

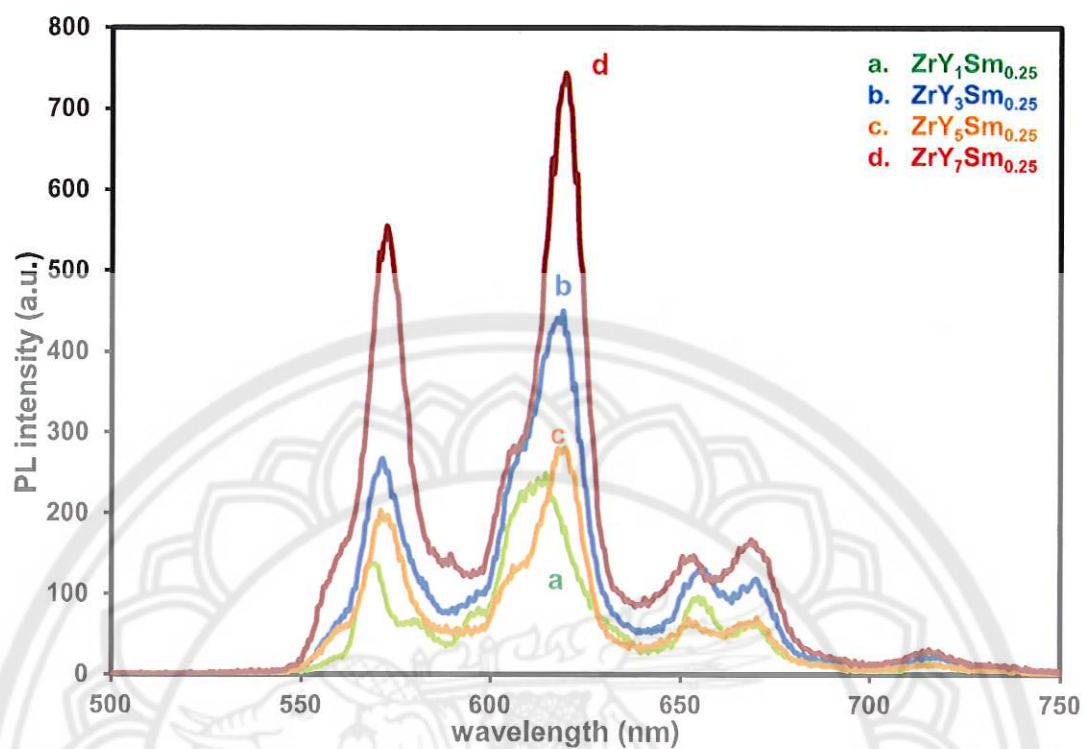
บทที่ 4

ผลการวิจัย

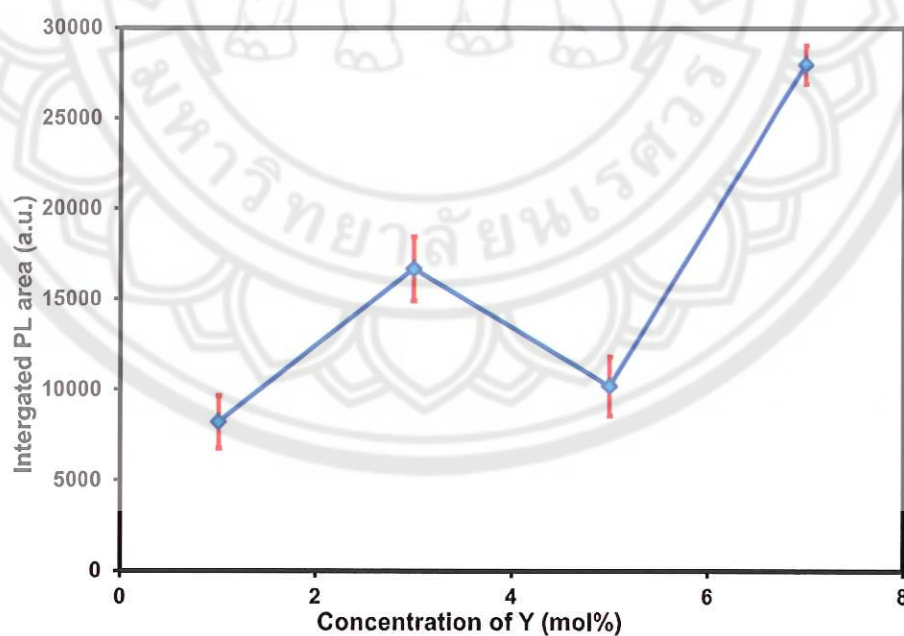
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้สภาวะอัตราส่วนความเข้มข้นของสารตัวอย่างดังนี้ เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทียม 7 mol% และ ซามาเรียม 0.25 mol% ($\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทียม 4 mol% และ ยูโรเปียม 3 mol% ($\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$) ซึ่งในกรณีนี้ได้มีการศึกษามาก่อนหน้านี้แล้ว โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารตั้ง

โดยมีการศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทียม x mol% ($x = 1, 3, 5, 7$) และซามาเรียม 0.25 mol% ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [71] แสดงสเปกตรากายแสงของสารฟอสฟอร์ในภาพ 47 พบว่าเมื่อเจืออิทเทียมลงไปในเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีการเจือด้วยซามาเรียมคงที่ที่ 0.25 mol% ค่าความเข้มการคายแสงมีค่าแตกต่างกันเมื่อเจือด้วยอิทเทียมในปริมาณที่แตกต่างกัน และพบพีคสเปกตราของการคายแสงสูงสุดที่ปริมาณของอิทเทียม 7 mol% จากกราฟความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับปริมาณความเข้มข้นของอิทเทียมที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% ดังแสดงดังในภาพ 48 พบว่าปริมาณความเข้มของการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอิทเทียมที่เจือเข้าไป และเมื่อเจืออิทเทียม 7 mol% ลงในเซอร์โคเนียมออกไซด์จะพบว่ามีค่าการคายแสงที่สูงที่สุด

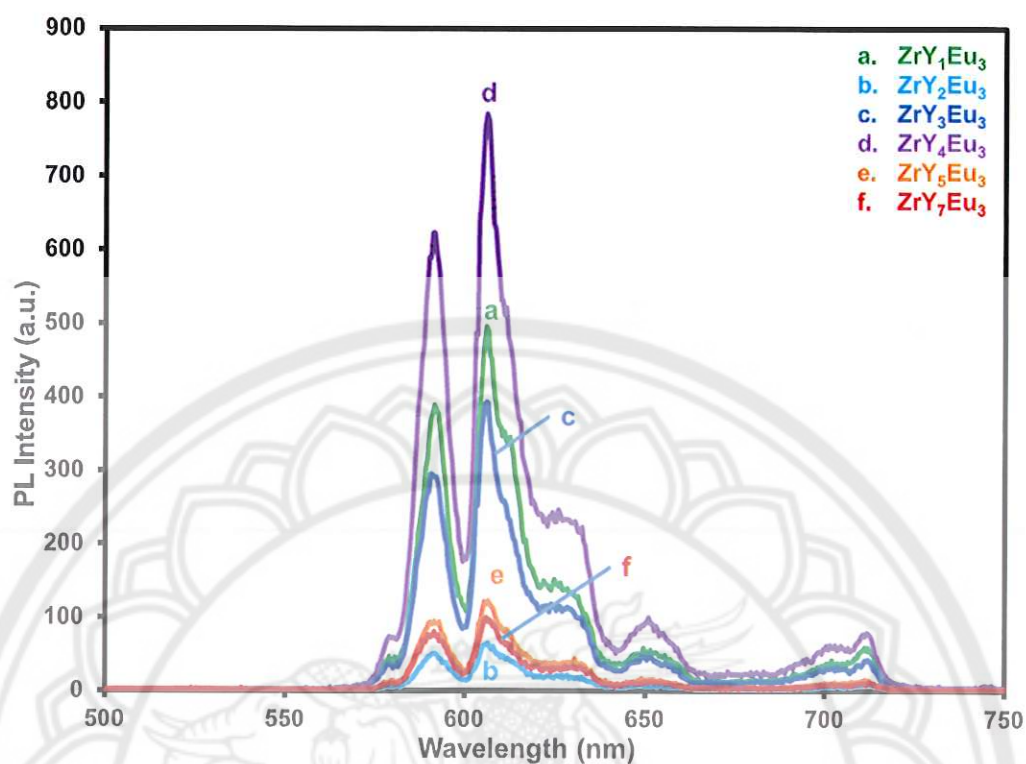
นอกจากนี้ได้มีการศึกษาอัตราส่วนของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทียม x mol% ($x = 1 - 7$) และยูโรเปียม 3 mol% ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [72] ดังแสดงในภาพ 49 พบว่าสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ให้ค่าการคายแสงสูงสุด จากกราฟความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับปริมาณความเข้มข้นของอิทเทียมที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 3 mol% ดังแสดงดังในภาพ 50 พบว่าปริมาณความเข้มของการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียมนั้นมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของอิทเทียมที่เจือเข้าไปในโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีค่าการคายแสงสูงที่สุดมาเพื่อทำการศึกษาต่อไป



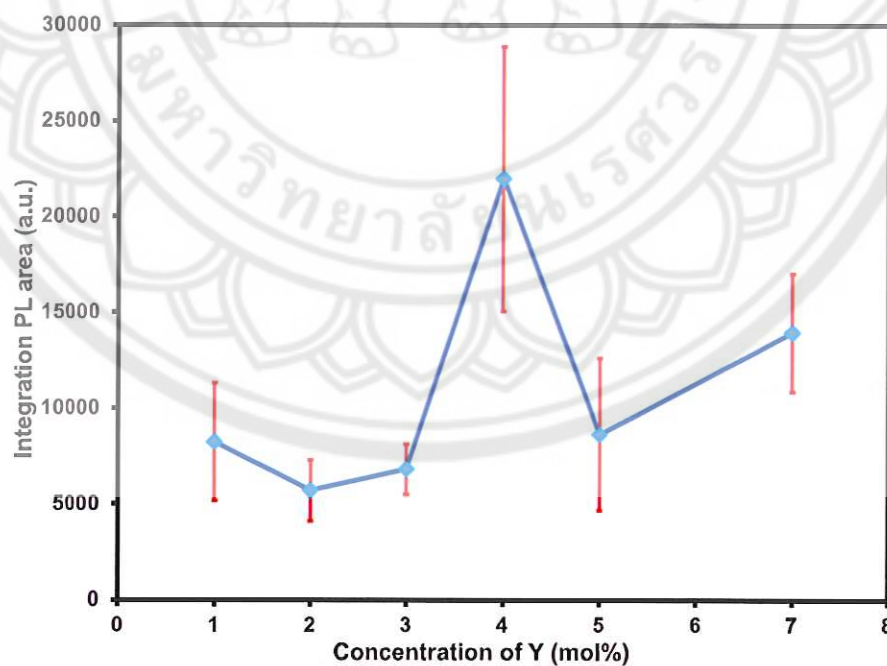
ภาพ 47 สเปกตรากการคายแสงของสาร $\text{Zr:Y}_x\text{:Sm}_{0.25}$ ($x = 1, 3, 5, 7$) โดยที่ใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [71]



ภาพ 48 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตรของ $\text{Zr:Y}_x\text{:Sm}_{0.25}$ ($x = 1, 3, 5, 7$) ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [71]



ภาพ 49 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_x\text{:Eu}_3$ ($x = 1 - 7$) โดยใช้อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [72]



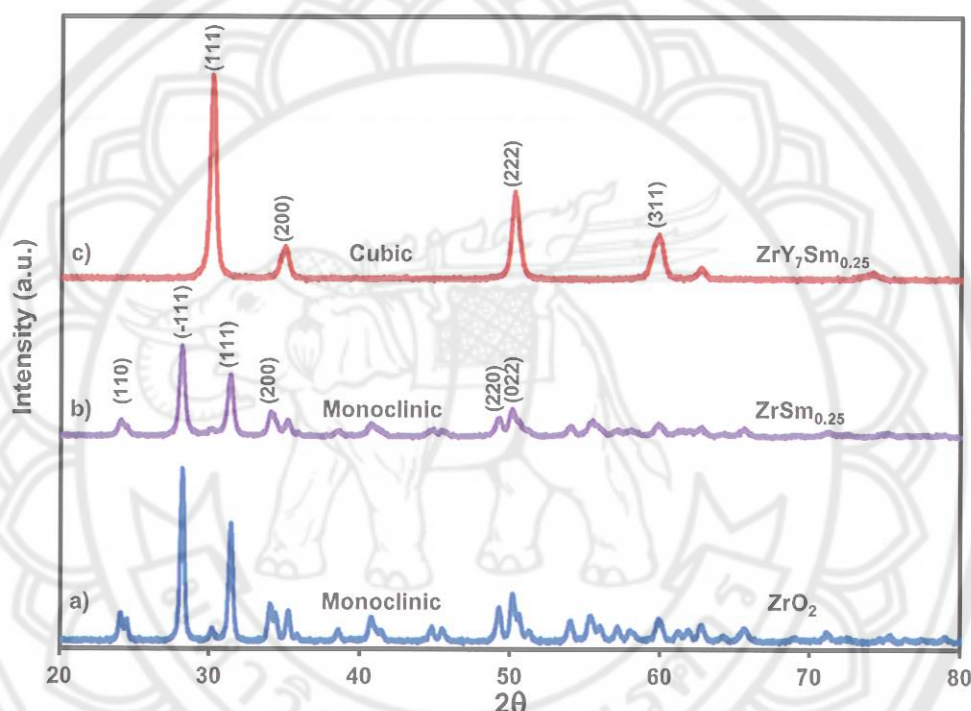
ภาพ 50 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_x\text{:Eu}_3$ ($x = 1 - 7$) ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [72]

ผลของการเจือยอิตเทรียมต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกและสมบัติการคายแสงของสารฟอสฟอร์ สังเคราะห์โดยใช้วิธีโซล-เจล

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงรูปแบบโครงสร้างของสารตัวอย่าง เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปน (ZrO_2) เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือปนด้วยซามาเรียม 0.25 mol % ($\text{Zr:Sm}_{0.25}$) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือปนด้วยอิตเทรียม 7 mol % และซามาเรียม 0.25 mol % ($\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$) ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในภาพ 51 พบว่าสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปนมีรูปแบบของสเปกตรัมที่สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก ดังภาพ 51a ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 คือเกิดพีคการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (110), (-111), (111), (200), (220) และ (022) ซึ่งเป็นระนาบการกระเจิงที่มุม 2θ เท่ากับ 24.45° , 28.18° , 31.45° , 34.16° , 49.27° และ 50.12° ตามลำดับ และเมื่อมีการเจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol % พบว่าเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อมีการเจือปนอิตเทรียม 7 mol% ลงในเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% พบว่าเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมมีการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นคิวบิก ดังภาพ 51c ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 81-1550 สัมพันธ์กับระนาบการกระเจิงแสงที่ (111), (200), (220) และ (311) มีรูปแบบลักษณะพีคเกิดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 30.15° , 34.96° , 50.27° และ 59.75° ตามลำดับ ดังนั้นการเติมอิตเทรียม 7 mol% ลงในเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% จึงนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของสารตัวอย่าง และเมื่อคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่างจากระนาบพีค XRD ที่ระนาบ (111) โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปน มีขนาดผลึก 26.9 นาโนเมตร เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% มีขนาดผลึก 18.5 นาโนเมตร และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิตเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% มีขนาดผลึก 19.3 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 2

จากนั้นจึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาวัดสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโกปี ทำการวัดสเปกตรากการกระตุ้นแสง (photoluminescence excitation) ของสารตัวอย่างโดยใช้ค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร แสดงในภาพ 52 ซึ่งภายใต้การใช้สภาวะในช่วงความยาวคลื่นนี้ พบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปนไม่พบสเปกตรัมของการกระตุ้นแสง ในขณะที่เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิตเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% แสดงพีคของการกระตุ้นแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 260 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลักเซอร์โคเนียมออกไซด์ระหว่างการส่ง

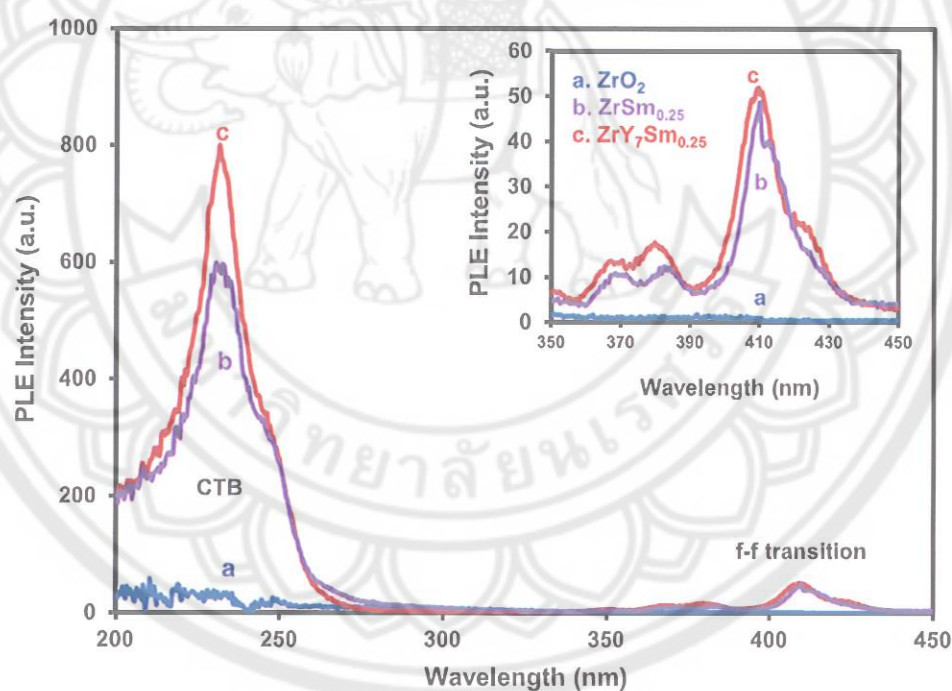
ถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่ซามาเรียม (oxygen-to-samarium charge transfer band (CTB)) โดยการส่งถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้นระดับพลังงาน 2p ของ O^{2-} สู่ระดับ 4f ของ Sm^{3+} สเปกตรากการคายแสงนี้แสดงให้เห็นว่ามีการแทนที่ของ Sm^{3+} ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zr^{4+} ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ พีคของการกระตุ้นในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิลีกตรอนของซามาเรียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน $4f^5$ ($4f^5$ electron configuration) [31]



ภาพ 51 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง (a) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (b) เซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และ (c) เซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่อุณหภูมิ $900^{\circ}C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

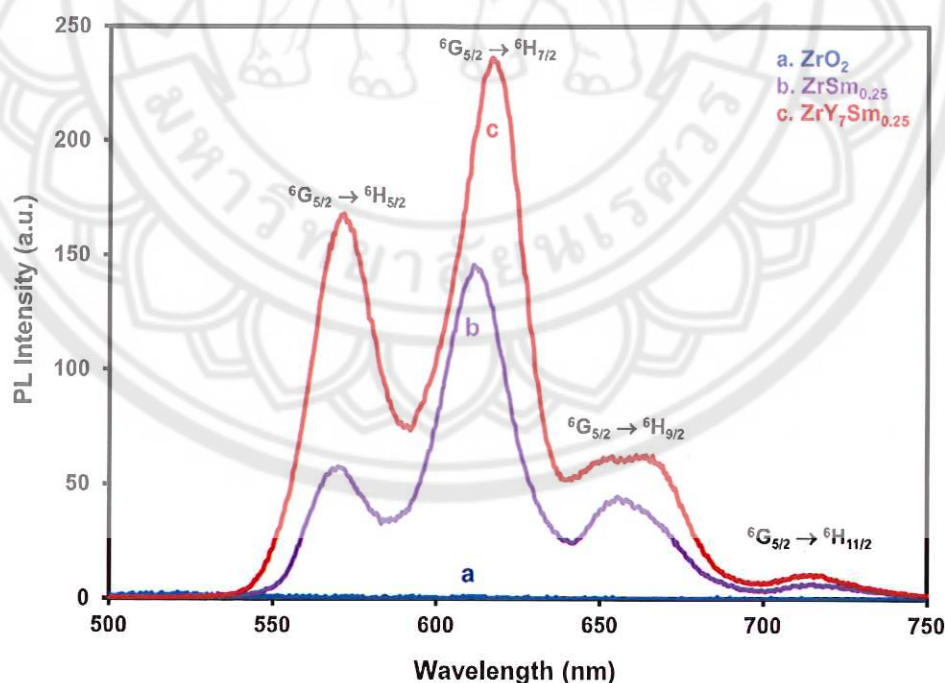
ตาราง 2 แสดงขนาดผลึกของสารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีการเจือ และมีการเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

Sample	Crystal size (nm)
ZrO_2	26.9
$\text{ZrO}_2\text{Sm}_{0.25}$	18.5
$\text{ZrO}_2\text{Y}_7\text{Sm}_{0.25}$	19.3



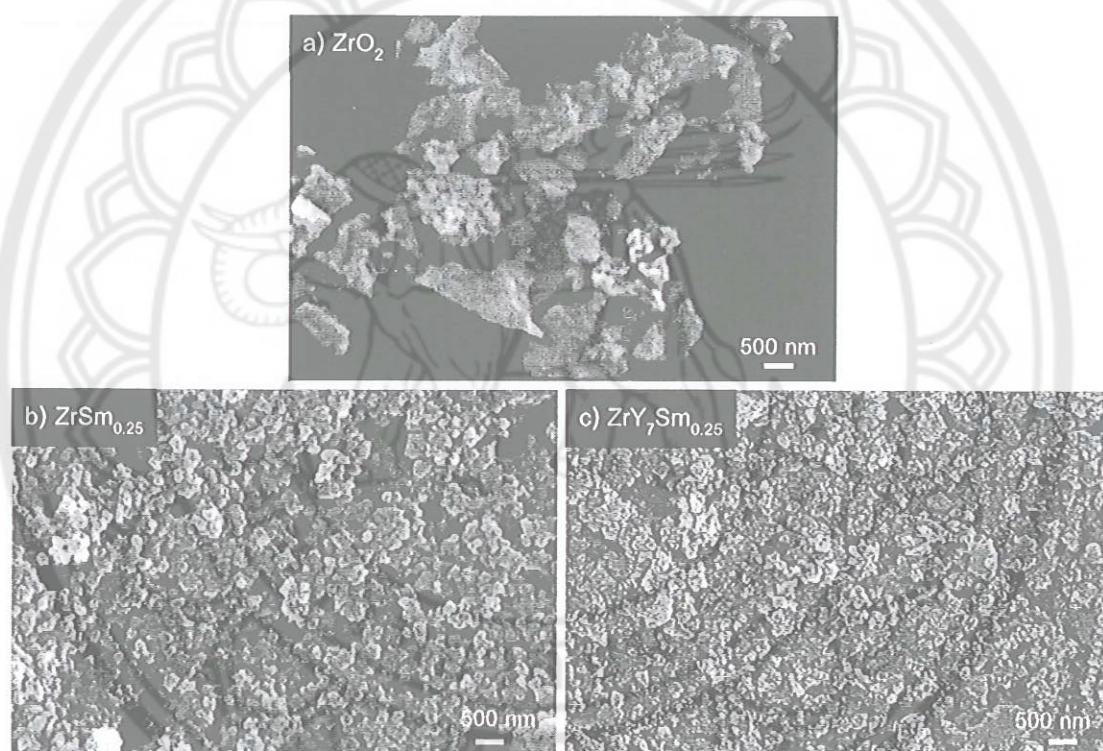
ภาพ 52 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของสาร (a) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (b) เซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และ (c) เซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

สำหรับสเปกตรากายแสงของการคายแสงของสารตัวอย่าง ไม่ปรากฏพีคสเปกตรัมการคายแสงของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปนภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 230 นาโนเมตร แต่พบว่าการเติมซามาเรียมลงไปในเซอร์โคเนียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยอิทเทรียม และซามาเรียม ส่งผลให้มีการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง (615 นาโนเมตร) โดยสเปกตรากายแสงของสารตัวอย่างมีรูปแบบการคายแสงของซามาเรียมในช่วง ${}^6G_{5/2} - {}^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) ซึ่งค่าการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 600 นาโนเมตร, 600 ถึง 640 นาโนเมตร, 640 ถึง 700 นาโนเมตร และในช่วงความยาวคลื่น 700 ถึง 750 นาโนเมตร เป็นการทราวนิชนของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{5/2}$, ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$, ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$ และ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$ ตามลำดับ [47] อย่างไรก็ตามค่าการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียมมีค่าการคายแสงที่สูงกว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม ซึ่งมีความสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์จาก XRD ที่แสดงให้เห็นว่าการเติมอิทเทรียมมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ ซึ่งคาดว่า การเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นเหตุผลหลักของนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง นั่นคือการเติมอิทเทรียมลงในผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม ทำให้โครงสร้างของสารตัวอย่างเปลี่ยนจากโมโนคลินิกไปเป็นคิวบิก และส่งผลต่อค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่สูงขึ้น ดังแสดงในภาพ 53



ภาพ 53 สเปกตรากายแสงของ (a) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (b) เซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และ (c) เซอร์โคเนียมออกไซด์เจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากการศึกษาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าปริมาณของอิทเทรียมมีผลต่อโครงสร้างและสมบัติการคายแสงของสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในภาพ 54 พบว่าลักษณะของอนุภาคโครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ไม่เป็นระเบียบและอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีสารเจือปนมีขนาดอยู่ในช่วง 200 ถึง 500 นาโนเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ไม่มีสารเจือปนมีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม ซึ่งมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างเป็นระเบียบ และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 50 ถึง 300 นาโนเมตร



ภาพ 54 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารฟอสฟอร์ตัวอย่าง (a) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (b) เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และ (c) เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ผลของสารคีเลตต่อการเกิดผลึกของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ สังเคราะห์โดยใช้วิธีโซล-เจล

ในงานวิจัยนี้ได้มีการเปลี่ยนแปลงสารคีเลตตั้งที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ โดยมีการใช้สารคีเลตตั้ง คือ กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก ซึ่งในการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัจะมีผลต่อการเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพื่อเป็นการเหนี่ยวนำให้สารตัวอย่างมีความเป็นผลึก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์อาจจะส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ดังนั้นอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% จึงถูกศึกษาโดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของสารตัวอย่าง ดังนี้

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ ที่มีการใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ

ในกรณีแรกจะทำการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง และทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงในภาพ 55 พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C สารตัวอย่างเริ่มปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แต่ความสูงของพีคยังน้อยอยู่ ซึ่งตำแหน่งของพีคที่พบนั้น สอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 ที่เป็นพีคการเลี้ยวเบนของโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500°C พบว่าพีคการเลี้ยวเบนเริ่มมีลักษณะพีคที่ชัดเจนขึ้นมีความสูงเพิ่มขึ้น แสดงว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกมากขึ้น และพีคการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะที่แคบลงและความสูงเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600, 700, 800 และ 900°C ตามลำดับ โดยยังคงมีโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นสารตัวอย่างสามารถเกิดความเป็นผลึกได้มากและมีขนาดใหญขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นจากการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้สมการของ Scherrer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD พบว่าขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% เมื่อมีการใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500, 600, 700, 800 และ 900°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 5.7, 6.7, 8.7, 11.4 และ 19.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากสารตัวอย่างยังไม่แสดงระนาบพีคที่บ่งบอกความเป็นผลึกของสารตัวอย่างที่ชัดเจน

จากนั้นจะทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง และทำการเปลี่ยนแปลง

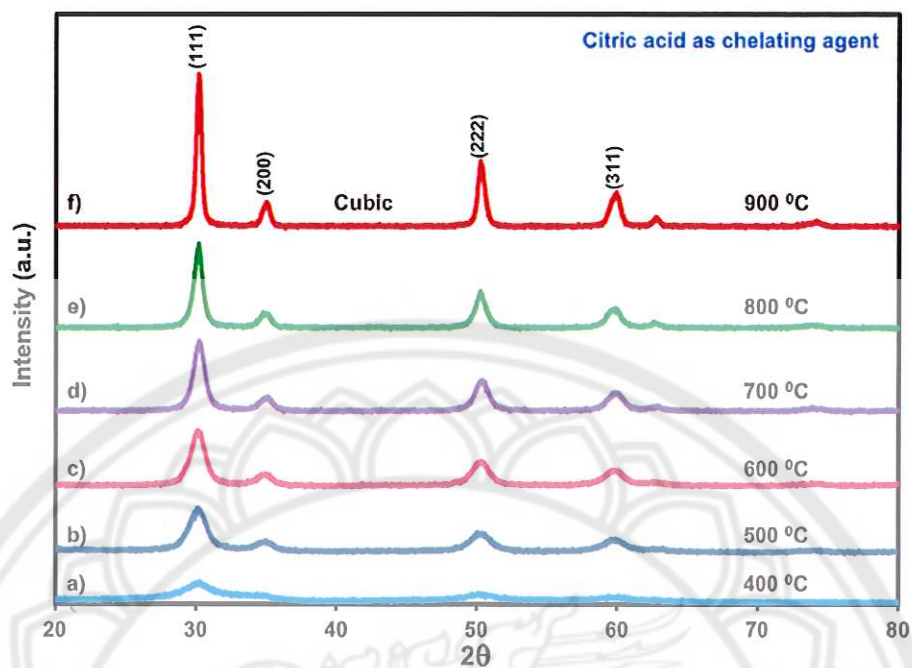
อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เช่นเดียวกัน เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้มาทำการศึกษารังสีโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพ 56 พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C จะไม่พบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงว่าสารตัวอย่างยังคงมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C จะเริ่มพบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงว่าสารตัวอย่างเริ่มเกิดผลึกขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์นี้ โดยสารตัวอย่างแสดงรังสีโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700, 800 และ 900°C ก็ยังคงพบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีรังสีโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิกเช่นเดียวกัน แต่พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะแคบลงและมีความสูงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของสารตัวอย่าง ซึ่งคำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD พบว่าขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารเคลือบติด ภายใต้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900°C พบว่าผลึกของสารตัวอย่างมีขนาด 7.1, 8.2, 13.6, 21.4 และ 21.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ภายใต้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากสารตัวอย่างไม่แสดงระนาบพีคที่บ่งบอกความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง

และเมื่อทำการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้กรดมาลิกเป็นสารเคลือบติด ที่การเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างมีความสัมพันธ์กับรังสีโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 แสดงในภาพ 57 ซึ่งพบว่าเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 400°C สารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% เริ่มปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิกแต่ความสูงของพีคยังน้อยอยู่ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500, 600, 700, 800 และ 900°C ก็ยังคงพบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีรังสีโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิกเช่นเดียวกัน และพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ลักษณะพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะแคบลงและมีความสูงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของสารตัวอย่าง จากการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD

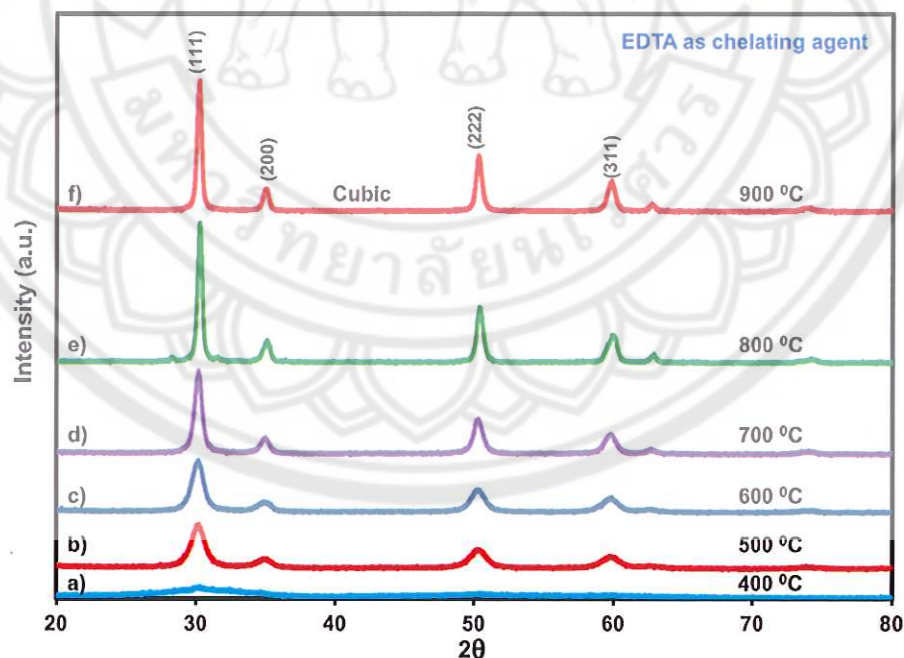
พบว่าภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600, 700, 800 และ 900°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 3.9, 5.3, 6.4, 8.7, 12.3 และ 26.7 นาโนเมตร ตามลำดับ

ต่อมาทำการศึกษาเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารเคเลตติ้ง ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบพีค XRD ของสารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C สารตัวอย่างสารตัวอย่างเริ่มปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500, 600, 700, 800 และ 900°C พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างยังคงแสดงเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งลักษณะพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะแคบลงและมีความสูงเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C ดังแสดงในภาพ 58 และเมื่อคำนวณหาขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD พบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่าง ภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600, 700, 800 และ 900°C พบว่าสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 8.4, 9.1, 9.9, 10.1, 13.1 และ 18.5 นาโนเมตร ตามลำดับ

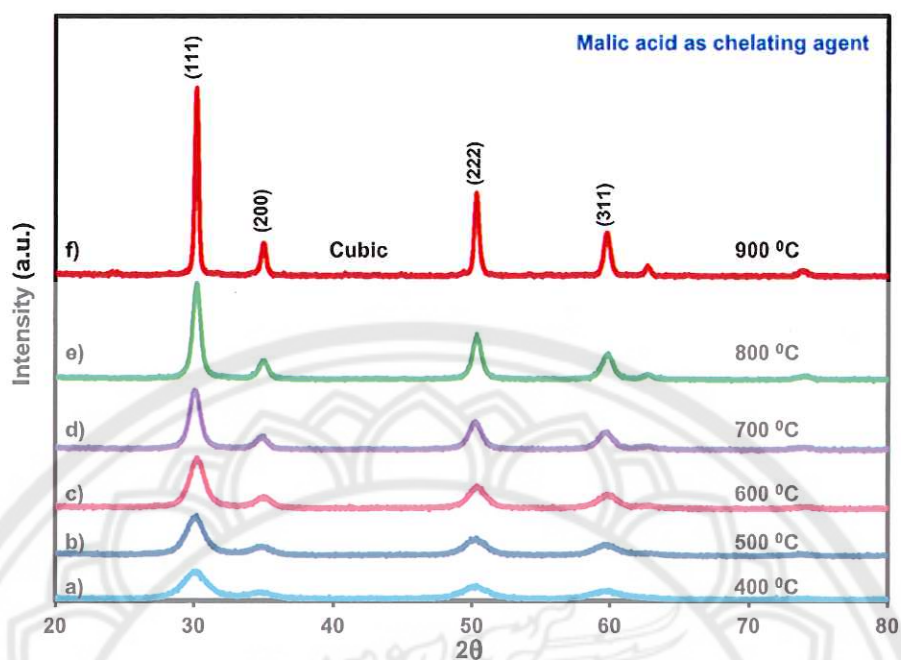
จากการศึกษาโดยใช้สารเคเลตติ้งชนิดต่างๆทั้ง 4 ชนิด สามารถสรุปได้ว่าขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% จะมีขนาดผลึกเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C แต่ขนาดผลึกจะมีขนาดที่ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับสารเคเลตติ้งที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 3 โดยพบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 600°C ขนาดผลึกของสารตัวอย่างจะมีขนาดใหญ่ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารเคเลตติ้ง แต่ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C และ 800°C ขนาดผลึกของสารตัวอย่างจะมีขนาดใหญ่ เมื่อใช้ EDTA เป็นสารเคเลตติ้ง และที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C พบว่าการใช้กรดมาลิกเป็นสารเคเลตติ้งจะทำให้สารตัวอย่างมีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุด นอกจากนี้สำหรับการใช้กรดซิตริกและ EDTA เป็นสารเคเลตติ้งจะไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่างได้ เนื่องจากสารตัวอย่างยังไม่แสดงระนาบพีคที่บ่งบอกความเป็นผลึกของสารตัวอย่างที่ชัดเจน ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C



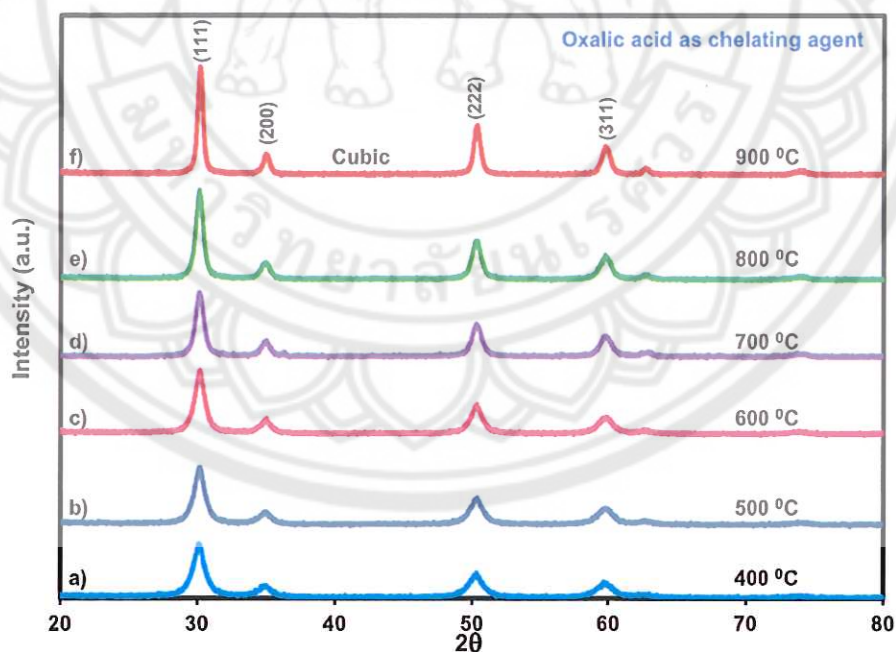
ภาพ 55 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ โดยที่ใช้กรดซิตริก เป็นสารคีเลตติง ใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 56 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ ที่ใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติง ที่ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 57 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ โดยที่ใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 58 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ โดยที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตาราง 3 แสดงขนาดผลึกของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้สารคีเลตตั้งต่างกันที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 – 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

Calcination temperature (°C)	Crystal size (nm)			
	Citric acid	EDTA	Malic acid	Oxalic acid
900	19.3	21.9	26.7	18.5
800	11.4	21.4	12.3	13.1
700	8.7	13.6	8.7	10.1
600	6.7	8.2	6.4	9.9
500	5.7	7.1	5.3	9.1
400	-	-	3.9	8.4

2. การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ ที่มีการใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่าง ๆ สมบัติทางแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% เมื่อมีการใช้สารคีเลตตั้งที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะทำการศึกษาโดยการวิเคราะห์ค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 230 นาโนเมตร จากการวัดสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่าง โดยใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง พบว่าสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างมีรูปร่างไม่เปลี่ยนแปลง แต่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างจะมีเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ แสดงในภาพ 59 โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C ยังไม่พบพีคการคายแสงของซามาเรียมที่เจือลงไปนสารตัวอย่าง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C สารตัวอย่างเริ่มปรากฏพีคสเปกตรากการคายแสงของซามาเรียมขึ้นในช่วงความยาวคลื่นจาก 550 ถึง 750 นาโนเมตร โดยสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 600 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{5/2}$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 600 ถึง 640 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{7/2}$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 ถึง 700 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{9/2}$, และ สเปกตรากการคาย

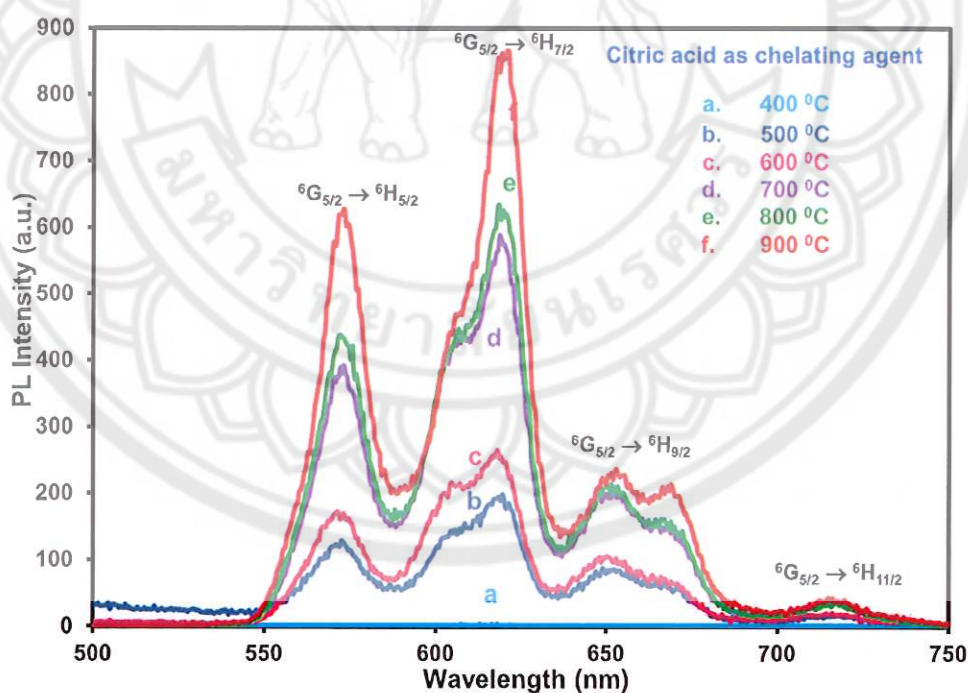
แสงในช่วงความยาวคลื่น 700 ถึง 750 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$ [47] และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700, 800 และ 900°C พบว่าสเปกตรารการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น เพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ที่ชัดเจนของค่าการคายแสงและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จึงทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่สัมผัสของการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C ดังแสดงในภาพ 60 ซึ่งพบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น

ต่อมาทำการวิเคราะห์ค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม โดยใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ดังแสดงในภาพ 61 ซึ่งพบว่าค่าการคายแสงและที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีลักษณะสเปกตรารการคายแสงและค่าการคายแสงเช่นเดียวกันกับการใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง นั่นคือยังไม่พบพีคสเปกตรารการคายแสงของซามาเรียมที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 400°C แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500°C สารตัวอย่างเริ่มปรากฏสเปกตรารการคายแสงของซามาเรียมที่สูงขึ้น ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700, 800 และ 900°C พบว่าสเปกตรารการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้นตามลำดับ และเมื่อทำการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่สัมผัสค่าการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C ดังแสดงในภาพ 62 ก็พบผลการทดลองเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง นั่นคือค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเช่นกัน

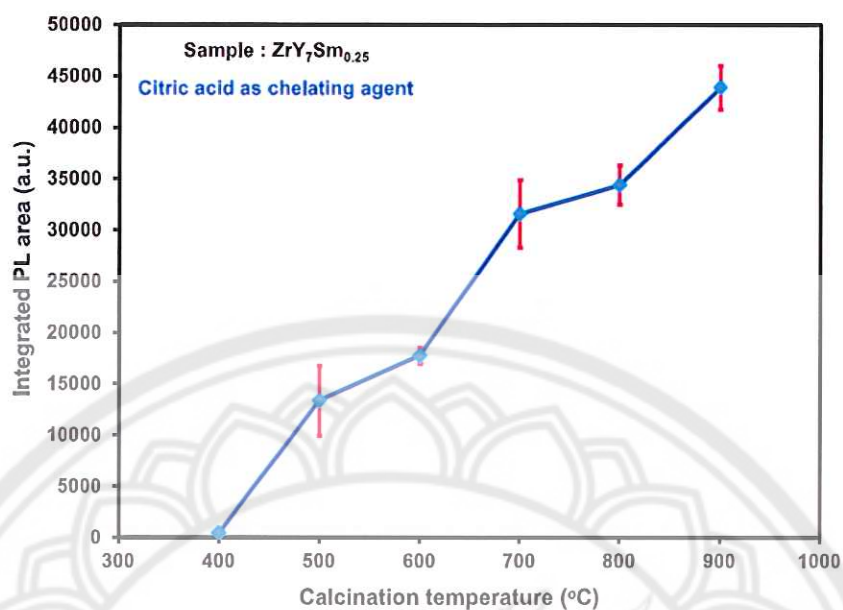
ต่อมาทำการวิเคราะห์ค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม โดยใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้งที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 63 ได้ผลการทดลองที่แตกต่างจากการใช้กรดซิตริกและ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง โดยพบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C เริ่มพบพีคสเปกตรารการคายแสงของซามาเรียมเกิดขึ้นแล้วแต่ยังคงมีค่าการคายแสงที่ต่ำมาก จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500°C จะพบพีคสเปกตรารการคายแสงของซามาเรียมที่เด่นชัดขึ้นและสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700, 800 และ 900°C พบว่าสเปกตรารการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้นตามลำดับ และเมื่อทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่สัมผัสของการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับ

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C แสดงในภาพ 64 พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เช่นเดียวกัน

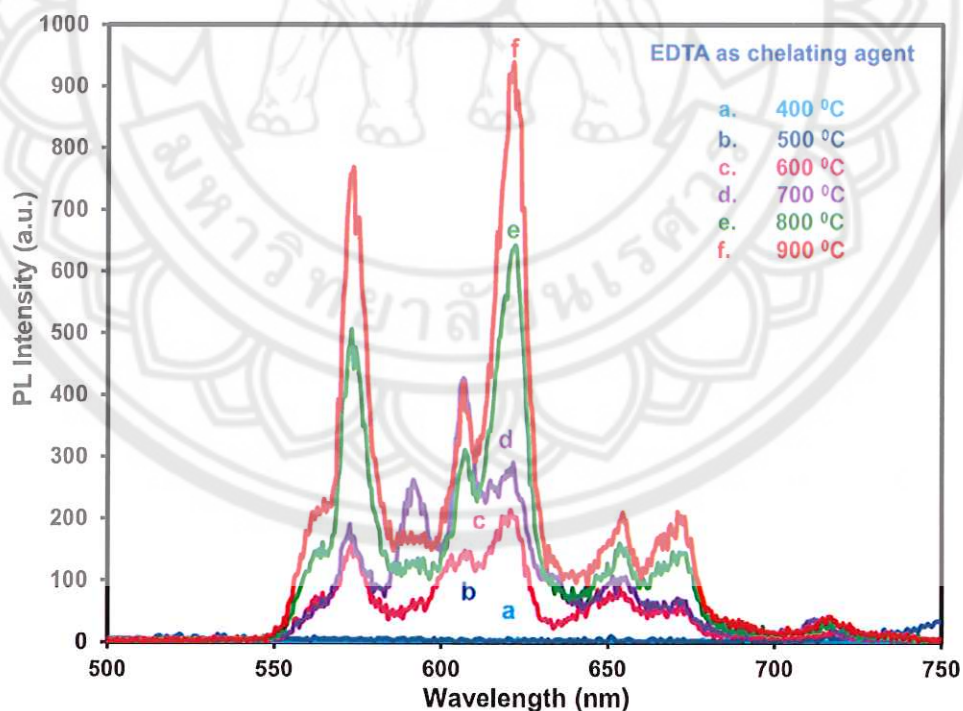
จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง แสดงในภาพ 65 พบว่าผลการทดลองที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง นั่นคือ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C เริ่มแสดงสเปกตรากการคายแสงของซามาเรียมแต่ค่าการคายแสงยังมีค่าต่ำ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500°C พบว่าสารตัวอย่างแสดงพีคสเปกตรากการคายแสงของซามาเรียมที่เด่นชัดขึ้นและสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700, 800 และ 900°C พบว่าสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้นตามลำดับและค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เช่นเดียวกัน และเมื่อทำการสร้างกราฟพื้นที่สัมผัสของค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C แสดงดังภาพ 66



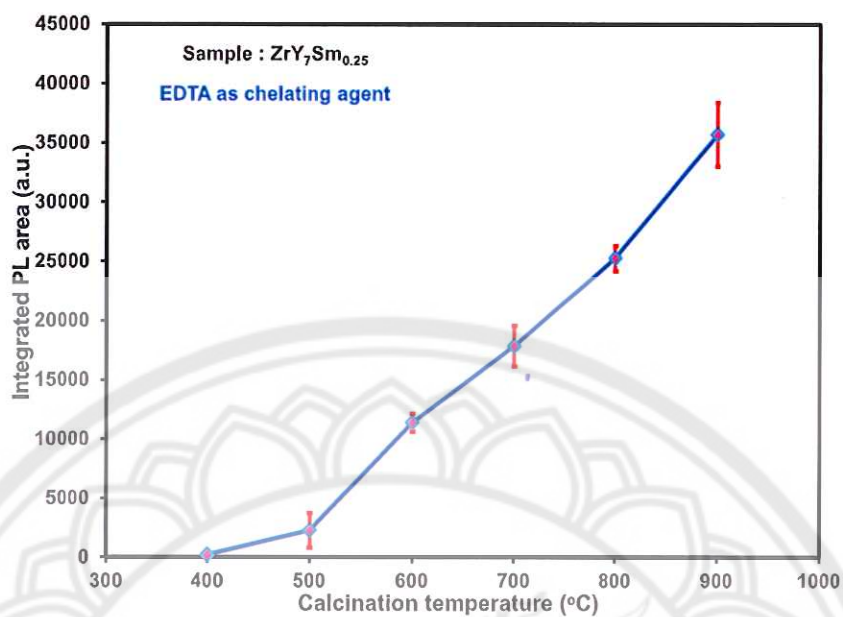
ภาพ 59 สเปกตรากการคายแสงของสาร $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ โดยที่ใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



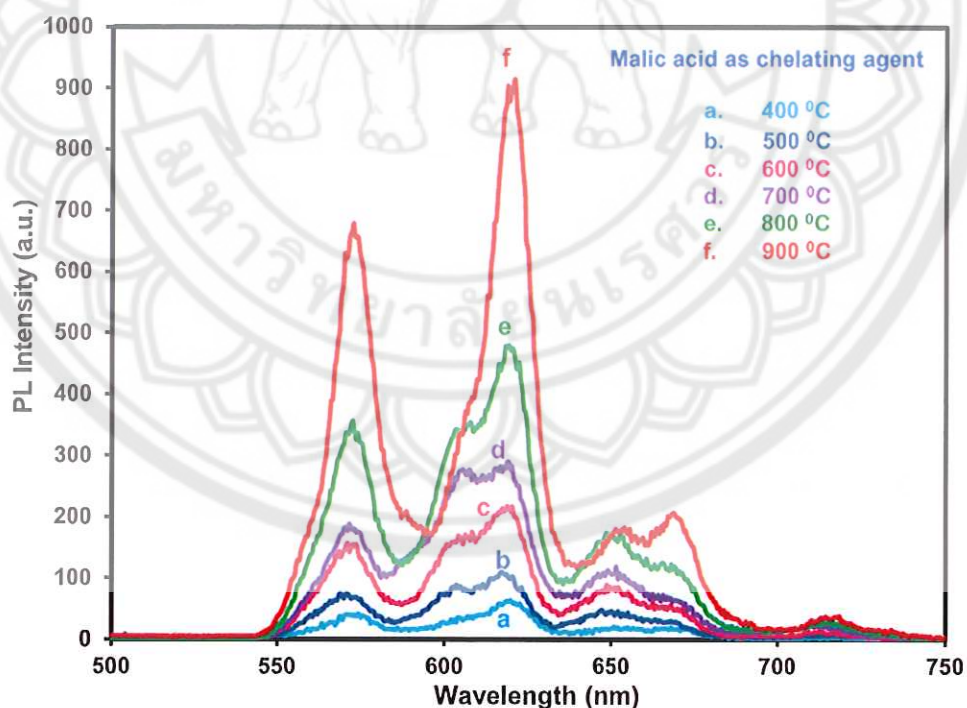
ภาพ 60 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 - 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



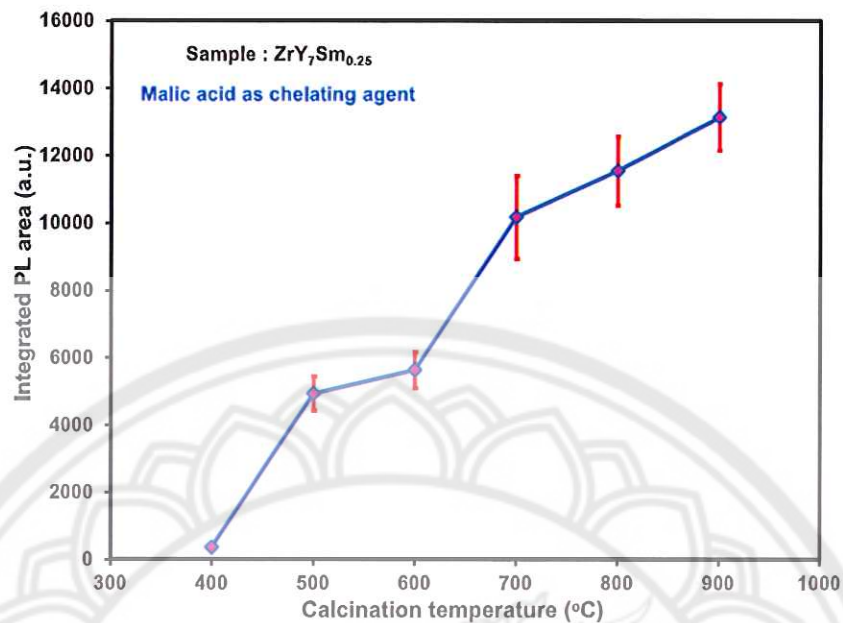
ภาพ 61 สเปกตรการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้งที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



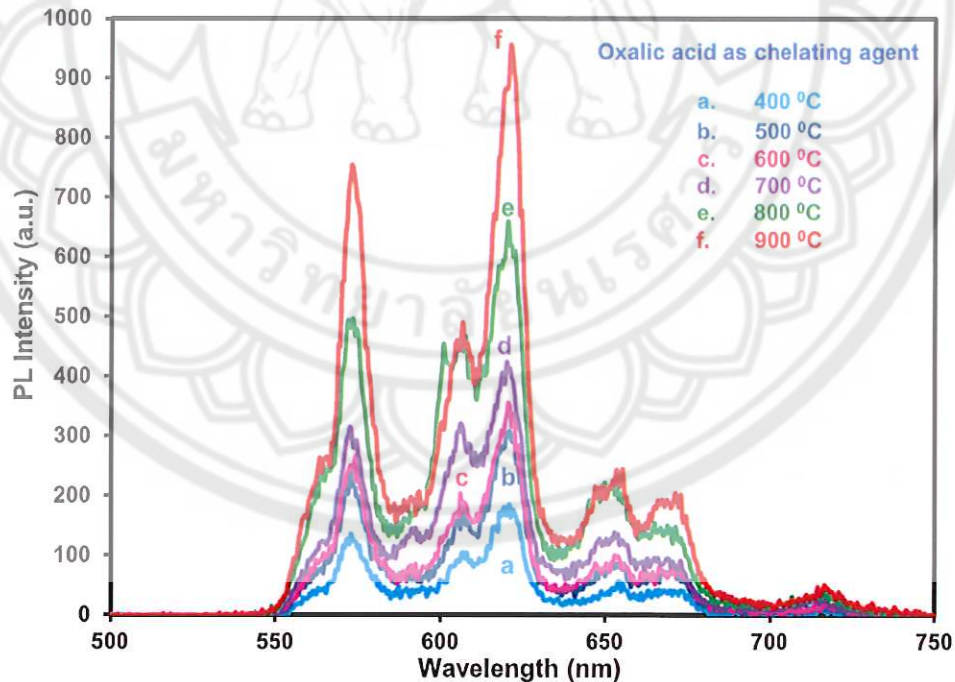
ภาพ 62 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรด EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 - 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



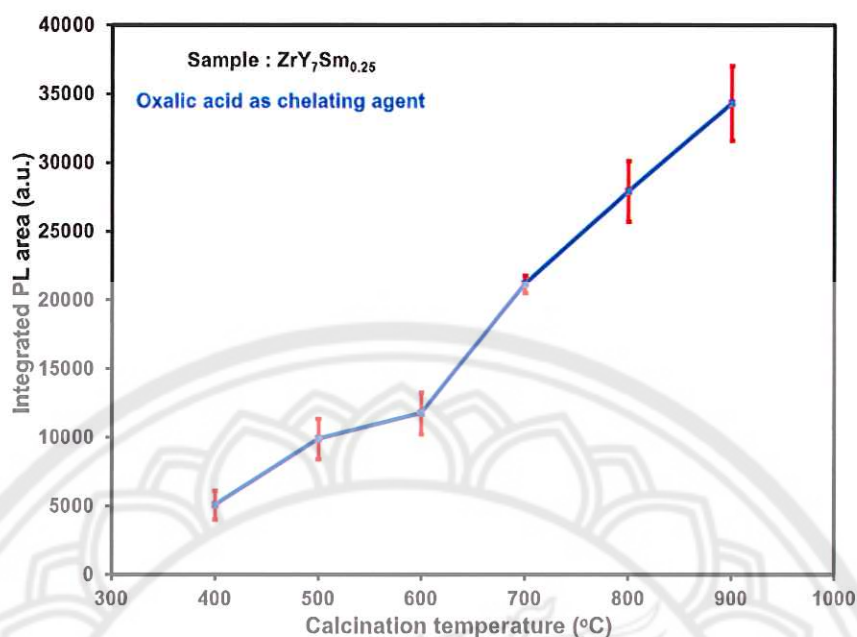
ภาพ 63 สเปกตรากการคายแสงของสาร $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 64 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 - 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 65 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 66 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของสาร $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 – 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3. การวิเคราะห์หาโครงสร้างทางจุลภาคของสารฟอสฟอรัส $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ ที่มีการใช้สารคีเลตติ้งชนิดต่างๆ

จากการวิเคราะห์เฟสโครงสร้างและค่าการคายแสงของสารตัวอย่างพบว่าเมื่อมีการใช้สารคีเลตติ้งต่างชนิดกันคือ กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างสามารถเกิดโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ซึ่งส่งผลให้ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่ได้ก็แตกต่างกันเช่นกัน ดังนั้นจึงอยากทราบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างที่เตรียมจากสารคีเลตติ้งต่างชนิดกันจะให้ผลที่แตกต่างกันหรือไม่ จึงทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM

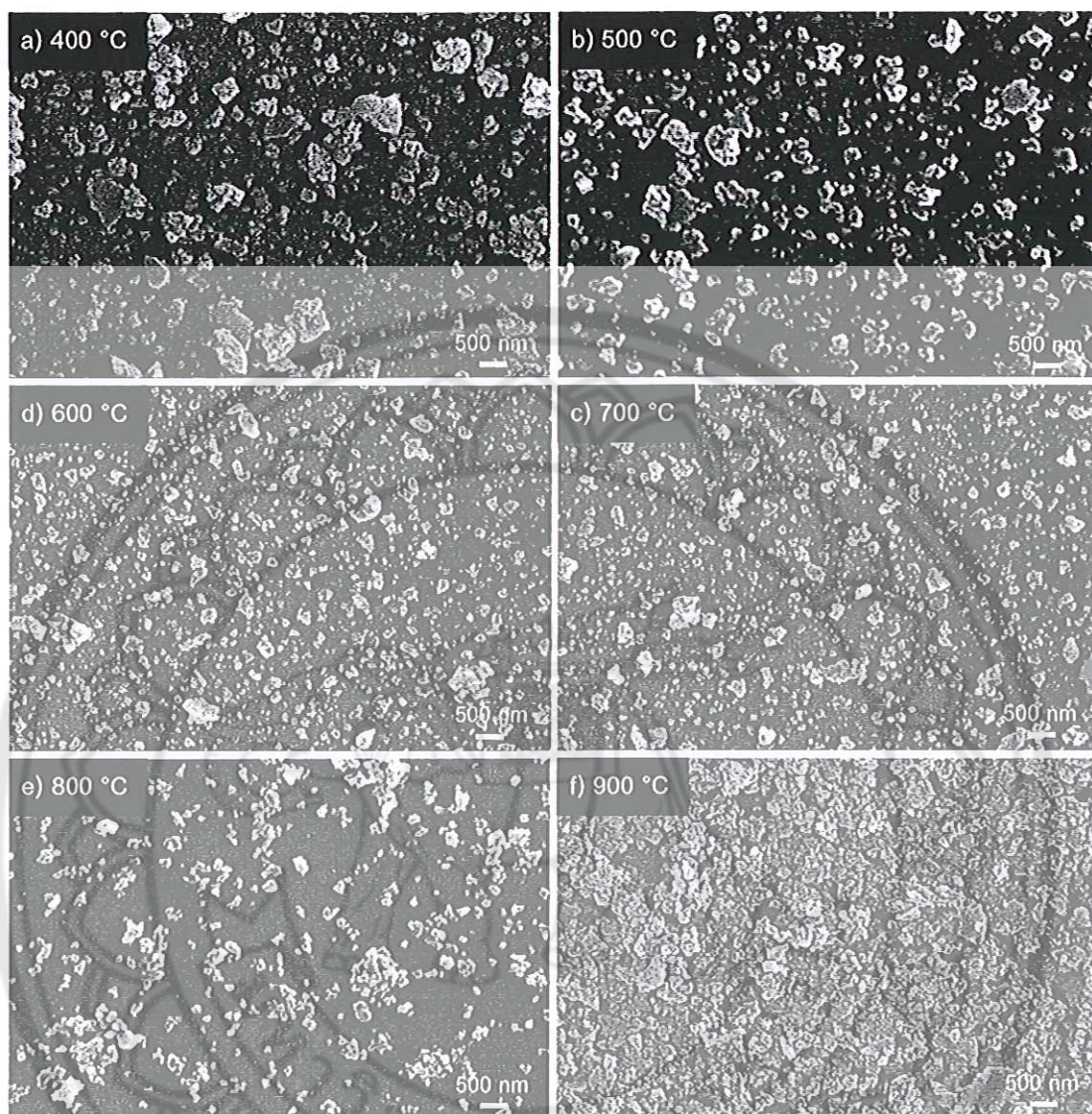
ภาพ 67 เป็นการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% เมื่อมีการใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากภาพถ่าย SEM พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C อนุภาคของสารตัวอย่างมีรูปร่างไม่แน่นอน ขนาดอนุภาคมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่จัดเรียงตัวอย่างกระจัดกระจาย แต่ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 900°C สารตัวอย่างจะมีขนาดอนุภาคที่เท่าๆกัน และจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นเมื่อเทียบกับอนุภาคของสาร

ตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C โดยพบว่าสารตัวอย่างมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 50 ถึง 200 นาโนเมตร

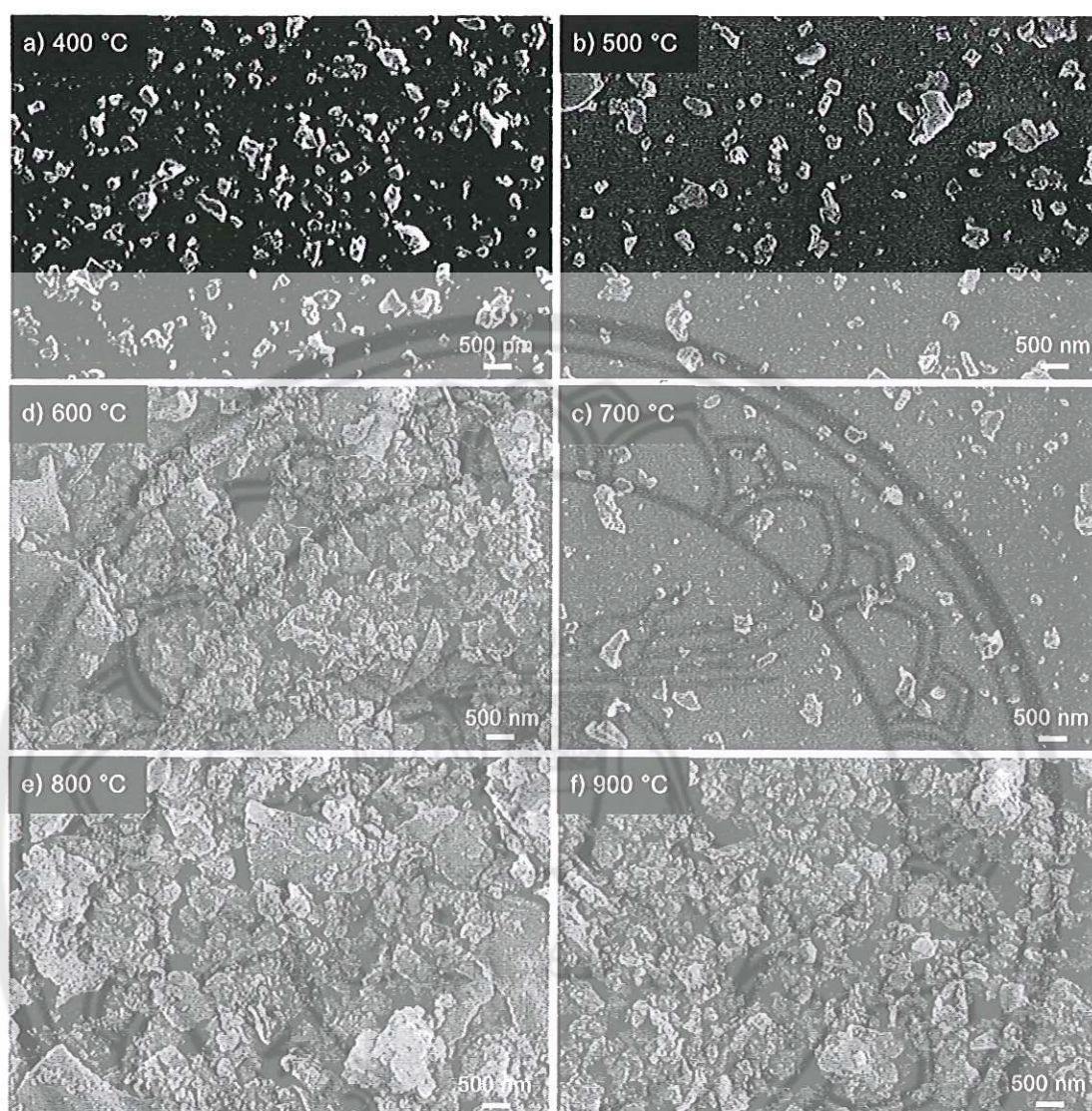
และเมื่อเปลี่ยนสารคีเลตติ้งเป็น EDTA เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 68 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C ลักษณะและขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีรูปร่างไม่แน่นอนมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่ โดยมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 50 ถึง 300 นาโนเมตร ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ไม่มีผลต่อลักษณะและขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างที่แตกต่างกันเมื่อมีการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง

สำหรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม ที่ใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 69 พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 700°C ลักษณะอนุภาคของสารตัวอย่างมีรูปร่างไม่แน่นอน มีทั้งอนุภาคที่มีขนาดเล็กและใหญ่ กระจายตัวอยู่อย่างกระจัดกระจาย และเมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800 และ 900°C พบว่าลักษณะอนุภาคของสารตัวอย่างมีรูปร่างค่อนข้างแน่นอน มีขนาดอนุภาคที่เท่าๆกันและจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น โดยพบว่าสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 50 ถึง 300 นาโนเมตร

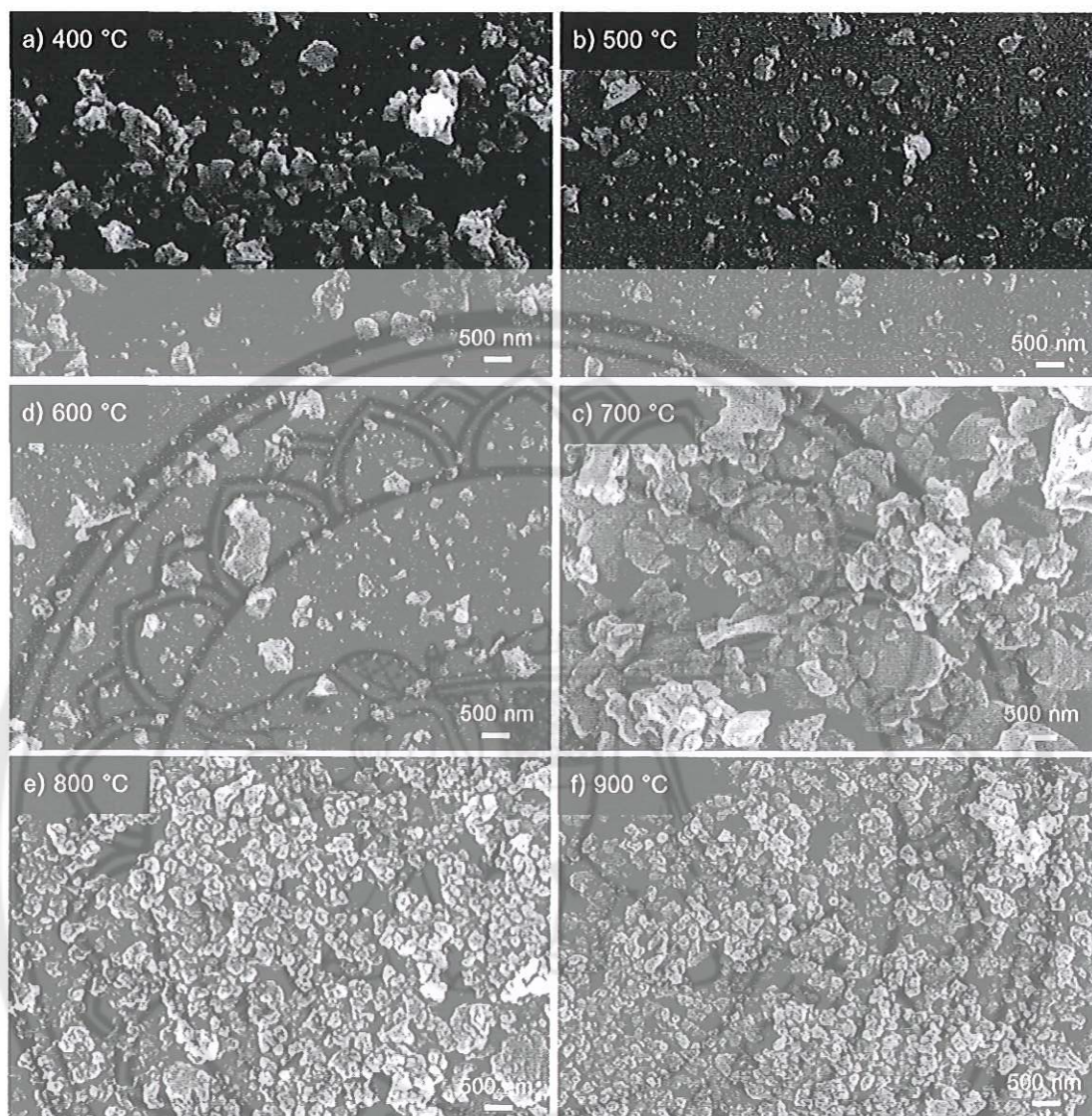
ต่อมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ในกรณีที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากภาพถ่าย SEM พบว่าลักษณะอนุภาคของสารตัวอย่างมีรูปร่างไม่แน่นอน และมีลักษณะคล้ายกันเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C นอกจากนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 100 ถึง 500 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดที่ใหญ่กว่าการใช้กรดซิตริก EDTA และกรดมาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 900°C ดังแสดงในภาพ 70



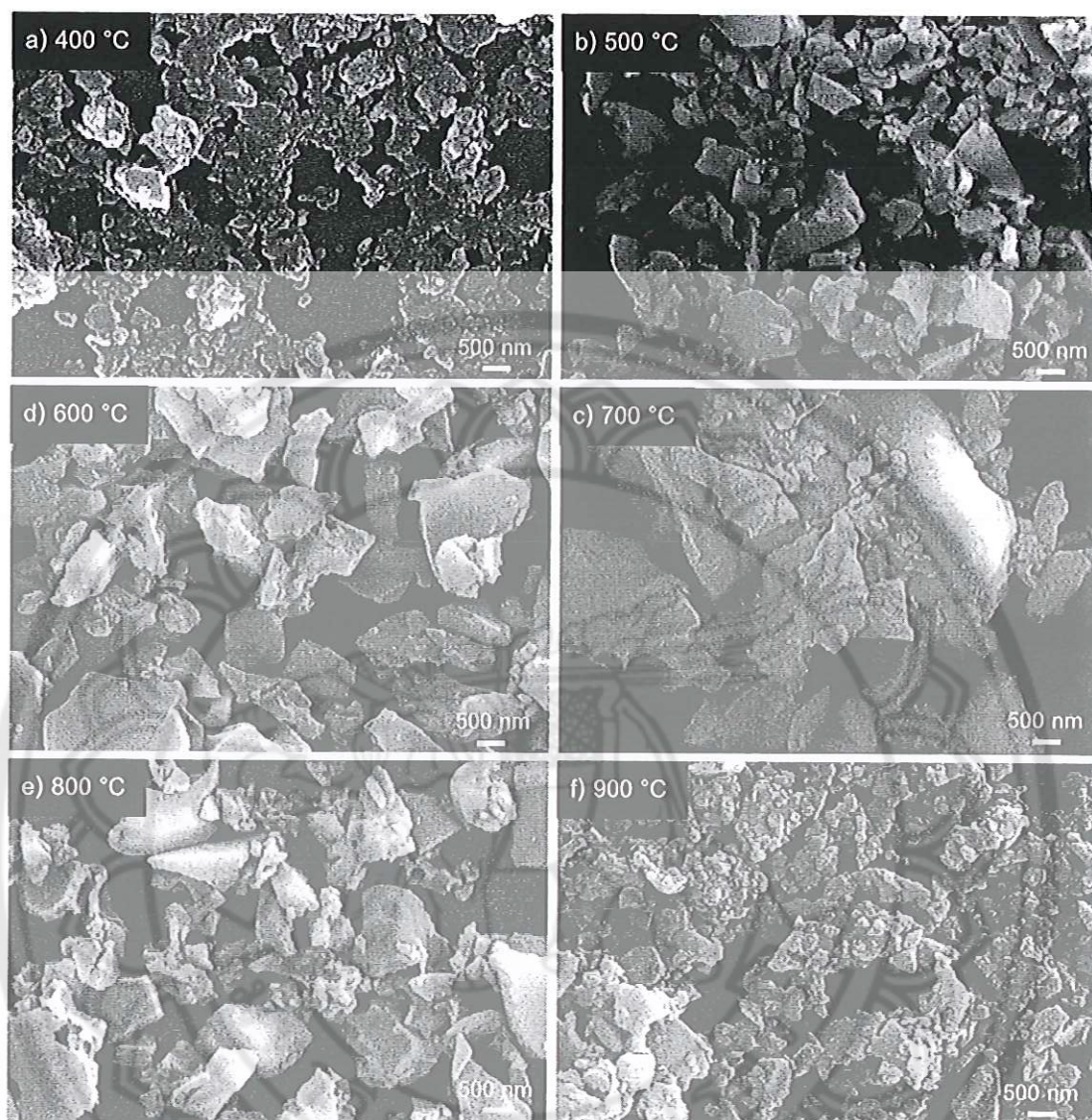
ภาพ 67 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสาร $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดซิดริกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 68 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสาร $\text{Zr:Y}_7;\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 69 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสาร $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 70 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้
 กรดออกซาลิกเป็นสารเคเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C
 (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

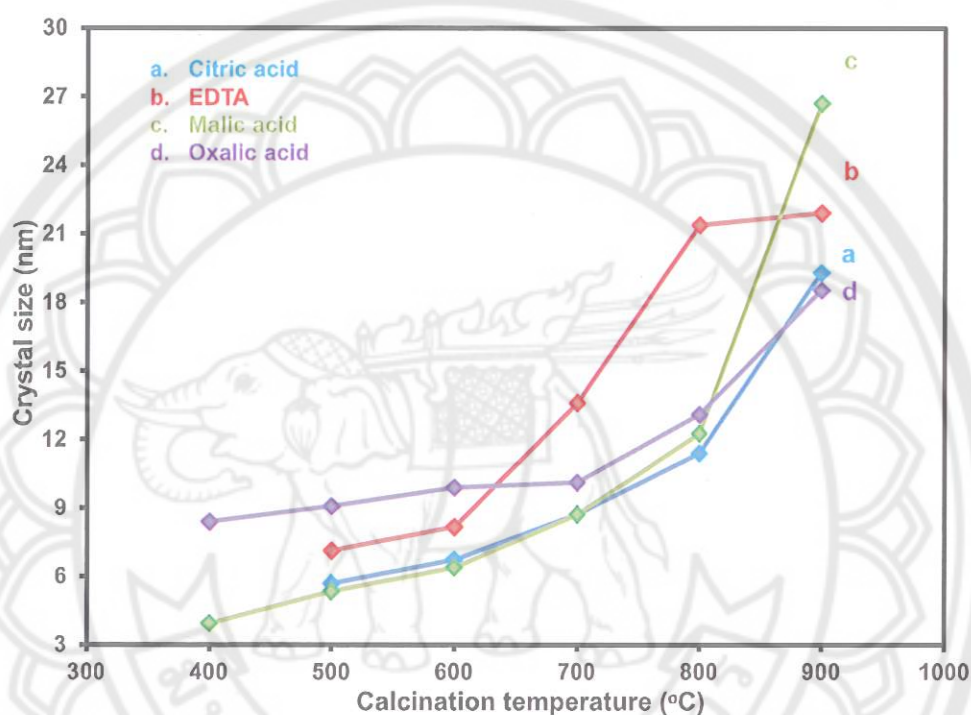
4. ความสัมพันธ์ของคุณสมบัติต่างๆ ของสารฟอสฟอรัส $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อมีการใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ

4.1 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบชั้นต่อขนาดผลึกของสารฟอสฟอรัส $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$

จากการวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% โดยใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ คือ กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก ที่อุณหภูมิในการเผาเคลือบจาก 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าการเกิดผลึกและขนาดผลึกของสารตัวอย่างแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคลือบที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง เพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ที่ชัดเจนจึงทำการสร้างกราฟระหว่างขนาดผลึกที่ได้จากการคำนวณตามสมการของ Scherer ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ กับอุณหภูมิในการเผาเคลือบที่เพิ่มขึ้นจาก 400 ถึง 900°C ดังแสดงในภาพ 71

จากผลการวิเคราะห์พบว่าสำหรับสารเคลือบที่เป็นกรดมาลิกและกรดออกซาลิกสารตัวอย่างจะเริ่มเกิดโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิเคลือบ 400°C ส่วนกรดซิตริกและ EDTA เริ่มเกิดโครงสร้างผลึกที่ชัดเจนที่อุณหภูมิเคลือบ 500°C นอกจากนี้พบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่างจะมีขนาดผลึกเท่าๆกันประมาณ 6 นาโนเมตรสำหรับสารเคลือบที่เป็นกรดซิตริกและกรดมาลิก และมีขนาดผลึกประมาณ 7 ถึง 8 นาโนเมตรสำหรับ EDTA และกรดออกซาลิกที่อุณหภูมิการเผาเคลือบ 500 ถึง 600°C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเคลือบเป็น 700 ถึง 800°C พบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่างจะมีขนาดผลึกประมาณ 9 ถึง 12 นาโนเมตร สำหรับสารเคลือบที่เป็นกรดซิตริก และกรดมาลิก และขนาดผลึกของสารตัวอย่างจะมีขนาดผลึกประมาณ 10 ถึง 13 นาโนเมตร สำหรับสารเคลือบที่เป็นกรดออกซาลิก ขณะที่สารเคลือบที่เป็น EDTA จะมีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่าสารเคลือบตัวอื่นมากคือมีขนาดผลึกประมาณ 14 นาโนเมตร และ 21 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิการเผาเคลือบ 700 และ 800°C ตามลำดับ แสดงว่าผลึกของสารตัวอย่างที่ใช้ EDTA เป็นสารเคลือบจะมีอัตราการเติบโตที่เร็วกว่าการใช้สารเคลือบชนิดอื่นเมื่อทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 700 ถึง 800°C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเคลือบเป็น 900°C ขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่ใช้กรดมาลิกเป็นสารเคลือบจะมีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุดคือประมาณ 27 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่าการกรดมาลิกเป็นสารเคลือบและทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800°C ถึง 15 นาโนเมตร ขณะที่การใช้สารเคลือบชนิดอื่นจะได้ผลึกที่มีขนาดประมาณ 19 ถึง 22 นาโนเมตร แสดงว่าที่อุณหภูมิเคลือบ 900°C สารตัวอย่างที่มีการใช้กรดมาลิกเป็นสารเคลือบจะมีอัตราการเติบโตของผลึกมากที่สุด

จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าอัตราการเติบโตของผลึกของสารตัวอย่างจะมีอัตราการเติบโตที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารคีเลตติ้งและอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ ดังนั้นทำให้สามารถควบคุมและเลือกสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึกตามที่ต้องการเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานได้ โดยทำการเลือกสารคีเลตติ้งและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมในการเตรียมสารตัวอย่าง

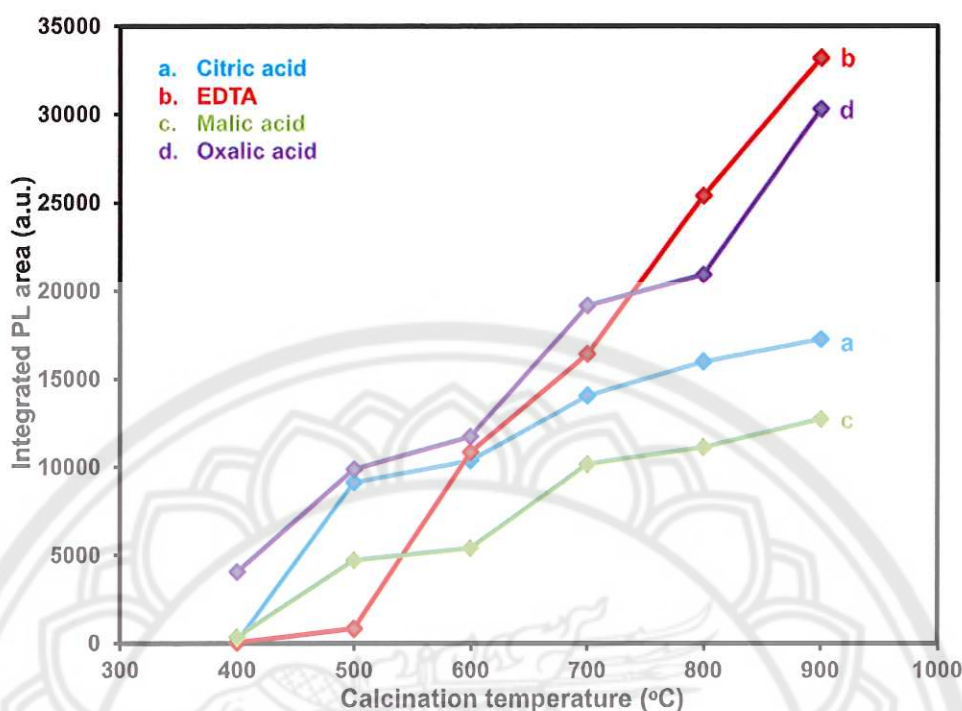


ภาพ 71 ความสัมพันธ์ของขนาดผลึกต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วง 400-900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) EDTA (c) กรดมาลิก (d) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง

4.2 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัส $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$

เมื่อพิจารณาค่าการคายแสงในการใช้สารซีเลตติ้งชนิดต่างๆ กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นค่าการคายแสงของสารตัวอย่างก็เพิ่มขึ้นด้วย เพื่อให้สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจน จึงทำการสร้างกราฟระหว่างพื้นที่สัมพัทธ์จากสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร ต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วง 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ของสารตัวอย่าง ซึ่งแสดงในภาพ 72

จากกราฟจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีผลอย่างมากต่อค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่ใช้สารซีเลตติ้งต่างชนิดกัน โดยจะพบว่าสำหรับสารตัวอย่างที่ใช้กรดมาลิกเป็นสารซีเลตติ้งจะมีค่าการคายแสงที่น้อยที่สุด และมีอัตราการคายแสงที่น้อยที่สุดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ส่วนการใช้กรดซิตริกเป็นสารซีเลตติ้งนั้นพบว่ามีค่าการคายแสงและอัตราการคายแสงเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่าของการใช้กรดมาลิกเป็นสารซีเลตติ้งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ อย่างไรก็ตามอัตราการคายแสงของสารตัวอย่างที่มีการใช้กรดมาลิกและกรดซิตริกเป็นสารซีเลตติ้ง มีแนวโน้มค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น เมื่อพิจารณาการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารซีเลตติ้งพบว่าจะมีค่าการคายแสงที่มากกว่าการใช้กรดมาลิกและกรดซิตริกเป็นสารซีเลตติ้ง แต่อัตราการคายแสงจะแตกต่างกัน โดยพบว่าค่าการคายแสงจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก คือพื้นที่สัมพัทธ์จากสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นจาก 12000 a.u. เป็น 18000 a.u. เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 600 เป็น 700°C จากนั้นค่าการคายแสงจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 700 เป็น 800°C และค่าการคายแสงจะเพิ่มขึ้นอย่างมากอีกครั้งหนึ่งในช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 800 เป็น 900°C สำหรับการให้ EDTA เป็นสารซีเลตติ้งนั้นพบว่าในช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400 ถึง 500°C นั้นจะมีค่าการคายแสงที่น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสารซีเลตติ้งชนิดอื่น แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600°C สารตัวอย่างจะมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นอย่างมากคือเพิ่มขึ้นจาก 1000 a.u. เป็น 10000 a.u. และค่าการคายแสงจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้น จนมีค่าการคายแสงสูงสุดเมื่อเทียบกับการใช้สารซีเลตติ้งชนิดอื่นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800 ถึง 900°C



ภาพ 72 ความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 - 750 นาโนเมตร ต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วง 400 - 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ของสารฟอสฟอรัส $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) EDTA (c) กรดมาลิก (d) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตตั้ง

4.3 ความสัมพันธ์ของขนาดผลึกที่มีต่อค่าการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$

เพื่อต้องการทราบความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ ที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง กับค่าการคายแสงของสาร จึงทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของฟีก XRD ดังแสดงในภาพ 73 ซึ่งในภาพรวมพบว่าสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึกที่ใหญ่จะมีค่าการคายแสงที่สูงกว่าสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึกที่เล็กกว่า แต่การเพิ่มขึ้นของค่าการคายแสงตามขนาดของผลึกจะแตกต่างกันออกไปตามสารคีเลตตั้งแต่ละชนิด โดยพบว่าการใช้สารคีเลตตั้งที่เป็นกรดมาลิกค่าการคายแสงจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามขนาดของผลึกที่ใหญ่ขึ้น แต่ค่าการคายแสงจะเพิ่มขึ้นน้อยมากคือเพิ่มขึ้นเพียง 400 a.u. ถึง 11000 a.u. เท่านั้นถึงแม้ว่าขนาดผลึกจะเพิ่มจาก 4 นาโนเมตร เป็น 12 นาโนเมตรก็ตาม และเมื่อขนาดของผลึกเพิ่มเป็น 27 นาโนเมตร ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างก็เพิ่มขึ้นจาก 11000

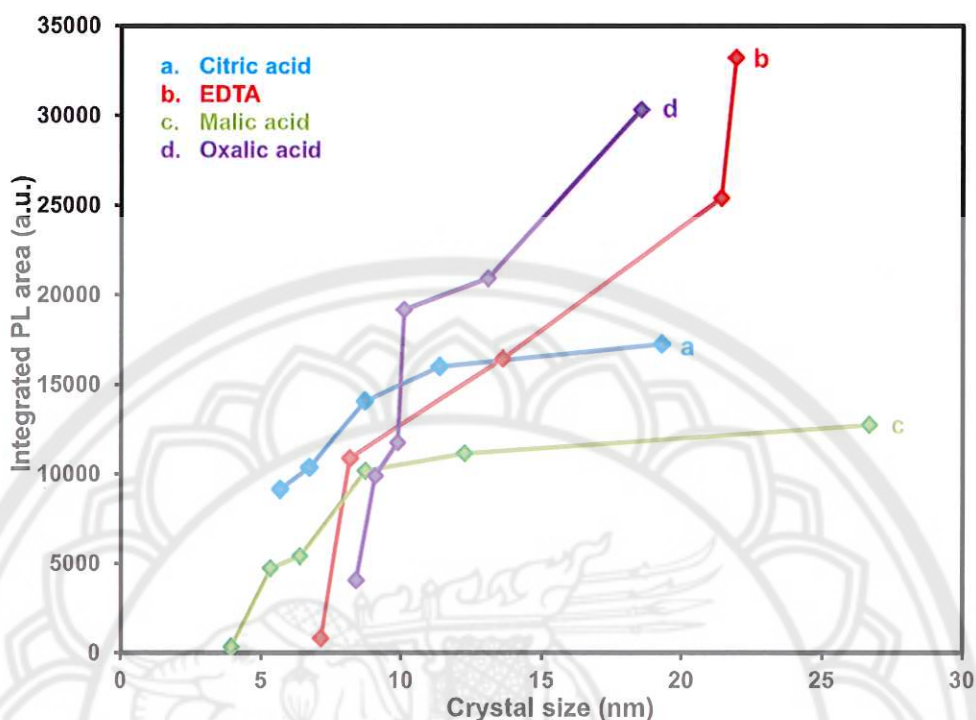
a.u. เป็น 12000 a.u. เท่านั้น แสดงว่าถึงแม้ขนาดผลึกจะเพิ่มขึ้นแต่ค่าการคายแสงก็ไม่เพิ่มขึ้น หรือสามารถกล่าวได้ว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่มีสารคีเลตติ้งที่เป็นกรดมาลิกมีแนวโน้มที่จะเริ่มคงที่สำหรับสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึกมากกว่า 10 นาโนเมตร

ในกรณีที่ใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง มีแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของค่าการคายแสงตามขนาดผลึกเช่นเดียวกันกับการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง แต่ช่วงการเพิ่มขึ้นอย่างมากของค่าการคายแสงจะแตกต่างกันเล็กน้อย โดยสารตัวอย่างที่มีกรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้งจะมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นอย่างมากคือเพิ่มจาก 100 a.u. เป็น 9000 a.u. และจะมีขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นจาก 3 นาโนเมตร เป็น 6 นาโนเมตร แต่ค่าการคายแสงจะเพิ่มขึ้นไม่มากนักเมื่อขนาดผลึกใหญ่ขึ้นดังนี้คือค่าการคายแสงมีค่าประมาณ 16000 a.u. เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 11 นาโนเมตร และเมื่อขนาดผลึกเพิ่มเป็น 19 นาโนเมตร สารตัวอย่างจะมีค่าการคายแสงประมาณ 17000 a.u. ซึ่งมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นไม่มากเมื่อเทียบกับค่าการคายแสง 14000 a.u. ของสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึก 9 นาโนเมตร แสดงว่าแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเริ่มมีค่าคงที่เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้งมีแนวโน้มคล้ายกับการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง แต่การใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้งจะมีค่าการคายแสงที่มากกว่าการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้งเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกที่เท่ากัน

เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มจาก 7 นาโนเมตร เป็น 8 นาโนเมตร โดยมีค่าการคายแสงเพิ่มจาก 1000 a.u. ถึง 11000 a.u. และเมื่อขนาดของสารตัวอย่างมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 8 นาโนเมตร เป็น 21 นาโนเมตร สารตัวอย่างจะมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นอย่างมากคือจาก 11000 a.u. ถึง 25000 a.u. ซึ่งเมื่อพิจารณาแนวโน้มของค่าการคายแสงเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 8 ถึง 21 นาโนเมตร สารตัวอย่างมีแนวโน้มของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่มีค่าน้อยกว่าสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึก 7 ถึง 8 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 21 นาโนเมตร เป็น 22 นาโนเมตร สารตัวอย่างจะมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นเป็น 33000 a.u. แสดงให้เห็นว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อมีการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้งมีแนวโน้มของค่าการคายแสงที่เพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 7 ถึง 8 นาโนเมตร และแนวโน้มค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นตามลำดับเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 8 ถึง 21 นาโนเมตร และเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 22 นาโนเมตร สารตัวอย่างมีแนวโน้มของค่าการคายแสงที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้คาดว่าค่าการคายแสงจะมีค่าที่เพิ่มขึ้นอีกเมื่อขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น และจากพื้นที่

สัมพันธ์จากสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่าง พบว่าเมื่อมีการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงที่สูงกว่าการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกมากกว่า 8 นาโนเมตร และสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงที่สูงกว่าการใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกมากกว่า 14 นาโนเมตร

และเมื่อพิจารณานาโนผลึกที่มีผลต่อค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง เมื่อมีการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มจาก 8 ถึง 10 นาโนเมตร โดยสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นอย่างมากคือจาก 4000 a.u ถึง 19000 a.u และสารตัวอย่างมีแนวโน้มค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นเป็น 21000 a.u เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 13 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อขนาดผลึกของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นประมาณ 3 นาโนเมตร และเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มเป็น 18 นาโนเมตร พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าประมาณ 30000 a.u แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างที่มีการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้งมีแนวโน้มของค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มมากขึ้น และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นไปอีกเมื่อขนาดผลึกของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อเทียบกับการใช้กรดซิตริก EDTA และกรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง นอกจากนี้พบว่าการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้งจะมีค่าการคายแสงของสารตัวอย่างสูงกว่าการใช้กรดซิตริก EDTA และกรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกมากกว่า 10 นาโนเมตร



ภาพ 73 ความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 - 750 นาโนเมตร ต่อขนาดผลึกของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 - 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) EDTA (c) กรดมาลิก (d) กรดออกซาลิก เป็นสารเคลือบ

ผลของสารเคลือบต่อการเกิดผลึกของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ สังเคราะห์โดยใช้วิธีโซล-เจล

สารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ถูกสังเคราะห์โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีการใช้สารเคลือบ คือ กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก จากนั้นนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของสารตัวอย่าง ดังนี้

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ที่มีการใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ถูกสังเคราะห์โดยใช้กรดซิตริกเป็นสารเคลือบ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งจากสเปกตรากายแสงของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในภาพ 74 โดยมีเฟสโครงสร้างพบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ

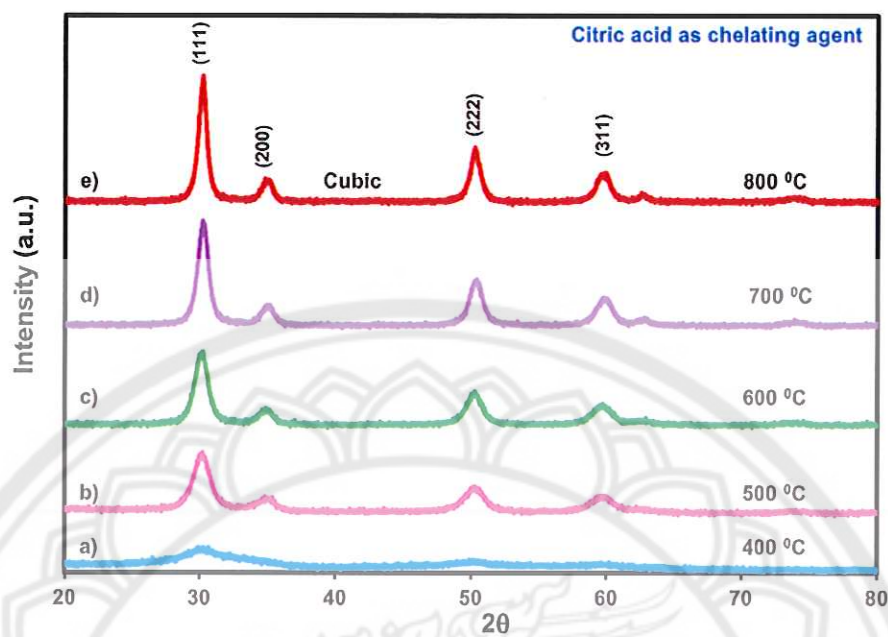
สารตัวอย่างที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C จะเริ่มพบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงว่าสารตัวอย่างเริ่มเกิดผลึกขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 และเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600, 700 และ 800°C พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะมีลักษณะที่แคบลงและความสูงเพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยยังคงมีโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นสารตัวอย่างสามารถเกิดความเป็นผลึกได้มากและมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นจากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD พบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500, 600, 700 และ 800°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 5.3, 7.1, 8.6 และ 11.7 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากสารตัวอย่างมีความสูงของระนาบพีคที่ต่ำมาก

และเมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติง ในกระบวนการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ภายใต้สภาวะการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C จะเริ่มพบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงว่าสารตัวอย่างเริ่มเกิดผลึกขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C โดยมีเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700 และ 800°C ก็ยังคงพบพีครูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิกเช่นเดียวกัน แต่พบว่าพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีลักษณะที่แคบลงและมีความสูงเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 75 ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของสารตัวอย่างจากการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD พบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่าง ภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800°C ผลึกของสารตัวอย่างมีขนาด 5.5, 6.6, 9.1 และ 10.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากสารตัวอย่างไม่แสดงระนาบพีคที่บ่งบอกความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง

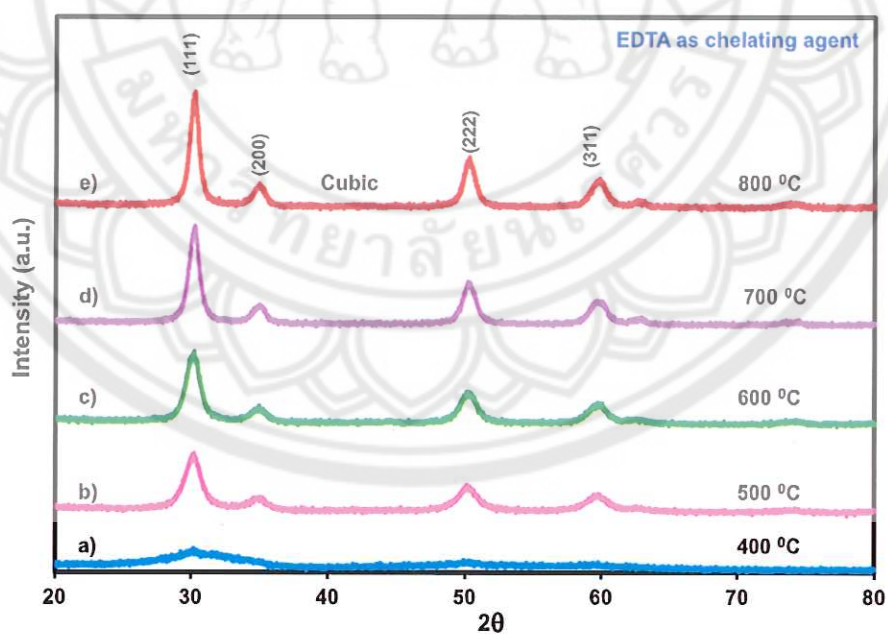
จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ที่ถูกสังเคราะห์โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก

400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้กรดมาลิกเป็นสารเคลือบผิว แสดงในภาพ 76 พบว่าเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 400°C สารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% เริ่มปรากฏฟีกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500, 600, 700 และ 800°C สารตัวอย่างยังคงแสดงฟีกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิกเช่นเดียวกัน และเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นลักษณะฟีกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะแคบลงและมีความสูงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของสารตัวอย่าง จากการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่างภายใต้สภาวะการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 800°C โดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของฟีก XRD พบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่างมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ โดยที่ภายใต้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600, 700 และ 800°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 3.9, 4.5, 5.8, 7.4 และ 9.8 นาโนเมตร ตามลำดับ

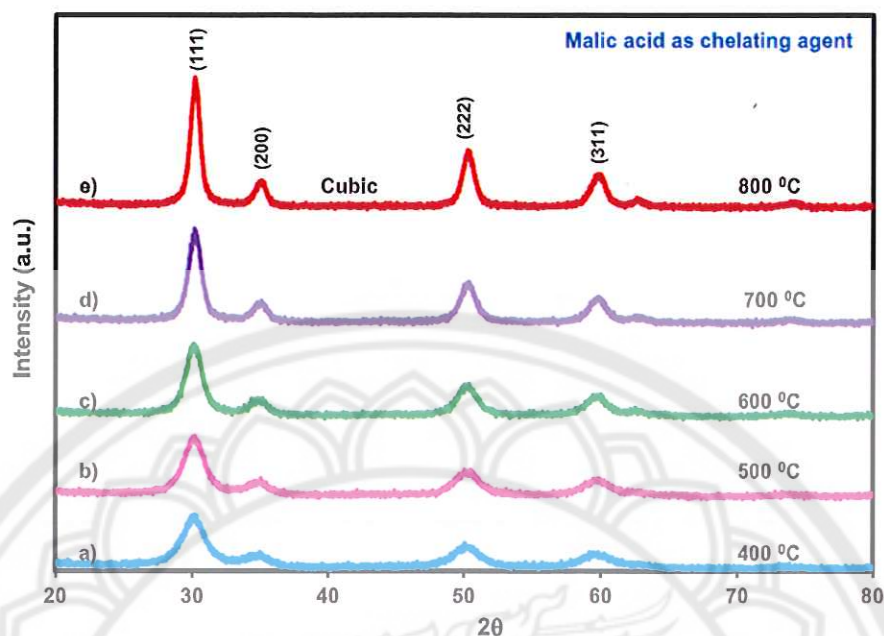
ต่อมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3mol% โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารเคลือบผิว ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C ดังแสดงในภาพ 77 พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500, 600, 700 และ 800°C สารตัวอย่างยังคงแสดงฟีกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบเป็นคิวบิก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ลักษณะฟีกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะมีความสูงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่เพิ่มมากขึ้น จากการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่างภายใต้สภาวะการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 800°C ที่ระนาบ (111) ของฟีก XRD โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าภายใต้การเผาแคลไซน์ที่ 500, 600, 700 และ 800°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 8.1, 8.9, 9.7, 10.1 และ 12.0 นาโนเมตร ตามลำดับ



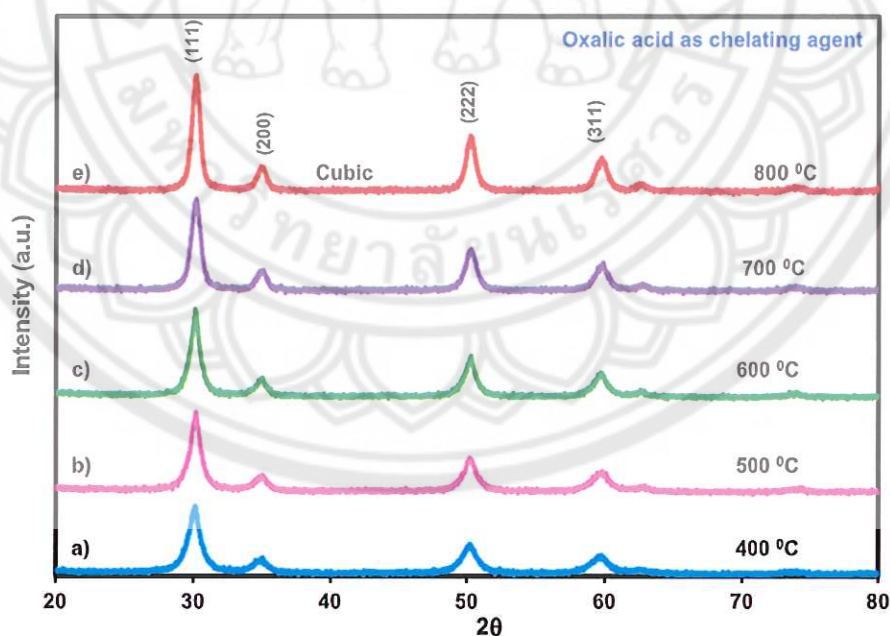
ภาพ 74 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ โดยที่ใช้กรดซิตริก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C และ (e) 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 75 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารฟอสฟอรัส $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ โดยที่ใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C และ (e) 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 76 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ โดยที่ใช้กรดมาลิก เป็นสารคีเลตติง โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C และ (e) 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 77 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติง โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C และ (e) 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการศึกษาขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% เมื่อมีการใช้กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก พบว่าสารตัวอย่างมีแนวโน้มของขนาดผลึกเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C ดังแสดงในตารางที่ 4 นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C ในกรณีที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นสารเค็เลตติง จะส่งผลต่อขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่ที่สุด เมื่อเทียบกับขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่ใช้ กรดซิตริก EDTA และกรดมาลิกเป็นสารเค็เลตติง

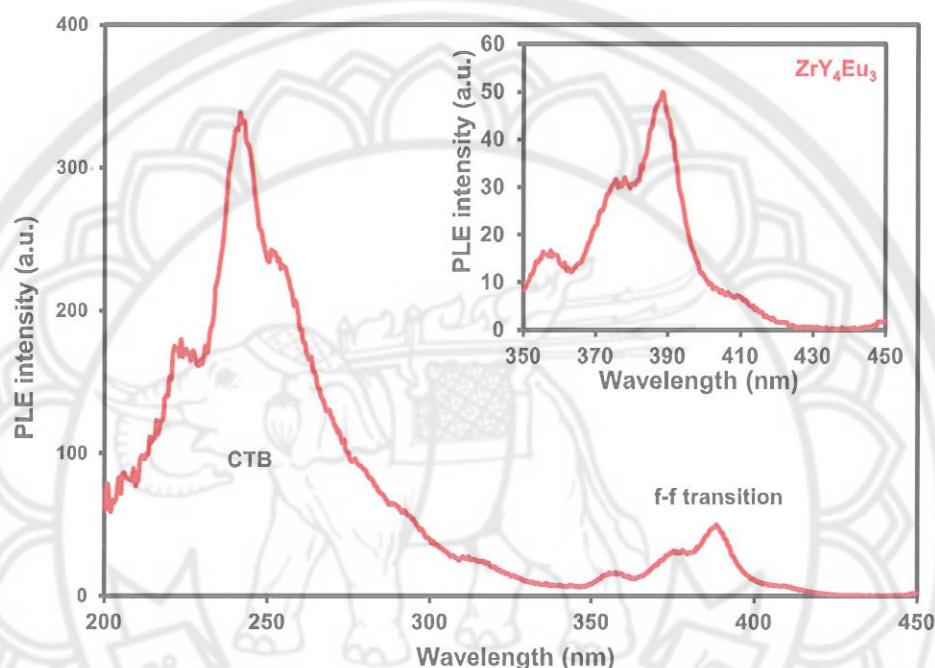
ตาราง 4 แสดงขนาดผลึกของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้สารเค็เลตติงต่างกัน และใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 - 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Calcination temperature (°C)	Crystal size (nm)			
	Citric acid	EDTA	Malic acid	Oxalic acid
800	11.7	10.3	9.8	12.0
700	8.6	9.1	7.4	10.1
600	7.1	6.6	5.8	9.7
500	5.3	5.5	4.5	8.9
400	-	-	3.9	8.1

2. การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ที่มีการใช้สารเค็เลตติงชนิดต่างๆ

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์ค่าการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่างได้โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร แสดงในภาพ 78 พบว่าสารตัวอย่างแสดงพีคของค่าการกระตุ้นแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 350 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลักเซอร์โคเนียมออกไซด์ระหว่างการส่งถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่อิออนยูโรเปียม (oxygen-to-europium charge transfer band (CTB)) โดยการส่งถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้น

ระดับพลังงาน 2p ของ O^{2-} สู่ระดับ 4f ของ Eu^{3+} สเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างแสดงให้เห็นว่ามีการแทนที่ของ Eu^{3+} ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zr^{4+} ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ สำหรับพีคของการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่างในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิเล็กทรอนิกส์ของยูโรเปียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน $4f^6$ ($4f^6$ electron configuration) [2]



ภาพ 78 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของ $Zr:Y_4:Eu_3$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากนั้นทำการศึกษาค่าการคายแสงของสารตัวอย่างภายใต้สภาวะการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 240 นาโนเมตร พบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงในช่วงคลื่นแสงในช่วงสีแดง ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร และพบว่าสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างมีรูปแบบเดียวกัน คือ มีค่าการคายแสงของยูโรเปียมในช่วง ${}^5D_0 - {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) ในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 730 นาโนเมตร โดยสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 580 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^5D_0 - {}^7F_0$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 580 ถึง 600 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^5D_0 - {}^7F_1$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 600 ถึง 630 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^5D_0 - {}^7F_2$, สเปกตรากการคายแสงในช่วง

ความยาวคลื่น 630 ถึง 670 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_3$ และสเปกตรการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 670 ถึง 730 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_4$ [60]

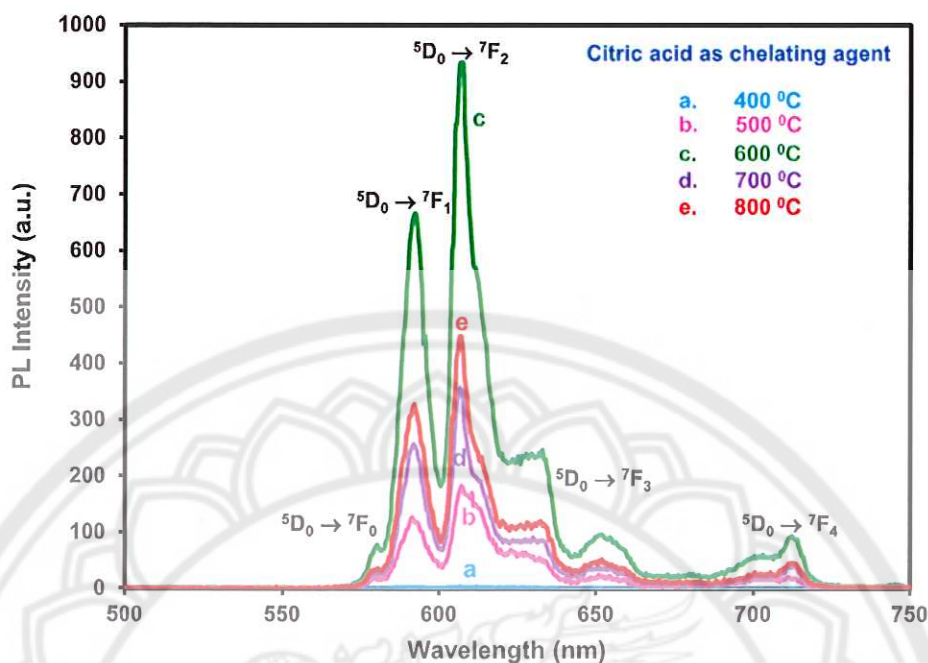
ค่าการคายแสงเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% โดยมีการใช้กรดซิดริกเป็นสารเคลือบที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C แสดงในภาพ 79 พบว่าความสูงของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C ซึ่งสารตัวอย่างที่มีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C ยังไม่พบสเปกตรการคายแสงของยูโรเปียม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C สารตัวอย่างเริ่มปรากฏพีคสเปกตรการคายแสงของยูโรเปียม ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600 พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 700°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าลดลง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 800°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงกว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700°C แต่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800°C ยังคงต่ำกว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C ในกรณีที่ใช้กรดซิดริกเป็นสารเคลือบ และเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ของค่าการคายแสงและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ชัดเจนจึงทำการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 600°C แต่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จนถึง 700 และ 800°C แสดงในภาพ 80 แสดงว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างที่ใช้กรดซิดริกเป็นสารเคลือบ

สำหรับค่าการคายแสงเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% โดยใช้ EDTA เป็นสารเคลือบที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C ซึ่งแสดงสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างในภาพ 81 พบว่าสารตัวอย่างที่มีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C เริ่มพบสเปกตรการคายแสงของยูโรเปียมแต่ความสูงของค่าการคายแสงยังมีน้อย แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C สารตัวอย่างปรากฏพีคสเปกตรการคายแสงของยูโรเปียมที่ชัดเจนขึ้น ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 700°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าลดลงเล็กน้อย จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคล

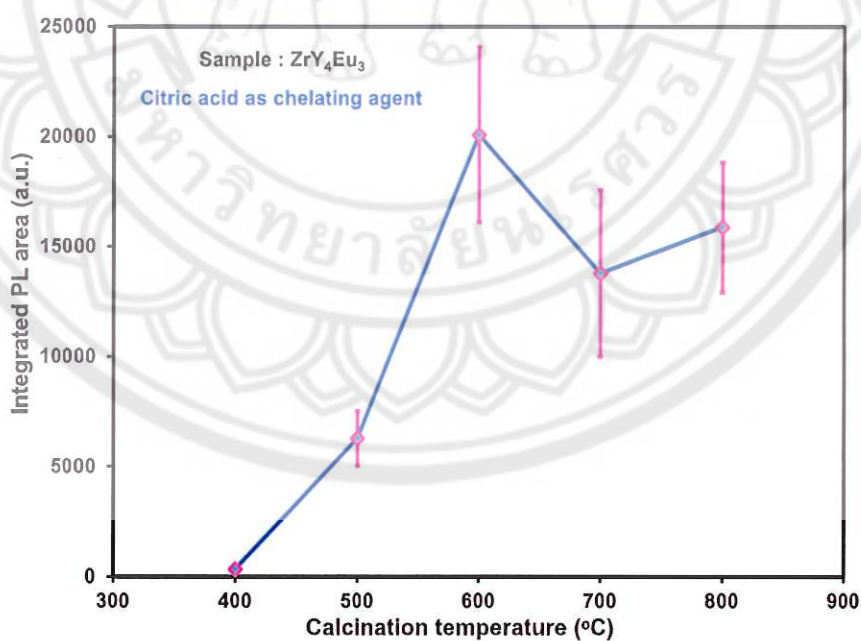
ไซน์เป็น 800°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงกว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700°C และใกล้เคียงกับค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C ในภาพ 82 แสดงแนวโน้มความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสของการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C ซึ่งพบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงสูงสุดที่ 600°C เช่นกัน และมีแนวโน้มค่าการคายแสงที่คงที่ถึงแม้ว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จะเพิ่มขึ้น

สำหรับสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างที่ใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง พบว่าความสูงของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C ดังแสดงในภาพ 83 พบว่าสารตัวอย่างที่มีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C เริ่มพบสเปกตรการคายแสงของยูโรเปียม จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เป็น 500°C พบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงที่สูงกว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700 และ 800°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ จากนั้นทำการสร้างกราฟพื้นที่สัมผัสในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C และเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าการคายแสงและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ชัดเจนขึ้น แสดงในภาพ 84 พบว่าพื้นที่สัมผัสค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C

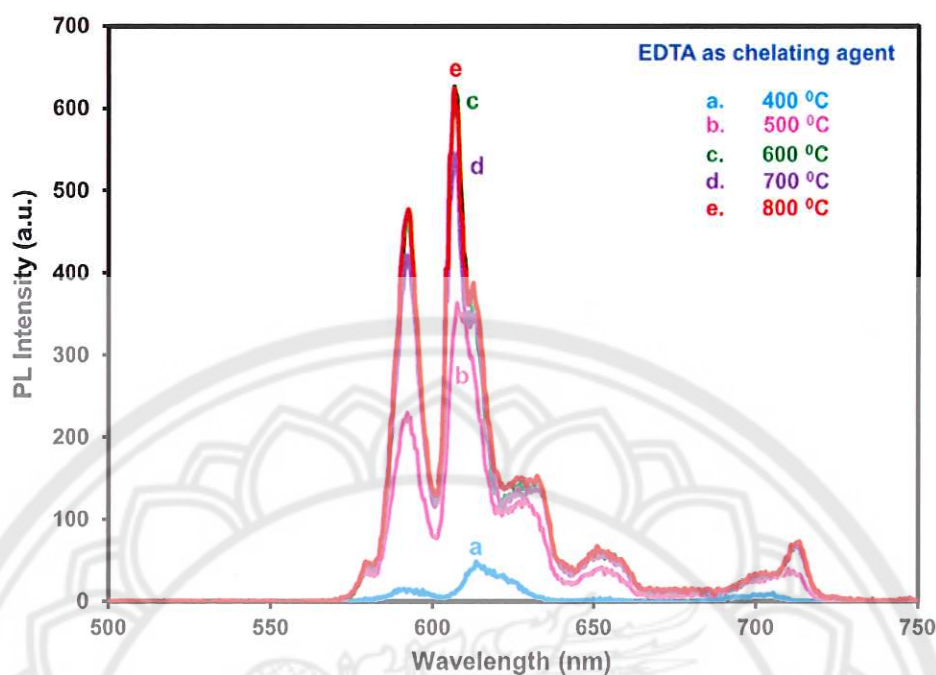
และเมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400°C เริ่มพบพีคสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่าง จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 500°C พบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600, 700 และ 800°C พบว่าสเปกตรการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ แสดงในภาพ 85 และเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าการคายแสงและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ชัดเจนขึ้น จึงทำการศึกษาความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสของการคายแสงของสารตัวอย่างต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ โดยทำการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่สัมผัสของการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ 400 ถึง 800°C แสดงในภาพ 86 พบว่าพื้นที่สัมผัสของการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C



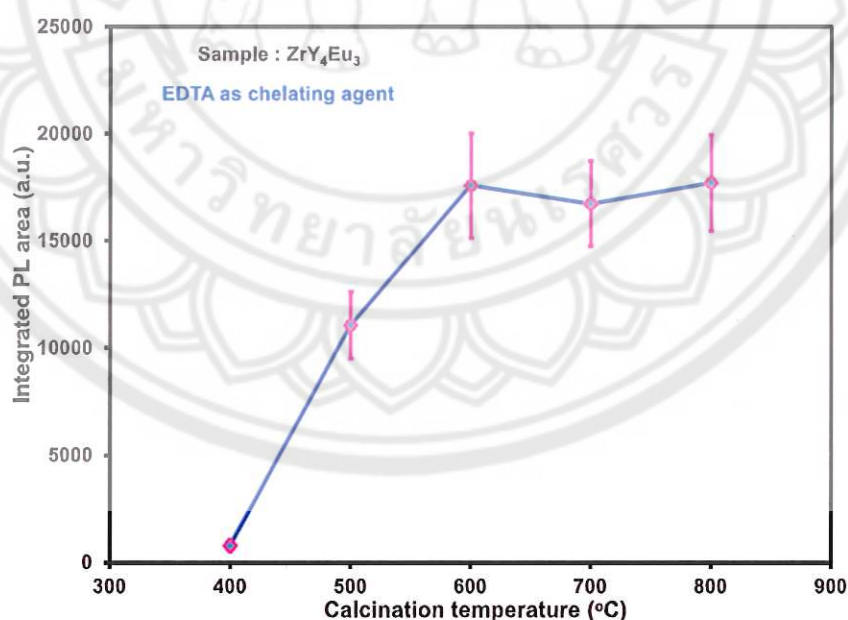
ภาพ 79 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



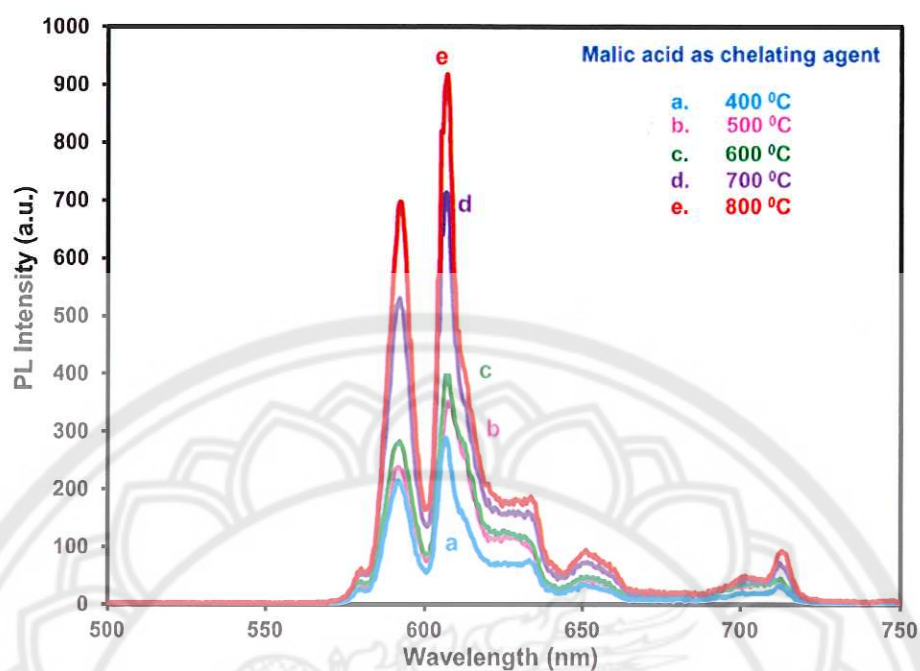
ภาพ 80 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ $400\text{--}800^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



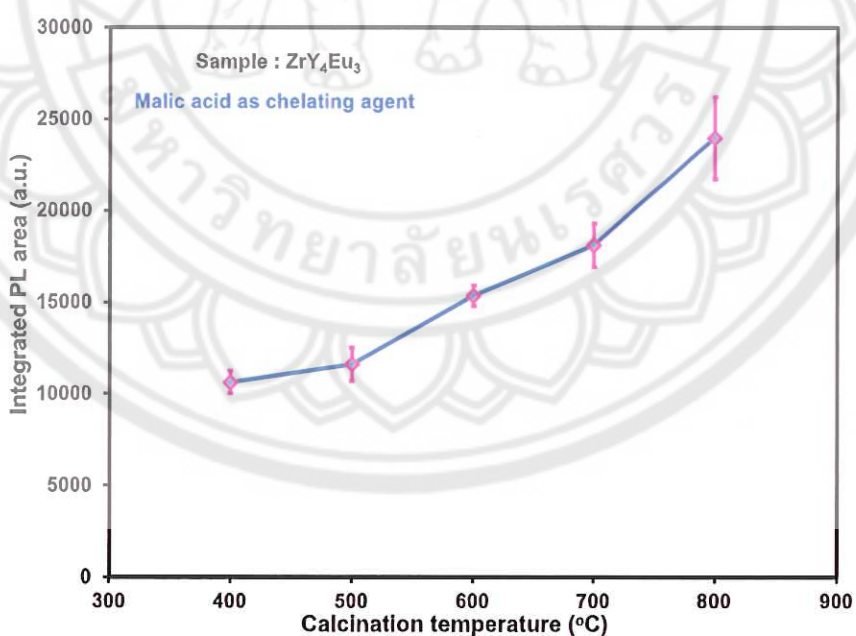
ภาพ 81 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตดั่ง ที่อุณหภูมิ การเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



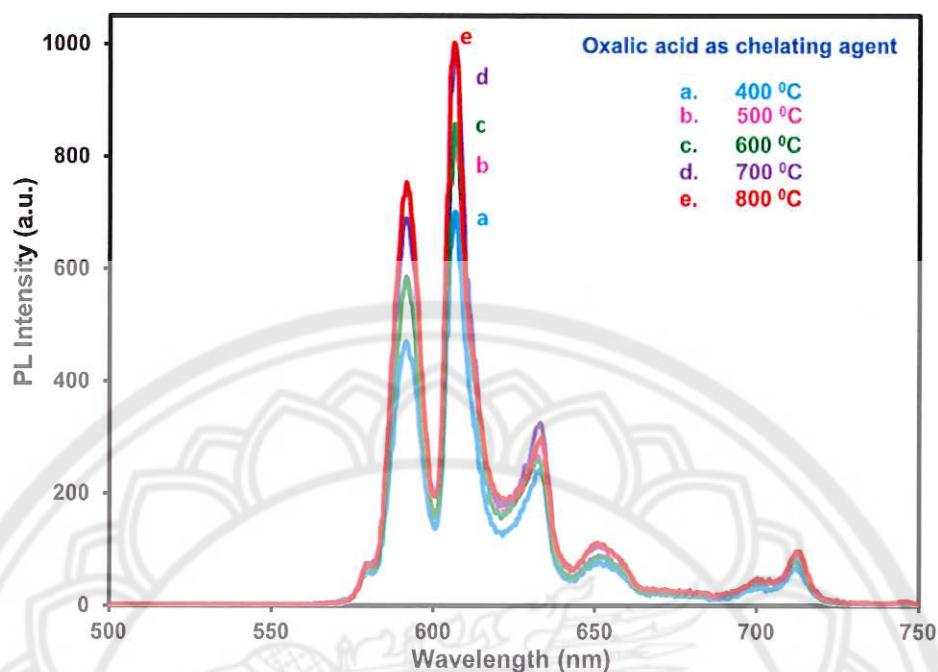
ภาพ 82 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตดั่ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ $400-800^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



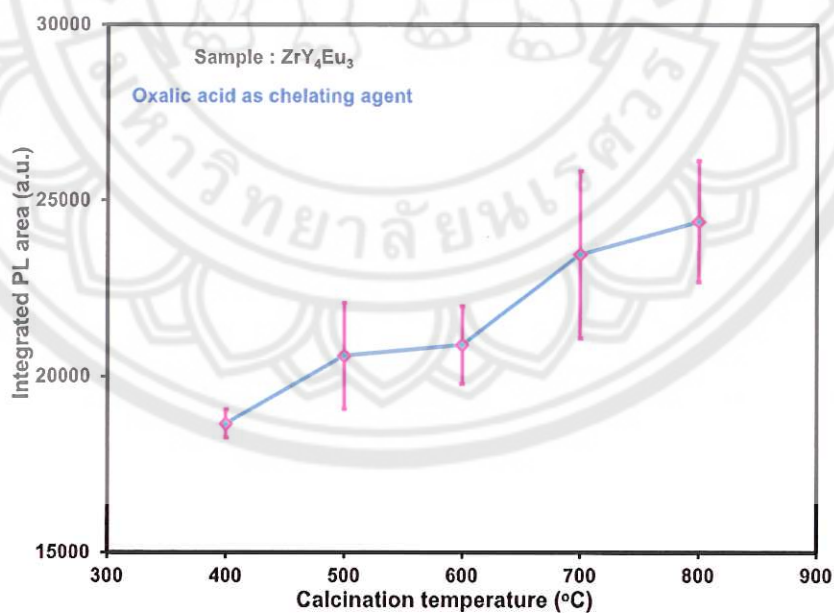
ภาพ 83 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 84 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ $400\text{--}800^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 85 สเปกตรากการคายแสงของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C และ (e) 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 86 พื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400-800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารฟอสฟอรัส $Zr:Y_4:Eu_3$ ที่มีการใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ

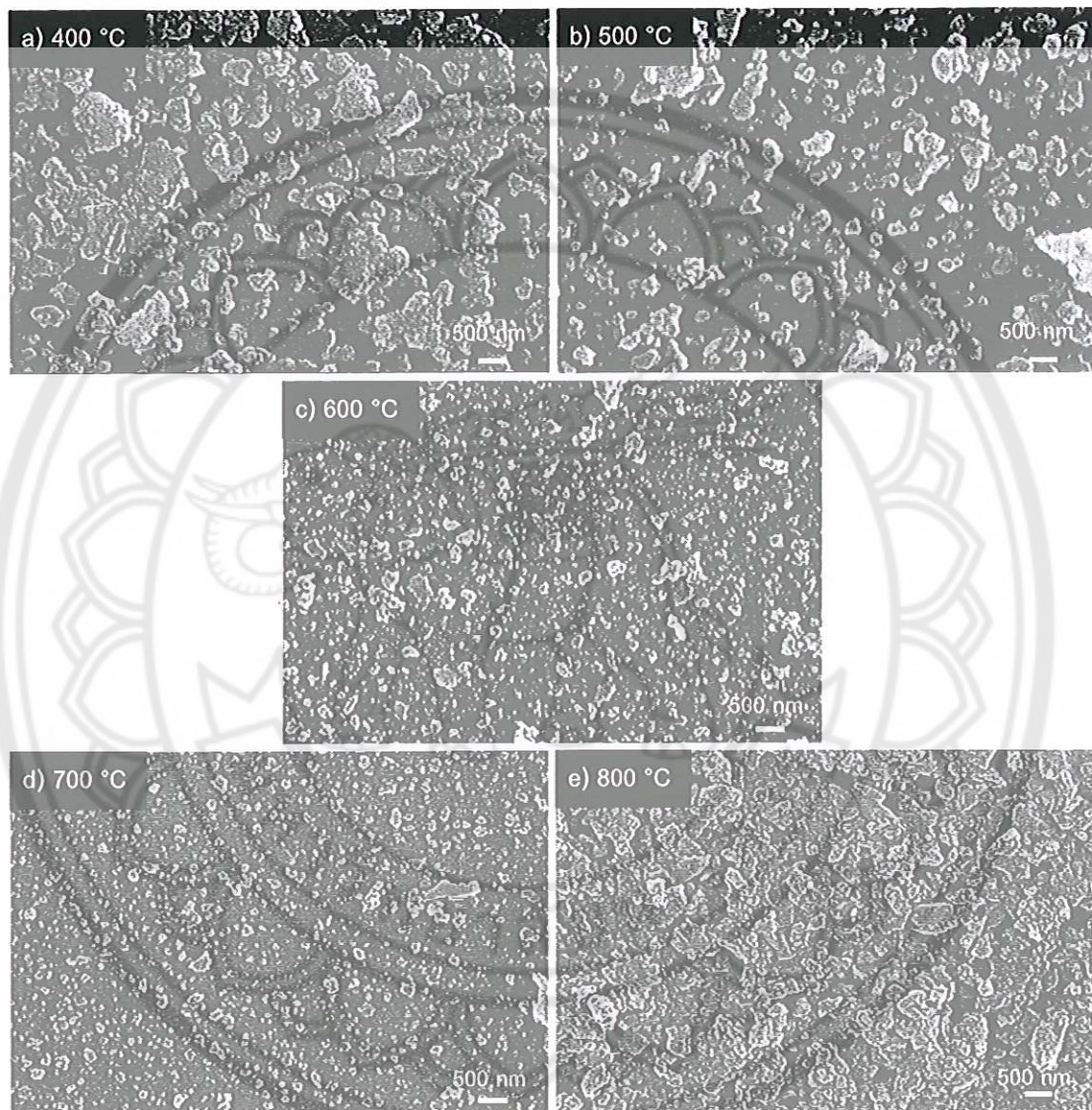
จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% เมื่อมีการใช้กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากภาพถ่าย SEM ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ที่มีการใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง พบว่าสารตัวอย่างแสดงลักษณะของอนุภาคและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ไม่มีความแตกต่างกันมากเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C แต่ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C สารตัวอย่างมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ขนาดเล็กและขนาดใหญ่ และสารตัวอย่างมีลักษณะของอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอน วึ่งสารตัวอย่างมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันอยู่ในช่วงประมาณ 50 ถึง 200 นาโนเมตร แสดงในภาพ 87

จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง ในภาพ 88 พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C สารตัวอย่างมีลักษณะของขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปะปนกันอยู่ และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ที่แตกต่างกันอยู่ในช่วงประมาณ 50 ถึง 300 นาโนเมตร

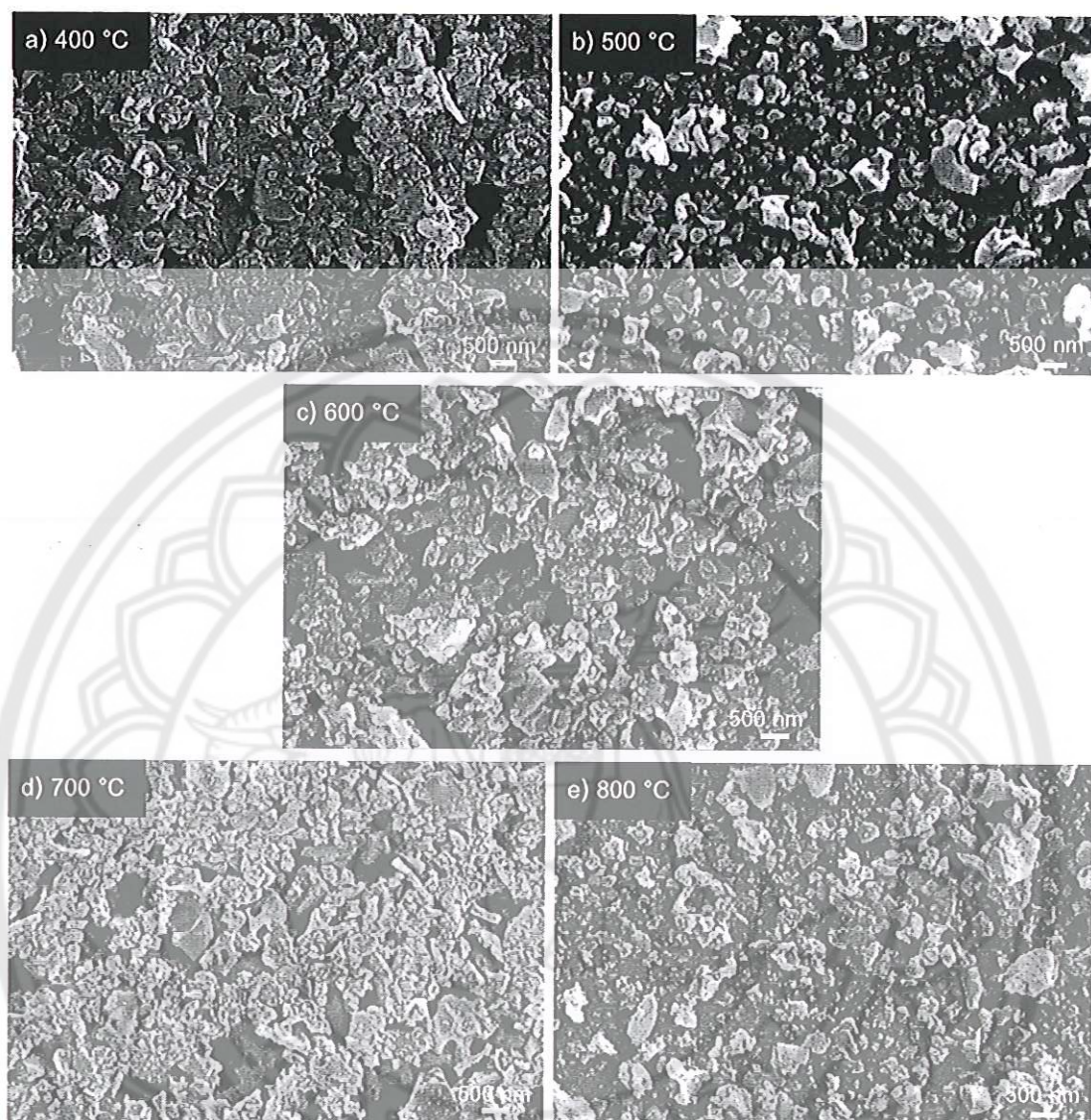
สำหรับภาพ 89 แสดงภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ เมื่อมีการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีลักษณะของขนาดอนุภาคที่ไม่แน่นอนและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแตกต่างกันอยู่ในช่วง 50 ถึง 300 นาโนเมตร ซึ่งการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้งมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเท่าๆ กับการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง

และเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างที่มีการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอนและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแตกต่างกันอยู่ในช่วง 100 ถึง 600 นาโนเมตร ทั้งนี้เมื่อมีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800°C ขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแตกต่างกันอยู่ในช่วง 100 ถึง 400 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 400 ถึง 700°C แสดงในภาพ

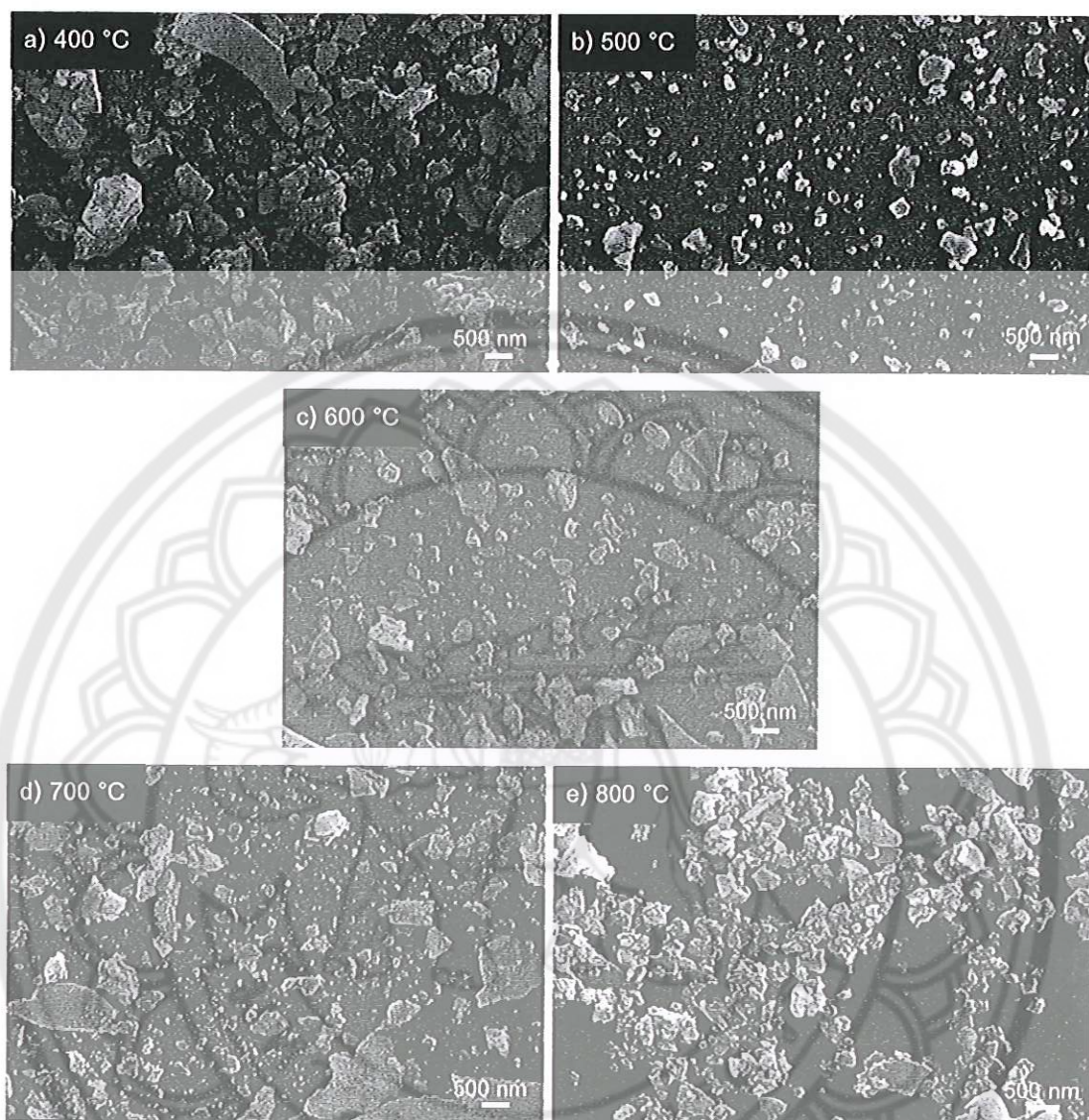
90 ซึ่งจากภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างที่มีการใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ สามารถสรุปได้ว่า ชนิดของสารเคลือบและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไม่มีผลต่อลักษณะและขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมากนัก



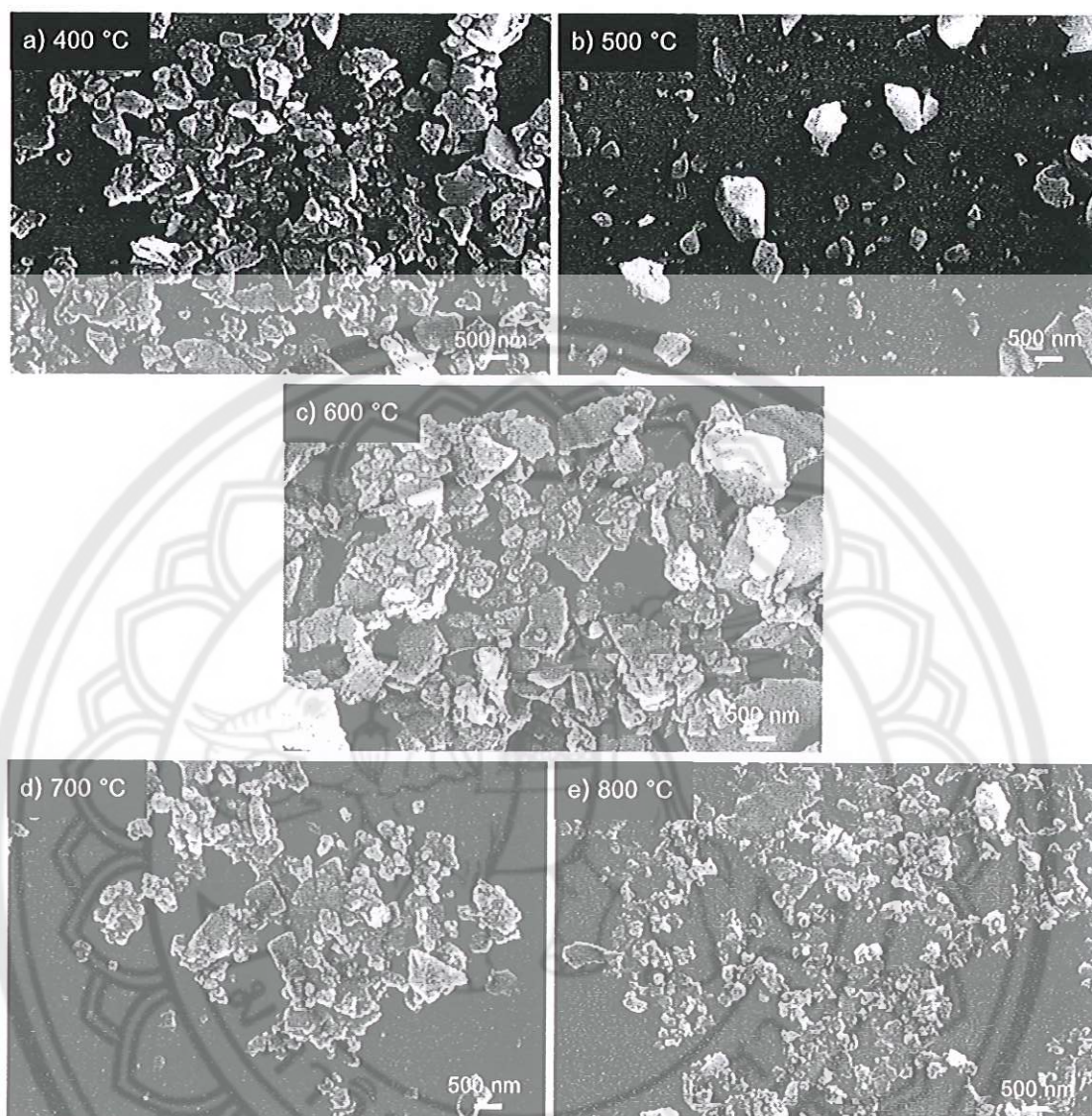
ภาพ 87 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารเคลือบ โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 88 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 89 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตติง โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพ 90 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารละลายที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

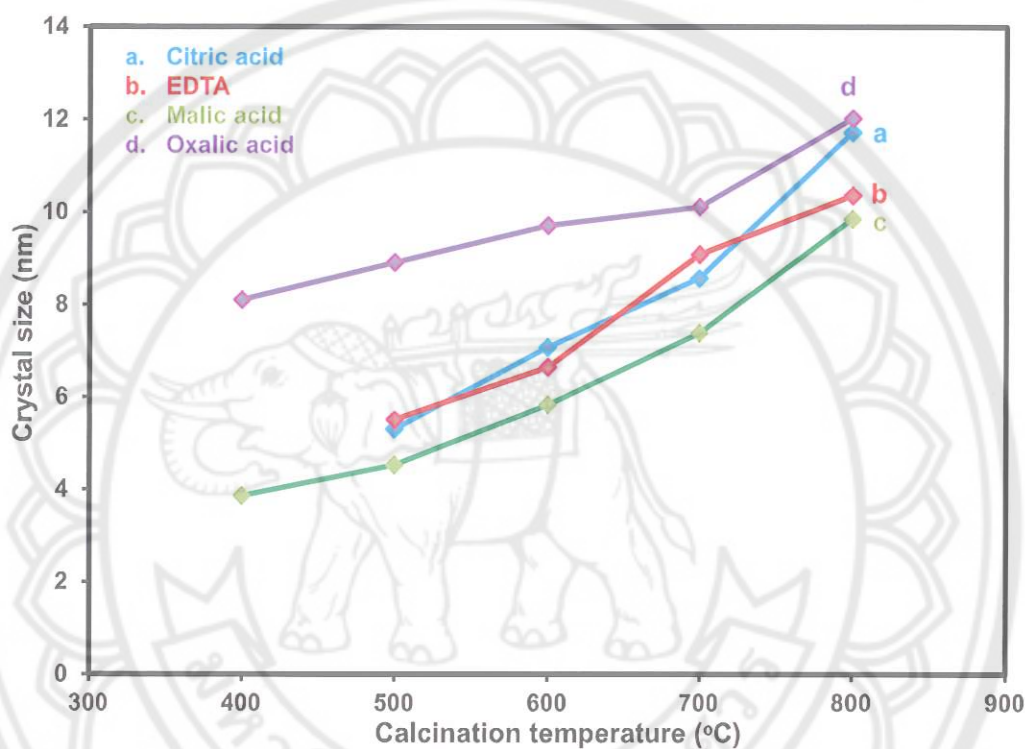
4. ความสัมพันธ์ของคุณสมบัติต่างๆ ของ $Zr:Y_4:Eu_3$ ที่ใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ

4.1 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อขนาดผลึกของสารฟอสฟอร์ $Zr:Y_4:Eu_3$

จากการวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกของเซอริโคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม เมื่อมีการใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ คือ กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าการเกิดผลึกและขนาดผลึกของสารตัวอย่างแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของคีเลตตั้งที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง และเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ที่ชัดเจนจึงทำการสร้างกราฟระหว่างขนาดผลึกที่ได้จากการคำนวณตามสมการของ Scherer ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ กับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้นจาก 400 ถึง 800°C ดังแสดงในภาพ 91

จากผลการวิเคราะห์พบว่า สารตัวอย่างจะเริ่มเกิดโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400°C สำหรับสารตัวอย่างที่ใช้กรดมาลิกและกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง แต่ในส่วนของสารตัวอย่างที่ใช้กรดซิตริกและ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง สารตัวอย่างเริ่มเกิดโครงสร้างผลึกที่ชัดเจนที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500°C และพบว่าขนาดผลึกของสารตัวอย่างจะมีขนาดผลึกเท่าๆกันประมาณ 5 นาโนเมตร เมื่อใช้กรดซิตริกและ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500°C และสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นตามลำดับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 600 ถึง 700°C โดยมีขนาดผลึกเพิ่มจาก 7 ถึง 9 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 800°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 10 นาโนเมตร เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง และสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 12 นาโนเมตร เมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง สำหรับสารคีเลตตั้งที่เป็นกรดมาลิก สารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 4 ถึง 5 นาโนเมตร และสารคีเลตตั้งที่เป็นกรดออกซาลิก สารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 8 ถึง 9 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 500°C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 ถึง 800°C สารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 6 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง และ สารตัวอย่างมีขนาดผลึกประมาณ 10 ถึง 12 นาโนเมตร เมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C การใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้งจะทำให้สารตัวอย่างมีขนาดผลึกมากกว่าการใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้งประมาณ 2 เท่า ทั้งนี้การใช้กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้งจะให้ขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่าการใช้กรดซิตริก EDTA และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง และพบว่าการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้งจะส่งผลต่อขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่กว่าการใช้ กรดซิตริก EDTA และกรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการเติบโตของผลึกของสารตัวอย่างจะมีอัตราการเติบโตที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ แต่ก็จะมีขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารคีเลตติ้งและอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ ทำให้สามารถควบคุมและเลือกสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึกตามที่ต้องการ โดยทำการเลือกใช้สารคีเลตติ้งและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมในการเตรียมสารตัวอย่าง

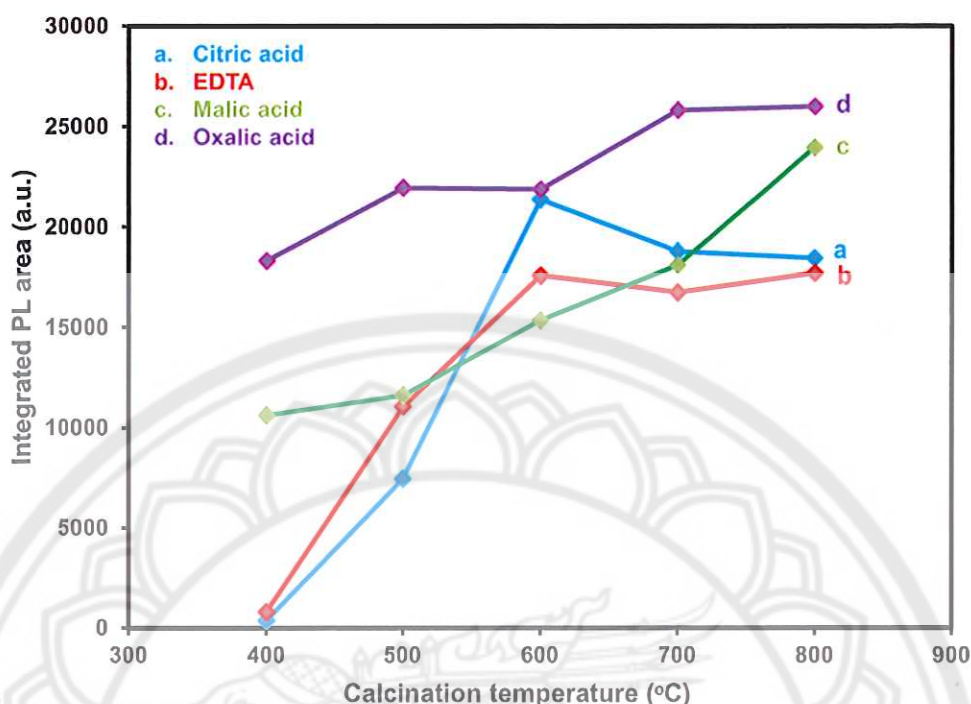


ภาพ 91 ความสัมพันธ์ของขนาดผลึกต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วง 400-800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) EDTA (c) กรดมาลิก และ (d) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง

4.2 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัส $Zr:Y_4:Eu_3$

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ เมื่อใช้สารซีเลตติ้งชนิดต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับแต่ละอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ด้วย เพื่อการอธิบายที่ชัดเจนขึ้น จึงสร้างกราฟระหว่างพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร ต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงในภาพ 92

จากกราฟจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีผลอย่างมากต่อค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่ใช้สารซีเลตติ้งต่างชนิดกัน โดยพบว่าสำหรับสารตัวอย่างที่ใช้กรดซิตริกเป็นสาร ซีเลตติ้ง มีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นจาก 500 a.u. เป็น 21000 a.u. เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 400 ถึง 600°C แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 800°C พบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงที่ลดลงจาก 21000 a.u. เป็น 18000 a.u. ต่อมาพิจารณาค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อมีการใช้ EDTA เป็นสารซีเลตติ้ง พบว่าที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 400 ถึง 600°C สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นจาก 1000 a.u. เป็น 18000 a.u. ทั้งนี้ค่าการคายแสงมีค่าลดลงเป็น 17000 a.u. ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C และมีค่าการคายแสงประมาณ 18000 a.u. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 800°C ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 600°C นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้ EDTA เป็นสารซีเลตติ้งมีค่ามากกว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารซีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 500°C แต่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้ EDTA เป็นสารซีเลตติ้งมีค่าน้อยกว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารซีเลตติ้ง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จนถึง 800°C และเมื่อใช้กรดมาลิกเป็นสารซีเลตติ้ง พบว่าค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นจาก 400 ถึง 800°C โดยค่าการคายแสงมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 10000 a.u. ถึง 24000 a.u. และเมื่อใช้กรดออกซาลิกเป็นสารซีเลตติ้ง สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นจาก 18000 a.u. ถึง 22000 a.u. เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 400 ถึง 600°C และเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 700 ถึง 800°C สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นเป็น 26000 a.u. ซึ่งเมื่อใช้กรดซิตริกและกรดออกซาลิกเป็นสารซีเลตติ้ง สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงใกล้เคียงกันมาก ซึ่งมีค่าการคายแสงของสารตัวอย่างประมาณ 22000 a.u. ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 600°C



ภาพ 92 ความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 - 750 นาโนเมตร ต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วง 400 - 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) EDTA (c) กรดมาลิก และ (d) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติง

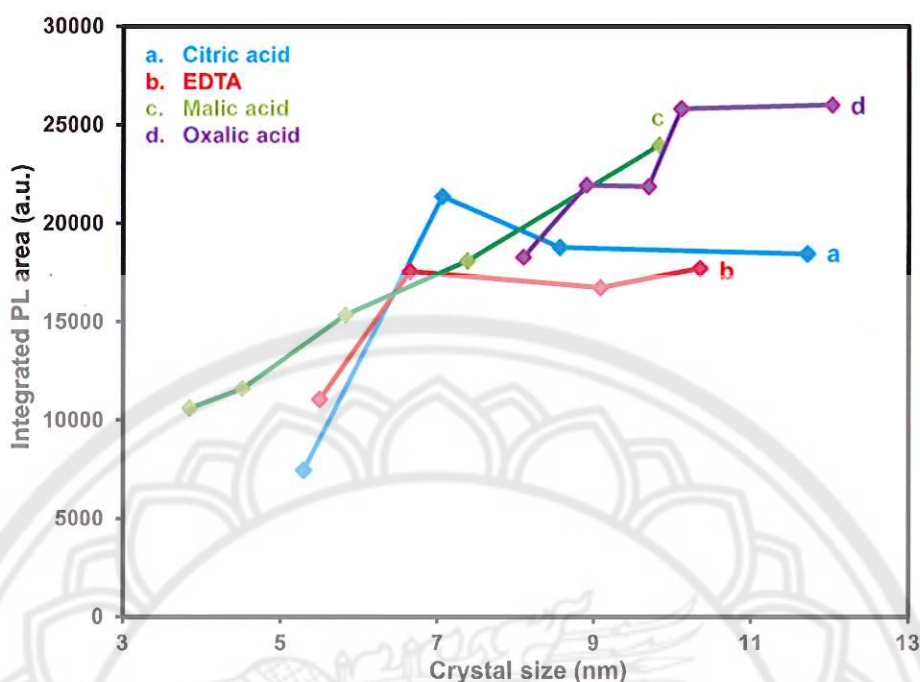
4.3 ความสัมพันธ์ของขนาดผลึกที่มีต่อค่าการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$

เพื่อต้องการทราบความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการใช้สารคีเลตติงชนิดต่างๆ ที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง กับค่าการคายแสงของสาร จึงทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร กับขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ที่ตำแหน่งระนาบ (111) ของพีค XRD ดังแสดงในภาพ 93 ซึ่งในภาพรวมพบว่าการเพิ่มขึ้นของค่าการคายแสงของสารตัวอย่างจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปขึ้นกับขนาดผลึกของสารตัวอย่าง และชนิดของสารคีเลตติงที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง โดยพบว่าการใช้สารคีเลตติงที่เป็นกรดมาลิกค่าการคายแสงจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์จาก 400 ถึง 800°C สารตัวอย่างจะมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 4 นาโนเมตร ถึง 12 นาโนเมตร จะได้ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 11000 a.u ถึง 24000 a.u.

และเมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง พบว่าเมื่อขนาดผลึกของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น จาก 5 นาโนเมตร เป็น 7 นาโนเมตร สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มจาก 11000 a.u เป็น 18000 a.u. ในขณะที่เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 9 นาโนเมตร ถึง 10 นาโนเมตร จะมีค่าการคายแสง ประมาณ 17000 a.u ถึง 18000 a.u ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่มีขนาด 7 นาโนเมตร และ 10 นาโนเมตร จะมีค่าการคายแสงที่ใกล้เคียงกันประมาณ 18000 a.u นอกจากนี้ยังพบว่าสาร ตัวอย่างที่มีขนาดผลึก 9 นาโนเมตร ถึง 10 นาโนเมตร จะมีค่าการคายแสงลดลงเมื่อเทียบกับค่า การคายแสงของสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึก 5 นาโนเมตร ถึง 7 นาโนเมตร แสดงว่าแนวโน้มของค่า การคายแสงมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 5 นาโนเมตร ถึง 7 นาโนเมตร ทั้งนี้สารตัวอย่างจะมีค่าการคายแสงที่ลดลงเมื่อขนาดผลึกของสารตัวอย่างมากกว่า 7 นาโนเมตร

ต่อมาพิจารณาค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลต- ดิง พบว่าแนวโน้มของขนาดผลึกต่อค่าการคายแสงของสารตัวอย่างคล้ายคลึงกับการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง แต่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างเมื่อใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตติ้งจะมีค่าสูงกว่า การใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกมากกว่า 7 นาโนเมตร จากกราฟ พบว่าเมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเพิ่มจาก 5 นาโนเมตร เป็น 7 นาโนเมตร สารตัวอย่างมีค่าการ คายแสงเพิ่มจาก 8000 a.u เป็น 21000 a.u. ในขณะที่เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 9 นาโนเมตร ถึง 12 นาโนเมตร จะมีค่าการคายแสงใกล้เคียงกันคือมีค่าประมาณ 18000 a.u ซึ่งสารตัวอย่างที่มี ขนาดผลึก 9 นาโนเมตร ถึง 12 นาโนเมตร จะมีค่าการคายแสงลดลงเมื่อเทียบกับค่าการคายแสง ของสารตัวอย่างที่มีขนาดผลึก 5 นาโนเมตร ถึง 7 นาโนเมตร

กรณีที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง พบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงที่ เพิ่มขึ้นจาก 18000 a.u เป็น 22000 a.u. เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 8 นาโนเมตร ถึง 9 นาโนเมตร และเมื่อขนาดผลึกเพิ่มเป็น 9.7 นาโนเมตร สารตัวอย่างมีค่าลดลงเป็น 21000 a.u. และค่าการคายแสงของสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นเป็น 26000 a.u. เมื่อสารตัวอย่างมี ขนาดผลึกเพิ่มเป็น 10 นาโนเมตร ถึง 12 นาโนเมตร นอกจากนี้พบว่าการใช้กรดออกซาลิกเป็น สารคีเลตติ้งจะมีค่าการคายแสงของสารตัวอย่างสูงกว่าการใช้กรดซิตริกและ EDTA เป็นสาร คีเลตติ้ง เมื่อสารตัวอย่างมีขนาดผลึกมากกว่า 8 นาโนเมตร

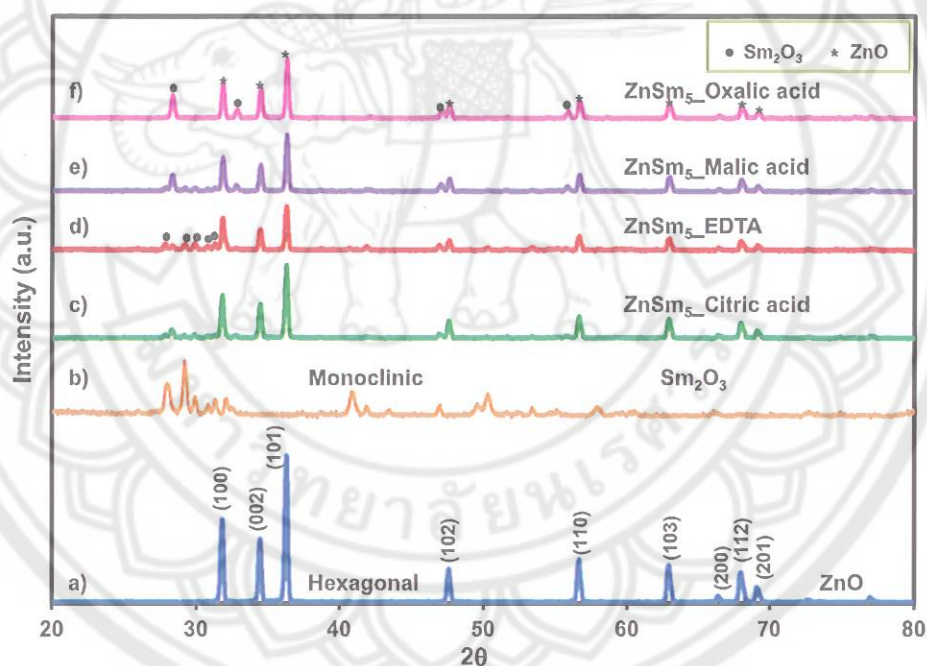


ภาพ 93 ความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสจากสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 550 - 750 นาโนเมตร ต่อขนาดผลึกของสารตัวอย่าง $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วง $400 - 800^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) EDTA (c) กรดมาลิก (d) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตตั้ง

ผลของสารคีเลตตั้งที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆ ของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม หรือ ยูโรเปียม สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์สารฟอสฟอรัสโดยเปลี่ยนสารตัวหลักจากเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นซิงค์ออกไซด์ โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 5 mol% จากระนาบของพีค XRD ดังแสดงในภาพ 94 พบรูปแบบโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือปน (ZnO) มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งสอดคล้องกับ JCPDS 89-0510 ดังแสดงในภาพ 94a แสดงระนาบของพีคที่ตำแหน่ง (100), (002), (101), (102) (110), (103), (200), (112), (201) และ (202) เป็นระนาบที่มุม 2θ เท่ากับ $31.8, 34.4, 36.3, 47.6, 56.6, 62.9, 66.4, 68.0, 69.1$ และ 77.0° ตามลำดับ ในขณะที่โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เจือปนซามาเรียม 5 mol % (Zn:Sm_5) เฟสโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างมีระนาบพีคที่เพิ่มขึ้นมาสอดคล้องกับ JCPDS 43-1030 เป็นระนาบพีคของเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิกของซามาเรียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง (111) และ (512) ซึ่งเป็นระนาบที่

มุม 2θ เท่ากับ 27.8 และ 48.6° ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS 86-2479 เป็นระนาบฟิสิกของเฟสโครงสร้างแบบควิกของซามาเรียบมออกไซด์ที่ตำแหน่ง (222), (400), (440) และ (622) ซึ่งเป็นระนาบที่มุม 2θ เท่ากับ 28.3 , 32.7 , 47.0 และ 55.8° ตามลำดับแสดงในภาพ 94(c - f) ทั้งนี้ ในภาพ 94d ซึ่งมีการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้งในการสังเคราะห์สารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือปนซามาเรียบ 5 mol % มีระนาบฟิสิก XRD ของเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิกของซามาเรียบมออกไซด์เพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง (401), (-402), (003), (301) และ (-311) เป็นระนาบฟิสิกที่มุม 2θ เท่ากับ 29.1 , 29.8 , 30.7 , 31.2 และ 31.8° ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างที่มีการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้งมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างจากการใช้สารคีเลตตั้งชนิดอื่น และแสดงให้เห็นว่าซามาเรียบมออกไซด์ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ทั้งหมด จึงทำให้เห็นระนาบฟิสิกของซามาเรียบมออกไซด์ปะปนอยู่ด้วย



ภาพ 94 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง (a) ซิงค์ออกไซด์ (b) ซามาเรียบมออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่มีการเจือซามาเรียบ 5 mol% เมื่อใช้ (c) กรดซิตริก (d) EDTA (e) กรดมาลิก (f) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

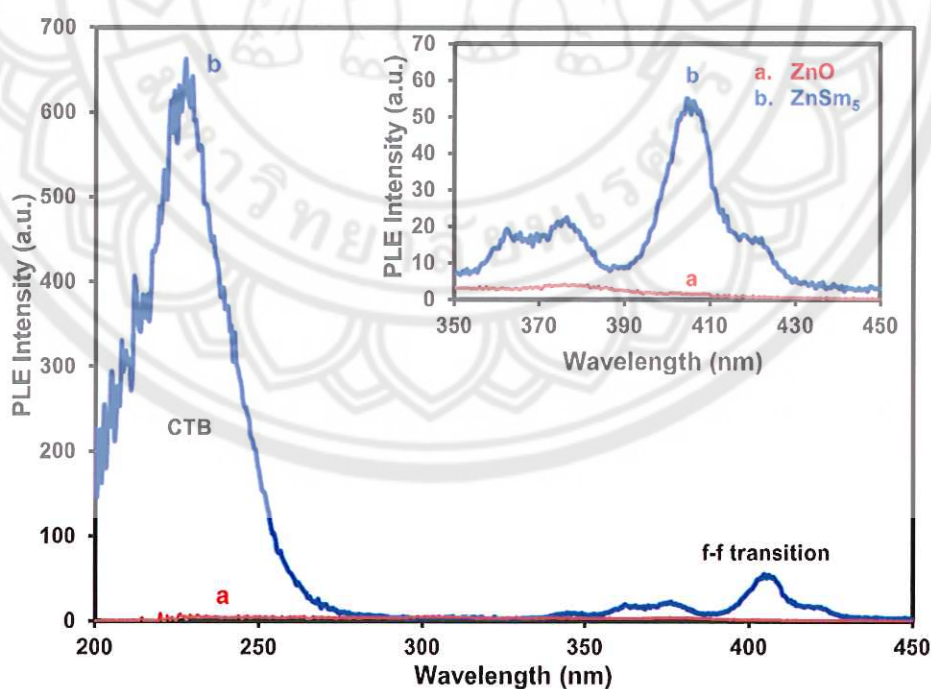
เมื่อคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่างจากพีค XRD ที่ตำแหน่งระนาบพีค (101) โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าซิงค์ออกไซด์มีขนาดผลึก 35.3 นาโนเมตร เมื่อมีการเจือปนซามาเรียม 5 mol% โดยใช้กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 34.2, 35.2, 33.4 และ 33.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ในตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างมีขนาดผลึกเท่าๆ กัน ซึ่งกล่าวได้ว่าชนิดของสารคีเลตติ้งไม่มีผลต่อขนาดผลึกของสารตัวอย่าง

ตาราง 5 แสดงขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เติมสารเจือปน และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 5 mol% เมื่อใช้สารคีเลตติ้งแตกต่างกัน

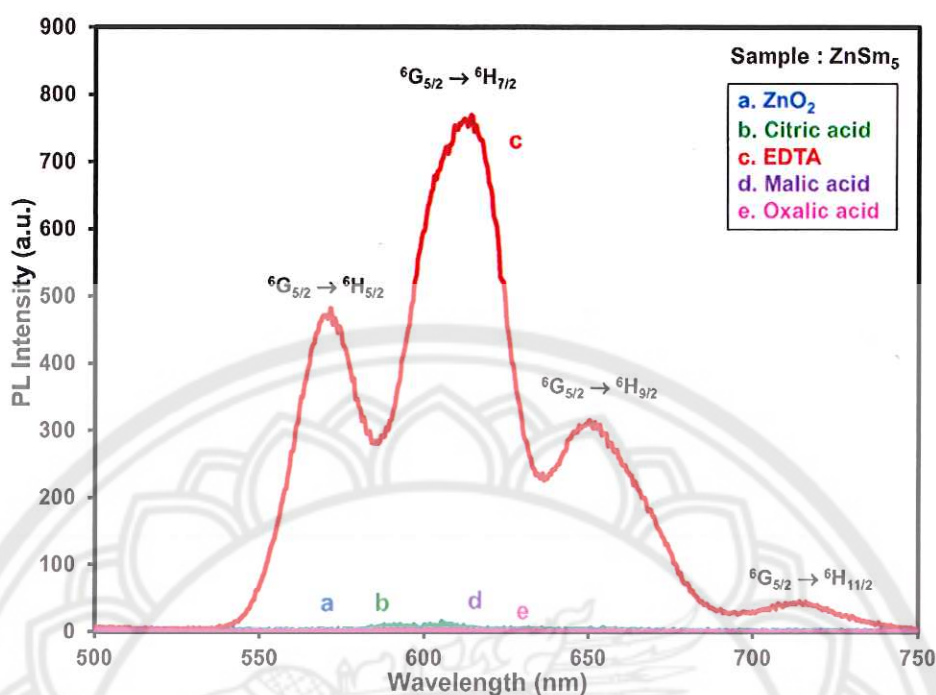
sample	Chelating agents	Crystal size (nm)
ZnO	Citric acid	35.3
ZnSm ₅	Citric acid	34.2
ZnSm ₅	EDTA	35.2
ZnSm ₅	Malic acid	33.4
ZnSm ₅	Oxalic acid	33.4

จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติทางแสง ในภาพ 95 แสดงสเปกตรากการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่าง โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปนไม่พบสเปกตรัมของการกระตุ้นแสงภายใต้สภาวะนี้ ในขณะที่ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 5 mol % แสดงพีคของการกระตุ้นแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 260 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลักซิงค์ออกไซด์ระหว่างการส่งถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่ซามาเรียม (oxygen-to-samarium charge transfer band (CTB)) โดยการส่งถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้นระดับพลังงาน 2p ของ O²⁻ สู่ระดับ 4f ของ Sm³⁺ สเปกตรากการคายแสงนี้เน้นให้เห็นว่ามีการแทนที่ของ Sm³⁺ ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zn²⁺ ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ พีคของการกระตุ้นในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิเล็กตรอนของซามาเรียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน 4f⁵

ศึกษาสเปกตรากของการคายแสงของสารตัวอย่าง ภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 230 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพ 96 พบว่าไม่ปรากฏค่าการคายแสงของซิงค์ออกไซด์ แต่เมื่อทำการเจือปนซามาเรียม 5 mol% ลงไปในโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ โดยใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร สเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างมีรูปแบบการคายแสงของซามาเรียมในช่วง ${}^6G_{5/2} - {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) [47] โดยสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 590 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{5/2}$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 590 ถึง 640 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 ถึง 690 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$, และ สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 690 ถึง 750 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$ ทั้งนี้ไม่พบค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง ที่ใช้กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตตั้ง ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างที่ใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้งมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างจากการใช้สารคีเลตตั้งชนิดอื่นตามผลการทดลองจากเทคนิค XRD ในภาพ 94 แสดงให้เห็นว่าซามาเรียมไม่ได้เข้าไปเจืออยู่ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ทั้งหมด ซึ่งทำให้สารตัวอย่างมีค่าการคายแสงสูงที่สุด

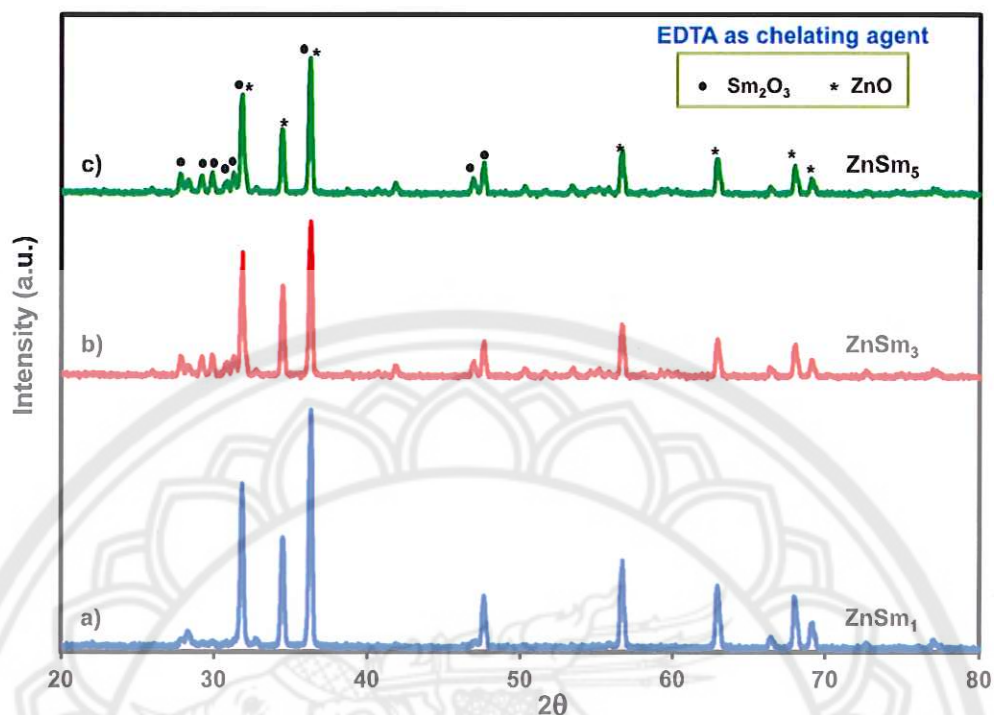


ภาพ 95 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 96 สเปกตรากายแสงของ (a) ซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือด้วย ซามาเรียม 5 mol% เมื่อมีการใช้ (b) กรดซิตริก (c) EDTA (d) กรดมาลิก (e) กรด ออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

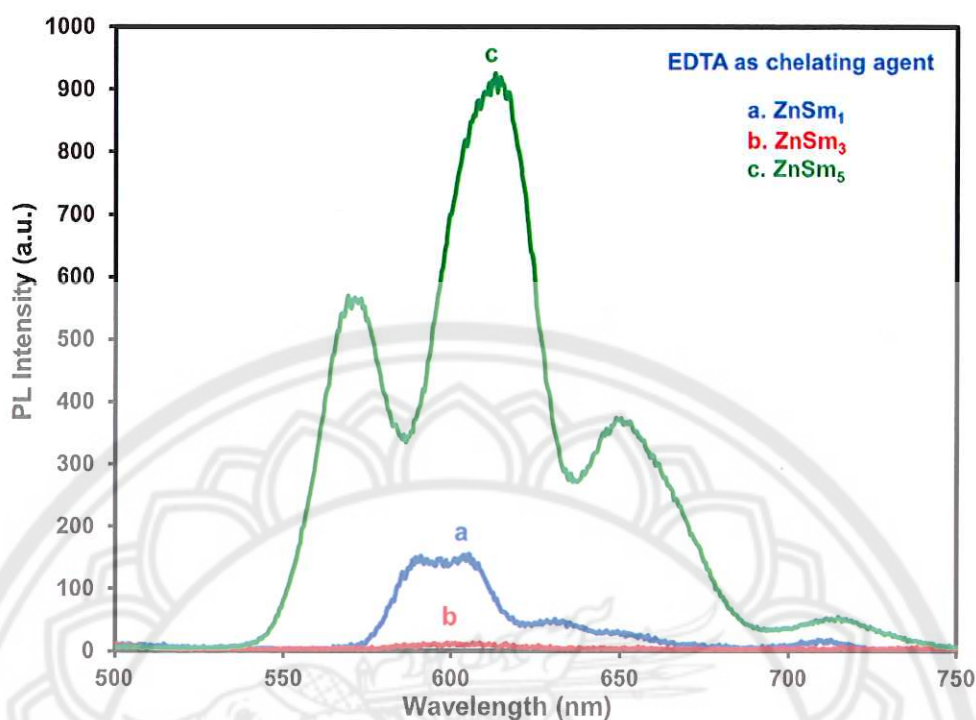
นอกจากนี้ได้ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม โดยได้มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของซามาเรียมจาก 1 ถึง 5 mol% และใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในภาพ 97 พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟส โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์และเฟสโครงสร้างคิวบิกของซามาเรียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าสารตัวอย่างจะมีค่าความเข้มฟลักซ์ของรูปแบบเฟสโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกของ ซามาเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณของซามาเรียมที่เจือลงในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียม ออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้น ต่อมาทำการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย ซามาเรียม 1 mol%, 3 mol% และ 5 mol% จากพีค XRD ของสารตัวอย่างที่ตำแหน่งระนาบฟลัก (101) โดยใช้สมการ Scherer พบว่าสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 35.8, 34.8 และ 35.4 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 6 และเมื่อวิเคราะห์ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือ ด้วยซามาเรียม 1 ถึง 5 mol% พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 5 mol% มีค่าการคายแสงที่ สูงที่สุด ดังแสดงในภาพ 98



ภาพ 97 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือเข้ามาเรื่อย (a) 1 mol% (b) 3 mol% และ (c) 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

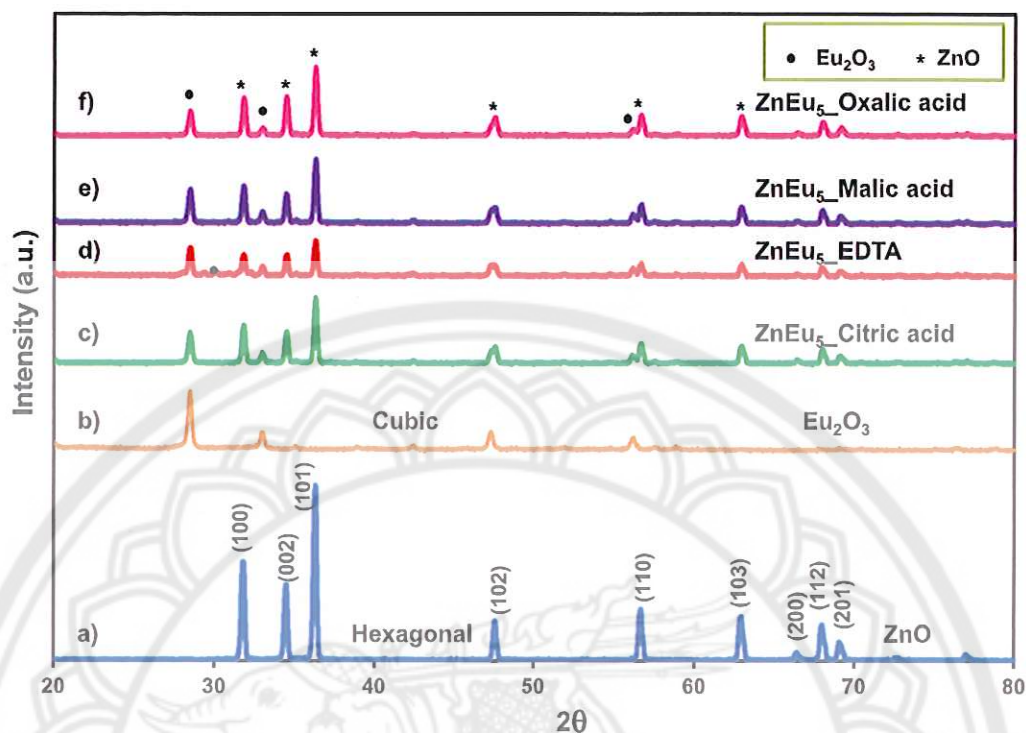
ตาราง 6 แสดงขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 1 - 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

sample	Chelating agents	Crystal size (nm)
ZnSm_1	EDTA	35.8
ZnSm_3	EDTA	34.8
ZnSm_5	EDTA	35.4



ภาพ 98 สเปกตรากการคายแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือซามาเรียบม (a) 1 mol% (b) 3 mol% และ (c) 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ต่อมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% โดยใช้ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงในภาพ 99 จากระนาบของพีค XRD พบโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS 89-0510) ในภาพ 99a และเมื่อมีการเจือปนยูโรเปียม 5 mol% (ภาพ 99(c-f)) เฟสโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างมี ะนาบพีคที่เพิ่มขึ้นมาสอดคล้องกับ JCPDS 081-2476 ซึ่งเป็นระนาบพีคของเฟสโครงสร้างแบบ คิวบิกของยูโรเปียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง (222), (400) และ (622) เป็นระนาบที่มุม 2θ เท่ากับ 28.4, 32.9 และ 56.1° ตามลำดับ และพบว่ารูปแบบของระนาบพีคไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการ เปลี่ยนสารคีเลตติง ทั้งนี้การใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติง ส่งผลให้สารตัวอย่างมีระนาบพีค (123) ซึ่งเป็นระนาบพีคที่มุม 2θ เท่ากับ 30.8 (ภาพ 99d) และจากการคำนวณหาขนาดผลึกซิงค์ออกไซด์ ที่ไม่มีการเจือปนจากพีค XRD ของสารตัวอย่างที่ตำแหน่งระนาบพีคที่ (101) โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าซิงค์ออกไซด์มีขนาดผลึก 35.3 นาโนเมตร และเมื่อมีการเจือปนยูโรเปียม 5 mol% โดยใช้กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติง สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 35.0, 35.2, 33.2 และ 35.0 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 7



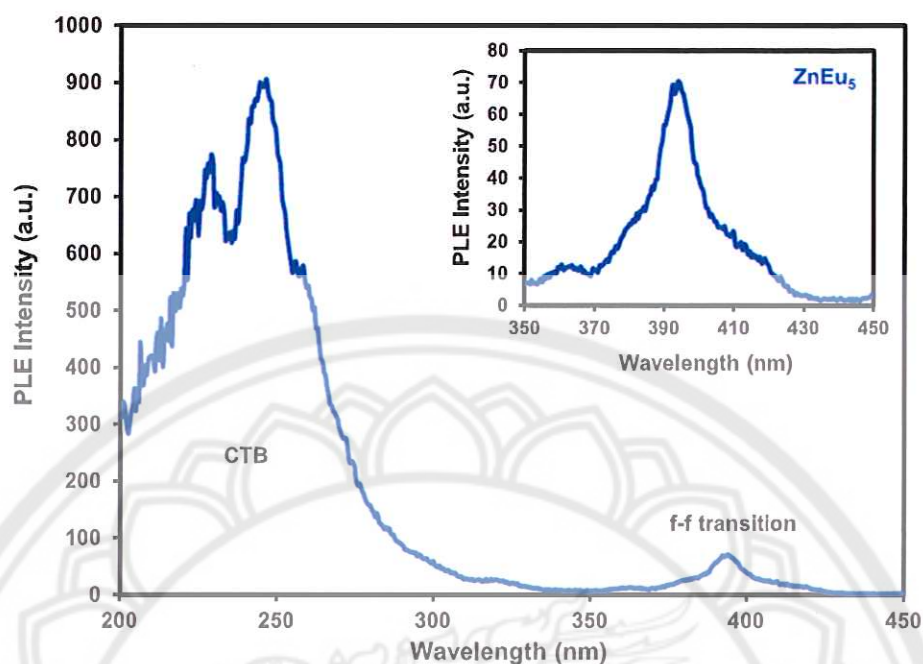
ภาพ 99 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (a) ซิงค์ออกไซด์ (b) ยูโรเปียมออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ (c) กรดซิตริก (d) EDTA (e) กรดมาลิก และ (f) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตาราง 7 แสดงขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้สารคีเลตติ้งแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

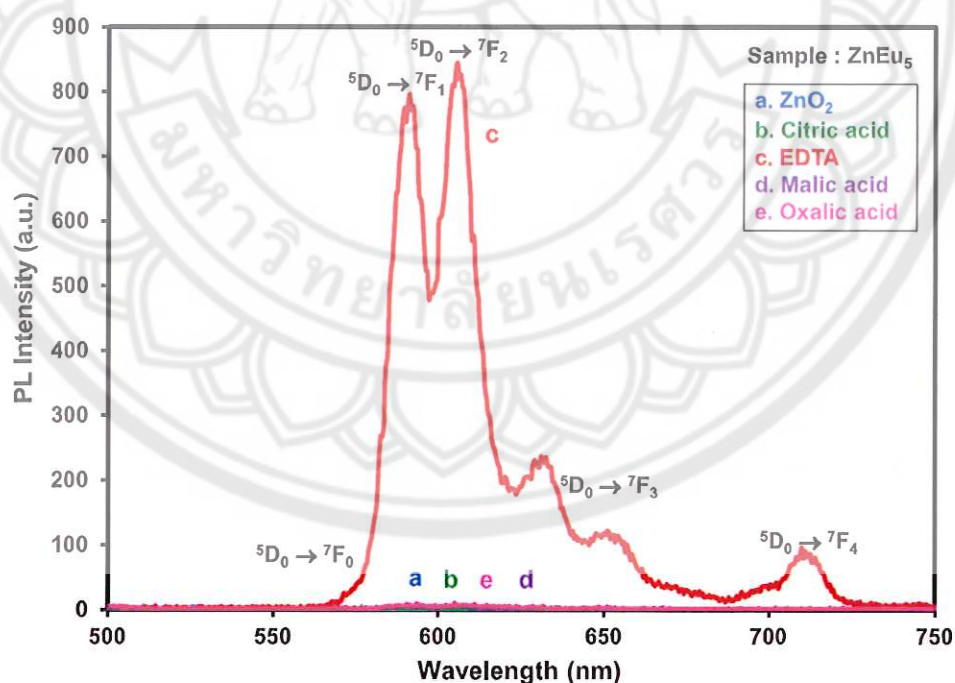
sample	Chelating agents	Crystal size (nm)
ZnO	Citric acid	35.3
ZnEu ₅	Citric acid	35.0
ZnEu ₅	EDTA	35.2
ZnEu ₅	Malic acid	33.2
ZnEu ₅	Oxalic acid	35.0

จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโกปี จากสเปกตรากการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่างทำการวัดได้โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร แสดงในภาพ 100 พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% แสดงพีคของการกระตุ้นแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 350 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลัก เซอร์โคเนียมออกไซด์ระหว่างการส่งถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่อิออนยูโรเปียม (oxygen-to-europium charge transfer band (CTB)) โดยการส่งถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้นระดับพลังงาน 2p ของ O^{2-} สู่ระดับ 4f ของ Eu^{3+} สเปกตรากการกระตุ้นแสงนี้แสดงให้เห็นว่ามีการแทนที่ของ Eu^{3+} ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zn^{2+} ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ พีคของการกระตุ้นในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิเล็กตรอนของยูโรเปียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน $4f^6$

สำหรับสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 240 นาโนเมตร พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% ที่มี EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง มีค่าการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร สเปกตรากการคายแสงของสารมีรูปแบบการคายแสงของยูโรเปียมในช่วง $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) [60] ในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 730 นาโนเมตร โดยสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 580 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_0$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 580 ถึง 600 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_1$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 600 ถึง 630 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_2$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 630 ถึง 670 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_3$ และสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 670 ถึง 730 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_4$ อย่างไรก็ตามไม่พบค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง เมื่อใช้กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ดังแสดงในภาพ 101 เราจึงคาดว่าสารคีเลตติ้งมีผลต่อค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม ซึ่งจากผลการทดลองในภาพ 99 แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างที่ใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง จะพบว่าปริมาณยูโรเปียมที่ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์มากกว่าการใช้กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ซึ่งน่าจะส่งผลมาสู่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่มีค่าสูงที่สุด

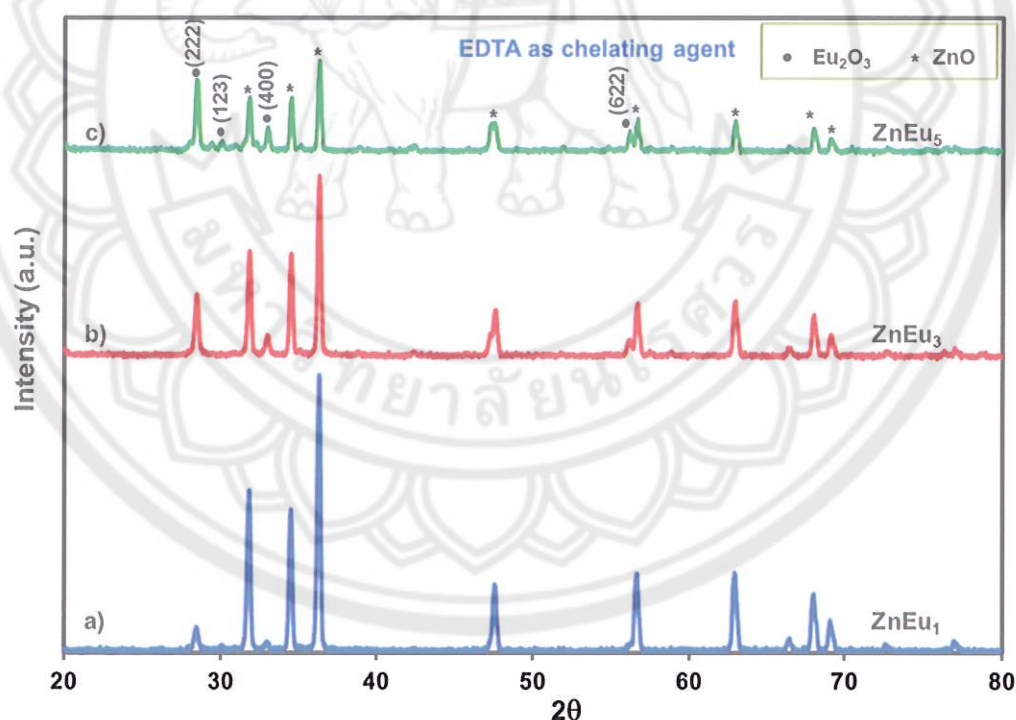


ภาพ 100 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพ 101 สเปกตรากการคายแสงของ (a) ซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ (b) กรดซิตริก (c) EDTA (d) กรดมาลิก และ (e) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

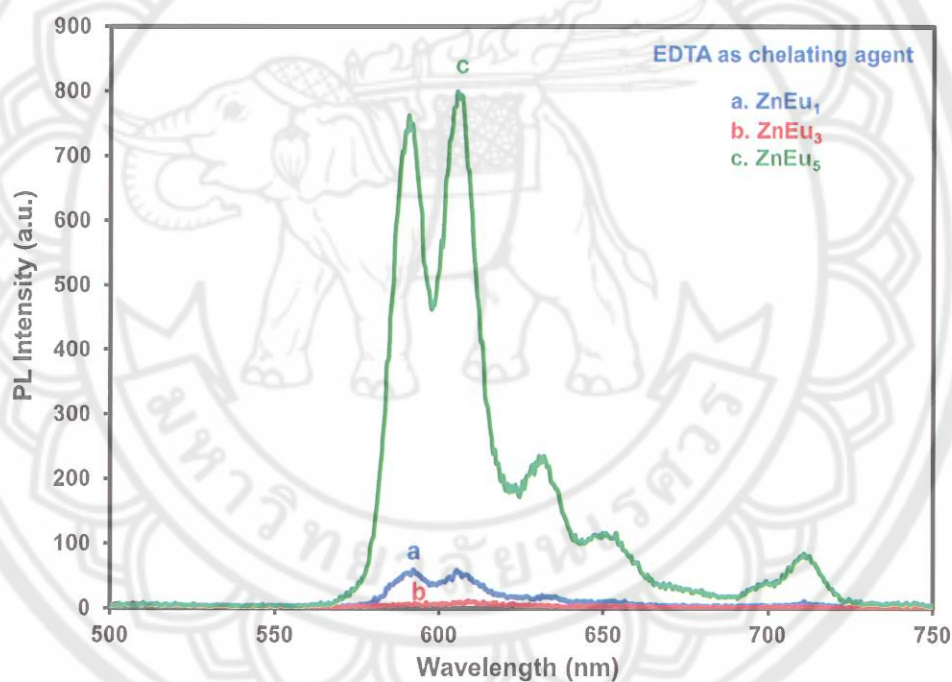
นอกจากนี้ได้ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของยูโรเปียมจาก 1 ถึง 5 mol% โดยใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในภาพ 102 พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของซิงค์ออกไซด์และเฟสโครงสร้างคิวบิกของยูโรเปียม นอกจากนี้ยังพบว่าสารตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียมจะมีค่าความเข้มของรูปแบบพีคของเฟสโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกของยูโรเปียมออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณของซามาเรียมที่เจือลงในโครงสร้างผลึกของเฮกซะโกนอลออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้น ต่อมาคำนวณหาขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 1 ถึง 5 mol% จากพีค XRD ของสารตัวอย่างที่ตำแหน่งระนาบพีคที่ (101) โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 1 mol%, 3 mol% และ 5 mol% สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 34.6, 35.6 และ 34.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 8 และเมื่อวิเคราะห์ค่าการคายแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 1 ถึง 5 mol% พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% มีค่าการคายแสงที่สูงที่สุด ดังแสดงในภาพ 103



ภาพ 102 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือยูโรเปียม (a) 1 mol% (b) 3 mol% และ (c) 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

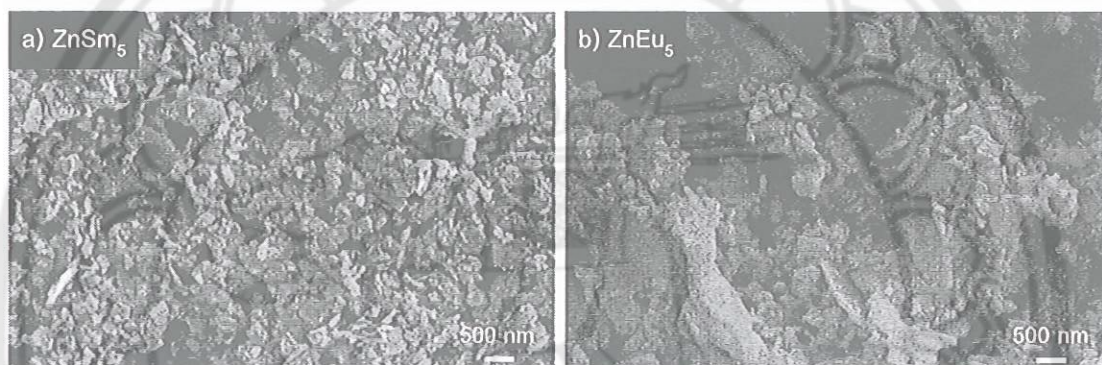
ตาราง 8 แสดงขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยยูโรเปียม 1 - 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

sample	Chelating agents	Crystal size (nm)
ZnEu ₁	EDTA	34.6
ZnEu ₃	EDTA	35.6
ZnEu ₅	EDTA	34.6



ภาพ 103 สเปกตรากการคายแสงของสารซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยยูโรเปียม (a) 1 mol% (b) 3 mol% และ (c) 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยซามาเรียม 5 mol% และยูโรเปียม 5 mol% โดยใช้ EDTA สารคีเลตดึง จากภาพถ่าย SEM ดังแสดงในภาพ 104 พบว่าขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและมีการกระจายตัวของขนาด อนุภาคแตกต่างกันมาก และในภาพรวมซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยซามาเรียม 5 mol% มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% ทั้งนี้ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยซามาเรียม 5 mol% มีขนาดประมาณ 200 นาโนเมตร ในขณะที่ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% มีขนาดประมาณ 300 นาโนเมตร



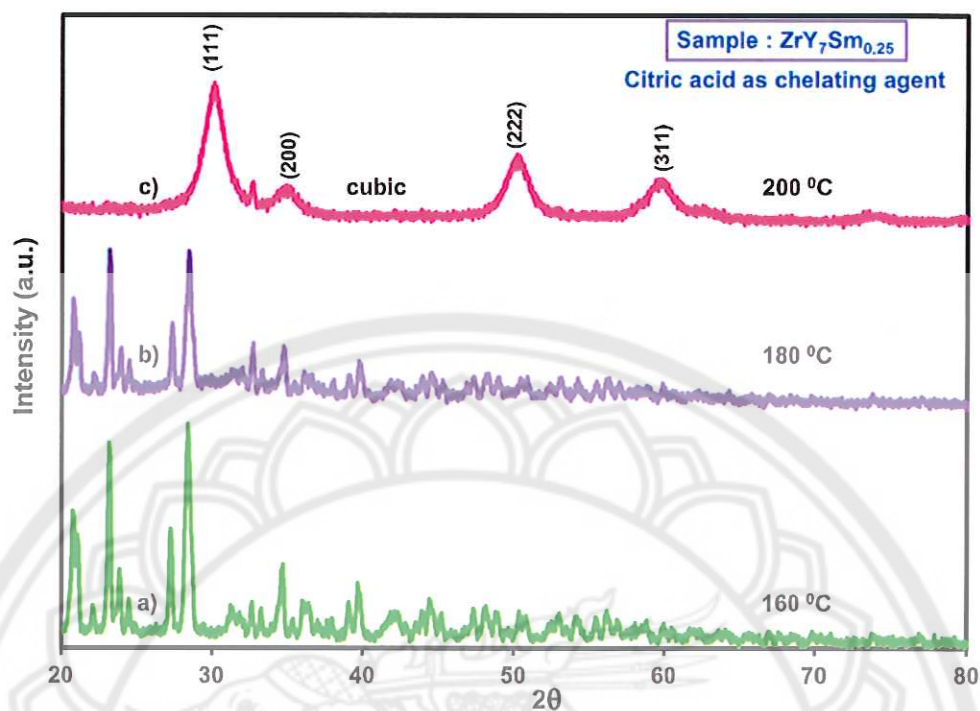
ภาพ 104 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์ที่เจือ (a) ซามาเรียม 5 mol% และ (b) ยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ EDTA สารคีเลตดึง

ผลของสารคีเลตดึงที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆ ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม และซามาเรียมหรือยูโรเปียม โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ($\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ($\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$) ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล

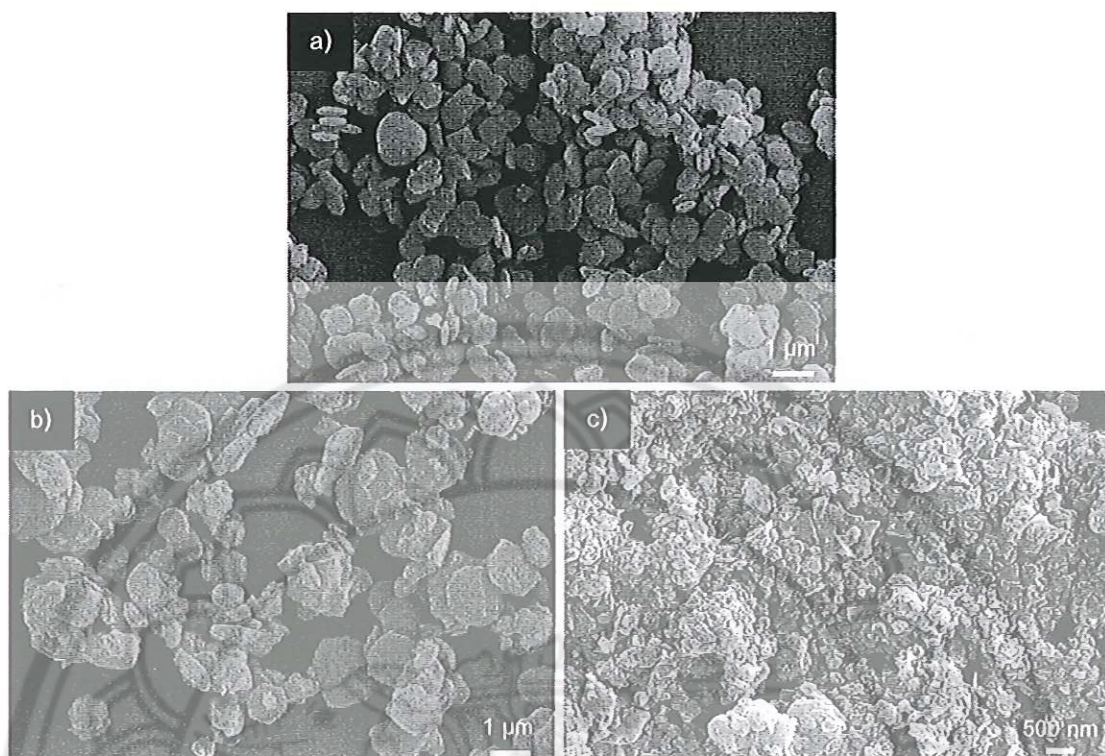
1. ผลของสารคีเลตดึงที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆ ของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$

วิเคราะห์เฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล โดยใช้ความร้อนที่ 160°C , 180°C และ 200°C โดยใช้กรดซिटริกเป็นสารคีเลตดึง ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเมื่อให้ความร้อนสารตัวอย่างที่ 200°C สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบคิวบิกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ (JCPDS 81-1550) ดังแสดงในภาพ 105



ภาพ 105 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้กรดซิตริก เป็น สารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิ (a) 160°C (b) 180°C และ (c) 200°C

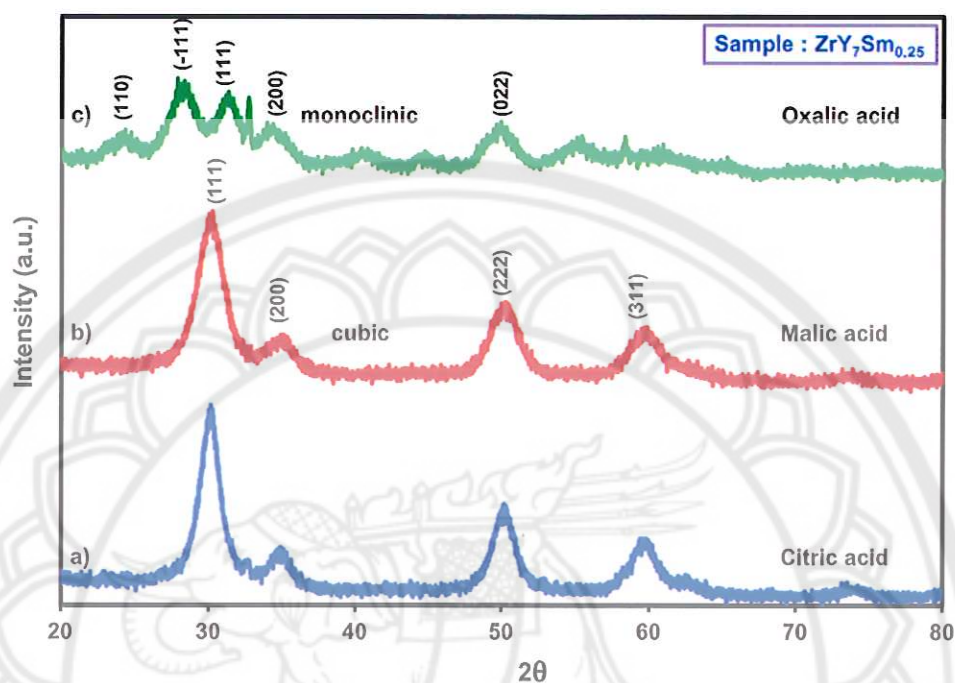
จากนั้นทำการวิเคราะห์ลักษณะของสารตัวอย่างจากภาพถ่าย SEM ในภาพ 106 ภาพถ่าย SEM ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% แสดงขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างที่มีลักษณะที่มีความแตกต่างกันเมื่อทำการให้ความร้อน ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 200°C สารตัวอย่างมีลักษณะเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียม ออกไซด์เป็นแบบคิวบิก พบว่าสารตัวอย่างมีขนาดอนุภาคของประมาณ 200 นาโนเมตร ในขณะที่ ที่อุณหภูมิ 160°C และ 180°C สารตัวอย่างไม่ได้แสดงลักษณะเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียม ออกไซด์ แต่พบลักษณะของอนุภาคที่เกิดขึ้นมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ มีขนาดอนุภาคที่ ใกล้เคียงกัน และขนาดอนุภาคมีรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งสารตัวอย่างมีขนาดอนุภาคของประมาณ 1 ถึง 2 ไมโครเมตร



ภาพ 106 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_2\text{O}_3\text{:Sm}_{0.25}$ ใช้กรดซิตริกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิ (a) 160°C (b) 180°C และ (c) 200°C

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าเมื่อให้ความร้อนสารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่ 200°C ทำให้สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก แต่ยังไม่พบว่าสารตัวอย่างมีค่าการคายแสงเมื่อถูกกระตุ้นในสภาวะที่เหมาะสม ดังนั้นจึงได้ทำการวิจัยการเปลี่ยนแปลงสารคีเลตตั้งจากกรดซิตริกเป็น EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก ทั้งนี้จากการสังเคราะห์พบว่าในการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้งในสภาวะการสังเคราะห์นี้ไม่สามารถทำให้สารตัวอย่างเกิดผลึกได้ และเมื่อใช้สารคีเลตตั้งเป็นกรดซิตริกและกรดมาลิก ส่งผลให้สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก สอดคล้องกับ JCPDS 81-1550 ในขณะที่การใช้กรดออกซาลิก ส่งผลให้สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิก สอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 ดังแสดงในภาพ 107 เมื่อคำนวณหาขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% จากพีค XRD ที่ตำแหน่งระนาบพีคที่ (111) โดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 4.9 และ 4.0 นาโนเมตร เมื่อมีการใช้กรดซิตริก กรดมาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง แสดงในตารางที่ 9 ทั้งนี้ในกรณีที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นสาร

คือเลตติงไม่ได้มีการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่าง เนื่องจากความสูงของพีค XRD มีค่าต่ำเกินไป

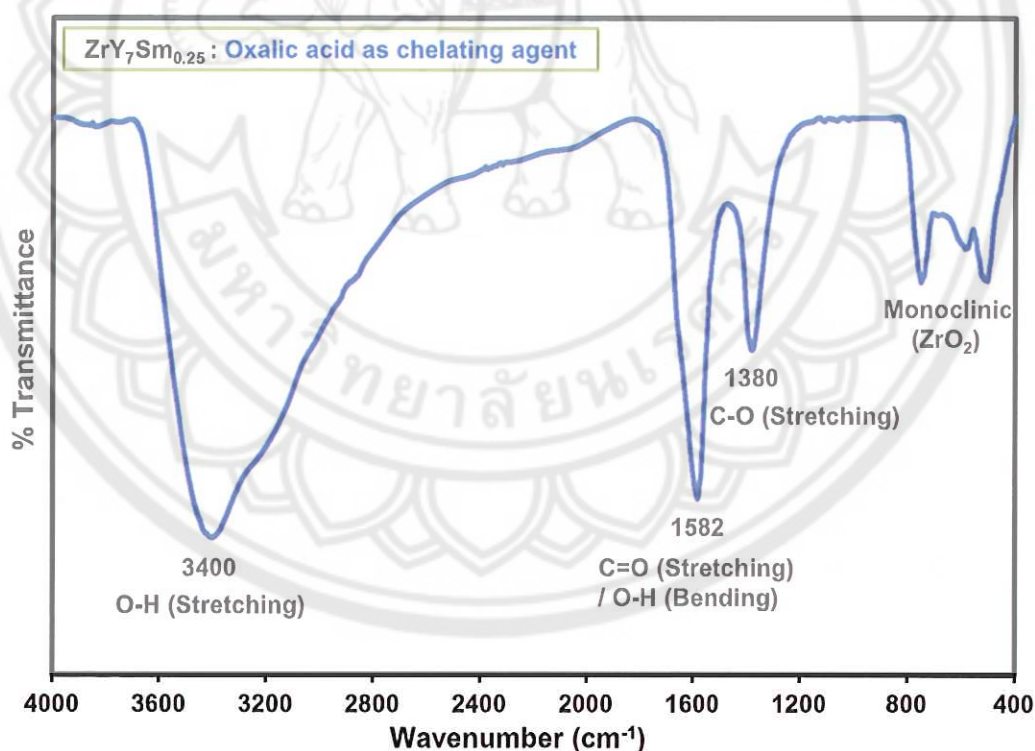


ภาพ 107 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) กรดมาลิก และ (c) กรดออกซาลิก เป็นสารเลตติง ที่อุณหภูมิ 200°C

ตาราง 9 แสดงขนาดผลึก $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ ที่อุณหภูมิ 200°C เมื่อใช้สารเลตติงที่แตกต่างกัน

sample	Chelating agents	Crystal size (nm)
$\text{ZrY}_7\text{Sm}_{0.25}$	Citric acid	4.9
$\text{ZrY}_7\text{Sm}_{0.25}$	Malic acid	4.0
$\text{ZrY}_7\text{Sm}_{0.25}$	Oxalic acid	-

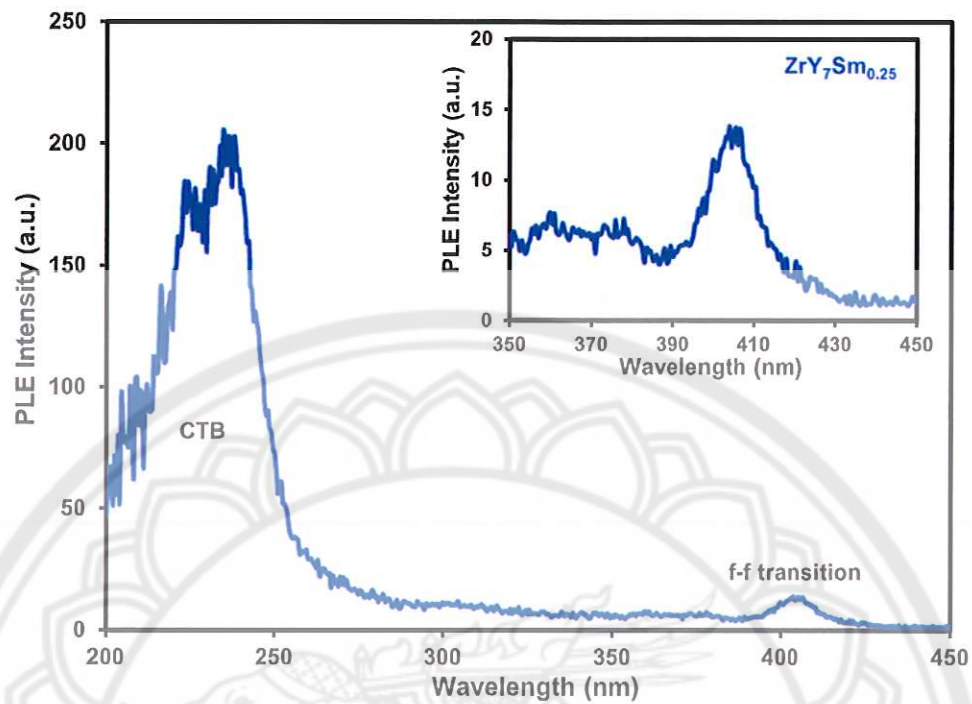
จากผลการศึกษาสเปกตรากการเลี้ยวเบนแสงของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล เมื่อมีการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้งนั้น พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก ในขณะที่สารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเมื่อทำการสังเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้วิธีโซลโวลเทอรัล จึงได้ทำการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรากของผลึก $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ ที่มีการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธีโซลโวลเทอรัล โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิ 200°C พบว่าสารตัวอย่างมีพีคระหว่าง 3200 และ 3600 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นของ OH (OH stretching), พีคที่ตำแหน่ง 1582 cm^{-1} เป็นพีคการสั่นของ C=O (C=O stretching) หรือ OH (OH bending) ทั้งนี้เนื่องมาจากการสั่นของ C=O (C=O stretching) และ OH (OH bending) มีการสั่นในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน และพีคที่ตำแหน่ง 1380 cm^{-1} เป็นการสั่นของ C-O (C-O stretching) ของหมู่คาร์บอนิล [73, 74, 75] นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่งต่ำกว่า 800 cm^{-1} เป็นพีคของโลหะ-ออกซิเจน ซึ่งในที่นี้เป็นพีคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างเฟสเป็นแบบโมโนคลินิก ดังแสดงในภาพ 108



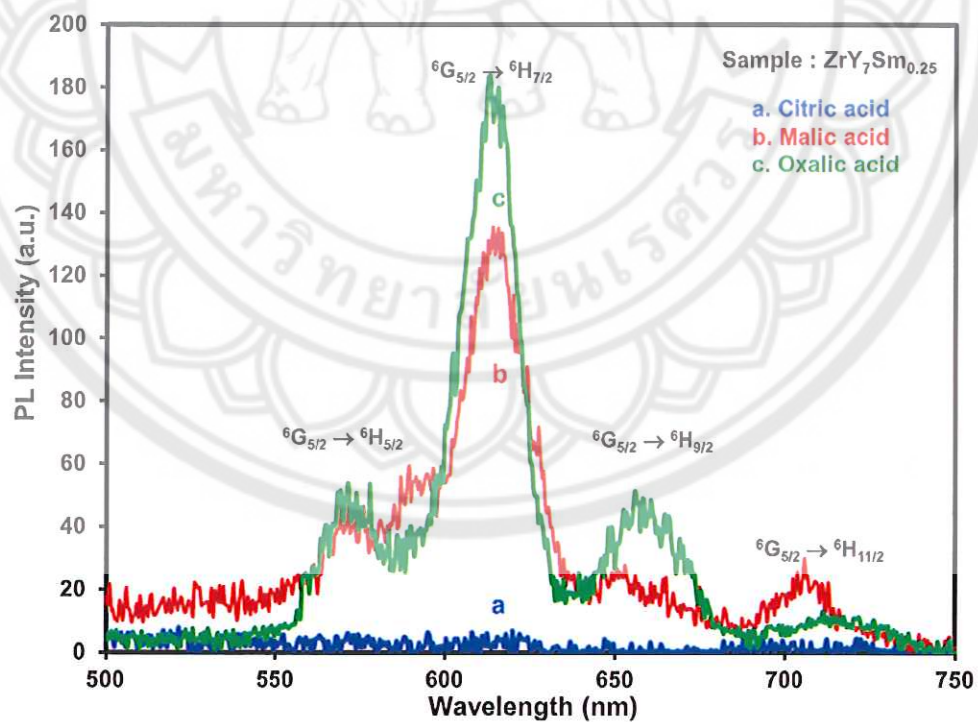
ภาพ 108 อินฟราเรดสเปกตรากของผลึก $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ ที่อุณหภูมิ 200°C โดยมีการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง

จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่าง แสดงในภาพ 109 โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร พบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% แสดงค่าการคายแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 350 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลักเซอร์โคเนียมออกไซด์ระหว่างการส่งถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่อิออน (CTB) โดยการส่งถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้นระดับพลังงาน 2p ของ O^{2-} สู่ระดับ 4f ของ Eu^{3+} สเปกตรากการคายแสงนี้เน้นให้เห็นว่ามีการแทนที่ของ Eu^{3+} ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zr^{4+} ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ พีกของการกระตุ้นในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิเล็คตรอนของยูโรเปียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน 4f⁶ [31]

สำหรับสเปกตรากการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ถูกวิเคราะห์ภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 240 นาโนเมตร พบค่าการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร เมื่อมีการเปลี่ยนสารซีเลตตั้งสารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% มีค่าความเข้มของการคายแสงที่แตกต่างกัน โดยที่เมื่อใช้กรดซิติคเป็นสารซีเลตตั้งไม่พบค่าการคายแสง แต่เมื่อใช้กรดมาลิกและกรดออกซาลิกเป็นสารซีเลตตั้ง พบว่าสารตัวอย่างแสดงพีกของค่าการคายแสง โดยสเปกตรากการคายแสงมีค่าการคายแสงของซามาเรียมในช่วง ${}^6G_{5/2} - {}^6H_J$ (J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2) [47] โดยสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 590 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{5/2}$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 590 ถึง 640 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 ถึง 690 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$, และ สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 690 ถึง 750 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ ${}^6G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$ แสดงในภาพ 110

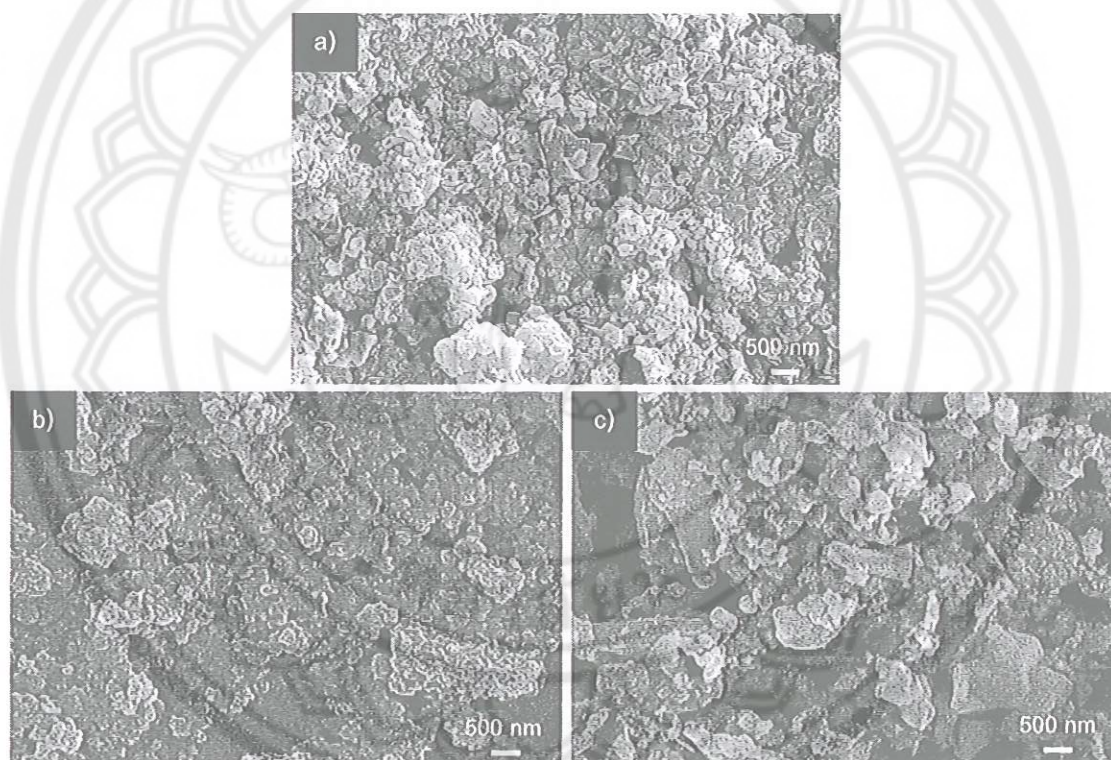


ภาพ 109 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ ที่อุณหภูมิ 200°C



ภาพ 110 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_7\text{Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) กรดมาลิก และ (c) กรดออกซาลิก เป็นสารคิลเลตติ้ง ที่อุณหภูมิ 200°C

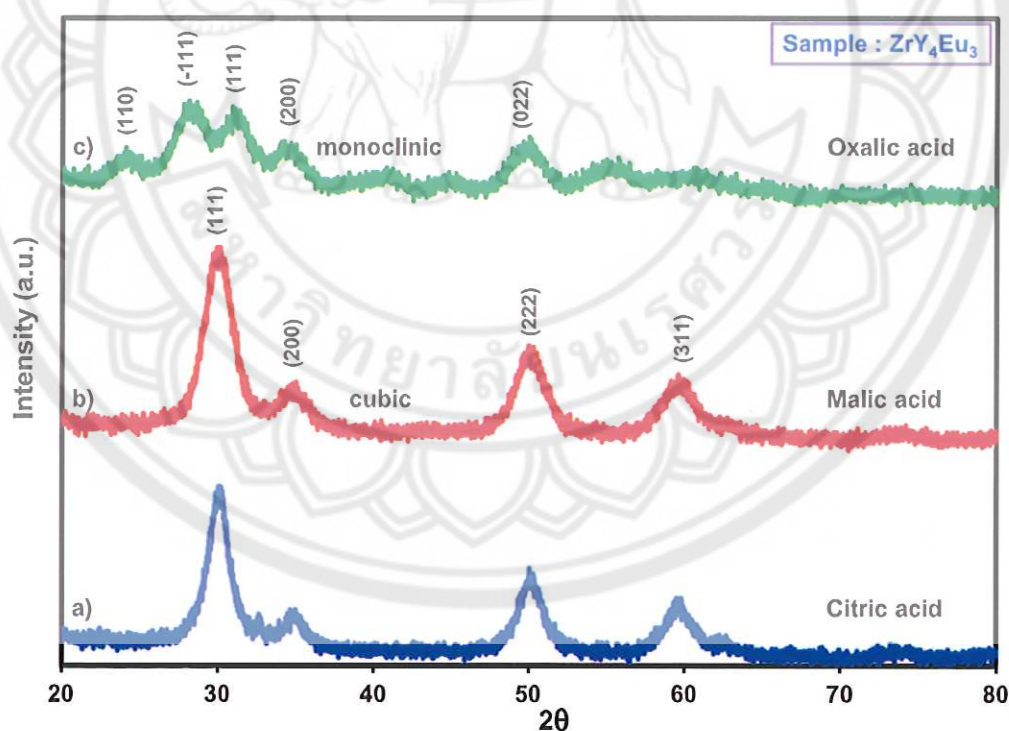
จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่างจากภาพถ่าย SEM ของ เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่ใช้กรดซिटริก และกรดมาลิก เป็นสารคีเลตติง แสดงขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างที่มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันอยู่ในช่วง 50 ถึง 200 นาโนเมตร ในขณะที่ การใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติง แสดงขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างที่มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันอยู่ในช่วง 100 ถึง 400 นาโนเมตร แสดงในภาพ 111 ซึ่งในกรณีนี้พบว่าการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติงส่งผลให้ผลึกของสาร ตัวอย่างที่ได้จากภาพถ่าย SEM มีขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าการใช้กรดซิทริกและกรดมาลิก เป็นสารคีเลตติง



ภาพ 111 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ เมื่อใช้ (a) กรดซิทริก (b) กรดมาลิก (c) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติง ที่อุณหภูมิ 200°C

2. ผลของสารคีเลตติ้งที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆ ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$

ต่อมาทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3mol% โดยใช้กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้งที่อุณหภูมิ 200°C ทั้งนี้จากการสังเคราะห์พบว่าในการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้งในสภาวะการสังเคราะห์นี้ไม่สามารถทำให้สารตัวอย่างเกิดผลึกได้ และพบว่าเมื่อใช้สารคีเลตติ้งเป็นกรดซิตริก และกรดมาลิก ส่งผลให้สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก สอดคล้องกับ JCPDS 81-1550 ในขณะที่การใช้กรดออกซาลิก ส่งผลให้สารตัวอย่างมีเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิก สอดคล้องกับ JCPDS 83-0941 ดังแสดงในภาพ 112 ทำการคำนวณหาขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% จากพีค XRD ของสารตัวอย่างที่ตำแหน่งระนาบฟลักซ์ (111) โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าสารตัวอย่างมีขนาดผลึก 4.7 และ 3.4 นาโนเมตร เมื่อมีการใช้กรดซิตริก กรดมาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง แต่ในกรณีที่ใช้กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้งไม่ได้มีการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่าง เนื่องจากพีค XRD มีความสูงที่ต่ำเกินไป แสดงในตารางที่ 10

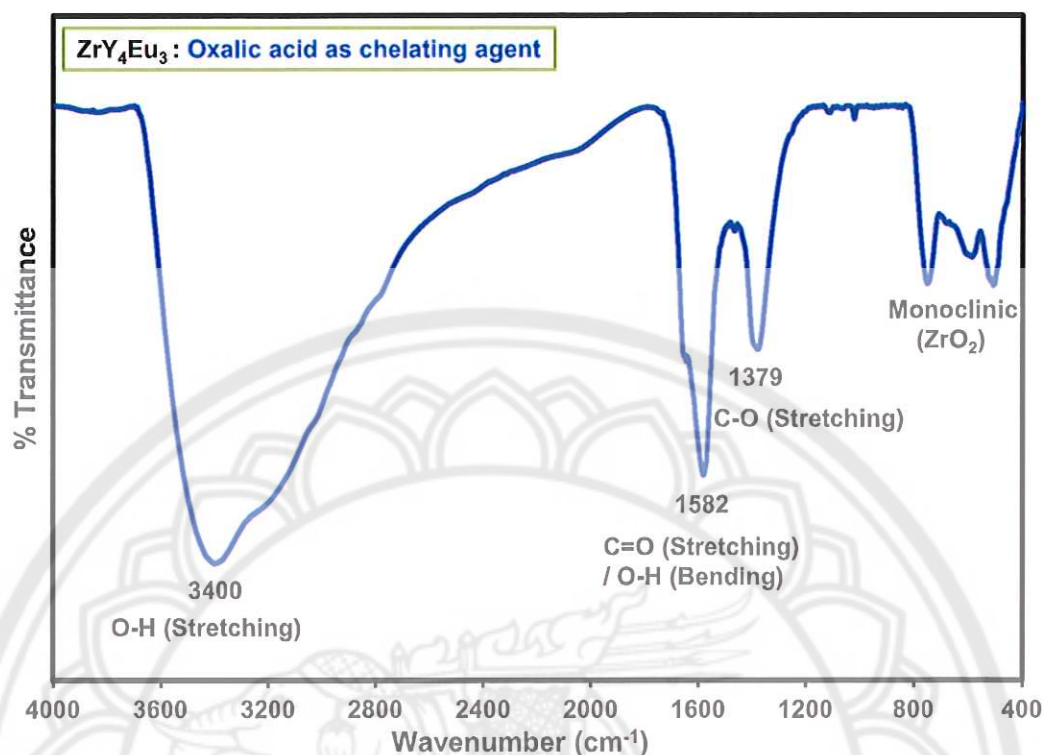


ภาพ 112 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) กรดมาลิก และ (c) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิ 200°C

ตาราง 10 แสดงขนาดผลึกของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ที่อุณหภูมิ 200°C เมื่อใช้สารคีเลตตั้งชนิดต่างๆ

sample	Chelating agents	Crystal size (nm)
ZrY_4Eu_3	Citric acid	4.7
ZrY_4Eu_3	Malic acid	3.4
ZrY_4Eu_3	Oxalic acid	-

จากผลการศึกษาสเปกตรากการเลี้ยวเบนแสงของรังสีเอกซ์ของ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล เมื่อมีการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้งนั้น พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบคิวบิก ในขณะที่สารตัวอย่างแสดงเฟสโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเมื่อทำการสังเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้วิธีโซลโวลเทอรัมอลเช่นเดียวกับ $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ จึงได้ทำการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรากของผลึก $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ที่มีการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิ 200°C ซึ่งพบผลการทดลองที่เหมือนกัน นั่นคือพบสารตัวอย่างที่มีพีคระหว่าง 3200 และ 3600 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นของ OH (OH stretching) ของหมู่ไฮดรอกซิลของน้ำหรือกรดออกซาลิก, พีคที่ตำแหน่ง 1582 cm^{-1} เป็นพีคการสั่นของ C=O (C=O stretching) หรือ OH (OH bending) ทั้งนี้เนื่องมาจากการสั่นของ C=O (C=O stretching) และ OH (OH bending) มีการสั่นในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน และพีคที่ตำแหน่ง 1379 cm^{-1} เป็นการสั่นของ C-O (C-O stretching) ของหมู่คาร์บอนิล [73, 74, 75] นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่งต่ำกว่า 800 cm^{-1} เป็นพีคของโลหะ-ออกซิเจน ซึ่งในที่นี้เป็นพีคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างเฟสเป็นแบบโมโนคลินิก ดังแสดงในภาพ 113 จากอินฟราเรดสเปกตรากของสารตัวอย่าง $\text{Zr:Y}_7\text{:Sm}_{0.25}$ และ $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ทำให้สามารถกล่าวได้ว่าการเตรียมสารตัวอย่างโดยใช้วิธีโซลโวลเทอรัมอล จะได้สารตัวอย่างที่มีเฟสโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก และยังคงมีกรดออกซาลิกซึ่งเป็นสารคีเลตตั้งปะปนอยู่ในโครงสร้างสารของสารตัวอย่าง

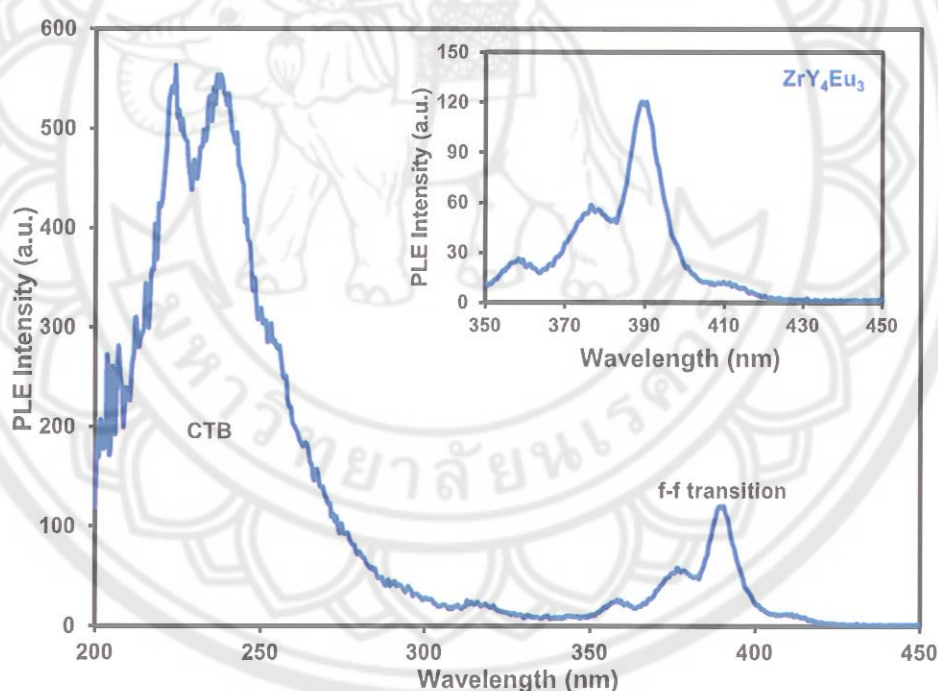


ภาพ 113 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลึก $\text{Zr:Y}_4\text{:Eu}_3$ ที่อุณหภูมิ 200°C โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติง

ทำการวิเคราะห์ค่าการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่าง โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร ซึ่งแสดงในภาพ 114 พบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3mol% แสดงค่าการคายแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 350 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลักเซอร์โคเนียมออกไซด์ระหว่างการส่งถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่ยูโรเปียม (CTB) โดยการส่งถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้นระดับพลังงาน 2p ของ O^{2-} สู่ระดับ 4f ของ Eu^{3+} สเปกตรัมการคายแสงนี้เน้นให้เห็นว่าการแทนที่ของ Eu^{3+} ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zr^{4+} ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ พีกของการกระตุ้นในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิเล็กทรอนิกส์ของยูโรเปียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน 4f⁶ [2]

สำหรับสเปกตรัมของการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3 mol% ถูกวิเคราะห์ภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 240 นาโนเมตร พบค่าการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร และพบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง

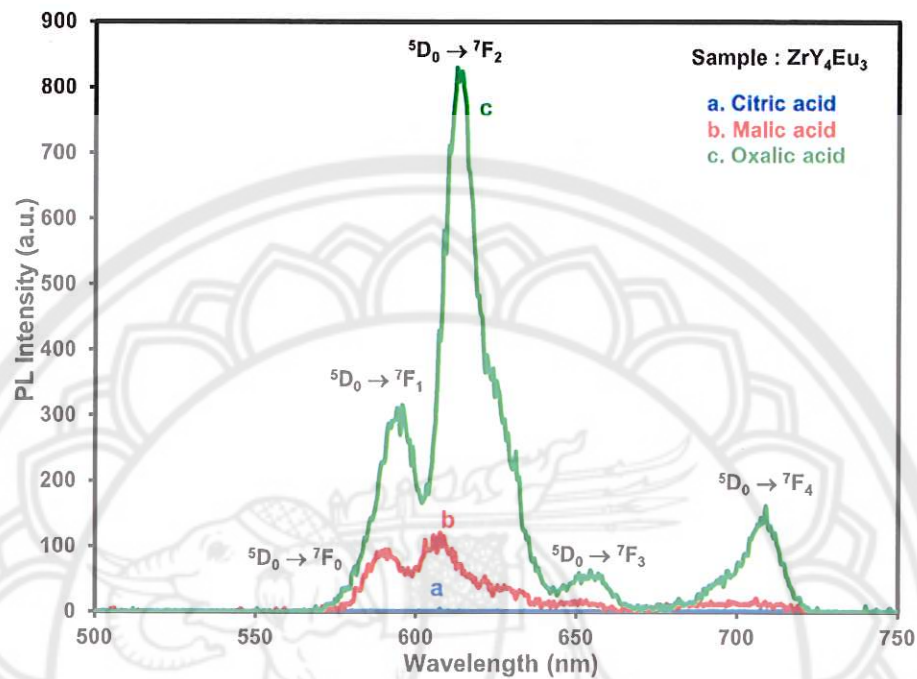
สาร คีเลตติ้ง สารตัวอย่างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอิทเทรียม 4 mol% และยูโรเปียม 3mol% มีค่าความเข้มของการคายแสงที่แตกต่างกัน เมื่อใช้กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็น สารคีเลตติ้งพบว่าสารตัวอย่างแสดงพีกค่าการคายแสง ซึ่งเป็นสเปกตรากการคายแสงของยูโรเปียม ในช่วง $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) [60] ในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 730 นาโนเมตร สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 580 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_0$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 580 ถึง 600 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_1$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 600 ถึง 630 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_2$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 630 ถึง 670 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_3$ และสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 670 ถึง 730 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_4$ แต่ในกรณีนี้ไม่พบการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_0$ และในกรณีที่ใช้กรดซิตริก เป็นสารคีเลตติ้งไม่พบค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง แสดงในภาพ 115



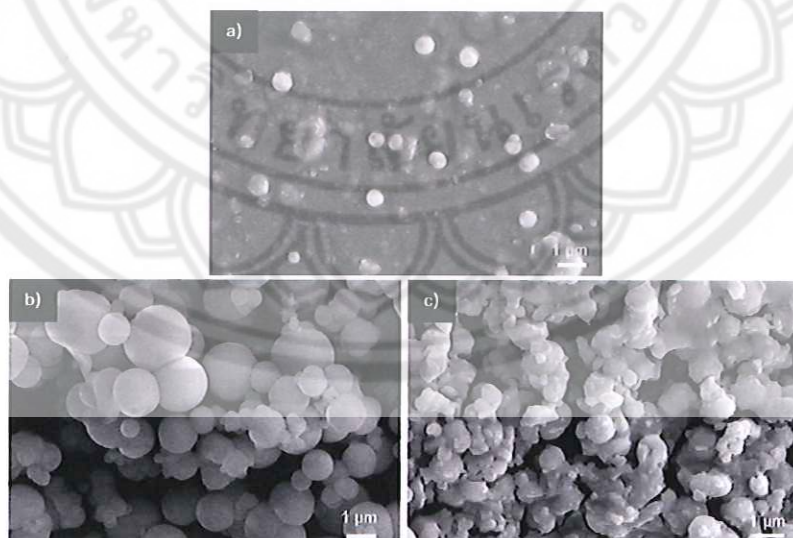
ภาพ 114 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของ $Zr:Y_4:Eu_3$ ที่อุณหภูมิ $200^\circ C$

จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง จากภาพถ่าย SEM พบว่าเมื่อใช้กรดซิตริก และกรดมาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง แสดงขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นทรงกลม แต่การใช้กรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้งส่งผลให้ผลึกของสารตัวอย่างที่ได้จากภาพถ่าย SEM มีลักษณะเกาะกลุ่มกัน และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน

ทั้งนี้การใช้กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดออกซาลิก พบว่าสารตัวอย่างมีกระจายตัวของขนาดอนุภาคแตกต่างกันอยู่ในช่วง 1 ถึง 2 ไมโครเมตร ดังแสดงในภาพ 116



ภาพ 115 สเปกตรากการคายแสงของ $\text{Zr:Y}_4\text{Eu}_3$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) กรดมาลิก และ (c) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิ 200°C



ภาพ 116 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ $\text{Zr:Y}_4\text{Eu}_3$ เมื่อใช้ (a) กรดซิตริก (b) กรดมาลิก และ (c) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตตั้ง ที่อุณหภูมิ 200°C