร์ส (Russell-Saunders coupling scheme).....	29
ทฤษฎี Judd-Ofelt.....	31
ความสำคัญและความเป็นมาของทฤษฎี Judd-Ofelt.....	31
หลักสำคัญของทฤษฎี Judd-Ofelt.....	32
การวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี Judd-Ofelt.....	34
เครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	38
การศึกษาสมบัติทางกายภาพด้วยชุดวัดความหนาแน่นของวัสดุ.....	38
การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงด้วย	
เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer.....	39
ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer.....	40
แหล่งกำเนิดแสง (Light source).....	41
โมนโครมิเตอร์ (Monochromator)	41
ตัวตรวจวัดแสง (Radiation Detector)	41
เครื่องขยาย-แยกสัญญาณและประมวลผล.....	41
การศึกษาสมบัติการเปล่งแสงด้วยเครื่อง	
Fluorescence spectrophotometer.....	42
ส่วนประกอบของเครื่อง Fluorescence spectrophotometer.....	42
แหล่งกำเนิดแสง.....	42
ตัวเลือกความยาว.....	43
เซลล์บรรจุชิ้นงานตัวอย่าง.....	43
ตัววัดแสง.....	43
ส่วนประมวลผลและบันทึก.....	43
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	44
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	49
อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	49
วิธีดำเนินงานวิจัย.....	50

บทที่	หน้า
การออกแบบสูตรองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว.....	50
การซังสารและการหลอมแก้ว.....	50
การวิเคราะห์ข้อมูลวิจัย.....	53
ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล.....	53
การดูดกลืนแสง.....	54
การเปล่งแสงของแก้ว.....	55
4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	56
สมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Dy_2O_3	56
ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้.....	56
ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล.....	57
การดูดกลืนแสง.....	58
สมบัติการเปล่งแสง.....	59
สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931.....	64
การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O.....	65
Life time.....	67
สมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Sm_2O_3	69
ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้.....	69
ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล.....	69
การดูดกลืนแสง.....	71
สมบัติการเปล่งแสง.....	72
สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931.....	77
การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O.....	78
Life time.....	80
สมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Eu_2O_3	82
ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้.....	82
ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล.....	82
การดูดกลืนแสง.....	84
สมบัติการเปล่งแสง.....	85
สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931.....	89
การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O.....	90
Life time.....	93
5 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง.....	94
แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Dy_2O_3	94
แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Sm_2O_3	95

บทที่	หน้า
แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Eu_2O_3	96
รายการอ้างอิง.....	97
ภาคผนวก.....	103
ประวัติผู้วิจัย.....	107



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1 การเรียงอิเล็กตรอนในธาตุกลุ่มแลนทาไนด์และจำนวนอิเล็กตรอนใน 4f ที่สถานะออกซิเดชันต่าง ๆ.....	17
2 ระยะเวลาชีวิตของกระบวนการต่าง ๆ.....	28
3 กฎการเลือกของลาพอร์ต.....	31
4 กฎการเลือกในทฤษฎี Judd-Ofelt.....	33
5 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Dy ³⁺	58
6 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) และที่คำนวณได้ (f_{cal}) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง ในแก้ว LiLaB ที่มีกรเจือด้วย Dy ₂ O ₃ ร้อยละ 1.0 โดยโมล.....	66
7 ค่าตัวแปรของ Judd – Ofelt (Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6) ของแก้ว LiLaB:Dy ³⁺ ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าตัวแปรของ Judd – Ofelt ของแก้วอื่น ๆ ในงานวิจัยก่อนหน้า.....	66
8 ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (A) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ($\sigma(\lambda_p)$) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (β_R) ของแก้ว LiLaB ที่มีกรเจือด้วย Dy ₂ O ₃ ร้อยละ 1.00 โดยโมล.....	67
9 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Sm ³⁺	69
10 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) และที่คำนวณได้ (f_{cal}) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง ในแก้ว LiLaB ที่มีกรเจือด้วย Sm ₂ O ₃ ร้อยละ 0.50 โดยโมล.....	77
11 ค่าตัวแปรของ Judd – Ofelt (Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6) ของแก้ว LiLaB:Sm ³⁺ ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าตัวแปรของ Judd – Ofelt ของแก้วอื่น ๆ ในงานวิจัยก่อนหน้า.....	77
12 ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (A) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ($\sigma(\lambda_p)$) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (β_R) ของแก้ว LiLaB ที่มีกรเจือด้วย Sm ₂ O ₃ ร้อยละ 0.50 โดยโมล.....	78
13 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Eu ³⁺	81
14 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) และที่คำนวณได้ (f_{cal}) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง ในแก้ว LiLaB ที่มีกรเจือด้วย Eu ₂ O ₃ ร้อยละ 4.00 โดยโมล.....	88
15 ค่าตัวแปรของ Judd – Ofelt (Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6) ของแก้ว LiLaB:Eu ³⁺ ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าตัวแปรของ Judd – Ofelt ของแก้วอื่น ๆ ในงานวิจัยก่อน.....	88

ตารางที่		หน้า
16	ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (A) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ($\sigma(\lambda_p)$) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (β_R) ของแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล.....	89
17	สรุปผลการทดลอง.....	91



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1 เตาหลอมแก้วในโรงงานผลิตแก้ว.....	5
2 ภาพจำลอง (ก) Silicon-oxygen tetrahedron (ข) โครงผลึกของซิลิกา (Cristobalite) (ค) โครงสร้างแก้ว.....	7
3 สารเข้าไปทำให้เกิดไอออนในโครงข่ายแก้ว.....	8
4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรจำเพาะ และอุณหภูมิของวัสดุที่เป็นอสัณฐาน.....	9
5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างลอกของความหนืดกับอุณหภูมิของแก้วหลายประเภท.....	10
6 ความเค้นตึงค้างตลอดความหนาของแก้วที่ผ่านการอบเทมเปอร์.....	11
7 ตารางธาตุ.....	12
8 (ก) ชั้นพลังงานต่าง ๆ ของธาตุที่เปลี่ยนแปลงตามเลขอะตอม และ (ข) ส่วนขยายแสดง 4f 5d และ 6s จาก (ก).....	13
9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง กำลังสองของฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี (R^2) กับ ระยะห่างจากนิวเคลียส (r).....	14
10 เปรียบเทียบขนาดของออร์บิทัล 4f ที่ถูกห่อหุ้มโดยออร์บิทัลอื่นที่อยู่ชั้นนอก.....	14
11 การเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัลต่าง ๆ ในธาตุที่มีเลขอะตอม 55-77 (ก) ขนาด และ (ข) พลังงาน.....	15
12 การเปรียบเทียบพลังงานระหว่างการเรียงอิเล็กตรอนแบบ $f^{n+1} s^2$ และ $f^n d^1 s^2$	18
13 ผังแสดงสถานะของอิเล็กตรอนที่วงโคจรต่าง ๆ ตามแบบจำลองอะตอมอะตอมของ บอร์โดยเมื่ออิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงสถานะจะให้โฟตอนที่ความยาวคลื่น ต่าง ๆ ออกมา.....	22
14 แผนภาพแสดงเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง.....	23
15 การดูดกลืนแสงโดยสารละลาย.....	24
16 แผนภาพแสดงการเปล่งแสงของโมเลกุล.....	25
17 (ก) แผนภาพระดับพลังงานแสดงกระบวนการกระตุ้นและกระบวนการลดการกระตุ้น (ข) สเปกตรัมของกระบวนการต่าง ๆ.....	27
18 แผนภาพแสดงระยะเวลาของแสงที่เหลืออยู่ในการฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์	27
19 แผนภาพขั้นตอนการวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎีของ J-O.....	35
20 การลอยตัวของวัตถุในของเหลว.....	39
21 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	40
22 องค์ประกอบของเครื่อง Fluorescence Spectrophotometer.....	42
23 การชั่งสารและผสมสาร.....	52
24 การทดสอบเคมีที่หลอมแล้วลงในแม่พิมพ์สแตนเลส.....	52
25 แสดงแผนภาพไดอะแกรมของขั้นตอนการเตรียมแก้ว $Li_2O-La_2O_3-B_2O_3$	53

รูปที่	หน้า
26 ชูวัดความหนาแน่นของวัสดุ โดยหลักของ Archimedes 4-digit sensitive microbalance.....	54 55
27 เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer รุ่น UV-3600 บริษัท Shimadzu.....	56
28 เครื่อง Fluorescence Spectrophotometer รุ่น Eclipse บริษัท Cary.....	57
29 แก้ว LiLaB:Dy ³⁺ ที่เตรียมได้.....	58
30 ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Dy ³⁺	59
31 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Dy ³⁺	60
32 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว LiLaB:Dy ³⁺	60
33 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Dy ³⁺ ในแก้ว LiLaB:Dy ³⁺ ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง.....	60 61
34 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Dy ₂ O ₃	62
35 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้ว LiLaB:Dy ³⁺	63
36 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Dy ³⁺ ในแก้ว LiLaB:Dy ³⁺ ตามสเปกตรัมการกระตุ้น.....	64
37 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Dy ³⁺ ในแก้ว LiLaB:Dy ³⁺	64
38 แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้ว LiLaB ที่ความเข้มข้นของ Dy ₂ O ₃ ร้อยละ 1.00 โดยโมล.....	65
39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตรของแก้วLiLaB:Dy ³⁺	69
40 การถ่ายโอนการถ่ายโอนพลังงานแบบ Resonant และการถ่ายโอนพลังงานแบบ Cross relaxation ระหว่าง Dy ³⁺ ภายในแก้ว.....	69 70
41 แก้ว LiLaB:Sm ³⁺ ที่เตรียมได้.....	71
42 ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Sm ³⁺	71
43 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Sm ³⁺ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ก) การดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีขาวย (ข) การดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดใกล้.....	72 73
44 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว LiLaB:Sm ³⁺	73
45 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Sm ³⁺ ในแก้ว LiLaB:Sm ³⁺ ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง.....	73
46 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Sm ₂ O ₃	74
47 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้ว LiLaB:Sm ³⁺	75
48 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Sm ³⁺ ในแก้ว LiLaB:Sm ³⁺ ตามสเปกตรัมการกระตุ้น.....	76

รูปที่	หน้า
49 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Sm^{3+} ในแก้ว LiLaB:Sm^{3+}	77
50 แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้ว LiLaB ที่ความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ร้อยละ 0.50 โดยโมล.....	78
51 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ของแก้ว LiLaB:Sm^{3+}	82
52 การถ่ายโอนการถ่ายโอนพลังงานแบบ Resonant และการถ่ายโอนพลังงานแบบ Cross relaxation ระหว่าง Sm^{3+} ภายในแก้ว.....	82
53 แก้ว LiLaB:Eu^{3+} ที่เตรียมได้.....	83
54 ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Eu^{3+}	84
55 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Eu^{3+} ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ก) การดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีขาว (ข) การดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดใกล้.....	85
56 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว LiLaB:Eu^{3+}	86
57 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Eu^{3+} ในแก้ว LiLaB:Eu^{3+} ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง.....	86
58 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Eu_2O_3	87
59 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้ว LiLaB:Eu^{3+}	88
60 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Eu^{3+} ในแก้ว LiLaB:Eu^{3+} ตามสเปกตรัมการกระตุ้น.....	88
61 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Eu^{3+} ในแก้ว LiLaB:Eu^{3+}	89
62 แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้ว LiLaB ที่มีความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล.....	90
63 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ของแก้ว LiLaB:Eu^{3+}	94

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในคริสต์ศตวรรษที่ 21 วัสดุที่มีสมบัติการเปล่งแสง (Luminescence) กำลังเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับแหล่งกำเนิดแสง และเครื่องมือตรวจวัดรังสี ซึ่งทั้งสองได้ถูกใช้ในการดำเนินชีวิตของมนุษย์ โดยเฉพาะในด้านอุตสาหกรรม และด้านการแพทย์ วัสดุของสารประกอบลิเทียมแรร์เอิร์ทเทอร์โบเรตที่มีการเจือด้วยไอออนของธาตุกลุ่มแลนทานาไนด์ (LiREB:Ln^{3+}) มีสมบัติการเปล่งแสงที่น่าสนใจ โดยที่ผ่านมาได้ถูกศึกษาค้นคว้าวิจัยอย่างกว้างขวาง เช่น ผลึกของสารประกอบ $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Er}^{3+}$ (Yuwei Zhao, et al., 2006) และ $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$ (Jean Sablayrolles, et al., 2005) ถูกศึกษาเพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์เลเซอร์ที่มีความปลอดภัยต่อดวงตา และใช้เป็นสื่อกระตุ้น (Active Medium) ในเลเซอร์แบบไดโอด ตามลำดับผลึก $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ (Carel W.E. van Eijk, 2004; A.K. Singh, et al., 2013) และ $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ (J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray and P.J. Seddon, 1999) ถูกค้นคว้าวิจัยเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในหัวตรวจวัดนิวตรอนแบบซินทิลเลชัน (Scintillation) นอกจากนี้ พบว่า ผงฟอสฟอรัส $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ (Guifang Ju, et al., 2011) นั้น สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุให้กำเนิดแสงสีแดงในไดโอด และจอพลาสมาได้เป็นอย่างดี ขณะที่ฟอสฟอรัสของ $\text{LiLuBO}_3:(\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+} \text{ และ } \text{Tm}^{3+})$ (U. Fawad, Myeongjin Oh, H. Park and H. J. Kim, 2013) เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงต่อการนำไปใช้ในการจับนิวตรอนและรังสีเอกซ์เพื่อประยุกต์ใช้ในงานตรวจสอบวัตถุจากการถ่ายภาพ (Imaging) ด้วยนิวตรอนและรังสีเอกซ์ เป็นต้น

จากที่ได้กล่าวมาในข้างต้นจะเห็นได้ว่าวัสดุ LiREB:Ln^{3+} เป็นวัสดุที่มีศักยภาพเหมาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย แต่ที่ผ่านมามีวัสดุดังกล่าวถูกเตรียมขึ้นในรูปแบบของผลึกและผงฟอสฟอรัส ขณะที่ในรูปแบบของแก้วยังไม่ได้มีการศึกษาค้นคว้าวิจัยมากนัก ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะเตรียมแก้ว LiREB:Ln^{3+} เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ โดยเฉพาะสมบัติทางด้านการเปล่งแสง และจากวิจัยที่ผ่านมามีพบว่า การใช้ธาตุแลนทานัม (La) ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของแรร์เอิร์ท (RE) ในแก้วดังกล่าวเป็นแนวทางที่น่าสนใจ เนื่องจากเมื่อเพิ่มธาตุ La ลงไปเป็นองค์ประกอบในแก้ว สามารถพัฒนาสมบัติบางประการในแก้วได้ เช่น ความหนาแน่น ความแข็ง จุดหลอมเหลว (A. Bahari, A. Anasari and Z. Rahmani, 2011; K. Singh, Indu Bala and Vishal Kumar, 2009) ดัชนีหักเหของแสง (A. Bahari, A. Anasari and Z. Rahmani, 2011) และความทนทานทางเคมี (Chemical durability) (Gurbinder Kaur, O.P. Pandey and

K. Singh, 2012) เป็นต้น สำหรับ Ln^{3+} ที่ถูกเจือลงไปในตัวนั้น ผู้วิจัยได้เลือกใช้ Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} เนื่องจากไอออนเหล่านี้มีการเปล่งแสงในช่วงแสงที่ตาจับได้อย่างชัดเจน และมีรูปแบบการเปล่งแสงที่มีความเสถียร แม้ว่าจะถูกเจือลงไปในตัววัสดุโฮสต์ต่างชนิดกันก็ตาม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีการเตรียมแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติการเปล่งแสง รวมทั้งทำการวิเคราะห์ห่อหุ้มของผลของความเข้มข้นของการเจือ Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้ เพื่อเป็นองค์ความรู้ขั้นสูงทางด้านวัสดุ ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทางแสง (Optical material) ด้านต่าง ๆ ต่อไป โดยเฉพาะการนำไปใช้เป็นวัสดุสื่อเลเซอร์ (Laser medium)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมแก้วระบบ $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติการเปล่งแสงของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} รวมทั้งทำการวิเคราะห์ห่อหุ้มของผลของความเข้มข้นของการเจือที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้

1.2.3 เพื่อศึกษาศักยภาพในการนำแก้วไปใช้เป็นวัสดุสื่อเลเซอร์

1.3 สมมติฐานของการวิจัย

1.3.1 สมบัติทางกายภาพ สมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างจะมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกัน ตามชนิดของ Ln^{3+} (Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+}) ที่เจือเข้าไป

1.3.2 ความเข้มข้นของการเจือ Ln^{3+} (Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+}) ลงไปในตัวตัวอย่างจะมีอิทธิพลทำให้สมบัติของแก้วเกิดการเปลี่ยนแปลงไป

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} โดยการวัดความหนาแน่นและคำนวณปริมาตรเชิงโมล

1.4.2 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ด้วยการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Adsorption spectrum)

1.4.3 ศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} จากการวัดสเปกตรัมการกระตุ้น (Excitation spectrum) และสเปกตรัมการเปล่งแสง (Emission spectrum)

1.4.4 ศึกษาศักยภาพในการนำแก้วไปใช้เป็นวัสดุสื่อเลเซอร์ โดยใช้ทฤษฎีของ Judd-Ofelt

1.5 นิยามศัพท์เฉพาะ

1.5.1 แก้ว (Glass) หมายถึง วัสดุอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) มีความโปร่งใส และประกอบขึ้นจากซิลิเกต บอเรต ฟอสเฟต และอื่น ๆ

1.5.2 การดูดกลืน (Adsorption) หมายถึง การที่แสงถูกดูดกลืนหายเข้าไปในตัวกลาง หรือในวัสดุใด ๆ

1.5.3 การกระตุ้น (Excitation) หมายถึง การที่พลังงานจากภายนอกเข้าไปในวัสดุใด แล้วทำให้วัสดุนั้นมีสถานะของระดับพลังงานที่สูงขึ้น

1.5.4 การเปล่งแสง (Luminescence) หมายถึง การที่วัสดุกายพลังงานออกมาในรูปของแสง โดยเกิดจากการกระตุ้นโดยพลังงานจากภายนอก ที่ไม่ใช่พลังงานความร้อน

1.5.5 การวาวแสง (Fluorescence) หมายถึง การเปล่งแสงของวัสดุอย่างรวดเร็ว หลังจากที่ได้รับการกระตุ้นจากพลังงานภายนอก (ที่ไม่ใช่พลังงานความร้อน) โดยทันที

1.5.6 การเรืองแสง (Phosphorescence) หมายถึง การเปล่งแสงของวัสดุที่มีการหน่วงเวลา หลังจากที่ได้รับการกระตุ้นจากพลังงานภายนอก (ที่ไม่ใช่พลังงานความร้อน)

1.6 ประโยชน์ที่ได้รับ

ผลการวิจัยนี้ ทำให้เกิดองค์ความรู้เกี่ยวกับแก้วชนิดใหม่ ที่มีสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางแสงที่ดี เหมาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์แหล่งกำเนิดแสงต่าง ๆ โดยเฉพาะการนำไปใช้เป็นวัสดุสื่อเลเซอร์ ในอุปกรณ์แสงเลเซอร์ในช่วงที่ดาร์บได้อย่างมีประสิทธิภาพ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก้ว

2.1.1 ความหมายของแก้ว

แก้ว เป็นวัสดุของแข็งประเภทหนึ่ง ที่ส่วนใหญ่มีความโปร่งแสง โดยมีผู้นิยามให้ความหมายของแก้วไว้อย่างมากมาย ยกตัวอย่างดังต่อไปนี้

ตามพจนานุกรม Merriam-webster ได้ให้ความหมายว่า แก้ว คือ วัสดุอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) มีความโปร่งใส และประกอบขึ้นจากซิลิเกต บอเรต ฟอสเฟต และอื่น ๆ

องค์กร (American Society for Testing Material; ASTM) ให้คำจำกัดความของแก้วว่า เป็นสารอนินทรีย์ที่เกิดจากการหลอมและเย็นตัวลงจนได้สถานะที่มีความคงตัวโดยไม่เกิดเป็นผลึก

แม้น อมรสิทธิ์ กล่าวว่า แก้ว คือ วัสดุเซรามิกที่ถูกสร้างจากสารอนินทรีย์ที่อุณหภูมิสูง ถูกหลอมเหลวโดยให้ความร้อนและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว แก้วจะแข็งตัวโดยไม่เกิดโครงสร้างผลึก ดังนั้นแก้วจึงเป็นวัสดุที่ไม่มีผลึก (อสัณฐาน) โมเลกุลของแก้วจะไม่มีระเบียบตัวอย่างเป็นระเบียบ (แม้น อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา, 2549)

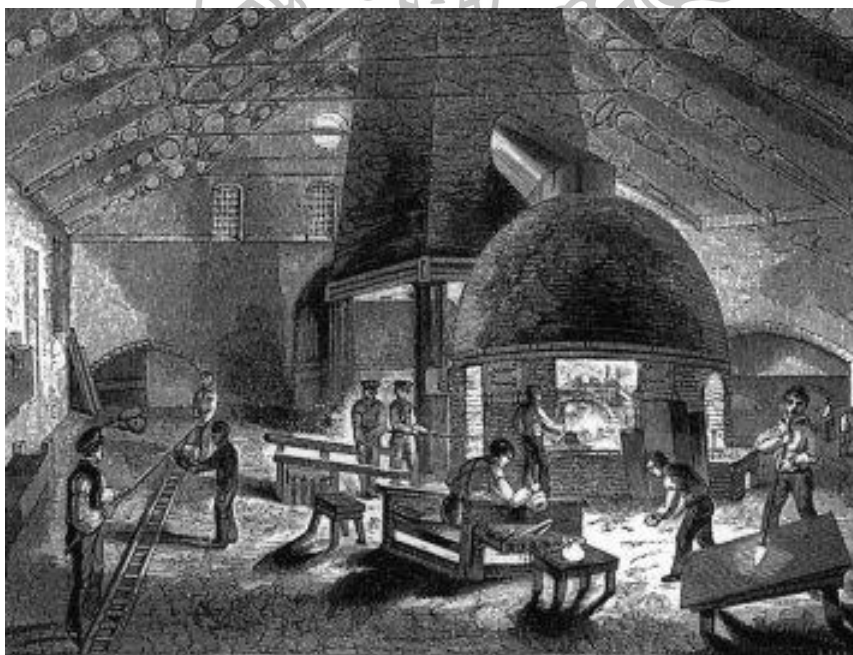
Olivier Leprince ได้ให้ความหมายว่า แก้วถูกกำหนดให้รูปร่างที่มีลักษณะเป็นอสัณฐาน มีความเสถียร เป็นของแข็งที่มีความเปราะ ซึ่งยังคงรักษาความไม่เป็นระเบียบและคุณสมบัติทางกายภาพเป็นของเหลว

TAYLOR W.C. กล่าวว่า แก้ว คือ ของเหลวที่มีความเย็นยิ่งยวด (Super-cooler liquid) ซึ่งมีส่วนประกอบเปลี่ยนแปลงได้ ตั้งแต่ออกไซด์ของซิลิกาเพียงอย่างเดียว ไปจนถึงการผสมออกไซด์ของธาตุอื่น ๆ กับออกไซด์ของซิลิกา

2.1.2 ประวัติความเป็นมาของแก้ว (ศศิเกษม ทองยงค์, 2519)

วัสดุแก้วที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติเป็นที่รู้จักในชื่อ ออบซิเดียน (Obsidian) มักพบบริเวณภูเขาไฟ ที่ลาวามีการเย็นตัวอย่างรวดเร็วเมื่อประมาณ 77,000 ปีมาแล้ว ในช่วงแรก มนุษย์ได้นำแก้วที่พบตามธรรมชาติ มาใช้เป็นอาวุธในการล่าสัตว์ และเครื่องมือเครื่องใช้ในชีวิตประจำวัน ต่อมา มนุษย์รู้จักการทำแก้วขึ้นเองเป็นครั้งแรกในแถบตะวันออกกลาง เมื่อประมาณ 4,000 ปีก่อน โดยชาวอียิปต์และชาวซีเรียได้เริ่มทำลูกปัดแก้ว เครื่องประดับอาภรณ์ รวมไปถึงขวดแก้วเล็ก ๆ โดยกล่าวดำตามลำดับดังนี้

ก่อนคริสต์ศักราช 5,000 ปี มีการบันทึกว่า พ่อค้าชาว Phoenician ได้แวะพักที่ชายฝั่งปาเลสไตน์และได้ก่อไฟโดยใช้เนตรอน (คาร์บอนเนตของโซดา) มารองหม้อซุบที่ตั้งอยู่บนเตาไฟ ทำให้ก้อนเนตรอนหลอมละลายรวมกับทรายที่พื้นเกิดเป็นแก้วขึ้น ซึ่งเป็นการค้นพบจุดกำเนิดของแก้วโดยฝีมือมนุษย์



รูปที่ 1 เตาหลอมแก้วในโรงงานผลิตแก้ว

ในยุคที่ชาวโรมันเจริญรุ่งเรือง ช่างทำแก้วได้ถูกนำเข้ามายังอิตาลี เมื่อประมาณ 100 ปีก่อนคริสต์ศักราช ต่อมาราว คริสต์ศักราช 500 ได้มีการค้นพบสิ่งประดิษฐ์ที่ยิ่งใหญ่ในวงการแก้ว นั่นคือ หลอดเป่าแก้ว (Blow tube) ซึ่งเป็นหลักการที่สามารถทำวัสดุแก้วให้กลวง และบางได้โดยอาศัยการเป่า

โดยยังคงใช้กันอยู่จนถึงปัจจุบัน ต่อมาหลังจากอารยธรรมของอาณาจักรโรมันได้เสื่อมลงทำให้การทำแก้วในยุโรปมีความนิยมลดลงไป

ในระหว่างสมัยยุคกลางของประวัติศาสตร์ แก้วได้ถูกนำมาประดับตามโบสถ์ โดยทำเป็นโมเสกส์ และแก้วสี มาตีตรวมกันเป็นรูปต่าง ๆ ตามเรื่องราวในคัมภีร์ศาสนา จากนั้น เป็นเวลานับศตวรรษที่ชาวเวนิสได้พัฒนาการประดับตกแต่งด้วยแก้วให้เป็นเอกลักษณ์ของตนเอง โดยใช้แก้วสีใหม่ ๆ และแก้วกระจกเงา แก้วของชาวเวนิสเป็นที่ยอมรับกันว่าเป็นแก้วชั้นดีและสวยงามที่สุดในโลกติดต่อกันเป็นเวลา 300 ถึง 400 ปี จนถึงปลายคริสต์ศตวรรษที่ 17

จากนั้น การทำแก้วได้ถูกเผยแพร่เข้าสู่ยุโรปในคริสต์ศตวรรษที่ 17 ฝรั่งเศสได้มีการพัฒนาการทำแก้วแผ่นเรียบแบบ Plate glass อังกฤษค้นพบวิธีการทำแก้วเทียมผสมตะกั่วซึ่งเป็นการเริ่มต้นไปสู่ยุคของการเจียรระไน การแกะลวดลายลงบนแก้วเจียรระไนตลอดจนการทำก้านแก้วที่บดแสงบิดเกลียว (Opaque and air twist stemmed glass) และมีการพัฒนาต่อมาในคริสต์ศตวรรษที่ 18 อังกฤษนับว่ามีชื่อเสียงมากในด้านการผลิตแก้ว โดยปลายคริสต์ศตวรรษที่ 19 ได้มีการประดิษฐ์เครื่องจักรที่ใช้ในการทำแก้วขึ้น เป็นการปฏิรูปการทำแก้วขึ้นอีกขั้นหนึ่ง ต่อมาในคริสต์ศตวรรษที่ 20 มีการสร้างเครื่องจักรอัตโนมัติในการผลิตขวดแก้ว การผลิตแก้วแผ่นเรียบแบบ Plate glass และ Sheet glass ตลอดจนถึงความก้าวหน้าของการผลิตเส้นใยแก้ว (Glass fibers) ในขณะเดียวกันบรรดานักออกแบบชาติต่าง ๆ ก็ได้คิดประดิษฐ์กรรมวิธีใหม่ๆ ที่ทำให้แก้วที่มีสีลึบดงามมากยิ่งขึ้น ในปัจจุบันได้มีการนำแก้วมาใช้ทดแทนหัตถกรรมต่าง ๆ โดยการนำเครื่องจักรเข้ามาใช้แทนการทำด้วยมือ การผลิตแก้วที่ตื้นนั้น ต้องใช้ประสบการณ์ในการกำหนดเงื่อนไขและสภาวะการผลิตให้มีความเหมาะสม รวมทั้งต้องมีความรู้ในการนำแก้วไปใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ จึงทำให้มีการศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับวัสดุแก้วมากขึ้น เพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ต่อไป

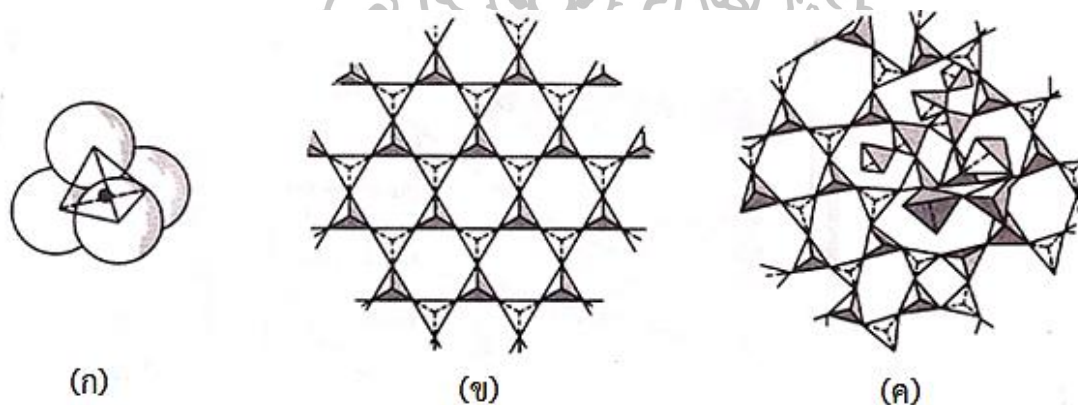
2.1.3 โครงสร้างของแก้ว (แม้น อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา, 2549; J.E. Shelby, 1997)

โครงสร้างของแก้วเกิดจากการรวมตัวของสารประกอบออกไซด์ชนิดต่างๆ ลักษณะพันธะระหว่างธาตุใด ๆ กับออกซิเจนภายในสารประกอบออกไซด์ เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อโครงสร้างแก้ว ซึ่งสามารถสังเกตได้จากสัดส่วนค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity; χ) ระหว่างธาตุนั้นกับออกซิเจน ดังนั้น ออกไซด์ที่มาก่อนตัวเป็นโครงสร้างของแก้วจึงถูกแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ตามสัดส่วนค่า χ ของธาตุในสารประกอบออกไซด์นั้น

2.1.3.1 Glass-forming oxide

หากสารออกไซด์ประกอบไปด้วยธาตุใด ๆ และออกซิเจนที่มีค่า χ ใกล้เคียงกัน เช่น SiO_2 , B_2O_3 และ P_2O_5 เป็นต้น จะทำให้สารออกไซด์นั้น มีความเป็นโควาเลนต์สูง ทำให้เมื่อก่อนตัวจะทำให้เกิดโครงสร้างแก้วที่มีความแข็งแรง และกลายเป็นโครงสร้างหลักของแก้ว ที่เรียกว่า Glass former

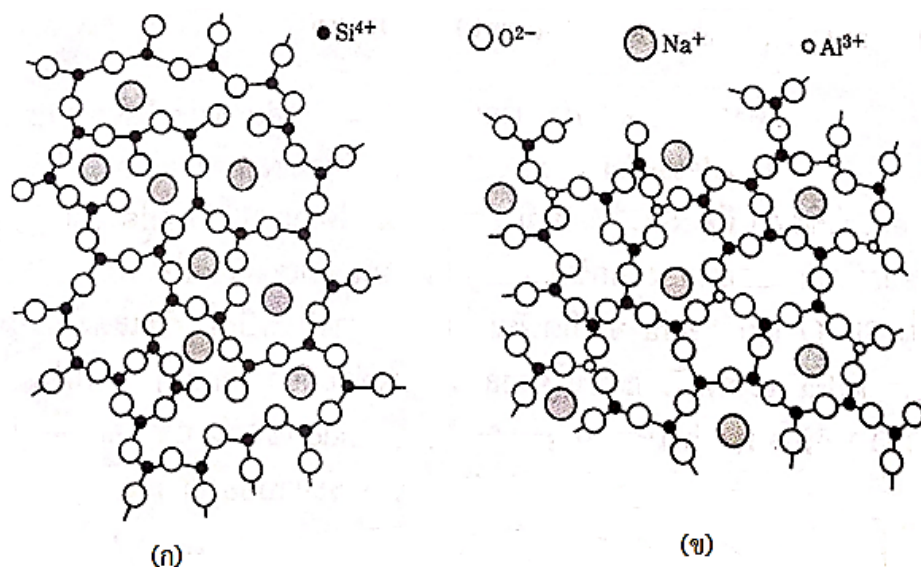
สารออกไซด์ที่เป็น Glass former ซึ่งสามารถพบได้มากที่สุดคือ ซิลิกา (SiO_2) โครงสร้างพื้นฐานของซิลิกานั้น เมื่อก่อตัวกันจะมีซิลิคอนอยู่ตรงกลางและเกิดพันธะกับออกซิเจน 4 ตัวโดยรอบซึ่งมีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบเตตระฮีดรอน (Tetrahedron) ดังแสดงในรูปที่ 2 (ก) หากก่อตัวเป็นผลึก จะเกิดโครงสร้างเตตระฮีดรอนที่มีพันธะต่อกันอย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2 (ข) แต่สำหรับแก้วซิลิกานั้น โครงสร้างดังกล่าวจะเกิดเป็นพันธะที่เป็นโครงข่ายอย่างหลวม ๆ และไม่เป็ระเบียบ ดังรูปที่ 3 (ค) ในส่วนออกไซด์ของโบรอน (B_2O_3) นั้น เป็น Glass former ที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยของระนาบ Triangles ซึ่งอะตอมของโบรอนมีการขยับออกจากระนาบของอะตอมออกซิเจนเล็กน้อย โครงสร้างภายในแก้วบอเรต ที่เติมออกไซด์ของธาตุแอลคาไลหรือแอลคาไลน์เอิร์ทนั้น BO_3^{3-} Triangle สามารถถูกเปลี่ยนโครงสร้างให้กลายเป็นแบบ BO_4^{4-} Tetrahedral ได้ โดยที่ไอออนของแอลคาไลน์เอิร์ททำหน้าที่ในการรักษาประจุของโครงสร้างให้เป็นกลาง ซึ่งออกไซด์ของโบรอนนั้น เป็นวัสดุสำคัญที่มีถูกนำไปใช้ในการเตรียมแก้วหลายชนิด ได้แก่ แก้วบอโรซิลิเกต และอะลูมิโนซิลิเกต



รูปที่ 2 แสดงภาพจำลอง (ก) Silicon-oxygen tetrahedron (ข) โครงผลึกของซิลิกา (Cristobalite) (ค) โครงสร้างแก้ว

2.1.3.2 Glass- modifying oxides

สารออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยธาตุที่มีค่า X น้อยกว่าออกซิเจนหลายๆ ยกตัวอย่างเช่น Na_2O K_2O และแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ (เช่น CaO และ MgO) เป็นต้น จะทำให้ออกไซด์ดังกล่าวมีความเป็นไอออนิกสูง เมื่อนำไปใช้ในการเตรียมแก้ว สารเหล่านี้จะเข้าไปทำให้เกิดไอออนขึ้นในโครงข่ายแก้ว และทำลายสะพานเชื่อมต่อประจุระหว่างออกซิเจน ส่งผลให้โครงข่ายแก้วเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในรูป 3 (ก) จึงมีการเรียกออกไซด์กลุ่มนี้ว่า Glass modifier ออกไซด์กลุ่มดังกล่าวถูกเติมลงไปในแก้ว เพื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้ว อีกทั้งยังลดความหนืดของแก้วและทำให้แก้วสามารถขึ้นรูปที่ได้ง่าย



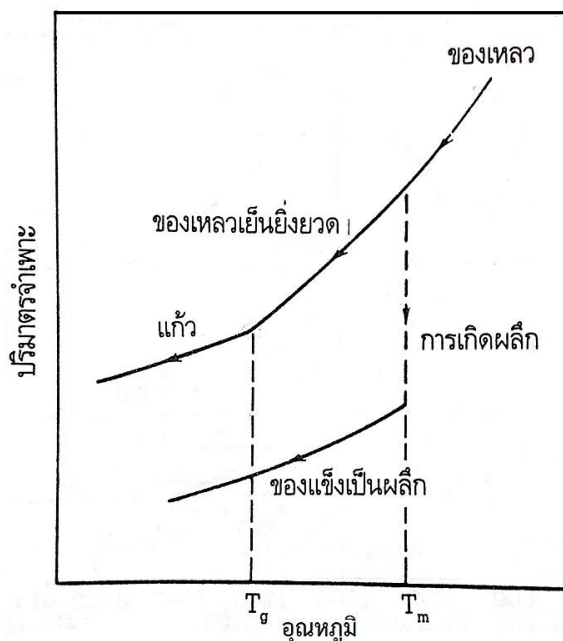
รูปที่ 3 สารเข้าไปทำให้เกิดไอออนในโครงข่ายแก้ว

2.1.3.3 Intermediate oxides ในแก้ว

สารออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยธาตุที่มีค่า X น้อยกว่าออกซิเจนแต่ไม่น้อยมากจนเกินไป เช่น Al_2O_3 จะทำให้ออกไซด์ดังกล่าวมีสมบัติกำลังระหว่างโควาเลนต์และไอออนิก ดังนั้น สารออกไซด์ดังกล่าว จึงไม่สามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างหลักของแก้วได้ด้วยตัวเอง แต่สามารถเข้าไปก่อตัวร่วมกับโครงสร้างหลักของแก้วที่มีอยู่ได้ โดยการเชื่อมต่อโครงข่ายแก้ว จึงมีการเรียกออกไซด์กลุ่มนี้ว่า Glass Intermediate เมื่อเติมออกไซด์ดังกล่าวลงไปในแก้วจะช่วยพัฒนาสมบัติบางประการของแก้วได้ เช่น เพิ่มความแข็งแรง เพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน และลดการเกิดโพนอน เป็นต้น

2.1.4 หลักการเกิดแก้ว (แมน อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา, 2549; ศิริพร ดาวพิเศษ, 2544)

เมื่อแก้วเกิดการเย็นตัว โดยเปลี่ยนสถานะจากของเหลวมาเป็นของแข็ง ความหนืดของแก้วจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ลดลง ซึ่งไม่มีอุณหภูมิการแข็งตัวที่แน่นอน สำหรับพฤติกรรมการแข็งตัวเป็นวัสดุนั้นสามารถศึกษาพิจารณาได้จากค่าปริมาตรจำเพาะ (Specific volume = $1/\rho$) ของวัสดุที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4 เมื่อวัสดุเหลวเย็นตัวลงและเริ่มกลายเป็นของแข็ง ปริมาตรจำเพาะของวัสดุจะเริ่มลดลง หากปริมาตรจำเพาะของวัสดุดังกล่าวมีการลดลงอย่างฉับพลันเมื่ออุณหภูมิลดลงมาถึงจุดหลอมเหลว (Temperatures below the melting point ; T_m) วัสดุจะก่อตัวเป็นผลึก ขณะที่หากปริมาตรจำเพาะมีการลดลงอย่างช้า ๆ จนถึงอุณหภูมิที่เปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว (Glass transition temperature; T_g) วัสดุดังกล่าวจะก่อตัวเป็นแก้ว



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณจำเพาะ และอุณหภูมิของวัสดุที่เป็นอสัณฐาน

การขึ้นรูปแก้วนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนืดของแก้ว ซึ่งมีความสัมพันธ์กับสถานะอุณหภูมิ ในรูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและอุณหภูมิของแก้วพิวส์ซิลิกา แก้วซิลิกา 96% แก้วบอโรซิลิเกต และแก้วโซดาไลม์ จากกราฟดังกล่าวทำให้สามารถจำแนกประเภทของอุณหภูมิต่าง ๆ ที่มีผลต่อการก่อตัวของแก้วได้ดังนี้

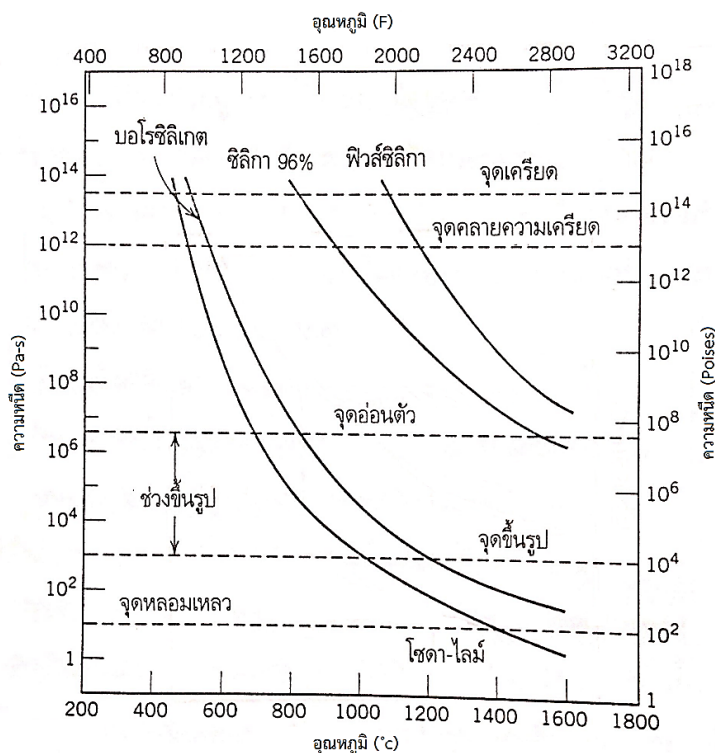
1. จุดหลอมเหลว (Melting point) คือ อุณหภูมิที่แก้วมีความหนืด 10 Pa·s หรือ 100 Poises ที่สถานะดังกล่าว แก้วมีสถานะเป็นของเหลว

2. จุดขึ้นรูป (Working point) คือ อุณหภูมิที่แก้วมีความหนืด 10^3 Pa·s ที่ความหนืดนี้ แก้วทุกชนิดสามารถขึ้นรูปได้

3. จุดอ่อนตัว (Softening point) คือ อุณหภูมิที่แก้วมีความหนืด 4×10^6 Pa·s ที่สถานะนี้ แก้วขึ้นรูปได้โดยไม่เสียรูป

4. จุดคลายความเครียด (Annealing point) คือ อุณหภูมิที่แก้วมีความหนืด 10^{12} Pa·s ที่อุณหภูมินี้สามารถลดความเครียดตกค้างได้ภายใน 15 นาที

5. จุดเครียด (Strain point) คือ อุณหภูมิที่แก้วมีความหนืด 3×10^{13} Pa·s หากแก้วถูกแปรสภาพที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้อาจทำให้แก้วแตกได้ ซึ่งอุณหภูมิ T_g นั้น มีค่าสูงกว่าจุดเครียด



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างลอคของความหนืดกับอุณหภูมิของแก้วหลายประเภท

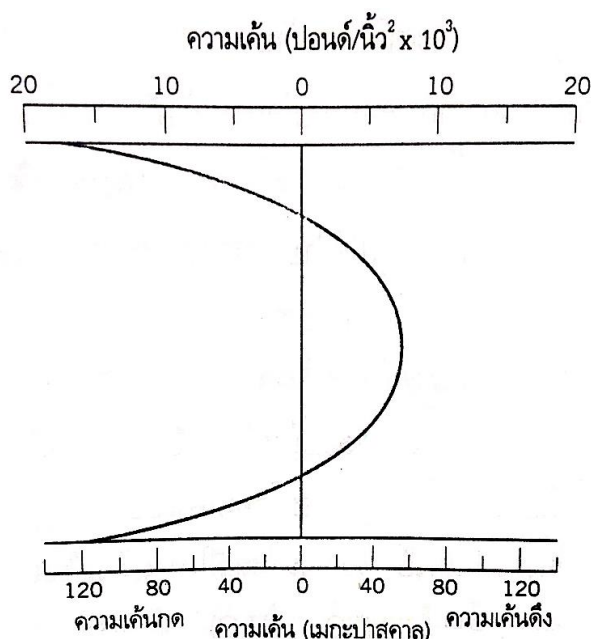
2.1.5 กระบวนการทางความร้อนที่มีผลต่อวัสดุแก้ว

2.1.5.1 การอบอ่อน (Annealing)

เมื่อแก้วเย็นตัวลงจากอุณหภูมิสูงมักมีความเค้นตึงค้างภายในแก้ว เนื่องจากอัตราการเย็นตัวที่ต่างกันระหว่างผิวและเนื้อภายในแก้ว ซึ่งอาจทำให้แก้วอาจแตกร้าวได้ การทำให้แก้วเย็นตัวช้า ๆ สามารถช่วยหลีกเลี่ยงปัญหานี้ได้ โดยอบแก้วที่อุณหภูมิจุดคลายเครียดแล้วทำให้เกิดการเย็นตัวลงช้า ๆ

2.1.5.2 การอบเทมเปอร์ (Tempering)

แก้วสามารถถูกทำให้เพิ่มความแข็งแรงได้ โดยทำให้เกิดความเค้นตึงค้างที่ผิวแก้ว โดยการอบที่อุณหภูมิมากกว่า T_g แต่ต่ำกว่าจุดอ่อนตัว จากนั้นทำให้เย็นตัวลงโดยใช้อากาศพ่นหรือจุ่มลงในตัวกลางที่เย็น ทำให้ผิวแก้วเย็นตัวต่ำกว่าจุดเครียดซึ่งแข็งตัวแล้ว แต่ภายในยังอยู่ที่อุณหภูมิเหนือจุดเครียด จากนั้นเมื่อภายในมีอุณหภูมิต่ำลงก็จะเริ่มหดตัวทำให้เกิดความเค้นแบบกดที่ผิวแก้ว ในขณะที่เนื้อแก้วภายในมีความเค้นดึงตึงค้างอยู่ดังรูปที่ 6



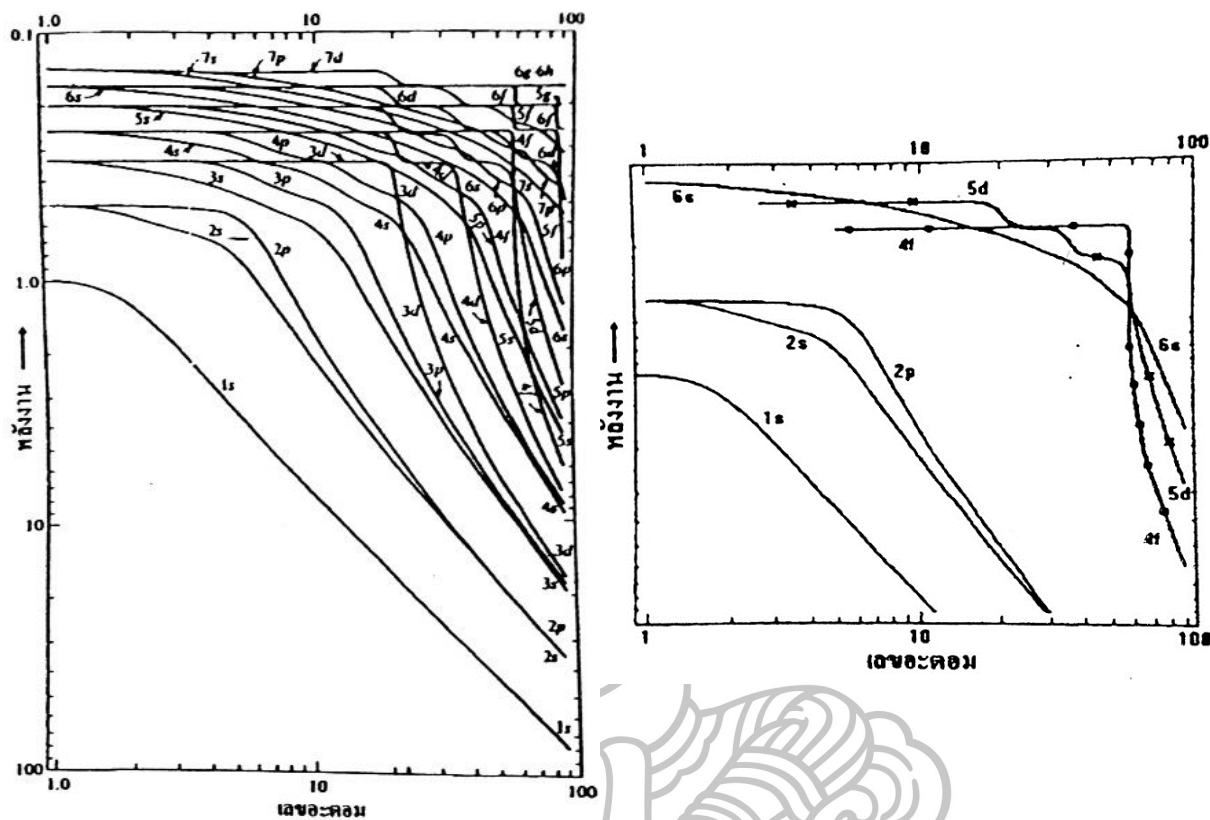
รูปที่ 6 ความเค้นตกค้างตลอดความหนาของแก้วที่ผ่านการอบเทมเปอร์

การแตกร้าวของแก้วส่วนมากเกิดจากรวดร้าวที่ผิวอันเนื่องมาจากความเค้นดึงในกรณีของแก้วที่ผ่านการอบเทมเปอร์แล้วเมื่อได้รับแรงดึง แรงดึงนั้นต้องไปหักล้างกับความเค้นกดที่ตกค้างที่ผิวแก้วก่อนความเค้นดึงที่เหลือจึงจะมีผลต่อแก้ว

2.2 ความรู้เกี่ยวกับธาตุหายาก (สุเมพันธ์ วงศ์นาวา, 2555; B. Di Bartolo and O. Forte, 2006)

กลุ่มธาตุหายากประกอบไปด้วยธาตุ 17 ธาตุ ได้แก่ อิตเทรียม (Yttrium; Y), สแกนเดียม (Scandium; Sc) แลนทานัม (Lanthanum; La) ซีเรียม (Cerium; Ce) เพรซีโอดีเมียม (Praseodymium; Pr) นีโอดีเมียม (Neodymium; Nd) โพรมิเทียม (Promethium; Pm) ซาแมเรียม (Samarium; Sm) ยูโรเพียม (Europium; Eu) แกโดลิเนียม (Gadolinium; Gd) เทอร์เบียม (Terbium; Tb) ดิสโพรเซียม (Dysprosium; Dy) โฮล์เมียม (Holmium; Ho) เออร์เบียม (Erbium; Er) ทูเลียม (Thulium; Tm) อิตเทอร์เบียม (Ytterbium; Yb) และ ลูทีเทียม (Lutetium; Lu) ตามลำดับ มีการเรียกชื่อกลุ่มย่อยที่นับตั้งแต่ธาตุ La ซึ่งมีเลขอะตอม 57 ไปจนถึงธาตุ Lu ที่มีเลขอะตอม 71 ว่า กลุ่มธาตุแลนทาไนด์ (Lanthanide; Ln) ดังแสดงในตารางธาตุดังรูปที่ 7 ธาตุหายากส่วนใหญ่ถูกค้นพบในช่วงปลายคริสต์ศตวรรษที่ 18 ถึงต้นคริสต์ศตวรรษที่ 20 ซึ่งมีเหตุผลสำคัญ 2 ประการในการระบุธาตุเหล่านี้ว่าเป็นธาตุหายาก ประการแรก ธาตุเหล่านี้ถูกสกัดออกมาจากร่ต่าง ๆ ที่ค้นพบบนโลกได้ยากมาก และประการที่สอง ธาตุเหล่านี้มีสัดส่วนของปริมาณที่ปรากฏอยู่ตามธรรมชาติ (Abundance) ต่ำ ซึ่งนักวิทยาศาสตร์คาดว่า ธาตุกลุ่มหายากเหล่านี้จะมีสัดส่วนของปริมาณที่ปรากฏอยู่ตามธรรมชาติน้อยกว่าธาตุทั่วไป

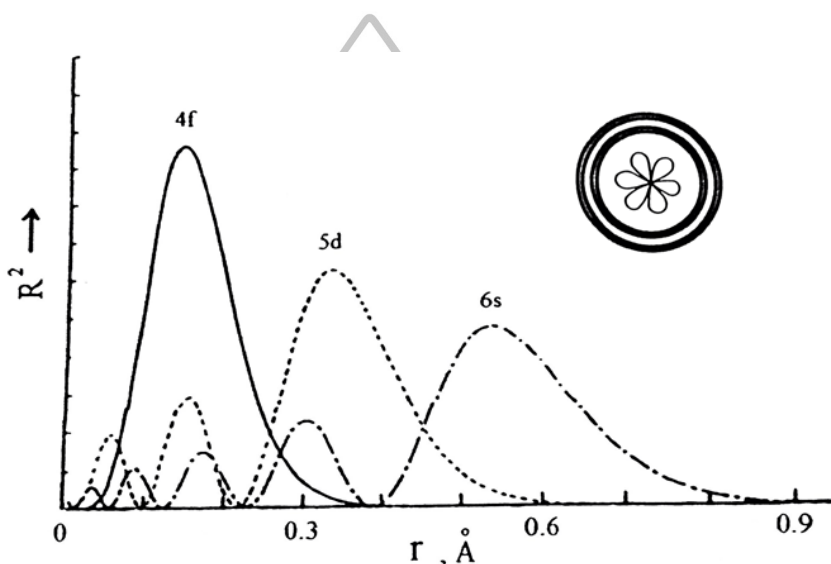
2.2.1.1 ระดับพลังงานของออร์บิทัล f



รูปที่ 8 (ก) ชั้นพลังงานต่าง ๆ ของธาตุที่เปลี่ยนแปลงตามเลขอะตอม และ
(ข) ส่วนขยายแสดง 4f 5d และ 6s จาก (ก)

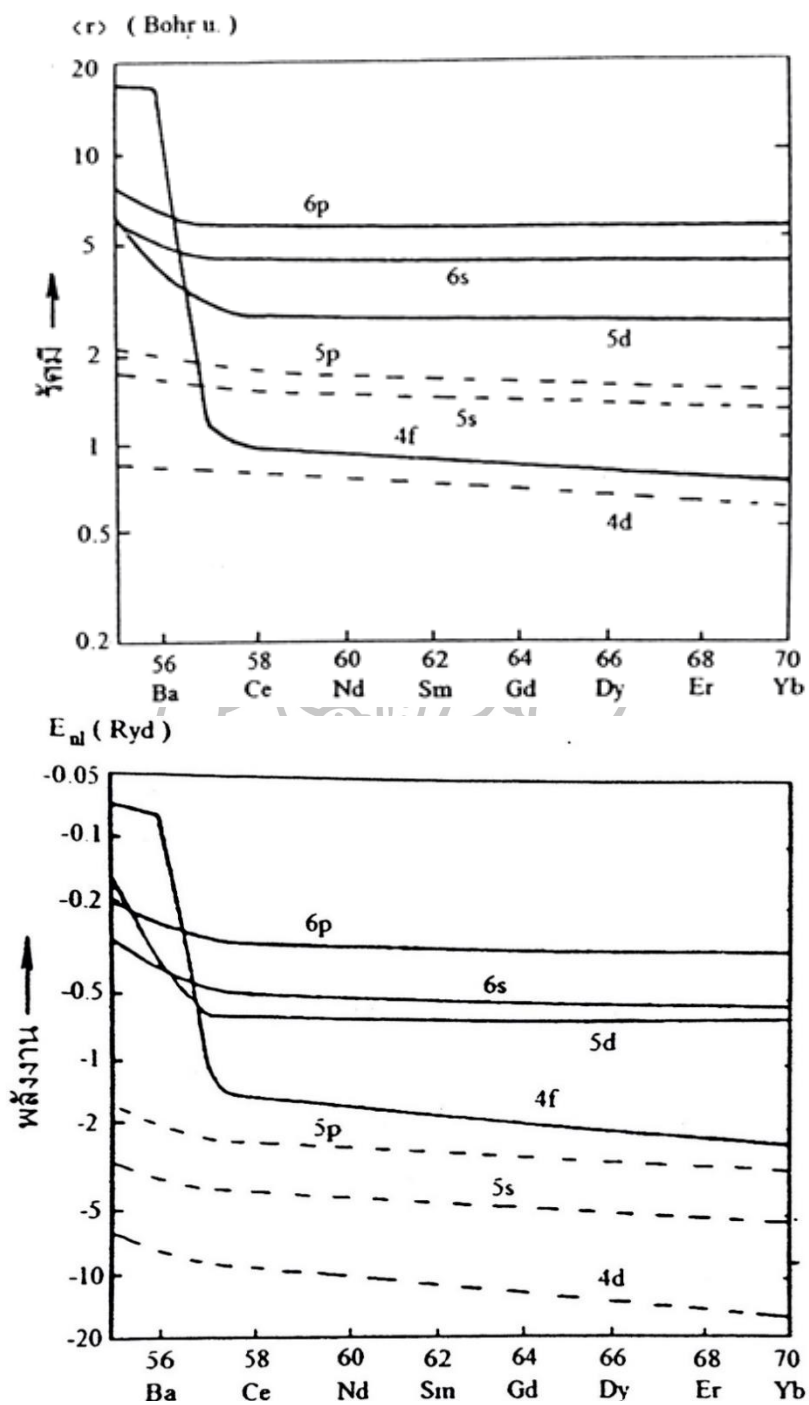
ระดับพลังงานของชั้นออร์บิทัล 4f ในธาตุที่เลขอะตอมน้อยกว่า La จะมีค่าพลังงานสูงกว่าชั้น 5d และ 6s ดังแสดงในรูปที่ 8 (ก) และภาพขยายในรูปที่ 8 (ข) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าในช่วงค่าเลขอะตอมประมาณ 50 ลำดับของระดับชั้นพลังงานจะเป็น $4f > 5d > 6s$ แต่เมื่อถึงเลขอะตอมที่ 57 ของธาตุ La พลังงานของชั้น 4f จะลดลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ลำดับของค่าพลังงานเปลี่ยนไปเป็น $6s > 5d > 4f$ สำหรับภาพที่ 9 นั้น เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกำลังสองของฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี (R^2) กับ ระยะห่างจากนิวเคลียส (r) โดยที่จุดสูงสุดของแต่ละเส้นกราฟ คือ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุด และปลายเส้นกราฟที่ลงมาแตะที่แกน x ทางด้านขวา คือ จุดสิ้นสุดของออร์บิทัลนั้น กราฟนี้แสดงให้เห็นว่า ชั้นออร์บิทัล 4f มีระยะห่างจากนิวเคลียสน้อยกว่าชั้นออร์บิทัล 5d และ 6s ดังนั้น ในโครงสร้างอะตอมจะเห็นชั้นออร์บิทัล 4f อยู่ข้างใน และออร์บิทัล 5d กับ 6s จะอยู่รอบนอกคอยหุ้มชั้น 4f ถูกห่อหุ้มไว้ ดังแสดงดังรูปที่ 10 นอกจากนี้จากการศึกษาพบว่า เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้นจนถึงช่วงของธาตุแลน-ทา

ในด ั ขนาดวงโคจรของชั้นออร์บิทัล 4f จะมีขนาดเล็กกลง โดยมีรัศมีวงโคจรที่น้อยกว่าชั้นออร์บิทัล 5s และ 5p แต่ค่าพลังงานของชั้นออร์บิทัล 4f ยังคงสูงกว่า ดังแสดง ในรูปที่ 11 (ก) และรูปที่ 11 (ข) ตามลำดับ การที่ชั้นออร์บิทัล 4f ถูกห่อหุ้มชั้นออร์บิทัลอื่น เช่น ชั้น 5s, 5p, 5d และ 6s ทำให้อิเล็กตรอนในชั้น 4f ถูกรบกวนจากอิทธิพลต่างๆ ที่มาจากภายนอกอะตอมได้น้อย ซึ่งส่งผลที่ดีต่อสมบัติการเปล่งแสงของธาตุ กลุ่มแลนทาไนด์



รูปที่ 9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง กำลังสองของฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี (R^2) กับ ระยะห่างจากนิวเคลียส (r)

รูปที่ 10 เปรียบเทียบขนาดของออร์บิทัล 4f ที่ถูกห่อหุ้มโดยออร์บิทัลอื่นที่อยู่ชั้นนอก



รูปที่ 11 การเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัลต่าง ๆ ในธาตุที่มีเลขอะตอม 55-77 (ก) ขนาด และ
(ข) พลังงาน

2.2.1.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอนในธาตุกลุ่มแลนทาไนด์

จากการพิจารณาการเรียงอิเล็กตรอน (Electron configuration) ในอะตอม จะเห็นว่า ธาตุกลุ่มแลนทาไนด์เป็นธาตุกลุ่มย่อยของธาตุในหมู่ IIIA ซึ่งธาตุในหมู่ IIIA มีการเรียงอิเล็กตรอนดังนี้



แต่ละธาตุต่างเป็นธาตุแรกที่เริ่มมีอิเล็กตรอนเติมเข้าไปในชั้นออร์บิทัล d สำหรับในแถวของธาตุ Sc และ Y ธาตุต่อไปจะมีการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปในออร์บิทัล 3d และ 4d ตามลำดับ เป็นการเริ่มเข้าสู่กลุ่มธาตุทรานซิชันที่เป็นกลุ่ม d ในแต่ละแถว แต่ในแถวของธาตุ La นั้น ธาตุที่ถัดไปจะเริ่มมีการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปในออร์บิทัล 4f แทนที่จะเป็น 5d เนื่องจากหลังจากธาตุ La ค่าพลังงานของชั้นออร์บิทัล 4f จะเริ่มต่ำกว่า 5d อิเล็กตรอนตัวถัดไปจึงเข้าไปเติมใน 4f ก่อน 5d เนื่องจากออร์บิทัลในชุด 4f (รวมถึง 5f ด้วย) นั้นมีทั้งหมด 7 ออร์บิทัล แต่ละออร์บิทัลบรรจุได้ 2 อิเล็กตรอน รวมทั้งหมดในชุดของ 4f ต้องมีอิเล็กตรอนทั้งหมด 14 ตัว ดังนั้น หลังจากธาตุ La จึงมีธาตุใหม่ 14 ธาตุที่ใช้ออร์บิทัล 4f ธาตุเหล่านี้คือ ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ ตั้งแต่ธาตุ Ce ถึง Lu หลังจากนั้น เมื่อออร์บิทัล 4f ถูกเติมจนเต็มแล้วอิเล็กตรอนที่เพิ่มมาใหม่จึงจะเข้าไปเติมออร์บิทัล 5d ต่อไป

ในการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปในออร์บิทัล 4f นั้น จะเห็นว่าการเรียงอิเล็กตรอนของ La และ Ce มีลักษณะดังนี้

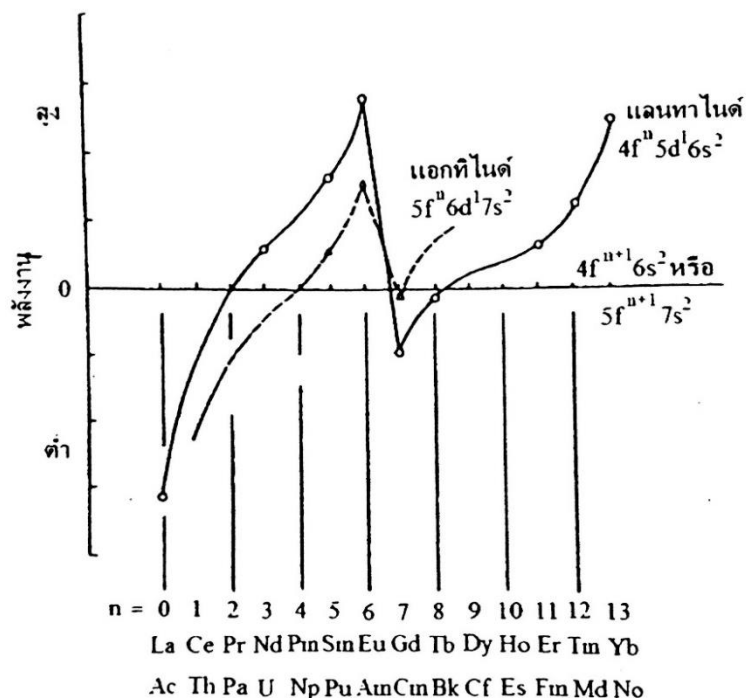


ซึ่งอาจทำให้คิดว่า ธาตุตัวถัดไป คือ Pr จะมีการเรียงอิเล็กตรอนเป็น $[\text{Xe}] 4f^2 5d^1 6s^2$ แต่ในความจริงจากการทดลองพบว่าเป็น $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ และรวมไปถึงธาตุตัวอื่นด้วย (ยกเว้น Gd และ Lu) หากพิจารณาข้อมูลในตารางที่ 1 จะเห็นว่า การเรียงอิเล็กตรอนของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์นี้มี 2 ลักษณะ คือ $4f^n 5d^1 6s^2$ และ $4f^{n+1} 6s^2$ โดยส่วนใหญ่เป็นแบบ $4f^{n+1} 6s^2$ จุดนี้หากพิจารณาให้ละเอียดจะเห็นว่า มีเหตุผลที่อธิบายได้ กล่าวคือ ในการเรียงตัวของอิเล็กตรอนนั้น ถ้ามีโอกาสเรียงแบบเติมครึ่งเต็ม (Half-filled) หรือเติมเต็ม (Filled) ในแต่ละชั้นย่อยได้ก็เป็นทางเลือกที่ดีกว่า เพราะมีความเสถียรกว่า ดังนั้น จาก Eu ไปเป็น Gd การเรียงอิเล็กตรอนของ Gd เป็น $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ แทนที่จะเป็น $[\text{Xe}] 4f^8 6s^2$ เพราะ $4f^7$ นั้นเป็นการเติมครึ่งเต็มของ 4f ซึ่งจะเสถียรกว่า $4f^8$ และเช่นเดียวกันกับ Yb และ Lu ก็จะเป็น $4f^{14} 6s^2$ และ $4f^{14} 5d^1 6s^2$ ตามลำดับ เนื่องจากมี $4f^{14}$ ซึ่งเป็นชั้นย่อยที่เต็มแล้วของ 4f ที่เสถียรเช่นกัน

สำหรับการพิสูจน์ว่า การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุเป็นแบบใดนั้น สามารถศึกษาจากสเปกตรัมการเปล่งแสง (Emission spectra) ซึ่งแต่ละเส้นของสเปกตรัมนั้นจะเป็นค่าความแตกต่างของพลังงานระหว่างชั้นที่เกี่ยวข้องโดยตรง ถ้าสเปกตรัมดังกล่าวมีพิคของการเปล่งแสงไม่มากนัก จะสามารถแปลความหมายได้ง่าย และชี้นำไปสู่ข้อสรุปเพื่อหาสถานะพื้นได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าสเปกตรัมมีพิคปรากฏอยู่มากและซับซ้อน การวิเคราะห์ก็จะทำได้ยาก สำหรับธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์นั้น อยู่ในประเภทหลัง คือสเปกตรัมค่อนข้างมีความซับซ้อน ส่วนหนึ่งของความยุ่งยากนี้ เกิดจากการที่ค่าพลังงานของชั้นออร์บิทัล 5d กับ 4f นั้น ใกล้เคียงกันมากจนยากที่จะแยกออกจากกันอย่างชัดเจน

ตารางที่ 1 การเรียงอิเล็กตรอนในธาตุกลุ่มแลนทาไนด์และจำนวนอิเล็กตรอนใน 4f ที่สถานะออกซิเดชันต่าง ๆ

ธาตุ	เลขอะตอม (Z)	การเรียงอิเล็กตรอน	สถานะออกซิเดชัน		
			+2	+3	+4
La	57	$5d^1 6s^2$ ($4f^0 5d^1 6s^2$)		$4f^0$	
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$ (CeCl ₂)	$4f^1$	$4f^0$ (Ce ⁴⁺)
Pr	59	$4f^3 6s^2$		$4f^2$	$4f^1$ (PrO ₂ , Na ₂ PrF ₆)
Nd	60	$4f^4 6s^2$	$4f^4$ (NdI ₂)	$4f^3$	$4f^2$ (Cs ₃ NdF ₇)
Pm	61	$4f^5 6s^2$		$4f^4$	
Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^6$ (Sm ²⁺)	$4f^5$	
Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^7$ (Eu ²⁺)	$4f^6$	
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$		$4f^7$	
Tb	65	$4f^9 6s^2$		$4f^8$	$4f^7$ (TbO ₂ , TbF ₄)
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$		$4f^9$	$4f^8$ (Cs ₃ , DyF ₇)
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$		$4f^{10}$	
Er	68	$4f^{12} 6s^2$		$4f^{11}$	
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$ (TmI ₂)	$4f^{12}$	
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$ (Yb ²⁺)	$4f^{13}$	
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$		$4f^{14}$	



รูปที่ 12 การเปรียบเทียบพลังงานระหว่างการเรียงอิเล็กตรอนแบบ $f^{n+1} s^2$ และ $f^n d^1 s^2$

กราฟในรูปที่ 12 มักถูกใช้อธิบายแนวโน้มว่า การเรียงอิเล็กตรอนน่าจะเป็นแบบใดระหว่าง $4f^{n+1} 6s^2$ หรือ $4f^n 5d^1 6s^2$ โดยแกน x ของกราฟเป็นจำนวนอิเล็กตรอน n ตัว ที่ถูกเติมในชั้นออร์บิทัล 4f และแกน y คือ ค่าพลังงาน หากธาตุใดมีค่าพลังงานต่ำกว่าเส้นฐาน (เส้นพลังงานเท่ากับ 0) แสดงว่าธาตุนั้น มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $4f^n 5d^1 6s^2$ ซึ่งเป็นสถานะที่พลังงานต่ำกว่าแบบ $4f^{n+1} 6s^2$ ธาตุเหล่านี้ ได้แก่ La และ Gd (ตารางที่ 1) สำหรับธาตุที่มีค่าพลังงานอยู่เหนือเส้นฐานนั้น จะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบแบบ $4f^{n+1} 6s^2$ ซึ่งได้แก่ ธาตุ Nd, Sm, Eu, Er, Tm และ Yb (ตารางที่ 1) ส่วนธาตุ Tb นั้น มีความเป็นไปได้ที่จะจัดเรียงอิเล็กตรอนได้ทั้งสองแบบ เพราะมีค่าพลังงานอยู่ในระดับใกล้เคียงเส้นฐาน แต่จากการทดลองพบว่า Tb มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $4f^{n+1} 6s^2$

การเรียงอิเล็กตรอนของธาตุแลนทาไนด์ไม่ว่าจะเป็นแบบ $4f^{n+1} 6s^2$ หรือ $4f^n 5d^1 6s^2$ ความจริงเป็นเพียงความแตกต่างทางด้านกายภาพเท่านั้น ซึ่งทั้งสองแบบมีสถานะค่าพลังงานที่ใกล้เคียงกันมากจนไม่สามารถส่งผลให้เกิดความแตกต่างทางด้านเคมีได้ สิ่งที่น่าสนใจข้อสรุปนี้คือ ไม่ว่าจะพิจารณา La ซึ่งเป็นธาตุลำดับแรกของกลุ่ม กับธาตุ Lu ซึ่งเป็นธาตุลำดับสุดท้ายของกลุ่ม จะเห็นว่าทั้ง 2 ธาตุนี้มีสมบัติทางเคมีที่ไม่ต่างกันมากและคล้ายกับธาตุอื่นในกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยกัน ชั้นออร์บิทัล 4f ซึ่งทั้ง 14 ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ (ไม่นับธาตุ La) ได้เติมอิเล็กตรอนเข้ามาใน ไม่ใช่ชั้นออร์บิทัลที่อยู่นอกสุด เพราะถูกห่อหุ้มด้วยชั้นออร์บิทัลอื่นที่ใหญ่กว่า เช่น 5s 5p 5d และ 6s ทำให้ออร์บิทัล 4f ไม่ค่อยได้มี

โอกาสเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหนัก ซึ่งจุดนี้เป็นแสดงถึงความแตกต่างระหว่างธาตุแลนทาไนด์กับธาตุทรานซิชันในกลุ่ม d ซึ่งมีอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล d เป็นชั้นนอกสุด ทำให้สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีได้ง่าย

2.2.2 ธาตุหายากที่ใช้ในงานวิจัย

2.2.2.1 ดิสโพรเซียม (Dysprosium; Dy)

ค้นพบในปี ค.ศ. 1886 โดย Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran ชาวฝรั่งเศส

เลขอะตอม	66
มวลอะตอม	162.50 กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
จุดหลอมเหลว	1407 °C
จุดเดือด	2562 °C
ความหนาแน่น	8.540 g·cm ⁻³
ลักษณะ	สีเงินวาวอ่อนนุ่มสามารถตัดได้ด้วยมีด มีความเสถียรในอากาศที่อุณหภูมิห้อง ละลายได้ดีในกรดเจือจาง
การประยุกต์ใช้งานที่เกี่ยวข้อง	มีการวิจัยศึกษาค้นคว้าเพื่อนำไปใช้ ในอุปกรณ์แหล่งกำเนิดแสงสี ขาว

2.2.2.2 ซาแมเรียม (Samarium; Sm)

ค้นพบในปี ค.ศ. 1879 โดย Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran ชาวฝรั่งเศส

เลขอะตอม	62
มวลอะตอม	150.36 กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
จุดหลอมเหลว	1072 °C
จุดเดือด	1900 °C
ความหนาแน่น	7.52 g·cm ⁻³
ลักษณะ	สีเงินมันวาว มีความเสถียรในอากาศ
การประยุกต์ใช้งานที่เกี่ยวข้อง	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้ในหลอดที่ให้แสงสว่างด้วยคาร์บอนอาร์ก - เป็นส่วนผสมของแก้วที่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ - ใช้เป็นวัสดุดูดกลืนนิวตรอนในเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู

2.2.2.3 ยูโรเพียม (Europium; Eu)

ค้นพบในปี ค.ศ. 1890 โดย Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran ชาวฝรั่งเศส

เลขอะตอม	63
มวลอะตอม	151.964 กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
จุดหลอมเหลว	826 °C
จุดเดือด	1529 °C
ความหนาแน่น	5.244 g·cm ⁻³
ลักษณะ	สีเงิน มีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีมาก
การประยุกต์ใช้งานที่เกี่ยวข้อง	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้เป็นสารเรืองแสงสีแดงในจอโทรทัศน์ จอคอมพิวเตอร์ และเป็นสารกระตุ้น (Activator) - หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ ประหยัดพลังงาน - พลาสติกที่เจือด้วย Eu ใช้เป็นวัสดุทางด้านเลเซอร์ได้

2.3 การเปล่งแสงและการดูดกลืนแสง (สุรพล รักวิจิตร, 2544)

การเปล่งแสงและการดูดกลืนแสงนั้นสามารถอธิบาย ได้โดยการเริ่มต้นจากการอาศัยทฤษฎีควอนตัม คำของพลาซังค์ พลาซังค์ได้เสนอว่า เมื่อจ่ายคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าให้กับตัวสั่น (Oscillator) สนามไฟฟ้าจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะทำให้ตัวสั่นเกิดการสั่นขึ้น โดยตัวสั่นจะมีสถานะพลังงานได้เป็นค่า ๆ ไม่ต่อเนื่อง ซึ่งเท่ากับเลขจำนวนเต็มเท่าของ $h\nu$ โดยผลงานของพลาซังค์นี้ได้เป็นรากฐานของทฤษฎีควอนตัม (Quantum theory) ซึ่งใช้ในการศึกษาระบบอะตอมที่มีระดับพลังงานได้เป็นค่า ๆ หรือที่เรียกว่า อะตอมมีสถานะพลังงานได้ไม่ต่อเนื่อง

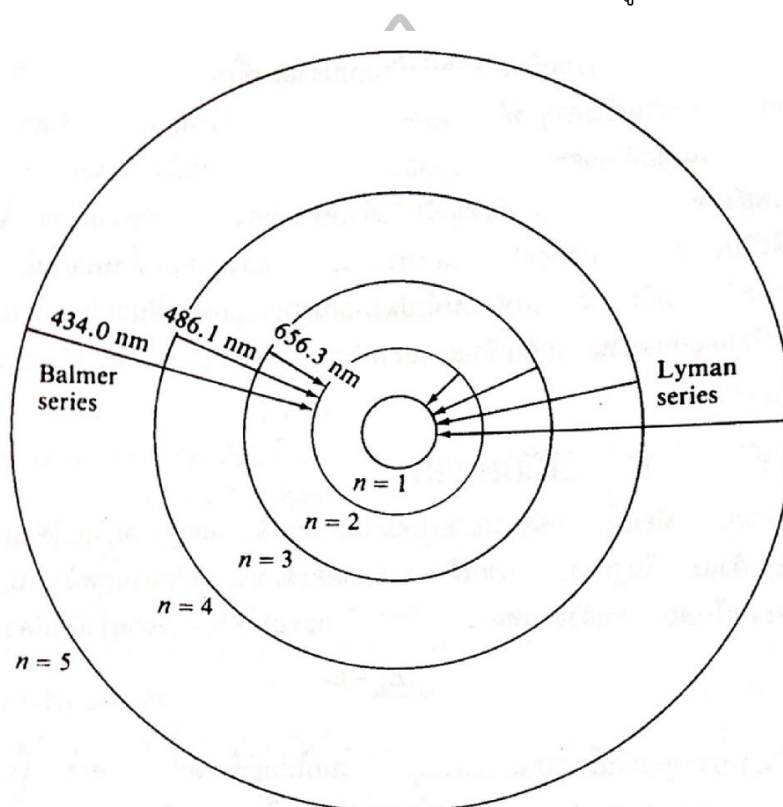
ในการอธิบายว่า แสงที่เปล่งออกมาจากอะตอมของก๊าซ มีความยาวคลื่นที่เป็นค่าเฉพาะแน่นอน นั้น มีรากฐานมาจากทฤษฎีควอนตัม โดยในปี ค.ศ.1823 พบว่า สเปกตรัมการเปล่งแสงของอะตอมมีรูปแบบที่เป็นคุณลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ในขณะที่นั้นยังไม่มีคำอธิบายสำหรับปรากฏการณ์ดังกล่าว จนกระทั่งปี ค.ศ.1913 บอห์ร์ (Bohr) ได้พัฒนาทฤษฎีที่ทำให้เขาสามารถทำนายความยาวคลื่นของสเปกตรัมแต่ละเส้นได้ โดยเฉพาะอะตอมของไฮโดรเจน บอห์ร์ได้ใช้แบบจำลองของอะตอมที่รัทเธอร์ฟอร์ด (Rutherford) ที่เสนอไว้ว่า อะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวกถูกล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอนที่มีประจุลบ โดยแต่ละธาตุจะมีจำนวนอิเล็กตรอนต่างกัน มีเหตุผลหลายประการที่ใช้ในการอธิบายว่า ทำไมอิเล็กตรอนจึงไม่ยุบรวมกับนิวเคลียสที่มีประจุบวก ซึ่งสมมติฐานแรกที่กำหนดขึ้นมาได้แก่ อิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสคล้ายกับดาวเคราะห์ทั้งหลายโคจรรอบดวงอาทิตย์

แรงหนีศูนย์กลาง (Centripetal force) ที่มีอยู่จะทำให้อิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสได้จะต้องมีค่าเท่ากับแรงดึงดูดคูลอมบ์ จึงเขียนได้ว่า

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

เมื่อ m e และ v คือ มวล ประจุ และความเร็วของอิเล็กตรอนตามลำดับ r คือ รัศมีของวงโคจร และ ϵ_0 คือ ค่ายอมรับได้ทางไฟฟ้าในสุญญากาศ โดยบอห์ร์พิจารณาว่าอะตอมไฮโดรเจนมีอิเล็กตรอนตัวเดียว ซึ่งสามารถโคจรได้ในวงโคจรที่ยอมรับได้ หรือมีสถานะที่เสถียรโดยไม่มีการพลังงานปล่อยออกมาจากอะตอม วงโคจรที่ยอมรับได้แต่ละวงจะสอดคล้องกับระดับชั้นพลังงานหนึ่ง ๆ เท่านั้น บอห์ร์ได้อธิบายการเกิดเส้นสเปกตรัมโดยพิจารณาว่า ถ้าอิเล็กตรอนมีการสูญเสียพลังงานโดยเคลื่อนที่จากวงโคจรที่มีสถานะพลังงานสูง (อยู่ไกลจากนิวเคลียส) ไปยังวงโคจรที่มีสถานะพลังงานต่ำกว่า (อยู่ใกล้นิวเคลียส) พลังงานที่เสียไปจะอยู่ในรูปของโฟตอนที่มีพลังงาน $h\nu$ กล่าวคือ $E_i - E_f = h\nu$ เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ν คือ ความถี่ของโฟตอน E_i และ E_f เป็นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนก่อนและหลังการเปลี่ยนแปลงวงโคจร ตามลำดับ เนื่องจากมีวงโคจรได้จำนวนมาก จึงมีการเปลี่ยนสถานะของพลังงานของ

อะตอมได้มากเช่นกัน การเปลี่ยนสถานะของพลังงานหลาย ๆ สถานะดังกล่าว ทำให้โฟตอนที่เปล่งออกมา มีหลายความถี่ หรือหลายความยาวคลื่น ดังแสดงในรูปที่ 13 โดยทั่วไป อะตอมจะมีสถานะพลังงานอยู่ที่ค่าต่ำสุด ที่เรียกว่า สถานะพื้น (Ground state) ดังนั้น ถ้าจะให้ได้เส้นสเปกตรัมอะตอมไฮโดรเจน ต้องกระตุ้นให้อิเล็กตรอนขึ้นไปยังระดับชั้นพลังงานที่สูง โดยอาศัยปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความร้อน การชนของอนุภาค การดิสชาร์จด้วยไฟฟ้า และการฉายแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม เป็นต้น หลังจากนั้น เมื่ออิเล็กตรอนลดระดับพลังงานลงมา อะตอมจะมีการคายพลังงานออกมาในรูปของการเปล่งแสง



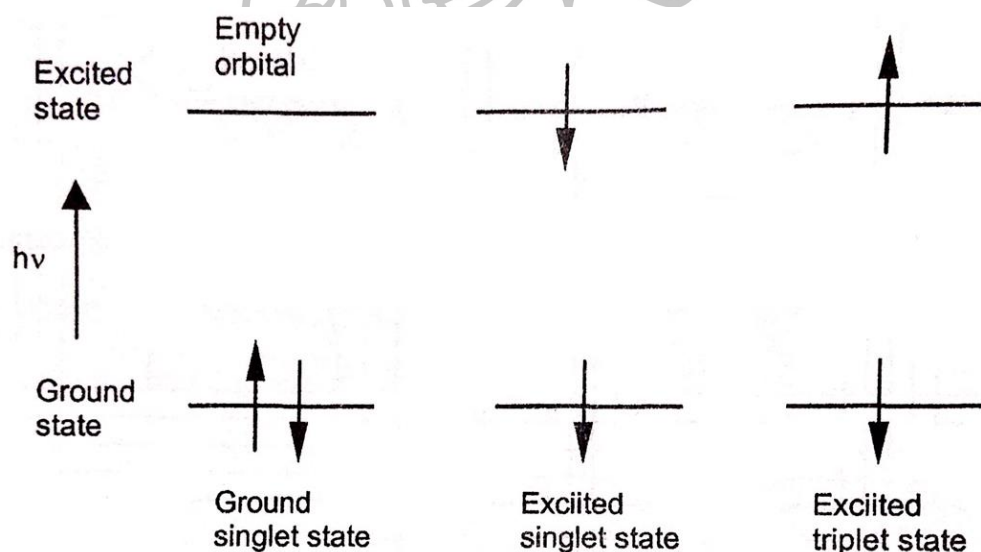
รูปที่ 13 ผังแสดงสถานะของอิเล็กตรอนที่วงโคจรต่าง ๆ ตามแบบจำลองอะตอมอะตอมของบอร์ โดยเมื่ออิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงสถานะจะให้โฟตอนที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ออกมา

จากหลักการเดียวกัน บอร์สามารถอธิบายเส้นสเปกตรัมอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวได้ แต่โครงสร้างของสเปกตรัมจะซับซ้อนกว่า แบบจำลองของบอร์เป็นทฤษฎีที่มีรากฐานจากฟิสิกส์ดั้งเดิม (Classical physics) แต่ทฤษฎีสมัยใหม่ที่ใช้อธิบายการเกิดสเปกตรัม จะเป็นฟิสิกส์ควอนตัมที่ระบุสถานะของอิเล็กตรอน ด้วยเลขควอนตัม 4 ตัว รายละเอียดข้อมูลของเลขควอนตัม ช่วยให้สามารถหาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละอะตอมได้ และยังสามารถทำนายความยาวคลื่นของโฟตอนที่เปล่งออกมาได้เช่นเดียวกัน แบบจำลองที่อิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสนี้ เป็นแบบจำลองที่ซับซ้อนแต่ให้ประโยชน์

อย่างมาก ซึ่งช่วยอธิบายการมีพลังงานเป็นค่า ๆ หรือระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องของอิเล็กตรอนได้ การที่อิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนสถานะจากระดับพลังงานสูงไปยังระดับพลังงานต่ำ ทำให้เราทราบพลังงานของโฟตอนที่เปล่งออกมาได้ ซึ่งสามารถใช้ค่าพลังงานดังกล่าว คำนวณหาค่าความถี่และความยาวคลื่นของโฟตอนได้

2.3.1 การดูดกลืนแสง

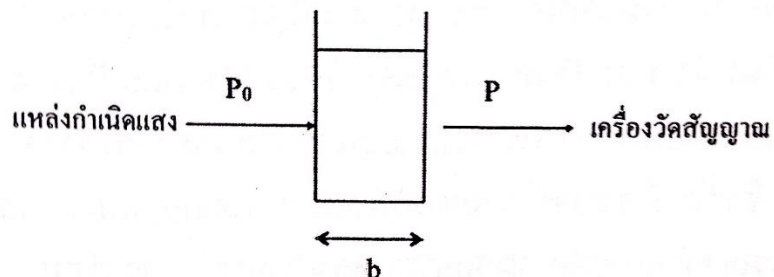
รังสีอัลตราไวโอเล็ตมีความยาวคลื่นในช่วง 100 - 400 นาโนเมตร ขณะที่รังสีของแสงที่มองเห็นได้ มีความยาวคลื่นในช่วง 400 - 800 นาโนเมตร การดูดกลืนรังสีจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อพลังงานของรังสีที่ได้รับเท่ากับพลังงานที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลนั้นๆ การดูดกลืนรังสีเหล่านี้ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic transition) โดยพลังงานของรังสี ที่ถูกดูดกลืนไปนั้นทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้น (Excited state) ดังแสดงในรูปที่ 14 ซึ่งสามารถแบ่งรูปแบบของสถานะที่ถูกกระตุ้นได้เป็น 2 ประเภท คือ สถานะที่ถูกกระตุ้นเดี่ยว (Excited single state) และสถานะที่ถูกกระตุ้นสาม (Excited triplet state)



รูปที่ 14 แผนภาพแสดงเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง

2.3.2 กฎการดูดกลืนของเบียร์ (Beer Absorption Law) (นงนิตย มรกต, 2551)

ถ้าให้รังสีเอกกรงค์ (Monochromaticity) ที่มีความยาวคลื่นหนึ่ง และมีความเข้ม P_0 ตกกระทบสารละลายที่มีความเข้มข้น C โมลาร์ (mol/dm^3) บรรจุอยู่ในเซลล์ที่มีความหนา b เซนติเมตร แล้วรังสีที่ผ่านออกมาจากสารละลายมีความเข้มข้นเป็น P ดังรูปที่ 15



รูปที่ 15 การดูดกลืนแสงโดยสารละลาย

จะได้กฎของเบียร์เป็น

$$-\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = A = \epsilon bc \quad (2)$$

เมื่อ A เป็น ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ϵ เป็น ค่าการดูดกลืนแสงเชิงโมล (Molar absorptivity) ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

และ ค่า P/P_0 เรียกว่า ค่าการส่งผ่านของแสง (Transmittance; T)

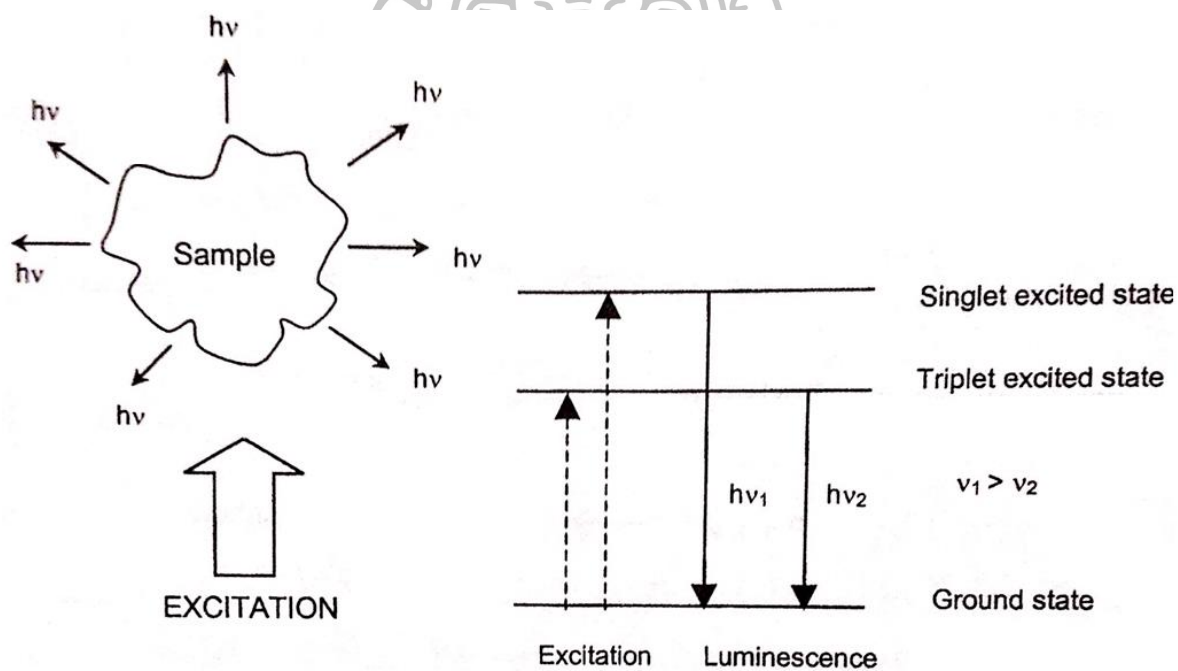
โดยทั่วไปเครื่องวัดการดูดกลืนแสงจะให้ผลสเปกตรัม ที่อยู่ในรูปของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการดูดกลืนแสง กับ ความยาวคลื่น สเปกตรัมดังกล่าว เป็นผลมาจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้น ทำให้สามารถทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้าง (Structure) และพันธะเคมี (Chemical bond) รวมทั้งสามารถนำความยาวคลื่นที่ได้จากสเปกตรัมมาใช้ในการคำนวณหาผลต่างของระดับชั้นพลังงาน ระหว่างสถานะพื้นกับสถานะที่ถูกกระตุ้นได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$\Delta E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

- เมื่อ ΔE เป็นผลต่างของระดับชั้นพลังงานระหว่างสถานะพื้นกับสถานะที่ถูกกระตุ้น
 h เป็นค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant = 6.626×10^{-34} จูลวินาที)
 c เป็นความเร็วของแสงในสุญญากาศ ($c = 2.998 \times 10^8$ เมตรต่อวินาที)
 f เป็นความถี่ของแสง (ต่อวินาที)
 และ λ เป็นความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

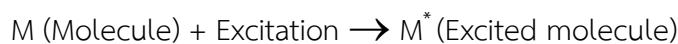
2.3.3 การเปล่งแสง (ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2544)

การเปล่งแสง หรือ ลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) เป็นปรากฏการณ์ที่โมเลกุลซึ่งถูกกระตุ้นด้วยกระบวนการที่ไม่เกี่ยวข้องกับความร้อน เกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของโฟตอน บางครั้งเรียกว่า ปรากฏการณ์แสงเย็น (Cold light phenomena) ดังแสดงในรูปที่ 16



รูปที่ 16 แผนภาพแสดงการเปล่งแสงของโมเลกุล

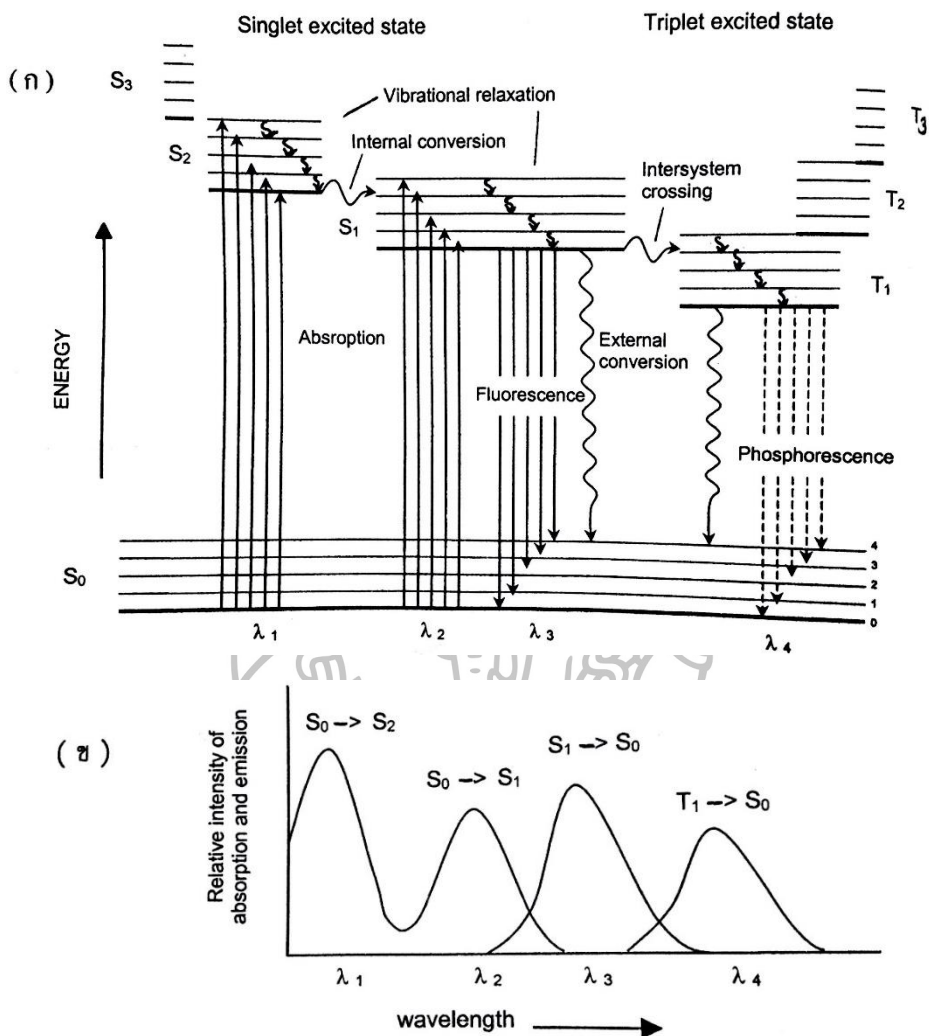
ขั้นตอนของการเกิดปรากฏการณ์การเปล่งแสงเป็นดังนี้



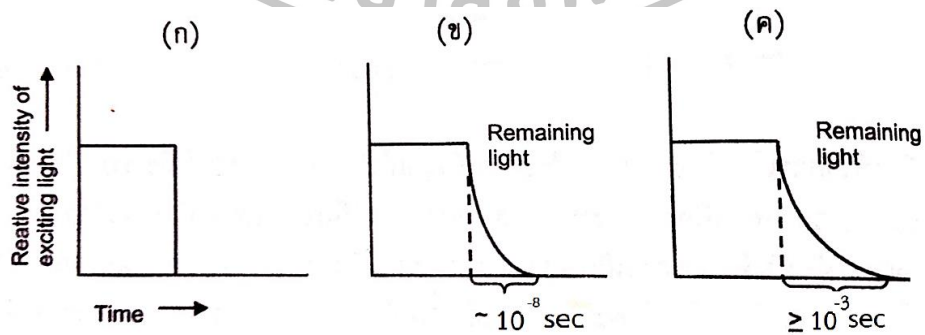
การเปล่งแสงด้วยการกระตุ้นด้วยแสง หรือ โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ การวาวแสง หรือ ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) และการเรืองแสง หรือ ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) โดยหลังจากโมเลกุลดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงต่าง ๆ แล้ว โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะกลับสู่สถานะพื้นโดยการลดพลังงานโดยอาศัยกระบวนการที่เรียกว่า การลดการกระตุ้น (Deexcitation หรือ Deactivation process) ซึ่งมีทั้งกระบวนการที่ไม่เกิดแสง (Radiationless process) และกระบวนการที่เกิดแสง (Radiation process) ส่วนใหญ่ในช่วงแรก โมเลกุลจะสูญเสียพลังงานออกไปในรูปของความร้อนที่ทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุลในโครงสร้างวัสดุ (Vibrational relaxation) ก่อน ซึ่งเป็นการลดการกระตุ้นที่ไม่เกิดแสง ต่อมาโมเลกุลจึงดำเนินการลดการกระตุ้นโดยคายพลังงานออกมาในรูปของแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ หรือ ฟอสฟอเรสเซนซ์

2.3.3.1 ฟลูออเรสเซนซ์

หลังจากโมเลกุลเกิดการสูญเสียพลังงานในขั้นตอนการสั่นของโมเลกุลในโครงสร้าง และการถ่ายเทพลังงานภายใน (Internal conversion) แล้ว อิเล็กตรอนจะลดสถานะมาอยู่ที่ระดับพลังงานการสั่นต่ำสุดของสถานะที่ถูกกระตุ้นแบบเดี่ยว (Singlet excited state) ต่อมาจึงมีการลดระดับพลังงานลงมายังสถานะพื้น โดยทำให้เกิดการเปล่งแสง ดังรูปที่ 17 (ก) ซึ่งแสงดังกล่าว มีความยาวคลื่น λ_3 ($S_1 \rightarrow S_0$) กระบวนการนี้เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ การเกิดฟลูออเรสเซนซ์จะเกิดขึ้นเร็วมากโดยใช้เวลาเพียง 10^{-7} ถึง 10^{-9} วินาที ดังรูปที่ 18 (ข) ซึ่งเร็วเกินกว่าที่ตาเราจะเห็น ปรากฏการณ์นี้ถ้าเอาแหล่งจ่ายตัวกระตุ้นโมเลกุลออกไปหลังจากการกระตุ้นทันที การวาวแสงจะหยุดลงอย่างรวดเร็ว ความยาวคลื่นของแสงในการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ (λ_3) จะยาวกว่าความยาวคลื่นของแสงที่มากระตุ้น (λ_2 และ λ_1) ดังรูปที่ 17 (ข) สาเหตุเกิดจาก การสูญเสียพลังงานไปใช้ในการสั่นโมเลกุลในโครงสร้าง ก่อนเกิดกระบวนการฟลูออเรสเซนส์ ทำให้พลังงานของแสงเปล่งออกมาน้อยกว่า พลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นโมเลกุล ซึ่งส่งผลให้เกิดความแตกต่างของความยาวคลื่นดังกล่าว



รูปที่ 17 (ก) แผนภาพระดับพลังงานแสดงกระบวนการกระตุ้นและกระบวนการลดการกระตุ้น (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนและการแผ่รังสี



รูปที่ 18 แผนภาพแสดงระยะเวลาของแสงที่เหลืออยู่ในการฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์

2.3.3.2 ฟอสฟอเรสเซนซ์

“ฟอสฟอเรสเซนซ์” เป็นปรากฏการณ์ที่โมเลกุลคายพลังงานออกมาในรูปของแสง ซึ่งเกิดจากการกลับสู่สถานะพื้นของอิเล็กตรอน จากระดับชั้นพลังงานการสั่นต่ำสุดของสถานะที่ถูกกระตุ้นแบบสาม (Triplet excited state) โดยแสงที่เปล่งออกมาจะมีความยาวคลื่น λ_4 ($T_1 \rightarrow S_0$) ดังรูปที่ 17 (ข) ซึ่งยาวกว่าความยาวคลื่นแสงที่เกิดจากปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนซ์ λ_3 เพราะระดับชั้นพลังงานของสถานะที่ถูกกระตุ้นแบบสาม ต่ำกว่าสถานะที่ถูกกระตุ้นแบบเดี่ยว นอกจากนี้ การเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์นั้น ใช้เวลาในการเกิดนานซึ่งอยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 10 วินาที ดังรูปที่ 18 (ค) ทำให้เราสามารถเห็นการเรืองแสงได้แม้แต่ภายหลังจากเอาแหล่งจ่ายตัวกระตุ้นออกไปแล้ว ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า “After glow” ระยะเวลาชีวิตของกระบวนการต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ระยะเวลาชีวิตของกระบวนการต่าง ๆ

State		Process	Life time (วินาที)
Initial	Final		
$h\nu + S_0$	S_n	Absorption	10^{-15}
S_n	S_1	Internal conversion	$10^{-14} - 10^{-11}$
	T_n	Intersystem crossing	10^{-8}
S_1	S_0	External conversion	$10^{-7} - 10^{-5}$
	$S_0 + h\nu$	Fluorescence	$10^{-9} - 10^{-7}$
T_1	S_0	External conversion	$10^{-3} - 10$
	$S_0 + h\nu$	Phosphorescence	$10^{-5} - 10$
S_n	V_0	Vibrational relaxation	10^{-12}

เนื่องจากการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์เกิดได้ช้า ใช้เวลาในการเกิดนาน กระบวนการอื่นที่ไม่เกิดแสง ได้แก่ การถ่ายเทพลังงานภายใน และการถ่ายเทพลังงานภายนอก (External conversion) ที่ใช้เวลาในการเกิดสั้นกว่า จึงแข่งขันกันเกิดกับฟอสฟอเรสเซนซ์ และเกิดได้เร็วกว่า ทำให้มีโอกาสในการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์น้อย

2.4 สัญลักษณ์เทอมสำหรับอะตอมอิสระ (นงนิตย์ มรกต, 2551)

โครงร่างของรัสเซลล์-ซอเดอร์ส (Russell-Saunders scheme) เป็นแผนผังที่แสดงสถานะในรูปของสัญลักษณ์เทอม ที่สามารถนำมาอธิบายเกี่ยวกับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมได้สมบูรณ์กว่าแผนผังของสภาวะอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic state) โดยทั่วไประดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอม จะประกอบด้วยระดับพลังงานย่อยที่เรียกว่า “สถานะ (state)” เป็นระดับพลังงานที่มีค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total angular momentum; M_L) ที่ได้มาจากผลรวมระหว่างโมเมนตัมเชิงมุมของการโคจรรอบนิวเคลียส (Orbital angular momentum; l) กับโมเมนตัมเชิงมุมของการหมุนรอบตัวเอง (Spin angular momentum; s) ของอิเล็กตรอน และเพื่อง่ายในการหาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมจากโครงร่างของรัสเซลล์-ซอเดอร์ส จึงระบุพลังงานจากโมเมนตัมเชิงมุมเหล่านี้ด้วยสัญลักษณ์แทนซึ่งเรียกว่า “เอกลักษณ์เทอม”

2.4.1 โครงร่างควบคู่รัสเซลล์-ซอเดอร์ส (Russell-Saunders coupling scheme)

หรือเรียกอีกชื่อว่า โครงร่างคู่ควบแบบแอลเอส (LS coupling scheme) ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึง ความเป็นคู่ควบ (Coupling) ของโมเมนตัมเชิงมุมที่เกี่ยวข้องกับการโคจรและการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน

โมเมนตัมเชิงมุมรวมของการโคจรของอิเล็กตรอน (L) สามารถหาได้จากสมการ

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots, (l_1 - l_2) \quad (4)$$

โดยที่ l คือ เลขควอนตัมของการโคจร (Orbital quantum number) ของอิเล็กตรอน และ L จะแสดงถึงสถานะพลังงาน (Energy state) ของอะตอม เช่น

$L=0$	จะแสดงถึงสภาวะพลังงานเป็น	S
$L=1$	จะแสดงถึงสภาวะพลังงานเป็น	P
$L=2$	จะแสดงถึงสภาวะพลังงานเป็น	D
$L=3$	จะแสดงถึงสภาวะพลังงานเป็น	F
$L=4$	จะแสดงถึงสภาวะพลังงานเป็น	G

ส่วน M_L เป็นโมเมนตัมเชิงมุมผลลัพธ์ของการโคจร (Resultant orbital angular momentum) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการ

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L \quad \text{หรือ} \quad M_L = \sum m_l \quad (5)$$

ดังนั้น จำนวนค่าของ $M_L = 2L + 1$

สำหรับโมเมนตัมเชิงมุมรวมของการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน (S) หาได้จากสมการ

$$S = \sum s \quad (6)$$

และ $M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$ หรือ $M_S = \sum m_s$ (7)

เมื่อ S คือ เลขควอนตัมของการหมุนรอบตัวเอง (Spin quantum number) ของอิเล็กตรอน และ M_S เป็นโมเมนตัมเชิงมุมผลลัพธ์ของการหมุนรอบตัวเอง (Resultant spin angular momentum)

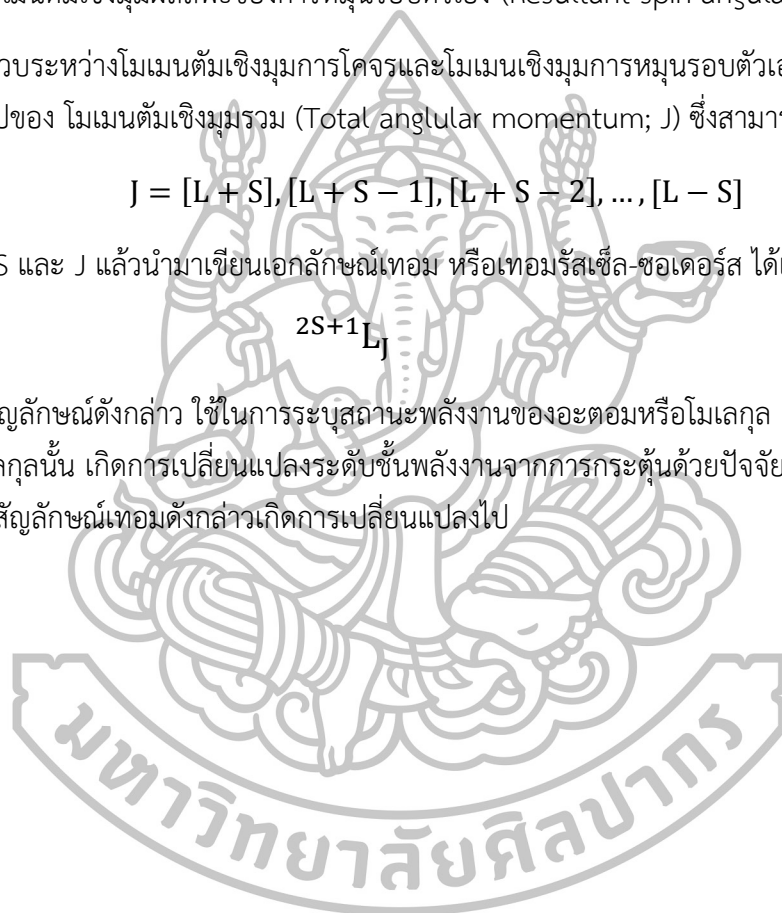
การคู่ควบระหว่างโมเมนตัมเชิงมุมการโคจรและโมเมนตัมเชิงมุมการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน ถูกแสดงอยู่ในรูปของ โมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total angular momentum; J) ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

$$J = [L + S], [L + S - 1], [L + S - 2], \dots, [L - S] \quad (8)$$

เมื่อทราบค่า L S และ J แล้วนำมาเขียนเอกลักษณ์เทอม หรือเทอมรัสเซลล์-ฮูเดออร์ส ได้เป็น

$$2S+1 L_J \quad (9)$$

เทอมสัญลักษณ์ดังกล่าว ใช้ในการระบุสถานะพลังงานของอะตอมหรือโมเลกุล เมื่ออิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลนั้น เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจากการกระตุ้นด้วยปัจจัยหรือกระบวนการต่าง ๆ จะทำให้สัญลักษณ์เทอมดังกล่าวเกิดการเปลี่ยนแปลงไป



2.5 ทฤษฎี Judd-Ofelt

2.5.1 ความสำคัญและความเป็นมาของทฤษฎี Judd-Ofelt (B. Di Bartolo and O. Forte, 2006)

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

ตารางที่ 3 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

ก่อนการค้นพบก่อนการค้นพบทฤษฎีดังกล่าว การศึกษาการเปล่งแสงของธาตุเติมไปด้วยคำถามและปริศนาที่อยากจะเข้าใจ J.H. Van Vleck เป็นนักวิทยาศาสตร์คนแรก ๆ ที่ศึกษาเรื่องดังกล่าวอย่างจริงจัง ในปี ค.ศ. 1937 โดยอธิบายว่า สเปกตรัมการเปล่งแสงของธาตุหายากนั้นมีความแหลมคม ทำให้แสงที่เปล่งออกมาจากธาตุกลุ่มนี้มีความชัดเจนสูง ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานย่อยภายในชั้นพลังงาน 4f แต่เมื่อพิจารณาทฤษฎีทางควอนตัมพบว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน 4f-4f แบบคู่ขั้วไฟฟ้า (Electric dipole transition; ED) ที่ทำให้เกิดการเปล่งแสงชัดเจนนั้น ขัดแย้งกับกฎการเลือกของลาพอร์ต (Laporte selection rule) ในตารางที่ 3 ซึ่งกล่าวว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED จะเกิดขึ้นระหว่างระดับชั้นพลังงานเริ่มต้น และระดับชั้นพลังงานปลายทางที่มีสถานะ Parity (คู่, คี่) ตรงข้ามกันเท่านั้น ซึ่งระดับชั้นพลังงานย่อยในชั้น 4f ต่างก็มีสถานะ Parity เหมือนกัน ทำให้ในทางทฤษฎีการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนของธาตุกลุ่มหายากดังกล่าว จึงไม่น่าเกิดขึ้นมาได้ สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานในอะตอมหรือไอออนนั้น มีอยู่ 3 ชนิดที่สำคัญ ชนิดแรกเป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบขั้วคู่ไฟฟ้า หรือ ED ซึ่งเกิดขึ้นกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานโดยส่วนใหญ่ แล้วทำให้เกิดการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนออกมา ชนิดที่สอง เป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบคู่ขั้วแม่เหล็ก (Magnetic dipole transition; MD) สามารถเกิดขึ้นได้กับบางการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเท่านั้น ซึ่งทำให้เกิดการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนเช่นกัน และชนิดที่สาม การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบสี่ขั้วไฟฟ้า

(Electric quadrupole transition; EQD) สามารถเกิดขึ้นได้กับทุกการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน แต่แสงที่เปล่งออกมาจะมีความเข้มต่ำ จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการเปล่งแสง ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์ในช่วงเวลาต่อมา จึงพยายามหาเหตุผลหรือคำอธิบายที่ว่า ทำไมการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนสูงของธาตุกลุ่มหายากซึ่งขัดกับกฎการเลือกของลาพอร์ตจึงเกิดขึ้นมาได้

Judd และ Ofelt ไชปริศนาดังกล่าวได้ในอีก 25 ปีต่อมา โดยสิ่งที่เป็นคำตอบของปริศนาดังกล่าว คือ สนามผลึก (Crystalline field) หรือ สนามของลิแกนด์ (Ligand field) ที่ไม่มีศูนย์กลางความสมมาตร (Noncentrosymmetric) ซึ่งแผ่ออกมาจากไอออนต่าง ๆ ที่กระจายตัวอยู่ภายในวัสดุของแข็ง หรือ กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ เป็นสนามไฟฟ้าที่แผ่ออกมาจากไอออนบริเวณรอบ ๆ ที่จัดเรียงตัวกันอย่างไม่สมมาตร สนามไฟฟ้างกล่าว จะทำให้ระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนธาตุกลุ่มหายากโดนรบกวน และเปลี่ยนสถานะ Parity ของระดับชั้นพลังงานย่อยในชั้น 4f ไปจากเดิม ทำให้การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED เกิดขึ้นในไอออนของธาตุกลุ่มหายากได้ โดยไม่ขัดแย้งกับกฎการเลือกของลาพอร์ต ส่งผลให้การเปล่งแสงที่มีความชัดเจนสูงปรากฏขึ้นมอดังกล่าว สำหรับรายละเอียดของทฤษฎี J-O นั้น จะกล่าวในหัวข้อถัดไป

2.5.2 หลักสำคัญของทฤษฎี Judd-Ofelt (B. Di Bartolo and O. Forte, 2006; K. Linganna, Ch. Srinivasa Rao and C.K. Jayasankar, 2013)

ทฤษฎี J-O มีพื้นฐานมาจากแบบจำลองทางฟิสิกส์ 3 แบบจำลองด้วยกัน ได้แก่ แบบจำลองสนามไฟฟ้าสถิตย์ (Static model) ซึ่งกล่าวว่า ไอออนตรงกลางจะได้รับผลกระทบจากสนามไฟฟ้าสถิตย์ของไอออนของโฮสต์ (Host) ที่อยู่ล้อมรอบ แบบจำลองไอออนอิสระ (Free Ion model) กล่าวว่า โฮสต์ที่เป็นสภาพแวดล้อมของไอออนอิสระ จะสร้างสนามไฟฟ้าสถิตย์มารบกวนฮาร์มิโตนีเยนของไอออนอิสระนั้น และแบบจำลองการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบเดี่ยว (Single configuration model) กล่าวว่า อิเล็กตรอนที่อยู่ถูกจัดอยู่ในต่างระดับชั้นพลังงานจะเกิดอันตรกิริยาต่อกันเพียงเล็กน้อย และไม่ต้งนำมาพิจารณาในการวิเคราะห์การเปล่งแสงที่เกิดขึ้น ทฤษฎี J-O ได้อธิบายเกี่ยวกับ ความเข้มของการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ และแอกติไนด์ในของแข็งและในสารละลาย โดยมีจุดเริ่มต้นมาจากค่าความแรงของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED (Line strength; S_{ED}) ดังความสัมพันธ์

$$S_{ED}(J; J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \varphi J || U^{(\lambda)} || \varphi' J' \rangle|^2 \quad (10)$$

เมื่อ e คือประจุของอิเล็กตรอน Ω_{λ} เป็นตัวแปรของ Judd-Ofelt φ และ φ' คือฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่ระดับชั้นพลังงานเริ่มต้น และที่ระดับชั้นพลังงานปลายทาง ตามลำดับ J

และ J' คือ เลขโมเมนต์เชิงมุมรวมของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานเริ่มต้น และระดับชั้นพลังงานปลายทาง ตามลำดับ และ $U^{(\lambda)}$ คือ เมทริกซ์ลดรูป (Reduced matrix) ซึ่งเป็นเทนเซอร์ของตัวดำเนินการคู่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งในทางฟิสิกส์พื้นฐานแล้ว เราสามารถพิจารณาการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอะตอมแบบ ED ว่า เป็นการสั่นของคู่ขั้วไฟฟ้า (Electric dipole oscillating) ที่มีความถี่ค่าหนึ่ง โดยสนามไฟฟ้าจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกที่เข้ามายังอะตอม จะเหนี่ยวนำทำให้เกิดความเป็นคู่ขั้วไฟฟ้าในอะตอม และเนื่องจากสนามไฟฟ้าของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีการสั่นกลับไปกลับมา จึงทำให้ความเป็นคู่ขั้วไฟฟ้าของอะตอมเกิดการสั่นสลับขั้วตามไปด้วย การสลับคู่ขั้วไฟฟ้างดังกล่าวทำให้ประจุไฟฟ้าในอะตอม (อิเล็กตรอนและนิวเคลียส) เกิดการเคลื่อนที่ด้วยความเร่ง และเป็นผลทำให้เกิดการแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาจากอะตอม สำหรับการอธิบายในเชิงควอนตัมนั้น ได้กล่าวว่า อิเล็กตรอนในอะตอมเป็นตัวกลางในการดูดกลืนพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เข้ามาในอะตอม และเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนตามกฎการเลือก ก่อนที่จะคายคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากลับคืนออกไป แต่การอธิบายนี้มีความซับซ้อนกว่ามากในการอธิบายการแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ เนื่องจากในกฎการเลือกมีการกำหนดสถานะ Parity ของระดับชั้นพลังงานอิเล็กตรอน โดยระบุว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้นพลังงานที่มี Parity เหมือนกันเป็นสิ่งที่จะต้องห้าม (มีความน่าจะเป็นในการเกิดต่ำมาก) อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานดังกล่าว สามารถถูกทำให้เกิดขึ้นมาได้ หากมีสนามลิแกนด์ที่ไม่มีศูนย์กลางความสมมาตรมาเหนี่ยวนำให้ระดับชั้นพลังงานรอบนอกและมีสถานะ Parity ตรงกันข้ามกับชั้นพลังงาน 4f เกิดการทับซ้อนและผสมกับระดับชั้นพลังงาน 4f ปรากฏการณ์ดังกล่าวจะทำให้สถานะ Parity ของระดับชั้นพลังงานย่อยเริ่มต้นและระดับชั้นพลังงานย่อยปลายทางในชั้น 4f แตกต่างกัน จึงทำให้การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED ในกลุ่มธาตุแลนทาไนด์เกิดขึ้นมาได้ โดยเมื่อนำแนวความคิดของทฤษฎี J-O มาผนวกเข้ากับกฎการเลือกของลาพอร์ตที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้ จะได้กฎการเลือกใหม่ ที่ใช้กำหนดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานในไอออนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 กฎการเลือกในทฤษฎี Judd-Ofeldt

	S	L	J (No 0 \leftrightarrow 0)	Parity
Electric Dipole	$\Delta S = 0$	$\Delta L \leq 6$	$\Delta J \leq 6$ $\Delta J = 2, 4, 6$ (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

เมื่อนำค่า S_{ED} จากสมการ (10) ในทฤษฎี J - O มาผนวกเข้ากับแนวคิดในทฤษฎีแบบจำลองอะตอมของรีทเทอร์ฟอร์ด ทำให้สามารถหาค่าตัวแปรที่ใช้ในการบอกข้อมูลเชิงปริมาณของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานที่เกิดขึ้นในอะตอม ซึ่งเป็นสาเหตุของการเปล่งแสงได้ นั่นคือ ค่าความแรงของการสั่น (Oscillator strength; f) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์อยู่ในรูปของสมการ (11)

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\bar{\lambda}e^2(2J+1)} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 S_{ED} \quad (11)$$

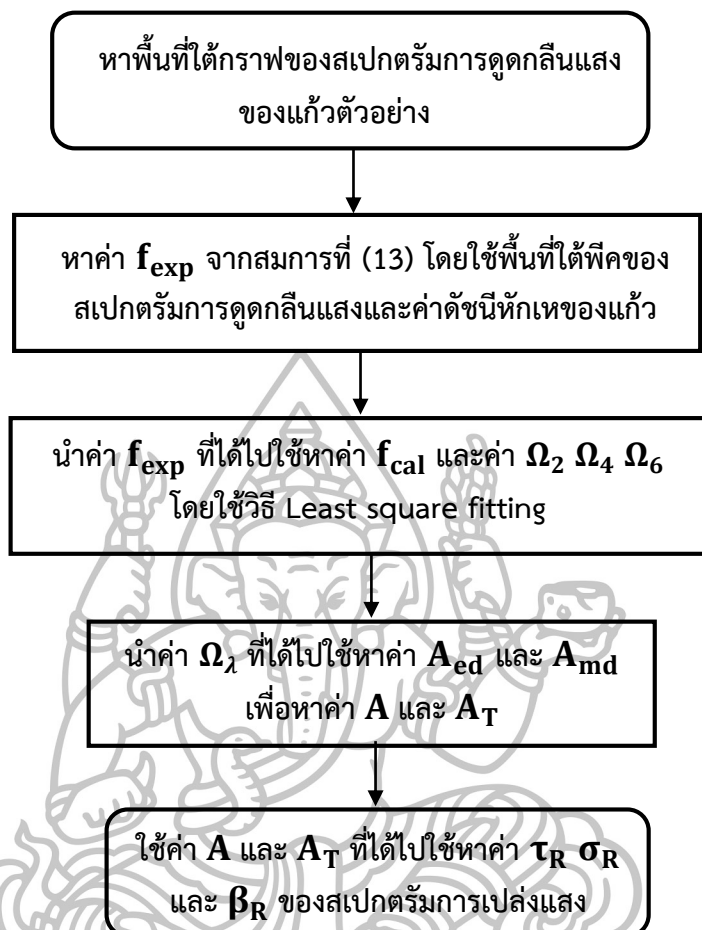
เมื่อแทนค่า S_{ED} จากสมการ (10) จะได้ว่า

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \varphi^J || U^{(\lambda)} || \varphi^J \rangle|^2 \quad (12)$$

โดย m คือ มวลของอิเล็กตรอน c คือ ความเร็วแสง h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ $\bar{\lambda}$ คือ ความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกมา และ n คือค่าดัชนีหักเหแสง ค่าที่ได้หาได้จากสมการ (12) เรียกว่า ความแรงของการสั่นที่ได้จากการคำนวณ (Calculated oscillator strength; f_{cal}) จะเห็นได้ว่าค่าความแรงของการสั่นทางทฤษฎีมีความสัมพันธ์กับ Ω_{λ} หรือตัวแปรของ J-O ซึ่งแสดงถึงคุณลักษณะภายในโครงสร้างโฮสต์ที่ไอออนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ถูกเจือหรือเติมลงไป ดังนั้นทฤษฎี J-O จึงนิยมถูกนำไปใช้วิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงของไอออนกลุ่มแลนทาไนด์ รวมไปถึงอิทธิพลของโฮสต์ที่มีผลต่อการเปล่งแสงดังกล่าว

2.5.3 การวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี Judd – Ofelt (B. Di Bartolo and O. Forte, 2006; K. Linganna, Ch. Srinivasa Rao and C.K. Jayasankar, 2013; R. Vijaya, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, 2013; K. Linganna and C.K. Jayasankar, 2012)

การวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี J-O เป็นการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของไอออนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ในวัสดุต่าง ๆ โดยวิเคราะห์ถึงผลกระทบของโครงสร้างโฮสต์ที่มีผลต่อการเปล่งแสง โดยขั้นตอนการวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี J-O ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 19



รูปที่ 19 แผนภาพขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ใช้ทฤษฎีของ J-O

ขั้นตอนแรก สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุที่วัดได้จะถูกนำมาวัดพื้นที่ใต้พีค ซึ่งแต่ละพีคของการดูดกลืนแสงจะแสดงถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของไอออนแลนทาไนด์ จากสถานะพื้นฐานไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้น เนื่องจากอะตอม (อิเล็กตรอน) มีการดูดกลืนพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไป พื้นที่ใต้พีคดังกล่าวและค่าดัชนีหักเหแสงของวัสดุ จะถูกนำมาใช้ในการหาค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) โดยอาศัยความสัมพันธ์ที่เป็นผลมาจากทฤษฎี J-O ที่ว่า

$$f_{exp} = \frac{2.303mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(u) du = 4.318 \times 10^{-9} \int \int \alpha(u) du \quad (13)$$

เมื่อ e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน N คือ จำนวนไอออนของธาตุแลนทาไนด์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และ $\alpha(u)$ คือ ความสามารถในการดูดกลืนแสงเชิงโมล (Molar absorptivity) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงาน (u) ค่า f_{exp} ที่หาได้จะแสดงให้เห็นถึงปริมาณของเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ที่เกิดจากการดูดกลืนแสงของไอออนแลนทาไนด์ในแต่ละความยาวคลื่น ต่อมาค่า f_{exp} ได้ถูกนำไปใช้ในการหา

ค่า Ω_λ ด้วยการ Least square fitting กับสมการ (12) โดยทำให้ค่า f_{exp} และค่า f_{cal} มีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ค่า Ω_2 ที่ทำได้ ถูกใช้ในการระบุสมบัติทางโครงสร้างของวัสดุไฮสตร 2 ประการ คือ ความไม่สมมาตรของลิแกนด์ที่อยู่ล้อมรอบไอออนของแลนทาไนด์ และความเป็นโควาเลนต์ระหว่างไอออนของแลนทาไนด์กับลิแกนด์ที่อยู่โดยรอบ ซึ่งประการแรกนั้น เป็นผลมาจากการหลักการทฤษฎี J-O โดยตรงที่กล่าวว่า การเปล่งแสงของไอออนธาตุกลุ่มแลนทาไนด์จะเกิดขึ้นได้นั้น ไอออนดังกล่าว ต้องได้รับการรบกวนจากสนามลิแกนด์ที่ไม่มีศูนย์กลางความไม่สมมาตร ดังนั้น ค่า Ω_2 ที่มีค่ามาก จะแสดงถึงสภาพแวดล้อมของลิแกนด์ที่มีความไม่สมมาตรสูง ซึ่งจะช่วยสนับสนุนการเปล่งแสงให้เกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ ค่า Ω_2 ที่มีค่าสูง ยังสามารถบอกได้ว่า ไอออนแลนทาไนด์มีการเชื่อมพันธะกับลิแกนด์ที่อยู่รอบนอกด้วยความเป็นโควาเลนต์สูงอีกด้วย ขณะที่ค่า Ω_4 และ Ω_6 สามารถบอกถึงระดับความหนืด (Viscosity) และความแข็ง (Rigidity) ในเนื้อแก้วได้ โดยระดับของสมบัติทั้งสองจะสูงขึ้นตามค่า Ω_4 และ Ω_6 ที่มากขึ้น จากทฤษฎี J-O พบว่า ความแรงการเปลี่ยนของระดับชั้นพลังงาน และ ค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบคู่ขั้วไฟฟ้าแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (Electric dipole radiative transition probability; A_{ed}) มีความสัมพันธ์กัน ดังสมการ

$$A_{\text{ed}} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} \quad (14)$$

เมื่อแทนค่า S_{ED} จากสมการ (10) จะได้ว่า

$$A_{\text{ed}} = \frac{64\pi^4\nu^3e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \varphi_J || U^{(\lambda)} || \varphi'_{J'} \rangle|^2 \quad (15)$$

ค่า Ω_λ จะถูกนำมาใช้ในสมการ (15) เพื่อหาค่า A_{ed} เมื่อนำค่า A_{ed} ที่ได้ มารวมกับ ค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบคู่ขั้วแม่เหล็กแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (Magnetic dipole radiative transition probability; A_{md}) จะได้ค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (Radiative transition probability; A) ดังสมการ (16) ค่า A ที่ได้นี้ คือ ค่าความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานที่ทำให้เกิดการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่น หรือ ในแต่ละค่าพลังงาน (U) หากนำค่า A ของการเปล่งแสงที่เกิดขึ้นทั้งหมดมารวมกัน จะได้ค่าผลรวมของความน่าจะเป็น (A_T) ดังสมการ (18)

$$A(\psi_J, \psi'_{J'}) = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} \quad (16)$$

$$\text{เมื่อ} \quad A_{\text{md}} = \frac{4\pi^2\nu^3e^2h}{3(2J+1)m^2c^2} n^3 |\langle \varphi_J || L + 2S || \varphi'_{J'} \rangle|^2 \quad (17)$$

โดย L = โมเมนต์เชิงมุมของการโคจรรอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอน
 และ S = โมเมนต์เชิงมุมของการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน

$$A_T = \sum A(\varphi J, \varphi' J') \quad (18)$$

ค่า A และ A_T ที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุ ได้แก่ ช่วงเวลาที่ใช้ในการเปล่งแสง (Radiative lifetime; τ_R) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น (Stimulated emission cross section; σ_p) และสัดส่วนการเปล่งแสง (Branching ration; β_R) ค่า τ_R นั้นสามารถหาได้จากส่วนกลับของค่า A_T ดังสมการ (19) ขณะที่ค่า β_R ทางทฤษฎีของการเปล่งแสงแต่ละความยาวคลื่น คือ ค่าสัดส่วนระหว่างค่า A ของการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่น กับค่า A_T ดังความสัมพันธ์ในสมการ (20)

$$\tau_R = \frac{1}{A_T} \quad (19)$$

$$\beta_R = \frac{A}{A_T} \quad (20)$$

สำหรับค่า σ_p ของแต่ละความยาวคลื่น นั้น สามารถหาได้จากการนำค่า A และ พื้นที่ใต้พีคแต่ละพีคของสเปกตรัมการเปล่งแสง มาใช้คำนวณโดยอาศัยสมการ (21) ค่า σ_p เป็นค่าตัวแปรสำคัญที่ใช้ในการระบุสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุ โดยเฉพาะการวิเคราะห์ศักยภาพการเปล่งแสงที่เหมาะสมต่อการนำวัสดุไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเลเซอร์ หากวัสดุใดมีค่า σ_p สูง แสดงว่าวัสดุดังกล่าว สามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงเลเซอร์ได้โดยใช้พลังงานต่ำ (Low laser threshold) และสามารถจ่ายพลังงานเพื่อให้กำเนิดเลเซอร์ที่มีกำลังสูงได้ (High gain laser application)

$$\sigma(\lambda_p) = \left(\frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{eff}}} \right) A(\psi J, \psi' J') \quad (21)$$

2.6 เครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์

สมบัติต่าง ๆ ของแก้วสามารถวิเคราะห์หรือหาได้จากเทคนิคต่าง ๆ หลายเทคนิค ในงานโครงการนี้จะศึกษาสมบัติเฉพาะแก้วต่อไปนี้ สมบัติทางกายภาพ สมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติการเปล่งแสง ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

2.6.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพด้วยชุดวัดความหนาแน่นของวัสดุ

แรงลอยตัวและหลักของอาร์คิมิดีส

เมื่อวัตถุจมอยู่ในของเหลว (หรือก๊าซ) โดยจมทั้งหมดหรือบางส่วน ของเหลวจะออกแรงดันผิววัตถุ โดยแรงดังกล่าวจะมีค่ามากขึ้นในตำแหน่งที่จมลึกลงไปใของเหลว (หรือก๊าซ) ดังนั้น ทำให้เกิดแรงลัพธ์ที่มีทิศพุ่งขึ้นในแนวตั้ง คอยพยุงให้วัตถุลอยตัวอยู่ในของเหลว (หรือก๊าซ) นั้นได้ เรียกแรงนี้ว่า แรงลอยตัว (Buoyant force; F_B)

หลักอาร์คิมิดีส

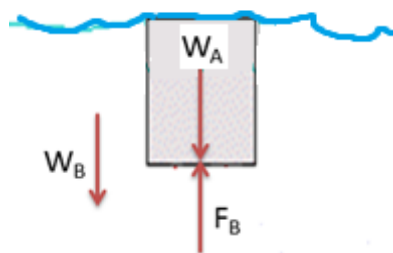
ขนาดของแรงลอยตัว = น้ำหนักของของเหลวที่มีปริมาตรเท่าวัตถุ หรือ มีปริมาตรเท่ากับเฉพาะส่วนที่จมของวัตถุ ทิศของแรงลอยตัวจะมีทิศพุ่งขึ้นในแนวตั้งผ่านจุดศูนย์กลางถ่วงของวัตถุ และจุดเดียวกันในส่วนที่จมของวัตถุ เรียกว่า จุดศูนย์กลางของแรงลอยตัว (Center of buoyant force)

จากหลักของอาร์คิมิดีสสามารถวิเคราะห์การจมและการลอยตัวของวัตถุได้ดังนี้

1. ถ้าความหนาแน่นของวัตถุเท่ากับความหนาแน่นของของเหลว วัตถุจะลอยอยู่ได้ในของเหลว เพราะแรงลอยตัว (F_B) มีขนาดเท่ากับน้ำหนักของวัตถุ (W) นั่นคือ $F_B = W$

2. ถ้าความหนาแน่นของวัตถุมากกว่าความหนาแน่นของของเหลว วัตถุจะจมลงในของเหลวจนถึงก้นภาชนะที่บรรจุของเหลวนั้น เพราะแรงลอยตัวมีขนาดน้อยกว่าน้ำหนักของวัตถุ นั่นคือ $F_B < W$

3. ถ้าความหนาแน่นของวัตถุน้อยกว่าความหนาแน่นของของเหลว วัตถุจะลอยตัวโผล่ออกมาจากผิวของของเหลว เพราะแรงลอยตัวมีขนาดมากกว่าน้ำหนักของวัตถุ นั่นคือ $F_B > W$ โดยที่แรงลอยตัวมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่มีปริมาตรเท่ากับส่วนที่จมของวัตถุ



รูปที่ 20 การลอยตัวของวัตถุในของเหลว

จากรูปที่ 20 จะได้ว่า น้ำหนักของวัตถุที่วัดได้ในน้ำ (W_B) คือ ผลต่างระหว่างน้ำหนักของวัตถุที่วัดได้ในอากาศ (W_A) กับแรงลอยตัว

$$W_B = W_A - F_B \quad (22)$$

จากหลักของอาร์คิมิดีส

$$F_B = W_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \quad (23)$$

ดังนั้น จะได้ว่า

$$W_B = W_A - W_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \quad (24)$$

$$m_B = m_A - m_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \quad (25)$$

$$m_B = m_A - (\rho_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \times V_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}}) \quad (26)$$

$$m_A - m_B = (\rho_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \times V_{\text{วัตถุ}}) \quad (27)$$

$$m_A - m_B = \rho_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \times \left(\frac{m_A}{\rho_{\text{วัตถุ}}} \right) \quad (28)$$

$$\rho_{\text{วัตถุ}} = \rho_{\text{ของเหลวที่ถูกแทนที่}} \times \left(\frac{m_A}{m_A - m_B} \right) \quad (29)$$

2.6.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer (แม้้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, 2535)

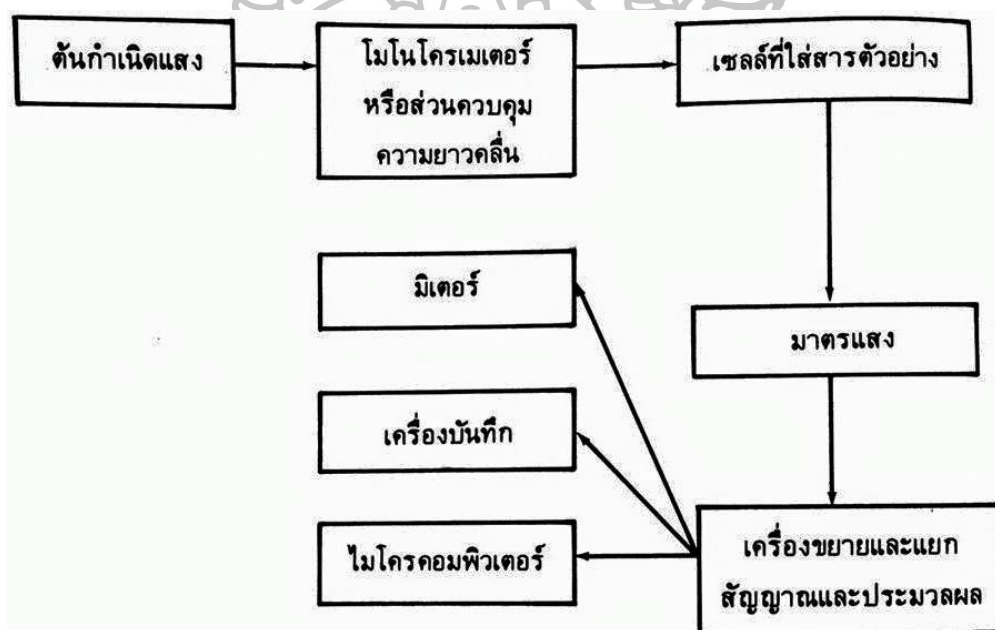
UV-VIS-NIR spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดความเข้มแสงในช่วงคลื่น UV-VIS-NIR ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยวัตถุตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยความยาวคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ เมื่อสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงาน (ความยาวคลื่น) เหมาะสม จะทำให้

อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนพลังงานแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปขึ้นอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่าง เทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert (ที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.2.) จะพบว่า มีแสงบางความยาวคลื่นที่ถูกวัดดูดกลืนไป ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงดังกล่าว จะอยู่ในรูปของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance; A) หรือ ร้อยละการส่งผ่านของแสง (Transmittance; %T) กับ ความยาวคลื่น

ค่าการดูดกลืนแสงของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

2.6.2.1 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer

เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์โดยทั่วไปประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังแผนรูปที่ 21



รูปที่ 21 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

2.6.2.1.1 แหล่งกำเนิดแสง (Light source) ควรจะมีลักษณะดังนี้

- (1) ต้องให้ลำแสงที่มีกำลังสูงมากพอที่จะวัดได้ด้วยมาตรแสง (Photometer)
- (2) ต้องให้การแผ่รังสี (Radiation) ออกมาตลอดเวลาในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการ

(3) ต้องให้การแผ่รังสีที่คงที่ตลอดเวลา นั่นคือ P_0 ต้องมีค่าคงที่ มิฉะนั้นผลของการวิเคราะห์จะไม่แม่นยำ

2.6.2.1.2 โมโนโครมิเตอร์ (Monochromator) ส่วนประกอบนี้ เป็นหัวใจของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เพราะเป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งเป็นแสงช่วงความยาวคลื่นกว้าง ให้เป็นแสงเอกรงค์ที่มีความยาวคลื่นเดียวได้ โดยในโมโนโครมิเตอร์จะประกอบด้วย

(1) ช่องที่ปล่อยให้แสงเข้า (Entrance slit) เพื่อให้แสงที่เข้ามาแรงพอที่จะผ่านออกไปยังชิ้นงานโดยคิดต่อพื้นที่ที่แสงผ่าน ดังนั้นความกว้างของสลิตจึงมีความสำคัญ

(2) กระจกและเลนส์ เพื่อใช้ทำให้แสงเกิดการสะท้อนไปมาในเครื่อง และทำให้แสงเกิดการรวมกัน ตามลำดับ ทั้งนี้เพื่อช่วยให้ขนาดของเครื่องเล็กลง และบางครั้งทำให้แสงเป็นลำแสงขนาน

(3) ส่วนที่ใช้ทำให้แสงกระจายออกเป็นความยาวคลื่นต่าง ๆ เพื่อให้เหมาะสมแก่การเลือกใช้ หรืออาจเป็นส่วนที่ตัดแสงบางช่วงออกไปให้เหลือเฉพาะความยาวคลื่นแสงที่ต้องการ อุปกรณ์ส่วนนี้ประกอบด้วย ฟิลเตอร์ ปริซึม และเกรตติง

2.6.2.1.3 ตัวตรวจวัดแสง (Radiation Detector) ตัวตรวจวัดแสงนั้น มีหลายแบบซึ่งแตกต่างกันตามความกว้างของช่วงคลื่นแสงที่จะทำการตรวจสอบ ความเร็วของการตอบสนองต่อแสง สภาพไวต่อการรับแสง เป็นต้น ตัวตรวจวัดแสงจะเปลี่ยนพลังงานแสง (Radiant energy) ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า (Electrical signal) โดยเครื่องวัดแสงที่ดีต้องมีลักษณะดังนี้

(1) มีการตอบสนองต่อแสงอย่างรวดเร็ว แม้อำนาจของแสงเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อยก็สามารถตรวจวัดได้

(2) การตอบรับแสงเป็นแบบสภาพเชิงเส้น (Linearity of response) กล่าวคือ ถ้าแสงตกกระทบบากก็สามารถวัดค่าได้มาก ถ้าแสงตกกระทบน้อยก็จะวัดค่าได้น้อย โดยมีการเปลี่ยนแปลงไปแบบเชิงเส้น

(3) ระดับของสัญญาณรบกวนต้องมีน้อย

(4) การตอบสนองต่อแสงขึ้นอยู่กับความถี่หรือความยาวคลื่นของแสง

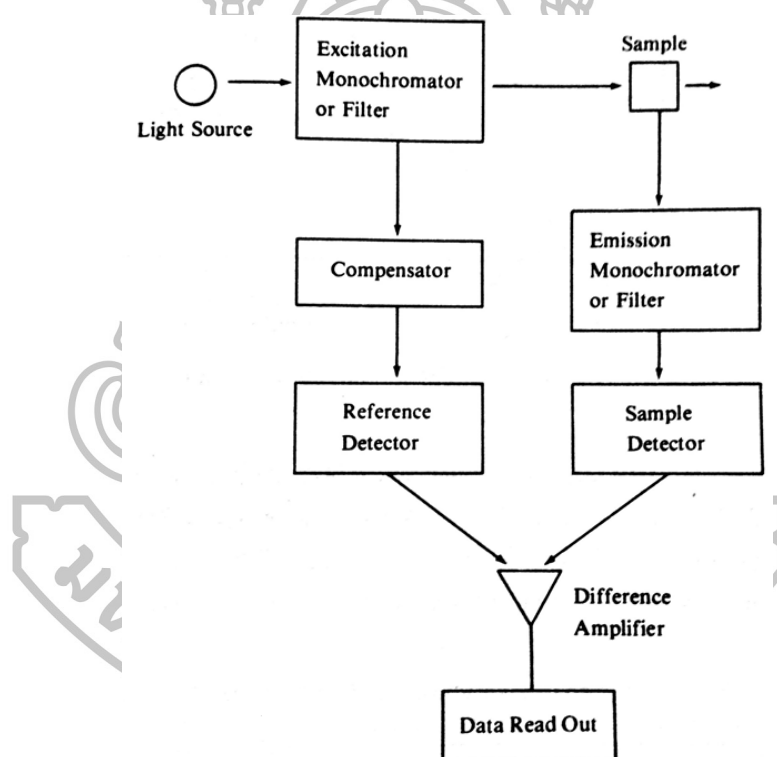
(5) เครื่องมีเสถียรภาพดี

2.6.2.1.4 เครื่องขยาย-แยกสัญญาณและประมวลผล สัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดแสงจะถูกนำไปเข้ากระบวนการทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ขยายสัญญาณให้มากขึ้น หรืออาจเปลี่ยน

สัญญาณไฟฟ้ากระแสตรงเป็นไฟฟ้ากระแสสลับ หรือจากกระแสสลับเป็นกระแสตรง และอาจมีการกรองสัญญาณที่ไม่ต้องการออกไป เป็นต้น

2.6.3 การศึกษาสมบัติการเปล่งแสงด้วยเครื่อง Fluorescence spectrophotometer (ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2544)

องค์ประกอบทั่วไปของเครื่อง Fluorescence spectrophotometer แสดงดังรูปที่ 22 โดยมี ส่วนประกอบหลักคล้ายกับเครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer แต่มีความแตกต่างในการจัดวางรูปแบบทางเรขาคณิต กล่าวคือ การจัดทิศทางของแสงที่เข้าไปยังชิ้นงานกับแสงที่คายออกมาจัดให้ทำมุม 90 องศา เพื่อหลีกเลี่ยงการวัดแสงที่ออกมาจากแหล่งจ่าย พร้อมกับการวัดแสงที่เกิดการเปล่งแสง



รูปที่ 22 องค์ประกอบของเครื่อง Fluorescence spectrophotometer

2.6.3.1 ส่วนประกอบของเครื่อง Fluorescence spectrophotometer

องค์ประกอบของเครื่องมือประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง ตัวเลือกความยาวคลื่น เซลล์บรรจุชิ้นงาน ตัววัดแสง และส่วนประมวลผลและบันทึก

2.6.3.1.1 แหล่งกำเนิดแสง เนื่องจากค่าความเข้มการฟลูออเรสเซนซ์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของแสงที่ตกกระทบ ดังนั้นการเพิ่มความเข้มของแสงจากแหล่งกำเนิดจะทำให้สัญญาณที่วัดมีค่าสูงขึ้น แถบของการดูดกลืนแสงที่ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ส่วนใหญ่มีลักษณะกว้างครอบคลุมความยาวคลื่นช่วง การให้แสงที่ความยาวคลื่นใด ๆ ซึ่งเพียงจ่ายแสงให้อยู่ในช่วงดังกล่าว ก็ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้ ดังนั้น แหล่งกำเนิดแสงสำหรับวัดการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ไม่จำเป็นต้องเป็นแหล่งกำเนิดแสงแบบต่อเนื่อง แหล่งกำเนิดแสงแบบหลอดที่ใช้กันทั่วไปมี 4 ชนิด คือ Mercury discharge, Xenon arc, Xenon mercury และ Pulsed-xenon lamp ส่วนแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ (laser) เป็นแหล่งกำเนิดแสงชนิดใหม่ที่ทำให้ความเข้มแสงสูงมาก

2.6.3.1.2 ตัวเลือกความยาวคลื่น เครื่องมือสำหรับวัดการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ต้องมีตัวเลือกความยาวคลื่น 2 ส่วน คือ ตัวเลือกความยาวคลื่นการกระตุ้น (Excitation wavelength selector) และ ตัวเลือกความยาวคลื่นการเปล่งแสง (Emission wavelength selector) หน้าที่ของตัวเลือกความยาวคลื่นการกระตุ้น คือ เลือกแสงความยาวคลื่นเดียวหรือแถบแสงที่ใช้กระตุ้นชิ้นงาน ตัวอย่าง ตัวเลือกความยาวคลื่นนี้สามารถใช้ได้ทั้งฟิลเตอร์ และเกรตติงโมโนโครเมเตอร์ แต่โมโนโครเมเตอร์จะให้ผลที่ดีกว่าฟิลเตอร์เพราะการกระตุ้นด้วยแถบแสงที่กว้างจะมีโอกาสเกิดการรบกวนมากขึ้นกว่าแถบแสงที่แคบ ในส่วนของตัวเลือกความยาวคลื่นการเปล่งแสงมีระบบคล้ายกับตัวเลือกความยาวคลื่นการกระตุ้น เนื่องจากตัวเลือกความยาวคลื่นส่วนนี้ทำหน้าที่วัดแสงที่เปล่งออกมา โดยทั่วไปวางไว้ในตำแหน่งที่ทำมุม 90 องศา กับแกนของตัวเลือกความยาวคลื่นการกระตุ้นเพื่อลดการรบกวนจากแสงที่ผ่านออกมาหลังการดูดกลืนแสง หรือแสงที่เกิดการกระเจิงจากการกระตุ้น ในกรณีของเครื่องมือที่ใช้ฟิลเตอร์นั้นแถบความกว้างของฟิลเตอร์อันแรกและฟิลเตอร์อันที่สองไม่ควรซ้อนทับกัน

2.6.3.1.3 เซลล์บรรจุน้ำขึ้นงานตัวอย่าง มักทำมาจากวัสดุประเภทซิลิกาหลอมหรือควอทซ์ สิ่งสำคัญของเซลล์สำหรับวัดการฟลูออเรสเซนซ์คือ ต้องมีคุณสมบัติให้แสงผ่านไปโดยไม่รบกวนการดูดกลืน หรือการเปล่งแสง

2.6.3.1.4 ตัววัดแสง สัญญาณจากการฟลูออเรสเซนซ์จะมีความเข้มต่ำ การขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้นจึงมีความจำเป็นในการวัด หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube) เป็นอุปกรณ์วัดแสงที่มีความไวสูงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงสีขาว หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์จึงเป็นตัววัดแสงของเครื่องมือสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ที่นิยมใช้มากที่สุด คุณสมบัติที่สำคัญของตัววัดแสง คือ มีความไวสูง และสามารถวัดได้ครอบคลุมในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการศึกษา

2.6.3.1.5 ส่วนประมวลผลและบันทึก มีลักษณะเช่นเดียวกับเครื่องมือทางมือสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ทั่วไป

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

G. Lakshminarayana และ Jianrong Qiu ได้ทำการเตรียมแก้ว $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ ที่เจือด้วย Sm^{3+} Dy^{3+} และ เซรามิก $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ ที่เจือ Pr^{3+} , Sm^{3+} และ Dy^{3+} ในปี 2009 เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนและการเปล่งแสง โดยแก้วและเซรามิกดังกล่าว มีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีขาวยาวไปจนถึงช่วงอินฟราเรดใกล้ ซึ่งกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงที่ชัดเจนออกมา โดยมีการนำสเปกตรัมการดูดกลืนแสงมาวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี J-O เพื่อศึกษาไอออนของแลนทาไนด์ที่เจือลงไปแก้ว สำหรับแก้วและเซรามิกที่เจือด้วย Pr^{3+} นั้น หากทำการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 445 นาโนเมตร ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) จะเกิดสเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร มีการเปล่งแสงที่เข้มเด่นชัดและสีแดงออกมา สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วและเซรามิกที่เจือด้วย Sm^{3+} มีการเปล่งแสงที่ 598 นาโนเมตร ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) ได้ดีที่สุดในเมื่อกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 402 นาโนเมตร ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$) สำหรับแก้วและเซรามิกที่เจือ Dy^{3+} ซึ่งกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 388 นาโนเมตร ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{F}_{7/2}$) ทำให้เกิดสเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 576 นาโนเมตร ได้ชัดเจนที่สุด

Yu-Chun Li และคณะ ได้ทำการเตรียมผงฟอสฟอรัส $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ ที่เจือด้วย Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ และ Dy) ด้วยวิธี Solid-state reaction ในปี 2007 เพื่อทำการศึกษาสมบัติการเปล่งแสง ซึ่งพบว่าผงฟอสฟอรัส $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ ที่เจือ Eu^{3+} , Sm^{3+} และ Dy^{3+} มีการเปล่งสีแดง สีส้มแดง และสีขาวยอมเหลืองตามลำดับ โดยพีคของการเปล่งแสงมีความแหลมคมและชัดเจน แสดงให้เห็นว่า $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ เป็นวัสดุไฮสตรัทที่เหมาะสมสำหรับเจือธาตุหายาก เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเลเซอร์ และใช้เป็นวัสดุสารเรืองแสง

Parvinder Kaur, Simranpreet Kaur, Gurinder Pal Singh และ D.P. Singh ได้สังเคราะห์แก้วลิเทียมอะลูมิเนียมโบรเตอ (Lithium aluminium borate glasses) ที่เจือด้วย Sm ด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Melt quench technique) ในปี 2013 เพื่อนำไปวิเคราะห์ข้อมูลรายละเอียดของสเปกตรัม แก้วที่เตรียมได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างโดยเครื่อง Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy และวัดความหนาแน่นโดยใช้หลักการของ Archimedes จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง UV-VIS-NIR พบว่า แก้วตัวอย่างดูดกลืนแสงได้มากขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm ที่เจือเข้าไปแทนที่อะลูมิเนียม (Al) โดยการดูดกลืนแสงดังกล่าว ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น $^6\text{H}_{5/2}$ ขึ้นไปยังสถานะ $^{2s+1}\text{L}_J$ นอกจากนี้พบว่า สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่าง แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะ $^4\text{G}_{5/2}$ ไปยัง $^6\text{H}_J$ จากสถานะ $^4\text{F}_{3/2}$ ไปยัง $^6\text{H}_J$ และจากสถานะ $^4\text{G}_{7/2}$ ไปยัง $^6\text{H}_{5/2}$

Gurbinder Kaur, O.P. Pandey และ K. Singh [30] ได้ทำการศึกษาผลของการเติมตัว modifier ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกลศาสตร์ และสเปกตรัมของแก้ว $AO-SiO_2-B_2O_3-La_2O_3$ (A= Mg Ca Sr และ Ba) ในปี ค.ศ.2012 ซึ่งการแทนที่ด้วยโลหะอัลคาไลน์ในแก้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น โดยเฉพาะความแข็งแรงและสมบัติทางแสง ซึ่งมีการอธิบายผลเกี่ยวกับ Non-bridging oxygens (NBOs) Optical basicity ค่าดัชนีหักเหของแสง Polarisability ความแข็งและค่าความต้านทานของการแตกหัก นอกจากนี้ ได้มีการวิเคราะห์ สถิติ Weibull และความน่าจะเป็นสะสมของความล้มเหลว Band gap ของแก้วโดยใช้สเปกตรัมในย่านยูวี ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงใน Band gap ซึ่งพบว่า Band gap จะกว้างขึ้น เมื่อมีการเติม modifier ที่หนักเข้าไป ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกตรัมของ Raman ของแก้วตัวอย่างมีความสอดคล้องกันระหว่างเทคนิค Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy และ Fourier transform nuclear magnetic resonance (FTNMR)

A.K. Singh และ คณะ ได้ศึกษาการเปล่งแสงของผลึก $Li_6Gd(BO_3)_3$ บริสุทธิ์ และที่เจือด้วย Ce ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยโมล ในปี ค.ศ.2013 สำหรับผลึกที่เจือด้วย Ce พบว่าผลึกเกิดการเปล่งแสงที่ 400 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน 5d-4f ของ Ce^{3+} ที่ใกล้อุณหภูมิห้อง สำหรับอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 200 เคลวิน พบการเปล่งแสงที่แยกออกเป็นสองความยาวคลื่น ได้แก่ 386 และ 414 นาโนเมตร นอกจากนี้พบว่า ความเข้มของการเปล่งแสงมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นสำหรับการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 345 นาโนเมตร ขณะที่ความเข้มการเปล่งแสงมีค่าคงที่หากทำการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 312 นาโนเมตร

V. Jubera และคณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของ Eu^{3+} ในสารประกอบโบเรต $Li_6Y(BO_3)_3$ และ $Li_3La_2(BO_3)_3$ และออกซีโบเรต $LiLa_2O_2BO_3$ $LiLn_6O_5(BO_3)_3$ (Ln=Y และ Gd) และ $Li_2Lu_5O_4(BO_3)_3$ ในปี ค.ศ.2003 ผลการศึกษาพบว่า ความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน f-f ในออกซีโบเรตดีกว่าในโบเรต เกิดจากสภาพแวดล้อมที่ล้อมรอบธาตุหายากในออกซีโบเรตมีความเป็น Anisotropic ที่สูงกว่าสภาพแวดล้อมในโบเรต นอกจากนี้ การที่ในออกซีโบเรตมีสถานะของการถ่ายเทพะจุที่ต่ำกว่าก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานสูงกว่าดังกล่าว ดังนั้นออกซีโบเรตที่เจือด้วย Eu^{3+} จึงเกิดการเปล่งแสงสีแดงที่เข้มกว่าและใช้เวลาในการเปล่งแสงเร็วกว่าโบเรต

K. Singh, I. Bala และ V. Kumar ได้ทำการเตรียมแก้วในระบบ $40SiO_2-20B_2O_3-30CaO-10M_2O_3$ (M = Al, Cr, Y และ La) โดยใช้เทคนิคการหลอมและทำให้เย็นตัวแบบ Splat ในปี ค.ศ.2009 เพื่อศึกษาผลกระทบของ M_2O_3 ที่มีต่อสมบัติทางชีวภาพ (Bioactivity) โครงสร้าง และสมบัติทางแสง จากการวิเคราะห์ พบว่า แก้วที่มี Y_2O_3 และ Cr_2O_3 มีการเกิดผลึก Hydroxyapatite (HA) เป็นชั้น หลังจากจุ่มใน Simulating body fluid (SBF) เป็นเวลา 25 วัน ในทางตรงกันข้ามชั้น HA ไม่สามารถฟอร์มตัวในแก้ว

Al_2O_3 และ La_2O_3 ได้ อย่างไรก็ตามในระหว่างการแช่ในสารละลาย SBF แก้วเหล่านี้ แสดงอัตราการสลายตัวที่สูงขึ้น มีความหนาแน่นต่ำลง และช่องว่างแถบแสงที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแก้วที่ไม่ได้จุ่มใน SBF รวมทั้งมีปริมาณเชิงโมลของออกซิเจนยังสูงกว่าแก้ว Y_2O_3 และ Cr_2O_3 นอกจากนี้พบว่า การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีในแก้ว มีผลต่อการสร้างการเชื่อมโยงภายในเครือข่ายแก้ว รวมทั้งมีผลต่อความทนทานและสมบัติทางชีวภาพใน SBF โดย M_2O_3 มีบทบาทสำคัญในการควบคุมความทนทานทางเคมีและสมบัติทางชีวภาพของแก้ว

C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, S. Surendra Babu และ P. Babu ได้ศึกษาสมบัติการเปล่งของ Dy^{3+} ที่มีความเข้มข้นของร้อยละ 1.00 และ 0.10 โดยโมล ในแก้วบอโรและฟลูออโรบอโรเรตที่มีองค์ประกอบของ ลิเทียม ซิงค์ และตะกั่วที่แตกต่างกัน ในปี ค.ศ.2004 ผลของสเปกตรัมการเปล่งแสงและเวลาที่ใช้เปล่งแสง เกิดจากการลดพลังงานจากสถานะ $^4\text{F}_{9/2}$ ของ Dy^{3+} ถูกศึกษาโดยการใช้เลเซอร์อาร์กอนที่มีความยาวคลื่น 457.9 นาโนเมตร ในการกระตุ้นแก้ว จากการศึกษาพบว่า เวลาที่ใช้เปล่งแสงมีแนวโน้มลดลงเมื่อองค์ประกอบทางเคมีในแก้วเปลี่ยนไปตามลำดับ $\text{LiF} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{PbO}$ ซึ่งจาก Decay curves แสดงให้เห็นถึงการลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลแบบเดียว (Single Exponential) และไม่เป็นเอกซ์โพเนนเชียล (Non-exponential) สำหรับแก้วที่มีความเข้มข้นของ Dy^{3+} เป็นร้อยละ 0.1 และ 1.0 โดยโมล ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับอันตรกิริยาแบบคู่ขั้ว-คู่ขั้ว (Dipole-dipole interaction) ในแบบจำลองของ Inokuti-Hirayama (I-H)

V. Venkatramu, P. Babu และ C.K. Jayasankar ได้ทำการศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบทางเคมีในแก้วที่มีผลต่อสมบัติการเปล่งแสงของ Eu^{3+} ในแก้วบอโรและฟลูออโรบอโรเรตที่เติมด้วย Li^+ , Zn^{2+} และ Pb^{2+} ในปี ค.ศ.2006 จากการศึกษาพบการแยกชั้นพลังงานของสถานะ $^7\text{F}_1$ เนื่องจากผลของสนามผลึก ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ และ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ตัวแปรความแรงของสนามผลึก และเวลาที่ใช้ในการเปล่งแสงของระดับชั้นพลังงาน $^5\text{D}_0$ ได้ถูกศึกษาโดยพบว่า ช่วงเวลาที่ใช้ในการเปล่งแสงของแก้วที่มี Pb เป็นองค์ประกอบ จะสั้นกว่าแก้วที่มี Zn/Li เป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้ ค่าเวลาที่ใช้ในการเปล่งแสงของชั้นพลังงาน $^5\text{D}_0$ จะเพิ่มขึ้น เมื่อแก้วบอโรเรตถูกเติมด้วยฟลูออไรด์เข้าไป โดยเพิ่มขึ้นมากกว่าแก้วที่เติมออกไซด์ และออกซิฟลูออไรด์ สำหรับ Fluorescence decay ของระดับชั้นพลังงาน $^5\text{D}_0$ นั้น พบว่า มีการลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลแบบเดียวอย่างสมบูรณ์ ทำให้สามารถระบุได้ว่าไม่มีการถ่ายเทพลังงานเกิดขึ้นระหว่าง Eu^{3+} ไอออนในแก้วเหล่านี้

R. Praveena, R. Vijaya และ C.K. Jayasankar ได้เตรียมแก้วฟลูออโรฟอสเฟตที่เจือด้วย Dy^{3+} ในระบบ $(56-x/2)P_2O_5 + 17K_2O + (15-x/2)BaO + 8Al_2O_3 + 4AlF_3 + xDy_2O_3$ โดยที่ x มีค่าเป็นร้อยละ 0.01, 0.05, 0.10, 1.00 และ 2.00 โดยโมล ด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ในปี ค.ศ.2008 แก้วถูกนำไปกระตุ้นด้วยเลเซอร์อาร์กอนที่มีความยาวคลื่น 457.9 นาโนเมตร เพื่อศึกษาสมบัติการเปล่งแสง จากนั้นทำการวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี J-O ผลของสเปกตรัมการเปล่งแสงแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ และ $15/2$) ของ Dy^{3+} ขณะที่ Fluorescence decay ของระดับชั้นพลังงาน ${}^4F_{9/2}$ ถูกศึกษาด้วยการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ สำหรับค่าเวลาที่ใช้ในการเปล่งแสงที่ได้จากการวิเคราะห์ Decay curves นั้นพบว่า ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น Dy^{3+} เนื่องจากการ Concentration quenching นอกจากนี้ พบว่า Decay curves มีรูปแบบที่ไม่เป็นเอกซ์โพเนนเชียลในแก้วที่มีการเจือ Dy^{3+} ลงไปด้วยความเข้มข้นสูง ซึ่งถูกนำไปวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองของ Inokuti-Hirayama โดยมีค่าตัวแปร $S = 6$ ผลดังกล่าวชี้ให้เห็นถึงการถ่ายเทพลังงานระหว่าง Dy^{3+} แบบคู่ชั่ว-คู่ชั่ว ซึ่งตัวแปรของการถ่ายเทพลังงานมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นของ Dy^{3+}

R.S. Gedam และ D.D. Ramteke ได้ศึกษาผลกระทบของการเพิ่ม La_2O_3 ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงในแก้วลิเทียมโบเรต แก้วที่มีองค์ประกอบทางเคมี $27.5 Li_2O - (72.5 - X) B_2O_3 - XLa_2O_3$ ถูกเตรียมด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ในปี ค.ศ.2013 แก้วตัวอย่างถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าศึกษาโดยใช้เทคนิค Impedance spectroscopy ศึกษา Scaling behavior โดยใช้กระบวนการ Dynamical และศึกษาสมบัติทางแสงจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่สภาวะอุณหภูมิห้อง ค่าแถบช่องว่างพลังงานเชิงแสงทางตรงและทางอ้อม พลังงาน Urbach และพลังงาน Fermi ได้ถูกคำนวณจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงโดยอาศัยฟังก์ชันการกระจายตัวของ Fermi-Dirac จากการศึกษา พบว่า ตัวแปรทางแสงที่วัดได้ มีความสัมพันธ์กับสมบัติทางกายภาพของแก้ว เช่น ความหนาแน่น และปริมาตรเชิงโมล และพบว่า ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงมีความสอดคล้องกัน

S. Thomas และคณะ ได้ศึกษาแก้วลิเทียมซิงค์บอเรต ($\text{LBZnFSm:Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{ZnF}_2 + \text{Sm}_2\text{O}_3$) ซึ่งมีความเข้มข้นของ Sm^{3+} ที่แตกต่างกัน แก้วถูกเตรียมด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ในปี ค.ศ.2013 เพื่อนำมาศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน ลักษณะโครงสร้างอสัณฐาน และรูปแบบการสั่นของโมเลกุล โดยใช้เทคนิค Differential scanning calorimetry การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) และการแปลงแบบฟูรีเยอร์ของสเปกตรัมรังสีในช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ตามลำดับ รวมทั้งมีการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของ Sm^{3+} จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการกระตุ้น และสเปกตรัมการเปล่งแสง ตัวแปรทางพันธะและช่องว่างแถบพลังงานของแก้วสามารถหาได้จากการวิเคราะห์สัดส่วน Nephelauxetic ของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง แก้วที่เจือ Sm_2O_3 ร้อยละ 1.00 โดยโมล ถูกนำไปวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี J-O ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเปล่งแสง เช่น ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน สัดส่วนการเปล่งแสง และเวลาที่ใช้เปล่งแสง สามารถหาได้โดยวิเคราะห์ค่าตัวแปรของ J-O ขณะที่ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงด้วยการกระตุ้น และความกว้างของแถบแสง ถูกคำนวณจากสเปกตรัมการเปล่งแสง Decay curve ของ Sm^{3+} ในแก้วลิเทียมซิงค์บอเรต มีลักษณะเป็นเอกซ์โพเนนเชียลแบบเดียวเมื่อ Sm^{3+} มีความเข้มข้นต่ำ แต่จะเปลี่ยนสภาพไปเป็นแบบไม่เป็นเอกซ์โพเนนเชียลเมื่อความเข้มข้นของ Sm^{3+} สูงขึ้นแบบจำลองของ Inokuti-Hirayama (IH) ถูกนำมาวิเคราะห์การถ่ายเทพลังงานระหว่าง Sm^{3+} ซึ่งพบว่า มีการถ่ายเทพลังงานระหว่างไอออนโดยการเกิดอันตรกิริยาแบบคู่ชั่ว-คู่ชั่ว

Raghda Saeif Eddin Said Dawaud และคณะ ได้ศึกษาผลของความเข้มข้น Dy^{3+} ในแก้วลิเทียมโซเดียมบอเรต (Lithium sodium borate) ที่มีต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสง โดยเจือ Dy^{3+} ลงไป ร้อยละ 0.30 ถึง 1.30 โดยโมล ในปี ค.ศ.2014 จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า แก้วมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน ขณะที่เทคนิคการแปลงแบบฟูรีเยอร์ของสเปกตรัมรังสีในช่วงอินฟราเรด ค่า Energy band gap ความหนาแน่น ความเข้มข้นของไอออน ปริมาตรเชิงโมล (Molar volume) รัศมีโพลาโรน (Polaron radius) และ ระยะทางระหว่างนิวเคลียส (Inter-nuclear distance) ได้ถูกการวิเคราะห์ที่สถานะ Oxidation ของ Dy มีความแตกต่างกัน สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงพีคทั้งหมด 9 พีค โดยมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 1256 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$) ผลของการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ทำให้เกิดการเปล่งแสงที่ 479 นาโนเมตรและ 587 นาโนเมตร ผลจากการศึกษาในงานวิจัยนี้บ่งชี้ว่า แก้วลิเทียมโซเดียมบอเรตที่เจือด้วย Dy^{3+} เป็นวัสดุที่น่าสนใจต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในเลเซอร์แบบของแข็ง (Solid-state laser)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้ได้กล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัย ได้แก่ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย กระบวนการเตรียมแก้ว และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

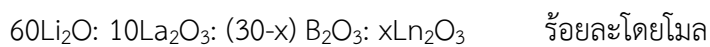
3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.1.1 เต้าไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว
- 3.1.2 เต้าไฟฟ้าสำหรับบอบแก้ว
- 3.1.3 เป้าอะลูมินาที่ทนอุณหภูมิสูง สำหรับใส่สารเคมี
- 3.1.4 แบบพิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม
- 3.1.5 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง รุ่น HR-2000 บริษัท AND
- 3.1.6 ชุดวัดความหนาแน่นของวัสดุ โดยอาศัยหลักการของ Archimedes
- 3.1.7 เครื่องอัลตราไวโอเล็ตในช่วงที่ตามองเห็นถึงช่วงอินฟราเรดใกล้ (UV-Vis-NIR spectrophotometer) รุ่น UV-3600 บริษัท Shimadzu
- 3.1.8 เครื่องวัดการเปล่งแสง (Fluorescence Spectrophotometer) รุ่น Eclipse บริษัท Cary
- 3.1.9 Lithium carbonate (Li_2CO_3) บริสุทธิ์ 99.00 % บริษัท Catalite co.,Ltd
- 3.1.10 Lanthanum oxide (La_2O_3) บริสุทธิ์ 99.95 % บริษัท Catalite co.,Ltd
- 3.1.11 Boric acid (H_3BO_3) บริสุทธิ์ 99.50 % บริษัท Ajax Finechem Pty Ltd
- 3.1.12 Dysprosium oxide (Dy_2O_3) บริสุทธิ์ 99.50 % บริษัท Catalite co.,Ltd
- 3.1.13 Samarium oxide (Sm_2O_3) บริสุทธิ์ 99.95 % บริษัท Catalite co.,Ltd
- 3.1.14 Europium oxide (Eu_2O_3) บริสุทธิ์ 99.99 % บริษัท Catalite co.,Ltd

3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

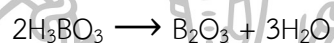
3.2.1 การออกแบบสูตรองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว

สำหรับแก้วตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Dy^{3+} , Sm^{3+} และ Eu^{3+} ที่เตรียมขึ้น มีระบบของสารประกอบทางเคมี ดังนี้



ในส่วนของ Ln_2O_3 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ Dy_2O_3 , Sm_2O_3 และ Eu_2O_3 โดยที่ x มีค่าเท่ากับร้อยละ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 โดยโมล

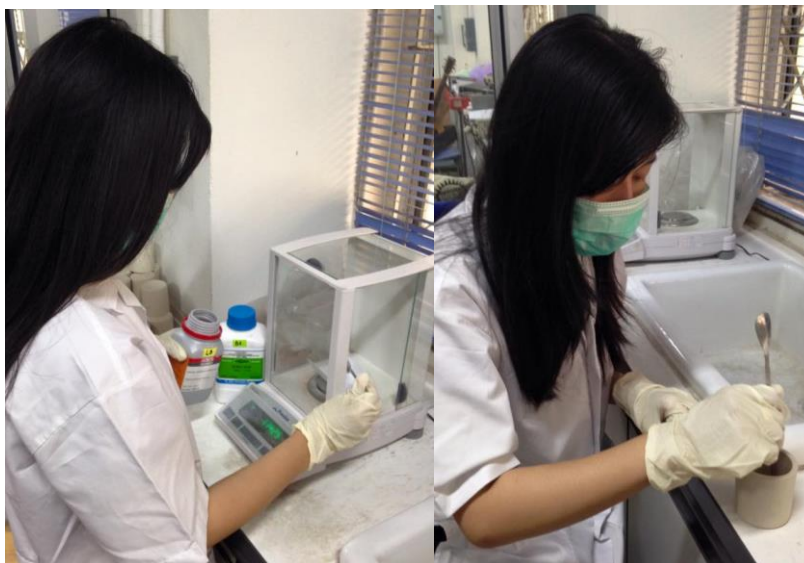
ในการเตรียมสารผู้วิจัยได้ใช้ Li_2CO_3 แทน Li_2O และใช้ H_3BO_3 แทน B_2O_3 เนื่องจากหาได้ง่ายและมีราคาที่ถูกกว่า โดยอาศัยการคำนวณตัวแปร Gravimetric และเมื่อถูกความร้อนจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ต่อไปนี้



3.2.2 การชั่งสารและการหลอมแก้ว

3.2.2.1 คำนวณสารเคมีจากสูตรที่กล่าวไปในข้างต้น โดยกำหนดให้สารเคมีทั้งหมดมีมวลรวม 15 กรัม (ขณะที่ยังไม่ได้คำนวณตัวแปร Gravimetric)

3.2.2.2 ชั่งสารเคมีต่าง ๆ ตามปริมาณที่คำนวณได้ใส่ลงในเบ้าอะลูมินา ผสมสารเคมีให้เป็นเนื้อเดียวกัน และปิดฝาด้วยแผ่นฟอยล์



รูปที่ 23 การชั่งสารและผสมสาร

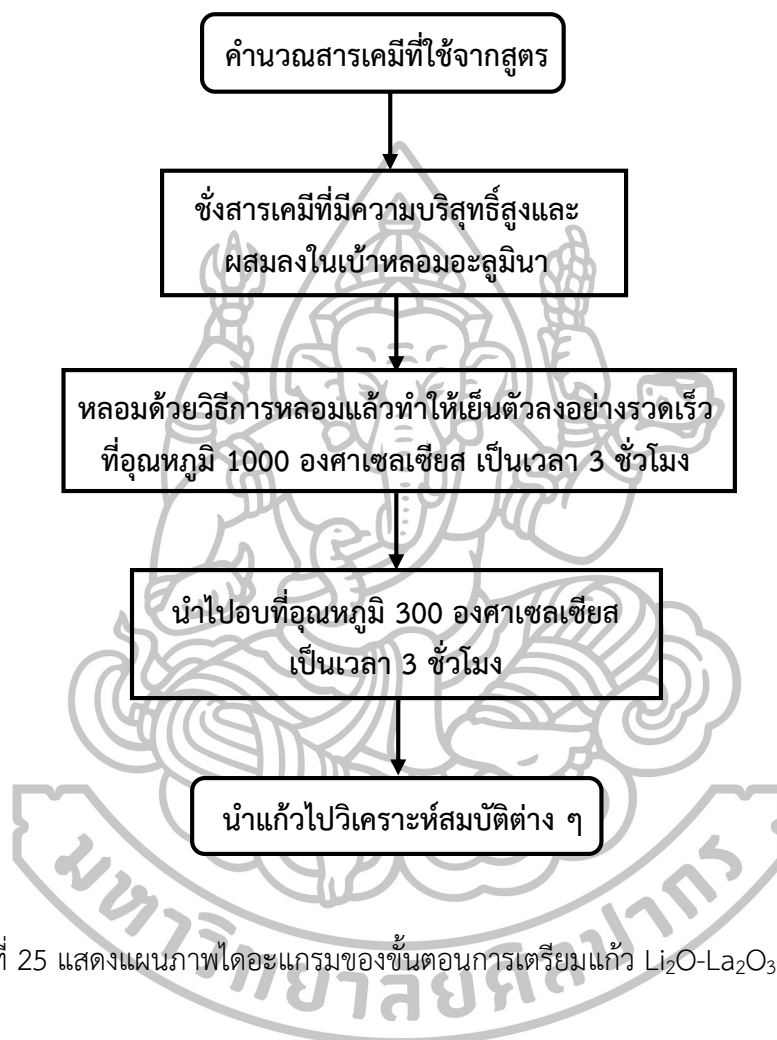
3.2.2.3 นำสารเคมีที่เตรียมได้มาหลอมด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Melt quenching technique) ในเตาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อมา นำแก้วที่หลอมได้เทลงในแม่พิมพ์สเตนเลสที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 24 การเทสารเคมีที่หลอมแล้วลงในแม่พิมพ์สเตนเลส

3.2.2.4 หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปอบในเตาไฟฟ้าทันที ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อลดความเครียดที่เกิดขึ้นในเนื้อแก้ว และทิ้งให้เย็นตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง

3.2.2.5 นำแก้วตัวอย่างที่เตรียมได้ไปตัดและขัด เพื่อให้เหมาะสมต่อการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ต่อไป



รูปที่ 25 แสดงแผนภาพไดอะแกรมของขั้นตอนการเตรียมแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

3.3 การวิเคราะห์ข้อมูลวิจัย

3.3.1 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล

การวิเคราะห์ความหนาแน่น (ρ) ของแก้วตัวอย่างที่เตรียมได้นั้น ผู้วิจัยได้ใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes principle) โดยนำชิ้นงานตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (w_a) และชั่งน้ำหนักในน้ำ (w_b) ซึ่งอาศัยชุดอุปกรณ์ในรูปที่ 26 หลังจากนั้น คำนวณหาค่าความหนาแน่นของแก้วได้จากสมการที่ (30)

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_b} \times \rho_b \quad (30)$$

- เมื่อ ρ = ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง หน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_b = ความหนาแน่นของน้ำ หน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 w_a = น้ำหนักของแก้วตัวอย่างในอากาศ หน่วยเป็นกรัม
 และ w_b = น้ำหนักของแก้วตัวอย่างในน้ำ หน่วยเป็นกรัม



รูปที่ 26 ชุดวัดความหนาแน่นของวัสดุ โดยหลักของ Archimedes 4-digit sensitive microbalance

สำหรับค่าปริมาตรเชิงโมล (V_M) นั้น สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของแก้วกับปริมาตรของโมล ดังสมการที่ (31)

$$V_M = \frac{M_T}{\rho} \quad (31)$$

เมื่อ V_M = ปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่าง หน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล

M_T = น้ำหนักโมเลกุลรวมของแก้วตัวอย่าง หน่วยเป็นกรัมต่อโมล

และ ρ = ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง หน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

3.3.2 การดูดกลืนแสง

สำหรับการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างนั้น ได้มีการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) แสงที่ตามองเห็น (Visible light) และช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near Infrared) โดยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer รุ่น UV-3600 บริษัท Shimadzu ที่สามารถใช้งานได้กว้างในช่วงความยาวคลื่น 185 – 3300 นาโนเมตร เป็นลำแสงคู่ (Double beam) ที่มีระบบ Optical แบบพิเศษโดยใช้ Double blazed grating และ Double monochromator ทำให้มีค่าการรบกวนแสง (Stray light) ต่ำ โดยสามารถควบคุมระบบการทำงานของตัวเครื่องด้วยคอมพิวเตอร์



รูปที่ 27 เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer รุ่น UV-3600 บริษัท Shimadzu

3.3.3 การเปล่งแสงของแก้ว

ในส่วนของการวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสง ผู้วิจัยได้ศึกษาสเปกตรัมของการเปล่งแสงและสเปกตรัมของการกระตุ้น โดยใช้เครื่อง Fluorescence spectrophotometer รุ่น Eclipse บริษัท Cary โดยมีหลอดซินอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง หลังจากนั้น ได้มีการนำสเปกตรัมการเปล่งแสงไปวิเคราะห์สีของแสงที่เปล่งออกมาโดยใช้มาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity



รูปที่ 28 เครื่อง Fluorescence spectrophotometer รุ่น Eclipse บริษัท Cary



บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

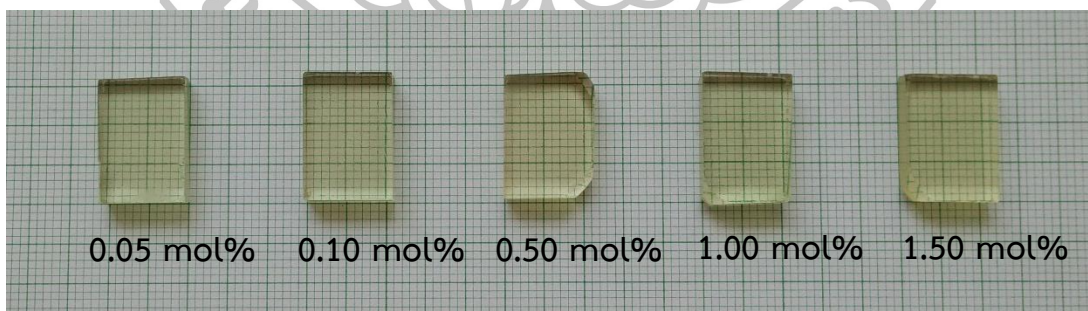
บทนี้จะกล่าวถึงผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy_2O_3 , Sm_2O_3 และ Eu_2O_3 ซึ่งประกอบไปด้วยผลการวัดและการวิเคราะห์องค์ประกอบต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล
- การดูดกลืนแสง
- การเปล่งแสง
- สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931
- การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O
- Life time

4.1 สมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Dy_2O_3

4.1.1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้

จากการเตรียมแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่ถูกเจือด้วย Dy_2O_3 (LiLaB:Dy^{3+}) เข้มข้นร้อยละ 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 โดยโมล พบว่า แก้วตัวอย่างที่เตรียมได้มีความโปร่งแสงและมีสีเหลืองอ่อน โดยจะสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 29



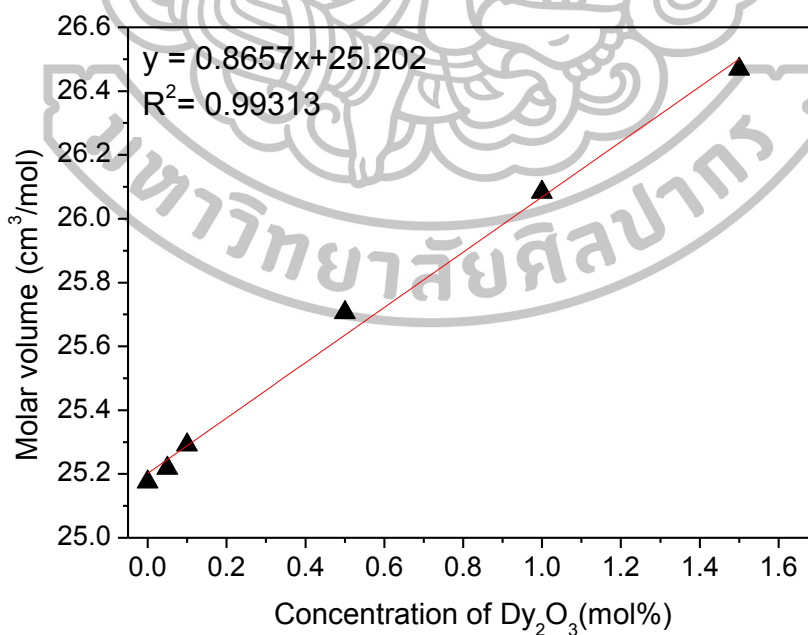
รูปที่ 29 แก้ว LiLaB:Dy^{3+} ที่เตรียมได้

4.1.2 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล

ผลการศึกษาความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่างแสดงดังตารางที่ 5 และรูปที่ 30 โดยพบว่า ความหนาแน่นของแก้วจะมีค่าที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่เจือลงไป ในแก้ว ขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่เจือลงไป ในแก้ว เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Dy^{3+} ได้เข้าไปทำลายออกซิเจนที่เป็นสะพานที่เชื่อมต่อประจุ ทำให้เกิด non-bridging oxygen (NBOs) ขึ้นเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างแก้ว และการขยายตัวของ ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว ตามลำดับ

ตารางที่ 5 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว $LiLaB:Dy^{3+}$

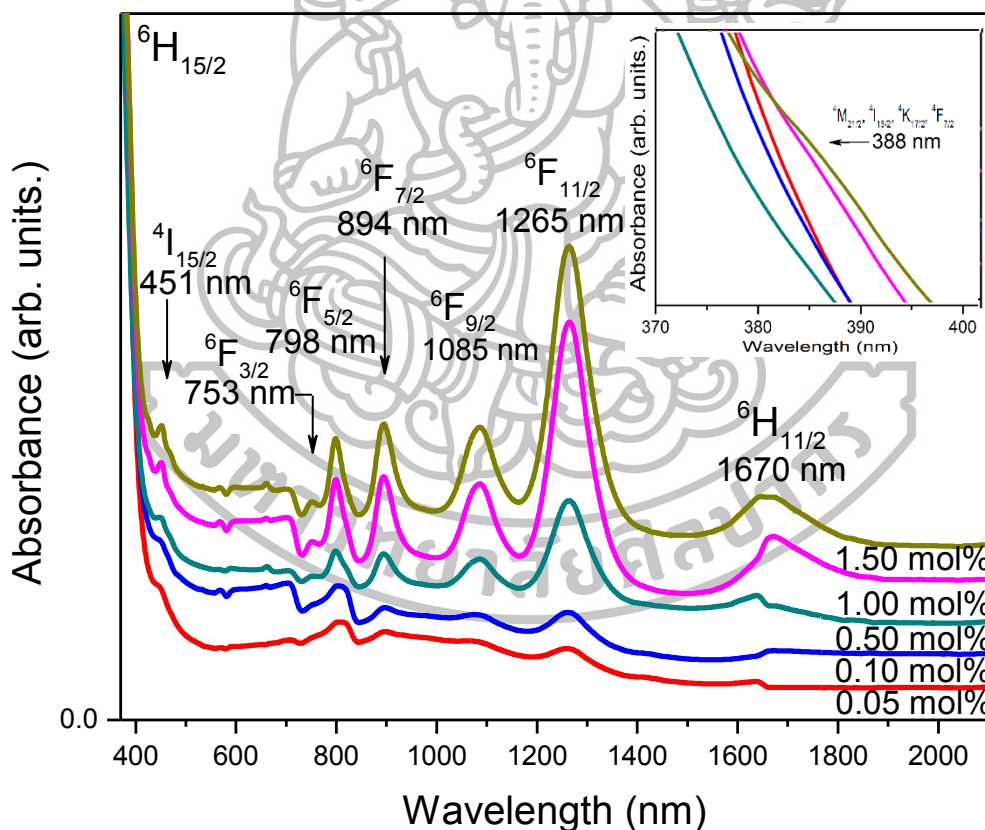
ความเข้มข้นของ Dy_2O_3 (ร้อยละโดยโมล)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	ปริมาตรเชิงโมล (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล)
0.00	2.8359	25.1753
0.05	2.8371	25.2185
0.10	2.8350	25.2908
0.50	2.8364	25.7057
1.00	2.8536	26.0829
1.50	2.8693	26.4686



รูปที่ 30 ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว $LiLaB:Dy^{3+}$

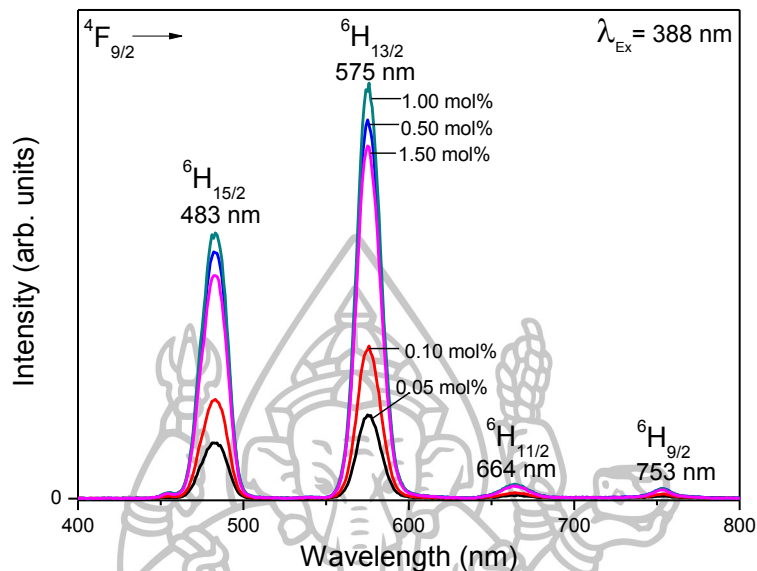
4.1.3 การดูดกลืนแสง

ผลจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Dy³⁺ ดังที่แสดงในรูปที่ 31 พบว่า แก้วตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงตั้งแต่ความยาวคลื่นในช่วงแสงสีขาวไปจนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด ซึ่งประกอบไปด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 388 (ภาพขยาย) 451, 753, 799, 894, 1085, 1265 และ 1670 นาโนเมตร โดยแสงความยาวคลื่น 388 นาโนเมตร ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุด การดูดกลืนแสงดังกล่าว ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Dy³⁺ จากสถานะพื้น ⁶H_{15/2} ขึ้นไปยังสถานะที่สูงกว่า ได้แก่ ⁴M_{21/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴K_{17/2}, ⁴F_{7/2} (388 นาโนเมตร), ⁴I_{15/2} (451 นาโนเมตร), ⁶F_{3/2} (753 นาโนเมตร), ⁶F_{5/2} (799 นาโนเมตร), ⁶F_{7/2} (894 นาโนเมตร), ⁶F_{9/2} (1085 นาโนเมตร), ⁶F_{11/2} (1265 นาโนเมตร) และ ⁶H_{11/2} (1670 นาโนเมตร) ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่า แก้วสามารถดูดกลืนแสงเหล่านี้ได้มากขึ้น เมื่อปริมาณของ Dy₂O₃ ที่เจือลงไปแก้วเพิ่มสูงขึ้น

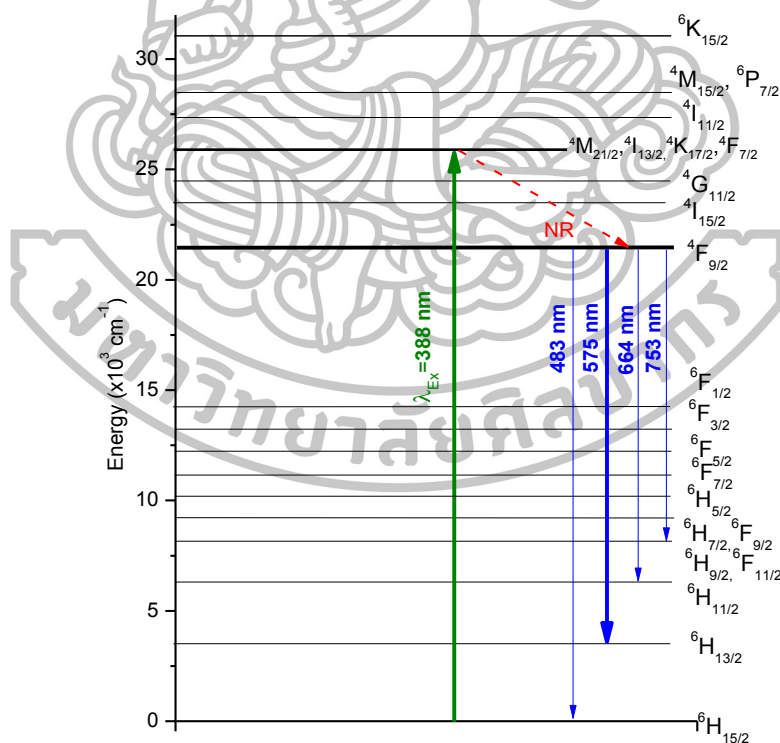


รูปที่ 31 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Dy³⁺

4.1.4 สมบัติการเปล่งแสง

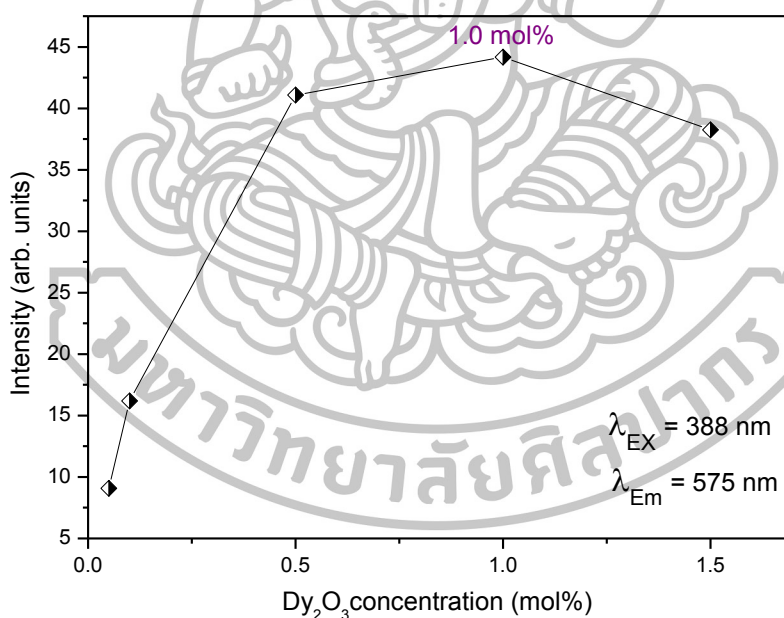


รูปที่ 32 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว LiLaB:Dy³⁺



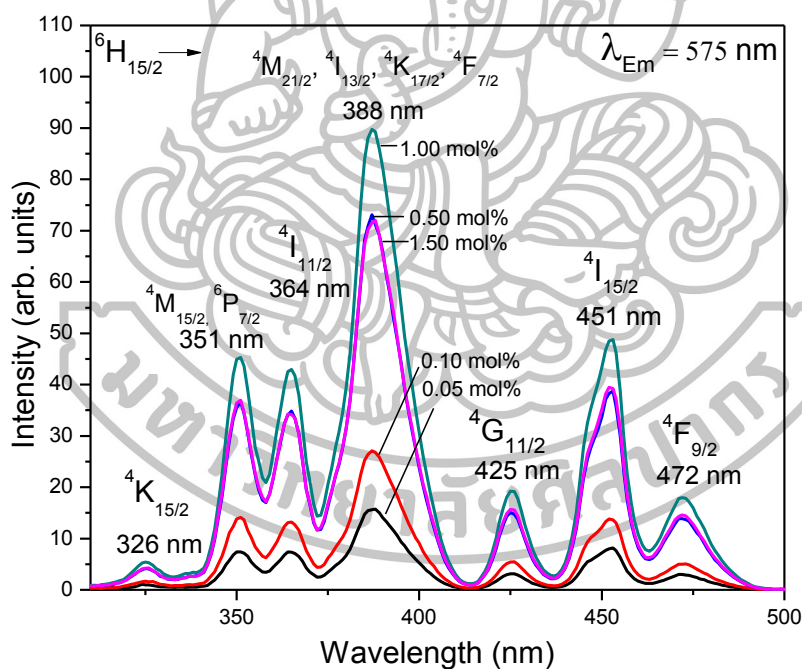
รูปที่ 33 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Dy³⁺ ในแก้ว LiLaB:Dy³⁺ ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ ซึ่งพบว่า แก้ว LiLaB:Dy³⁺ ดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 388 นาโนเมตรได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงนำแสงความยาวคลื่นดังกล่าวไปศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสง ดังแสดงผลในรูปที่ 32 ทำให้ทราบได้ว่า แก้วตัวอย่างมีการเปล่งแสงออกมา 4 ความยาวคลื่นประกอบไปด้วย 483, 575, 664 และ 753 นาโนเมตร โดยแสงที่ถูกเปล่งออกมาแล้วมีความเข้มสูงที่สุดคือ แสงที่ความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร การกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 388 นาโนเมตร ทำให้ Dy³⁺ เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{21/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4K_{17/2}, {}^4F_{7/2}$ หลังจากนั้น จะเกิดการลดระดับชั้นพลังงานแบบ Non-radiative relaxation ลงมายังสถานะ ${}^4F_{9/2}$ ต่อมาจึงเกิดการเปล่งแสงโดยการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (483 นาโนเมตร), ${}^6H_{13/2}$ (575 นาโนเมตร), ${}^6H_{11/2}$ (664 นาโนเมตร) และ ${}^6H_{9/2}$ (753 นาโนเมตร) ตามลำดับ ดังรูปที่ 33 นอกจากนี้ พบว่า แก้วมีการเปล่งแสงด้วยความเข้มมากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Dy₂O₃ ลงไปในแก้ว จนกระทั่งความเข้มขึ้นร้อยละ 1 โดยโมล หลังจากนั้น ความเข้มแสงที่เปล่งออกมาจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 34 ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์ Concentration quenching effect ดังนั้นความเข้มขึ้นที่เหมาะสมที่สุดต่อการเจือ Dy³⁺ ลงไปในแก้ว LiLaB คือ ร้อยละ 1 โดยโมล

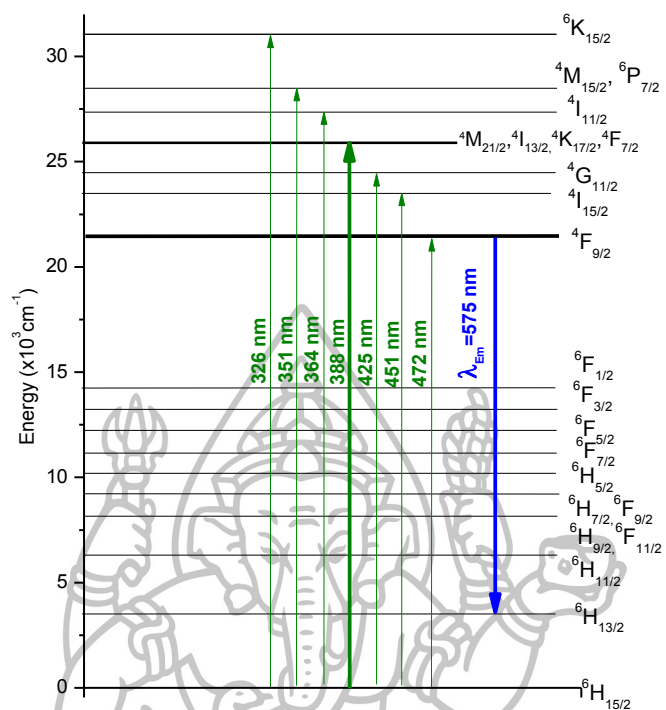


รูปที่ 34 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Dy₂O₃

จากการที่แก้ว LiLaB:Dy³⁺ เปล่งแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร ออกมาโดยมีความเข้มมากที่สุด ผู้วิจัยจึงศึกษาต่อเกี่ยวกับแสงที่ใช้ในการกระตุ้นแก้ว แล้วทำให้แก้วเปล่งแสง 575 นาโนเมตร ออกมาได้ ด้วยการวัดสเปกตรัมการกระตุ้นซึ่งแสดงผลอยู่ในรูปที่ 35 จากการวิเคราะห์พบว่า มีแสงทั้งหมด 7 ความยาวคลื่น ที่สามารถกระตุ้นแก้วแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง 575 นาโนเมตรได้ ได้แก่ แสงความยาวคลื่น 326, 351, 364, 388, 451 และ 472 นาโนเมตร โดยแสงความคลื่น 388 นาโนเมตร ทำให้เกิดการเปล่งแสง 575 นาโนเมตรออกมาได้เข้มที่สุด เมื่อแสงทั้ง 7 ความยาวคลื่นนี้ เข้าไปกระตุ้นแก้ว จะทำให้ Dy³⁺ เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{15/2}$ (326 นาโนเมตร), ${}^4M_{15/2}{}^6P_{7/2}$ (351 นาโนเมตร), ${}^4I_{11/2}$ (364 นาโนเมตร), ${}^4M_{21/2}{}^4I_{13/2}{}^4K_{17/2}{}^4F_{7/2}$ (388 นาโนเมตร), ${}^4G_{11/2}$ (425 นาโนเมตร), ${}^4I_{15/2}$ (451 นาโนเมตร) และ ${}^4F_{9/2}$ (472 นาโนเมตร) ตามลำดับ หลังจากนั้น สถานะทั้งหมด (ยกเว้น การกระตุ้นด้วยแสง 472 นาโนเมตร) จะเกิดการลดระดับชั้นพลังงานลงมายังสถานะ ${}^4F_{9/2}$ โดย NR ต่อมา จะเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ พร้อมกับการเปล่งแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตรออกมา ดังแสดงในรูปที่ 36 ขณะที่แผนภาพการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานโดยรวมของ Dy³⁺ ในงานวิจัยนี้ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 37

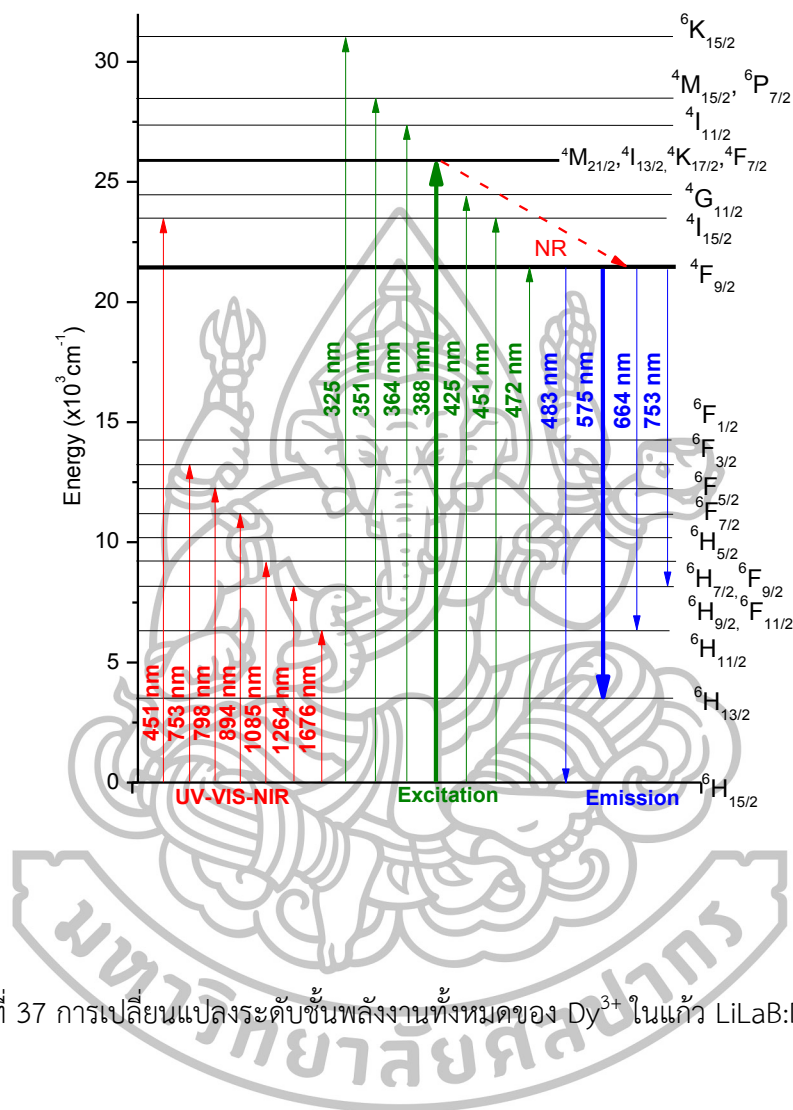


รูปที่ 35 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้ว LiLaB:Dy³⁺



รูปที่ 36 การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Dy^{3+} ในแก้ว $LiLaB:Dy^{3+}$ ตามสเปกตรัมการกระตุ้น





รูปที่ 37 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Dy³⁺ ในแก้ว LiLaB:Dy³⁺

4.1.6 การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O

ตารางที่ 6 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) และที่คำนวณได้ (f_{cal}) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง ในแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Dy_2O_3 ร้อยละ 1.0 โดยโมล

สถานะ ${}^6H_{15/2} \rightarrow$	พลังงาน (ต่อเซนติเมตร)	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
${}^4I_{15/2}$	22222	450	0.69	0.54
${}^6F_{3/2}$	13245	755	0.86	0.27
${}^6F_{5/2}$	12500	800	2.28	1.45
${}^6F_{7/2}$	11161	896	3.94	3.58
${}^6F_{9/2}$	9208	1086	5.23	5.35
${}^6F_{11/2}$	7905	1265	6.64	6.59
${}^6H_{11/2}$	5977	1673	1.20	1.58

ตารางที่ 7 ค่าตัวแปร J-O (Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6) ของแก้ว LiLaB:Dy³⁺ ในงานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับค่าตัวแปร J-O ของแก้วที่มีการเจือด้วย Dy³⁺ ในงานวิจัยก่อนหน้า

ระบบแก้ว	$\Omega_2 \times 10^{-20}$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$
	ตารางเซนติเมตร		
LiLaB:Dy ³⁺	3.00	6.00	3.44
ZBLALi:Dy ³⁺ (V.M. Orera, et al., 1988)	2.70	1.80	2.00
Na ₂ O-P ₂ O ₅ :Dy ³⁺ (J Hormadaly และ R Reisfeld, 1979)	1.46	1.16	1.97
LiNbO ₃ :Dy ³⁺ (G. Dominiak-Dzik, et al., 2004)	5.42	1.14	2.51
LiTFP:Dy ³⁺ (M. Jayasimhadri, et al., 2006)	7.05	2.20	0.97
Aquo-ion (W.T. Carnall, 1979)	1.50	3.44	3.46

จากการที่แก้ว LiLaB:Dy³⁺ แสดงการเปล่งแสงที่มีความเข้มมากที่สุดออกมา เมื่อเจือ Dy₂O₃ ลงไปร้อยละ 1.00 โดยโมล ผู้วิจัยจึงนำแก้วดังกล่าวไปวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงด้วยทฤษฎี J-O ซึ่งเริ่มจากการนำพื้นที่ใต้พีคสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและค่าดัชนีหักเหแสง (วัดโดยใช้เครื่อง Abbe refractrometer) ของแก้วดังกล่าว มาใช้ในการหาค่า f_{exp} จากสมการที่ (13) และต่อมามีค่า f_{exp} ได้ถูกนำไปใช้ในการหาค่า Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6 ด้วยวิธีการ least square fitting กับสมการ (12) โดยทำให้ค่า f_{exp} และค่า f_{cal} มีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ค่า f_{exp} และค่า f_{cal} ที่หาได้ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 6 เมื่อพิจารณาค่าความแรงของการสั่นทั้งสอง พบว่า การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1265 นาโนเมตร มีค่า f_{exp} และค่า f_{cal} สูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 6.64×10^{-6} และ 6.59×10^{-6} ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ นั้น มีความแรงในการเกิดขึ้นมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานอื่น (การดูดกลืนแสงความยาวคลื่นอื่น) ขณะที่ค่า Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6 ของแก้ว LiLaB:Dy³⁺ ในงานวิจัยนี้ และของแก้วชนิดอื่น ที่มีการเจือด้วย Dy³⁺ จากงานวิจัยก่อนหน้า ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 7 ซึ่งพบว่า ค่า Ω_2 ในแก้ว LiLaB:Dy³⁺ มีค่าเท่ากับ 3.00×10^{-20} ตารางเซนติเมตร ซึ่งมากกว่าค่าของแก้ว ZBLALi:Dy³⁺ และ Na₂O-P₂O₃:Dy³⁺ แต่น้อยกว่าค่าของแก้ว LiNbO₃:Dy³⁺ และ LiTFP:Dy³⁺ จึงกล่าวได้ว่า ลิแกนด์ที่ล้อมรอบ Dy³⁺ ในแก้ว LiLaB มีความไม่สมมาตรมากกว่าในแก้ว ZBLALi และ Na₂O-P₂O₃ แต่น้อยกว่าในแก้ว LiNbO₃ และ LiTFP อีกทั้ง พันธะระหว่าง Dy³⁺ กับลิแกนด์ ในแก้ว LiLaB นั้น มีความเป็นโคเวเลนต์สูงกว่าพันธะระหว่าง Dy³⁺ กับลิแกนด์ ในแก้ว ZBLALi และ Na₂O-P₂O₃ แต่น้อยกว่าในแก้ว LiNbO₃ และ LiTFP ขณะที่ค่า Ω_4 และ Ω_6 ของแก้ว LiLaB:Dy³⁺ เท่ากับ 6.00×10^{-20} และ 3.44×10^{-20} ตารางเซนติเมตร ซึ่งโดยเฉลี่ยแล้วมีค่าสูงกว่า เมื่อเปรียบกับแก้วโฮสต์ชนิดอื่น ทำให้สามารถกล่าวได้ว่า แก้ว LiLaB:Dy³⁺ มีระดับความหนืดและความแข็งในเนื้อแก้วที่สูงกว่าแก้ว ZBLALi:Dy³⁺ Na₂O-P₂O₃:Dy³⁺ LiNbO₃:Dy³⁺ และ LiTFP:Dy³⁺

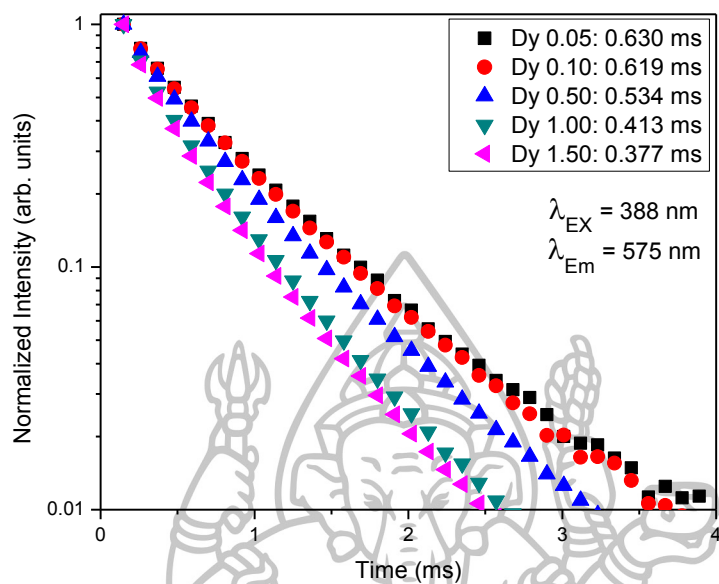
ตารางที่ 8 ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (A) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ($\sigma(\lambda_p)$) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (β_R) ของแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Dy₂O₃ ร้อยละ 1.00 โดยโมล

ระดับชั้นพลังงาน ${}^6F_{9/2} \rightarrow$	λ_p (นาโนเมตร)	A (ต่อวินาที)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-22}$ (ตารางเซนติเมตร)	β_R	
				Exp	Cal
${}^6H_{15/2}$	483	339.20	5.39	0.39	0.27
${}^6H_{13/2}$	575	649.98	21.93	0.58	0.52
${}^6H_{11/2}$	664	60.87	4.40	0.02	0.05
${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	754	23.16	5.12	0.01	0.02

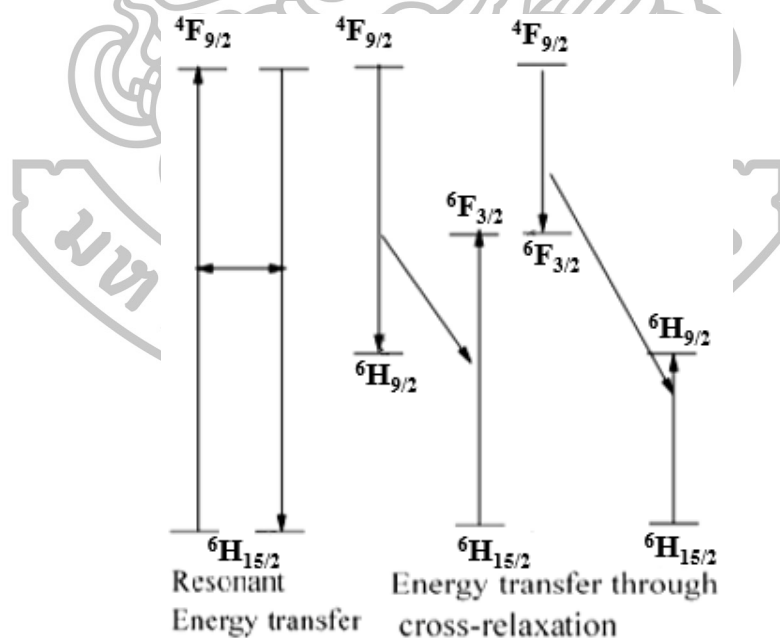
ค่าตัวแปร Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6 ค่าดัชนีหักเหแสง และพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมการเปล่งแสง ถูกนำไปใช้ในการคำนวณหาค่า A โดยอาศัยทฤษฎี J-O จากสมการที่ (14) – (17) หลังจากนั้นนำค่า A ไปใช้ในการหาค่า $\sigma(\lambda_p)$ โดยอาศัยความสัมพันธ์ในสมการที่ (21) นอกจากนี้ค่า A ที่ได้ยังถูกนำไปใช้ในการหาค่า A_T โดยใช้สมการ (18) และนำค่า A และ A_T ไปหาค่า β_R ที่ได้จากการคำนวณ (β_{R_Cal}) จากสมการที่ (20) ขณะที่ค่า β_R ที่ได้จากการทดลอง (β_{R_Exp}) นั้นหาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่นกับพื้นที่ใต้พีคการเปล่งแสงทั้งหมด ค่าตัวแปรต่างๆ ที่หาได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 8 จากการพิจารณาข้อมูลในตารางดังกล่าว ทำให้ทราบได้ว่า การเปล่งแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร มีค่า A ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ที่สูงที่สุดเท่ากับ 649.98 ต่อวินาที รวมทั้งมีค่า $\sigma(\lambda_p)$ ของการเปล่งแสงความยาวคลื่นดังกล่าว เท่ากับ 21.93×10^{-22} ตารางเซนติเมตร การที่ σ มีค่าสูงแสดงให้เห็นว่า แก้วดังกล่าวสามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงเลเซอร์ได้โดยใช้พลังงานต่ำ และให้กำเนิดแสงเลเซอร์กลับออกมาได้ในปริมาณมาก รวมทั้งเมื่อพิจารณาค่า β_R ที่มีค่าเกิน 0.50 ทำให้ทราบได้ว่า แก้ว LiLaB:Dy³⁺ จะให้กำเนิดแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร ที่มีกำลังสูงออกมา ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่า แก้ว LiLaB ที่เจือด้วย Dy₂O₃ ร้อยละ 1.00 โดยโมล เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูง เหมาะต่อการนำไปใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็งที่เปล่งแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร

4.1.7 life time

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร ที่เปล่งออกมาจากแก้ว LiLaB ที่เจือด้วย Dy³⁺ ถูกแสดงไว้ในกราฟดังรูปที่ 39 ซึ่งจากการ fit กราฟดังกล่าวด้วยฟังก์ชันการลดลงแบบเอกโพเนนเชียล ทำให้ได้ ค่า Life time ของแก้วที่เจือด้วย Dy₂O₃ ร้อยละ 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 โดยโมล มีค่าเท่ากับ 0.630, 0.619, 0.534, 0.413 และ 0.377 มิลลิวินาที ตามลำดับ ซึ่งค่า Life time ของแก้ว LiLaB:Dy³⁺ มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ Dy₂O₃ ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาเส้นกราฟดังกล่าว พบว่า มีการลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลแบบไม่เชิงเดียว (non-single exponential) การลดลงของ Life time ตามความเข้มข้น และพฤติกรรมของกราฟเอกซ์โพเนนเชียลแบบไม่เชิงเดียวที่เกิดขึ้น แสดงให้เห็นถึง การเกิดปรากฏการณ์การถ่ายโอนพลังงาน (Energy transfer) ระหว่าง Dy³⁺ ภายในแก้วดังแสดงในรูปที่ 40 การที่ Dy³⁺ มีปริมาณอยู่ในแก้วมากขึ้นจะทำให้ระยะห่างระหว่าง Dy³⁺ สั้นลง จนสามารถทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันที่เรียกว่า การถ่ายโอนพลังงานแบบ Resonant และการถ่ายโอนพลังงานแบบ Cross relaxation ได้ (N. Vijaya, K. Upendra Kumar and C.K. Jayasankar, 2013), (Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, 2013) การถ่ายโอนพลังงานระหว่าง Dy³⁺ เหล่านี้ จะเหนี่ยวนำให้ Dy³⁺ ลงจากสถานะที่ถูกกระตุ้น ${}^4F_{9/2}$ ได้ไวขึ้น จึงทำให้ Life time มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ Dy₂O₃ ที่เพิ่มขึ้น ดังกล่าว



รูปที่ 39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร ของแก้ว LiLaB:Dy³⁺



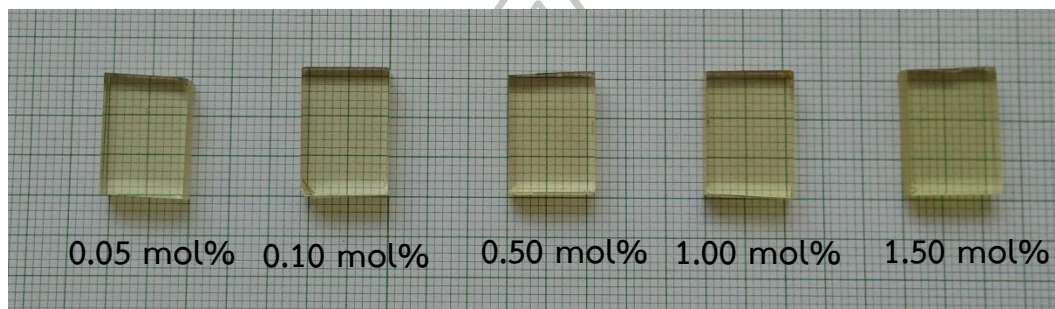
รูปที่ 40 การถ่ายโอนพลังงานแบบ Resonant และการถ่ายโอนพลังงานแบบ Cross relaxation ระหว่าง Dy³⁺ ภายในแก้ว

(Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, 2013)

4.2 แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Sm_2O_3

4.2.1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้

รูปที่ 41 แสดงแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Sm_2O_3 (LiLaB:Sm^{3+}) ที่เตรียมได้ โดยมีความเข้มข้นของ Sm_2O_3 เท่ากับร้อยละ 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 โดยโมล ซึ่งพบว่า แก้วตัวอย่างมีความโปร่งแสงและมีสีเหลืองอ่อน โดยสีของแก้วจะเข้มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น



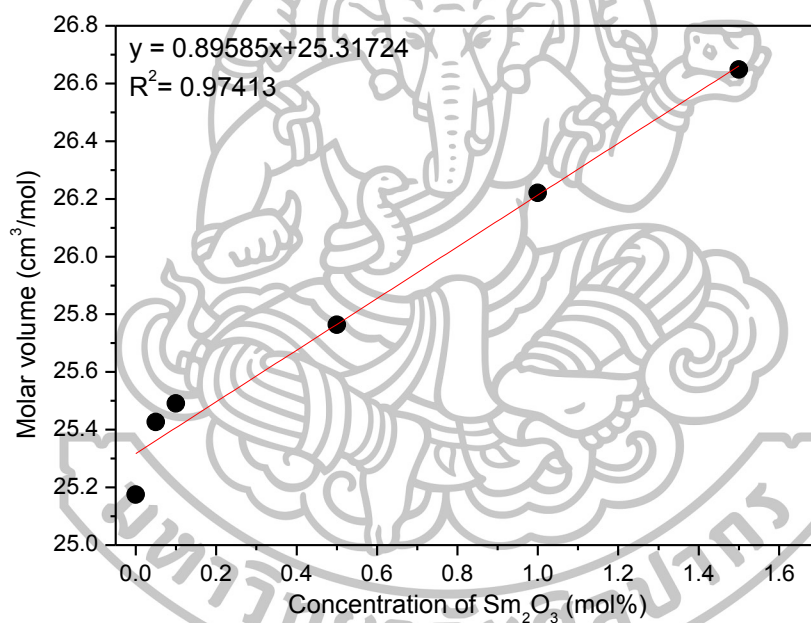
รูปที่ 41 แก้ว LiLaB:Sm^{3+} ที่เตรียมได้

4.2.2 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล

จากผลการศึกษาความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Sm^{3+} ที่แสดงดังตารางที่ 9 พบว่า ไม่สามารถบอกความสัมพันธ์ที่แน่นอนระหว่าง ความหนาแน่นของแก้วกับความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ได้ ขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่าง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ Sm_2O_3 ในแก้ว ดังแสดงผลในกราฟในรูปที่ 42 การเปลี่ยนแปลงดังกล่าว สามารถอธิบายได้ว่า Sm^{3+} ที่ถูกเจือเข้าไปในแก้ว LiLaB ได้ประพฤติตัวเป็น Glass modifier ซึ่งเข้าไปทำลายออกซิเจนที่เป็นสะพานที่เชื่อมต่อระหว่างประจุ ทำให้เกิด NBOs เพิ่มขึ้นในโครงข่ายแก้วเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดช่องว่างในโครงข่ายแก้ว และทำให้ปริมาตรเชิงโมลของแก้วเกิดการขยายตัวตามการเพิ่มขึ้นของ Sm_2O_3 ที่เจือลงไป

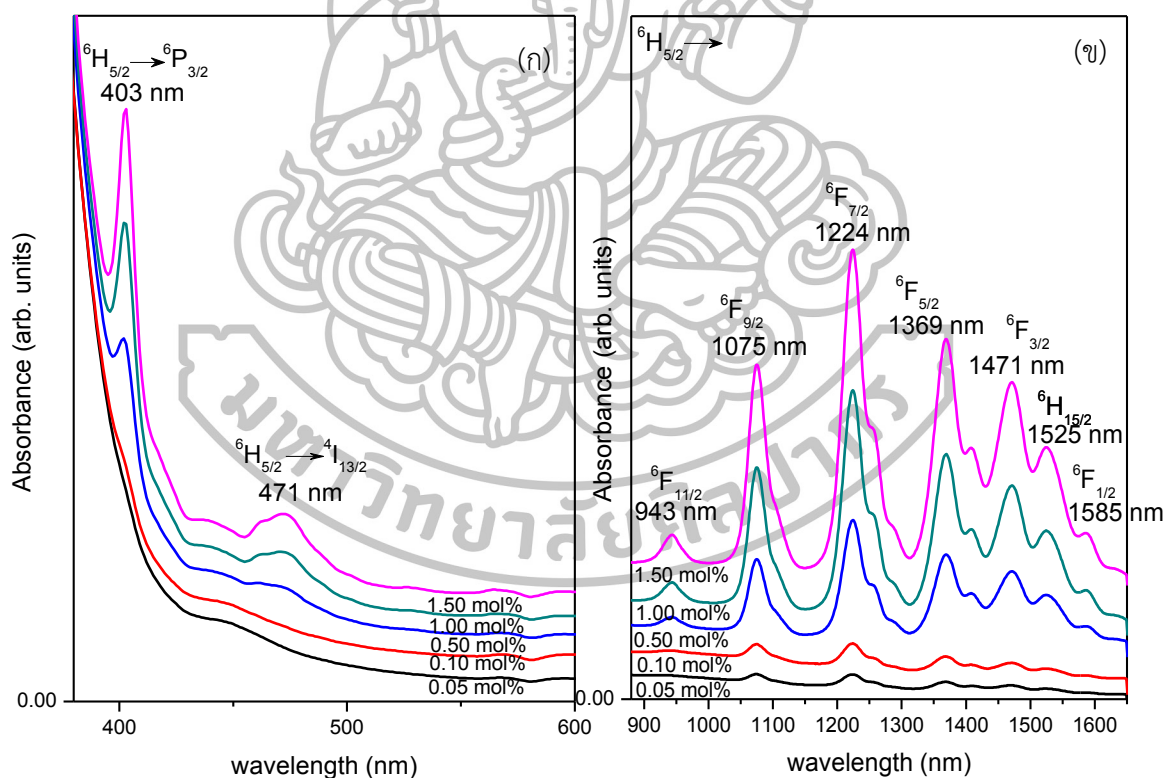
ตารางที่ 9 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Sm³⁺

ความเข้มข้นของ Sm ₂ O ₃ (ร้อยละโดยโมล)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	ปริมาตรเชิงโมล (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล)
0.00	2.8359	25.1753
0.05	2.8134	25.4262
0.10	2.8118	25.4909
0.50	2.8254	25.7635
1.00	2.8293	26.2206
1.50	2.8362	26.6488

รูปที่ 42 ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Sm³⁺

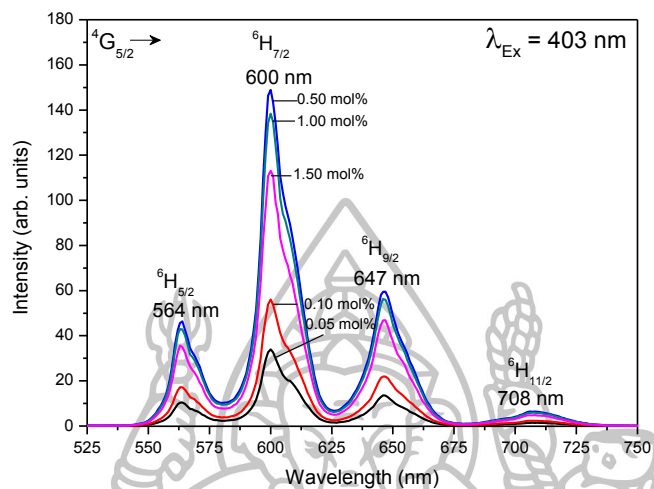
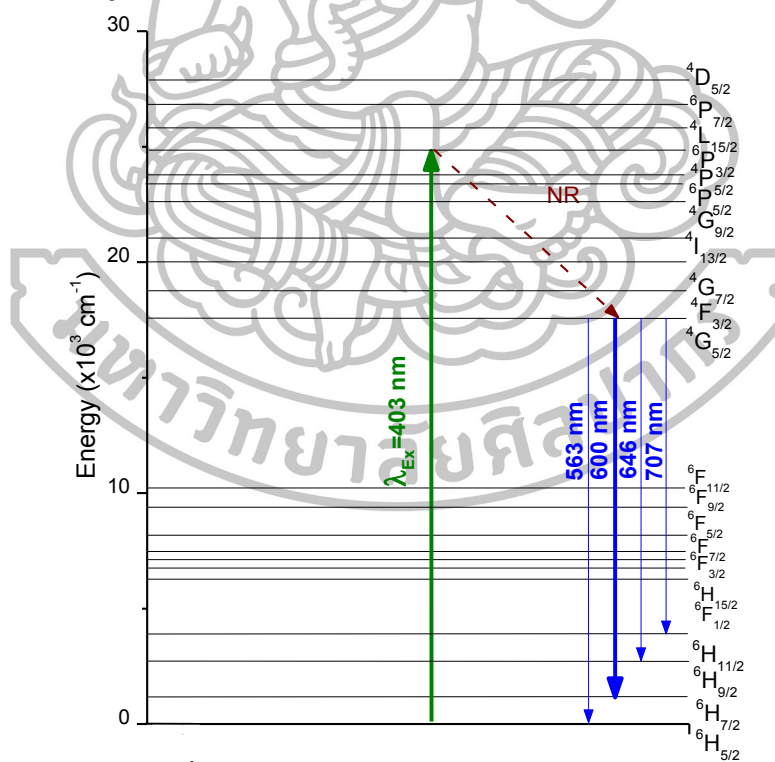
4.2.3 การดูดกลืนแสง

สำหรับการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Sm³⁺ ด้วยการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสง พบว่า แก้วมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงสีขาวยุค ไปจนถึงช่วงอินฟราเรดใกล้ ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 43 (ก) และ (ข) โดยแก้วตัวอย่างดังกล่าวดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 403, 471, 943, 1075, 1224, 1369, 1471, 1525 และ 1585 นาโนเมตร ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Sm³⁺ จากสถานะพื้น ⁶H_{5/2} ขึ้นไปยังสถานะ ⁶P_{3/2}, ⁴I_{13/2}, ⁶F_{11/2}, ⁶F_{9/2}, ⁶F_{7/2}, ⁶F_{5/2}, ⁶F_{3/2}, ⁶H_{15/2} และ ⁶F_{1/2} ตามลำดับ โดยแก้วมีการดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตรได้ดีที่สุด นอกจากนี้พบว่า เมื่อเจือ Sm₂O₃ ลงไปในแก้วในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้แก้วตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงความยาวคลื่นต่าง ๆ เหล่านี้ได้ดีขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงมีความแหลมคมเพิ่มมากขึ้น ตามความเข้มข้นของ Sm₂O₃ ในแก้ว

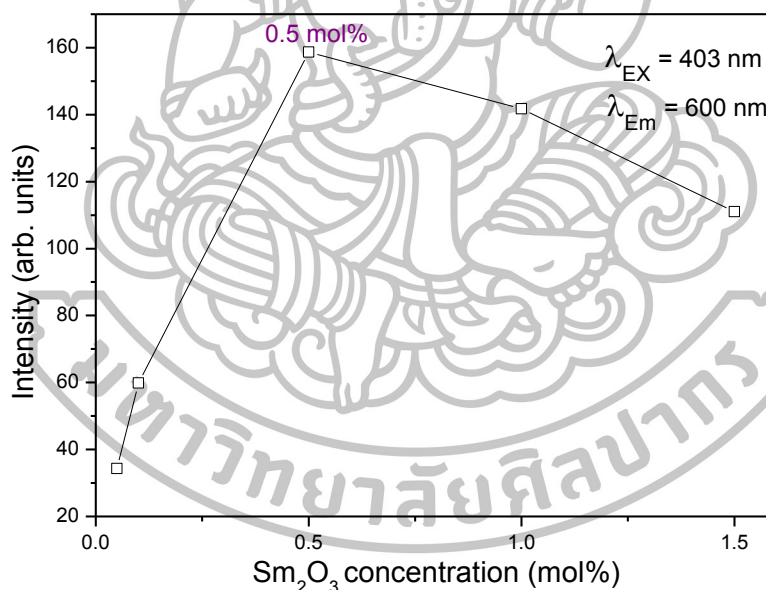


รูปที่ 43 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Sm³⁺
(ก) ในช่วงความยาวคลื่นแสงสีขาวยุค (ข) ในช่วงความยาวคลื่นอินฟราเรดใกล้

4.2.4 สมบัติการเปล่งแสง

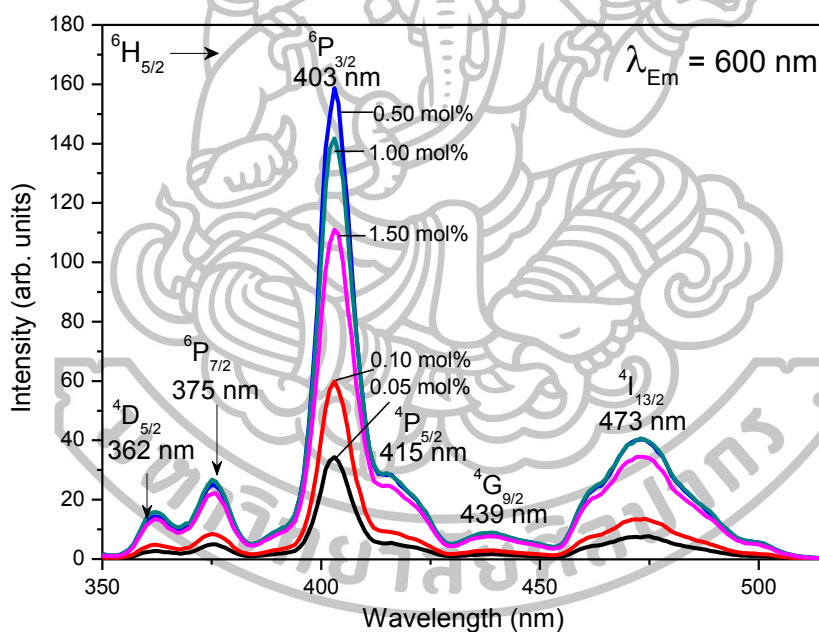
รูปที่ 44 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว LiLaB:Sm³⁺รูปที่ 45 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Sm³⁺ ในแก้ว LiLaB:Sm³⁺ ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง

จากการที่แก้ว LiLaB:Sm³⁺ มีการดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตรได้ดีที่สุด ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำแสงความยาวคลื่นดังกล่าวไปกระตุ้นแก้วตัวอย่าง เพื่อศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสง ซึ่งแสดงผลในรูปที่ 44 พบว่า แก้วตัวอย่างมีการเปล่งแสงกลับออกมาทั้งหมด 4 ความยาวคลื่น ได้แก่ 564, 600, 647 และ 708 นาโนเมตร โดยแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร มีความเข้มมากที่สุด ปรากฏการณ์การเปล่งแสงดังกล่าว สามารถอธิบายควบคู่ไปกับแผนภาพการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Sm³⁺ ในรูปที่ 45 ได้ว่า เมื่อแก้วตัวอย่างถูกกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร จะทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ หลังจากนั้น Sm³⁺ จะลดระดับชั้นพลังงานลงมาที่สถานะ ${}^4G_{5/2}$ โดยที่ไม่เกิดการเปล่งแสง NR เนื่องจากมีการสูญเสียพลังงานไปในรูปของการสั่นของโครงร่างแก้ว (โฟนอน; Phonon) ต่อมาจึงลดระดับชั้นพลังงานอีกครั้ง โดยมีการเปล่งแสงทั้ง 4 ความยาวคลื่นออกมา โดยเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (564 นาโนเมตร), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (600 นาโนเมตร), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (647 นาโนเมตร) และ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (708 นาโนเมตร) ตามลำดับ

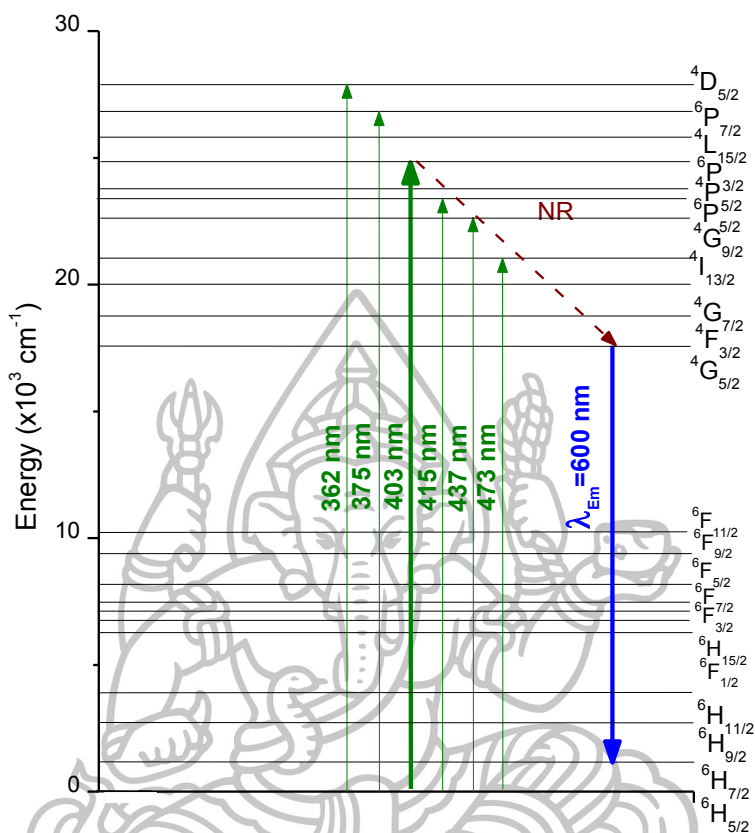


รูปที่ 46 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Sm₂O₃

นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแสงที่เปล่งออกมา กับ ปริมาณการเจือ Sm_2O_3 ลงไปในแก้ว (ยกตัวอย่างเช่น การเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร) ดังแสดงในรูปที่ 46 พบว่า ในช่วงความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ระหว่างร้อยละ 0.05 ถึง 0.50 โดยโมล ความเข้มแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Sm_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเจือ Sm_2O_3 ลงไปในแก้วเกินร้อยละ 0.50 โดยโมล จะทำให้ความเข้มแสงที่เปล่งออกมาลดลง ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์ Concentration quenching effect โดยอธิบายได้ว่า เมื่อเจือ Sm_2O_3 ลงไปในแก้วเกินร้อยละ 0.50 โดยโมล จะทำให้ Sm^{3+} ที่อยู่ในโครงข่ายแก้วอยู่ใกล้กันมากเกินไป จนทำให้ Sm^{3+} สามารถดูดกลืนแสงที่กำลังเปล่งออกมาจาก Sm^{3+} อีกไอออนหนึ่ง ที่อยู่ใกล้เคียงได้ ส่งผลให้แสงที่เปล่งออกมามีความเข้มลดลง ดังนั้น ความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเจือ Sm_2O_3 ลงไปในแก้ว LiLaB คือ ร้อยละ 0.50 โดยโมล แสดงการเปล่งแสงที่มีความเข้มมากที่สุดออกมา



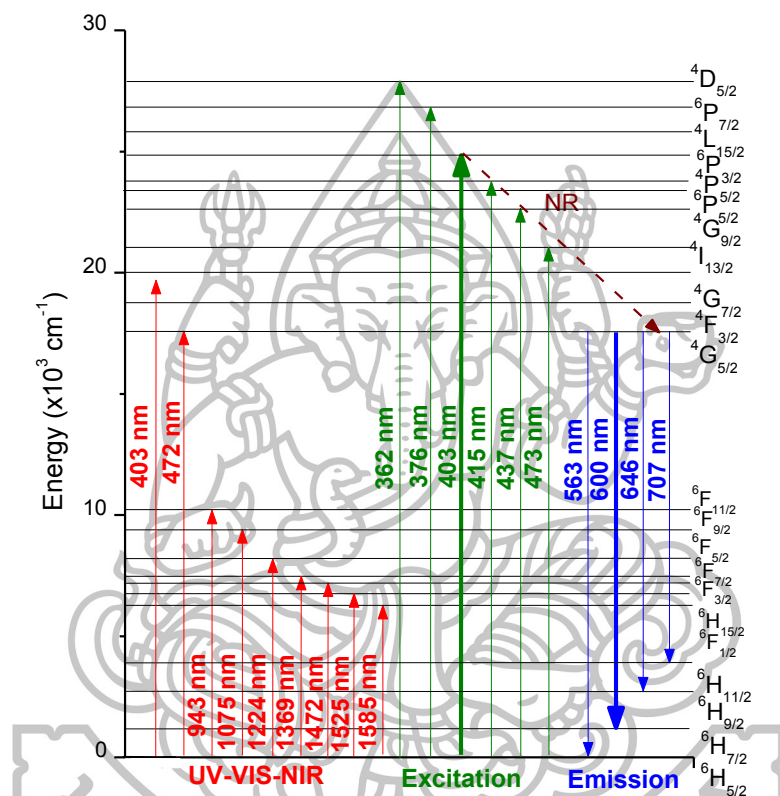
รูปที่ 47 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้ว $\text{LiLaB}:\text{Sm}^{3+}$



รูปที่ 48 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Sm^{3+} ในแก้ว LiLaB:Sm^{3+} ตามสเปกตรัมการกระตุ้น

จากสเปกตรัมการเปล่งแสงพบว่า แสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรถูกเปล่งออกมาจากแก้ว LiLaB:Sm^{3+} ได้อย่างเด่นชัดที่สุด ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการศึกษาต่อไปว่า แสงความยาวคลื่นใดบ้างที่สามารถกระตุ้นแก้วดังกล่าว แล้วทำให้เกิดการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรได้ โดยการวัดสเปกตรัมการกระตุ้นดังกล่าว แสดงผลในรูปที่ 47 ซึ่งพบว่า แสงความยาวคลื่น 362, 375, 403, 415, 439 และ 473 นาโนเมตร สามารถกระตุ้นแก้วให้เกิดการเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรออกมาได้ เมื่อพิจารณาแผนภาพระดับชั้นพลังงานของ Sm^{3+} ในรูปที่ 48 พบว่า แสงทั้ง 5 ความยาวคลื่นที่กระตุ้นแก้วดังกล่าว ทำให้ Sm^{3+} เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{5/2}$ (362 นาโนเมตร), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ (375 นาโนเมตร), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (403 นาโนเมตร), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$ (415 นาโนเมตร), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$ (439 นาโนเมตร) และ ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (473 นาโนเมตร) หลังจากนั้น ระดับชั้นพลังงานทั้งหมดมีการลดลงมาสู่สถานะ ${}^4\text{G}_{5/2}$ โดยกระบวนการ NR และต่อมาได้เกิดการเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ผ่านการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ตามลำดับ โดยแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตรสามารถกระตุ้นแก้วให้เปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรออกมาได้ดีที่สุด ซึ่ง

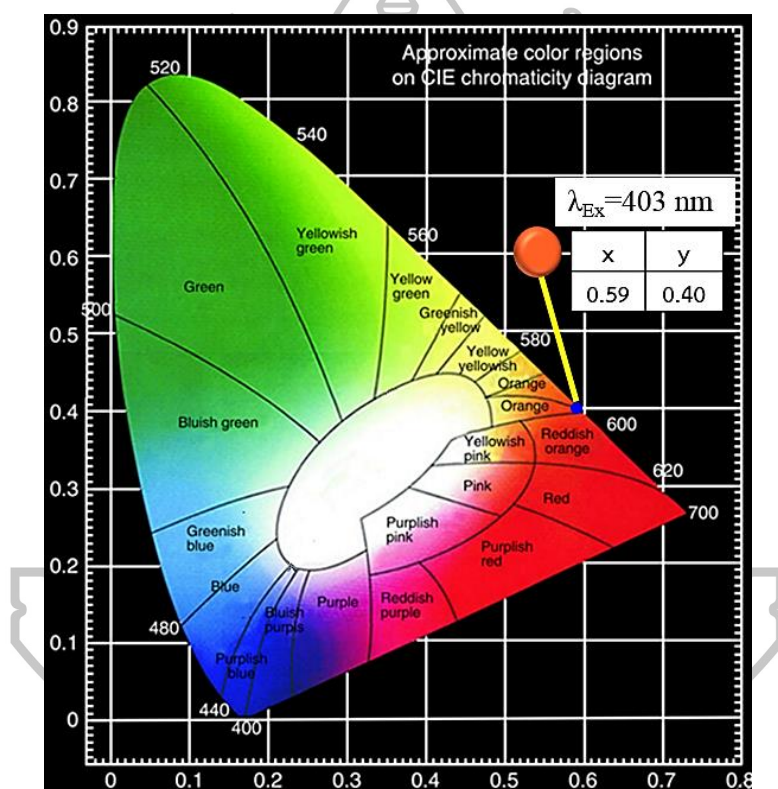
สอดคล้องกับผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงที่ได้กล่าวไปในข้างต้น สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Sm^{3+} ที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการเปล่งแสง และสเปกตรัมการกระตุ้น ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 49



รูปที่ 49 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Sm^{3+} ในแก้ว LiLaB

4.2.5 สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931

ผู้วิจัยได้นำสเปกตรัมการเปล่งแสงที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร (จากรูปที่ 44) ของแก้ว LiLaB ที่มีความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ร้อยละ 0.5 โดยโมล มาวิเคราะห์หาคู่อันดับสี (x, y) ตามมาตรฐาน CIE 1931 chromaticity พบว่า คู่อันดับสีของแสงที่เปล่งออกมาคือ (0.59, 0.40) และเมื่อนำไประบุพิกัดลงในแผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 ดังแสดงในรูปที่ 50 ทำให้สามารถบอกได้ว่า หากกระตุ้นแก้วดังกล่าวด้วยแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร จะทำให้แก้วเปล่งแสงสีส้มอ่อนออกมา



รูปที่ 50 แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้ว LiLaB ที่มีความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ร้อยละ 0.50 โดยโมล

4.2.6 การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O

ตารางที่ 10 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) และที่คำนวณได้ (f_{cal}) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง ในแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Sm_2O_3 ร้อยละ 0.50 โดยโมล

ระดับชั้นพลังงาน ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	พลังงาน (ต่อเซนติเมตร)	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
${}^6\text{P}_{3/2}$	24876	403	2.47	2.42
${}^4\text{I}_{13/2}$	21231	471	0.56	0.42
${}^6\text{F}_{11/2}$	10604	943	1.14	0.43
${}^6\text{F}_{9/2}$	9302	1075	2.97	2.59
${}^6\text{F}_{7/2}$	8163	1225	3.10	3.43
${}^6\text{F}_{5/2}$	7102	1408	1.15	1.32
${}^6\text{F}_{3/2}$	6798	1471	1.72	1.16
${}^6\text{H}_{15/2}$	6557	1525	0.07	0.02
${}^6\text{F}_{1/2}$	6305	1586	0.42	0.78

ตารางที่ 11 ค่าตัวแปรของ J-O (Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6) ของแก้ว LiLaB:Sm³⁺ ในงานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับค่าตัวแปรของ J-O ของแก้วของแก้วที่มีการเจือด้วย Sm³⁺ ในงานวิจัยก่อนหน้า

ระบบแก้ว	$\Omega_2 \times 10^{-20}$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$
	ตารางเซนติเมตร		
LiLaB:Sm ³⁺	2.45	2.22	3.00
PKBFAS:Sm ³⁺ (V. Venkatramu, et al., 2007)	3.46	5.75	3.28
Zn(PO ₃) ₂ :Sm ³⁺ (G. Ingleto, et al., 1991)	5.70	6.70	2.00
L5FBS:Sm ³⁺ (C.K. Jayasankar และ P. Babu, 2000)	2.34	7.54	5.40
Pb(PO ₃) ₂ :Sm ³⁺ (G. Ingleto, et al., 1991)	1.70	4.00	2.20
CaLiB1:Sm ³⁺ (H. Ahrens, et al., 1999)	0.97	5.04	4.73

จากการที่แก้ว LiLaB:Sm³⁺ แสดงการเปล่งแสงที่มีความเข้มมากที่สุดออกมา เมื่อถูกเจือด้วย Sm₂O₃ ร้อยละ 0.50 โดยโมล ผู้วิจัยจึงนำแก้วดังกล่าวไปวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงด้วยทฤษฎี J-O โดยสามารถหาค่า f_{exp} และค่า f_{cal} ได้ดังตารางที่ 10 เมื่อพิจารณาค่าความแรงของการสั่น พบว่า การดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร มีค่า f_{exp} และค่า f_{cal} สูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 6.81×10^{-6} และ 5.90×10^{-6} ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ นั้น มีความแรงในการเกิดขึ้นมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานอื่น (การดูดกลืนแสงความยาวคลื่นอื่น) ขณะที่ค่า Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6 ของแก้ว LiLaB:Sm³⁺ ในงานวิจัยนี้ และของแก้วชนิดอื่น ที่มีการเจือด้วย Sm³⁺ จากงานวิจัยก่อนหน้า ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 11 ค่า Ω_2 เป็นค่าที่แสดงถึงความไม่สมมาตรของการจัดวางตัวของลิแกนด์รอบๆ Sm³⁺ และแสดงถึงความเป็นโควาเลนต์ระหว่าง Sm³⁺ กับลิแกนด์ เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 11 พบว่า ค่า Ω_2 ในแก้ว LiLaB:Sm³⁺ มีค่าเท่ากับ 2.45×10^{-20} ตารางเซนติเมตร ซึ่งมากกว่าค่าของแก้ว L5FBS:Sm³⁺ Pb(PO₃)₂:Sm³⁺ และ CaLiB1:Sm³⁺ แต่น้อยกว่าค่าของแก้ว PKBFAS:Sm³⁺ และ Zn(PO₃)₂:Sm³⁺ จึงกล่าวได้ว่า ลิแกนด์ที่ล้อมรอบ Sm³⁺ ในแก้ว LiLaB มีความไม่สมมาตรมากกว่าในแก้ว L5FBS Pb(PO₃)₂ และ CaLiB1 แต่น้อยกว่าในแก้ว PKBFAS และ Zn(PO₃)₂ อีกทั้ง พันธะระหว่าง Sm³⁺ กับลิแกนด์ ในแก้ว LiLaB นั้น มีความเป็นโควาเลนต์สูงกว่าพันธะระหว่าง Dy³⁺ กับลิแกนด์ ในแก้ว L5FBS Pb(PO₃)₂ และ CaLiB1 แต่น้อยกว่าในแก้ว PKBFAS และ Zn(PO₃)₂ ขณะที่ค่า Ω_4 และ Ω_6 จะถูกใช้ในการระบุความหนืด และความแข็งในเนื้อแก้ว จากการที่ Ω_4 และ Ω_6 ของแก้ว LiLaB:Sm³⁺ มีค่าเท่ากับ 2.22×10^{-20} และ 3.00×10^{-20} ตารางเซนติเมตร ซึ่งโดยเฉลี่ยน้อยกว่าค่าของแก้วจากงานวิจัยก่อนหน้า ทำให้สามารถกล่าวได้ว่า แก้ว LiLaB:Sm³⁺ มีระดับความหนืดและความแข็งที่น้อยกว่าแก้ว L5FBS:Sm³⁺ Pb(PO₃)₂:Sm³⁺ CaLiB1:Sm³⁺ PKBFAS:Sm³⁺ และ Zn(PO₃)₂:Sm³⁺

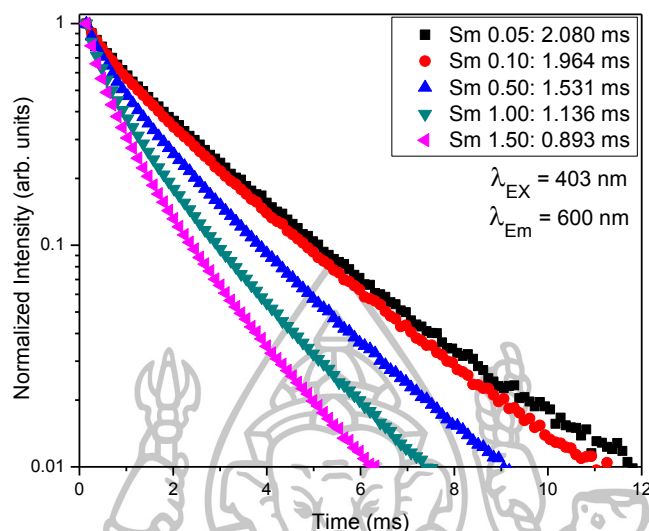
ตารางที่ 12 ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (A) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ($\sigma(\lambda_p)$) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (β_R) ของแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Sm₂O₃ ร้อยละ 0.50 โดยโมล

ระดับชั้นพลังงาน ${}^4G_{5/2} \rightarrow$	λ_p (นาโนเมตร)	A (ต่อวินาที)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-22}$ (ตารางเซนติเมตร)	β_R	
				β_{R_Exp}	β_{R_Cal}
${}^6H_{5/2}$	563	20.70	1.06	0.12	0.08
${}^6H_{7/2}$	600	103.90	5.05	0.51	0.41
${}^6H_{9/2}$	646	78.37	3.99	0.26	0.30
${}^6H_{11/2}$	707	22.07	1.60	0.03	0.08

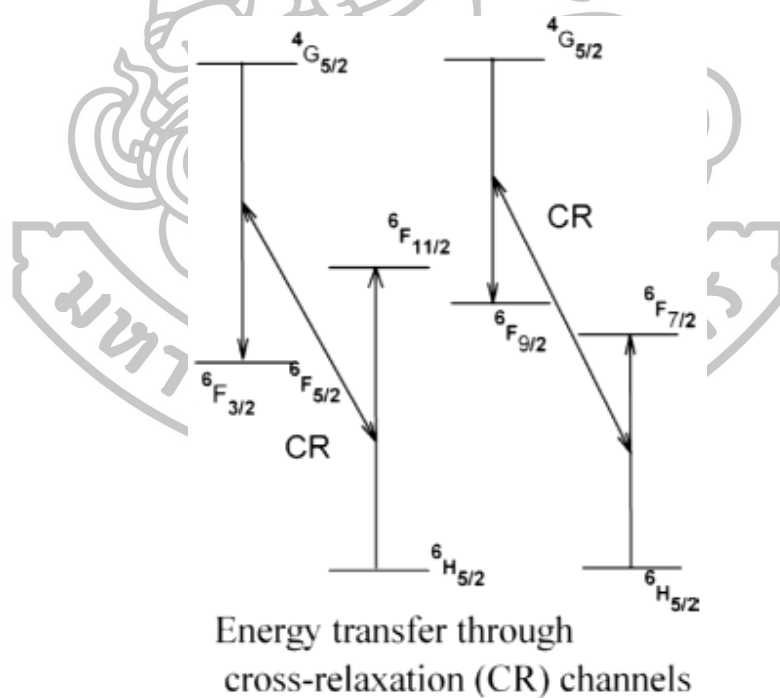
ค่าตัวแปร $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, ค่าดัชนีหักเหแสง และพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมการเปล่งแสง ถูกนำไปใช้ในการคำนวณหาค่า $A \sigma(\lambda_p)$ และ β_R ที่ได้จากการคำนวณ ของการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่นโดยใช้ทฤษฎี J-O ขณะที่ค่า β_R ที่ได้จากการทดลอง (β_{R_Exp}) นั้นหาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่นกับพื้นที่ใต้พีคการเปล่งแสงทั้งหมด ค่าตัวแปรต่างๆ ที่หาได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 12 จากการพิจารณาข้อมูลในตารางดังกล่าว ทำให้ทราบได้ว่า การเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ของแก้ว LiLaB:Sm³⁺ เป็นสิ่งที่น่าสนใจเหมาะต่อการนำไปใช้เป็นแสงเลเซอร์ เนื่องจากมีค่า A ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ สูงที่สุดซึ่งเท่ากับ 103.90 ต่อวินาที และมีค่า $\sigma(\lambda_p)$ มากที่สุดซึ่งเท่ากับ 5.05×10^{-22} ตารางเซนติเมตร การที่ σ มีค่าสูงแสดงให้เห็นว่า แก้วดังกล่าวสามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงเลเซอร์ได้โดยใช้พลังงานต่ำ และให้กำเนิดแสงเลเซอร์กลับออกมาได้ในปริมาณมาก และเมื่อพิจารณาค่า β_R พบว่า การเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร มีค่า β_{R_Exp} เกิน 0.50 เล็กน้อย ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการเปล่งแสงเลเซอร์ที่มีกำลังสูงออกมา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า แก้ว LiLaB ที่เจือด้วย Sm₂O₃ ร้อยละ 0.50 โดยโมล มีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปพัฒนา เพื่อใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ที่เปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร

4.2.7 life time

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ที่เปล่งออกมาจากแก้ว LiLaB ที่เจือด้วย Sm³⁺ ถูกแสดงไว้ในกราฟดังรูปที่ 51 ซึ่งจากการ fit กราฟดังกล่าวด้วยฟังก์ชันการลดลงแบบเอกโพเนนเชียล ทำให้ได้ ค่า Life time ของแก้วที่เจือด้วย Sm₂O₃ ร้อยละ 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 โดยโมล มีค่าเท่ากับ 2.080, 1.964, 1.531, 1.136 และ 0.893 มิลลิวินาที ตามลำดับ ซึ่งค่า Life time ของแก้ว LiLaB:Sm³⁺ มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ Sm₂O₃ ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาเส้นกราฟดังกล่าว พบว่า มีการลดลงแบบเอกโพเนนเชียลแบบไม่เชิงเดียว จากการลดลงของ Life time ตามความเข้มข้น และพฤติกรรมของกราฟเอกโพเนนเชียลแบบไม่เชิงเดียว แสดงให้เห็นถึงการเกิดปรากฏการณ์การถ่ายโอนพลังงาน ระหว่าง Sm³⁺ ภายในแก้วดังแสดงในรูปที่ 52 ซึ่งการที่ Sm³⁺ มีปริมาณอยู่ในแก้วมากขึ้นจะทำให้ระยะห่างระหว่าง Sm³⁺ สั้นลง จนสามารถทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน ที่เรียกว่า การถ่ายโอนพลังงานแบบ Cross relaxation ได้ (Ki-Soo Lim, N. Vijaya, C.R. Kesavulu and C.K. Jayasankar, 2013), (Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy and C.K. Jayasankar, 2013) การถ่ายโอนพลังงานระหว่าง Sm³⁺ นี้ จะเหนี่ยวนำ Sm³⁺ เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานลงมาจากสถานะ $^4G_{5/2}$ ได้ไวขึ้น จึงทำให้ Life time มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ Sm₂O₃ ที่เพิ่มขึ้น ดังกล่าว



รูปที่ 51 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ของแก้ว LiLaB:Sm³⁺

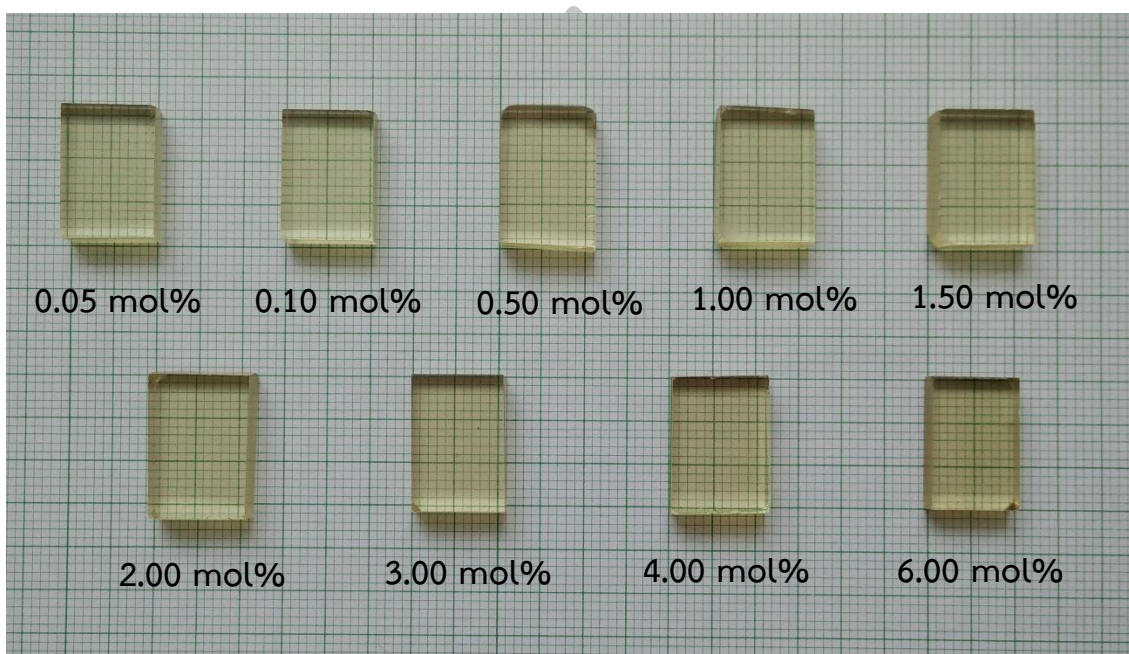


รูปที่ 52 การถ่ายโอนพลังงานแบบ Resonant และการถ่ายโอนพลังงานแบบ Cross relaxation ระหว่าง Sm³⁺ ภายในแก้ว (Ki-Soo Lim, N. Vijaya, C.R. Kesavulu and C.K. Jayasankar, 2013), (Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy and C.K. Jayasankar, 2013)

4.3 สมบัติของแก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Eu_2O_3

4.3.1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้

แก้ว LiLaB:Eu^{3+} ที่เตรียมได้มีความโปร่งแสง และมีสีเหลืองอ่อน โดยมีสีเข้มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่เจือลงไปใแก้ว ร้อยละ 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00, 4.00 และ 6.00 โดยโมล ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 53



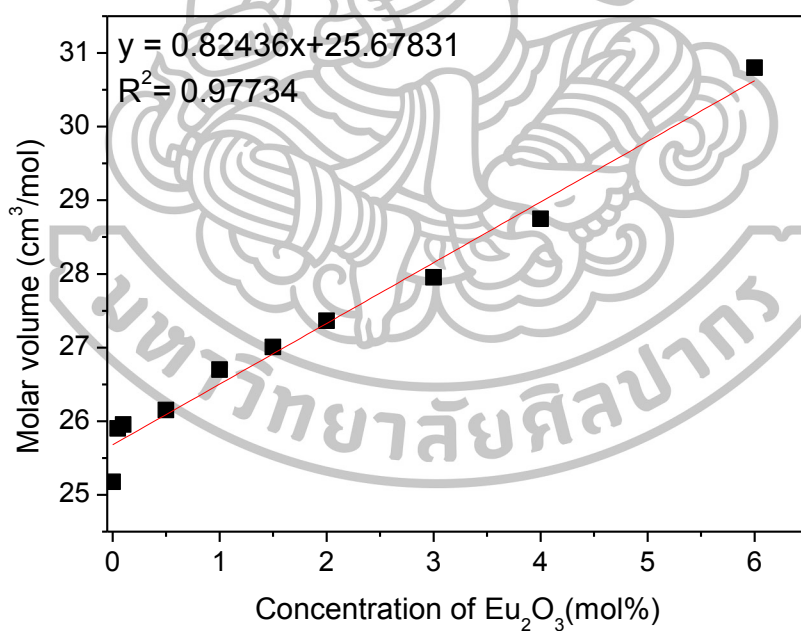
รูปที่ 53 แก้ว LiLaB:Eu^{3+} ที่เตรียมได้

4.3.2 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล

จากการพิจารณาตารางที่ 13 พบว่า ความหนาแน่นของแก้ว LiLaB:Eu^{3+} และความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ไม่มีความสัมพันธ์ระหว่างกันที่ชัดเจน ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ Eu_2O_3 ที่เจือลงไปใแก้ว สาเหตุเกิดจากการที่ Eu^{3+} เข้าไปทำลายออกซิเจนที่เป็นสะพานที่เชื่อมต่อประจุ ทำให้เกิด NBOs เพิ่มขึ้นในโครงข่ายแก้ว ส่งผลให้เกิดช่องว่างในแก้ว ปริมาตรต่อโมลของแก้วจึงเกิดการขยายตัวเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงผลในกราฟในรูปที่ 54

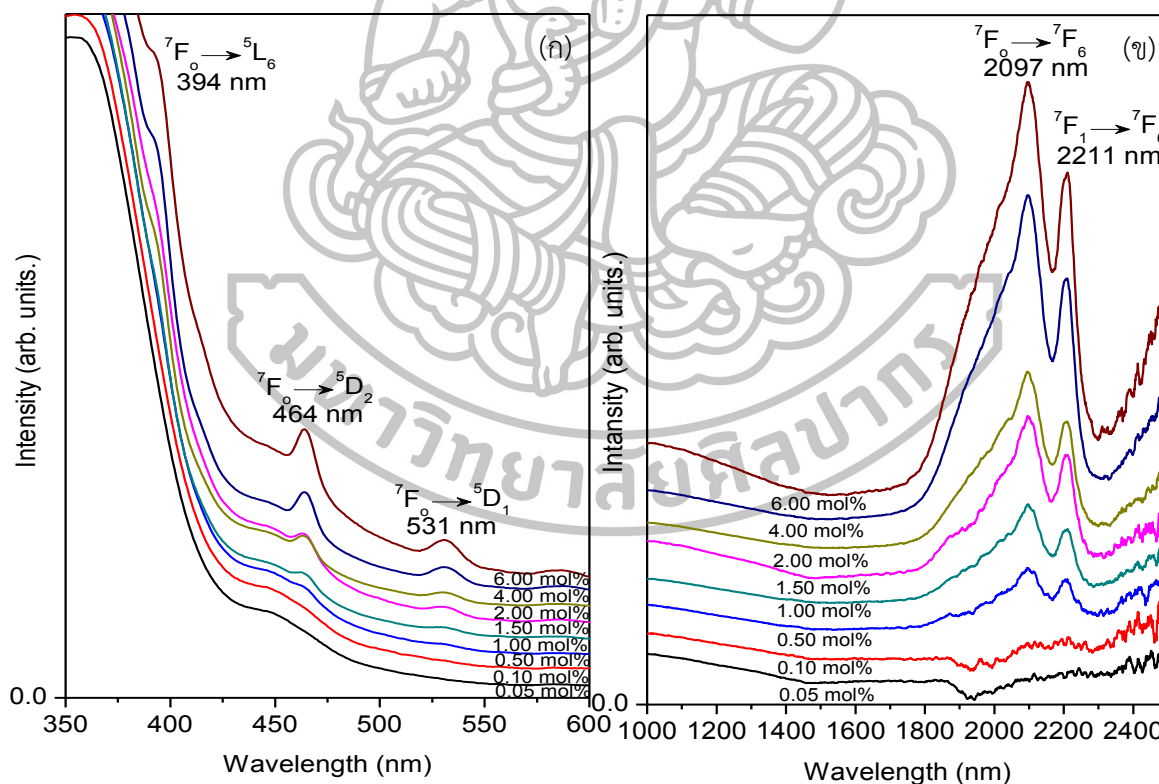
ตารางที่ 13 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Eu³⁺

ความเข้มข้นของ Eu ₂ O ₃ (ร้อยละโดยโมล)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	ปริมาตรเชิงโมล (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล)
0.00	2.8359	25.1753
0.05	2.7620	25.9008
0.10	2.7619	25.9521
0.50	2.7843	26.1496
1.00	2.7800	26.6976
1.50	2.8000	27.0087
2.00	2.8156	27.3629
3.00	2.8571	27.9532
4.00	2.8766	28.7455
6.00	2.8680	30.7995

รูปที่ 54 ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว LiLaB:Eu³⁺

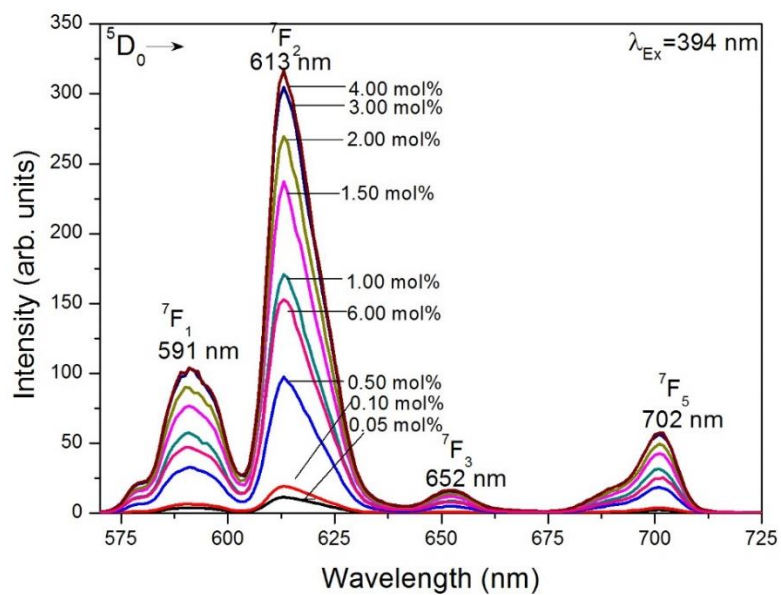
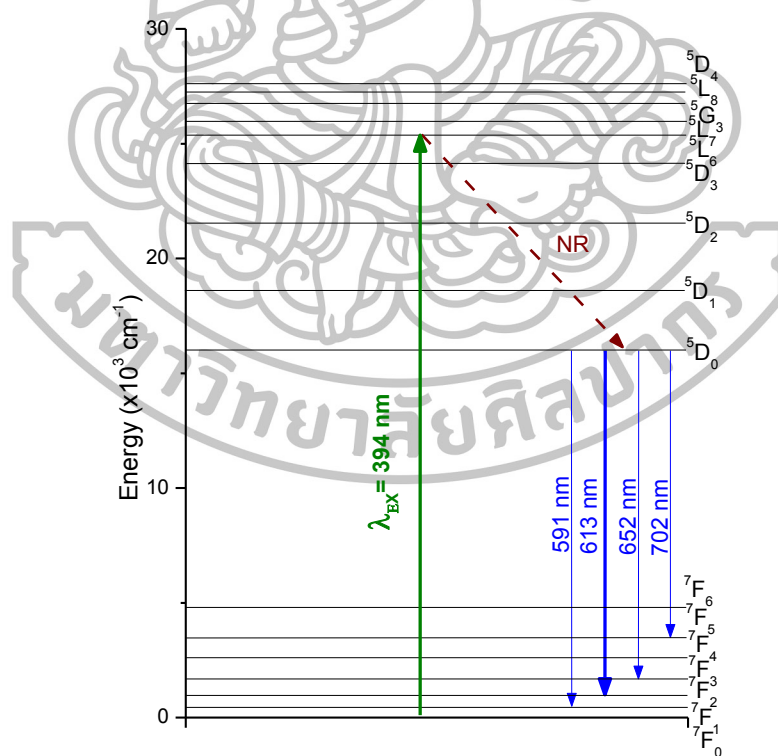
4.3.3 การดูดกลืนแสง

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Eu³⁺ ที่แสดงในรูปที่ 55 (ก) และ (ข) พบว่า แก้วดังกล่าว มีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีขาวยาวไปจนถึงช่วงความยาวคลื่นใกล้อินฟราเรด โดยพีคที่ปรากฏในสเปกตรัมการดูดกลืนเหล่านี้แสดงให้เห็นว่า Eu³⁺ มีการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น ⁷F₀ และ ⁷F₁ ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า โดยในช่วงแสงสีขาวยาวนั้น พบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 394, 464 และ 531 นาโนเมตร ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ⁷F₀ → ⁵L₆, ⁷F₀ → ⁵D₂ และ ⁷F₀ → ⁵D₁ ตามลำดับ โดยแสงความยาวคลื่น 394 นาโนเมตรถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดในช่วงใกล้อินฟราเรดนั้น การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 2097 และ 2211 นาโนเมตร มีการปรากฏขึ้นอย่างเด่นชัด ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ⁷F₀ → ⁷F₆ และ ⁷F₁ → ⁷F₆ ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่า เมื่อมีการเจือ Eu₂O₃ ลงไปในแก้ว LiLaB:Eu³⁺ มากขึ้น การดูดกลืนแสงความยาวคลื่น เหล่านี้จะเกิดได้มากขึ้น โดยสังเกตได้จากการที่พีคของสเปกตรัมการดูดกลืนดังกล่าวมีความแหลมคมเพิ่มมากขึ้น

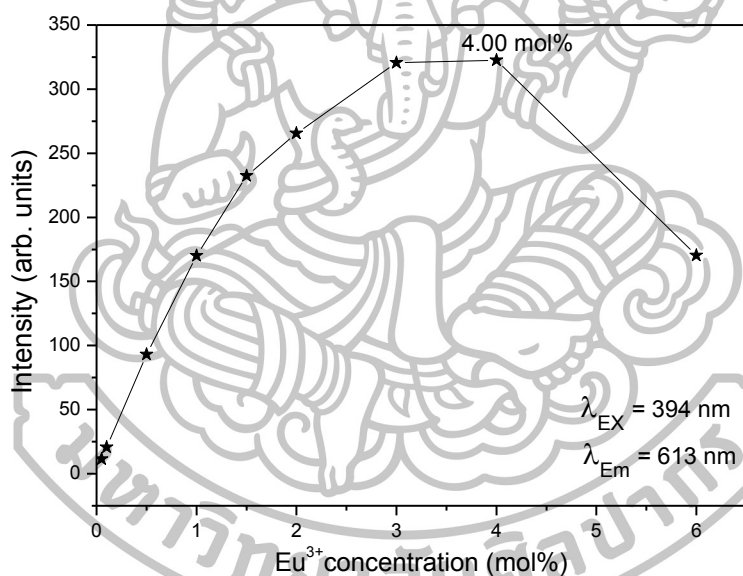


รูปที่ 55 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว LiLaB:Eu³⁺ ที่ความเข้มข้นต่างๆ
(ก) การดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีขาวยาว (ข) การดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดใกล้

4.3.4 สมบัติการเปล่งแสง

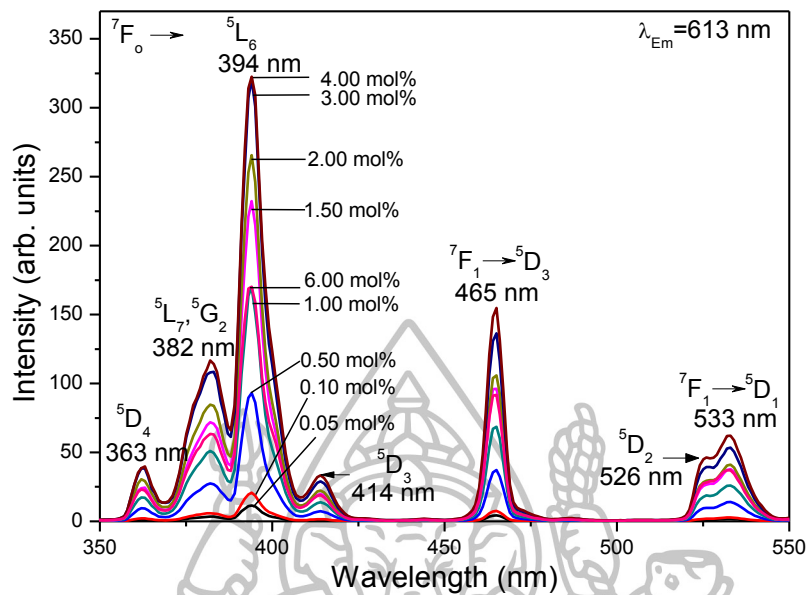
รูปที่ 56 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว LiLaB:Eu³⁺รูปที่ 57 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Eu³⁺ ในแก้ว LiLaB:Eu³⁺ ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง

จากการที่แก้ว LiLaB:Eu³⁺ ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นความยาวคลื่น 394 นาโนเมตรได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงนำแสงความยาวคลื่นดังกล่าวไปทำการกระตุ้นแก้ว เพื่อศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสง ดังแสดงผลในรูปที่ 56 แก้วเกิดการเปล่งแสงออกมาทั้งหมด 4 ความยาวคลื่น ได้แก่ 591, 613, 652 และ 702 นาโนเมตร โดยแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ถูกเปล่งออกมาโดยมีความเข้มมากที่สุด การเปล่งแสงเหล่านี้ เกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Eu³⁺ ดังแสดงในแผนรูปที่ 57 โดยอธิบายได้ว่า เมื่อกระตุ้นแก้วด้วยแสงความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร จะทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ หลังจากนั้น Eu³⁺ จะลดระดับชั้นพลังงานลงมาที่สถานะ 5D_0 โดยที่ไม่เกิดการเปล่งแสง (NR) เนื่องจากมีการสูญเสียพลังงานไปในรูปของการสั่นของโครงสร้างในแก้ว ต่อมาจะมีเกิดการลดระดับพลังงานอีกครั้งโดยเปล่งแสงทั้ง 4 ความยาวคลื่นออกมา ซึ่งประกอบไปด้วย $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 นาโนเมตร), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 นาโนเมตร), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (652 นาโนเมตร) และ $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (702 นาโนเมตร)

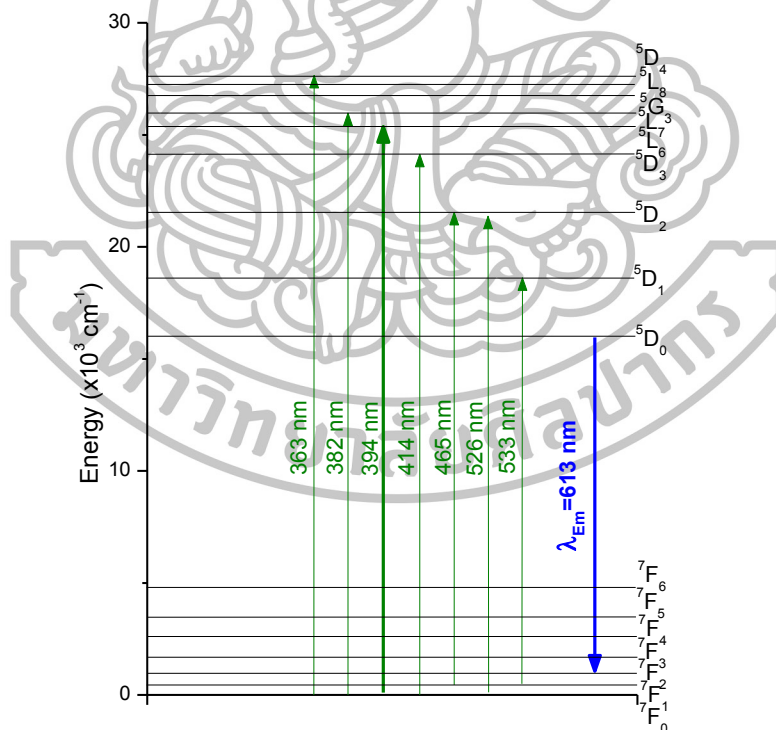


รูปที่ 58 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Eu₂O₃

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแสงที่เปล่งออกมากับความเข้มข้นของ Eu₂O₃ ในแก้วในรูปที่ 58 พบว่า ในช่วงความเข้มข้นระหว่างร้อยละ 0.05 ถึง 4.00 โดยโมล แสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ที่เปล่งออกมาจะมีความเข้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Eu₂O₃ ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเจือ Eu₂O₃ ลงไปในแก้วเกิน ร้อยละ 4.00 โดยโมล จะทำให้ความเข้มแสงที่เปล่งออกมาลดลง โดยเกิดจากปรากฏการณ์ Concentration quenching effect ดังนั้น ความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดต่อการเจือ Eu₂O₃ ลงไปในแก้ว LiLaB คือ ร้อยละ 4.00 โดยโมล

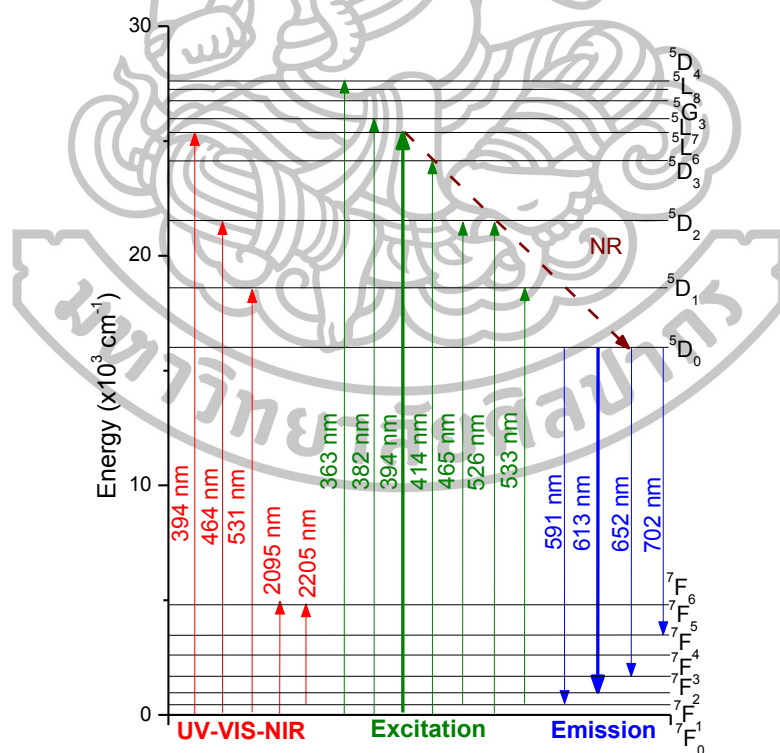


รูปที่ 59 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้ว LiLaB:Eu³⁺



รูปที่ 60 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของ Eu³⁺ ในแก้ว LiLaB:Eu³⁺ ตามสเปกตรัมการกระตุ้น

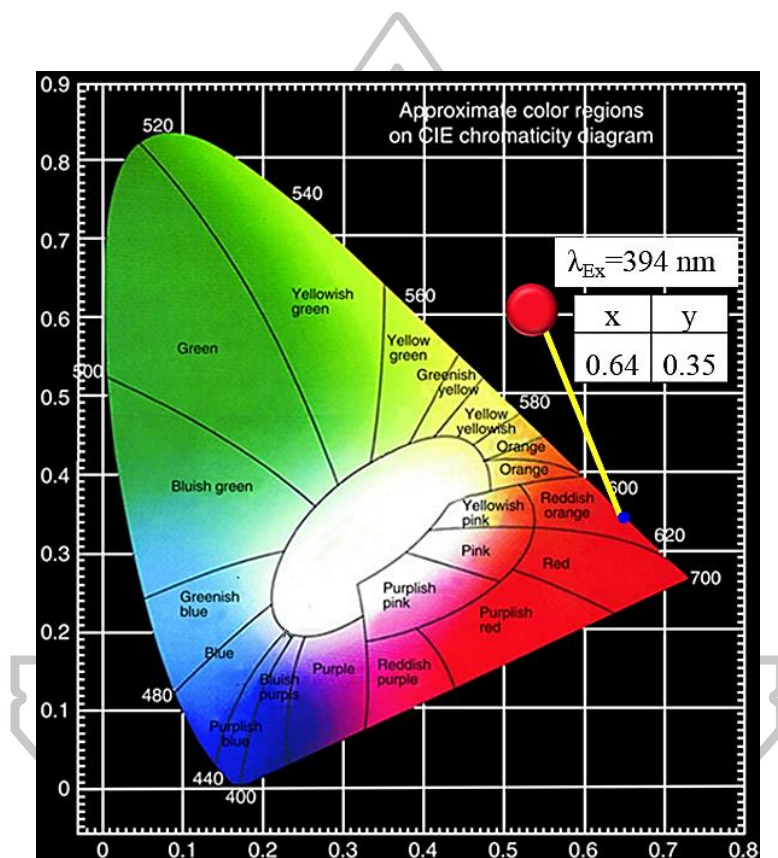
จากการที่แก้ว LiLaB:Eu³⁺ เปล่งแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ออกมาได้เด่นชัดที่สุด ผู้วิจัยจึงนำความยาวคลื่นดังกล่าวไปใช้เพื่อศึกษาสเปกตรัมการกระตุ้น ดังแสดงในรูปที่ 59 พบว่า หากกระตุ้นแก้วด้วยแสงทั้ง 7 ความยาวคลื่น ซึ่งได้แก่ 363, 382, 394, 414, 465, 526 และ 533 นาโนเมตร จะสามารถ ทำให้แก้วเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ออกมาได้ โดยเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Eu³⁺ ตามแผนภาพการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานในรูป 60 ได้แก่ $^7F_2 \rightarrow ^5D_4$ (363 นาโนเมตร), $^7F_2 \rightarrow ^5L_7$ (382 นาโนเมตร), $^7F_2 \rightarrow ^5L_6$ (394 นาโนเมตร), $^7F_2 \rightarrow ^5D_3$ (414 นาโนเมตร), $^7F_2 \rightarrow ^5D_2$ (465 นาโนเมตร) และ $^7F_2 \rightarrow ^5D_1$ (533 นาโนเมตร) จากนั้นระดับพลังงานทั้งหมดจะลดลงมาที่สถานะ 5D_0 โดยเกิดจาก NR ต่อมาได้เกิดการลดระดับชั้นพลังงาน $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ อีกครั้ง ซึ่งทำให้เกิดการเปล่งแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ออกมา สเปกตรัมการถูกกระตุ้นแสดงให้เห็นว่า แสงความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร สามารถกระตุ้นแก้วให้เปล่งแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ออกมาได้เข้มที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงที่ได้กล่าวไปในข้างต้น สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Eu³⁺ ที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการเปล่งแสง และสเปกตรัมการกระตุ้น ถูกแสดงไว้ในแผนภาพโดยรวมการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ Eu³⁺ ในรูปที่ 61



รูปที่ 61 การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานทั้งหมดของ Eu³⁺ ในแก้ว LiLaB:Eu³⁺

4.3.5 สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931

จากการวิเคราะห์สีของแก้วที่เปล่งออกมานั้น ผู้วิจัยใช้ข้อมูลสเปกตรัมการเปล่งแสงที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร (จากรูปที่ 56) ของแก้ว LiLaB ที่มีความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล มาคำนวณหาค่าคู่ลำดับ (x, y) จะได้ค่าพิกัดสี คือ (0.64, 0.35) ซึ่งแสดงถึงการเปล่งแสงสีแดงในแผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 ดังรูปที่ 62



รูปที่ 62 แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้ว LiLaB ที่มีความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล

4.3.6 การวิเคราะห์ตามทฤษฎี J-O

ตารางที่ 14 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง (f_{exp}) และที่คำนวณได้ (f_{cal}) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง ในแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล

ระดับชั้นพลังงาน	พลังงาน (ต่อเซนติเมตร)	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25445	393	0.34	0.21
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21505	465	0.11	0.06
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	18797	532	0.06	0.06
${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$	4773	2095	0.71	0.36
${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$	4531	2207	0.26	0.30

ตารางที่ 15 ค่าตัวแปรของ J-O (Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6) ของแก้ว LiLaB:Eu³⁺ ในงานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับค่าตัวแปรของ J-O ของแก้วของแก้วที่มีการเจือด้วย Eu³⁺ ในงานวิจัยก่อนหน้า

ระบบแก้ว	$\Omega_2 \times 10^{-20}$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$
	ตารางเซนติเมตร		
LiLaB:Eu ³⁺	2.34	3.00	0.34
ZBLA: Eu ³⁺ (M. Dejneka, et al., 1995)	0.49	4.15	2.76
PNBYF: Eu ³⁺ (R. Van Deun, et al., 1998)	4.90	5.20	4.00
AS: Eu ³⁺ (S. Hazarika and S. Rai, 2004)	5.61	3.47	2.91

จากการที่แก้ว LiLaB:Eu³⁺ แสดงการเปล่งแสงที่มีความเข้มมากที่สุดออกมา เมื่อเจือ Eu_2O_3 ลงไปร้อยละ 4.00 โดยโมล ผู้วิจัยจึงนำแก้วดังกล่าวไปวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงด้วยทฤษฎี J-O โดยสามารถหาค่า f_{exp} และค่า f_{cal} ได้ดังแสดงไว้ในตารางที่ 14 เมื่อพิจารณาค่าความแรงของการสั่นทั้งสองพบว่า การดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 2095 นาโนเมตร มีค่า f_{exp} และค่า f_{cal} สูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 0.71×10^{-6} และ 0.36×10^{-6} ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ นั้น มีความแรงในการเกิดขึ้นมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานอื่น (การดูดกลืนแสงความยาวคลื่นอื่น) ขณะที่ค่า Ω_2 , Ω_4 และ Ω_6 ของแก้ว LiLaB:Eu³⁺ ในงานวิจัยนี้ และของแก้วชนิดอื่น

ที่มีการเจือด้วย Eu^{3+} จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 7 ซึ่งพบว่า ค่า Ω_2 ในแก้ว LiLaB:Eu³⁺ มีค่าเท่ากับ 2.34×10^{-20} ตารางเซนติเมตร ซึ่งมากกว่าค่าของแก้ว ZBLA:Eu³⁺ แต่น้อยกว่าค่าของแก้ว PNBIF:Eu³⁺ และ AS:Eu³⁺ จึงกล่าวได้ว่า ลิแกนด์ที่ล้อมรอบ Eu^{3+} ในแก้ว LiLaB มีความไม่สมมาตรมากกว่าในแก้ว ZBLA แต่น้อยกว่าในแก้ว PNBIF และ AS อีกทั้ง พันธะระหว่าง Eu^{3+} กับลิแกนด์ ในแก้ว LiLaB นั้น มีความเป็นโควาเลนต์สูงกว่าพันธะระหว่าง Eu^{3+} กับลิแกนด์ ในแก้ว ZBLA แต่น้อยกว่าในแก้ว PNBIF และ AS ขณะที่ค่า Ω_4 และ Ω_6 ของแก้ว LiLaB:Eu³⁺ เท่ากับ 3.00×10^{-20} และ 0.34×10^{-20} ตารางเซนติเมตร ซึ่งโดยเฉลี่ยแล้วมีค่าต่ำกว่าแก้วชนิดอื่นจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ทำให้สามารถกล่าวได้ว่า แก้ว LiLaB:Eu³⁺ มีระดับความหนืดและความแข็งในเนื้อแก้วที่น้อยกว่าแก้ว ZBLA:Eu³⁺, PNBIF:Eu³⁺ และ AS:Eu³⁺

ตารางที่ 16 ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (A) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ($\sigma(\lambda_p)$) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (β_R) ของแก้ว LiLaB ที่มีการเจือด้วย Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล

ระดับชั้นพลังงาน ${}^5\text{D}_0 \rightarrow$	λ_p (นาโนเมตร)	A (ต่อวินาที)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-22}$ (ตารางเซนติเมตร)	β_R	
				β_{R_Exp}	β_{R_Cal}
${}^7\text{F}_1$	591	57.34	2.45	0.24	0.29
${}^7\text{F}_2$	613	86.97	4.59	0.68	0.43
${}^7\text{F}_3$	652	0.00	0.00	0.03	0.00
${}^7\text{F}_5$	702	55.83	6.49	0.10	0.28

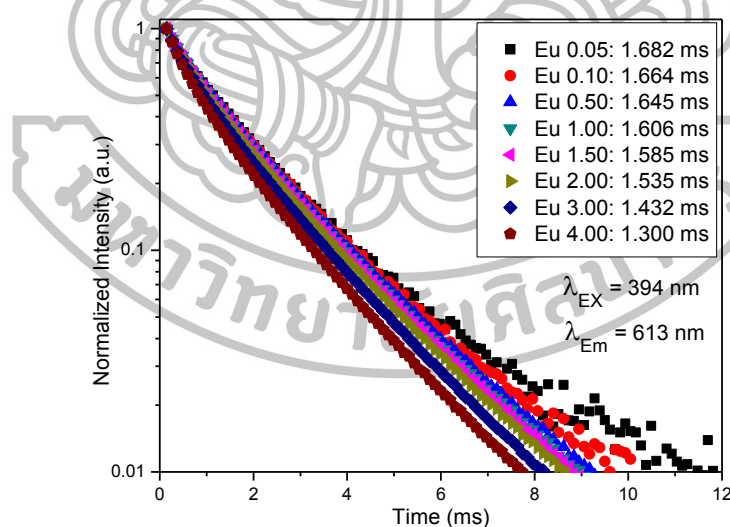
ค่าตัวแปร $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, ค่าดัชนีหักเหแสง และพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมการเปล่งแสง ถูกนำไปใช้ในการคำนวณค่า A $\sigma(\lambda_p)$ และ β_R ที่ได้จากการคำนวณ โดยอาศัยทฤษฎี J-O ขณะที่ค่า β_R ที่ได้จากการทดลอง (β_{R_Exp}) นั้น หาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่นกับพื้นที่ใต้พีคการเปล่งแสงทั้งหมด ค่าตัวแปรต่างๆ ที่หาได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 16 จากการพิจารณาข้อมูลในตารางดังกล่าว ทำให้ทราบได้ว่า การเปล่งแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร มีค่า A ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ที่สูงที่สุดเท่ากับ 86.97 ต่อวินาที และมีค่า $\sigma(\lambda_p)$ ของการเปล่งแสงความยาวคลื่นดังกล่าว เท่ากับ 4.59×10^{-22} ตารางเซนติเมตร ซึ่งน้อยกว่าค่า σ ของการเปล่งแสงความยาวคลื่น 702 นาโนเมตร ที่มีค่าเท่ากับ 6.49×10^{-22} ตารางเซนติเมตร การที่แสงความยาวคลื่น 702 นาโนเมตร มีค่า σ มากกว่าแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร เกิดจากอิทธิพลขององค์ประกอบ λ_p^4 ในสมการ (21) ที่ใช้ในการหาค่า σ ทำให้กล่าวได้ว่า แก้ว LiLaB:Eu³⁺ สามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงเลเซอร์ 702 นาโนเมตร ได้โดยใช้พลังงานที่ต่ำกว่า และให้กำเนิดแสงเลเซอร์กลับออกมาได้ในปริมาณที่มากกว่า แสงเลเซอร์ 613 นาโนเมตร แต่เมื่อพิจารณาค่า β_{R_Exp} พบว่า แสงความยาวคลื่น 702

นาโนเมตร มีค่าสัดส่วนการเปล่งแสงน้อยมาก ขณะที่แสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร มีค่าสัดส่วนการเปล่งแสงมากกว่า 0.50 ซึ่งทำให้แก๊วดังกล่าวเปล่งแสงเลเซอร์ 613 นาโนเมตร ออกมาโดยมีกำลังสูงกว่าแสงความยาวคลื่นอื่น ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่า แก๊ว LiLaB ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ร้อยละ 4.00 โดยโมล เป็นวัสดุที่มีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปพัฒนา เพื่อใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็งที่เปล่งแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร



4.3.7 life time

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ที่เปล่งออกมาจากแก้ว LiLaB ที่เจือด้วย Eu^{3+} ถูกแสดงไว้ในกราฟดังรูปที่ 63 ซึ่งจากการ fit กราฟดังกล่าวด้วยฟังก์ชันการลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียล ทำให้ได้ ค่า Life time ของแก้วที่เจือด้วย Eu_2O_3 ร้อยละ 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00 และ 4.00 โดยโมล มีค่า 1.682, 1.664, 1.645, 1.606, 1.585, 1.535, 1.432 และ 1.300 มิลลิวินาที ตามลำดับ ซึ่งค่า Life time ของแก้ว LiLaB:Eu³⁺ มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาเส้นกราฟดังกล่าว พบว่า มีการลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลแบบไม่เชิงเดียว จากการลดลงของ Life time ตามความเข้มข้น และพฤติกรรมของกราฟเอกซ์โพเนนเชียลแบบไม่เชิงเดียวนั้น ได้แสดงให้เห็นถึง การเกิดปรากฏการณ์การถ่ายโอนพลังงาน ระหว่าง Eu^{3+} ภายในแก้ว โดยเมื่อ Eu^{3+} มีปริมาณอยู่ในแก้วมากขึ้นจะทำให้ระยะห่างระหว่าง Eu^{3+} สั้นลง จนสามารถทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานระหว่างกันได้ (N. Vijaya, K. Upendra Kumar and C.K. Jayasankar, 2013), (Ki-Soo Lim, N. Vijaya, C.R. Kesavulu and C.K. Jayasankar, 2013), (Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, 2013), (Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy and C.K. Jayasankar, 2013) การถ่ายโอนพลังงานระหว่าง Eu^{3+} นี้ จะเหนี่ยวนำ Eu^{3+} เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานลงมาจากสถานะ $^5\text{D}_0$ ได้ไวขึ้น จึงทำให้ Life time มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ดังกล่าว



รูปที่ 63 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความเข้มแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ของแก้ว LiLaB:Eu³⁺

บทที่ 5

สรุปและอภิปรายผลการทดลอง

จากข้อมูลในตารางที่ 17 สามารถสรุปผลการศึกษาแก้ว $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Dy_2O_3 , Sm_2O_3 และ Eu_2O_3 ได้ดังนี้

ตารางที่ 17 สรุปผลการทดลอง

แก้วถูก เจือ ด้วย	สมบัติทาง กายภาพ	การ ดูดกลืน แสง	การเปล่งแสง (นาโนเมตร)		สีของ แสง	β	$\sigma \times 10^{-22}$ (ตาราง เซนติเมตร)
			λ_{ex}	strongest λ_{em}			
Dy_2O_3	Dy_2O_3	ในช่วง VIS และ NIR	388	575	ขาว	0.58	21.93
Sm_2O_3	Sm_2O_3 และ Eu_2O_3 ทำให้ เกิด NBOs ใน		403	600	ส้ม	0.51	5.05
Eu_2O_3	โครงข่ายแก้ว LiLaB		394	613	แดงส้ม	0.68	4.59

5.1 แก้ว $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Dy_2O_3

แก้ว LiLaB:Dy^{3+} ที่เตรียมด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว มีสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่เติมลงไปแก้ว โดยความหนาแน่นของแก้วมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเจือ Dy_2O_3 แต่ไม่สามารถระบุแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงได้ ขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ Dy_2O_3 ที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเพิ่มจำนวนของ NBOs ในโครงข่ายแก้ว จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการถูกกระตุ้น และสเปกตรัมการเปล่งแสง พบว่า แก้วมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นในช่วงแสงที่ตามองเห็นไปจนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด โดยจากการวิเคราะห์พบว่า แสงที่ความยาวคลื่น 388 นาโนเมตรสามารถเข้าไปกระตุ้น Dy^{3+} ในแก้ว แล้วทำให้เกิดการปล่อยแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตรออกมาได้เข้มที่สุด โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการเจือ Dy_2O_3 ลงไปในแก้ว LiLaB คือ ร้อยละ 1.00 โดยโมล การวิเคราะห์สีจาก CIE 1931 ชี้ให้เห็นว่า เมื่อแก้วถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 388 นาโนเมตร แก้วจะเกิดการเปล่งแสงในช่วงแสงสีขาว จากการใช้ทฤษฎี J-O ทำให้สามารถคำนวณค่าสัดส่วนการเปล่งแสง และภาคตัดขวางของการเปล่งแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร ได้เท่ากับ

0.58 และ 21.93×10^{-22} ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แก้วชนิดนี้จึงมีศักยภาพสูงต่อการนำไปใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็งที่มีการเปล่งแสงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร

5.2 แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Sm_2O_3

จากการศึกษาแก้ว LiLaB:Sm^{3+} ที่เตรียมด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว พบว่า ความหนาแน่นของแก้วมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเจือ Sm_2O_3 แต่ไม่สามารถระบุแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงได้ ขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วที่ค่าเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่เจือลงในแก้ว ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มจำนวนของ NBOs ขึ้นในโครงข่ายแก้ว จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการถูกกระตุ้น และสเปกตรัมการเปล่งแสง พบว่า แก้วมีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นไปจนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด โดยแสงความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร สามารถไปกระตุ้น Sm^{3+} แล้วทำให้เกิดการเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ออกมาได้เข้มที่สุด โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการเจือ Dy_2O_3 ลงไปในแก้ว LiLaB คือ ร้อยละ 0.50 โดยโมล จากการวิเคราะห์สีด้วยตามมาตรฐาน CIE 1931 พบว่า เมื่อแก้วถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร แก้วจะเกิดการเปล่งแสงในช่วงแสงสีส้มออกมา การวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงด้วยทฤษฎี J-O สามารถหาค่าสัดส่วนการเปล่งแสง และภาคตัดขวางของการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ได้เท่ากับ 0.51 และ 5.05×10^{-22} ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ทำให้ระบุได้ว่า แก้วชนิดนี้มีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปศึกษาพัฒนา เพื่อใช้เป็นตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็งที่มีการเปล่งแสงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร



5.3 แก้ว $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือ Eu_2O_3

จากการศึกษาแก้ว LiLaB:Eu^{3+} ที่เตรียมด้วยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว พบว่า ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของการเจือ Eu_2O_3 ที่สูงขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่ B_2O_3 ถูกแทนที่ด้วย Eu_2O_3 ซึ่งมีมวลโมเลกุลที่มากกว่า และการที่ Eu^{3+} ทำให้เกิดการเพิ่มจำนวนขึ้นของ NBOs ในโครงสร้างแก้ว ตามลำดับ การวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการถูกกระตุ้น และสเปกตรัมการเปล่งแสง ทำให้ทราบได้ว่า แก้วตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นไปจนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด แสงความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร ที่ถูกดูดกลืนเข้าไป จะไปกระตุ้น Eu^{3+} ทำให้เกิดการเปล่งแสงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร กลับออกมาได้เข้มที่สุด โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการเจือ Eu_2O_3 ลงไปในแก้ว LiLaB คือ ร้อยละ 4.00 โดยโมล จากการวิเคราะห์สีจาก CIE 1931 พบว่า เมื่อแก้วถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร แก้วจะเกิดการเปล่งแสงในช่วงแสงสีแดง ขณะที่การศึกษาแก้วด้วยทฤษฎี J-O ทำให้สามารถหาค่าสัดส่วนการเปล่งแสง และภาคตัดขวางของการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ได้เท่ากับ 0.68 และ 4.59×10^{-22} ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า แก้วชนิดนี้มีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปพัฒนา เพื่อใช้เป็นตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ของแข็งที่มีการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร







ภาคผนวก

ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว

ตาราง ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว $60\text{Li}_2\text{O}: 10\text{La}_2\text{O}_3: 30\text{B}_2\text{O}_3$

สูตรแก้วตัวอย่าง (ร้อยละโดยโมล)	ปริมาณสารเคมี (กรัม)		
	Li_2CO_3	La_2O_3	H_3BO_3
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 30.00\text{B}_2\text{O}_3$	6.2102	4.5634	5.1964

ตาราง ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว $60\text{Li}_2\text{O}: 10\text{La}_2\text{O}_3: (30-x)\text{B}_2\text{O}_3: x\text{Dy}_2\text{O}_3$

สูตรแก้วตัวอย่าง (ร้อยละโดยโมล)	ปริมาณสารเคมี (กรัม)			
	Li_2CO_3	La_2O_3	H_3BO_3	Dy_2O_3
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.95\text{B}_2\text{O}_3: 0.05\text{Dy}_2\text{O}_3$	6.1970	4.5537	5.1767	0.02607
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.90\text{B}_2\text{O}_3: 0.01\text{Dy}_2\text{O}_3$	6.1839	4.5441	5.1571	0.05202
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.50\text{B}_2\text{O}_3: 0.50\text{Dy}_2\text{O}_3$	6.0810	4.4685	5.0035	0.25578
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.00\text{B}_2\text{O}_3: 1.00\text{Dy}_2\text{O}_3$	5.9570	4.3774	4.8184	0.50114
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 28.50\text{B}_2\text{O}_3: 1.50\text{Dy}_2\text{O}_3$	5.8380	4.2900	4.6408	0.73670

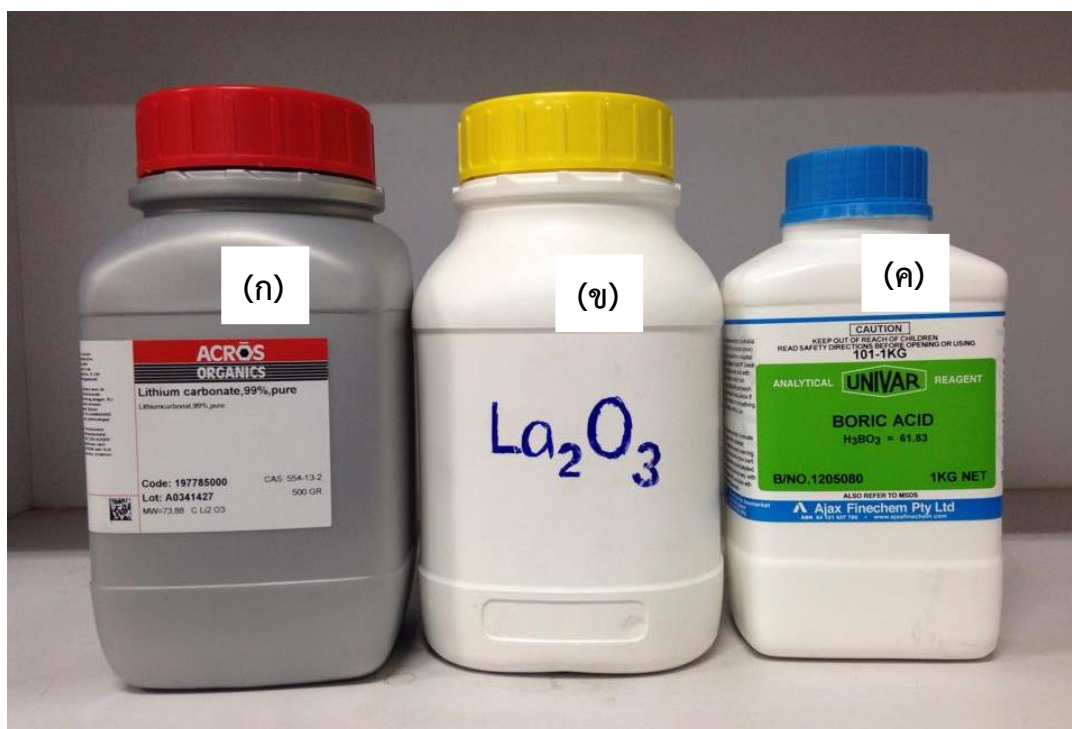
ตาราง ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว $60\text{Li}_2\text{O}: 10\text{La}_2\text{O}_3: (30-x)\text{B}_2\text{O}_3: x\text{Sm}_2\text{O}_3$

สูตรแก้วตัวอย่าง (ร้อยละโดยโมล)	ปริมาณสารเคมี (กรัม)			
	Li_2CO_3	La_2O_3	H_3BO_3	Sm_2O_3
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.95\text{B}_2\text{O}_3: 0.05\text{Sm}_2\text{O}_3$	6.1980	4.5545	5.1776	0.02437
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.90\text{B}_2\text{O}_3: 0.01\text{Sm}_2\text{O}_3$	6.1860	4.5457	5.1589	0.04865
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.50\text{B}_2\text{O}_3: 0.50\text{Sm}_2\text{O}_3$	6.0911	4.4759	5.0118	0.23953
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.00\text{B}_2\text{O}_3: 1.00\text{Sm}_2\text{O}_3$	5.9765	4.3917	4.8342	0.47005
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 28.50\text{B}_2\text{O}_3: 1.50\text{Sm}_2\text{O}_3$	5.8662	4.3106	4.6631	0.69206

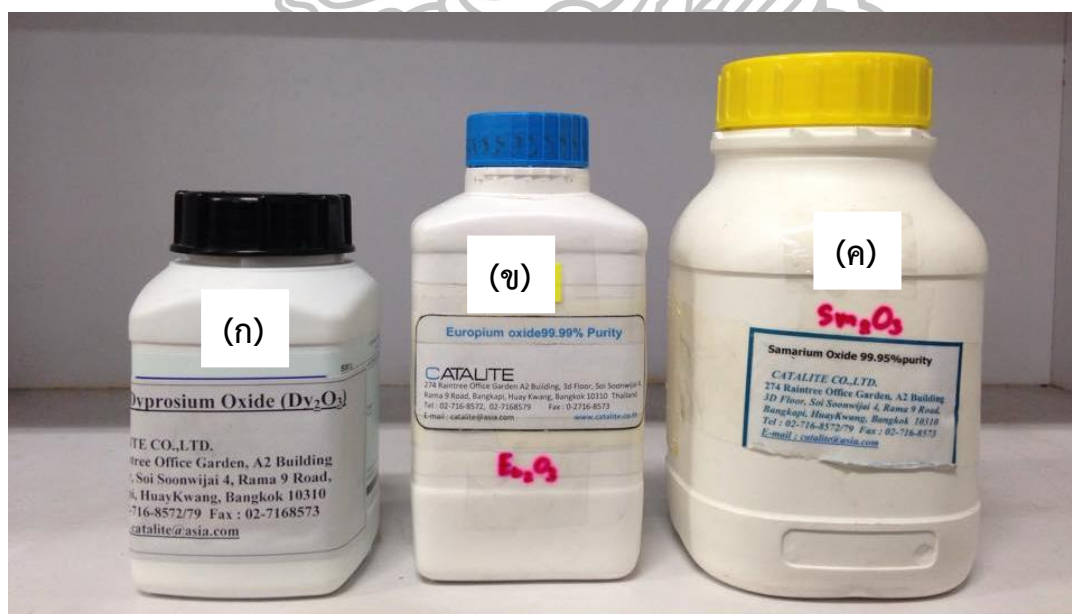
ตาราง ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว $60\text{Li}_2\text{O}: 10\text{La}_2\text{O}_3: (30-x)\text{B}_2\text{O}_3: x\text{Eu}_2\text{O}_3$

สูตรแก้วตัวอย่าง (ร้อยละโดยโมล)	ปริมาณสารเคมี (กรัม)			
	Li_2CO_3	La_2O_3	H_3BO_3	Eu_2O_3
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.95\text{B}_2\text{O}_3: 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.1979	4.5544	5.1775	0.02460
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.90\text{B}_2\text{O}_3: 0.01\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.1857	4.5454	5.1587	0.04910
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.50\text{B}_2\text{O}_3: 0.50\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.0898	4.4750	5.0107	0.24168
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 29.00\text{B}_2\text{O}_3: 1.00\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.9740	4.3898	4.8321	0.47418
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 28.50\text{B}_2\text{O}_3: 1.50\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.8625	4.3079	4.6601	0.69799
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 28.00\text{B}_2\text{O}_3: 2.00\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.7550	4.2290	4.4945	0.91360
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 27.00\text{B}_2\text{O}_3: 3.00\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.5516	4.0795	4.1808	1.32196
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 26.00\text{B}_2\text{O}_3: 4.00\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.3621	3.9402	3.8885	1.70244
$60.00\text{Li}_2\text{O}: 10.00\text{La}_2\text{O}_3: 24.00\text{B}_2\text{O}_3: 6.00\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.0193	3.6884	3.3600	2.39043





รูป สารเคมีของวัสดุไฮสตร (ก) Li_2CO_3 (ข) La_2O_3 และ (ค) H_3BO_3 ตามลำดับ



รูป สารเคมีที่ใช้ในการเจือ ได้แก่ (ก) Dy_2O_3 (ข) Eu_2O_3 และ (ค) Sm_2O_3 ตามลำดับ

รายการอ้างอิง

- นนิตย์ มรกต. (2551). **สเปกตรัมอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน**. มหาสารคาม: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
- แม่น อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา. (2549). **วัสดุวิศวกรรม**. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ท็อป.
- แม่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. (2535) **Principles and Techniques Instrumental Analysis**. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ลาวัลย์ ศรีพงษ์. (2544). **การวิเคราะห์เชิงฟลูออโรเมตรี**. นครปฐม: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- ศศิเกษม ทองยงค์. (2519). **แก้ว**. กรุงเทพมหานคร: ชวนพิมพ์.
- ศิริพร ดาวพิเศษ. (2544) **วัสดุวิศวกรรม**. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์ผลิตตำราเรียนสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- สุมพันธ์ วงศ์นาวา. (2555). **ธาตุกลุ่มเอฟ: แลนทาไนด์และแอกทิไนด์**. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุรพล รักวิจัย. (2544). **เลเซอร์ ทฤษฎีและการประยุกต์**. กรุงเทพมหานคร: เพียร์สัน เอ็นดูเคชั่น อินโดไชน่า.
- A. Bahari, A. Anasari and Z. Rahmani. (2011). “Low temperature synthesis of La_2O_3 and CrO_2 by Sol –Gel process.” **Journal of Engineering and Technology Research** 3(7): 203-208.
- A.K. Singh, M.Tyagi, S.G.Singh, D.G.Desai, Shashwati Sen and S.C.Gadkari. (2013). “Understanding energy transfer in Ce doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$: A study of millisecond decay kinetics in 77–300 K range.” **Journal of Luminescence** 137: 208–213.
- B. Di Bartolo and O. Forte. (2006). **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**. © Springer, Printed in the Netherlands, 403–433.
- Carel W.E. van Eijk. (2004). “Inorganic scintillators for thermal neutron detection.” **Radiation Measurements** 38: 337 – 342.

- C.K. Jayasankar and P. Babu. (2000). "Optical properties of Sm^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses." **Journal of Alloys and Compounds** 307: 82-85.
- C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, S. Surendra Babu and P. Babu. (2004). "Luminescence properties of Dy^{3+} ions in a variety of borate and fluoroborate glasses containing lithium zinc and lead." **Journal of Alloys and Compounds** 374: 22-26.
- G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov and V.T. Kalinnikov. (2004). "Dysprosium-doped LiNbO_3 crystal. Optical properties and effect of temperature on fluorescence dynamics." **Journal of Molecular Structure** 704: 139-144.
- G. Ingletto, M. Bettinelli, L.D. Sipio, F. Negrisolo and C. Aschieri. (1991). "Optical transition intensities of trivalent lanthanide ions in zinc and lead metaphosphate glasses." **Inorganica Chimica Acta** 188: 201-210.
- G. Lakshminarayana and Jianrong Qiu. (2009). "Photoluminescence of Pr^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glass ceramics and Sm^{3+} , Dy^{3+} : $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ glasses." **Physica B** 404: 1169-1180.
- Guifang Ju, Yihua Hu, Haoyi Wu, Zhongfu Yang, Chujun Fu, Zhongfei Mu and Fengwen Kang. (2011). "A red-emitting heavy doped phosphor $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Eu}^{3+}$ for white light-emitting diodes." **Optical Materials** 33: 1297-1301.
- Gurbinder Kaur, O.P. Pandey and K. Singh. (2012). "Effect of modifiers field strength on optical, structural and mechanical properties of lanthanum borosilicate glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 358: 2589-2596.
- H. Ahrens, M. Wollenhaupt, P. Frobel, J. Lin, K. Barner, G.S. Sun and R. Braunstein. (1999). "Determination of the Judd-Ofelt parameters of the optical transitions Sm^{3+} in lithiumborate tungstate glasses." **Journal of Luminescence** 82: 177- 186

- J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray and P.J. Seddon. (1999). "Performance and characteristics of a new scintillator." **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A** 424: 15-19.
- Jean Sablayrolles, Véronique Jubera, Jean-Pierre Chaminade, Inka Manek-Hönniger, Senthil Murugan, Thierry Cardinal, Roger Olazcuaga and Alain Garcia. (2005). "Crystal growth, Luminescent and lasing properties of the ytterbium doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ compound." **Optical Materials** 27: 1681–1685.
- J.E. Shelby. **Introduction to glass science and technology**. (1997). The Royal Society of Chemistry Cambridge. UK.
- J. Hormadaly and R. Reisfeld. (1979). "Intensity parameters and laser analysis of Pr^{3+} and Dy^{3+} in oxide glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 30: 337-348.
- Ki-Soo Lim, N. Vijaya, C.R. Kesavulu and C.K. Jayasankar. (2013). "Structural and luminescence properties of Sm^{3+} ions in zinc fluorophosphate glasses." **Optical Materials** 35: 1557–1563.
- K. Singh, I. Bala and V. Kumar, Structural. (2009). "Optical and bioactive properties of calcium borosilicate glasses." **Ceramics International** 35: 3401-3406.
- K. Linganna, Ch. Srinivasa Rao and C.K. Jayasankar. (2013). "Optical properties and generation of white light in Dy^{3+} -doped lead phosphate glasses." **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer** 118: 40–48.
- K. Linganna and C.K. Jayasankar. (2012). "Optical properties of Eu^{3+} ions in phosphate glasses." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 97: 788–797.
- K. Singh, Indu Bala and Vishal Kumar. (2009). "Structural, Optical and bioactive properties of calcium borosilicate glasses." **Ceramics International** 35: 3401–3406.
- M. Dejneka, E. Snitzer and R.E. Riman. (1995). "Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses." **Journal of Luminescence** 65: 227-245.

- M. Jayasimhadri, L.R. Moorthy, K. Kojima, K. Yamamoto, Wada Noriko and Wada Noriyuki. (2006). "Optical properties of Dy^{3+} ions in alkali tellurofluorophosphate glasses for laser materials." **Journal of Physics D: Applied Physics**. 39: 635-640.
- N. Vijaya, K. Upendra Kumar and C.K. Jayasankar. (2013). " Dy^{3+} -doped zinc fluorophosphates glasses for white luminescence applications." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 113: 145–153.
- Parvinder Kaur, Simranpreet Kaur, Gurinder Pal Singh and D.P. Singh. (2013). " Sm^{3+} doped lithium aluminoborate glasses for orange coloured visible laser host material." **Solid State Communications** 171: 22–25.
- P. Babu and C.K. Jayasankar. (2000). "Spectroscopic properties of Dy^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses." **Optical Materials** 15: 65-79.
- P. Srivastav, S.B. Rai and D.K. Rai. (2004). "Optical properties of Sm^{3+} doped calibo glass with addition of lead oxide." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 60: 637-645.
- Raghda Saeif Eddin Said Dawaud, Suhairul Hashim, Yasser Saleh Mustafa Alajerami, M.H.A. Mhareb and N. Tamchek. (2014). "Optical and structural properties of sodium borate glasses doped Dy^{3+} ions." **Journal of Molecular Structure** 1075: 113–117.
- R. Praveena, R. Vijaya and C.K. Jayasankar. (2008). "Photoluminescence and energy transfer studies of Dy^{3+} -doped fluorophosphate glasses." **Spectrochimica Acta Part A** 70: 577–586
- R.S. Gedam and D.D.Ramteke. (2013). "Electrical, dielectric and optical properties of La_2O_3 doped lithium borate glasses." **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 74: 1039–1044.

- R. Van Deun, K. Binnemans, C. Görrler-Warland and J.L. Adam. (1998). "Optical properties of Eu^{3+} -doped fluorophosphate glasses." **Journal of Physics: Condensed Matter** 10: 7231-7240.
- R. Vijaya, V. Venkatramu, P. Babu and C.K. Jayasankar, U.R. Rodríguez-Mendoza and V. Lavín. (2013). "Spectroscopic properties of Sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphate glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 365: 85–92.
- S. Hazarika and S. Rai. (2004). "Structural, optical and non-linear investigation of Eu^{3+} ions in sol-gel silicate glass." **Optical Materials** 27: 173-175.
- Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar. (2013). "Optical and luminescence properties of Dy^{3+} ions in phosphate based glasses." **Solid State Sciences** 22: 82-90.
- Sk. Nayab Rasool, L.Rama Moorthy and C.K.Jayasankar. (2013). "Spectroscopic Investigation of Sm^{3+} doped phosphate based glasses for reddish-orange emission." **Optics Communications** 311: 156–162.
- S. Thomas, Sk. Nayab Rasool, M. Rathaiyah, V. Venkatramu, C. Joseph and N.V. Unnikrishnan. (2013). "Spectroscopic and dielectric studies of Sm^{3+} ions in lithium zinc borate glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 376: 106–116.
- U. Fawad, Myeongjin Oh, H. Park and H. J. Kim. (2013). "Synthesis and Characterization of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} doped $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ Phosphors of X-ray and Neutron Imaging." **Journal of the Korean Physics society** 62(8): 1102-1107.
- V. Jubera, J.P. Chaminade, A. Garcia, F. Guillen and C. Fouassier. (2003). "Luminescent properties of Eu^{3+} -activated lithium rare earth borates and oxyborates." **Journal of Luminescence** 101.
- V.M. Orera, P.J. Alonso, R. Cases, R. Alcalá. (1988). "Optical properties of Dy^{3+} in fluorozirconate glasses." **Phys. Chem. Glasses** 29: 59.

- V. Venkatramu, P. Babu and C.K. Jayasankar. (2006). "Fluorescence properties of Eu^{3+} ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and lead." **Spectrochimica Acta Part A** 63: 276–281.
- V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Th. TrÖster, W. Sievers and G. Wortmann. (2007). "Optical spectroscopy of Sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphates glasses." **Optical Materials** 29: 1429–1439.
- W.T. Carnall, (1979). "The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution." In **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, 171-208. New York.
- W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak. (1968). "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} ." **Journal of Chemical Physics** 49: 4424.
- Y.Ch. Li, Y.H. Chang, Y.F. Lin, Y.S. Chang and Y.J. Lin. (2007). "Luminescent properties of Ln^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+})-doped lanthanum aluminum germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ phosphors." **Journal of Alloys and Compounds** 439: 367–375.
- Yuwei Zhao, Xinghong Gong, Yanfu Lin, Zundu Luo and Yidong Huang. (2006). "Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal." **Materials Letters** 60: 418–421.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ - สกุล	นางสาวนวลทิพย์ วันทนะ
ที่อยู่	51 หมู่ 15 ตำบลจุน อำเภอจุน จังหวัดพะเยา
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2555	สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยบูรพา อำเภอเมืองชลบุรี จังหวัดชลบุรี
พ.ศ. 2556	ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศิลปากร อำเภอเมืองนครปฐม จังหวัดนครปฐม

