

# บทที่ 1

## บทนำ

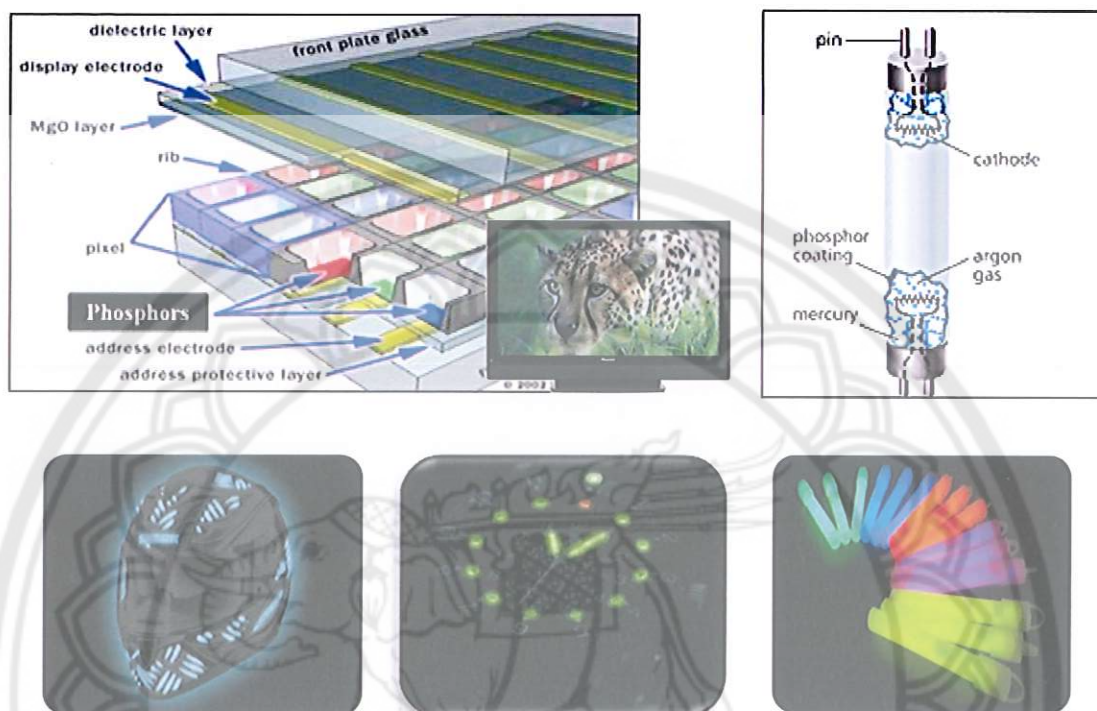
### ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันงานในกลุ่มสารเรืองแสงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากและได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง ซึ่งสารเรืองแสงที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย คือ สารประกอบอนินทรีย์ที่ประกอบไปด้วยสารตัวหลักและสารตัวเติมที่มีคุณสมบัติในการเรืองแสงสูง สารกลุ่มนี้เรียกว่า Host-Guest Materials ซึ่งสารในกลุ่มนี้สามารถทนต่อสภาวะแวดล้อมได้ดี จากคุณสมบัติการเรืองแสงดังกล่าว สารในกลุ่มนี้จึงเหมาะสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ในงานด้านต่างๆ มากมาย เช่น หลอดฟลูออเรสเซนต์ หลอดรังสีคาโทด รองเท้าเรืองแสง สัญญาณไฟฉุกเฉิน สีระบาย และอุปกรณ์หรือของเล่นเรืองแสง นอกจากนี้ยังมีการนำมาพัฒนาในส่วนของจอแสดงผลสมัยใหม่ เช่น จอแสดงผลแบบ Electroluminescence Display (ELDs) จอแสดงผลแบบ Field Emission Display (FED) และจอแสดงผลแบบ Plasma Display Panel (PDP) [1, 2, 3] เป็นต้น ดังแสดงตัวอย่างการประยุกต์ใช้ในภาพ 1 ซึ่งสารเรืองแสงเหล่านี้สามารถเรืองแสงได้อย่างต่อเนื่องภายหลังจากการฉายแสงไปแล้วนานหลายนาที่จนอาจถึงเป็นชั่วโมงได้ โดยที่สีของแสงที่เรืองออกมาจะขึ้นกับชนิดของธาตุหรือองค์ประกอบของสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้นมา ในการประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการประยุกต์ใช้ทางด้านเทคโนโลยีทางจอแสดงผล ต้องการสารฟอสฟอรัสที่มีความบริสุทธิ์สูง มีการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างที่สม่ำเสมอ มีประสิทธิภาพการคายแสงสูง ใช้พลังงานในการกระตุ้นต่ำ และมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ [4, 5]

### 1. สารฟอสฟอรัส

ในการศึกษาสารที่มีคุณสมบัติการเรืองแสงหรือการวาวแสงนั้น มักจะเรียกสารในกลุ่มนี้ว่า สารฟอสฟอรัส (phosphor) ซึ่งอยู่ในกลุ่มสารประกอบออกไซด์ โดยการเรืองแสงมีอยู่หลายชนิดด้วยกันขึ้นอยู่กับแหล่งของพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้น พลังงานในการกระตุ้นเป็นการทำให้โมเลกุลของสารเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจะแตกต่างกันไปตามแหล่งกำเนิดของพลังงานการกระตุ้น เช่น ในกรณีที่ใช้โมเลกุลใช้พลังงานกระตุ้นจากปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า เคมีลูมิเนสเซนซ์ (chemiluminescence) ถ้าโมเลกุลใช้พลังงานแสงในการกระตุ้นโมเลกุลของสารเพื่อทำให้สารเกิดการคายแสง เรียกว่า โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) ซึ่งแบ่งออกเป็น การวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง

(phosphorescence) โดยทั้งสองปรากฏการณ์จะแตกต่างกันที่กระบวนการที่ทำให้โมเลกุลกลับสู่สถานะพื้น แล้วเกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของการคายแสง [6]



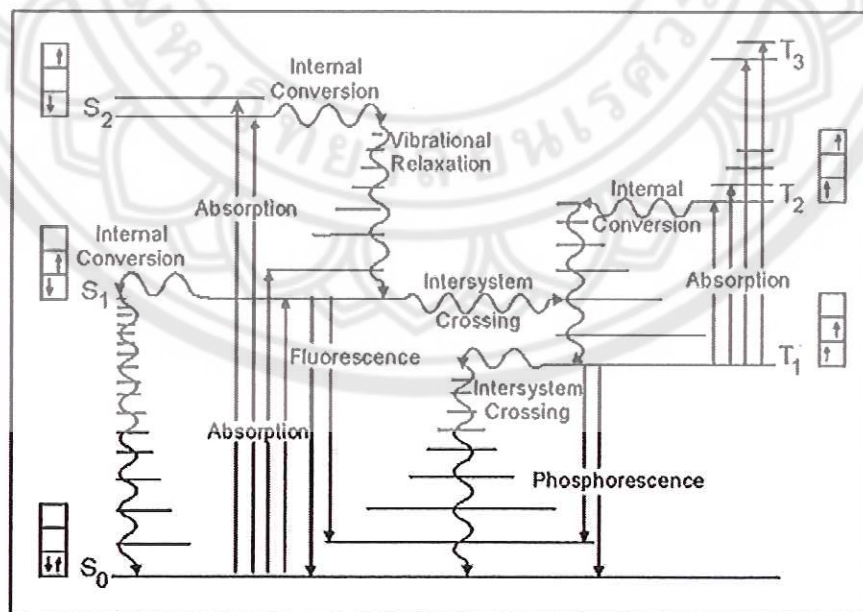
ภาพ 1 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้สารเรืองแสง [1, 2, 3]

สำหรับการวาวแสง เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานถูกกระตุ้นไปสู่ชั้นระดับพลังงานที่สูงกว่าจะกลับสู่สถานะพื้นทันที ซึ่งกระบวนการทั้งหมดจะเกิดขึ้นภายในไม่กี่นาโนวินาที ในส่วนของการเกิดการเรืองแสงนั้น อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่ระดับพลังงานที่สูงขึ้นจะไม่ได้กลับสู่สถานะพื้นทันที แต่จะมีการย้ายอิเล็กตรอนไปสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่าก่อน แล้วจึงกลับสู่สถานะพื้นโดยการคายแสงออกมา ปกติกระบวนการเรืองแสงจะใช้เวลาในช่วงมิลลิวินาที แต่ในสารประกอบบางชนิดอาจใช้เวลาเป็นนาที่ถึงชั่วโมงได้ เราจึงสามารถเห็นการเรืองแสงของสารได้แม้จะเอาสารออกมาจากแหล่งกระตุ้นแล้วก็ตาม จะเรียกลักษณะเช่นนี้ว่า afterglow emission

กระบวนการเกิดการเรืองแสงและวาวแสงสามารถอธิบายได้โดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงานของ Jablonski ในภาพ 2 เมื่อใช้พลังงานแสงในการกระตุ้นโมเลกุลจากสถานะพื้น (ground state ( $S_0$ )) ไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state ( $S_2$ )) การที่โมเลกุลกลับลงมาอยู่สถานะพื้นนั้นจะเกิดกระบวนการลดระดับพลังงาน ซึ่งจะมีกลไกต่างๆเกิดขึ้นหลายขั้นตอน เช่น การลดระดับพลังงานของการสั่น (vibrational energy) ซึ่งจะเกิดในโมเลกุลที่อยู่ในตัวทำละลาย เกิดขึ้นโดยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายกลายเป็นความร้อน เรียกกระบวนการนี้ว่า vibrational

relaxation (VR) ในขณะที่โมเลกุลที่อยู่ในระดับพลังงานกระตุ้นสอง ( $S_2$ ) จะมีระดับพลังงานการสั่นลดลงมาอยู่ระดับเดียวกับระดับพลังงานกระตุ้นที่หนึ่ง ( $S_1$ ) เรียกว่าการเกิดกระบวนการ internal conversion (IC) กระบวนการลดระดับพลังงานของทั้งสองกระบวนการข้างต้นนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ประมาณ  $10^{-12}$  วินาที ซึ่งโมเลกุลของสารจะลงมาสู่สภาวะกระตุ้นแรก ( $S_1$ ) โดยที่ไม่มีการแผ่รังสี ในการลดระดับพลังงานของโมเลกุลจากสภาวะกระตุ้นมาสู่สภาวะพื้นโดยมีการให้โฟตอนเรียกว่า การวาวแสง (fluorescence) ซึ่งเกิดขึ้นรวดเร็วมาก ( $10^9 - 10^7$  วินาที)

ในกรณีที่โมเลกุลกำลังอยู่ในสภาวะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอาจเกิดการสปีนกลับทาง (reverse spin) ทำให้ค่ามัลติพิลิตี (multiplicity) เป็น 3 ดังนั้นโมเลกุลจะเปลี่ยนสปีนจาก singlet state ไปเป็น triplet state โดยกระบวนการนี้ไม่มีการแผ่รังสีออกมา เรียกว่า Intersystem crossing (ISC) ในระดับพลังงานชั้น triplet state นั้นจะมีพลังงานต่ำกว่า singlet state หลังจากที่โมเลกุลเปลี่ยนไปอยู่ในระดับ triplet state จะเกิดกระบวนการ vibrational relaxation เพื่อลดพลังงานให้เป็น triplet state ( $T_1$ ) ที่มีพลังงานต่ำลง แล้วเกิดกระบวนการลดระดับพลังงานจาก  $T_1$  ไปยัง  $S_0$  โดยมีการคายโฟตอนออกมา เรียกว่า การเรืองแสง (phosphorescence) การเกิดกระบวนการทรานซิชันระหว่างระดับชั้นพลังงานที่มีค่ามัลติพิลิตีต่างกันจะเกิดได้ค่อนข้างยาก ดังนั้นกระบวนการเกิดการเรืองแสง ( $10^3 - 10$  วินาที) จึงใช้เวลาที่ยาวนานกว่ากระบวนการเกิดการวาวแสง ( $10^9 - 10^7$  วินาที)



ภาพ 2 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี [6]

## 2. สารตัวหลักและสารตัวเติม (Host-Guest Materials)

สารฟอสฟอรัสส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยสารที่เป็นสารตัวหลัก (host materials) และมีตัวเติมที่ทำให้เกิดเรืองแสง (guest materials or activator) ทั้งนี้เมื่อทำการเติมสารตัวเติมลงไป ในสารตัวหลัก สารตัวเติมจะกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างของสารตัวหลัก ซึ่งกลไกการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัสจะเกิดจากการที่สารตัวหลัก ซึ่งทำหน้าที่ในการดูดซับพลังงานแสงในช่วงคลื่นรังสียูวีแล้วส่งถ่ายพลังงานไปยังสารตัวเติม ซึ่งสารตัวเติมจะทำหน้าที่ในการเรืองแสงสีต่างๆ ในช่วงวิสิเบิลหรือช่วงที่ตามองเห็นได้ออกมา

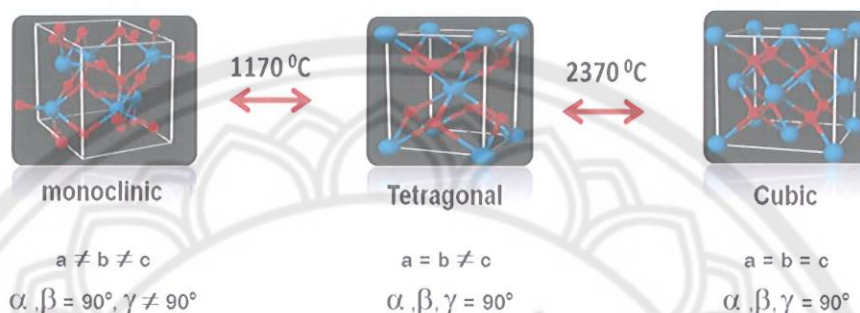
### 2.1 สารตัวหลัก

ส่วนใหญ่สารที่จะนำมาเป็นสารตัวหลักควรจะต้องมีคุณสมบัติดังนี้ คือ ต้องมีประสิทธิภาพสูงในด้านการดูดกลืนแสง การสะท้อนแสง และความโปร่งแสง เช่น ไททาเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) และทिनออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) เป็นต้น

เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) เป็นสารที่มีความสำคัญ ซึ่งได้รับความนิยมเป็นอย่างมากสำหรับการเตรียมสารเรืองแสง เนื่องจากเซอร์โคเนียมออกไซด์มีความเสถียรทั้งทางเคมีและทางแสง มีความโปร่งแสงสูง ทนความร้อนได้ดี และราคาถูก นอกจากนี้เซอร์โคเนียมออกไซด์ยังมีปริมาณค่อนข้างมากในเปลือกโลก ทนทานต่อการกัดกร่อนในสภาพแวดล้อมที่ถูกกัดกร่อนรุนแรงได้ มีคุณสมบัติเป็น co-active ion ในการเพิ่มการเปล่งแสงของสาร ค่าดัชนีหักเหสูงสามารถใช้กับอุณหภูมิถึง  $2400^\circ\text{C}$  นำความร้อนต่ำ เชื้อต่อปฏิกิริยาเคมี มีสมบัติเชิงกลที่สูง เช่น มีความแข็งแรงสูง มีความเหนียวสูง มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ มีอยู่ 3 โครงสร้าง คือ โมโนคลินิก เตตระโกนอล และคิวบิก ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป แสดงในภาพ 3 พบว่าที่อุณหภูมิห้องเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นแบบโมโนคลินิก เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $1170^\circ\text{C}$  เซอร์โคเนียมออกไซด์มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอล และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก  $1170^\circ\text{C}$  ไปเป็น  $2370^\circ\text{C}$  เซอร์โคเนียมออกไซด์มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นคิวบิก [7, 8, 9, 10, 11, 12] และเซอร์โคเนียมออกไซด์ช่องว่างของระดับชั้นพลังงาน 5-7 eV ซึ่งขึ้นอยู่กับเฟสโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ [13]

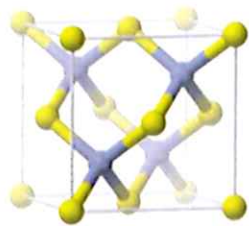
จากการศึกษาที่ผ่านมา พบว่าโครงสร้างผลึกที่เป็นเตตระโกนอล และคิวบิกสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านเทคโนโลยีต่างๆ เช่น จอแสดงผลซึ่งต้องการประสิทธิภาพในการเรืองแสงที่สูง แต่เนื่องด้วยทั้งโครงสร้างผลึกที่เป็นเตตระโกนอล และคิวบิก ไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้องด้วยเหตุนี้จึงมีผู้สนใจที่จะศึกษาการแก้ปัญหาดังกล่าว โดยการเติมสารที่มีไอออนบวกสองหรือสาม

เช่น แมกนีเซียม ( $Mg^{2+}$ ) แคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ) และ อิทเทียม ( $Y^{3+}$ ) หรือสารจำพวกโลหะออกไซด์ เช่น ซีเซียมออกไซด์ ( $CeO_2$ ) ซิลิกอนออกไซด์ ( $SiO_2$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) และ โครเมียมออกไซด์ ( $Cr_2O_3$ ) [12, 14, 15, 16, 17, 18] เพื่อให้เฟสโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมอยู่ในรูปของเตตระโกนอล และคิวบิก

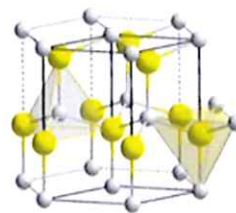


ภาพ 3 โครงสร้างของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ [12]

นอกจากนี้สารตัวหลักที่น่าสนใจอีกตัวหนึ่งที่น่ามาใช้ในการศึกษางานวิจัยในครั้งนี้คือ ซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) เนื่องจากคุณสมบัติที่หลากหลาย เช่น มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงสูงที่อุณหภูมิต่ำ มีค่าการโปร่งแสงที่ดี ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตัวหลักที่มีการเจือด้วยสารตัวเติมจำพวกธาตุแรเอิร์ท ( $RE^{3+}$ ) ได้ และจะมีค่าการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ขึ้นอยู่กับสารตัวเติมที่เติมลงไปด้วย [19] ซิงค์ออกไซด์มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากเมื่อถูกกระตุ้น มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.37 eV [20] ซึ่งแคบกว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ (5 - 7 eV) [13] การที่ช่องว่างของแถบพลังงานแคบกว่าส่งผลทำให้ซิงค์ออกไซด์ใช้พลังงานเพื่อให้อิเล็กตรอนจากสภาวะพื้นไปสู่สภาวะกระตุ้นน้อยกว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ ทำให้มีผลต่อคุณสมบัติด้านต่างๆ ของสารฟอสฟอรัสแตกต่างกันไปด้วย เช่น โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ลักษณะอัญฐาน และสมบัติการคายแสง ซึ่งจะนำไปสู่การประยุกต์เพื่อการใช้งานด้านต่างๆ ที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมและประโยชน์สูงสุดในการนำไปใช้งาน [21, 22, 23] ซิงค์ออกไซด์เป็นสารประกอบที่มีสองโครงสร้างคือ คิวบิกซิงค์เบลนด์ (cubic zincblende) และ เฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำซิงค์ออกไซด์จะมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ [24, 25] แสดงในภาพ 4



hexagonal wurtzite

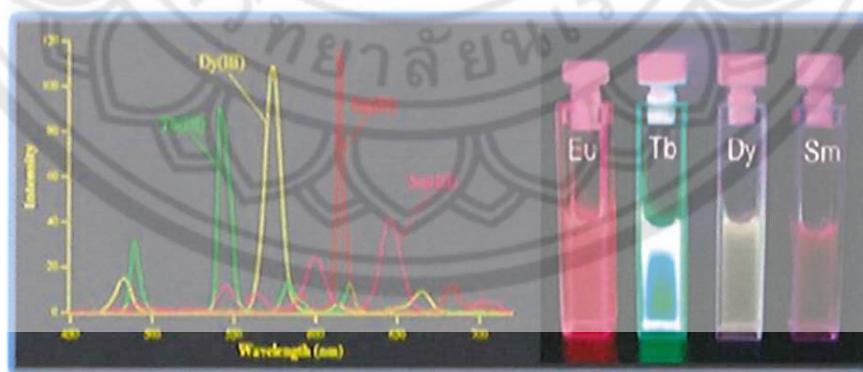


cubic zincblende

ภาพ 4 โครงสร้างของผลึกของซิงค์ออกไซด์ [24]

## 2.2 สารตัวเติม

สำหรับธาตุที่ทำให้เกิดการเรืองแสงจำพวกแร่เอิร์ทไอออนจะใช้ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ เช่น ยูโรเปียม ( $\text{Eu}^{3+}$ ) เทอร์เบียม ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ดิสโพรเซียม ( $\text{Dy}^{3+}$ ) ฮาฟเนียม ( $\text{Hf}^{3+}$ ) ซีเซียม ( $\text{Ce}^{3+}$ ) เออร์เบียม ( $\text{Er}^{3+}$ ) และซามาเรียม ( $\text{Sm}^{3+}$ ) เป็นต้น ซึ่งสารเหล่านี้มีประสิทธิภาพในการคายแสงได้ดีที่อุณหภูมิห้อง มีคุณสมบัติที่ดีในการนำไฟฟ้า ความร้อนและสมบัติทางแสง โดยการเรืองแสงสีต่างๆ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของธาตุเอิร์ทที่เจือลงไปในกลุ่มของสารตัวหลัก เช่น ยูโรเปียม ( $\text{Eu}^{3+}$ ) เทอร์เบียม ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ดิสโพรเซียม ( $\text{Dy}^{3+}$ ) และซามาเรียม ( $\text{Sm}^{3+}$ ) คายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง เขียว เหลือง และชมพู ตามลำดับ ดังแสดงตัวอย่างการคายแสงของสารตัวเติมในภาพ 5 ซึ่งในบางครั้งการเติมไอออนร่วมของโลหะกับการใช้แร่เอิร์ทจะนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าการคายแสงของสารฟอสฟอร์



ภาพ 5 ตัวอย่างการคายแสงของสารตัวเติม [26]

### 3. การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของธาตุแรเอิร์ท

ธาตุแรเอิร์ทที่นำมาใช้ในการศึกษาการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัส อยู่ในกลุ่มธาตุแลนทาไนด์ (Lanthanide) ซึ่งเป็นกลุ่มธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 58 ถึง 71 และเป็นธาตุหายาก ซึ่งธาตุแลนทาไนด์มีการจัดเรียงตัวในระดับชั้นพลังงานแบบ 4f orbitals ซึ่งเริ่มจาก  $4f^0$  ( $\text{La}^{3+}$ ) จนกระทั่งถึง  $4f^{14}$  ( $\text{Lu}^{3+}$ ) การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเหล่านี้เป็นแบบ  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 0-14$ ) ซึ่งมีระดับพลังงานที่หลากหลาย ส่งผลให้สารกลุ่มนี้มีคุณสมบัติทางด้านการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันไป [27, 28, 29, 30] ตัวอย่างเช่น ระดับพลังงานอิเล็กตรอนที่ถูกบดบังในชั้นระดับพลังงาน 4f โดยการเติมระดับชั้นพลังงานย่อย  $5s^2 - 5p^6$  ให้เต็ม จะทำให้ความว่องไวทางเคมีของแลนทาไนด์มีค่าลดลง ดังนั้นธาตุแลนทาไนด์แต่ละตัวจึงมีลักษณะการทรานซิชันแบบ 4f ซึ่งธาตุแลนทาไนด์ ( $\text{Ln}^{3+}$ ) ทุกตัว ยกเว้น  $\text{La}^{3+}$  และ  $\text{Lu}^{3+}$  สามารถทำให้เกิดการคายแสงลูมิเนสเซนซ์ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จนถึงวิสิเบิล และ near-infrared (NIR) การคายแสงของธาตุแลนทาไนด์จะให้สีที่แตกต่างกันไป ยูโรเปียม ( $\text{Eu}^{3+}$ ) เทอร์เบียม ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ซามาเรียม ( $\text{Sm}^{3+}$ ) และ ทูเลียม ( $\text{Tm}^{3+}$ ) คายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง เขียว ชมพู และน้ำเงิน ตามลำดับ ขณะที่อิตเทอร์เบียม ( $\text{Yb}^{3+}$ ) นีโอดีเมียม ( $\text{Nd}^{3+}$ ) และเออร์เบียม ( $\text{Er}^{3+}$ ) จะคายแสงลูมิเนสเซนซ์ในช่วง near-infrared

ธาตุแลนทาไนด์มีค่าการดูดกลืนแสงที่ต่ำเนื่องมาจากการบดเบือนไป (forbidden) ของการทรานซิชันแบบ f-f ทำให้การกระตุ้นโดยตรงจากธาตุไม่มีประสิทธิภาพเว้นแต่จะได้รับ การกระตุ้นที่มีพลังงานสูงจากเลเซอร์ แต่ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการจับคู่กับสารอีกชนิดหนึ่งที่สามารถจะเกิดกระบวนการส่งถ่ายพลังงานต่อกันได้ ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "luminescence sensitization" หรือ "antenna effect" ซึ่งเมื่อเกิดปรากฏการณ์นี้ก็จะสามารถส่งถ่ายพลังงานระหว่างสารตัวอย่างทั้งสองชนิดและมีการคายแสงออกมาในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ขึ้นกับชนิดของสารตัวอย่าง [30, 31, 32, 33]

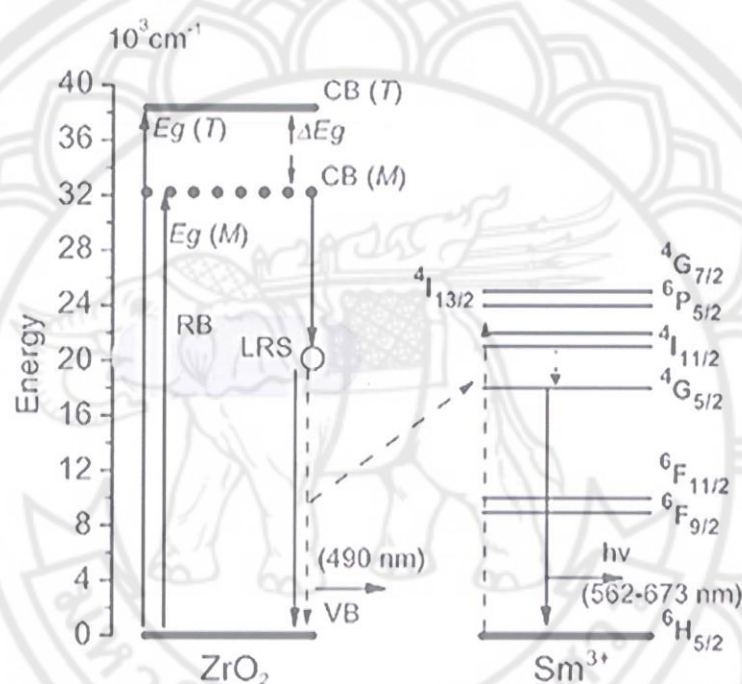
### 4. การส่งถ่ายพลังงานของสารตัวหลักไปยังสารตัวเติม

ในองค์ประกอบของสารเรืองแสงอนินทรีย์นั้นจะประกอบไปด้วยสารตัวหลักที่ทำหน้าที่ดูดกลืนแสงจากแหล่งกำเนิด แล้วทำการส่งถ่ายพลังงานมาสู่สารตัวเติมซึ่งจะทำหน้าที่ในการคายแสงสีต่างๆ ทั้งนี้ในการเกิดการเรืองแสงมีการส่งถ่ายพลังงานของสารตัวหลักสู่สารตัวเติมนั้นจะขึ้นกับระยะห่างของระดับพลังงานในสารตัวหลัก ซึ่งช่องว่างของระดับพลังงานของสารตัวหลักนั้นจะมีอิทธิพลต่อความเร็วและประสิทธิภาพในกระบวนการต่างๆ ในขั้นตอนการคายแสง ในกรณีที่สารฟอสฟอรัสมีช่องว่างในการคายแสงที่กว้างจะมีการถ่ายโอนพลังงานจากสารตัวหลักสู่สารตัวเติมอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ ตัวอย่างของการส่งถ่ายพลังงานของสารตัวหลักไปยังสารตัวเติมในที่นี้ได้ยกตัวอย่างการส่งถ่ายพลังงานจากเซอร์โคเนียมออกไซด์ไปยังซามาเรียม แสดงในภาพ 7

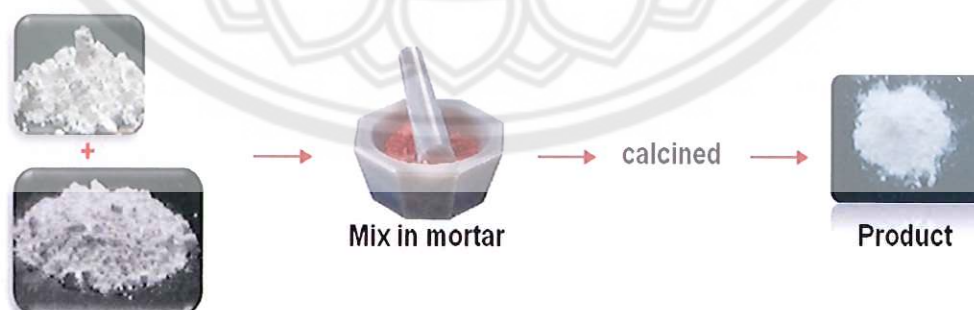




ตัวอย่างในภาพ 8 ซึ่งเป็นการเตรียมสารฟอสฟอรัสที่ง่ายและมีใช้มานานแล้ว แต่การเตรียมสารฟอสฟอรัสด้วยวิธีนี้ สารตั้งต้นที่ใช้จะอยู่ในสภาวะของแข็งทำให้สารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ยาก นอกจากนี้ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่สูงและใช้เวลานาน เพื่อให้เกิดโครงสร้างของผลึกของสารประกอบอย่างสมบูรณ์ อีกทั้งสารฟอสฟอรัสที่ได้ออกมานั้นมีการจัดเรียงตัวขององค์ประกอบภายในโครงสร้างสารตัวอย่างที่ไม่สม่ำเสมอ (inhomogeneous) ทำให้ยากที่จะได้สารประกอบที่บริสุทธิ์ เป็นเนื้อเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคเท่าๆ กัน



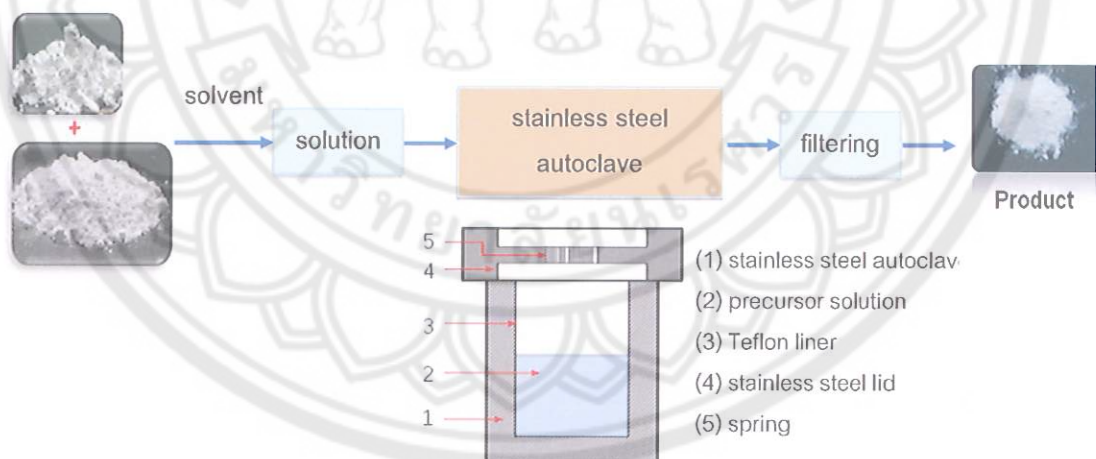
ภาพ 7 ตัวอย่างการส่งถ่ายพลังงานของเซอร์โคเนียมออกไซด์ไปยังซามาเรียม [34]



ภาพ 8 การสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสในสภาวะที่เป็นของแข็งหรือมิกซ์ออกไซด์

ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการแก้ไขปัญหาดังกล่าวโดยเตรียมสารฟอสฟอรัสด้วยวิธีทางเคมี (wet chemical process) ซึ่งเป็นวิธีการที่สารตั้งต้นที่ใช้จะอยู่ในรูปสารละลาย ทำให้สารมีการผสมกันและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น การเตรียมสารด้วยวิธีทางเคมี เช่น วิธีการตกตะกอน [37, 38, 39] วิธีไฮโดรเทอร์มอล [40, 41, 42, 43, 44] วิธีโซลโวเทอร์มอล [45, 46, 47, 48] วิธีโซล-เจล [15, 49, 50, 51] เป็นต้น

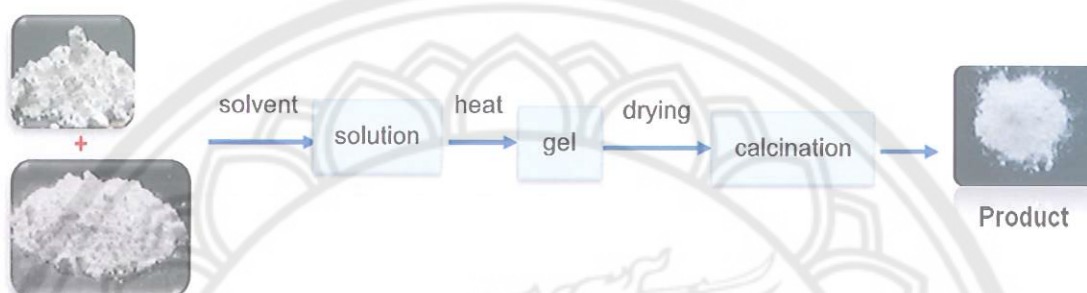
การสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซลโวเทอร์มอลนั้น มีกระบวนการสังเคราะห์สารที่เหมือนกัน แต่จะใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นการสังเคราะห์โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ส่วนวิธีโซลโวเทอร์มอล เป็นการสังเคราะห์โดยใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ทั้งวิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซลโวเทอร์มอล จะได้อนุภาคที่มีการจัดเรียงและรวมตัวกันได้ดี แต่อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกละลายในตัวทำละลาย จากนั้นนำสารไปใส่ใน autoclave และนำไปให้ความร้อน ดังนั้นกระบวนการสังเคราะห์นี้จะเป็นการสังเคราะห์สารตัวอย่างในระบบปิด จึงทำให้มีความดันสูงมาก ต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา หลังจากที่ให้ความร้อนแล้วสารตัวอย่างจะถูกนำมากรองเพื่อแยกผลึกออกจากสารละลาย ดังแสดงวิธีการเตรียมสารตัวอย่างในภาพ 9



ภาพ 9 การสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซลโวเทอร์มอล

อีกหนึ่งวิธีทางเคมีที่ได้รับความนิยมนำมาใช้ในการเตรียมสารฟอสฟอรัสคือ วิธีโซล-เจล เริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสภาพของสารละลายผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากันในระดับโมเลกุล ทำให้เกิดโมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาว หรือเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า โซล (sol) เมื่อความร้อนของสารละลายเพิ่มขึ้น ความหนืดของ

สารละลายจะสูงขึ้นจนกระทั่งกลายเป็นสารกึ่งของเหลวที่เรียกว่า เจล (gel) จากนั้นจึงนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิท แล้วบดให้เป็นผงละเอียดก่อนจะนำไปเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม ดังแสดงในภาพ 10 วิธีการสังเคราะห์แบบโซล-เจล จะทำให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงมาก อีกทั้งยังใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำ ใช้เวลาน้อย ขนาดของอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวอยู่อย่างหนาแน่น เป็นต้น



ภาพ 10 การสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสโดยใช้วิธีโซล-เจล

วิธีทางเคมีเป็นวิธีการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำให้ผงของสารฟอสฟอรัสมีการจัดเรียงตัวขององค์ประกอบภายในโครงสร้างสารตัวอย่างที่สม่ำเสมอ (homogeneous) อนุภาคมีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูง สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำ สามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตแผ่นฟิล์มบางได้ ในกระบวนการทางเคมี จะมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องอยู่ 2 ชนิดคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาการรวมตัว (condensation) ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วมาก ส่งผลให้สารตัวอย่างไม่มีการผสมกันอย่างสมบูรณ์ แนวทางการป้องกันทำได้โดยการทำให้สารประกอบอยู่ในรูปของสารละลาย (solution) แล้วจากนั้นจึงจะให้ความร้อนเพื่อทำให้สารเกิดการรวมตัวกันเป็นเจล (gel)

ในกรณีที่ใช้การเตรียมสารตัวอย่างด้วยวิธีทางเคมีนั้นจะมีการเติมลิแกนด์ที่เป็นสารจำพวกสารอินทรีย์ เช่น ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย หรือลิแกนด์ในกลุ่มที่เป็นกรดโพลีคาร์บอกซิลิก (polycarboxylic acid) ซึ่งมีอยู่ในธรรมชาติ [52] เช่น กรดซิตริก (citric acid) กรดมาลิก (malic acid) กรดทาร์ทาลิก (tartaric acid) กรดออกซาลิก (oxalic acid) และ กรดซัคซินิก (succinic acid) เป็นต้น ซึ่งลิแกนด์เหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวคีเลต ในที่นี้จะเรียกตัวคีเลตเหล่านี้ว่าสารคีเลตตั้ง ซึ่งสารคีเลตตั้งจะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการรวมตัวเกิดขึ้นช้าลง เพื่อเพิ่มคุณสมบัติด้านต่างๆ ของสารตัวอย่าง เช่น เกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันและมีความสม่ำเสมอมากขึ้น เป็นต้น

### จุดมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของอิทธิเตรียมที่เติมลงในเซอร์โคเนียมออกไซด์เพื่อให้เฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์เปลี่ยนจากโมโนคลินิกไปเป็นคิวบิก

2. เพื่อศึกษาผลของสารคีเลตติ้งและอนุหนุมิในการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง และคุณสมบัติทางแสงของสารฟอสฟอรัสเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทธิเตรียม และซามาเรียมหรือยูโรเปียม

3. เพื่อศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของซามาเรียมหรือยูโรเปียม ที่เติมลงในซิงค์ออกไซด์ เพื่อให้สารฟอสฟอรัสมีค่าการคายแสงที่สูงขึ้น

4. เพื่อศึกษาผลของสารคีเลตติ้งต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง และคุณสมบัติทางแสงของสารฟอสฟอรัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมหรือยูโรเปียม

โดยการศึกษาที่มุ่งเน้นเพื่อให้ได้สารประกอบที่มีขนาดอนุภาคเล็กลง สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคของสารประกอบที่มีผลต่อประสิทธิภาพการคายแสงได้ ลดต้นทุนในการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส และได้สารฟอสฟอรัสที่มีประสิทธิภาพในการเรืองแสงสูงขึ้น

### ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสของโลหะออกไซด์ด้วยวิธีทางเคมี โดยสารตัวหลักที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ คือ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ ที่มีการเติมสารเจือปนที่ทำให้เกิดการคายแสง คือ ซามาเรียมหรือยูโรเปียมเข้าไปในโครงสร้างผลึกของสารตัวหลัก ในกรณีที่ใช้เซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นสารตัวหลักมีการเติมอิทธิเตรียมเข้าไปในโครงสร้างผลึกของสารตัวหลัก เพื่อที่จะทำให้สารมีการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอลและคิวบิก ซึ่งจะส่งผลให้สารฟอสฟอรัสมีค่าการคายแสงที่ดีขึ้น ในกรณีที่ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารตัวหลักได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวเติม โดยขอบเขตที่สำคัญของการวิจัยในครั้งนี้คือจะทำการเปลี่ยนแปลงสารคีเลตติ้งที่ใช้ในกระบวนการเตรียมสารตัวอย่าง ซึ่งทำหน้าที่ในการจับกับไอออนบวกของโลหะที่เป็นสารตั้งต้น โดยสารคีเลตติ้งที่ถูกใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ กรดซิตริก กรดมาลิก กรดออกซาลิก และ EDTA เพื่อให้ได้สารประกอบที่มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพในการเรืองแสงที่ดีขึ้น มีต้นทุนการผลิตที่ต่ำลงและมีประสิทธิภาพในการคายแสงที่สูงขึ้น สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่มีผลต่อประสิทธิภาพการคายแสงของสารประกอบได้

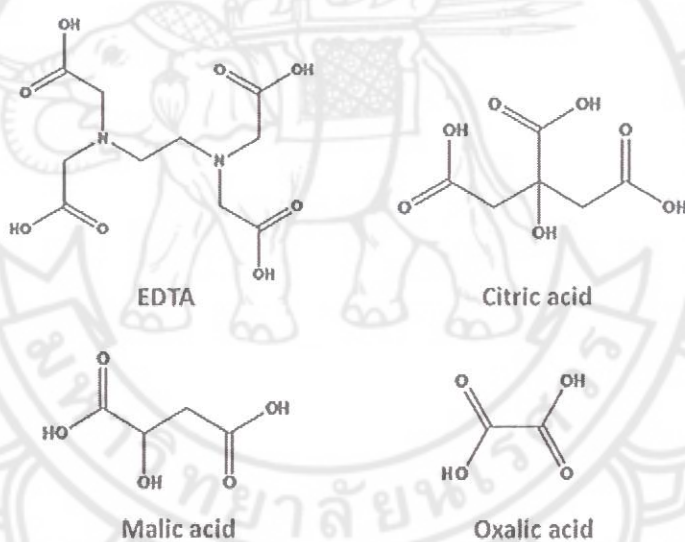
### สมมุติฐานของการวิจัย

หัวข้อสำคัญของงานวิจัยครั้งนี้คือ ต้องการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสที่มีคุณสมบัติที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงพลังงานอัลตราไวโอเล็ตแล้วคายแสงเปลี่ยนเป็นพลังงานในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ การสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสของการศึกษาในครั้งนี้ได้เลือกใช้สารตัวหลักคือ เซอร์โคเนียมออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยขามาเรียมหรือยูโรเปียม เพื่อให้เกิดการเรืองแสงสีต่างๆ โดยในกรณีของเซอร์โคเนียมออกไซด์มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวเดิมมาก่อนหน้านี้แล้ว แต่ในกรณีของซิงค์ออกไซด์ไม่มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวเดิมมาก่อน ในการศึกษานี้จึงทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวเดิมที่เดิมเข้าไปในโครงสร้างของสารตัวหลัก เพื่อให้ได้สารประกอบที่มีคุณสมบัติในการเรืองแสงที่สูงขึ้น จากนั้นทำการเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ เพื่อที่จะปรับปรุงคุณสมบัติการคายแสงของฟอสฟอรัสในกลุ่มเซอร์โคเนียมออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ สำหรับงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเรืองแสงที่ดีขึ้นและสะดวกต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมี ในการเตรียมสารตัวอย่างวิธีการนี้จะเป็นวิธีใหม่ที่สะดวกและรวดเร็วกว่าวิธีมิกซ์ออกไซด์ เพราะมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายขึ้น อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ต่ำลง ทำให้ได้สารฟอสฟอรัสที่บริสุทธิ์ มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่าๆ กัน นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาในการเตรียมสารค่อนข้างสั้นทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย และจากรายงานบทความทางการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และการเปลี่ยนแปลงสารคีเลตติ้ง มีผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของสารฟอสฟอรัส ทั้งขนาดรูปร่าง และค่าการคายแสง โดยในการศึกษานี้ทำการเตรียมสารประกอบโดยใช้สารคีเลตติ้งชนิดต่างๆ นั่นคือ กรดซิตริก กรดมาลิก กรดออกซาลิก และ EDTA เนื่องจากสารคีเลตติ้งแต่ละชนิดมีโครงสร้าง ขนาดโมเลกุลและค่าการแตกตัวเป็นไอออนที่แตกต่างกัน [53] ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งคาดว่าความแตกต่างนี้อาจส่งผลกระทบต่อความสามารถในการจับกับไอออนของโลหะและทำให้ได้สารประกอบที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน

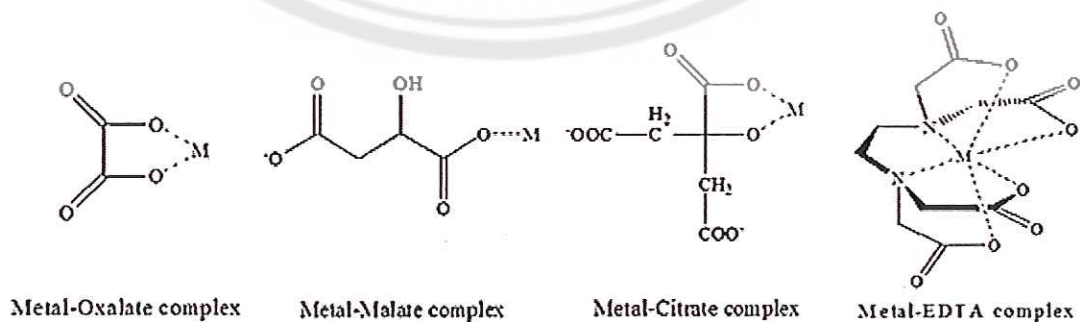
สารคีเลตติ้งเป็นสารที่ใช้ในการจับกับไอออนบวกของโลหะที่เป็นสารตั้งต้น และเนื่องจากสารคีเลตติ้งแต่ละชนิดมีความแตกต่างกันทางด้านโครงสร้าง ขนาดโมเลกุล ความสามารถในการแตกตัว และจำนวนหมู่คาร์บอกซิลิก แสดงในภาพ 11 เมื่อมีการจับกับไอออนโลหะของสารตั้งต้น สารคีเลตติ้งแต่ละตัวก็จะจับกับไอออนโลหะของสารตั้งต้นในลักษณะที่ต่างกัน [54] แสดงในภาพ 12 ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ ของสารคีเลตติ้งอาจส่งผลต่อขนาดของอนุภาคและสมบัติการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัสที่สังเคราะห์ได้

ตาราง 1 แสดงค่าการแตกตัวของสารคีเลตติ้ง [53]

Chelating agent	pK <sub>a</sub>		
	1	2	3
Citric acid	3.09	4.75	5.41
			6.39
			6.40
EDTA	1.782		
Malic acid	3.40	5.20	
Oxalic acid	1.27	4.27	



ภาพ 11 โครงสร้างของสารคีเลตติ้ง [53]



ภาพ 12 การจับกันระหว่างสารคีเลตติ้งกับโลหะ [54]