

## บทที่ 2

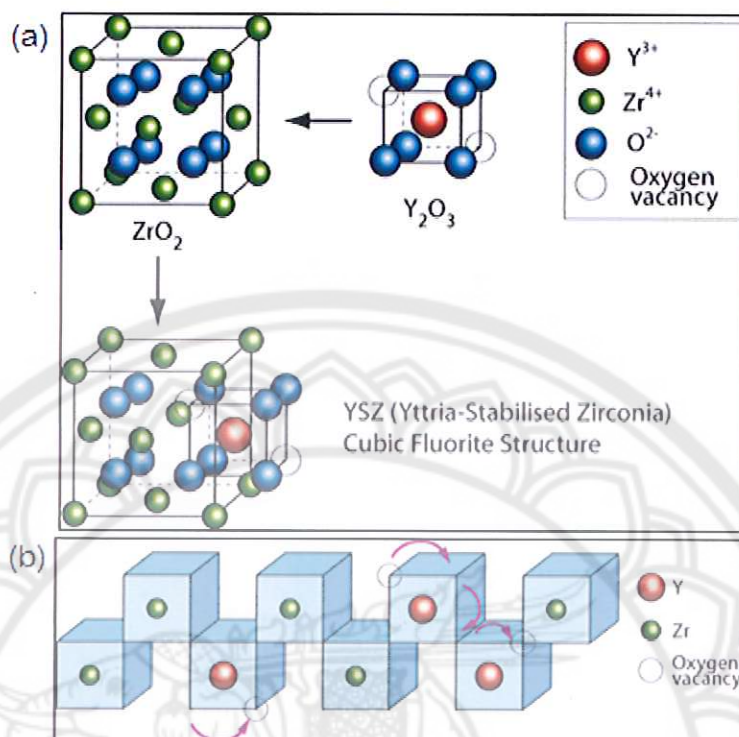
### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนนี้เราจะกล่าวถึงเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสังเคราะห์สารฟอสฟอไรต์โดยใช้สารตัวหลักชนิดต่างๆ และสารตัวเติมที่เป็นแร่เฮอร์ท ซึ่งใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน และสารเคลือบที่ต่างชนิดกัน เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก และสมบัติทางแสงของสารฟอสฟอไรต์

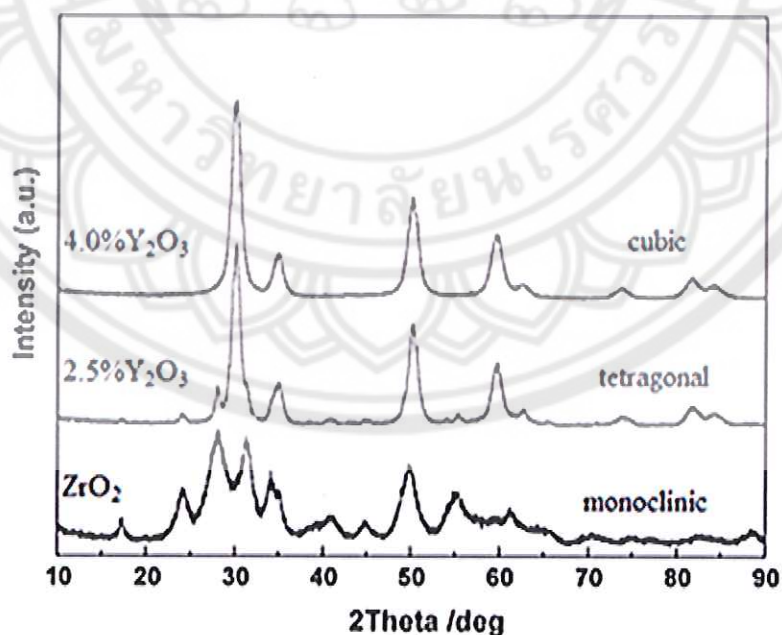
#### เซอร์โคเนียออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุที่มีไอออนบวกสองหรือสาม

จากการศึกษารายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมสารที่มีไอออนบวกสองหรือสาม หรือพวกโลหะออกไซด์เติมลงในเซอร์โคเนียออกไซด์ เพื่อให้เซอร์โคเนียออกไซด์มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องในวัฏภาคของเตตระโกนอลและคิวบิก ซึ่งทั้งสองโครงสร้างมีประสิทธิภาพการเรืองแสงของสารฟอสฟอไรต์สูง ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น และจากการศึกษาหลายๆ งานวิจัยที่ผ่านมาได้ มีการเติมสารเจือปนหลากหลายชนิดเข้าไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนีย แต่ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นความสำคัญไปที่สารตัวเติม คือ อิทเทรียม ( $Y^{3+}$ ) ภาพ 13 แสดงตัวอย่างของอิตเทรียมที่เติมลงในโครงสร้างของเซอร์โคเนียออกไซด์ (Yttria-Stabilised Zirconia, (YSZ)) ซึ่งการเจือปนอิตเทรียม เข้าไปนั้นจะเป็นการเข้าไปแทนที่กันระหว่าง  $Y^{3+}$  (รัศมีไอออน = 0.96 Å) และ  $Zr^{4+}$  (รัศมีไอออน = 0.82 Å) ซึ่งในการเกิดการแทนที่ระหว่าง  $Y^{3+}$  และ  $Zr^{4+}$  ส่งผลต่อการเปลี่ยนตำแหน่งของออกซิเจน เพื่อให้สารตัวอย่างมีความเสถียรมากขึ้น [55]

ในงานวิจัยที่ผ่านมาของ Yang, et al. [12] ได้ทำการศึกษา YSZ เพื่อที่จะทำให้เฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียออกไซด์อยู่ในรูปของเตตระโกนอลและคิวบิก โดยใช้ความเข้มข้นของอิตเทรียมที่แตกต่างกันจาก 0 ถึง 4 mol% ทำการสังเคราะห์โดยใช้วิธีโซลโกลเจล โดยใช้อิธานอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าโครงสร้างของเซอร์โคเนียออกไซด์เป็นโมโนคลินิกเมื่อไม่มีการเติมอิตเทรียม และเมื่อทำการเติมอิตเทรียม 2.5 mol% ลงในโครงสร้างของเซอร์โคเนียออกไซด์พบว่าเฟสโครงสร้างเปลี่ยนจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอล จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของอิตเทรียมเป็น 4.0 mol% พบว่าโครงสร้างของเซอร์โคเนียออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างจากโมโนคลินิกไปสู่คิวบิก แสดงในภาพ 14



ภาพ 13 (a) อิทธิพลที่เจืออยู่ในโครงสร้างเซอร์โคเนีย (Yttria-Stabilised Zirconia (YSZ)) และ (b) การขนส่งภายในช่องว่างของออกซิเจน (Vacancy transport in YSZ) [56]



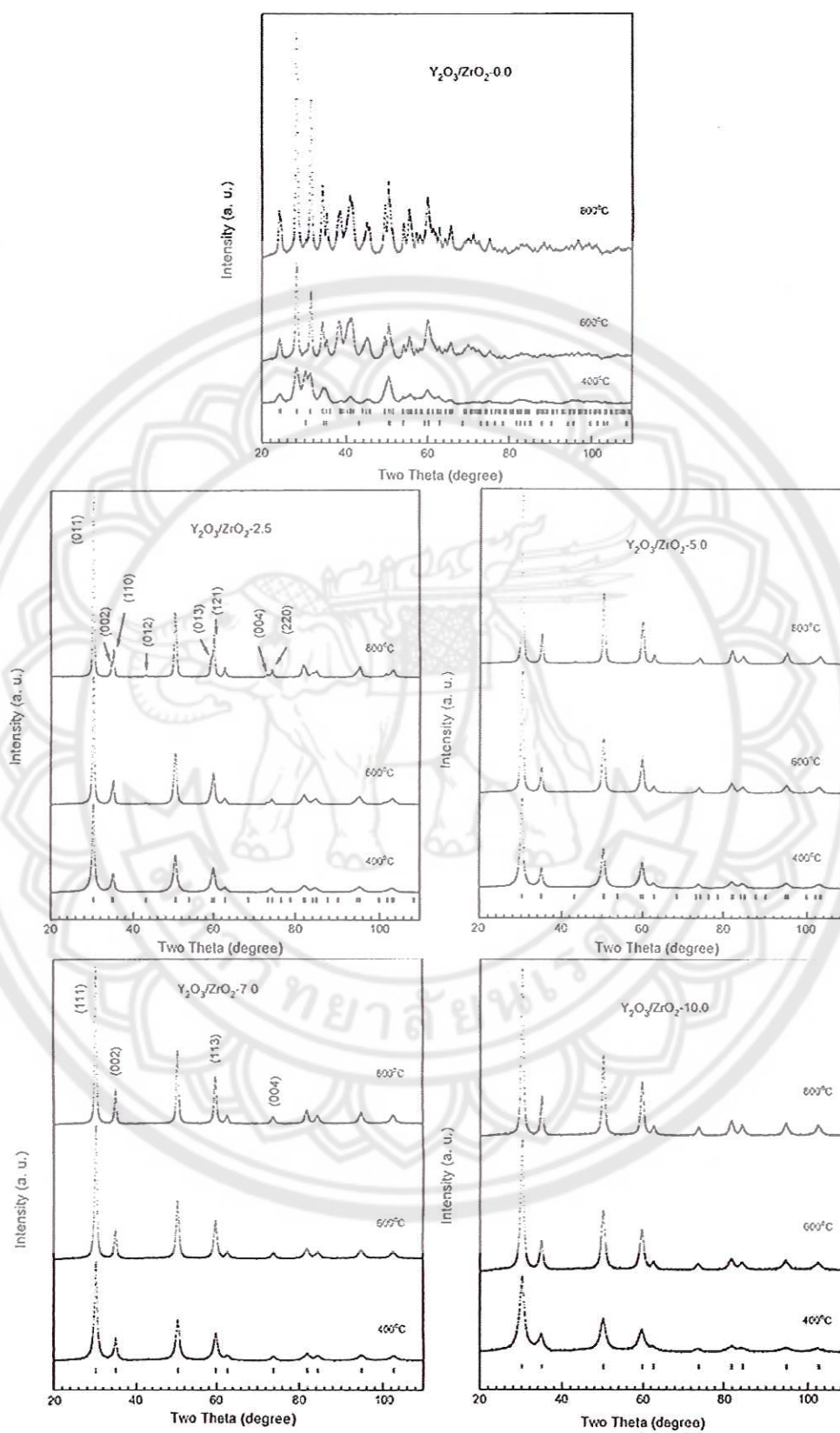
ภาพ 14 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างเซอร์โคเนียออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทธิพลที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน จาก 0 ถึง 4 mol% [12]

Bokhimi, et al. [16] ได้ทำการศึกษา YSZ โดยใช้ความเข้มข้นของอิทธิฤทธิ์ที่แตกต่างกัน จาก 0 ถึง 10 mol% ทำการสังเคราะห์โดยใช้วิธีไฮโดรไลซิส (hydrolysis method) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นโมโนคลินิกเมื่อไม่มีการเจือปนอิทธิฤทธิ์ และเมื่อทำการเติมอิทธิฤทธิ์ 2.5 ถึง 5.0 mol% ลงในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์พบว่าเฟสโครงสร้างเปลี่ยนจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอล จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของอิทธิฤทธิ์เป็น 7.5 ถึง 10.0 mol% พบว่าโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างเปลี่ยนจากโมโนคลินิกไปสู่คิวบิก แสดงในภาพ 15

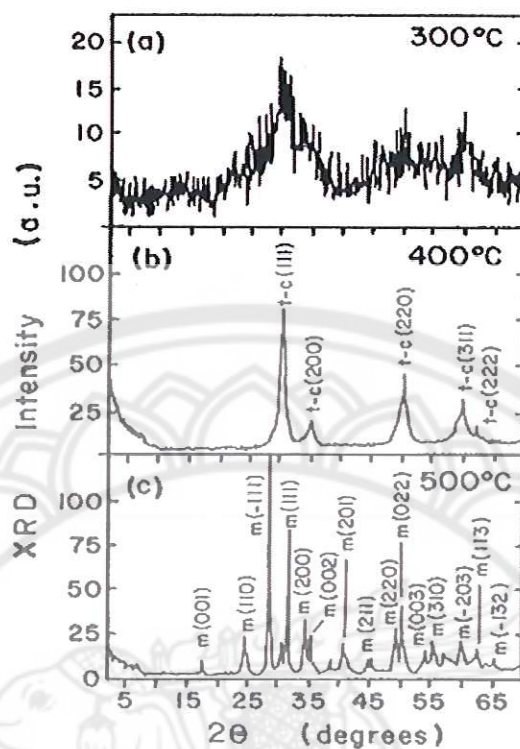
จากงานวิจัยที่ผ่านมา แสดงให้เห็นว่าการเติมอิทธิฤทธิ์เข้าไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์จากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอลและคิวบิก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอิทธิฤทธิ์ที่เติมลงไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์และเกี่ยวข้องกับวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์

นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Garcia-Hipolito, et al. [57] ได้ทำการวิจัยการเติมไอออน  $Mn^{2+}$  เข้าไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับการเติมคลอไรด์ ( $ZrO_2:Mn, Cl$  ( $C_{Mn} = 10$  at.%) และมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส จาก 300 ถึง 500°C พบว่าที่ 300°C สารตัวอย่างมีโครงสร้างที่เป็นคิวบิก เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิถึง 400°C พบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างที่เป็นทั้งคิวบิกและเตตระโกนอล จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิถึง 500°C สารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก ดังแสดงในภาพ 16 จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่าสารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 300°C สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 500°C สารตัวอย่างมีการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างจากคิวบิกเป็นโมโนคลินิก

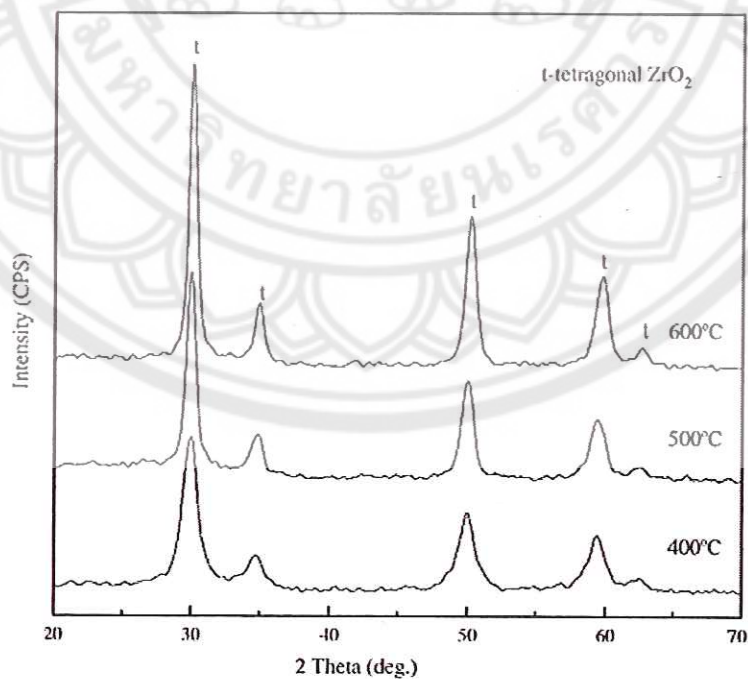
ในงานวิจัยของ Zhu, et al. [58] ได้ทำการวิจัยการเติม 5% ของ  $Ce^{2+}$  เข้าไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ และทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส จาก 400 ถึง 600°C พบว่าสารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ดังแสดง สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Powder X-ray diffraction, (PXRD)) ในภาพ 17 ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเตรียมสารตัวอย่างในการทดลองนี้จึงไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของสารตัวอย่าง แต่เมื่อคำนวณหาขนาดผลึก พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้น คือที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400, 500 และ 600°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 9, 11 และ 16 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพ 15 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_x$  โดยที่  $x = 0 - 10$  mol% [16]



ภาพ 16 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร  $\text{ZrO}_2:\text{Mn,Cl}$  ที่อุณหภูมิ (a)  $300^\circ\text{C}$  (b)  $400^\circ\text{C}$  และ (c)  $500^\circ\text{C}$  [57]

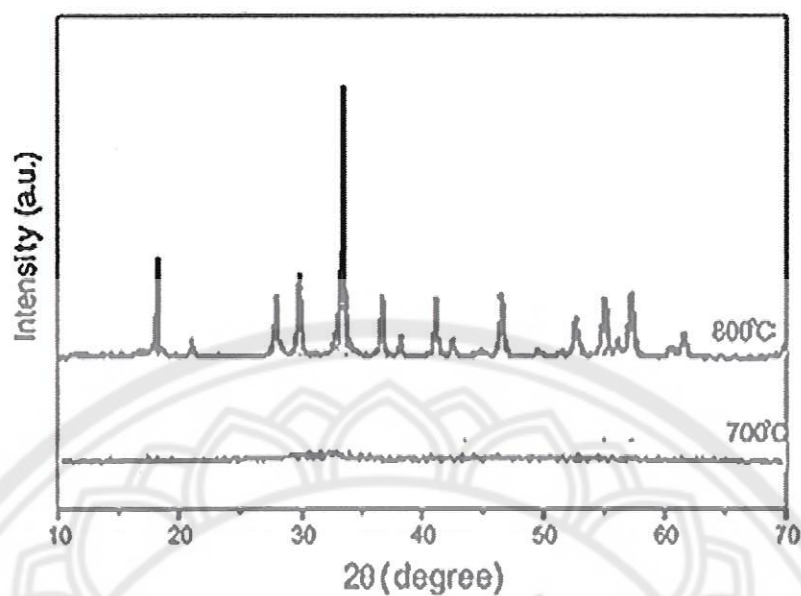


ภาพ 17 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{ZrO}_2:5\%\text{Ce}$  ที่อุณหภูมิ 400 -  $500^\circ\text{C}$  [58]

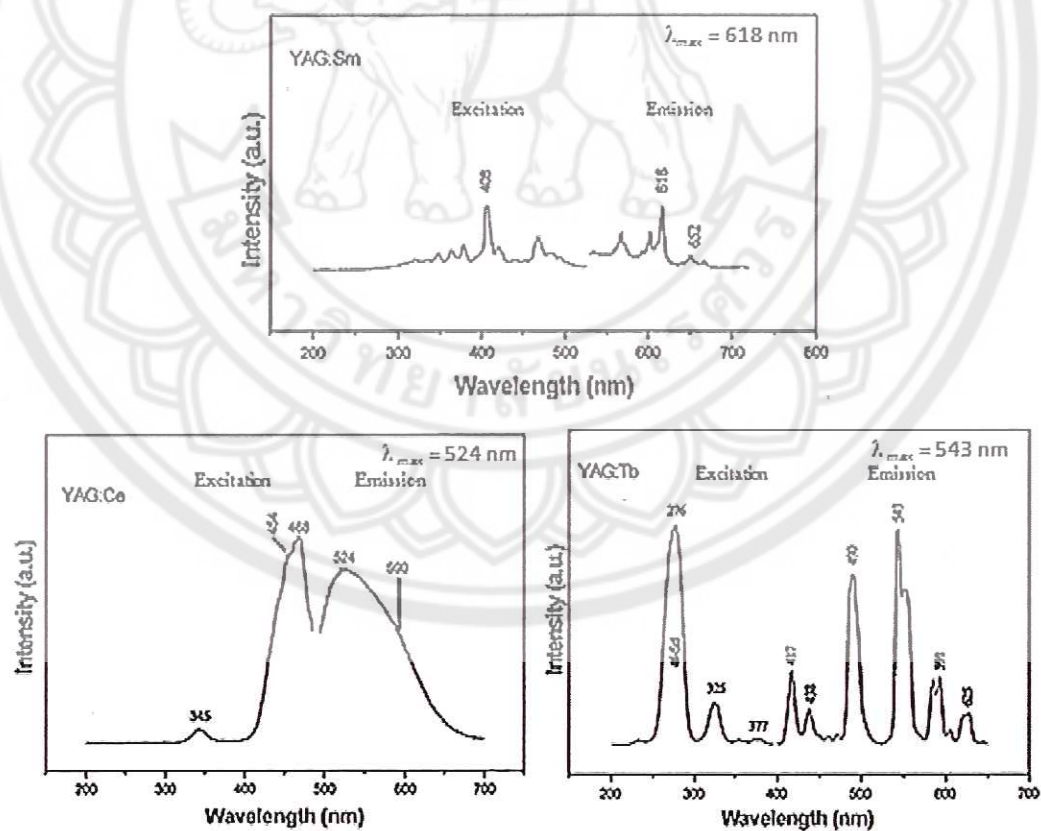
### ผลของการใช้สารตัวเติมหรือสารแร่เอิร์ทที่แตกต่างกัน

Yonghui Zhou, et al. [36] ได้ทำการศึกษาโดยการใช้อิทเทรียมอลูมิเนียมเนียมการ์เนท (yttrium-aluminum garnet) หรือ YAG เป็นสารตัวหลัก และใช้สารตัวเติม คือ ซามาเรียม ( $\text{Sm}^{3+}$ ) ซีเรียม ( $\text{Ce}^{3+}$ ) และเทอร์เบียม ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ทำการสังเคราะห์โดยใช้วิธีโซล-เจล ที่มีกรดซิตริกเป็นสารคีเลตติง พบว่าสารแร่เอิร์ทที่แตกต่างกันไม่ได้มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของ YAG แต่การใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่แตกต่างกันมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างของ YAG ดังแสดงในภาพ 18 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์  $700^{\circ}\text{C}$  โครงสร้างของอิทเทรียมอลูมิเนียมเนียมการ์เนทจะมีลักษณะไม่เป็นผลึก แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จนถึง  $800^{\circ}\text{C}$  เฟสโครงสร้างของอิทเทรียมอลูมิเนียมเนียมการ์เนทจะแสดงลักษณะที่เป็นผลึก ต่อมาพิจารณาค่าการคายแสงพบว่า สารตัวเติมแต่ละตัวจะมีสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เห็นสีของสารเรืองแสงที่แตกต่างกันด้วย เนื่องจากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันของสารตัวอย่าง แสดงในภาพ 19 พบว่าสารฟอสฟอร์  $\text{YAG:Sm}^{3+}$   $\text{YAG:Ce}^{3+}$  และ  $\text{YAG:Tb}^{3+}$  คายแสงในช่วงแสงสีแดง สีนํ้าเงิน-เขียว และสีเขียว ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 618, 524 และ 543 นาโนเมตร ตามลำดับ

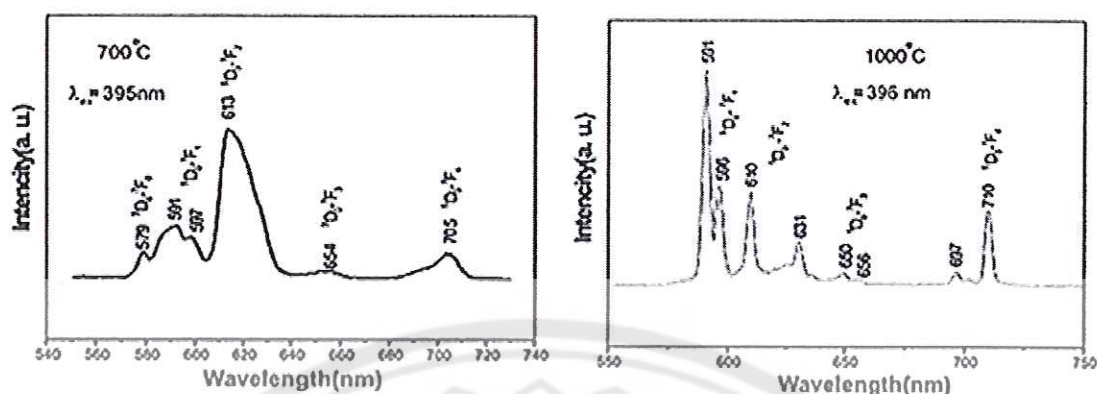
นอกจากนี้ Yonghui Zhou, et al. [59] ได้พบว่าการสังเคราะห์สารฟอสฟอร์  $\text{YAG:Eu}^{3+}$  ในกรณีที่มีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่แตกต่างกันจะส่งผลให้สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างที่แตกต่างกัน เนื่องจากที่  $700^{\circ}\text{C}$  สารตัวอย่างจะมีลักษณะเฟสโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก ในขณะที่การใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่  $800^{\circ}\text{C}$  สารตัวอย่างจะมีลักษณะเฟสโครงสร้างที่เป็นผลึก นอกจากนี้ การที่สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างที่แตกต่างกันเมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่แตกต่างกันแล้วยังส่งผลต่อช่วงความยาวคลื่นของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่แตกต่างกันอีกด้วย ดังแสดงในภาพ 20 โดยที่เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่  $700^{\circ}\text{C}$  สารฟอสฟอร์คายแสงสีแดง ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ในขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่  $800^{\circ}\text{C}$  สารฟอสฟอร์คายแสงสีเหลือง ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 591 นาโนเมตร



ภาพ 18 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสาร YAG ที่เติมด้วยซามาเรียม ซีเซียมหรือเทอร์เบียม [36]



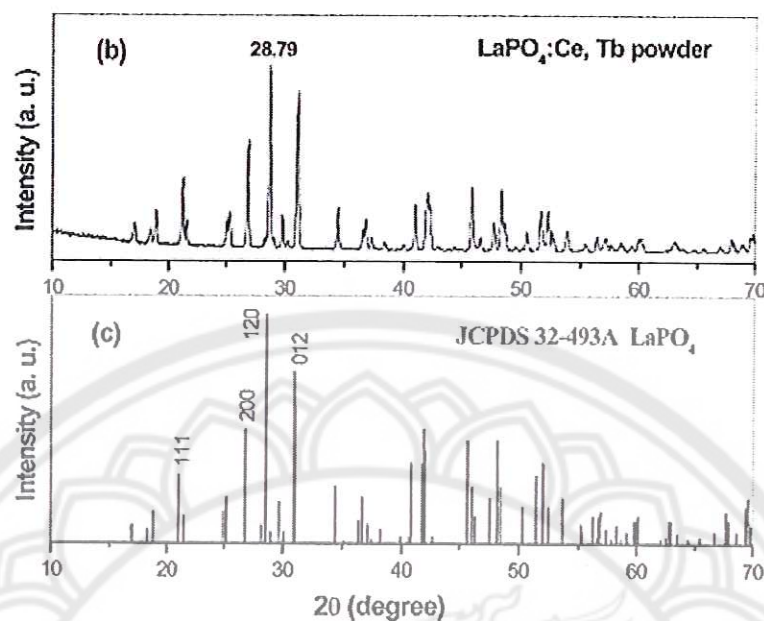
ภาพ 19 สเปกตรากการกระตุ้นแสง และสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่าง YAG ที่เติมด้วยซามาเรียม ซีเซียมหรือเทอร์เบียม [36]



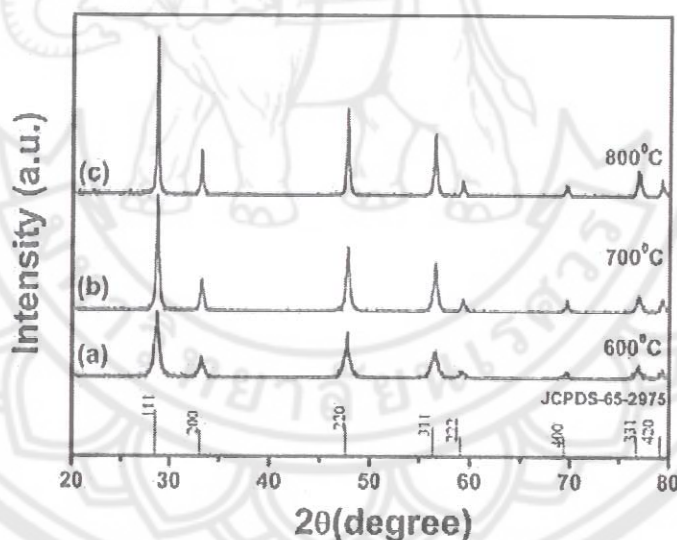
ภาพ 20 สเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่าง YAG ที่เจือด้วยยูโรเปียม โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 700°C (ซ้าย) และ 800°C (ขวา) [59]

ผลของการใช้สารตัวหลักที่แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการใช้สารตัวหลักที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจจะส่งผลต่อโครงสร้างผลึกและประสิทธิภาพในการคายแสงที่แตกต่างกัน ในกรณีนี้จะทำการยกตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้สารตัวหลักแตกต่างกัน แต่มีการเติมสารตัวเติมชนิดเดียวกัน ซึ่ง M. Yu, et al. [60] ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติของสารฟอสฟอรัสที่มีการใช้เลนทานัมฟอสเฟต เป็นสารตัวหลัก และใช้สารตัวเติมเป็นยูโรเปียม เทอร์เบียม หรือซีเซียม ( $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) ในขณะที่ Ling Li, et al. [61] ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ซีเซียมออกไซด์เป็นสารตัวหลัก และใช้สารตัวเติมเป็นยูโรเปียม ( $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ) จากสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวหลักเลนทานัมฟอสเฟต พบว่าสารฟอสฟอรัสที่ใช้เลนทานัมฟอสเฟตเป็นสารตัวหลักเริ่มแสดงเฟสโครงสร้างสารที่เป็นผลึกเมื่อมีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 1000°C ดังแสดงในภาพ 21 ในขณะที่สารฟอสฟอรัสที่ใช้ซีเซียมออกไซด์เป็นสารตัวหลักเริ่มแสดงโครงสร้างสารที่เป็นผลึกเมื่อมีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 600°C โดยแสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวหลักซีเซียม-ออกไซด์ในภาพ 22 การที่สารฟอสฟอรัสที่มี  $\text{LaPO}_4$  และ  $\text{CeO}_2$  เป็นสารตัวหลักเริ่มเป็นผลึกที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่แตกต่างกัน อาจเป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างและคุณสมบัติของสารตัวหลักที่แตกต่างกัน ทำให้มีการใช้ช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกันในการเกิดผลึกของสารฟอสฟอรัส



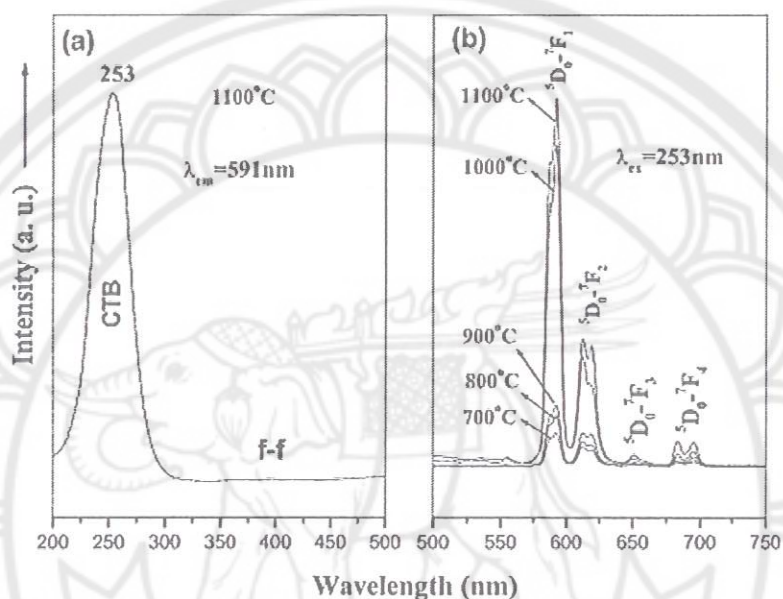
ภาพ 21 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  [60]



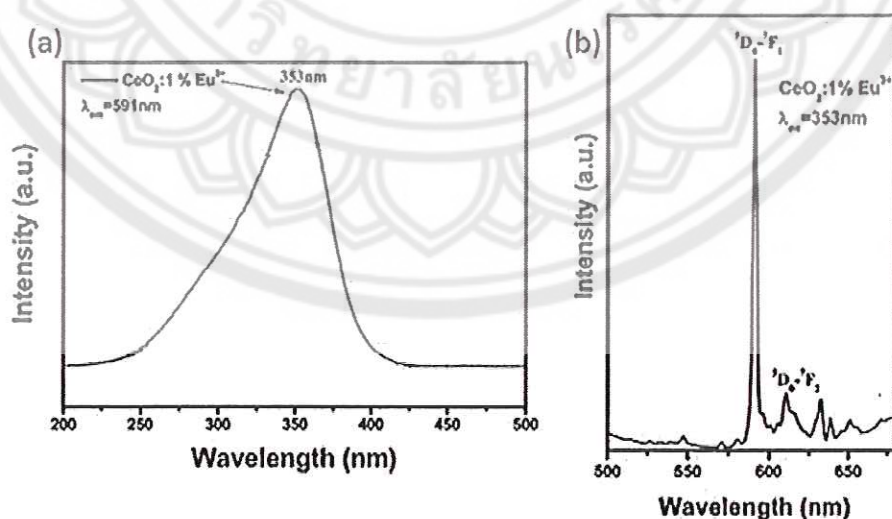
ภาพ 22 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [61]

และเมื่อพิจารณาช่วงความยาวคลื่นของการคายแสงของสารฟอสฟอเรสที่ทำการเจือด้วย ยูโรเปียม ในกรณีที่ใช้สารตัวหลักที่แตกต่างกัน คือ แลนทานัมฟอสเฟตที่เจือด้วยยูโรเปียม ( $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) แสดงในภาพ 23 และซีเซียมออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม ( $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ) แสดงในภาพ 24 พบว่าทั้งแลนทานัมฟอสเฟตและซีเซียมออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียมมีสเปกตรากการคายแสง ในช่วงความยาวคลื่น 591 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการคายแสงในช่วงแสงสีเหลือง ซึ่งอยู่ในช่วงความ

ยาวคลื่น 591 นาโนเมตร เช่นเดียวกันแม้จะใช้สารตัวหลักที่แตกต่างกัน แต่เนื่องจากสารตัวเติมเป็นยูโรเปียมเช่นเดียวกัน ดังนั้นเมื่อมีการใช้พลังงานในการกระตุ้นแสงที่มีความยาวคลื่นที่มีค่าแตกต่างกันตามชนิดของสารตัวหลัก โดยแลนทานัมฟอสเฟตใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 253 นาโนเมตร ในขณะที่ซีซีเอ็มออกไซด์ใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 353 นาโนเมตร จึงทำให้สารตัวอย่างคายแสงออกมาในช่วงแสงสีเหลืองเหมือนกัน



ภาพ 23 สเปกตรากการกระตุ้นแสง (a) และสเปกตรากการคายแสง (b) ของ  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  [60]

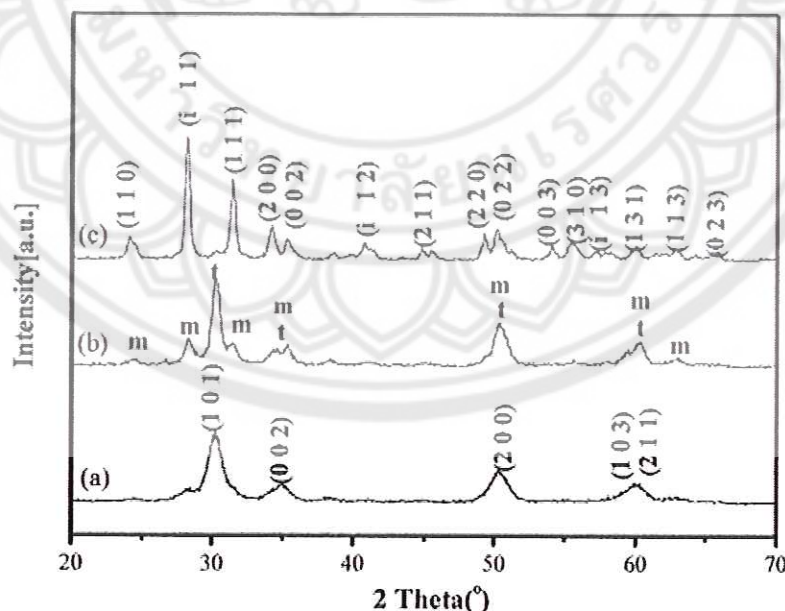


ภาพ 24 สเปกตรากการกระตุ้นแสง (a) และ สเปกตรากการคายแสง (b) ของ  $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [61]

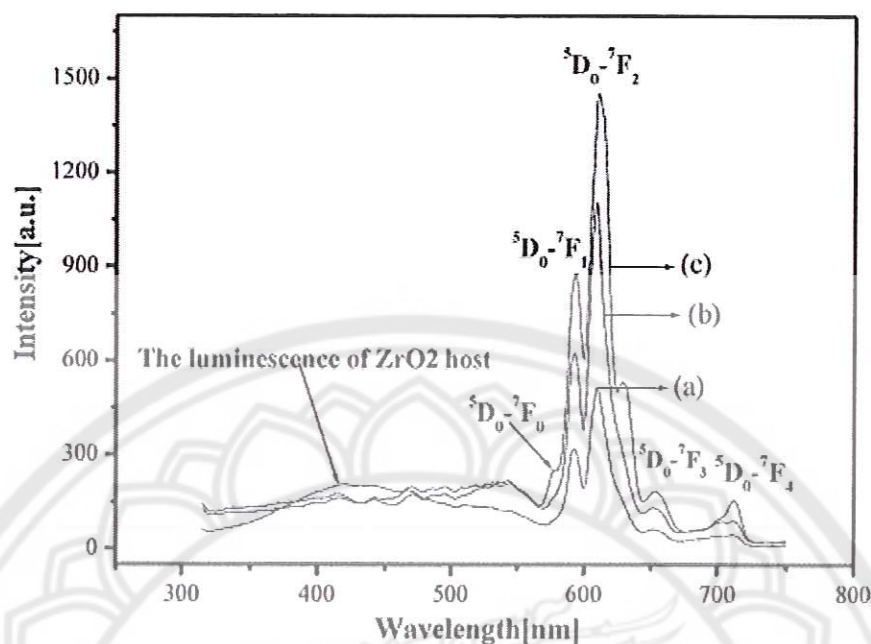
### ผลของการใช้สารคีเลตดัดที่ต่างกัน

วิธีการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสด้วยวิธีทางเคมี จะทำการละลายสารตั้งต้นที่เป็นโลหะออกไซด์หรือโลหะคลอไรด์ให้อยู่ในรูปสารละลาย แล้วทำการเติมสารคีเลตดัด ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่สามารถจับกับไอออนบวกของโลหะที่เป็นสารตั้งต้นได้

ในงานวิจัยของ Zhang, et al. [62] ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้กรดซิตริกร่วมกับ EDTA เป็นสารคีเลตดัด และใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลาย ในกระบวนการเผาแคลไซน์ได้มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 500 ถึง 1000°C พบว่าเฟสโครงสร้างสารมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างหลักที่เป็นเตตระโกนอล สารตัวอย่างเริ่มแสดงเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิกและเตตระโกนอลเมื่อใช้อุณหภูมิ 800°C และที่อุณหภูมิ 1000°C สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิก ดังแสดงในภาพ 25 ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเห็นว่าการใช้สารคีเลตดัดร่วมระหว่างกรดซิตริกกับ EDTA จะมีเฟสโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่อุณหภูมิ 500°C แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นสารตัวอย่างจะมีเฟสโครงสร้างกลับไปเป็นโมโนคลินิกอีกครั้งหนึ่ง แต่เมื่อทำการศึกษาค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 500 ถึง 1000°C สารฟอสฟอรัสยังคงมีค่าการคายแสงที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ดังแสดงในภาพ 26

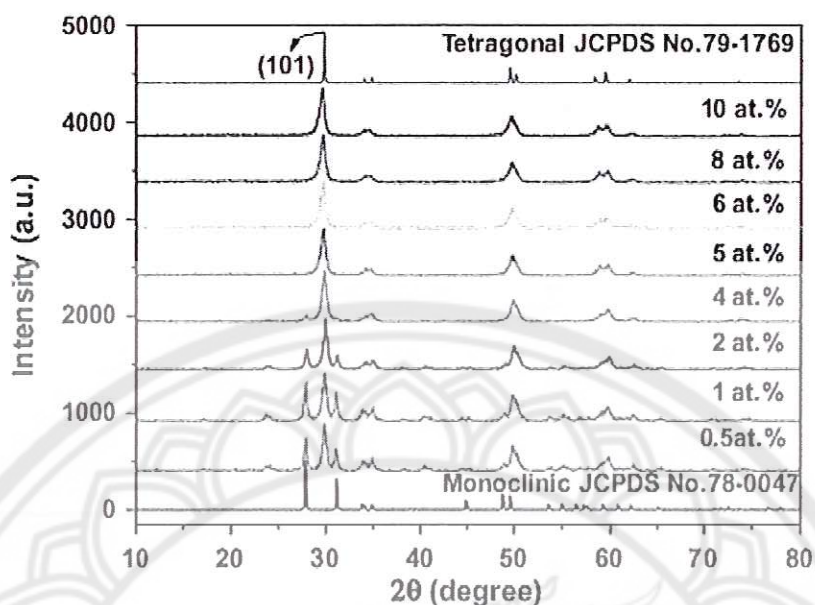


ภาพ 25 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 500°C (b) 800°C (c) 1000°C [62]

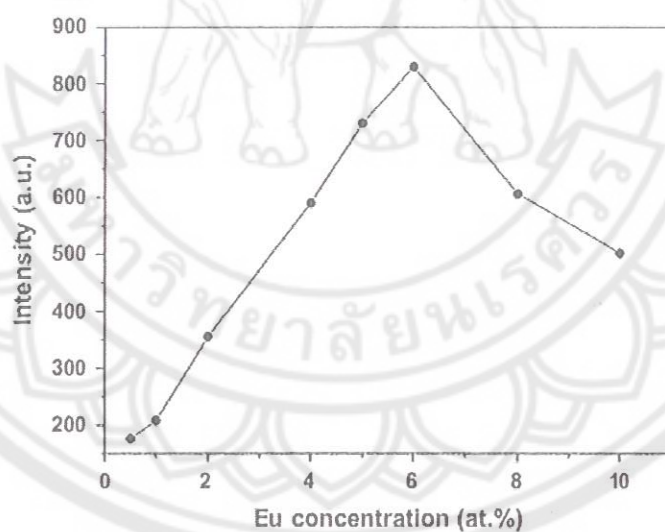


ภาพ 26 สเปกตรากการคายแสงของ  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$  โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a)  $500^\circ\text{C}$  (b)  $800^\circ\text{C}$  (c)  $1000^\circ\text{C}$  [62]

งานวิจัยของ Liao, et al. [63] ทำการสังเคราะห์  $\text{ZrO}_2\text{:Y}^{3+}\text{:Eu}^{3+}$  (YSZ:Eu) ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้กรดซिटริกเป็นสารคีเลตตั้ง และใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในกระบวนการเตรียมสารตัวอย่างได้มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ ยูโรเปียมจาก 0.5 ถึง 10 at% พบว่าที่ความเข้มข้นของยูโรเปียม 0.5 at% สารตัวอย่างมีเฟส โครงสร้างรวมแบบโมโนคลินิกและเตตระโกนอล และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูโรเปียมมีการเปลี่ยนแปลงจาก 1 ถึง 4 at% สารตัวอย่างมีความสูงของเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่ลดลง และเริ่มแสดงเฟสโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่เด่นชัดขึ้น และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูโรเปียม 5 ถึง 10 at% สารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ดังแสดงในภาพ 27 เมื่อศึกษาค่า การคายแสงของสารฟอสฟอร์ พบว่าค่าการคายแสงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูโรเปียม จาก 0.5 ถึง 6 at% และมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูโรเปียมจาก 6 ถึง 10 at% ดังแสดงใน ภาพ 28 แสดงว่าถ้าปริมาณของยูโรเปียมมากเกินไปจนไม่สมดุลกับสารตัวหลัก จึงไม่ได้ทำให้ค่า การคายแสงเพิ่มมากขึ้น



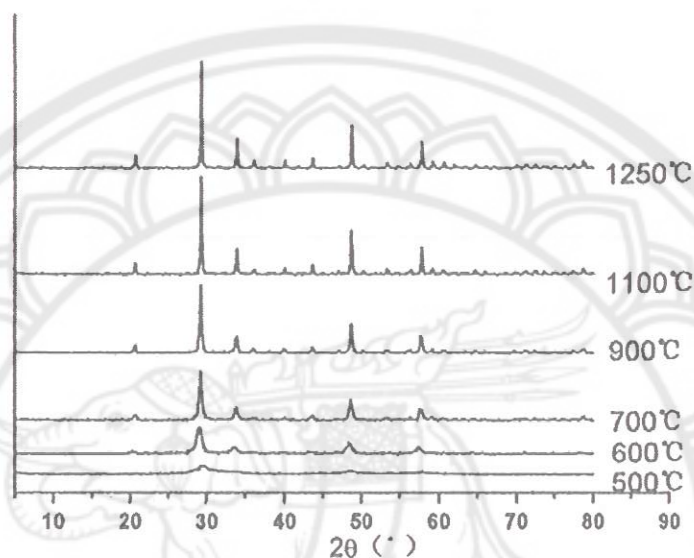
ภาพ 27 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ YSZ:Eu ที่มีความเข้มข้นของยูโรเปียม ในช่วง 0.5 ถึง 10 at% [62]



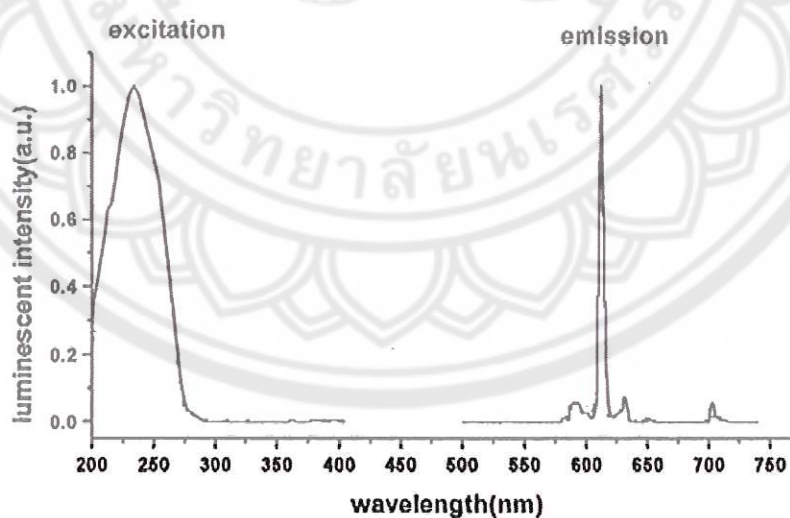
ภาพ 28 พื้นที่สัมพัทธ์สเปกตรากการคายแสงของ YSZ:0.5-10 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  [62]

ในงานวิจัยของ Junying Zhang, et al. [64] ได้ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง และได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ถึง  $1250^\circ\text{C}$  พบว่าสารฟอสฟอรัสจะเริ่มแสดงโครงสร้างที่เป็นผลึกที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่  $600^\circ\text{C}$  และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์พบว่าสารตัวอย่างยังคงแสดงโครงสร้างที่เป็นผลึก ดังแสดง

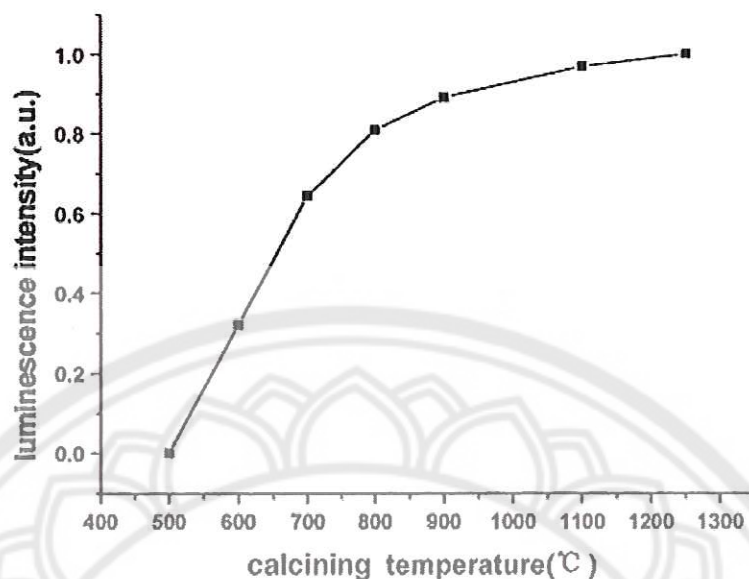
ในภาพ 29 นอกจากนี้อีกพบว่าสารฟอสฟอร์  $Y_2O_3:Eu$  มีค่าการคายแสงในช่วงแสงสีแดงที่มีความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร เมื่อทำการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 233.5 นาโนเมตร แสดงในภาพ 30 และในภาพ 31 แสดงพื้นที่สัมผัสสเปกตรากการคายแสงของ  $Y_2O_3:Eu$  พบว่าสารฟอสฟอร์มีค่าการคายแสงเพิ่มสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C ถึง 1250 °C



ภาพ 29 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $Y_2O_3:Eu$  ที่อุณหภูมิ 500-1250 °C [64]

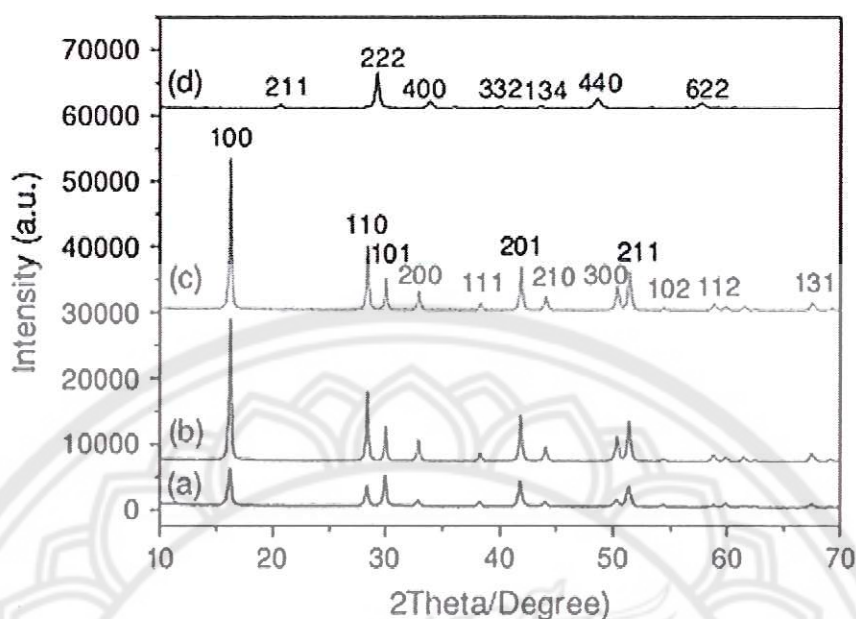


ภาพ 30 สเปกตรากการกระตุ้นแสง (ซ้าย) และสเปกตรากการคายแสง (ขวา) ของสารฟอสฟอร์  $Y_2O_3:Eu$  ที่อุณหภูมิ 500-1250 °C [64]

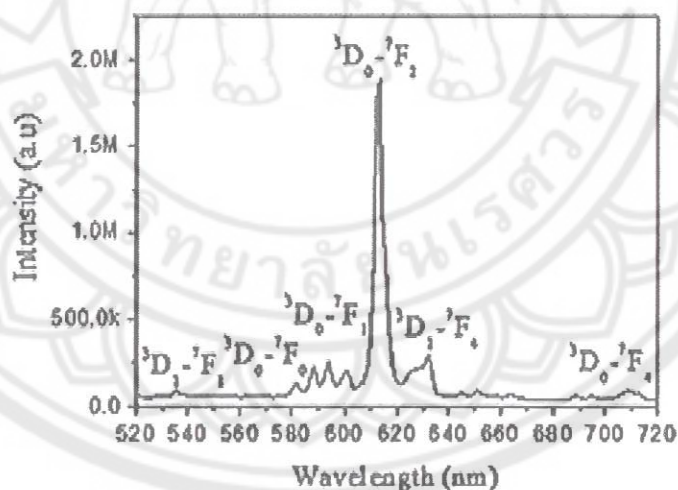


ภาพ 31 พื้นที่สัมพัทธ์สเปกตรากการคายแสงของ  $Y_2O_3:Eu$  ที่อุณหภูมิ 500-1250°C [64]

งานวิจัยของ Shengliang Zhong, et al. [65] ได้ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอร์  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง และได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 80°C ถึง 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ในภาพ 32(a-c) ทั้งนี้สารตัวอย่างมีขนาดผลึกที่แตกต่างกันเมื่อทำการเตรียมสารตัวอย่างที่อุณหภูมิแตกต่างกันโดยที่อุณหภูมิ 80°C, 160°C และ 200°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 25, 31 และ 38 นาโนเมตร ตามลำดับ จากนั้นเมื่อทำการให้ความร้อนสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบคิวบิกในภาพ 32d และมีขนาดผลึกประมาณ 34 นาโนเมตร และในภาพ 33 แสดงสเปกตรากการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดงที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ของสารฟอสฟอร์  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  ภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 393 นาโนเมตร



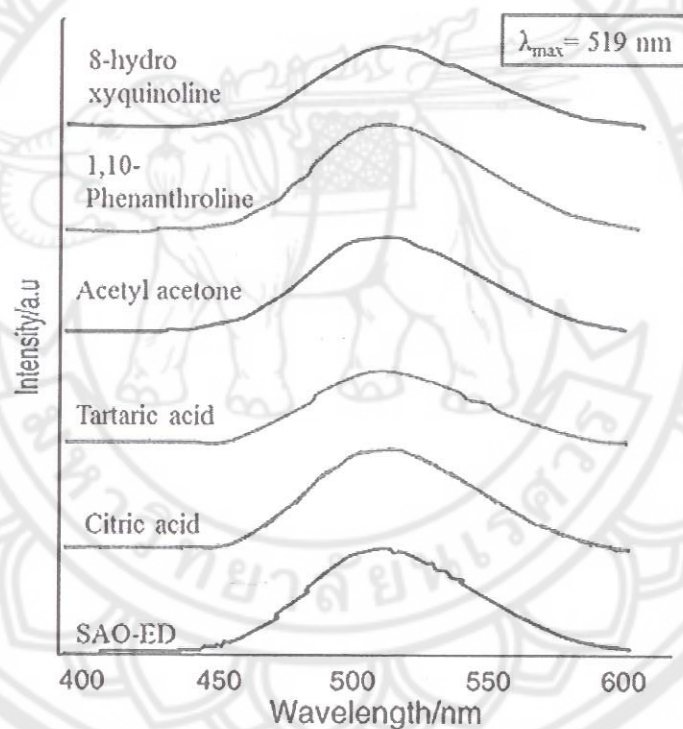
ภาพ 32 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  ภายหลังจากทำการเตรียมสารตัวอย่างเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิ (a)  $80^\circ\text{C}$  (b)  $160^\circ\text{C}$  (c)  $200^\circ\text{C}$  และ (d) หลังจากให้ความร้อนตัวอย่าง c ที่  $700^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [65]



ภาพ 33 สเปกตรากการคายแสงของ  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (5%) [65]

นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Suli Wu, et al. [66] ได้ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอร์  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Eu}^{2+}$  activated strontium aluminates co-doped by Dy : SOA-ED) โดยที่มีการใช้สารคีเลตติ้งหลากหลายชนิด นั่นคือ อะซิโตนอะซิโตน (acetyl acetone) กรดซิตริก (citric acid) กรดทาร์ทาลิก (tartaric acid) 1,10 ฟีนแอนโทรลีน (1,10-phenanthroline) และ 8-ไฮดรอกซีล

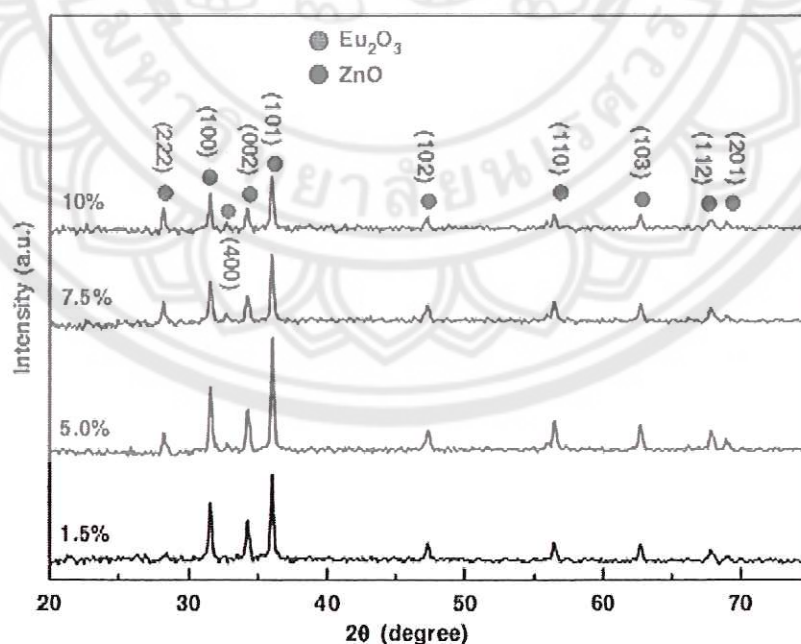
ควิโนลีน (8-hydroxyquinoline) พบว่าค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสที่ใช้สารคีเลตติ้งที่ต่างกัน มีค่าการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสจะเป็นค่าการคายแสงที่มาจากสารตัวเดิม  $\text{Eu}^{2+}$  ซึ่ง  $\text{Eu}^{2+}$  มีค่าการคายแสงที่สูง ดังนั้นชนิดของสารคีเลตติ้งจึงไม่มีผลกระทบมากเพียงพอที่จะทำให้ช่วงความยาวคลื่นการคายแสงของสารฟอสฟอรัส  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  มีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเด่นชัด ซึ่งช่วงความยาวคลื่นของการคายแสง  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  มีค่าอยู่ประมาณ 519 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงคลื่นแสงสีเหลือง แต่สำหรับค่าความเข้มของการคายแสงของ  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  มีความแตกต่างกันเล็กน้อยเมื่อใช้สารคีเลตติ้งต่างชนิดกัน และเมื่อพิจารณาแล้วจะเห็นได้ว่าการใช้กรดทาร์ทาริกเป็นสารคีเลตติ้ง ส่งผลต่อค่าความเข้มแสงที่ต่ำที่สุด ดังแสดงในภาพ 34



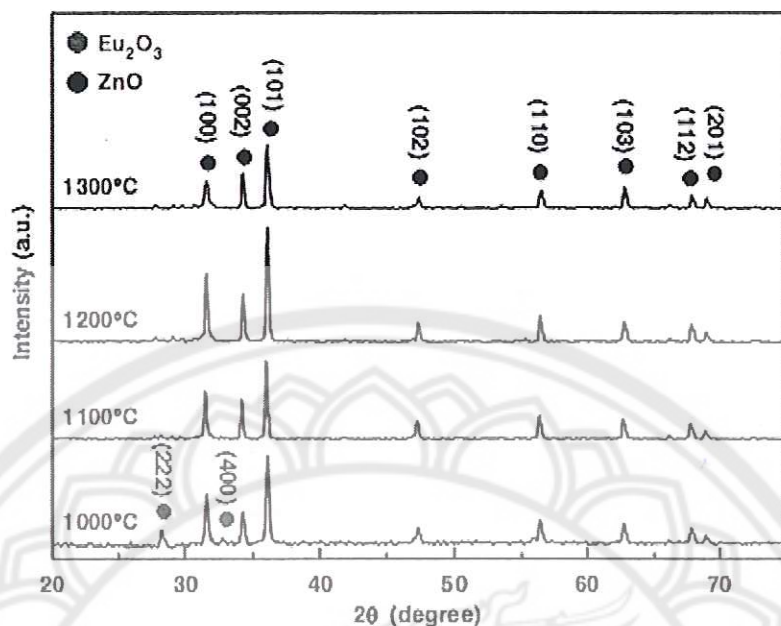
ภาพ 34 สเปกตรากการคายแสงของ SAO-ED และ SAO-ED ที่ใช้สารคีเลตติ้งต่างกัน [66]

### ผลของการใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารตัวหลัก

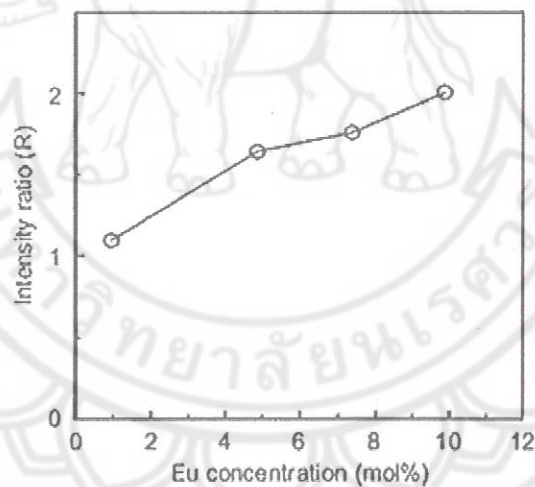
ในส่วนของการวิจัยที่ผ่านมาของสารฟอสฟอร์ที่ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารตัวหลัก Te-Hua Fang, et al. [67] ได้ทำการศึกษากการสังเคราะห์สารฟอสฟอร์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม ( $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ ) โดยใช้วิธี solid state reaction และทำการศึกษากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของยูโรเปียม 1.5 - 10 mol% ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์  $1000^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูโรเปียม 7.5 mol% โมเลกุลของยูโรเปียมจะไม่สามารถเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ได้ทั้งหมด จึงทำให้เห็นสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซิงค์ออกไซด์ผสมกับยูโรเปียมออกไซด์ ดังแสดงในภาพ 35 จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการเลือกยูโรเปียมที่ความเข้มข้น 5 mol% ซึ่งมีค่าความเป็นผลึกสูง มาทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ จาก 1000 ถึง  $1300^{\circ}\text{C}$  แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{ZnO}:\text{5 mol\% Eu}^{3+}$  ในภาพ 36 พบว่าเฟสโครงสร้างสารตัวอย่างเป็นเฮกซะโกนอลเวิร์ทซ์ แต่ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์  $1000^{\circ}\text{C}$  ยูโรเปียมยังไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ทั้งหมด จึงทำให้เห็นฟีดสเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้างผลึกยูโรเปียมออกไซด์ด้วย เมื่อพิจารณาค่าการคายแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม พบว่าสารฟอสฟอร์มีค่าการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงสีแดง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูโรเปียม พบว่ามีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของยูโรเปียม แสดงในภาพ 37



ภาพ 35 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{ZnO}:\text{1.5-10 mol\% Eu}^{3+}$  ที่  $1000^{\circ}\text{C}$  [67]



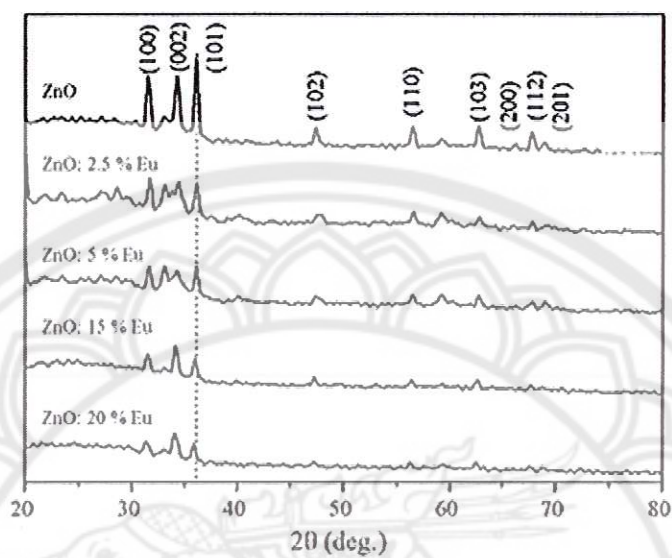
ภาพ 36 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ZnO:5 mol% Eu<sup>3+</sup> ที่อุณหภูมิต่างกัน [67]



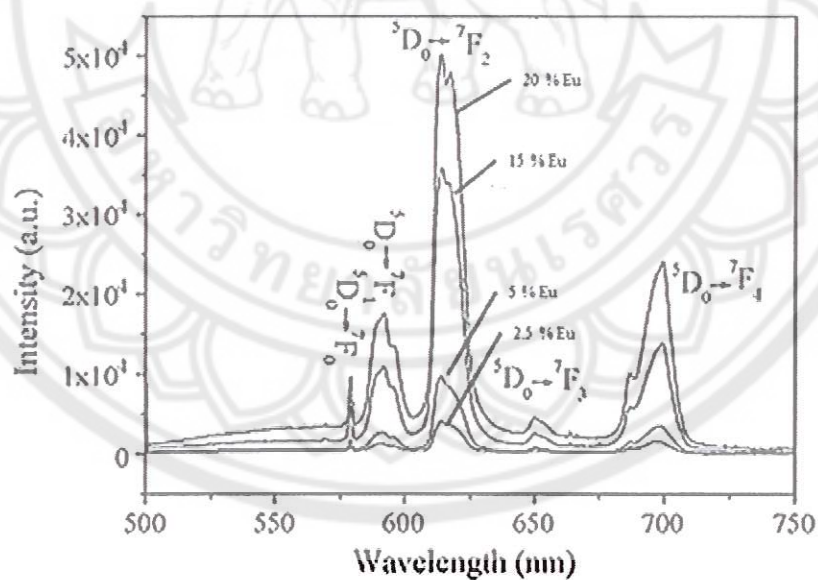
ภาพ 37 พื้นที่สัมผัสสเปกตรากการคายแสงของ ZnO:1.5-10 mol% Eu<sup>3+</sup> [67]

Mingya Zhong, et al. [68] ได้ทำการสังเคราะห์ ZnO:Eu<sup>3+</sup> โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิที่ต่ำ ความดันสูง แต่มีการใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ยาวนาน มากกว่า 48 ชั่วโมง ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของยูโรเปียมเป็น 0-20 wt% พบว่าสารฟอสฟอเรสแสดงเฟสโครงสร้างที่เป็นเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ ดังแสดงในภาพ 38 จากการพิจารณาค่าการคายแสง พบว่าค่าความเข้มของการคายแสงจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ

ยูโรเปียม จาก 2.5 - 20 wt% และพบค่าการคายแสงอยู่ในช่วงแสงสีแดง โดยใช้ค่าความยาวคลื่นในการกระตุ้นที่ 488 นาโนเมตร แสดงในภาพ 39



ภาพ 38 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO:0 - 20 wt% Eu<sup>3+</sup> [68]



ภาพ 39 สเปกตรากการคายแสงของ ZnO:0 - 20 wt% Eu<sup>3+</sup> [68]