



สมบัติการเรื่องแสงของแคลเซียมสแตนเนตที่เจือด้วยยูโรเพียม⁺
โดยเตรียมแบบปฏิกริยาของแข็ง

จินต巴拉 ปัสดาสี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

พ.ศ. 2556

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี



**PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF EUROPIUM DOPED
CALCIUM STANNATE PHOSPHORS BY SOLID-STATE
REACTION**

JINTARA PADCHASRI

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**

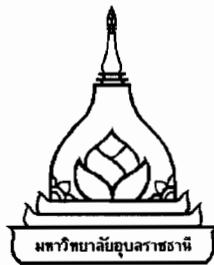
MAJOR IN PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE

UBON RATCHATHANI UNIVERSITY

YEAR 2013

COPYRIGHT OF UBON RATCHATHANI UNIVERSITY



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาพิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

เรื่อง สมบัติการเรืองแสงของแคลเซียมสแตนเนตที่เจือด้วยยูโรเพียม โดยเครื่องแบบปฏิกริยาของแข็ง

ผู้จัด นางสาวจินตหรา ปัสดาสี

คณะกรรมการสอบ

| | |
|---|---------------|
| ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนพูนช วรวงศ์กุล | ประธานกรรมการ |
| ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รุ่งนภา พิพากษ์ธิดิกุล | กรรมการ |
| ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อనุสรณ์ นิยมพันธ์ | กรรมการ |
| ดร. สุทธินาถ หนูทองแก้ว | กรรมการ |

อาจารย์ที่ปรึกษา

| | |
|---|----------------------|
| | อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก |
| (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รุ่งนภา พิพากษ์ธิดิกุล) | อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม |

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุสรณ์ นิยมพันธ์)

(รองศาสตราจารย์ ดร. อุทิศ อินทร์ประสิทธิ์) (ดร. จุฑามาศ หงษ์ทอง)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

รักษาราชการแทนรองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ปีการศึกษา 2556

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยได้รับขอรับของรางวัล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รุ่งนภา ทิพกรธิติกุล อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย ทั้งทางด้านแนวคิดในการทำวิจัยและจริยธรรมในการเป็นนักวิจัยที่ดีและมีคุณภาพ จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอรับของรางวัล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุสรณ์ นิยมพันธ์ หัวหน้า Advanced Ceramics Laboratory ที่เคยให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ในการทำงานวิจัยในครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอรับของรางวัล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนพูนุช วงศ์ผลากุล และ ดร.สุทธินาถ หนูทองแก้ว ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ กรุณาตรวจสอบและให้คำแนะนำเป็นอย่างดีตลอดจนทำให้วิทยานิพนธ์เด่นนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอรับของรางวัลโครงการพัฒนาがらังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์ แห่งประเทศไทย) เป็นอย่างสูงที่ให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้ ขอรับของรางวัล มหาวิทยาลัย อุบลราชธานี ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยครั้งนี้มาโดยตลอด ขอรับของรางวัล คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ และอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัยในครั้งนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอรับของรางวัลครองครัวของผู้วิจัย ตลอดจนญาติพี่น้องทุกคน ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจ ให้การงานวิจัยฉบับนี้มีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้วิจัยต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่าวิจัยฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจในงานด้านนี้ ต่อไป

ฉันตร์ นิตา
(นางสาวจันตทราบ ปัจชาตี)

ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

ชื่อเรื่อง : สมบัติการเรืองแสงของแคลเซียมสเตนเนตที่เจือด้วยยูโรเพียม โดยเตรียมแบบปฏิกิริยาของแข็ง

โดย : จินตหรา ปีดชาติ

ชื่อปริญญา : วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา : พลศึกษา

ประธานกรรมการที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รั่งนภา ทิพารุจิติกุล

ศัพท์สำคัญ : วิชีปภิกขิรยาในสถานะของเจ้า แคลไซน์ พฤติกรรมการเรืองแสง

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 เพื่อประยุกต์ใช้ในหน้าจอแสดงผลด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ซึ่งเป็นวิธีที่มีข้อดีอยู่ 3 ข้อหลักคือ 1) มีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน สะดวก ค่าใช้จ่ายน้อย 2) มีความเกี่ยวข้องกับสารละลายน้อย และ 3) สามารถเตรียมสารในปริมาณมากได้ จึงได้มุ่งเน้นวิธีการเตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 และศึกษาสมบัติทางแสงที่เกี่ยวข้อง โดยงานวิจัยนี้สามารถแบ่งเป็น 2 ส่วนค้างนี้

ส่วนแรก ทำการสังเคราะห์ผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 โดยเริ่มจากนำ CaCO_3 และ SnO มาผสมให้เข้ากัน นำผงผสมที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA พบว่าเกิดปฏิกัดการดูดกลืนพลังงานที่อุณหภูมิประมาณ 710 ถึง 730 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงทำการเลือกช่วงอุณหภูมิการแคลไชน์จากผล DTA ตั้งแต่ 700 ถึง 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ผงผ่านการแคลไชน์นำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM เพื่อยืนยันเฟสและโครงสร้างอนุภาคที่เตรียมได้ พบว่าเกิดเฟสของ CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก และลักษณะทางจุลภาคของอนุภาคทรงคล้ายเกล็ดที่เรื่องไว้ 1300 องศาเซลเซียส

ส่วนที่สอง ทำการเจือ Eu^{3+} เข้าไปใน CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 แล้วขึ้นรูปเป็นเม็ด ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นวัดความหนาแน่นและการหดตัวของเซรามิก พบว่าเงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} ที่ 4 มอลเปอร์เซ็นต์ มีค่าความหนาแน่นและการหดตัวสูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ แล้วนำเซรามิกตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกด้วยเทคนิค SEM พบว่า เกรนมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีรูปร่างไม่แน่นอนปะปนกัน โดยรูปร่างของเกรนกลมมากขึ้น เมื่อเจือนากขึ้น โดยขนาดของเกรนเคลื่อนที่ของเซรามิกอยู่ในช่วง 1.5 ถึง 2.5 ไมโครเมตร เมื่อศึกษาการ

เกิดเพสค์วายเทคนิค XRD พบว่าทุกเงื่อนไขการเจือเกิดรูปแบบที่เหมือนกันของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 โดยมีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก พฤติกรรมการเรืองแสงของ Eu^{3+} ที่เจือในเซรามิกตรวจสอบโดยการกระตุนและเรืองแสงที่อุณหภูมิห้อง เกิดการเรืองแสงในช่วง 550 ถึง 750 นาโนเมตร ภายใต้การกระตุนที่ 273 และ 394 นาโนเมตร ปริมาณการเจือที่แตกต่างกันส่งผลให้ความเข้มของการเรืองแสงสีแดงต่างกัน

ABSTRACT

TITLE : PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF EUROPIUM DOPED
CALCIUM STANNATE PHOSPHORS BY SOLID-STATE REACTION
BY : JINTARA PADCHASRI
DEGREE : MASTER OF SCIENCE
MAJOR : PHYSICS
CHAIR : ASST. PROF. RUNGNAPA TIPAKONTITIKUL, Ph.D.

KEYWORDS : SOLID-STATE REACTION / CALCINED / LUMINESCENCE
PROPERTIES

In this research, CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 were synthesized by solid-state method. The solid-state technique is well-known to have 3 main advantages, 1) ease of processing and economized, 2) involve less solvent and reduce contamination and 3) give high yields of products. The synthesized materials were used for plasma display panels (PDPs) applications. The synthesized CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 expected to exhibit better luminescence properties comparing materials synthesized by other methods. This work can be divided mainly into two parts.

In the first part of work, the powder CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 were synthesized by solid-state technique. The starting materials, CaCO_3 and SnO were thoroughly mixed. The mixture powder thermal properties are investigated by DTA technique. The results of DTA show endothermic peak at about 710-730°C. The selected temperature for calcinations in range of 700-1300°C for 6 h to obtain crystalline powders of CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 . The CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 powders were then characterized by XRD and SEM to confirm phases and microstructures. It was found that the major phases were the CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 orthorhombic structure and microstructure of particles have a flake for 1300°C.

In the second part, the Eu^{3+} ions were added by 0-8 mol% on CaSnO_3 and Ca_2SnO_4 . Disc shape ceramics pellets were formed. The green pellets were then sintered at temperature of 1350-1400°C for 6 h in electric furnace. Bulk density and shrinkage of ceramics at 4 mol% Eu^{3+} are higher than that of the other samples. The microstructures of ceramics were studied by the SEM

technique. The results revealed that grains shape can be observed as the mixing of circular and polygon shapes. It was also found that the high concentration of Eu³⁺ on CaSnO₃ and Ca₂SnO₄ ceramic resulted in higher proportion circular grain shape. Moreover, the grain size was around 1.5-2.5 μm. Phase formations of ceramics were characterized by XRD technique. It was found that all samples contain a single phase of CaSnO₃ and Ca₂SnO₄ with orthorhombic structure. The luminescent properties of Eu³⁺ in ceramics were investigated by the excitation and emission spectra at room temperature. The emission spectra of samples in wavelength range of 550-750 nm under 273 and 394 nm excitation. The different doping concentration leads to the same profile of red emission but different in relation intensity.

สารบัญ

| | |
|---------------------------|------|
| | หน้า |
| กิตติกรรมประกาศ | ก |
| บทคัดย่อภาษาไทย | ข |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ง |
| สารบัญ | ฉ |
| สารบัญตาราง | ฉ |
| สารบัญภาพ | ญ |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ | ฒ |
| บทที่ | |

1 บทนำ

| | |
|----------------------------------|---|
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัจุหานา | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย | 2 |
| 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| 1.4 ขอบเขตการวิจัย | 3 |

2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

| | |
|--|----|
| 2.1 การเรืองแสงของชาตุหายาก | 4 |
| 2.2 ยูโรเพียม | 5 |
| 2.3 การเรืองแสง | 10 |
| 2.4 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีปฏิกริยาสถานะของแมง | 21 |
| 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 25 |

3 วิธีดำเนินการวิจัย

| | |
|--|----|
| 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง | 29 |
| 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย | 29 |
| 3.3 การเตรียมผงแคลเซียมสแตนเนตที่เจือด้วยยูโรเพียม | 31 |
| 3.4 การเตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+} | 31 |
| 3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ | 34 |
| 3.6 การตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง | 35 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลของตัวอย่าง | |
| 4.1 การเตรียมผง CaSnO_3 | 38 |
| 4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อน | 38 |
| 4.1.2 ผลการตรวจสอบการก่อเกิดไฟฟ์ของผงตัวอย่าง | 39 |
| 4.1.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง | 41 |
| 4.2 การเตรียมผง Ca_2SnO_4 | 43 |
| 4.2.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อน | 43 |
| 4.2.2 ผลการตรวจสอบการก่อเกิดไฟฟ์ของผงตัวอย่าง | 44 |
| 4.2.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง | 46 |
| 5 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลเซรามิก | |
| 5.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก | 49 |
| 5.1.1 ผลการตรวจสอบร้อยละการหดตัว | 49 |
| 5.1.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่น | 50 |
| 5.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM | 51 |
| 5.2.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก CaSnO_3 | 51 |
| 5.2.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก Ca_2SnO_4 | 55 |
| 5.3 ผลการตรวจสอบการเกิดไฟฟ์ของเซรามิกด้วยเทคนิค XRD | 59 |
| 5.3.1 ผลการตรวจสอบการเกิดไฟฟ์ของเซรามิก CaSnO_3 | 59 |
| 5.3.2 ผลการตรวจสอบการเกิดไฟฟ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 | 61 |
| 5.4 ผลการตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 | 66 |
| 5.4.1 ผลการตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3 | 66 |
| 5.4.2 ผลการตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก Ca_2SnO_4 | 74 |

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

| | |
|--|------------|
| 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ | |
| 6.1 สรุปผลการทดลอง | 82 |
| 6.2 ข้อเสนอแนะ | 83 |
| เอกสารอ้างอิง | 84 |
| ภาคผนวก | |
| ก ข้อมูลลักษณะทางกายภาพของเซรามิก | 91 |
| ข ฐานข้อมูล โครงสร้างผลึก (JCPDS file) | 96 |
| ค ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ | 106 |
| ประวัติผู้วิจัย | 115 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 1 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของไตรวาเลนต์สำหรับธาตุหายากในสถานะพื้น | 7 |
| 2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ Eu | 8 |
| 3 การเรืองแสงชนิดต่างๆ | 12 |
| 4 ร้อยละโดยปริมาณของ พง CaSnO ₃ ที่ผ่านการเผาเคลือบซึ่งที่อุณหภูมิต่างกัน | 41 |
| 5 ร้อยละโดยปริมาณของ พง Ca ₂ SnO ₄ ที่ผ่านการเผาเคลือบซึ่งที่อุณหภูมิต่างกัน | 46 |
| 6 ขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก CaSnO ₃ | 61 |
| 7 ขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ | 64 |
| 8 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ ที่สัดส่วนการเจือแทกต่างกัน | 64 |
| 9 ข้อมูลความเข้มของการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO ₃ | 72 |
| 10 ข้อมูลความเข้มของการเรืองแสงของเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ | 80 |
| 11 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าการหดตัวสำหรับเซรามิก CaSnO ₃ | 92 |
| 12 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าการหดตัวสำหรับเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ | 92 |
| 13 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก CaSnO ₃ เมื่อชั่งในอากาศขณะแห้ง | 93 |
| 14 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก CaSnO ₃ เมื่อชั่งในอากาศขณะเปียก | 93 |
| 15 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก CaSnO ₃ เมื่อชั่งในน้ำ | 94 |
| 16 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ เมื่อชั่งในน้ำขณะเปียก | 94 |
| 17 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ เมื่อชั่งในอากาศขณะเปียก | 95 |
| 18 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก Ca ₂ SnO ₄ เมื่อชั่งในน้ำ | 95 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 21 スペクトรัม TG-DTA ของผงสมาระห่วง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 1:1 | 39 |
| 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงสมาระห่วง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 1:1 เมื่อผ่านการแคลไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ $\bigcirc = \text{CaCO}_3$, $\bullet = \text{SnO}$ $\odot = \text{CaO}$, $\otimes = \text{SnO}_2$, $\blacksquare = \text{Ca}_2\text{SnO}_4$ และ $\ast = \text{CaSnO}_3$ | 40 |
| 23 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ CaSnO_3 เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 (f) 1200 และ (g) 1300 องศาเซลเซียส | 41 |
| 24 スペクトรัม TG-DTA ของผงสมาระห่วง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 2:1 | 43 |
| 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงสมาระห่วง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 2:1 เมื่อผ่านการแคลไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ $\bigcirc = \text{CaCO}_3$, $\bullet = \text{SnO}$ $\odot = \text{CaO}$, $\otimes = \text{SnO}_2$, $\blacksquare = \text{Ca}_2\text{SnO}_4$ และ $\ast = \text{CaSnO}_3$ | 45 |
| 26 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ Ca_2SnO_4 เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 (f) 1200 และ (g) 1300 องศาเซลเซียส | 46 |
| 27 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Eu_2O_3 กับร้อยละการลดตัวของ เซรามิก (a) CaSnO_3 และ (b) Ca_2SnO_4 ตามลำดับ | 50 |
| 28 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ในปริมาณแตกต่างกัน กับความหนาแน่นของเซรามิก เมื่อ (a) CaSnO_3 และ (b) Ca_2SnO_4 ตามลำดับ | 51 |
| 29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก CaSnO_3 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 ไมล์เปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอเร็ตที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส | 51 |
| 30 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก CaSnO_3 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 ไมล์เปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอเร็ตที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส | 53 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 31 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส | 55 |
| 32 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส | 56 |
| 33 ค่ากรนเดลลี่ของเซรามิกเมื่อ (a) CaSnO_3 และ (b) Ca_2SnO_4 เมื่อผ่านการเจือ 0 ถึง 8 โมลเปอร์เซ็นต์ | 58 |
| 34 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส | 60 |
| 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส | 60 |
| 36 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส | 62 |
| 37 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่มุน 30.5 ถึง 34.5 องศา และผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส | 62 |
| 38 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส | 63 |
| 39 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่มุน 30.5 ถึง 34.5 องศา และผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส | 63 |
| 40 แดคทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อเจือ Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ | 65 |
| 41 สเปกตรัมกระดับเมื่อให้การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่ 1350 และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 67 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 42 การเรืองแสงเมื่อผ่านการกรองที่ 305 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 67 |
| 43 สเปกตรัมการเรืองแสงของเซรามิก เมื่อผ่านการกรองที่ (a) 273 และ (b) 394 นาโนเมตร โดยค้านข่ายคือเซรามิกที่ผ่านการซินเทอร์ที่ 1350 และค้านข่ายคือ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 68 |
| 44 การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเพอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1350 องศาเซลเซียส | 69 |
| 45 การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเพอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1400 องศาเซลเซียส | 70 |
| 46 ความสัมพันธ์ของปริมาณการเจือต่อกวามเข้มแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร เมื่อ (a) เป็นเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 71 |
| 47 ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงและอัตราส่วน R/O ต่อปริมาณการเจือ เมื่อกรองที่ (a) 273 และ (b) 394 นาโนเมตร ผ่านการซินเทอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส และ (c) 273 และ (d) 394 นาโนเมตร ผ่านการซินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 71 |
| 48 สเปกตรัมกรองที่ 614 นาโนเมตร เมื่อให้การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการซินเผาชินเทอร์ที่ 1350 และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 75 |
| 49 สเปกตรัมการเรืองแสงเมื่อผ่านการกรองที่ 306 นาโนเมตร เมื่อให้การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 75 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| | ภาพที่ | หน้า |
|----|---|------|
| 50 | สเปกตรัมการเรืองแสงของเซรามิก (a-b) ผ่านการซินเทอร์ที่ 1350 และ (c-d) ผ่านการซินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในแต่ละการกระตุ้น (273 และ 394 นาโนเมตร) | 76 |
| 51 | การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1350 องศาเซลเซียส | 77 |
| 52 | การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1400 องศาเซลเซียส | 78 |
| 53 | ความสัมพันธ์ของปริมาณการเจือต่อความเข้มแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร เมื่อ (a) เป็นเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 79 |
| 54 | ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงและอัตราส่วน R/O ต่อปริมาณการเจือ เมื่อกระตุ้นที่ (a) 273 (b) 394 นาโนเมตร ผ่านการซินเทอร์ที่ 1350 และ (c) 273 (d) 394 นาโนเมตร ผ่านการซินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ | 79 |

คำอธิบายอักษรย่อและสัญลักษณ์

| สัญลักษณ์ | ความหมาย |
|---------------------------|--|
| CaCO_3 | แคลเซียมคาร์บอนেต |
| SnO | ทินออกไซด์ |
| Eu_2O_3 | ยูโรเพียมไดออกไซด์ |
| CaSnO_3 | แคลเซียมสแตนเนตที่มีโครงสร้างแบบ perovskite |
| Ca_2SnO_4 | แคลเซียมสแตนเนตที่มีโครงสร้างแบบ spinel |
| Z | เลขอะตอม |
| f | การจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น f |
| d | การจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น d |
| S | โมเมนตัมสpin |
| J | โมเมนตัมเชิงมุน |
| DTA | Differential Thermal Analysis |
| XRD | X-Ray Diffraction |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| λ | ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์มีค่าเท่ากับ 1.54 อั้งสตروم |
| λ_{exc} | ความยาวคลื่นกระตุ้นการเรืองแสง |
| λ_{em} | ความยาวคลื่นของการเรืองแสง |
| H | วัสดุหลัก |
| A | สารกระตุ้น |
| W_1 | น้ำหนักของชิ้นงานเมื่อชั่งในอากาศ |
| W_2 | น้ำหนักของชิ้นงานซับหมาดๆในอากาศ |
| W_3 | น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำ |
| D_1 | เส้นผ่าศูนย์กลางของชิ้นงานก่อนเผาชิ้นเทอร์ |
| D_2 | เส้นผ่าศูนย์กลางของเซรามิกหลังเผาชิ้นเทอร์ |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัจจุบัน

ปัจจุบันวัสดุเรืองแสง (phosphors materials) ได้รับความสนใจในการพัฒนาของการแสดงผล เช่น PDPs (plasma display panels) FEDs (field emission displays) และ TFEL (thin film electro-luminescent devices) โดยพยากรณ์ค้นหาวัสดุหลัก (host materials) และกระดูกน้ำมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเพื่อใช้งานด้านการเรืองแสง การเรืองแสงแบบเดิมเป็นการเรืองแสงของธาตุหายาก (rare earths) หรืออาจเป็นสารกลุ่มซัลไฟด์ (sulphides) เช่น ZnS CaS และ SrS [1] ซึ่งสารในกลุ่มนี้แสดงสมบัติการเรืองแสงที่ดี แต่สารในกลุ่มนี้เป็นสารที่มีความเสถียรสูงซึ่งเจือสารอื่นได้ยาก นอกจากนี้แล้วสารกลุ่มนี้ยังมีความไวต่อความชื้น ยากต่อการเรืองแสง จึงได้มีนักวิจัยพยายามที่จะค้นหาสารกลุ่มอื่นเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้น ต่อมาก็สามารถเรืองแสงของกลุ่มสารออกไซด์ (oxides) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะเป็นสารที่มีประสิทธิภาพในการเรืองแสงดีขึ้น โดยมีการศึกษาสมบัติ และการประยุกต์ใช้พบว่า สารเหล่านี้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยไนโตรเจน (UV) สามารถเรืองแสงที่อยู่ในช่วงของความยาวคลื่นที่มนุษย์มองเห็นได้ ซึ่งสารในกลุ่มออกไซด์เป็นสารที่มีความเสถียรสูงและทนต่อความร้อน ซึ่งนำมาทำเป็นส่วนหนึ่งของระบบเทคโนโลยีหน้าจอ

สารในกลุ่มออกไซด์ เช่น แอลคาไลน์เอิร์ทสแตนเนต (Alkaline earth stannates) ได้รับความสนใจศึกษาวิจัยกันอย่างกว้างขวาง นักวิจัยบางกลุ่มใช้สารในกลุ่มนี้เป็นวัสดุที่นำไปทำตัวเก็บประจุ (capacitors) แบตเตอรี่ (batteries) [2] หรือใช้เป็นวัสดุหลักสำหรับการเจือสารอื่นเพียงเล็กน้อยเพื่อนำไปทำวัสดุเรืองแสง โดยวัสดุเรืองแสงเป็นวัสดุที่แสดงปรากฏการณ์ของฟอฟอร์เรสเซนซ์ (phosphorescence) กล่าวคือ การเรืองแสงของวัสดุนี้เกิดขึ้นหลังจากสิ้นสุดการกระตุ้นด้วยอนุภาคพลังงาน เช่น อิเล็กตรอน (electron) หรือ ultraviolet photon เป็นต้น การเรืองแสงของวัสดุเรืองแสงขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกของวัสดุหลักเป็นหลัก [3] ซึ่งสารที่กล่าวข้างต้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติทางแสงได้โดยการเจือ (doped) ไอออนของธาตุที่หายาก (rare earth ions) ทำให้เปล่งแสงเป็นสีต่างๆ ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุหายากที่เจือเข้าไป เช่น ยูโรเพียม (Eu) ให้แสงสีแดง ชาเมเรียม (Sm) ให้แสงสีส้ม ดิสโพลเชียม (Dy) ให้แสงสีเหลือง ทูลิลิม (Tm) ให้แสงสีฟ้าและเออร์เบียม (Er) ให้แสงสีเขียว เป็นต้น [3] ซึ่งสมบัตินี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในหลากหลายการแสดงผล ได้เป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติทางแสงนี้มาจากความบริสุทธิ์และโครงสร้างของ

สารแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและสัมฐานวิทยาของสารอีกด้วย ซึ่งลักษณะสัมฐานวิทยา และขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกันนี้ถูกควบคุม โดยเทคนิคและกระบวนการสังเคราะห์ เช่น ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น สารเจือ และเงื่อนไขการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลดของแก๊ส และอุณหภูมิในการอบสาร (anneal) ตลอดจนสภาพแวดล้อมที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นต้น ซึ่งการที่สารมีลักษณะสัมฐานที่แตกต่างกันนี้จะแสดงความเข้มของการเรืองแสงที่แตกต่างกันไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร จะแสดงสมบัติทางแสงที่ดีกว่าเมื่อเทียบจากสารชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากสารที่มีอนุภาคในระดับนาโนเมตรนั้น มักจะนำไปสู่ปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกขังไว้ (quantum confinement effect) ต่างผลต่อการขับเคลื่อนทางスペกตรัม (spectrum shift) ซึ่งนำไปสู่สมบัติทางแสงใหม่ๆขึ้น ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายประเภท เช่น PDPs จากสมบัติทางแสงที่กล่าวมาจะเห็นว่ามีสมบัติหลากหลายขึ้นอยู่กับสมบัติของสารที่เตรียมได้ ซึ่งมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก

ในบทความ Alkaline earth stannates หลายฉบับได้ศึกษาสมบัติการเรืองแสงพบว่าสารพวกร SnO_4^{4-} เป็นสารที่เฉื่อยต่อการเรืองแสง (optically-inert) และเมื่อนำมาศึกษาควบคู่กับ CaO สามารถเป็นได้ทั้ง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 โดยทั้งสองแบบมีโครงสร้างแบบออร์โทรมบิก (orthorhombic) แบบ $P212121$ และ $Pbam$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงพฤติกรรมการเรืองแสงได้ดังนี้ งานวิจัยนี้เล็งเห็นความสำคัญในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สาร CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+} โดยได้ทำการสังเคราะห์ด้วยสารประกอบด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reactions) ทั้งนี้เพื่อลดต้นทุน ลดพลังงานและเวลาในการสังเคราะห์ รวมไปถึงเกี่ยวข้องกับสารเคมีน้อย และเพื่อให้ง่ายต่อการเตรียมสาร โดยทำการศึกษาสภาพที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ขนาดและสัมฐานของอนุภาคของสารที่เตรียมได้ เพื่อให้ได้สาร CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่มีความบริสุทธิ์และมีคุณภาพสูง โดยสภาพที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลใจน์ (calcined) ที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ โครงสร้าง ขนาดและรูปร่างอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ รวมไปถึงการสังเคราะห์เซรามิกโดยการเจือ Eu^{3+} แล้วทำการขึ้นรูป เพื่อศึกษาโครงสร้าง ขนาดและรูปร่างอนุภาคของเซรามิก นอกจากนี้ยังศึกษาประสิทธิภาพการเรืองแสงของวัสดุเรืองแสงเมื่อใช้รังสี UV เป็นตัวกระตุ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เตรียมผงของ CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ที่มีความบริสุทธิ์และมีคุณภาพสูง

1.2.2 เตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+} ในปริมาณต่างๆ

1.2.3 ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพในเชิงความหนาแน่น ความhardตัวเชิงเส้น สมบัติทางความร้อน และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติการเรืองแสงของเซรามิกเพื่อหาแนวโน้ม และข้อเด่นของตัวอย่างทั้ง 2 แบบที่เตรียมได้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 เตรียมผงของ CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 โดยเลือกองค์ประกอบที่เหมาะสมจากอุณหภูมิในการแคลดไชน์ เพื่อหาค่าความบริสุทธิ์มากที่สุด (คิดเป็นร้อยละ โดยน้ำหนัก)

1.3.2 เตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณ 0-8 โมล เปอร์เซ็นต์ แล้วทำการซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแคลดไชน์

1.3.3 ทดสอบสมบัติทางความร้อนของผงที่เตรียมด้วยเทคนิค DTA เพื่ohaอุณหภูมิที่เหมาะสมกับการก่อตัวของผลึก جانวนทำการแคลดไชน์ผง (เลือกจากผลทาง DTA) แล้วเจือด้วย Eu_2O_3 พร้อมด้วยอัดเม็ดขึ้นรูป ซินเทอร์ที่อุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้น

1.3.4 ทดสอบลักษณะเฉพาะของทั้งผงและเซรามิกโดยขนาด ตรวจสอบเพื่องค์ประกอบและโครงสร้างของผลึกที่ได้ด้วยเทคนิค XRD วัดความหนาแน่นด้วยหลักการอาร์คิมิด หาค่าการหดตัว ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM และสมบัติการเรืองแสงด้วยเทคนิค FL

1.4 ขอบเขตการศึกษาค้นคว้า

1.4.1 ได้ผงของสารที่มีความบริสุทธิ์ เพื่อใช้ในการเป็นวัสดุหลักสำหรับเจือสาร

1.4.2 ได้เซรามิกที่มีวัสดุหลักที่มีราคาถูก

1.4.3 ได้เซรามิกที่เกิดการเรืองแสง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านหน้าจอแสดงผล

1.4.4 เกิดองค์ความรู้ใหม่สำหรับการเตรียมเซรามิกในระบบ CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 รวมไปถึงการวิเคราะห์ผลทางสมบัติต่างๆ ของเซรามิก

1.4.5 มีผลงานตีพิมพ์ทั้งในระดับประเทศและนานาชาติ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเรืองแสงของธาตุหายาก (Rare-earth ions as luminescent centers)

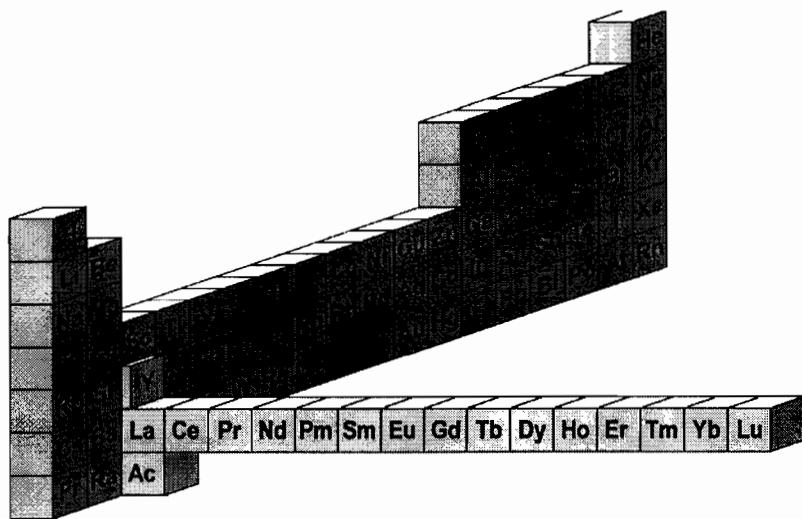
ธาตุหายากถูกนำไปใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อประโภชน์ด้านแสง (Luminescent centers) หรือสำหรับเป็นตัวกระตุ้น (activators) ในวัสดุหลัก เพื่อการพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเรืองแสง เมื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน ใช้ธาตุหายากเจือในวัสดุหลักเพียงเล็กน้อย เนื่องจากธาตุหายากที่เจือในวัสดุหลักเกิดปรากฏการณ์ทางความตั้งที่ถูกกักขังไว้และมีความเสถียรภาพที่ดี

โดยทั่วไปธาตุหายากมีทั้งหมด 17 ตัว โดย 15 ตัวนี้เป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มแLENทานิด (lanthanides) ตั้งแต่ La (เลขอะตอมเท่ากับ 57) ถึง Lu (เลขอะตอมเท่ากับ 71) ซึ่งชื่อของแLENทานิด ได้รับมาจากการคำว่า แLENทาโน (lanthano) ในภาษากรีก หมายความว่าการซ่อนอยู่หรือการซับซ้อน (hidden) และอีก 2 ตัวนี้อยู่ในกลุ่มแอคทินิด (actinides) คือ Ac (เลขอะตอมเท่ากับ 81) และ Y (เลขอะตอมเท่ากับ 39) แสดงดังภาพที่ 1 มีการจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configuration) ที่สภาวะพื้น (ground states) ดังตารางที่ 1 ซึ่งแสดงสารในกลุ่มแLENทานิด จาก Ce^{3+} ถึง Lu^{3+} ที่มีอิเล็กตรอน จัดเรียงในชั้น 4f ตั้งแต่ 1 ตัวถึง 14 ตัว โดยอิเล็กตรอนถูกเพิ่มเข้าไปในสารตั้งแต่ Ce^{3+} ถึง Yb^{3+} กล่ายเป็นสารที่ไม่สมบูรณ์ (incompletely) เมื่อเติมลงใน 4f ออบิทัล เนื่องจากมีค่า $S \neq 0$ อิเล็กตรอนเหล่านี้จะเป็นตัวการสำคัญในการผลิตแสงที่อยู่ในช่วงของความองเห็น (visible light) ซึ่ง เป็นลักษณะเฉพาะของการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านี้เมื่อเจือในวัสดุหลัก (host lattice) อย่างไรก็ตาม บางไออกอน เช่น Sc^{3+} Y^{3+} La^{3+} และ Lu^{3+} จะมี $S = 0$ อิเล็กตรอนในชั้น 4f ซึ่ง ไม่มีระดับพลังงานว่างที่สามารถทำให้เกิดการเรืองแสงได้ เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นไป ตามกฎการจัดเรียงครบทั่ว

ธาตุหายากมีลักษณะเป็นสีขาวยกเว้นในสาร Nd_2O_3 จะมีสีม่วงแดงๆ ถึงแม้ว่าจะมีระดับ พลังงานที่อยู่ในช่วงตามองเห็นได้ อีกสารจำพวกหนึ่ง เช่น Pr_2O_3 และ Tb_2O_3 จะมีสีเข้ม (dark colored) เนื่องจากเกิดสถานะไตรวาเลนต์และเตตราวาเลนต์ (Tri and Tetravalent) พร้อมๆ กันจึงทำ ให้เกิดเป็นสีเข้ม [3] ซึ่งธาตุหายากจะมีไออกอนอยู่ 2 ชนิด โดย 2 ชนิดนี้จะมีลักษณะแตกต่างกัน รวม ไปถึงมีสมบัติทางแสงต่างกันด้วย โดย 2 ชนิดที่พูดถึงคือ ชนิดแรกอิเล็กตรอนทราบซิชั่นสถานะ 4f ไปยัง 5d รวมไปถึงการถ่ายโอนประจุ และชนิดหลังอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้เคียงกันจะถูกถ่ายโอน ภายในชั้น 4f ออบิทัล ทั้ง 2 กระบวนการมีโอกาสเกิดขึ้นได้ตามกฎการคัดเลือก (selection rule) และ

อาจเกิดการคูคอกลีนแสดงตามลำดับ ทั้ง 2 กระบวนการขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมมากกว่าระดับพลังงาน ในชั้น 4f แต่ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนระดับพลังงานเหล่านี้จำเป็นต้องอาศัยโครงสร้างพลังงาน ของธาตุหลายก่อที่อยู่ในวัสดุหลักด้วย

เมื่อพิจารณาการข้ายกระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจาก 4f ไปยัง 5d ส่วนใหญ่พบในธาตุ Ce^{3+} Pr^{3+} Tb^{3+} และการถ่ายโอนประจุพบใน Eu^{3+} และ Yb^{3+} ซึ่งมีพลังงานน้อยกว่า $40 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ อย่างไรก็ตาม การข้ายกระดับพลังงานในชั้น 4f เกิดการเรืองแสงแบบ f-f ในกรณีที่ระดับพลังงานต่ำกว่า 4f การเรืองแสงที่พบจะเป็นการทรานซิชันของ 5d-4f พบรูปในสารจำพวก Ce^{3+} Pr^{3+} และ Eu^{2+} ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกสารเติม Eu ($Z=63$) ซึ่งเป็นธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์มาใช้ในงานวิจัย ซึ่งเรา จะทราบถึงความเป็นมาของ Eu ในหัวข้อต่อไป

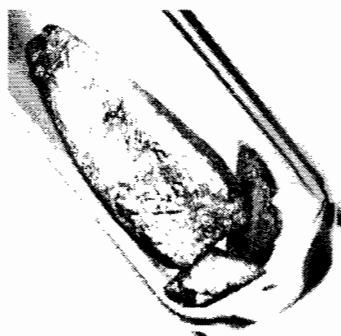


ภาพที่ 1 ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ [4]

2.2 ยูโรเพียม (Eu)

ยูโรเพียม พบรูปในชั้นเปลือกโลกมากถึง 1 ในล้านส่วน เป็นโลหะที่มีสีขาว โดยทั่วไปเกิดจากการลดลงของ metallthermic ของออกไซด์ โลหะยูโรเพียมบริสุทธิ์แสดงดังภาพที่ 2 ในปี 1901 นักเคมีและธรณีวิทยาชาวฝรั่งเศส ชื่อ E-A Demarcay ค้นพบองค์ประกอบของยูโรเพียม ซึ่งได้ตั้งชื่อว่า “ยูโรเพียม” เนื่องจากค้นพบครั้งแรกที่ทวีปยุโรป ต่อมาในปี 1964 พบรูปว่าการเจือ Eu^{3+} ในวัสดุหลัก YVO_4 เป็นวัสดุเรืองแสงที่สามารถเรืองแสงต่อเนื่องได้ ถูกนำไปพัฒนาและประสบผลสำเร็จในการผลิตแสงสีแดงครั้งแรกเพื่อประยุกต์ในหน้าจอโทรทัศน์ [5] ซึ่ง Eu มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี เกิดออกซิไดซ์อย่างรวดเร็วในอากาศ และมักทำปฏิกิริยากับน้ำเหมือนแคลเซียม เป็นธาตุใน

กลุ่มแลนทайнด์ที่นิยมนิยมนำมาใช้เป็นตัวกระตุ้นเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเรืองแสง เป็นสารเจือในวัสดุเพื่อศึกษาสมบัติทางแสง ตารางที่ 2 เป็นตารางสรุปสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของ Eu



ภาพที่ 2 ลักษณะทั่วไปของโลหะยูโรเพียม [6]

ยูโรเพียมจัดอยู่ในกลุ่มแลนทайнด์ มีความโดดเด่นคือ มีอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงาน $4f$ (electron shell) มีลักษณะของスペกตรัมไม่ซ้ำกัน ซึ่งスペกตรัมของแสงสังเกตจากไออกอนในของแข็งที่มีความต่อเนื่องและกว้าง สารอนินทรีย์ส่วนใหญ่มีอันตรรศิริยะระหว่างไออกอนเนื่องจากผลของการขยายออกและซ้อนทับของเส้นスペกตรัมในโครงสร้าง ความเป็นไปได้ของスペกตรัม $4f \rightarrow 4f$ ของกลุ่มแลนทайнด์ เนื่องจากระดับอิเล็กตรอน $4f$ อิเล็กตรอน ($4f$ electron orbital) ภายในระดับชั้นพลังงานของ $5s$ และ $5p$ โดยรอบๆ $4f$ ประกอบด้วยโครงสร้างขนาดใหญ่ของระดับชั้นพลังงาน f อย่างไรก็ตาม อาจเกิดอันตรรศิริยากับบริเวณผลึก เพราะขึ้นอยู่กับความสมมาตรของผลึก สถานะอิเล็กตรอนพลังงานสูงสามารถรวมกับอิเล็กตรอนในสถานะ $4f$ ได้ การรวมสถานะทำให้เกิดการเปลี่ยนขั้วทางไฟฟ้า เกิดขึ้นทุกๆ ช่วงการเปลี่ยนแปลงเป็นไปตามกฎข้อห้ามทางขั้วไฟฟ้า (laporte selection rule) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในสารมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการสั่นของผลึกแล็คทิช (crystal lattice vibration) และส่งผลให้スペกตรัมที่ปรากฏสถานะของอิเล็กตรอนอิสระ (free-ion) เป็นข้อยกเว้นเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานที่สูงกว่าสถานะ $4f$ กล่าวคือ การ转化ชิ้นของ $4f^0 \rightarrow 4f^{n-1}5d$ หรือเป็นการถ่ายโอนประจุ (charge-transfer transition) ซึ่งมี parity allowed แตกต่างจาก $4f$ อิเล็กตรอน โดยที่ $5s$ และ $5p$ เกิดการเหลื่อมล้ำ $5d$ ดังนั้นการ转化ชิ้น $4f-5d$ จึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อโครงสร้างในวงกว้าง (broad band structure) เมื่ออยู่ในสถานะของแข็ง

ตารางที่ 1 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของไตรวาเลนต์สามาร์บัตุหายาก (trivalent rare-earth) ในสถานะพื้น (ground state)

| Atomic number | ions | element | 4f electrons | S | L | J |
|---------------|------------------|---------|------------------|-----|---|------|
| 58 | Ce ³⁺ | Xe | ↑ | 1/2 | 3 | 5/2 |
| 59 | Pr ³⁺ | Xe | ↑↑ | 1 | 5 | 4 |
| 60 | Nd ³⁺ | Xe | ↑↑↑ | 3/2 | 6 | 9/2 |
| 61 | Pm ³⁺ | Xe | ↑↑↑↑ | 2 | 6 | 4 |
| 62 | Sm ³⁺ | Xe | ↑↑↑↑↑ | 5/2 | 5 | 5/2 |
| 63 | Eu ³⁺ | Xe | ↑↑↑↑↑↑ | 3 | 3 | 0 |
| 64 | Gd ³⁺ | Xe | ↑↑↑↑↑↑↑ | 7/2 | 0 | 7/2 |
| 65 | Tb ³⁺ | Xe | ↑↓↑↑↑↑↑↑↑ | 3 | 3 | 6 |
| 66 | Dy ³⁺ | Xe | ↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑ | 5/2 | 5 | 15/2 |
| 67 | Ho ³⁺ | Xe | ↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑ | 2 | 6 | 8 |
| 68 | Er ³⁺ | Xe | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑ | 3/2 | 6 | 15/2 |
| 69 | Tm ³⁺ | Xe | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑ | 1 | 5 | 6 |
| 70 | Yb ³⁺ | Xe | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↓↑ | 1/2 | 3 | 7/2 |
| 71 | Lu ³⁺ | Xe | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓ | 0 | 0 | 0 |

เมื่อ $S = \sum_{i=1}^n s_i$ $L = \sum_{i=1}^n l_i$ $J = L - S$ (ถ้า $n < 7$) และ $J = L + S$ (ถ้า $n > 7$)

ตารางที่ 2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ Eu [5]

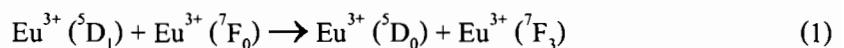
| สัญลักษณ์ | Eu |
|---|---------------------------|
| เลขอะตอม (Z) | 63 |
| ความหนาแน่น (g/cm^3) ณ 24 องศาเซลเซียส | 5.244 |
| มวลอะตอม (amu) | 151.965 |
| ปริมาณอะตอม (cm^3/mol) ณ 24 องศาเซลเซียส | 28.979 |
| จุดหลอมเหลว ($^\circ\text{C}$) | 822 |
| จุดเดือด ($^\circ\text{C}$) | 1597 |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($^\circ\text{C}^{-1}$) | 35×10^{-6} |
| การนำความร้อน $\text{W}/(\text{cm.K})$ | 0.139 |
| การต้านทานไฟฟ้า ($\mu\Omega/\text{cm}$) | 90 |
| อิเล็กโตรเนกติกวิตี้ | 1.152 |
| ไอโซโทป | Eu-151 และ Eu-153 |
| โครงสร้างผลึก | body-centered cubic (bcc) |
| รัศมีไอออน (+3) (\AA) | 0.95 |
| การจัดอิเล็กตรอนในอะตอมที่ $n \geq 4$ | $4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$ |

การคู่ควบสpin-ออร์บิท (spin-orbit coupling) เป็นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสถานะ $4f$ ของ Eu^{3+} ซึ่งการแยกพลังงานเกิดจากผลของการสpinของบิทคัปลิ้ง ที่มีความเป็นไปได้ใน การทราบชิ้นของ f-f มีเลขคู่ลิ้น (wave number) ตั้งแต่จากหลายร้อยไปหลายหมื่น โดยภาพที่ 3 แสดงสถานะไอออนโดยใช้ Russell-Saunders coupling scheme notation มาอธิบาย ในการอธิบาย พฤตกรรมเฉพาะของผลรวมโมเมนตัมเชิงมุม (total angular quantum number; J) เกิดจาก สpinของบิทคัปลิ้งของสารจำพวกแ Lenท์ ในสถานะพลังงานที่ต่ำสุดของ Eu^{3+} มาจากเทอม 7F , คือสถานะพื้น (ground states) แทนด้วย 7F_0 จะไม่เกิดการ degenerate ที่ $J=0$ โดยสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนคงพิคูเรชันได้มาจากเทอม 5D , โดยสถานะกระตุ้น 5D_0 คือเกิด nondegenerate ที่ ประมาณ 17200 cm^{-1} ซึ่งสูงกว่าในการใช้พลังงาน 7F_0 เทอมระหว่างระดับ J แตกต่างกันตรงที่มี ขนาดใหญ่มาก ตัวอย่างสถานะกระตุ้นของ 5D_1 พบรที่ 1725 cm^{-1} ซึ่งใช้พลังงานสูงกว่า 5D_0

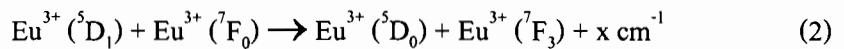
สเปกตรัมการคู่คู่คู่ลิ้นพลังงานของ Eu^{3+} เกิดขึ้นในช่วง 18000 ถึง 34000 cm^{-1} เนื่องจาก parity-forbidden transition ภายในของ $4f^6$ มีพลังงานมากกว่า 34000 cm^{-1} ซึ่งเกิดจาก allowed charge transfer transition จาก $4f^6$ ไป $4f^5 5d$ โดยสเปกตรัมการเรืองแสงของ Eu^{3+} ประกอบด้วย

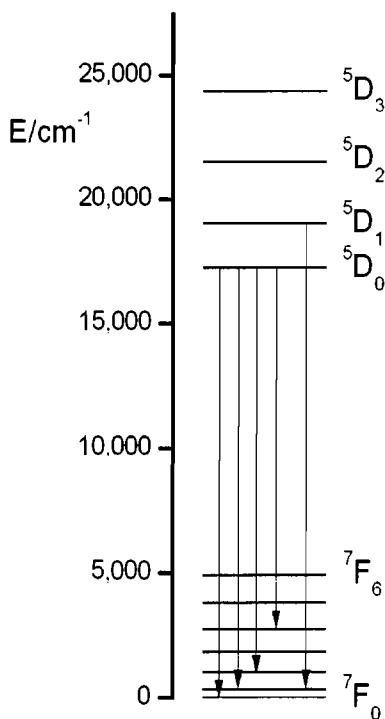
sharp lines ที่เกิดจากการทรานซิชันจากสถานะกระตุ้น 5D_0 ไปยัง 5F_J เมื่อ $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ และ 6 โดยการเรืองแสงจากพลังงานในสถานะกระตุ้นคือที่ 5D_1 และ 5D_2 จะเกิดการเรืองแสงเนื่องจากเกิดครอสรีเลกเซชัน (cross-relaxation)

ครอสรีเลกเซชันเป็นการถ่ายโอนพลังงานของพลังงานในสถานะกระตุ้นเท่านั้น ในกรณีของ Eu^{3+} ครอสรีเลกเซชันสามารถเกิดระหว่าง Eu^{3+} ไออกอนข้างเคียงดังสมการ (1)



กระบวนการที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 3 เป็นระดับพลังงานของ Eu^{3+} เมื่อเกิดครอสรีเลกเซชันเกิดขึ้นโดย 5D_1 เป็นการเรืองแสงของ 1 ไออกอนจากสถานะ 5D_1 ไปยัง 5D_0 ตัวอย่างเช่น ระดับพลังงานของ $^5D_1 - ^5D_0$ มีไออกอนเป็น 1 แน่นอนว่ามีค่าเท่ากับค่าพลังงานที่แตกต่าง $^7F_3 - ^7F_0$ ของ 2 ไออกอน แต่ไม่เป็นแบบนี้เสมอไปเนื่องจากพลังงานที่ต่างกันนั้นมีพลังงานไม่ตรงกัน และพลังงานไม่ตรงกับโฟโนนที่ปล่อยออกมานี้เพื่อชดเชยความแตกต่างกัน ดังนั้น Eu^{3+} จึงเกิดครอสรีเลกเซชันโดยการถ่ายโอนพลังงาน ดังสมการ (2) เมื่อ x เป็นพลังงานการปล่อยโฟโนนมีค่าตั้งแต่ 270 ถึง 950 cm^{-1} ซึ่งอยู่ในย่านแสงที่มองเห็น





ภาพที่ 3 ระดับพลังงานของ Eu^{3+} ใน cross-relaxation [7]

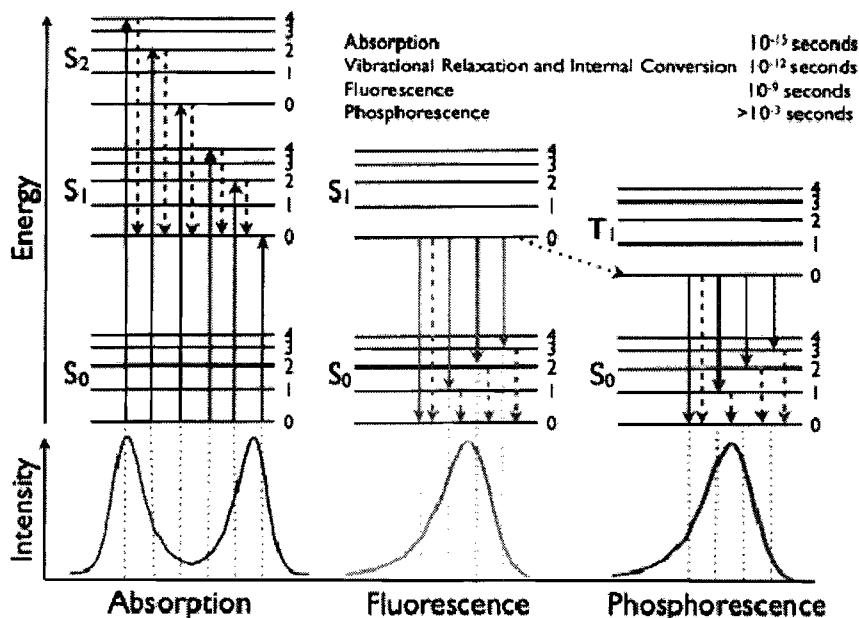
2.3 การเรืองแสง (Luminescence)

การเรืองแสงของธาตุบางชนิดจัดว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นค่อนข้างพิเศษ สามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้นๆ ได้ ผู้ที่พบปรากฏการณ์เรืองแสงนี้เป็นคนแรกคือ นักวิทยาศาสตร์ชาวสเปนชื่อ Nicholas Monardes ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1565 โดยเขาได้สังเกตเห็นว่าสิ่งที่สกัดได้จากไม้ชื่อ “Lignum nephriticum” สามารถเรืองแสงสีน้ำเงินได้ และเมื่อปี 1852 Sir David Brewster ได้บันทึกไว้ว่า คลอโรฟิลล์เรืองแสงสีแดง ได้เช่นเดียวกัน ในปี 1852 Sir G.G.Stokes นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ เป็นผู้อธิบายถึงกระบวนการคุกคักแสงและเรืองแสงที่จะนำไปใช้ในเคมีวิเคราะห์ อันถือได้ว่าเป็นการวางแผนทางความคิดที่สืบทอดกันมาจนถึงปัจจุบัน นอกจากนี้ Stokes ยังเป็นผู้บัญญัติ คำว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ขึ้นมาใช้ เมื่อเขายกเวร์ แร่ฟลูออร์สปาร์ (fluorspar) เรืองแสงสีน้ำเงินขาวได้ สมบัติการเรืองแสงของสารนี้ได้นำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีครั้งแรกเมื่อปี 1864 สำหรับฟอฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) เป็นคำที่ได้ตั้งมาใช้ตั้งแต่ต้นๆ ปี 1500 หลังจากชาวกรีกได้นำเอาแสงมาใช้ในการบอกทิศทาง (light bearing) ความจริงชื่อชาตุฟอฟอเรสต์ที่มีชื่อจากงานของชาวกรีกในปี 1669 เช่นเดียวกัน เพราะฟอฟอเรสสามารถทำให้เกิดแสงสว่างขึ้นในห้องมืดได้

การเรืองแสงเริ่มต้นด้วยการทราบชิ้นของอิเล็กตรอนระหว่าง 2 สถานะ เป็นหนึ่งในพลังงานที่ถูกปล่อยออกจากโฟตอน โดยธรรมชาติของโฟตอน การเรืองแสงจะขึ้นอยู่กับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้าย รวมไปถึงเส้นทางไปยังสถานะกระตุ้น การเรืองแสงเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนเกิดการทราบชิ้นจากสถานะกระตุ้นต่ำสุด (lowest excited state) ของซิงเกล็ตหรือทริเพล็ต (singlet or triplet) ไปยังสถานะพื้น การทราบชิ้นจากสถานะซิงเกล็ตไปยังสถานะพื้นเกิดการทราบชิ้นได้ โดยใช้เวลาในการทราบชิ้นเพียงไม่กี่นาโนวินาที (nanoseconds) ซึ่งถูกเรียกว่าฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ในขณะเดียวกันการเรืองแสงเนื่องจากการทราบชิ้นจากสถานะทริเพล็ตไปยังสถานะพื้นมีขนาดใหญ่มาก ตั้งแต่ระดับไมโครวินาที (micro) ไปถึงหลายวินาที เนื่องจากกระบวนการทราบชิ้นเกิดขึ้นในบริเวณต้องห้าม (spin forbidden transition) ซึ่งเป็นการทราบชิ้นจากสถานะกระตุ้นซิงเกล็ตไปยังสถานะพื้น โดยผ่านสถานะทริเพล็ต ถูกเรียกว่า ฟอสฟอร์สเซนซ์ (phosphorescence) ดังนั้นการเรืองแสงสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ฟลูออเรสเซนซ์ และฟอสฟอร์สเซนซ์ แสดงดังภาพที่ 5

ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) เป็นการทราบชิ้นยินยอม spin หรือ $\Delta S = 0$ เป็นกระบวนการดูดกลืนสารเรืองแสง (luminophore absorbs) ที่มีพลังงานโฟตอนที่เหมาะสมในการเพิ่มอิเล็กตรอนจากออบิทัลให้มีพลังงานที่สูงกว่าออบิทัล原有 โดยอิเล็กตรอนจะกลับไปยังจุดเริ่มต้นที่สถานะพื้นและเรืองแสงออกมายังคลื่นที่แตกต่างระหว่างสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยที่อิเล็กตรอนที่ spin ยังคงไม่เปลี่ยนแปลงตลอดกระบวนการ นั่นหมายความว่า อิเล็กตรอนที่ spin อยู่ได้ทั้งในสถานะพื้นหรือสถานะกระตุ้น ลักษณะเช่นนี้เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในหน่วยนาโนวินาที และขุดการเรืองแสงอย่างรวดเร็วเมื่อไม่มีแหล่งกระตุ้น

ฟอสฟอร์สเซนซ์ (phosphorescence) เป็นการทราบชิ้นต้องห้าม spin $\Delta S = 1$ เป็นการเรืองแสงจากสถานะทริเพล็ตเกิดความล่าช้า (delayed) เนื่องจากเป็นไปตามข้อต้องห้ามที่เกิดขึ้นที่ไม่เลกูลเดียวกัน อาจเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อพลังงานที่สถานะทริเพล็ตเกิดการเปลี่ยนแปลงหรืออิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยโมเลกุลอื่นทำให้เกิด intersystem crossing (IC) โดยทั่วไปกระบวนการเกิด IC ต้องใช้เวลาในการเกิด ซึ่งสอดคล้องกับกฎของ Stokes (stokes rule) ในแสงที่ปล่อยออกมานั้นคือการเคลื่อน (shifted) ไปยังบริเวณที่มีพลังงานต่ำกว่า (red-shifted)



ภาพที่ 4 กระบวนการดูดกลืนและการเรืองแสงในของแข็ง

2.3.1 ชนิดของการเรืองแสงตามลักษณะการกระตุ้น (Types of Luminescence by nature of excitation) โดยทั่วไปการกระตุ้นการเรืองแสงสามารถแบ่งออกได้หลายประเภทดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 การเรืองแสงชนิดต่างๆ

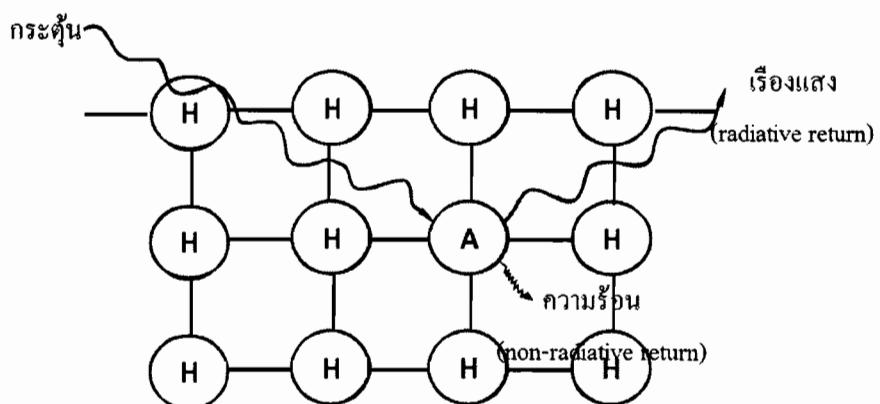
| ประเภทของการเรืองแสง | ปัจจัยที่มีผล |
|---|--|
| ลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) | เป็นการเรืองแสงที่ไม่เกี่ยวกับความร้อน |
| <ul style="list-style-type: none"> - ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) - โฟสฟอร์สเซนซ์ (phosphorescence) | <ul style="list-style-type: none"> - เรืองแสงอย่างรวดเร็ว (นาโนวินาที) - เรืองแสงที่ยาวนาน (มากกว่านาโนวินาที) |
| โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นโดยกระตุ้นด้วยแสง |
| แคโทดลูมิเนสเซนซ์ (cathodoluminescence) | ที่ตามองเห็นหรือญวี |
| เรดิโอลูมิเนสเซนซ์ (radioluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นโดยกระตุ้นด้วยรังสีแคโทด Energetic |

ตารางที่ 3 การเรืองแสงชนิดต่างๆ (ต่อ)

| ประเภทของการเรืองแสง | ปัจจัยที่มีผล |
|---|---|
| เทอร์โมลูมิเนสценซ์ (thermoluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นโดยกระตุ้นด้วยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ |
| อิเล็กโตรลูมิเนสценซ์ (electroluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นโดยกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า |
| ไครบólูมิเนสценซ์ (triboluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นโดยกระตุ้นด้วย mechanical disturbance |
| คริสตัลลูมิเนสценซ์ (crystalloluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นในระหว่างการตกหลัก |
| เคมีลูมิเนสценซ์ (chemiluminescence) | เป็นการเรืองแสงที่เกิดจากการรับพลังงานเคมี |
| ไบโอลูมิเนสценซ์ (bioluminescence) | เป็นกระบวนการเกิดเคมีลูมิเนสценซ์โดยกลไกทางชีวภาพ |

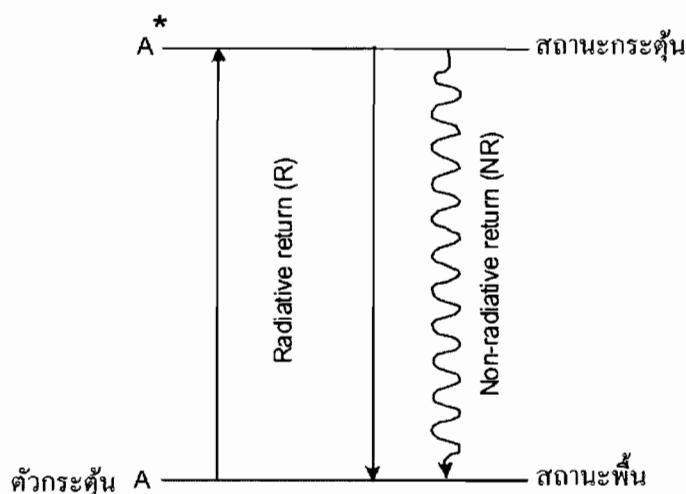
2.3.2 กระบวนการเรืองแสง (Luminescence process)

เพื่อความเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการเรืองแสง เราจะอธิบายด้วยภาพประกอบวัสดุหลัก (host lattice) และตัวกระตุ้น (activator) ที่แสดงการกระตุ้นตลอดจนการเรืองแสง (radiative) และไม่เรืองแสงแล้วกลับมายังสถานะพื้น (non-radiative return) แสดงดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 การเรืองแสงของ A (ตัวกระตุ้น) ที่อยู่ในวัสดุหลัก

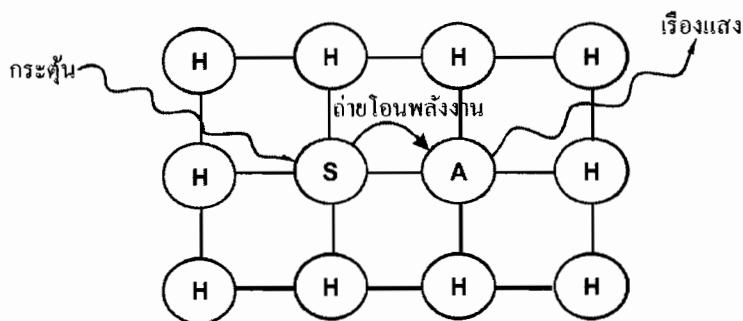
แสงที่กระตุ้นเกิดจากการดูดกลืนแสง โดยตัวกระตุ้น คืออิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนย้ายไปอยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งการกลับมายังสถานะพื้นต้องมีการปลดปล่อยพลังงานออกมานอกจากในที่นี่ปลดปล่อยแสงออกม่าแสดงดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ระดับพลังงานของการเรืองแสงของตัวกระตุ้น A

ทุกธาตุ ทุกวัสดุไม่ได้ใช้ในการผลิตวัสดุเรืองแสง เนื่องจากบางไอออนไม่เกิดการเรืองแสง ขณะที่อัตราการเรืองแสงของการกลับไปยังสถานะพื้นเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพของวัสดุเรืองแสง (conversion efficiency) ในปี 1867 มีนักวิทยาศาสตร์ท่านหนึ่งได้ศึกษาการเรืองแสงสีแดงของ gemstone ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) โดยใช้แสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้น เขาได้อธิบายการเรืองแสงเกี่ยวกับสมบัติภายในของวัสดุหลัก ซึ่งการเรืองแสงของ ruby นั้น เกิดจาก Cr^{3+} ที่เป็นตัวกระตุ้น ในบางกลไกที่เกิดขึ้นในวัสดุเรืองแสงมีความเกี่ยวข้องกับไอออนตัวอื่นๆ ไม่เพียงแต่กับตัวกระตุ้นเท่านั้น ซึ่งถูกเรียกว่า sensitizer เป็นการกระตุ้นการดูดกลืนแสงและการถ่ายโอนพลังงาน (energy transfer) ไปยังตัวกระตุ้น บางวัสดุที่เรืองแสงเกิดการถ่ายโอนพลังงานภายในระบบ sensitizer ซึ่งอาจเป็นวัสดุหลักก็เป็นได้ การถ่ายโอนพลังงานเคลื่อนย้ายผ่านแลคทิซเกิดขึ้น ซึ่งปรากฏการณ์นี้แสดงดังภาพที่ 7 โดยมากการเรืองแสงแบบนี้จะเป็นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นในวัสดุที่เตรียมจากแผ่นฟิล์มจึงไม่ออกล่าวถึง

กระบวนการทางกายภาพมีบทบาทสำคัญในวัสดุเรืองแสงซึ่งอธิบายดังรายละเอียดต่อไปนี้ คือการกระตุ้น (excitation) การเรืองแสง (emission) การไม่เกิดการเรืองแสง (non-radiative) และการถ่ายโอนพลังงาน (energy transfer)



ภาพที่ 7 การเรื่องแสงของวัสดุที่ถ่ายโอนพลังงานจาก sensitizer S ไปยังตัวกระตุ้น A

2.3.1.1 การกระตุ้น วัสดุเรื่องแสงเกิดการเรื่องแสงก็ต่อเมื่อพลังงานกระตุ้นถูกคุณลักษณะ วัสดุสามารถถูกกระตุ้นโดยยูวี โดยที่ค่อนพิคูรชัน โคออร์ดิเนต (configuration coordinate) สามารถอธิบายการคุณลักษณะซึ่งเป็นภาพที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน E กับความยาวลิเกนด์ R เมื่อจาก R เป็นพารามิเตอร์โครงสร้าง (structural parameter) ซึ่งต่างกันไปในระหว่างการสั่นของอะตอม

ภาพที่ 8 แสดงค่อนพิคูรชัน โคออร์ดิเนต เมื่อกราฟระหว่าง E กับ R เกิดเป็นรูปพาราโบลาที่สถานะพื้น ซึ่งสันนิษฐานได้ว่า เป็นฮาร์โนนิกสูงสุดที่ R_0 และแรง F (restoring force) เป็นสัดส่วนกับการกระชับ

$$F = -k(R - R_0) \quad (3)$$

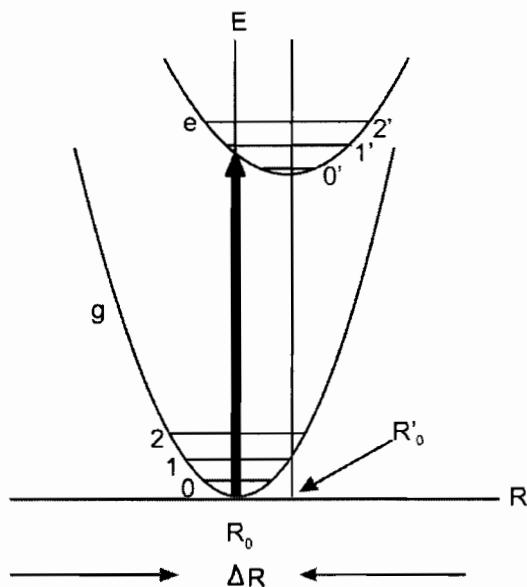
$$\text{และ} \quad E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (4)$$

แรงที่สอดคล้องกับพลังงานศักย์และขึ้นอยู่กับ R ซึ่งก็คือพาราโบลาและค่าสูงสุดที่ R_0 ของพาราโบลามีค่าเท่ากับระยะสมดุล (equilibrium) ในสถานะพื้น โดยที่ร้อยละของฮาร์โนนิโคอสซิเลเตอร์ (harmonic oscillator) ของระดับพลังงาน มีค่าเป็น

$$E_V = (V + \frac{1}{2})h\nu \quad (5)$$

เมื่อ ν คือ ความถี่ของอสซิเลเตอร์ และ V มีค่าเป็น 0 1 2 3 ...

ที่ระดับการสั่นที่ต่ำ ($V=0$) มีความเป็นไปว่ามี R_0 เมื่อค่าของ V สูงคือบริเวณขอบของพาราโบลา ที่สถานะถูกกระตุ้นในกราฟ $E-R$ ในภาพที่ 8 เป็นกราฟพาราโบลาซึ่งมีค่าของ R'_0 ก' (force constant) และพาราโบลาเกิดเคลื่อนไปเกิดเป็นค่า ΔR เนื่องจากพันธะทางเคมีของการถูกกระตุ้นที่สถานะพื้น โดยทั่วไปเป็นพันธะแบบอ่อน หากกราฟพาราโบลาเกิดการเลื่อนไปมากกว่า ΔR ซึ่งมีค่าเป็น $\Delta R = R'_0 - R_0$ เป็นตัววัดซึ่งคุณภาพของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและการสั่นของบริเวณการเรืองแสงภายใต้การพิจารณา



ภาพที่ 8 คอนฟิกูเรชั่นโคลอร์ดิเนตที่สถานะพื้น (g) เป็นระยะสมดุล R_0 มีสถานะการสั่นเป็น $v = 0$ 1 และ 2 สถานะกระตุ้น (e) เป็นระยะสมดุล R'_0 มีสถานะการสั่น

ศูนย์กลางการดูดกลืนแสงเกิดการเลื่อนตำแหน่งจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น การทราบชิ้นของอิเล็กตรอนแสดงในแกน Y ดังภาพที่ 8 แกน X เป็นการกระจัดของนิวเคลียสและมีระยะห่าง R เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกวานิวเคลียส เป็นการทราบชิ้นในแนวแกน Y โดยนิวเคลียสจะอยู่ที่ตำแหน่งที่หมายกำหนดท่านั้น

การทราบชิ้นระหว่างการสั่น $v = 0$ ที่สถานะพื้น และระดับการสั่น $v = v'$ ของสถานะกระตุ้นเป็นไปตามสมการความน่าจะเป็นคือ

$$\langle e | r | g \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_0 \rangle \quad (6)$$

เมื่อ e คือ อิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้น

g คือ อิเล็กตรอนที่สถานะพื้น

r คือ ไซโโพลไฟฟ้า

χ คือ พิงก์ชันการสั่น เมื่อพิจารณาที่แบบการดูดกลืนทั้งหมด

และการรวมกันของทุกการดูดกลืน

สมการ (6) ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ

1) ส่วนของเมทริกซ์อิเล็กทรอนิกส์ (electronic matrix element) เป็นส่วนประกอบของเมทริกซ์ที่ขึ้นอยู่กับการสั่นและความเข้มในการทราบชิชัน

2) การสั่นซ้อนทับ (vibration overlap) เป็นตัวกำหนดครูปร่างของแบบการดูดกลืน

สำหรับรูปร่างของแบบดูดกลืน เมื่อ $\Delta R = 0$ $\nu = 0$ และ $\nu' = 0$

เป็นการสั่นซ้อน โดยสเปกตรัมการดูดกลืนประกอบด้วย 1 เส้น เนื่องจากทราบชิชันจาก $\nu = 0$ ไปยัง $\nu' = 0$ การทราบชิชันที่เกิดขึ้นนี้ถูกเรียกว่า การสั่นที่สถานะศูนย์ (zero vibration) หรือไฟอนไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงการสั่น (no vibration overlap) มาเกี่ยวข้อง หาก $\Delta R \neq 0$ ระดับ $\nu = 0$ การสั่นซ้อนทับมีหลายระดับเมื่อ $\nu' > 0$ ทำให้เกิดพีคดูดกลืนที่กว้าง ดังนั้นค่า ΔR ที่มากทำให้เกิดพีคการดูดกลืนที่กว้าง ซึ่งความกว้างของพีคดูดกลืนบ่งบอกถึงขนาดของความแตกต่างของพันธะเคมีระหว่างสถานะกระตุ้น แสดงดังภาพที่ 9

ถ้า $\Delta R = 0$ เกิดคัปปลิ่งแบบอ่อน (weak coupling)

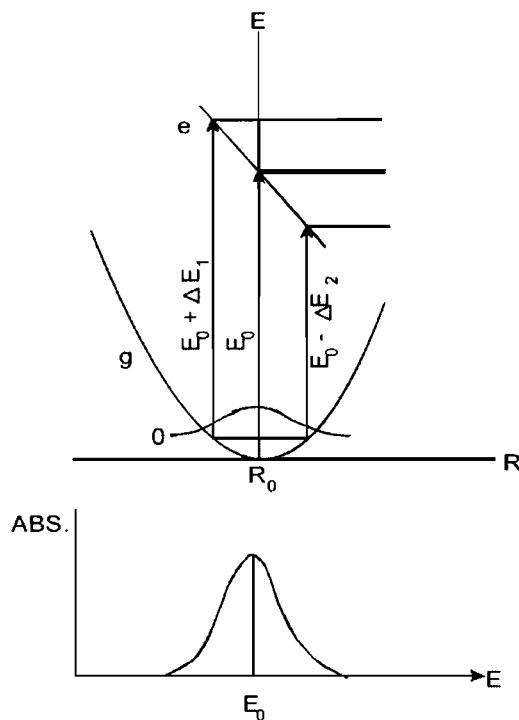
$\Delta R > 0$ เกิดคัปปลิ่งแบบกลาง (intermediate coupling)

$\Delta R < 0$ เกิดคัปปลิ่งแบบแข็ง (strong coupling)

การคัปปลิ่นนี้หมายถึงการคัปปลิ่งระหว่างอิเล็กตรอนและศูนย์กลาง การสั่น เนื่องจากการทราบชิชันจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นเป็นไปตามกฎการคัดเลือก (selection rules) โดยที่กฎการคัดเลือกมีด้วยกัน 2 ข้อคือ

- เกี่ยวกับการสปินของอิเล็กตรอนทราบชิชันต้องห้าม (*forbids electronic transition*) ระหว่างแบบความแตกต่างของสปิน เช่น $\Delta S \neq 0$

- เกี่ยวกับ parity ของอิเล็กตรอนทราบชิชันต้องห้ามระหว่างแบบพัลจังงานกับ parity ที่เหมือนกัน



ภาพที่ 9 การคูคกีนและระหว่าง 2 พาราโบลา

2.3.2.2 การเรืองแสง เป็นการกลับมายังสถานะพื้น ซึ่งอธิบายบนพื้นฐานของค่อนพิคูเรชั่น โคลอร์ดิเนต พิจารณาภาพที่ 10 เป็นการแทนที่ระหว่างพาราโบลาของสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยกระบวนการคูคกีนนำมาซึ่งการเรืองแสงที่เกิดขึ้นในสถานะกระตุ้น การสั่นในระดับที่ต่ำกว่าสถานะกระตุ้นจะให้พลังงานมาก อีกทั้งเราสามารถกล่าวได้ว่า นิวเคลียสเกิดการปรับตำแหน่งตามสถานะกระตุ้น เพื่อให้ระยะห่างระหว่างอะตอมเท่ากับระยะสมดุลที่สถานะกระตุ้น โดยเกิดการเปลี่ยนแปลง ΔR ซึ่งเป็นกระบวนการที่เรียกว่า รีเลกเซชัน (relaxation) ระหว่างรีเลกเซชันที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปจะไม่เกิดการเรืองแสงและแน่นอนว่าความเข้มไม่สูงด้วย ซึ่งสามารถเห็นได้จากความเกี่ยวข้องของการเรืองแสงที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่อัตรา 10^8 s^{-1} และการสั่นเป็น 10^{-13} s^{-1} จากระดับการสั่นที่ต่ำสุดของสถานะกระตุ้น โดยระบบสามารถกลับไปยังสถานะพื้นโดยการปล่อยแสงออกมานี้ ซึ่งก็ของการเรืองแสงและการคูคกีนแสงเกิดขึ้นจะไม่เกิดเอง (non-spontaneously) โดยการคูคกีนที่เกิดขึ้นต่างกันที่การเรืองแสงเกิด spontaneously แต่การคูคกีนแสงเกิด non-spontaneously

2.3.2.3 การทราบชิ้นที่ไม่เกิดการเรืองแสง (non-radiation transitions) เป็นการเรืองแสงที่เกี่ยวข้องกับการคูคกีนของพลังงานกระตุ้น สามารถกลับไปยังสถานะพื้นโดยไม่มีการปล่อยแสงออกมานี้ เป็นที่ทราบกันดีว่าการทราบชิ้นที่ไม่เกิดการเรืองแสงเป็นกระบวนการ

radiationless ที่มักจะแข่งกับกระบวนการเรืองแสง ด้วยเหตุนี้กระบวนการดังกล่าวจึงถูกขับยั้ง เพื่อให้ตรงตามประสิทธิภาพเชิงความตัน (quantum efficiency) ของวัสดุเรืองแสง เป็นเทคนิคที่มีความสำคัญมากต่อวัสดุเรืองแสง ซึ่งวัสดุเรืองแสงควรมีประสิทธิภาพเชิงความตันที่สูงคือ อัตราส่วนของการเรืองแสงเชิงความตัน (quanta emitted) กับการดูดกลืนเชิงความตัน (quanta absorbed) โดยวัสดุเรืองแสงที่นำไปใช้ในการผลิตหลอดฟลูออเรสเซนต์ โดยทั่วไปจะมีประสิทธิภาพเชิงความตันต่ำสุดที่ 0.7 [3]

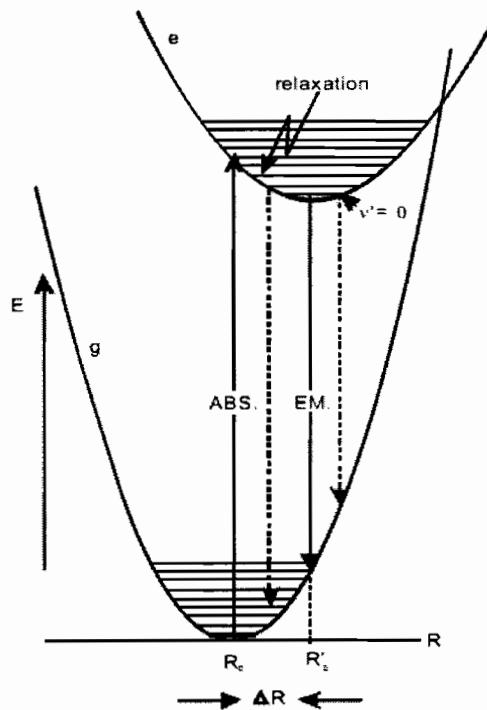
การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางกายภาพ (physical properties) โดยพิจารณาภาพที่ 11 การดูดกลืนและการเรืองแสงที่เป็นไปได้ ความสัมพันธ์ของ stokes shifts ซึ่งแสดงดังภาพที่ 11a ที่อุณหภูมิสูง relaxed-excited state อาจเกิด crossing ของ 2 พาราโบลา ซึ่งการ crossing แสดงถูกครองดังภาพที่ 11a เป็นการทราบชิ้นที่ไม่เกิดการเรืองแสงมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดที่สถานะพื้น โดยพลังงานกระตุ้นจะให้ความร้อนไปที่แลคทิช แล้วเกิดการทราบชิ้นจากพาราโบลา e ไปยังพาราโบลา g ซึ่งการทราบชิ้นระหว่าง 2 ระดับการสั่นเป็นการสั่นของ e และ g อีนๆ โดยที่เกิดการทราบชิ้นขึ้นอย่างจ่ายรายระหว่างพาราโบลา

ถ้าพาราโบลาวางตัวในแนวราบ ($S = 0$) ไม่เกิด crossing ของกันและกัน ดังภาพที่ 11b จะเกิด non-radiative return เช่น ΔE มีค่าน้อยกว่า 4-5 เท่าของความถี่การสั่น ในกรณีนี้ พลังงานสามารถกระตุ้นพร้อมกันมีเพียงไม่กี่พลังงานการสั่นเท่านั้น และหลังจากนั้นก็หายไปในระหว่างกระบวนการเรืองแสง ซึ่งกระบวนการ non-radiative return นี้ ถูกเรียกว่า multi-phonon emission

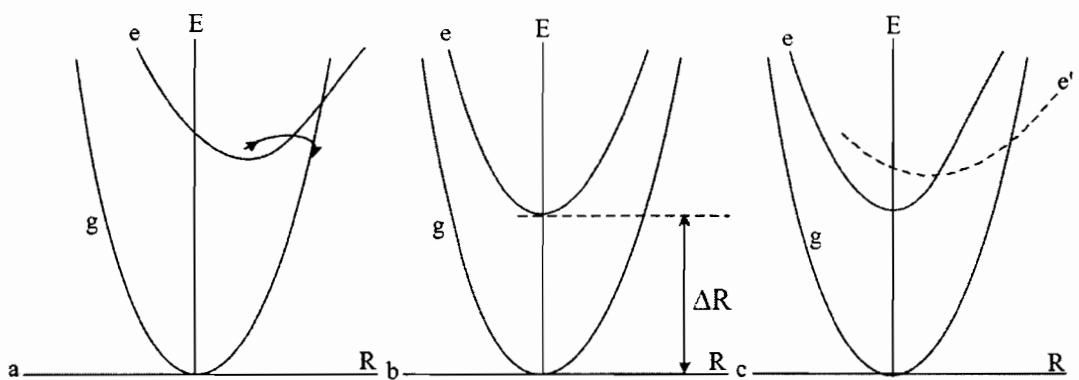
ภาพที่ 11c มีกราฟพาราโบลา 3 สี ซึ่งแสดงถึงการเกิดกระบวนการของหั้งสองกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้น โดยพาราโบลาในแนวราบจะอยู่ในคอนพิคูเรชันเดียวกัน เพื่อให้มีการเชื่อมต่อโดย forbidden optical transition และความเป็นไปได้ที่จะถูกเชื่อมต่อไปยังสถานะพื้น โดย allowed transition การกระตุ้นที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากสถานะพื้นของพาราโบลาที่สูงที่สุด ใน allowed transition จากระบบรีเลกชัน ไปยัง relaxed excited state ของพาราโบลาที่ 2 ในภาพที่ 11c แสดงให้เห็นว่าการทราบชิ้นที่ไม่เกิดการเรืองแสงระหว่าง 2 พาราโบลาด้านบนเกิดได้ง่าย การเรืองแสงที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากพาราโบลาที่ 2 สถานการณ์เช่นนี้จะพบกับสารจำพวก $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ($^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ กระตุ้น $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{E}$ relaxation และ $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ เรืองแสง) และอิกตัวอย่างหนึ่ง Eu^{3+} คือ ^7F เกิด charge-transfer state excitation โดยที่ charge-transfer state ไปยัง ^5D รีเลกชัน และเกิดการเรืองแสงเมื่อ $^5\text{D} \rightarrow ^7\text{F}$

กระบวนการไม่เกิดการเรืองแสงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิโดยการแทนที่ระหว่าง 2 พาราโบลา (ΔR) เป็นพารามิเตอร์ที่มีความสำคัญมากสำหรับอัตราการทราบชิ้นที่ไม่เกิดการ

เรื่องแสง ซึ่งจะขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของ ΔR โดยกระบวนการทранซิชันที่ไม่เกิดการเรืองแสงจะเกิดคัปปลิ่งแบบอ่อน ($S \approx 0$)



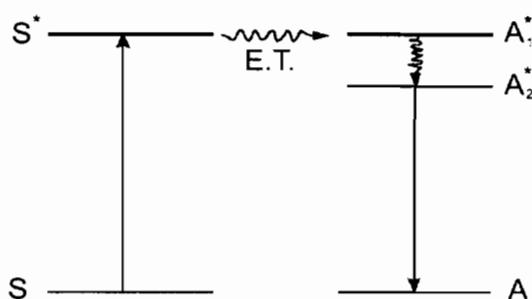
ภาพที่ 10 ค่อนพีคูเรชัน โคงอร์ดิเนต



ภาพที่ 11 ค่อนพีคูเรชัน โคงอร์ดิเนตของ non-radiative

2.3.2.4 การถ่ายโอนพลังงาน วัสดุเรืองแสงส่วนใหญ่เกิดจากการปล่อยโฟตอน หรือ decaying non-radiatively ไปยังสถานะพื้น ผลของการถูกกระตุ้นอาจเกิดจากการถ่ายโอนพลังงานไปยังศูนย์กลางอื่นๆ ระหว่างเกิดการเรืองแสงหรือไม่เกิดการเรืองแสง ไอออนที่คุ้คุลีน

พลังงานกระตุ้น และต่อมานมีการถ่ายโอนพลังงานไปยังตัวกระตุ้น ถูกเรียกว่า sensitizer กระบวนการถูกอธิบายได้เป็นอย่างดีโดยแสดงตัวอย่างของ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Sb}^{3+}$ และ Mn^{2+} ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าหลอดไฟที่ใช้ในบ้านเรือนทำจากวัสดุเรืองแสงโดยมี Sb^{3+} เป็น sensitizer และ Mn^{2+} เป็นตัวกระตุ้น โดยที่ Sn^{3+} จะดูดกลืนรังสีจาก mercury discharge แล้วถ่ายโอนพลังงานไปยัง Mn^{2+} แสดงดังภาพที่ 12 ซึ่งเกิดที่บริเวณใกล้เคียงกันและการเรืองแสงของทั้งคู่เป็นสีฟ้าจาก Sb^{3+} และสีเหลืองจาก Mn^{2+}



ภาพที่ 12 การถ่ายโอนพลังงานจาก sensitizer ไปยังตัวกระตุ้น

การถ่ายโอนพลังงานที่สำคัญเกิดขึ้นภายในระบบกระตุ้น (Activators) จะกระตุ้นผ่านไปยังแผลทิช เมื่อพลังงานที่ไม่เกิดการเรืองแสงหมุนไป การเกิดวัสดุเรืองแสงได้ก็ต่อเมื่อมีตัวกระตุ้นเพิ่มมากขึ้นจนเกิดการเรืองแสงในปริมาณที่เท่าเดิม เรียกว่า critical concentration และที่เราเรียกว่าจักษือการยืดความเข้มได้ความเข้มหนึ่งเป็นหลักที่เรียกว่า concentration quenching นั่นเอง

2.4 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reactions)

เป็นปฏิกิริยาที่มีการถ่ายตัวของตัวทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งด้วยความร้อนและได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับก้าว ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบออกไซด์อย่างง่าย โดยลักษณะเฉพาะขององค์ประกอบที่เตรียมได้จากการใช้ปฏิกิริยาถ่ายตัวด้วยความร้อน (endothermic reaction) จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เกี่ยวข้องและปัจจัยในการเตรียม เช่น ขนาดของอนุภาค ตัวทำปฏิกิริยาบรรยายกาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการถ่ายตัว เป็นต้น โดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคผงผสมมีความหลากหลายของปฏิกิริยามากกว่าในกรณีที่ใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นผลึกเดียวอย่างมาก โดยสามารถแสดงปฏิกิริยาในสถานะของแข็งได้ ดังภาพที่ 13 และระหว่างอนุภาคผงที่ผสมกันอยู่ ดังภาพที่ 14 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วหากใช้ออนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยาที่มีขนาดโตอัตราการ

เกิดปฏิกิริยาในผงผสมจะลดลง เนื่องจากอนุภาคผงต้องเคลื่อนที่ไปในทิศทางที่ไกลเข็น ซึ่งในการเตรียมด้วยวิธีนี้ มีข้อดีอยู่ด้วยกัน 3 ข้อคือ

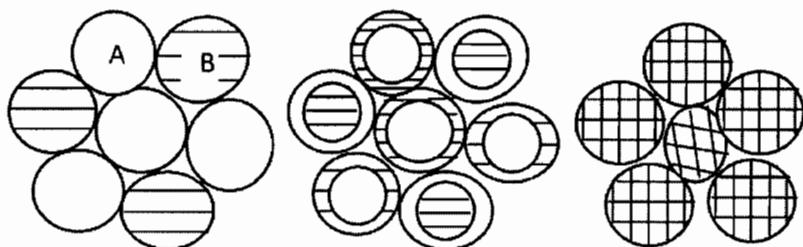
- (1) เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และค่าใช้จ่ายน้อย
- (2) เป็นวิธีที่มีความเกี่ยวข้องกับดัวดำลัยน้อย และช่วยลดการເเจือปนได้ดี
- (3) เป็นวิธีที่ให้ผลผลิตในปริมาณที่ต้องการสูง

ทั้งนี้ วิธีนี้ก็ยังมีข้อเสียอยู่หลายประการด้วยกัน เช่น เป็นวิธีที่ต้องใช้พลังงานในการเตรียมเพื่อให้ได้ผลผลิตตามที่ต้องการที่สูง และสารอาจเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ได้หากในการทดลองไม่ได้ควบคุมการเตรียมที่ดี

2.4.1 การบดย่อยขนาดอนุภาคเพื่อลดขนาด โดยทำให้ผงที่มีรูพรุนหรือสิ่งแผลกปลอมฝังอยู่ข้างในแตกออก การลดขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ให้อนุภาคขนาดเล็กมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ สามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคต่างชนิดกันให้เกิดการผสมเข้ากันไปพร้อมๆ กับการลดขนาดอนุภาคผงได้ในเวลาเดียวกัน



ภาพที่ 13 การทำปฏิกิริยาระหว่างผงผสม (reaction products) เมื่อภาพแรกคือสารตั้งต้น และภาพที่สองเป็นผงผสมที่เกิดระหว่างสาร A และสาร B จะได้สาร C ออกมานอกมา



ภาพที่ 14 การทำปฏิกิริยาของผงที่ผสมกันอยู่ มีผงผสมกันบางส่วน และเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์



ภาพที่ 15 การบดย่อยด้วยลูกบอล โดยอาศัยการหมุน

การบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) เป็นวิธีบดย่อยอนุภาคผง โดยอาศัย การหมุน ซึ่งในห้องปฏิบัติการจะใช้กระป๋องพลาสติกมาใช้ในการบดย่อย โดยภายในเป็น ทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิด ได้อยู่่ป้ายด้านหนึ่งในแนวนอน

การหมุนกระป๋องพลาสติกต้องใส่ผงที่ต้องการลดขนาดพร้อมกับลูกบอล (ball) ลงไปให้เหมาะสมกับขนาดกระป๋องที่สามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อยดังภาพที่ 15 โดยที่ลูกบอลเคลื่อนที่คล้ายๆกับตัว D มีการเคลื่อนที่ไม่เสถียรจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้ว ตลอดมากระแทกกับผงที่อยู่ด้านล่าง และมีการไหหลีกเป็นวงจรไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคผงมีขนาดเล็กลง ในขณะที่การทำให้ขนาดของอนุภาคผงลดลงนั้นไปอย่างรวดเร็วมากในช่วงเริ่มต้นและเริ่มช้าลง เรื่อยๆ เมื่ออนุภาคเริ่มมีขนาดที่เล็กลง โดยการบดย่อยขึ้นอยู่กับขนาดและความแข็งของลูกบอลกับ ขนาดของอนุภาคผง

2.4.2 การแคลไซน์ (calcination) เป็นการให้ความร้อนแก่อนุภาคผงตั้งต้นที่มี สถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้ว เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา ซึ่งการแคลไซน์เป็นการสลายตัวของสารเข้าพวก oxy salt เช่น คาร์บอเนต (carbonate) หรือไฮดรอกไซด์ (hydroxide) ออกจากสารตั้งต้น โดยที่การแคลไซน์นั้น เป็นเทคนิคที่ง่ายเหมาะสมสำหรับผงที่ละเอียดและใช้กับผงสำหรับเตรียมเชรามิก ซึ่งพื้นผิวและขนาด อนุภาคจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จึงต้องควบคุมและระมัดระวังอย่างมาก เมื่อต้องการอนุภาคที่มีขนาด เล็ก

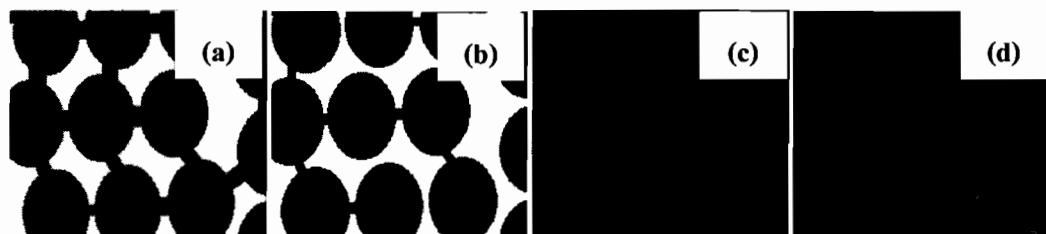
2.4.3 การอัดแห้ง (dry pressing) เป็นวิธีการขึ้นรูปอนุภาคผง โดยมีพาราฟิน เหนี่ยว (polyvinyl alcohol; PVA) เพื่อให้เกิดการแน่นตัวแล้วนำไปเผาเซนเทอร์ เพื่อให้ความแข็งแรง และมีโครงสร้างตามต้องการ โดยการอัดแห้งนี้ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางสำหรับการขึ้นรูปตัวอย่าง ได้หลายแบบอย่างรวดเร็ว และสามารถอัดแห้งให้ได้ขนาดตั้งแต่มิลลิเมตรถึงหลายเซนติเมตร

2.4.4 การเผาซินเทอร์ (sintering) เป็นการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของผงไปสู่ความเป็นก้อนหรือเกิดพันธะซึ่งกันและกัน โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายมวลต่างๆมักจะเกิดขึ้นในระดับอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อนั้นทำให้โครงสร้างหลักมีความแข็งแรงสูง อาจกล่าวได้ว่าการซินเทอร์นี้เป็นการกำจัดรูปนูนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผง โดยอาศัยการหดตัวของอนุภาคที่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วย ซึ่งการหดตัวของเซรามิก สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือความหนาแน่นของชิ้นงานขณะมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการเผา โดยทั่วไปการเผาซินเทอร์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนที่ต่อเนื่องกันคือ

2.4.1.1 การซินเทอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) เป็นช่วงที่เกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคผงและการเกิดพันธะที่แข็งแรง (strong bond) หรือเกิดคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง

2.4.1.2 การซินเทอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดคอกเริ่มโคลื้น รูปนูนเริ่มลดลง และอนุภาคเริ่มเข้ามาติดกันมากขึ้นทำให้มีการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มนีเกรนเกิดขึ้นและทำให้มีการเติบโตของบางเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องขณะที่ช่องว่างรูปนูนเกิดการเชื่อมต่อกัน (รูปนูนเปิด) และไม่เกิดลักษณะเช่นนี้ก็ต่อเมื่อรูปนูนมีการแยกตัวออกไป (รูปนูนปิด) การหดตัวของเซรามิกจึงเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงการซินเทอร์ช่วงกลาง และอาจทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าสูงประมาณ 0.9 กรัมต่อ立方เมตรได้

2.4.1.3 การซินเทอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูปนูนเริ่มปิดตัวเองลง และค่อยๆถูกกำจัดให้หมดไปจากเซรามิกอย่างช้าๆโดยวิธีการแพร์ของช่องว่างจากรูปนูนออกตามขอบเกรน แล้วหลุดออกไปตามผิวของเซรามิก ทำให้เซรามิกเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 16 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นจากการซินเทอร์แบบสถานะของแข็งเมื่อ (a) อนุภาคผงยังคงอยู่ในสภาพเดิมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเทอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเทอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเทอร์ช่วงสุดท้าย

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันมีเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 หลากหลายวิธี เริ่มตั้งแต่ การเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง การตกตะกอน (precipitation technique) การระเหยและการกระจัด (solvent evaporation and extraction) และการโซลเจล (sol-gel technique) เป็นต้น โดยมากจะเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง วิธีนี้สามารถเตรียมได้โดยนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งมาบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วให้ความร้อนตามอุณหภูมิที่ต้องการ ซึ่งตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการเตรียมตัวอย่างมีดังนี้

Azad et al. (1999) [11] ทำการศึกษาการเตรียม CaSnO_3 และ SrSnO_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction; SSR) วิธี self-heat sustained (SHS) และวิธี citrate-complex พบว่าวิธี SSR ทำให้ตัวอย่างมีความหนาแน่นค่อนข้างสูง รูพรุนน้อย และขนาดเกรนนั้นเริ่มพัฒนาขึ้นตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป เป็นเวลา 48 ชั่วโมง การเตรียมด้วย SHS เกิดเกรนขนาดเล็กและอนุภาคที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวกันอย่างดี ในขณะที่วิธี citrate-complex เกิดอนุภาคขนาดเล็ก (very fine) มีลักษณะเหมือนกันและมีขนาดอยู่ประมาณไม่เกินครอน (submicron)

Pfaff et al. (2000) [12] ทำการศึกษาการเตรียม SrSnO_3 และ Sr_2SnO_4 ด้วยวิธี wet chemical peroxide พบว่า ผงของตัวอย่างมีขนาดเล็กมาก เป็นเฟสเดียวผ่านการให้ความร้อนที่ 1200 องศาเซลเซียส ต่อมาก Ze-qiang et al. (2005) [2] ได้เตรียมด้วยวิธีเช่นเดียวกันแต่เตรียม CaSnO_3 พบว่า ผงของ CaSnO_3 มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic) มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 5 ไมครอน เมื่อให้ความร้อนที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

Kang et al. (2002) [13] ทำการศึกษาการเตรียม Sr_2CeO_4 ด้วยวิธี ultrasonic spray pyrolysis เมื่อเติม NH_4NO_3 ในการเร่งปฏิกิริยา พบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดค่อนข้างดี มีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่จับกันเป็นกลุ่มก้อน ต่อมาก Stanulis et al. (2011) [14] ทำการศึกษาการเตรียม SrTiO_3 และ SrSnO_3 พบว่า SrTiO_3 มีขนาดอนุภาคประมาณ 1 ถึง 5 ไมครอน เมื่อผ่านการให้ความร้อน 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ในขณะที่ SrSnO_3 เกิดขึ้นที่ช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคประมาณ 500 นาโนเมตร ถึง 40 ไมครอน

จากตัวอย่างงานวิจัยเห็นได้ว่า วิธีการเตรียมด้วยวิธีต่างๆ กัน ให้ผลผลิตตามที่ต้องการ และมีลักษณะรวมไปถึงขนาดไอล์คีย์กัน โดยมากการเตรียมด้วยวิธี SSR จะได้ผลผลิตที่บริสุทธิ์สูง และมีปริมาณผลผลิตตามที่เราต้องการมาก ซึ่งเป็นวิธีที่เตรียมง่าย สะดวก และไม่นำสารละลายมาผสมกับสารตั้งต้น เนื่องจากอาจเกิดการปนเปื้อนของสารตัวอย่าง ได้ เป็นเหตุผลที่เลือกเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี SSR โดยวิธี SSR ต้องควบคุมกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้ผลผลิตที่มีอนุภาคไอล์คีย์กันและกระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของเซรามิก รวมไปถึงสมบัติ

ทางแสงด้วย ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนาวิธีการเตรียมด้วยการอัดเม็ดขึ้นรูปเพื่อจำกัดการแพร่ของอนุภาคและการกระจายตัวที่ส่วนมากเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเรืองแสง ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีสำหรับ ZnS:Cu เป็นวัสดุที่สามารถเรืองแสงสีเขียวได้ [15] อย่างไรก็ตามมีการพัฒนาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้และความต้องเนื่องของการเรืองแสงมีความจำกัด การเรืองแสงที่มองเห็นได้สามารถเรืองแสงได้ไม่กี่ชั่วโมง และการเรืองแสงถลายไปอย่างง่ายดาย ดังนั้นเพื่อการคงอยู่ของแสง บางครั้งอาจต้องเพิ่มธาตุกัมมันตรังสี (radioactive) เข้าไปยัง ZnS: Cu เพื่อทำให้ปล่อยพลังงานโดยการใช้สารกัมมันตรังสี อย่างไรก็ตาม กระบวนการและการกำจัดสารกัมมันตรังสีนั้นยากมากที่จะนำไปสู่ปัญหาที่มากมาย ดังนั้นการเลือกเม็ดสีดังกล่าวขึ้นก็มีข้อจำกัด

ต่อมา เอิร์ธแอลคาโรไลไซด์ไฟฟ์ (earth alkali sulfides) เช่น CaS SrS เป็นสารเรืองแสงที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมา ซึ่งเป็นสารเรืองแสงที่จัดอยู่ในกลุ่มน้ำตาลไฟฟ์ (sulfide) ได้รับการเรียกว่า Lenared's phosphor [16] และถูกค้นพบอีกครั้งในศตวรรษที่ 20 ที่ 1970 เป็นสารเรืองแสงชนิดที่เอิร์ธแอลคาโรไลไซด์ไฟฟ์ เช่น CaS:Bi³⁺ CaS:Eu²⁺ และอื่นๆ ซึ่งไม่ค่อยได้รับความสนใจมากนัก แต่ในระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 (world war II) ทหารได้ประยุกต์ใช้จำนวนมากเพื่อเป็นตัวกระตุ้นภาพถ่ายเพื่อประโยชน์ของทหาร ในเบื้องต้นความคงทนในการเรืองแสง ข้อได้เปรียบที่สำคัญไม่เพียงแต่เวลาคงทนอยู่นาน แต่ยังเป็นการกระตุ้นภายในตัวที่ต้องการ ตามธรรมชาติ ข้อเสียคือความไม่สมดุลทางเคมี การประยุกต์ใช้ในทางปฏิบัติจะเกิดกลิ่นเหม็นของ H₂S ที่ปล่อยออกมานำไปปฏิกริยา กับความชื้น ซึ่งก่อให้เกิดกลิ่นเหม็น

ในปี 1995 S. Erdei et al. [17] ศึกษาผลของ Eu³⁺ และ Tb³⁺ เจือใน Y₂O₃, Y₂SiO₅ และ Y₃Al₅O₁₂ (YAG) ต่อพฤติกรรมการเรืองแสงของอนุภาคในหน่วยในครอนพับว่า เกิด recrystallization ขึ้นที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 1000 องศาเซลเซียส โดยการเรืองแสงเพิ่มขึ้นในขณะที่อนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเจือ Eu₂O₃ ใน Y₂O₃ และบังพบร่วมประสิทธิภาพการเรืองแสง (Quantum yield) ขึ้นอยู่กับขนาดของเกรน ปริมาณการเจือและพื้นผิวของโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างอีกด้วย เช่นเดียวกัน N. Joffin et al. (2005) [18] ได้ทำการเตรียม Y₂O₃ เจือด้วย Eu₂O₃ ด้วยวิธี spray pyrolysis เพื่อนำไปใช้งานในทางด้านของการแสดงผล พบร่วมกับการเรืองแสงของตัวอย่างขึ้นอยู่กับปริมาตรของตัวอย่างเพราเมื่อกระตุ้นที่ 254 นาโนเมตร พบร่วมกับการเรืองแสงไม่ดีนักเนื่องจากอนุภาคมีลักษณะกลวง (hollow) ซึ่งในทางการค้าต้องการการเรืองแสงที่ดี โดยการควบคุมขนาดให้อยู่ในระดับ nano โนเมตร เพื่อให้เกิดปรากฏการณ์การสะท้อนใน VUV เพื่อนำไปใช้งานจริง

ต่อมาในปี 1997 มีการเตรียม SrAl₂O₄: Eu³⁺, Dy³⁺ และ CaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ เพื่อศึกษาผลกระทบของการเรืองแสงโดยศึกษาความเข้มและระยะเวลาการเรืองแสง โดยวิธีการให้ความร้อนจากระบะ

กับดัก (trap level) ของ Dy^{3+} ใน $SrAl_2O_3$ หรือ Nd^{3+} ใน $CaAl_2O_4$ ซึ่งเป็นกับดักที่เหมาะสม แสดงให้เห็นว่า โอล็อก (hole) มาจาก Eu^{2+} ระหว่างการกระตุนที่ 4f-5d ที่พัลส์งานต่อ [19] และมีการศึกษาอีกครั้งโดยเตรียม $M-Al_2O_4$: Eu^{2+} เมื่อ M คือ Ca และ Sr [20] ด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง จากสารประกอบออกไซด์ (Al และธาตุหายาก) และคาร์บอนเนต (Ca และ Sr) เมื่อการกระตุนด้วยยูวี พน 2 สเปกตรัมที่มีลักษณะคล้ายกันซึ่งบ่งชี้ว่า เป็นการเรืองแสงของ Eu^{2+} ทั้ง 2 สเปกตรัม เกิดการเรืองแสงสีน้ำเงินขึ้นมา ซึ่งอธิบายได้ถึงความเหมาะสมของกับดักพลังงานไปยังช่องว่าง M^{+} จากนั้นได้มีการศึกษา $MMgSiO_3$ ($M = Sr, Ba$) [21-26] เมื่อเจือด้วย Eu และ Dy ด้วยวิธีการเตรียมที่ต่างกัน พบว่า ความเข้มของการเรืองแสงลดลงเมื่อมีอนุภาคกลวงภายในได้รับการรังสรรค์ ทำให้มีนักวิจัยท่านอื่นศึกษา $Ca_2Al_2SiO_7$ และ $Sr_2Al_2SiO_7$ [27-29] พบว่าตัวอย่างที่เกิดการเรืองแสงได้น้ำเงินขึ้นอยู่กับโครงสร้างและสารที่เจือเข้าไป สมบัติของโครงสร้างที่พบลักษณะการเรืองแสงของไอออนที่กระตุน (active ions) และความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของการเรืองแสง

ในปี 2002 T. Hirai et al. [30] ศึกษา Gd_2O_3 และ Gd_2O_2S เมื่อเจือด้วย Eu^{3+} โดยใช้ emulsion liquid membrane system พบว่า เกิดขนาดในระดับไมโครน มีรูปร่างเป็นทรงกลม ซึ่งควบคุม $Gd-Eu$ ออกชาเลตโดยการแคลไชน์ในอากาศและซัลไฟด์ (sulfur atmosphere) Gd_2O_3 และ Gd_2O_2S เกิดการเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของ Gd_2O_2S โดยการกระตุนที่ 254 นาโนเมตร และ 365 นาโนเมตร โดยที่ความเข้มของ Gd_2O_3 มากกว่า Y_2O_3 [18] เมื่อเตรียมด้วยวิธีเดียวกันอาจเกิดจาก การกระจายตัวของ Eu ใน Gd_2O_3 ที่ดีกว่า นั่นแสดงว่า ความเข้มของการเปล่งแสงขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางจุลภาค โดยเฉพาะการการกระจายตัวของสารเจือ

ต่อมาได้เตรียมสารเรืองแสงที่มีโครงสร้างเพอร์โพร์ฟิค์ (Perovskite) ขึ้น โดยเตรียมจาก $BaCeO_3$ เพื่อศึกษาสมบัติการเรืองแสง [31] $BaCeO_3$ เป็นการเรืองแสงที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจากไอออน Ce เกิดการเรืองแสงในช่วง 420-480 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่า ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นที่เตรียมด้วยอุณหภูมิสูงมีผลต่อความเข้มข้นของการเรืองแสง

ต่อมา Y. Wang et al. (2006) [32] เตรียม $SrZnO_3$: Eu^{3+} ได้สำเร็จด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง พนว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Eu^{3+} มากขึ้น CT band ของ $Eu^{3+}-O^{2-}$ กว้างเพราความแตกต่างของขนาด Eu^{3+} ต่อมา X. Yu et al. (2006) [33] ได้ศึกษาระบบที่เดียวกันแต่เจือ M^+ ($M^+ = Li, Na, K$) ด้วยวิธีเดียวกัน พนว่าการเพิ่มความเข้มในการเรืองแสง การเปลี่ยนการกระตุนและตำแหน่งการเรืองแสงเกิดจาก alkali metal เนื่องจาก coordination condition ของ Eu^{3+}

ในปี 2006 H. M. Yang et al. [34] เตรียมวัสดุเรืองแสงชนิดใหม่คือ Sr_2SnO_4 : Eu^{3+} ด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ศึกษาเพื่อที่เกิดขึ้น การกระจายตัวของอนุภาคเกิดขนาดประมาณ 500 นาโนเมตร แสดงเกิดการเรืองแสงที่ดีที่ 615 นาโนเมตร ภายใต้ยูวีกระตุน ซึ่งเป็นไปได้ที่จะนำไป

ประยุกต์ใช้ในจักษณ์แสดงผล โดยการเกิดเปลี่ยนแปลงของ $^5D_0 - ^7F_1$ บ่งบอกว่า Eu^{3+} ไอออนสามารถอยู่ในโครงสร้างได้เนื่องจากขนาดของ Sr^{2+} และ Sn^{4+}

ในปีเดียวกัน B. Lei et al. (2006) [35] ได้เตรียม $Mg_2SnO_4: Mn^{2+}$ เพื่อศึกษาระยะเวลาการเรืองแสง (long lasting phosphorescence; LLP) ภายใต้การกระตุ้นด้วยรังสีที่ 499 นาโนเมตร หรือเกิดการ spin forbidden transition ใน Mn^{2+} หากสังเกตจาก CIE chromaticity coordinates ของตัวอย่าง จะได้ $x = 0.0875$ และ $y = 0.6083$ ภายใต้การกระตุ้นที่ 254 นาโนเมตร เกิด LLP ขึ้นนาน 5 ชั่วโมง

ในปีต่อมา ได้ศึกษา Sr_2CeO_4 ด้วยวิธีโซลเจล (sol-gel) และปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid-state reaction) พบร่วมกับเฟสนิวเคลียร์ Sr_2CeO_4 ที่ 900 องศาเซลเซียส เมื่อเตรียมด้วยโซลเจล ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ให้อนุภาคขนาดเล็กกว่า ให้ผลการเรืองแสงที่ดีกว่าหากให้ความร้อนในเงื่อนไขเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามการนำไปใช้ประโยชน์สามารถนำห้องวิธีไปใช้ได้เนื่องจากให้แสงที่ดีเช่นกัน [36-37]

ดังนั้นจะเห็นได้ว่า วัสดุทางแสงที่เตรียมขึ้นนี้สามารถเตรียมได้หลากหลายวิธี และความเข้มแสงของวัสดุขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียม โครงสร้างทางจุลภาค ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น การกระจายตัวของสารเจือ ขนาดอนุภาค ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่ควบคุมปัจจัยต่างๆเพื่อให้ได้เชิงรุนแรงที่ให้ความเข้มแสงที่เหมาะสม

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้กล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และกระบวนการเตรียมผงและเซรามิกแคลเซียมสแตนเนต (CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4) รวมไปถึงการตรวจสอบตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมสารประกอบในรูปของสารละลายของเจ็ง (solid solution) ผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เตรียมได้สำเร็จตามค่า Eu³⁺ ที่ปริมาณ 0.246 และ 8 เปลอร์เซ็นต์โดยไมล ตามลำดับ จากนั้นเตรียมตัวอย่างเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ตามลำดับ ขั้นตอนการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสคัวช์เทคนิค X-ray diffraction (XRD) พร้อมกับศึกษาคัวช์วิช Rietveld refinement ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติการเรืองแสง โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการตรวจสอบลักษณะเฉพาะตามลำดับดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท SIGMA-ALDRICH ประเทศไทย

3.1.2 ทินออกไซด์ (SnO) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท ACROS ORGANICS ประเทศไทย สหรัฐอเมริกา

3.1.3 ยูโรเพียมไ/do/อกไซด์ (Eu_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท SIGMA-ALDRICH ประเทศไทย

3.1.4 เอทานอล (Ethanol) บริษัท LABSCAN ASIA ประเทศไทย

3.1.5 อะซิโตน (Acetone) บริษัท LABSCAN ASIA ประเทศไทย

3.1.6 น้ำกลั่น

3.1.7 Polyvinyl alcohol (PVA)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัมผลิตโดย บริษัท SCIENTIFIC PROMOTION รุ่น ED 2245

3.2.2 กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดสำหรับผสมสาร

3.2.3 ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia ball media) ทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.95

เซนติเมตร

3.2.4 เครื่องบดย่อยสารคัวลูกบด (ball mill)

3.2.5 นีกเกอร์ขนาด 100 250 และ 600 มิลลิลิตร

3.2.6 เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (heater)

3.2.7 แท่งแม่เหล็กสำหรับวนสาร (magnetic bar)

3.2.8 กระดาษอลูมิเนียม (aluminum foil)

3.2.9 ครกหยกสำหรับบดสาร (agate mortar)

3.2.10 ช้อนตักสาร

3.2.11 เวอร์เนียร์คลิปเปอร์ ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร

3.2.12 หลอดหยด (dropper)

3.2.13 เทปการพลาสติก

3.2.14 ตู้อบใช้สำหรับอบสารให้แห้ง อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส

3.2.15 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง

3.2.16 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)

3.2.17 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขี้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 16 มิลลิเมตร

3.2.18 เครื่องอัดไฮดรอลิกขนาด 10,000 PSI หรือ 700 BAR รุ่น ENERPAC G 2535L

3.2.19 เครื่องตรวจสอบการเดี่ยวเบนของรังสีเอกซ์ รุ่น X’Pert MPD ผลิตโดยบริษัท

Philip

3.2.20 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)

3.2.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น JEOL JSM-5410 ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น

3.2.22 เครื่อง FluoroMax-4 spectrofluorometer ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon ประเทศฝรั่งเศส

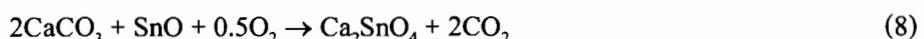
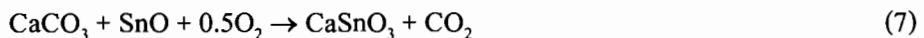
3.2.23 ถุงชิปใส่สาร

3.2.24 เสื้อกราว หน้ากาก ถุงมือ

3.2.25 อุปกรณ์ทำความสะอาด

3.3 การเตรียมผงแคลเซียมสแตนเนตที่เจือด้วยยูโรเพียม (CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4)

ในการเตรียมผงแคลเซียมสแตนเนต (CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4) ใช้วิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid states reaction) โดยคำนวณจากสมการเคมี



กระบวนการเตรียมผงตัวอย่าง แสดงในภาพที่ 17 พoSังเขปและกล่าวถึงรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.3.1 โดยเริ่มจากชั้งสารตั้งต้น (CaCO_3 และ SnO) ในสัดส่วน 1:1 สำหรับ CaSnO_3 และ 2:1 สำหรับ Ca_2SnO_4 ตามลำดับ นำมาบดผสมกันในกระป่องพลาสติกที่มีเม็ดเซอร์โคเนียม โดยใช้อุทานอลเป็นตัวกลาง ด้วยวิธี ball-milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.2 จากนั้นทำการแยกเม็ดบดออกจากของเหลว แล้วนำมำทำให้แห้ง โดยนำของเหลวผสมมาวางบนเตาแผ่นให้ความร้อน (hot plate) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และคงตัว ด้วยแท่งแม่เหล็ก จนได้ผงเกือบแห้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำมำดละเอียดด้วยกรอบด้าร

3.3.3 แบ่งผงส่วนหนึ่งไปทดสอบทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA ทำการวิเคราะห์ผลที่ได้ แล้วทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิที่ได้จากการวิเคราะห์ผลทาง DTA ซึ่งเป็นการพิจารณาหาอุณหภูมิที่เหมาะสม

3.3.4 จากนั้นนำผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 เจือด้วย Eu^{3+} แล้วบดด้วยกรอบหยก เพื่อให้ได้ผงที่มีการเกาะกลุ่มแข็งน้อยลงที่สุด จนได้ผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+}

3.4 การเตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+}

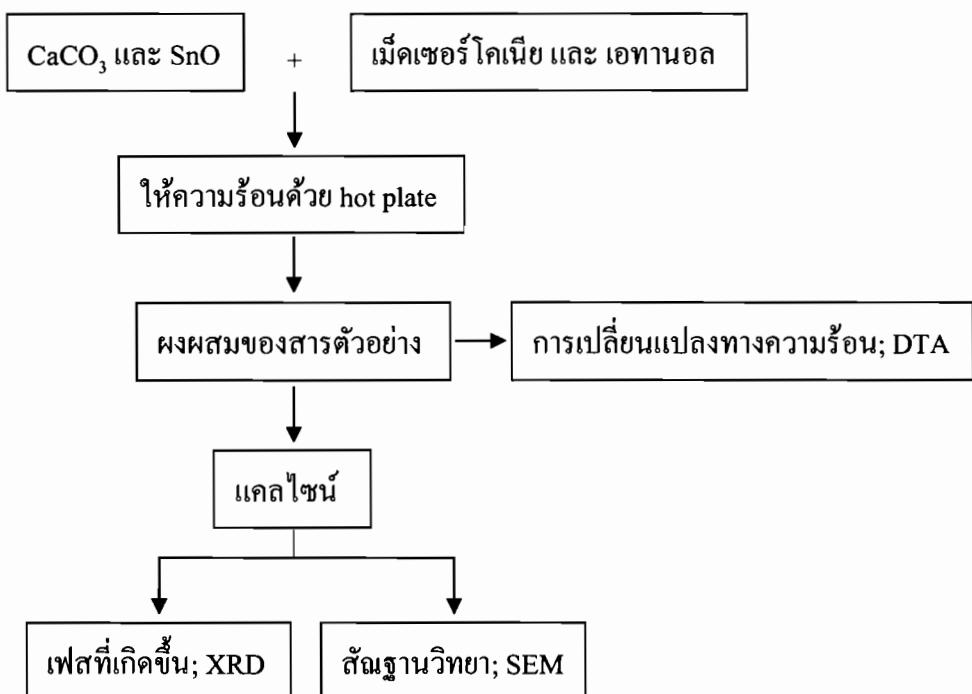
ขั้นตอนการเตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+} แสดงดังภาพที่ 18 และกล่าวถึงรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.4.1 บดผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่ผ่านการเจือด้วย Eu^{3+} แล้วเติม PVA (ความเข้มข้น 3%) ซึ่งเป็นตัวประสานในการขึ้นรูปให้ขึ้นงาน เป็นเวลา 2 นาที

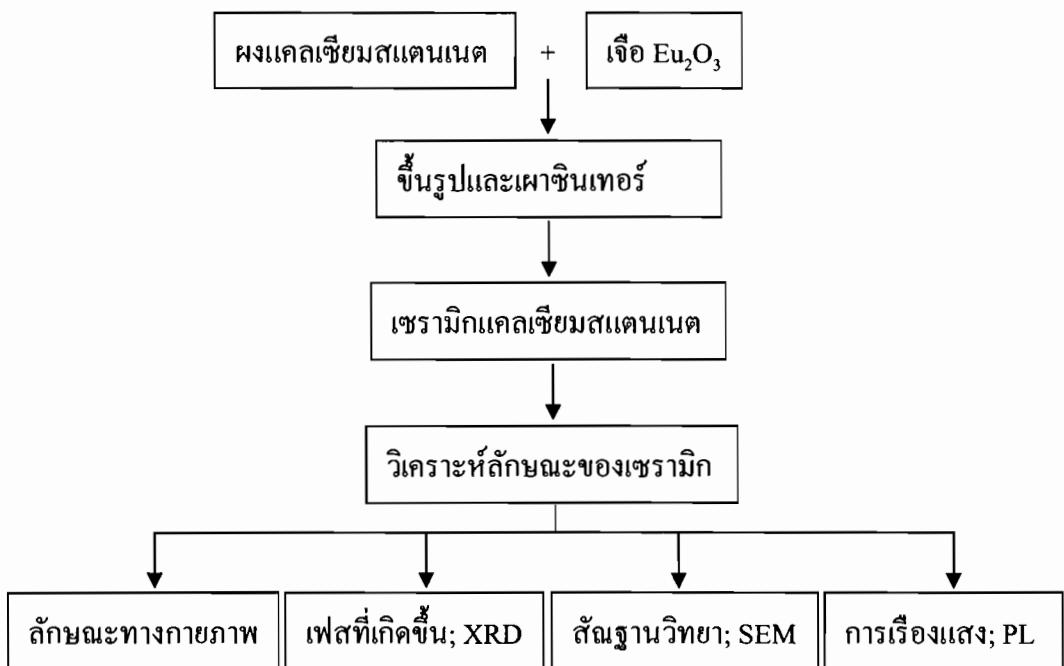
3.4.2 นำผงที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูป มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะด้วยความดัน 1800 psi เป็นเวลา 30 วินาที

3.4.3 นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงลงในแผ่นอะคริลิกดังภาพที่ 19 แล้วนำมาปิดฝาเพื่อป้องกันสั่งปนเปื้อนระหว่างการเผา

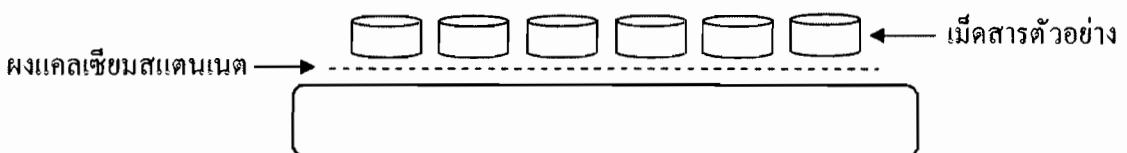
3.4.4 นำไปเผาในเทอร์โมฟาร์บอยด์รายละเอียดแสดงในแผนผังภาพที่ 20 โดยทำการเผาเชื่อมอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัด PVA ออกจากเนื้อเซรามิก จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิซินเทอร์ ซึ่งในการทดลองนี้จะทำการซินเทอร์เท่ากับ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



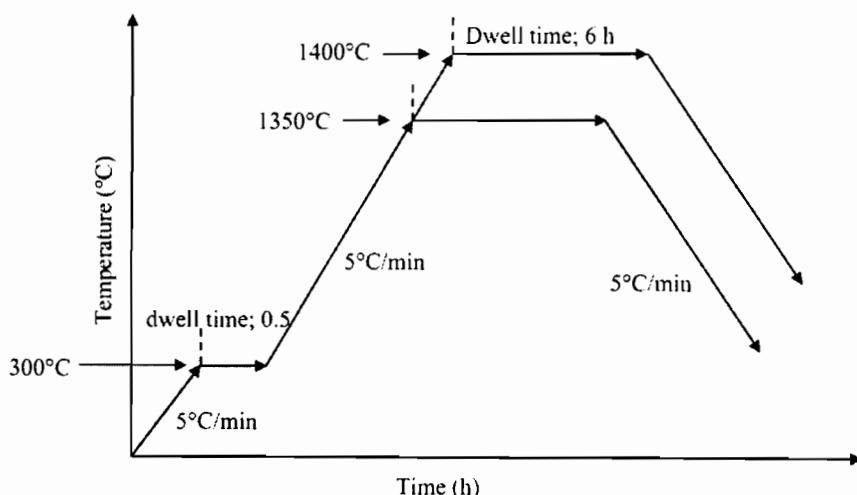
ภาพที่ 17 ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ผลของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 18 ขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ผลของเซรามิก



ภาพที่ 19 การจัดเรียงเม็ดเซรามิกในแผ่นอะลูมินา สำหรับการเผาชิโนเทอร์



ภาพที่ 20 การให้ความร้อนในการเผาชิโนเทอร์ของเม็ดเซรามิก

3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.5.1 การหาค่าร้อยละการหดตัวเชิงเส้น (Percentage linear shrinkage) เมื่อเซรามิกถูกอัดขึ้นรูปทำให้อนุภาคของเซรามิกเข้ามาใกล้ชิดกัน ส่งผลทำให้เซรามิกมีขนาดเล็กลง เมื่อเพาซินเทอร์จะมีการสูญเสียน้ำและสารประกอบบางชนิดที่อยู่ในโครงสร้างเคลือบ และเมื่อถึงอุณหภูมิหลอมเหลวของวัสดุจะส่งผลให้เซรามิกมีขนาดเล็กลง ความพรุนน้อยลง ผลดังกล่าวทำให้เซรามิกเกิดการชำรุดแตกร้าวหรือบิดเบี้ยวได้ ขนาดของเซรามิกที่เล็กลงจากการหดตัวนี้ สามารถวัดเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นตัวอย่างภายหลังการเผาในรูปของการหดตัวเชิงเส้นซึ่งได้วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดเซรามิกก่อนเผา (D_1) จากนั้นวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเทอร์แล้ว (D_2) เลือกเม็ดสารตัวอย่างที่สมบูรณ์ที่สุดไม่มีการแตกหัก โดยใช้วอร์เนียคลิปเปอร์ในการวัดเส้นผ่านศูนย์กลาง จากนั้นนำค่าที่ได้จากการวัดมาคำนวณหารือถลงของการหดตัวของเซรามิกจากสมการที่ (9) ดังนี้

$$S = \left(\frac{D_1 - D_2}{D_1} \right) \times 100\% \quad (9)$$

เมื่อ D_1 และ D_2 เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังเผาซินเทอร์ตามลำดับ

3.5.2 การหาค่าความหนาแน่นแบบแทบที่ด้วยน้ำ (Bulk density) ความหนาแน่นเป็นสมบัติเฉพาะของวัสดุแต่ละชนิดที่แบ่งผันได้ตามปัจจัยต่างๆ เช่น ของแข็งชนิดเดียวกัน จะมีความหนาแน่นต่างกันตามสภาพของโครงสร้างรูปร่างและรูพรุนในเนื้อวัสดุนั้นๆ ดังนั้น ในงานด้านเซรามิกจึงจำเป็นต้องศึกษาโดยในงานวิจัยนี้หากความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้แบบการแทนที่น้ำ โดยใช้หลักการของอาร์คิมีดีส โดยนำเม็ดตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเผาซินเทอร์เรียบร้อยแล้วนำมาทำการ秤 แล้วนำไปซับเพื่อหาน้ำหนักในขณะแห้ง (W_1) จากนั้นนำไปดมในน้ำกลิ้นที่เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทึงไว้ให้อิ่มตัวด้วยน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปซับในขณะเปียก (W_2) โดยการซับน้ำส่วนเกินออกจากเม็ดสารก่อนซึ่ง แล้วจึงนำไปซับแห้งหาน้ำหนักจากการแทนที่ในน้ำ (W_3) และนำค่าที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นจากสมการที่ (10) [38]

$$\rho = \left(\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_{water} \quad (10)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของเซรามิก

ρ_{water} คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิห้อง

W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกขณะแห้ง

W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกขณะเปียก

W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกจากการแทนที่ด้วยน้ำ

3.6 การตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

3.6.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA (Differential Thermal Analysis)

ผงตัวอย่างที่เตรียมได้นำมาทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลย์ไซน์ โดยนำผงที่เตรียมได้มาบดให้เป็นผงละเอียด และนำไปทดสอบเทียบกับสารอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่เป็นสารอ้างอิงและทำการทดสอบที่อุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราขึ้นและลงของอุณหภูมิ เป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยอาศัยกระบวนการครุดหรือการคายความร้อนของสารอ้างอิง ซึ่งวัดความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ที่เกิดขึ้นระหว่างสารทั้งสองที่เป็นพังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ

3.6.2 การตรวจสอบการก่อเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD)

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสของค์ประกอบของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบลงบนพื้นผิวสัมภูตแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมุนการเลี้ยวเบนจะขึ้นอยู่กับโครงผลึกและระนาบที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ สามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุประเภทใด โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ของค่ามุมเบรกซ์ (Bragg's angles) ดังสมการที่ (11) และความเข้มของพีคจากรูปแบบการเลี้ยวเบน เมื่อนำพีค รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) ก็สามารถบอกได้ว่าสารของเรามีเฟสของค์ประกอบอะไรบ้าง [39]

การตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคนี้ ทำได้โดย X-Ray Diffractometer แบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 ส่วน คือ

3.6.2.1 การวิเคราะห์เฟส โดยตั้งสแกนตั้งแต่นม 2θ ที่ 10 ถึง 60° ใช้ช่วงสแกน (scan step) เท่ากับ 0.02 ความเร็ว (scan speed) เท่ากับ 0.5 วินาทีต่อช่วงสแกน และทำการวิเคราะห์ชนิดเฟส

3.6.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้าง โดยสแกนตั้งแต่นม 2θ ที่ 10 ถึง 60° ใช้ช่วงสแกนเท่ากับ 0.01 ความเร็ว 5 วินาทีต่อช่วงสแกน (รวมระยะเวลา 7 ชั่วโมงต่อตัวอย่าง) และใช้ซอฟต์แวร์ X’Pert High Score Plus ในการวิเคราะห์เพื่อหาค่าคงที่แลดติกและขนาดของผลึก (crystallite size) โดยใช้เทคนิค Reiveld refinement สำหรับการหาขนาดของผลึกของเซรามิก Ca_2SnO_4 เท่านั้นใช้สมการ Scherrer’s แสดงดังสมการที่ (12) โดยพิจารณาพื้นที่ได้จำกัดแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (11)$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 1.54 อังสตรอม

θ คือ นุ่มเลี้ยวเบน

n คือ อันดับของการเลี้ยวเบน

D คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย

k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.9

β คือ ความกว้างพื้นที่ร่องหนึ่งของความเข้มของการสะท้อน

3.6.3 กระบวนการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง粒 (Scanning Electron Microscopy: SEM)

นำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคด้วย SEM โดยการนำเอาสารตัวอย่างที่เตรียมได้ดีลงบนแท่นทองเหลืองด้วยเทปการสองหน้าเพื่อตรวจดูผิวหน้าและรอยแตกโดยจัดให้ผิวหน้าวางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการตรวจสอบ SEM จากนั้นทำการศึกษาด้วย SEM จะได้ภาพของเซรามิกอ่อนๆ ซึ่งบันภาพถ่ายจะแสดงผลลัพธ์ที่ใช้ในการเร่งอิเล็กตรอนปั๊มน้ำมันให้ไปกระแทกกับผิวเซรามิก กำลังขยายของภาพ สเกลที่บวกขนาดภาพจริง

3.6.4 การตรวจสอบการเรืองแสงด้วยเครื่อง FluoroMax-4 spectrofluorometer

ในการทดลองนี้ได้นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเทอร์ทุกเงื่อนไขมาบดให้ละเอียดเพื่อตรวจสอบการเรืองแสง ซึ่งการวัดค่าการเรืองแสงของสารทำได้โดยใช้เครื่องวัดการเรืองแสงของสาร ควบคุมการทำงานของซอฟแวร์สามารถวัดได้ค่าเรืองแสงได้ทั้งแบบฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) และฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) หรือเคมี/ไบโอลูминิเนสเซนซ์ (Chemi/Bio Luminescence)

บทที่ 4

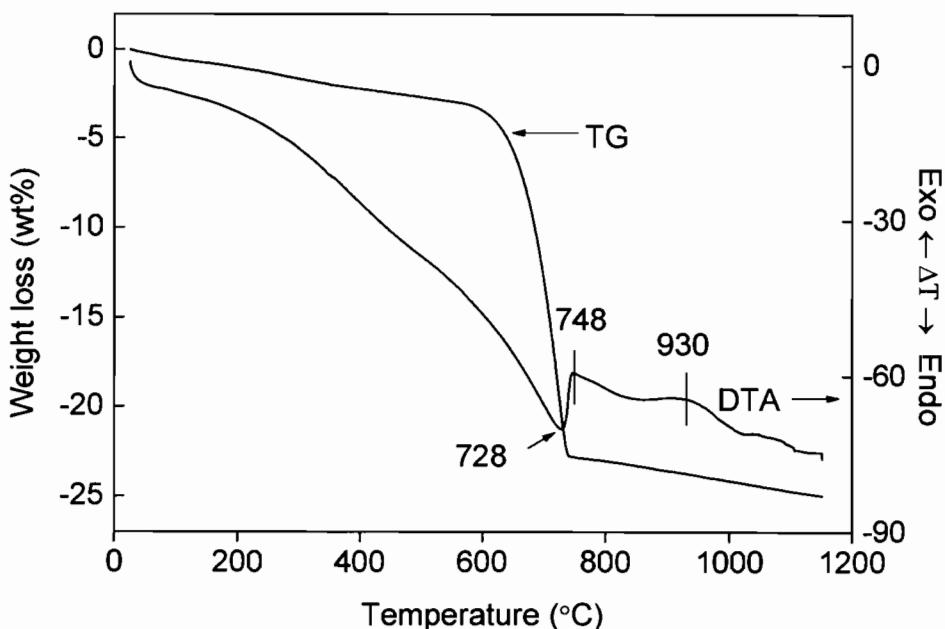
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

บทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของ CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ที่ผ่านกระบวนการให้ความร้อนในการเผาเคลือบซึ่งสามารถแบ่งผลการทดลองออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของการเตรียม CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4

4.1 ผลการเตรียม CaSnO_3

4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อน

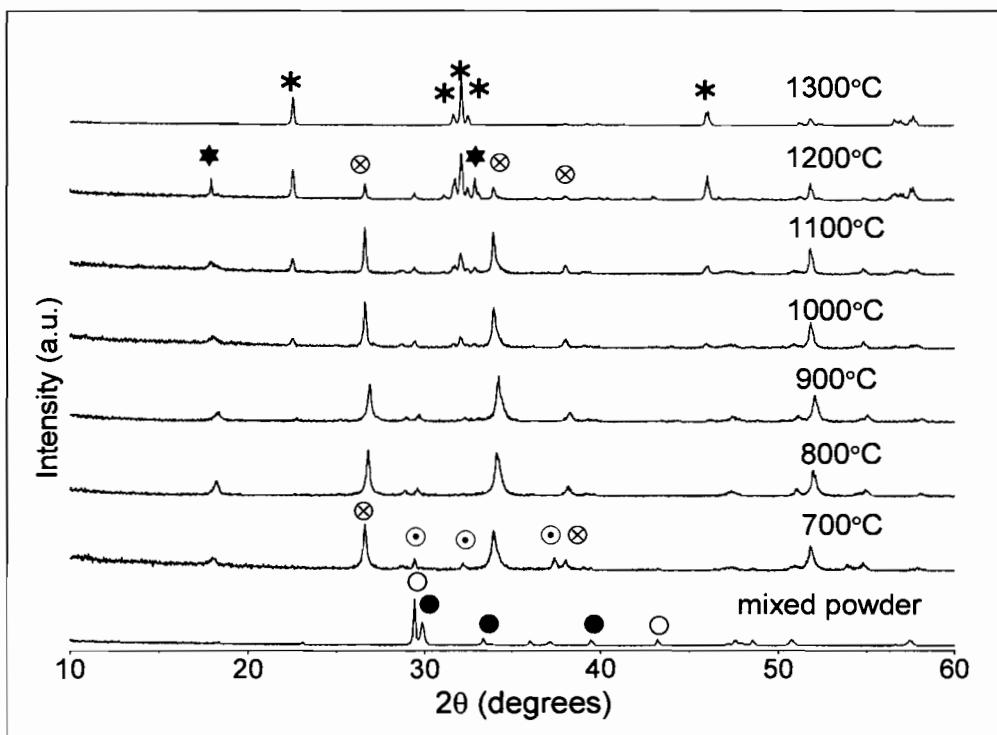
เมื่อผสม $\text{CaCO}_3:\text{SnO}$ ที่สัดส่วน 1:1 โดยมีเอทานอล (ethanol) เป็นตัวกลางพร้อมกับเซอร์โคเนียบลล (zirconia ball) เพื่อช่วยในการทำให้สารเข้ากัน แล้วทำการหุงน้ำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA ที่แสดงดังภาพที่ 21 จากรูปเห็นได้ว่าเกิดการสูญเสียน้ำหนักเล็กน้อยจากสารตั้งต้นที่ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าอาจเกิดการระเหยไปของโมเลกุln้ำหรืออาจเกิดการคายน้ำออกจากผงตั้งต้น [40] ต่อมานับการสูญเสียน้ำหนักที่ชัดเจนประมาณ 20% ที่อุณหภูมิ 728 องศาเซลเซียส ซึ่งตรงกับพิกัดความร้อนที่ต่ำที่สุดของ DTA และ 748 องศาเซลเซียส ซึ่งตำแหน่งพิกัดที่สูงที่สุดอาจเกิดการสลายตัวของ CO_2 จาก CaCO_3 [2] การสูญเสียน้ำหนักที่สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนอีก สูญเสียน้ำหนักประมาณ 1-2 % ตรงกับพิกัดการคายความร้อนที่ 930 องศาเซลเซียส ซึ่งนำไปสู่การทำปฏิกิริยาของ CaO กับ SnO_2 เพื่อให้เกิดเฟส CaSnO_3 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียส [41] โดยกราฟของ TG เป็นกราฟเส้นราบอิ่มไปตามแกนอุณหภูมิ แสดงถึงการสูญเสียน้ำหนักที่น้อยมากของสารซึ่งอาจเป็นการยืนยันช่วงอุณหภูมิในการเริ่มเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ CaSnO_3 สำหรับผลทาง TG-DTA ขึ้นยังผลอีกรึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD



ภาพที่ 21 สเปกตรัม TG-DTA ของผงผสมระหว่าง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 1:1

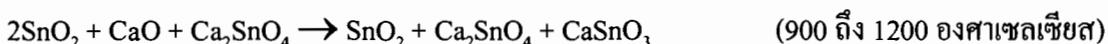
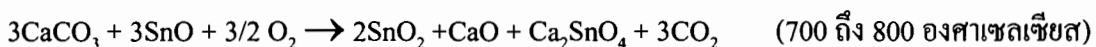
4.1.2 ผลการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสของผงตัวอย่าง

เมื่อนำผงผสมไปผ่านกระบวนการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบร่วมเฟสที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยเฟสของ SnO_2 และเฟส Ca_2SnO_4 ปะปนมา และพบร่วมเฟส CaO เล็กน้อย เมื่อผ่านกระบวนการแคลไชน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น พบร่วมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ปราการูฟเฟส CaSnO_3 ขึ้นมาอย่างชัดเจนและยังคงพบเฟสของ Ca_2SnO_4 และ SnO_2 ปะปนมาด้วย ซึ่งยืนยันการก่อเกิดเฟส CaSnO_3 กับผลทาง DTA ตรงกันโดย เริ่มที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไชน์สูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ปราการูฟเฟส CaSnO_3 (แสดงในภาพที่ 22) เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบร่วมเฟสที่สมบูรณ์ของ CaSnO_3 มีช่วงอุณหภูมิการแคลไชน์ที่เหมาะสมที่ 1300 องศาเซลเซียส สถาศักล้องกับผลการทดลองของ C. H. Lu และคณะ [11] ที่ได้อธิบายไว้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไชน์ที่สูงขึ้น มีผลต่อการเกิดเฟสที่สมบูรณ์หรืออาจกล่าวได้ว่า ก่อนการฟอร์มตัวของ CaSnO_3 อาจเกิดการฟอร์มตัวของ SnO_2 และ Ca_2SnO_4 ขึ้นมากเกินไป จนทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาระหว่าง SnO_2 และ Ca_2SnO_4 ปะปนมากลายเป็น CaSnO_3 ซึ่งพบที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นต้น ดังนั้นเมื่อได้ผงสาร CaSnO_3 ที่ผ่านการแคลไชน์จากอุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส นำไปเจือ Eu_2O_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งอิกรั้งที่สัดส่วนต่างๆ ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นเซรามิก



ภาพที่ 22 รูปแบบการเลี้ยงเวนรังสีเอกซ์ของผงผสมระหว่าง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 1:1 เมื่อผ่านการแคลไนน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ ○ = CaCO_3 , ● = SnO , ◎ = CaO , ⊗ = SnO_2 , ★ = Ca_2SnO_4 และ * = CaSnO_3

จากผล XRD สามารถเขียนปฏิกิริยาทางเคมีของการเกิดเฟส CaSnO_3 ได้ดังนี้



เมื่อทำการคำนวณหาร้อยละโดยปริมาณของเฟสต่างๆที่เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับอุณหภูมิการแคลไนน์แสดงดังตารางที่ 4 ซึ่งผลการคำนวณสอดคล้องกับเฟสที่เกิดขึ้นที่ได้อธิบายไว้ข้างต้นแล้ว ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบว่าบั้งคงพบเฟสป淳ของ Ca_2SnO_4 อยู่แต่พบในปริมาณน้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากขีดความสามารถของเครื่อง XRD อย่างไรก็ตาม

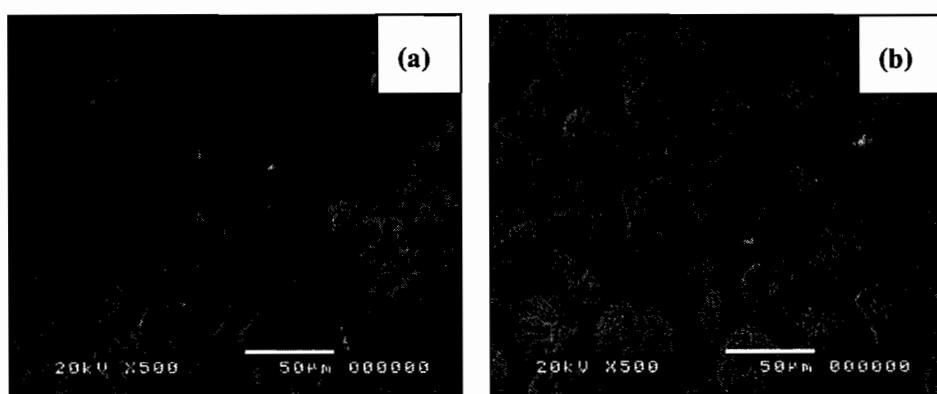
เมื่อนำเข้ามูลค่ามวลร้อยละ โดยปริมาณของเฟสที่ประปนกันด้วย ยังพบว่ามี Ca_2SnO_4 อยู่ร้อยละ 0.8 โดยปริมาณ และพบเพลสของ CaSnO_3 ถูงถึงร้อยละ 99.2 โดยปริมาณ

ตารางที่ 4 ร้อยละ โดยปริมาณของ CaSnO_3 ที่ผ่านการเผาเคลือบซึ่งที่อุณหภูมิต่างกัน

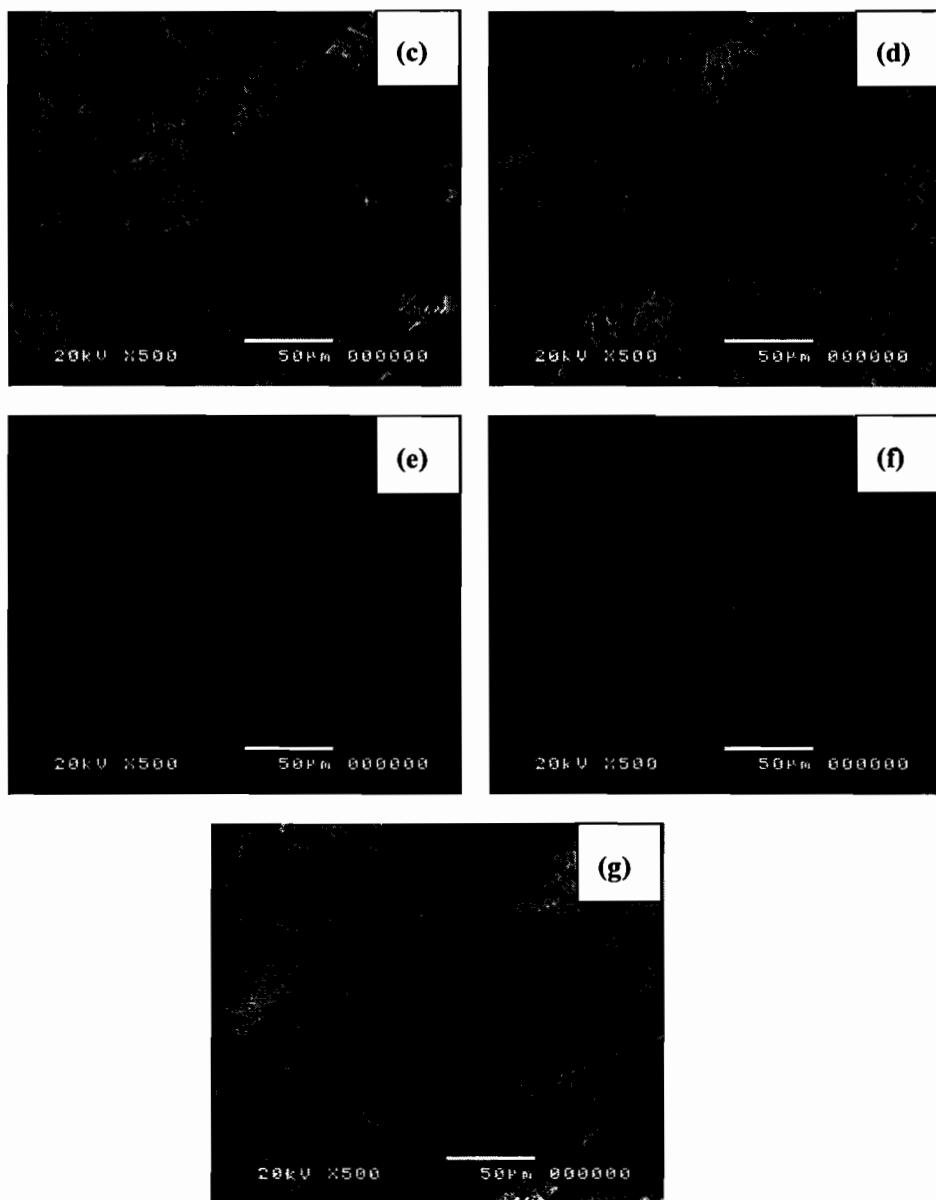
| อุณหภูมิเคลือบซึ่ง ($^{\circ}\text{C}$) | ปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น (ร้อยละ) | | | | |
|---|-------------------------------|----------------|--------------|---------------------------|------------------|
| | SnO | SnO_2 | CaO | Ca_2SnO_4 | CaSnO_3 |
| no-calcined | 46.8 | - | 53.2 | - | - |
| 700 | - | 64.3 | 35.0 | 0.7 | - |
| 800 | - | 66.1 | 0.4 | 33.6 | - |
| 900 | - | 59.2 | - | 38.4 | 2.3 |
| 1000 | - | 51.0 | - | 36.5 | 12.4 |
| 1100 | - | 39.0 | - | 27.7 | 33.4 |
| 1200 | - | 7.3 | - | 29.0 | 63.7 |
| 1300 | - | - | - | 0.8 | 99.2 |

4.1.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานทางจุลภาคของ CaSnO_3 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะอนุภาคของ CaSnO_3 เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ดังภาพที่ 23



ภาพที่ 23 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ CaSnO_3 เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 (f) 1200 และ (g) 1300 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 23 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ CaSnO_3 เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ
 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 (f) 1200 และ (g) 1300 องศาเซลเซียส (ต่อ)

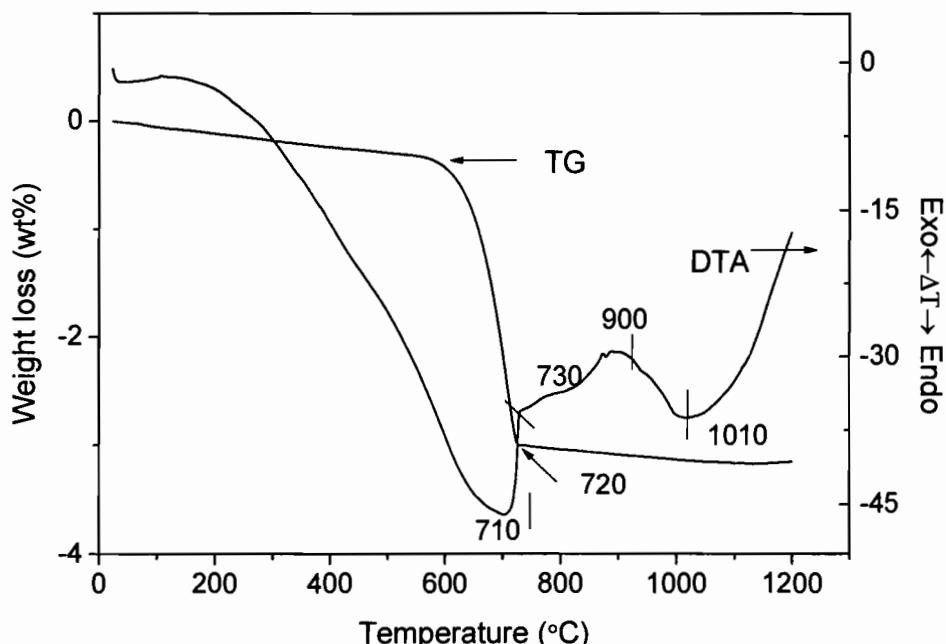
อนุภาคผง CaSnO_3 ณ อุณหภูมิ 700 ถึง 1000 องศาเซลเซียส พบรูปอนุภาคผงมีลักษณะเป็นทรงกลม และเป็นเกล็ดปะปนกัน เมื่อแคลไธน์ที่ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส พบรูปว่า ความเป็นเกล็ดเพิ่มขึ้น (ขนาดเกล็ดโตขึ้น) อนุภาคผงที่เป็นทรงกลมลดลงน้อยลง พร้อมทั้งเกิดอนุภาคผงที่แตกตัวจากทรงกลมกลายเป็นเกล็ดอย่างเห็นได้ชัด จากนั้nm เมื่อแคลไธน์ที่ 1300 องศาเซลเซียส พบรูปว่า อนุภาคผงมีลักษณะเป็นเกล็ดหักหมด ซึ่งบ่งบอกได้ว่า ลักษณะของอนุภาคผงที่เป็นทรงกลมเกิดขึ้นอาจเป็นอนุภาคผงของ SnO_2 [42] ซึ่งสอดคล้องกับผลทาง XRD ว่า SnO_2 จะเกิดขึ้น

ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และหมุนไปที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 22 และตารางที่ 4 ดังนี้ การเตรียมผง CaSnO_3 เฟสเดียวใช้เงิน ในอุณหภูมิการเผาเคลือบที่ อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ใช้ระยะเวลาในการเผาแค่ 6 ชั่วโมง และมีอัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิคงที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อนำไปเตรียมเซรามิกต่อไป

4.2 การเตรียมผง Ca_2SnO_4

4.2.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อน

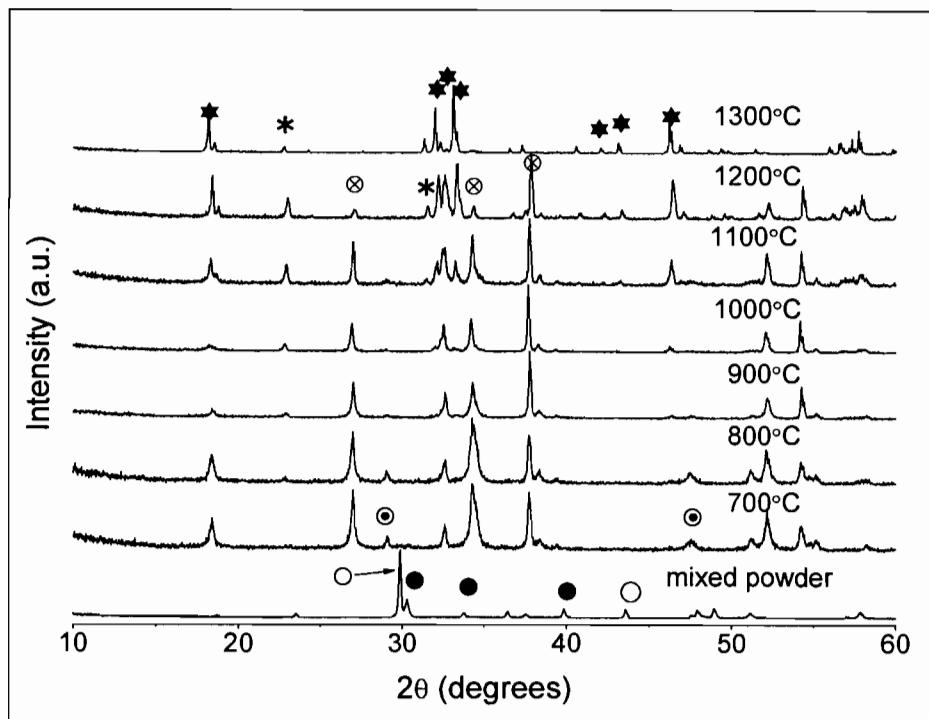
เพื่อเตรียม Ca_2SnO_4 ใช้ CaCO_3 ผสมกับ SnO ในสัดส่วน 2:1 พบร่วมกัน พบว่า ผงผสมระหว่าง $\text{CaCO}_3:\text{SnO}$ เกิดการสูญเสียน้ำหนักเล็กน้อยประมาณ 4% ของสารตั้งต้นที่ 600-700 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าอาจเกิดการสูญเสียน้ำหนักของ CaCO_3 ให้กลายเป็น CaO [2] ซึ่งตรงกับพิคการดูความร้อนที่ต่ำสุดของ DTA ที่ 700 องศาเซลเซียส และผลการคายความร้อนที่ 730 องศาเซลเซียส คาดว่าอาจเกิดจากการที่ SnO เกิดการสร้างพันธะขึ้นมากลายเป็น SnO_2 ซึ่งผลของการถ่ายตัวของ CaCO_3 และการสร้างพันธะของ SnO_2 ยืนยันอีกครั้งจากผลทาง XRD ต่อไป จากนั้นมีการสร้างพันธะขึ้นตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเกิดเฟส Ca_2SnO_4 ตั้งแต่ที่ 700 องศาเซลเซียส [43] โดยที่กราฟ TG เริ่มขึ้นไปกับแนวอุณหภูมิตั้งภาพที่ 24 อาจยืนยันได้ว่า เป็นช่วงที่เกิดเฟสของ Ca_2SnO_4 สำหรับผลทาง TG-DTA ยืนยันผลอีกครั้งจากผลทาง XRD



ภาพที่ 24 สเปกตรัม TG-DTA ของผงสมาระหว่าง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 2:1

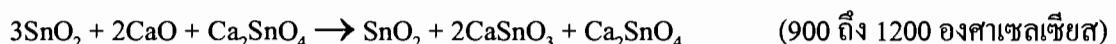
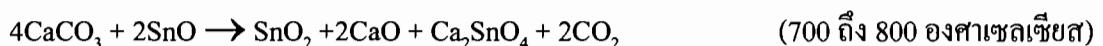
4.2.2 ผลการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสของผงตัวอย่าง

การเลือกอุณหภูมิในการแคลไชน์จากผล TG-DTA เริ่มกิດการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป เพื่อความสะดวกและใช้พลังงานต่ำสุดจะเริ่มแคลไชน์ตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 25 หลังการแคลไชน์พบว่าช่วงอุณหภูมิ 700 - 1300 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ โดยนำไปทดสอบการก่อเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD พบร่วมผสมที่ยังไม่ผ่านขบวนการแคลไชน์ยังคงพบเฟสของสารตั้งต้นทั้ง 2 สาร แต่เมื่อนำผงผสมไปผ่านขบวนการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบร่วมเฟส SnO_2 และเฟส Ca_2SnO_4 ปะปนมา และพบเฟส CaO เล็กน้อย เมื่อผ่านขบวนการแคลไชน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น พบร่วมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟส CaSnO_3 ขึ้นมาอย่างชัดเจนและยังคงพบเฟสของ Ca_2SnO_4 และ SnO_2 ปะปนมาด้วย ซึ่งขึ้นยังการก่อเกิดเฟสแคลเซียมสแตนเนตจากผลทาง DTA เริ่มที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไชน์สูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟส Ca_2SnO_4 มีช่วงอุณหภูมิการแคลไชน์ที่เหมือนกันที่ 1300 องศาเซลเซียส พบร่วมเฟสที่สมบูรณ์ของ Ca_2SnO_4 ที่ได้อธิบายไว้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไชน์ที่สูงขึ้นมีผลต่อการเกิดเฟสที่สมบูรณ์หรืออาจกล่าวได้ว่า ก่อนการฟอร์มตัวของ Ca_2SnO_4 อาจเกิดการฟอร์มตัวของ SnO_2 , CaSnO_3 , และ Ca_2SnO_4 ปะปนกันมาซึ่งพบร่วมที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป และการฟอร์มตัวของ Ca_2SnO_4 จะเกิด CaSnO_3 ขึ้นมาปะปนซึ่งอาจเกิดจากการที่ CaO ทำปฏิกิริยา SnO_2 ก่อนบางส่วน จากนั้นจึงพัฒนาเกลایเป็น Ca_2SnO_4 ที่สมบูรณ์ เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่มากขึ้น ดังนั้นเมื่อได้ผง Ca_2SnO_4 ที่ผ่านการแคลไชน์จากอุณหภูมิที่ 1300 องศาเซลเซียส นำไปเจือ Eu_2O_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งอีกครั้งที่สัดส่วนต่างๆ ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นเซรามิก



ภาพที่ 25 รูปแบบการเดี่ยวนรังสีเอกซ์ของผงสมาระห่วง CaCO_3 และ SnO ในอัตราส่วน 2:1 เมื่อผ่านการแคลไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ ○ = CaCO_3 ● = SnO ○ = CaO ⊗ = SnO_2 , ★ = Ca_2SnO_4 และ * = CaSnO_3

จากกลไกการเกิดเฟสสามารถเขียนปฏิกริยาทางเคมีของ Ca_2SnO_4 ได้ดังนี้



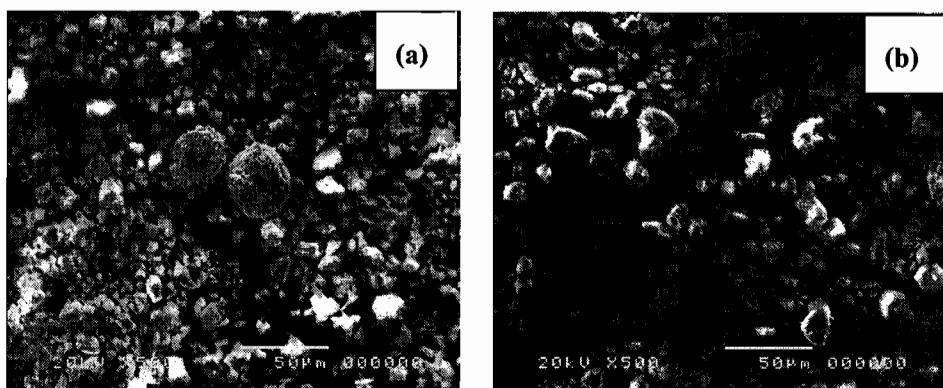
ผลการตรวจสอบปริมาณร้อยละ โดยปริมาณของเฟสที่เป็นองค์ประกอบ โดยตรวจพบเฟสหลักของ Ca_2SnO_4 เมื่อผ่านการแคลไชน์ที่ 700-800 องศาเซลเซียส และเพรรองเป็น CaO ซึ่งปริมาณร้อยละไม่แตกต่างมากนัก เมื่อผ่านการแคลไชน์ที่ 900-1200 องศาเซลเซียส พบร์เฟส CaSnO_3 ประมาณอย่างเห็นได้ชัด และพบปริมาณเฟสของ Ca_2SnO_4 มากถึงร้อยละ 89 ที่อุณหภูมิการแคลไชน์ที่ 1300 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 5 ร้อยละโดยปริมาณของ Ca_2SnO_4 ที่ผ่านการเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิต่างกัน

| อุณหภูมิแคลไชน์ ($^{\circ}\text{C}$) | ปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น (ร้อยละของน้ำหนักเฟส) | | | | |
|--|--|----------------|--------------|------------------|---------------------------|
| | SnO | SnO_2 | CaO | CaSnO_3 | Ca_2SnO_4 |
| no-calcined | 34.9 | - | 65.08 | - | - |
| 700 | - | 29.0 | 34.2 | - | 36.7 |
| 800 | - | 29.2 | 34.1 | - | 36.7 |
| 900 | - | 52.2 | - | 16.8 | 31.0 |
| 1000 | - | 42.4 | - | 30.1 | 27.4 |
| 1100 | - | 23.7 | - | 36.8 | 39.5 |
| 1200 | - | 4.5 | - | 37.0 | 58.5 |
| 1300 | - | - | - | 11.0 | 89.0 |

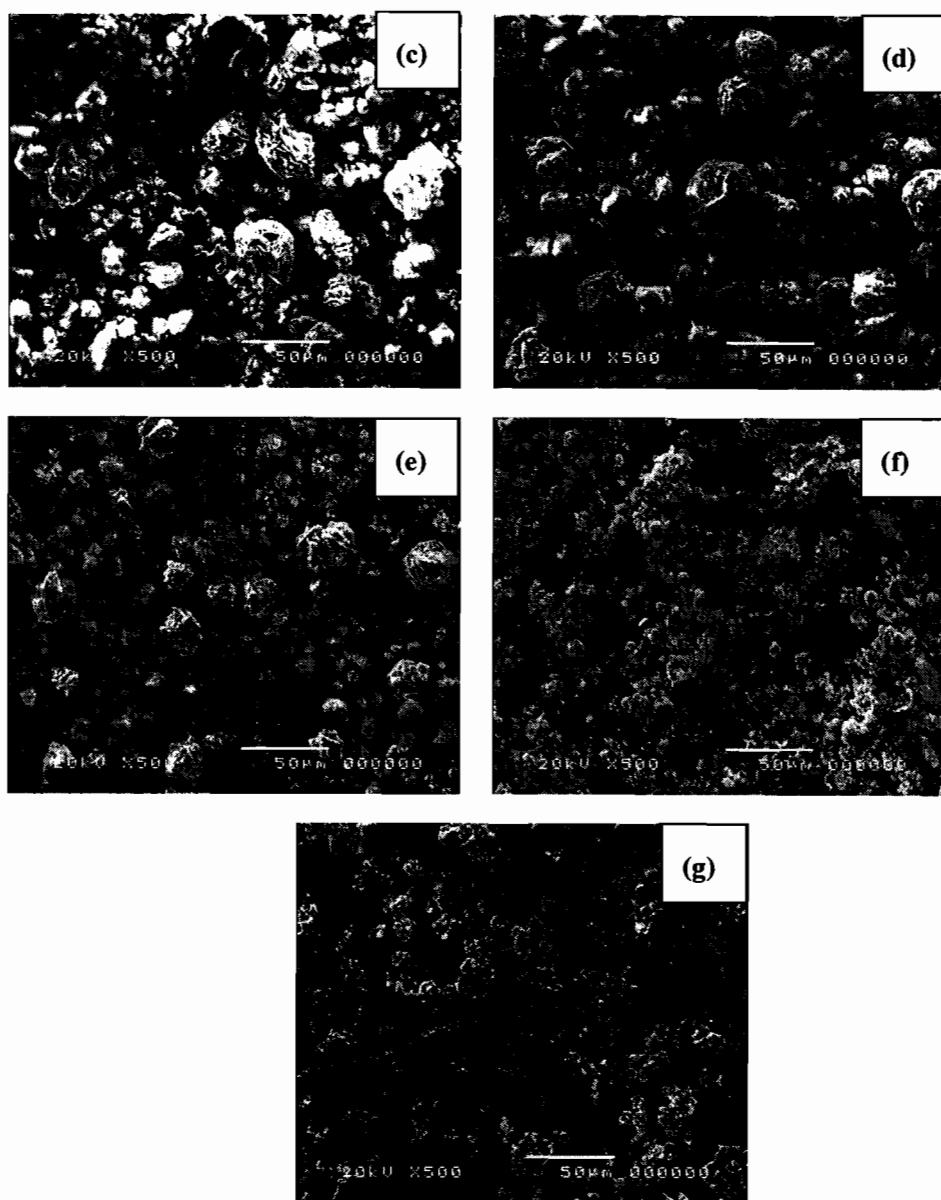
4.2.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานทางจุลภาคของผง Ca_2SnO_4 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะอนุภาคของ Ca_2SnO_4 เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ดังภาพที่ 26



ภาพที่ 26 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ Ca_2SnO_4 เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ

(a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 (f) 1200 และ (g) 1300 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 26 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ Ca_2SnO_4 เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ อุณหภูมิ (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 (f) 1200 และ (g) 1300 องศาเซลเซียส (ต่อ)

ลักษณะรูปร่างของผง Ca_2SnO_4 ที่อุณหภูมิการแคลไชน์ตั้งแต่ 700 ถึง 1300 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 26 พบร้าลักษณะอนุภาคมีขนาดแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีรูปร่างไม่แน่นอน เมื่อแคลไชน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีลักษณะกลมและมีรูปร่างไม่แน่นอนปะปนกัน (คล้ายเกล็ด) (a-e) แคลไชน์เพิ่มมากขึ้นที่ 1200 ถึง 1300 องศาเซลเซียส (f-g)

พบว่าอนุภาคเริ่มนีขนาดไกล์เคียงกันและมีรูปร่างค่อนข้างคล้ายกัน มีการกระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมออุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผลทาง XRD

ดังนั้น ในการเตรียมอนุภาคผง Ca_2SnO_4 เฟสเดียวใช้เงื่อนไขอุณหภูมิการเผาแค่ ไชน์ที่ 1300 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาการเผาแซ่ 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิกองที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อนำไปอัดเม็ดขึ้นรูปเตรียมเซรามิกต่อไป

บทที่ 5

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลเซรามิก

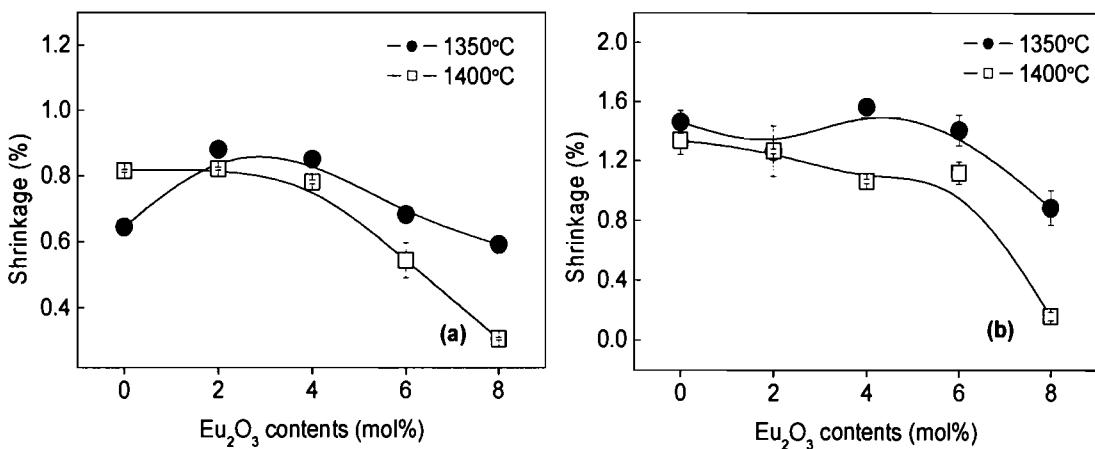
บทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 เมื่อเจือด้วยยูโรเพียม (Eu_2O_3) ประกอบด้วยผลของลักษณะทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค เฟสที่เกิดขึ้นและพฤติกรรมทางแสงของเซรามิก โดยมีรายละเอียดผลการทดลองดังนี้

5.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3

ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 นั้น ได้ทำการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส โดยในการเลือกเม็ดเซรามิกที่ศึกษาลักษณะทางกายภาพต้องเลือกเซรามิกที่ไม่ปิดเบี้ยวเดิรูป และไม่เกิดการหลอมละลาย (อุณหภูมิการซินเทอร์ที่ 1450 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป เซรามิกเกิดการบิดเบี้ยวและหลอมละลาย) เพื่อนำมาหาค่าร้อยละการหดตัวและความหนาแน่นของเซรามิกที่สัดส่วนการเจือ Eu_2O_3 ทั้งหมด 5 สัดส่วน คือ ร้อยละโดยไม่ 0.2 4 6 และ 8 หลังจากผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ผลดังต่อไปนี้

5.1.1 ผลการตรวจสอบร้อยละการหดตัวของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4

จากการหาค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 แสดงดังภาพที่ 27a พ布ว่าเซรามิกเมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 มากขึ้น มีค่าร้อยละการหดตัวระหว่าง 0.59 ถึง 0.88 และ 0.30 ถึง 0.82 เมื่อซินเทอร์ที่ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าค่าร้อยละการหดตัวมีค่าไม่แตกต่างกันนัก เมื่อพิจารณาเรื่อยละการหดตัวของเซรามิก Ca_2SnO_4 เจือด้วย Eu_2O_3 แสดงดังภาพที่ 27b พ布ว่าเซรามิกมีค่าร้อยละการหดตัวระหว่าง 0.88 ถึง 1.56 และ 0.15 ถึง 1.33 เมื่อซินเทอร์ที่ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พ布ว่าที่สัดส่วนการเจือ Eu_2O_3 เพิ่มมากขึ้นไม่ได้มีผลต่อค่าร้อยละการหดตัวอย่างชัดเจนนัก

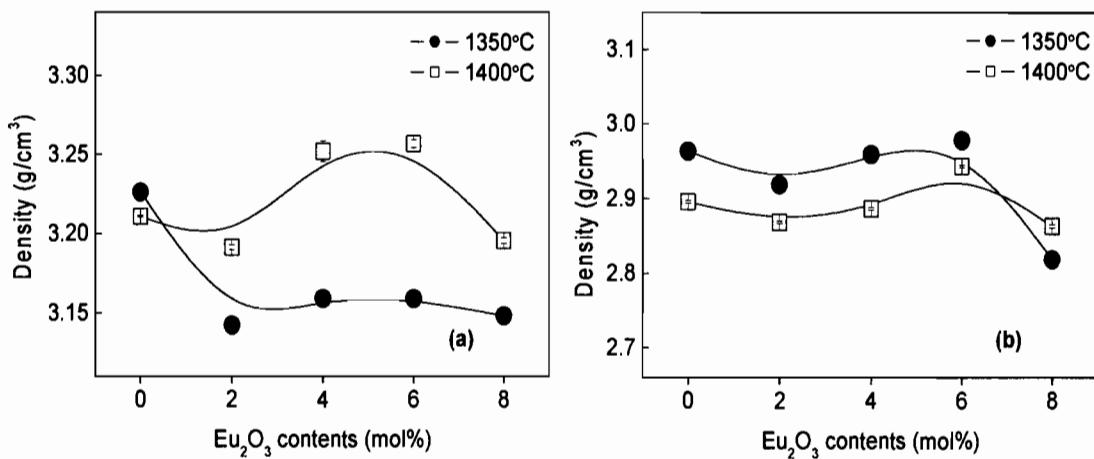


ภาพที่ 27 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Eu₂O₃ กับร้อยละการหดตัวของเซรามิก (a) CaSnO₃ และ (b) Ca₂SnO₄ ตามลำดับ

5.1.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก CaSnO₃ และ Ca₂SnO₄

เมื่อพิจารณาภาพที่ 28 a-b แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยโนลของ การเจือ Eu³⁺ กับค่าความหนาแน่นของเซรามิก CaSnO₃ และ Ca₂SnO₄ พบร่วมกับค่าความหนาแน่นที่ผ่านการซินเทอร์ทั้ง 2 ช่วงอุณหภูมิมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นมีแนวโน้มลดลงแต่ไม่แตกต่างกัน โดยให้ความหนาแน่นระหว่าง 3.143 ถึง 3.226 และ 3.191 ถึง 3.257 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับ CaSnO₃ และ 2.818 ถึง 2.978 และ 2.863 ถึง 2.944 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับ Ca₂SnO₄ ที่ผ่านกระบวนการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่ามีค่าไม่แตกต่างกัน

โดยเงื่อนไขการเจือที่ให้ค่าความหนาแน่นมากที่สุดสำหรับเซรามิก CaSnO₃ และ Ca₂SnO₄ ที่ปริมาณการเจือ 4 และ 6 โนลเปอร์เซ็นต์ มีค่าประมาณ 3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งค่าความหนาแน่นที่ได้มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าการเจือ Eu³⁺ ในสัดส่วนที่สูงขึ้นไม่มีผลทำให้การอัดตัวแน่นของอนุภาคเพิ่มขึ้น แต่ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของปริมาณการเจือเข้าไป ซึ่งมีรายงานเกี่ยวกับปริมาณการเจือ Y₂O₃ ในเซรามิกพบว่า การเจือทำให้มีค่าความหนาแน่นร้อยละ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยโนล [43] เพราะการเจือในปริมาณที่ไม่เหมาะสมที่อนุภาคอัดตัวเข้าชิดกันได้พอดี มีผลทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคภายในเกิดการบกพร่องทำให้เสียรูปผลึก จึงทำให้มีผลต่อการแน่นตัวของเซรามิก ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการเจือ

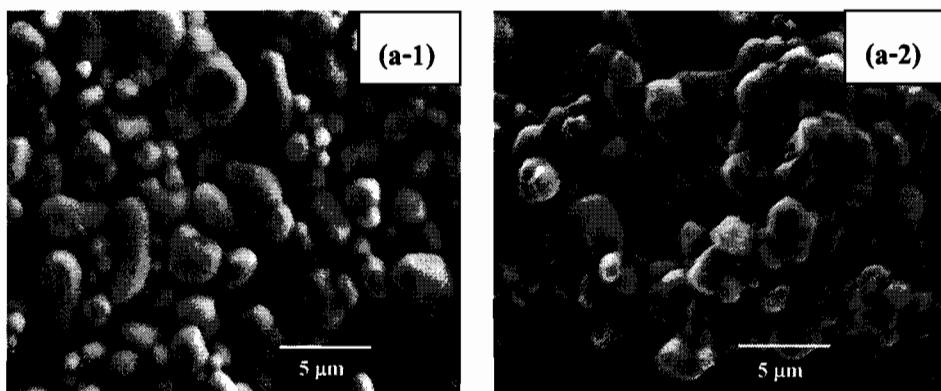


ภาพที่ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Eu₂O₃ ในปริมาณแตกต่างกันกับความหนาแน่นของเซรามิก เมื่อ (a) CaSnO₃ และ (b) Ca₂SnO₄ ตามลำดับ

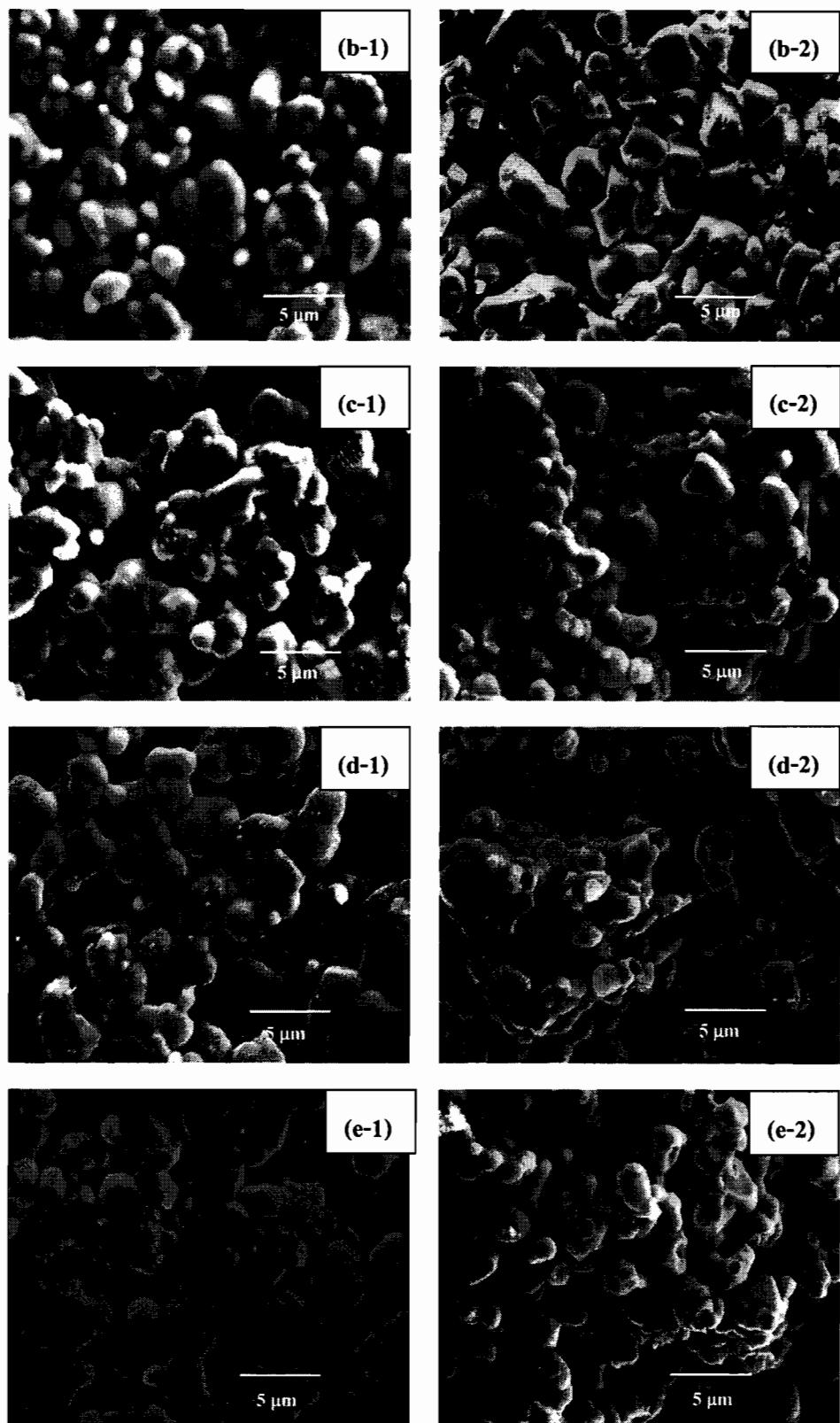
5.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วย SEM

จากการศึกษาลักษณะสัมฐานทางจุลภาคของเซรามิก CaSnO₃ และ Ca₂SnO₄ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะของกรานของเซรามิก CaSnO₃ และ Ca₂SnO₄ เมื่อเจือด้วย Eu₂O₃ ที่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 29 ถึง 32

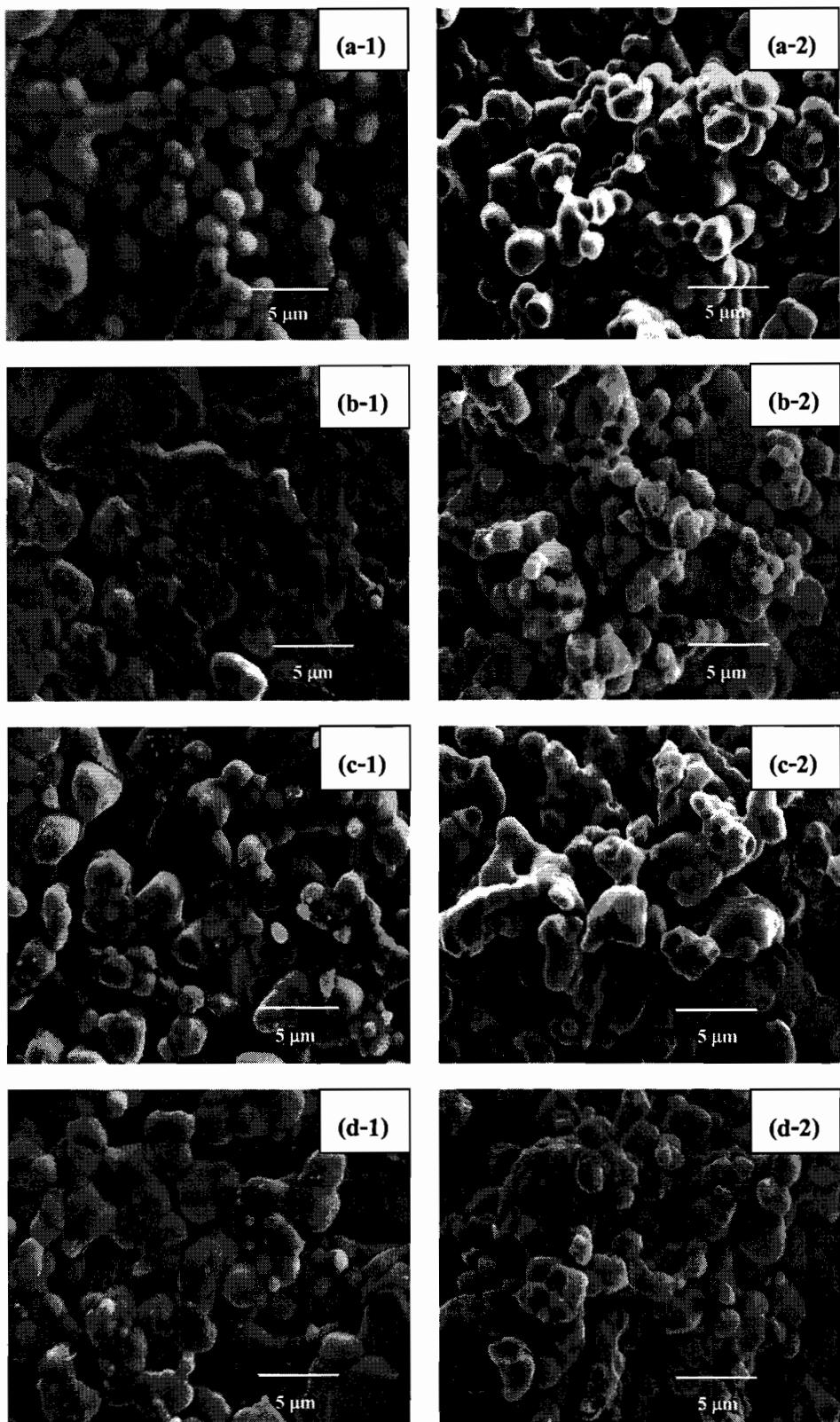
5.2.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก CaSnO₃ ที่สัดส่วนการเจือ Eu₂O₃ แตกต่างกันและชิ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 29 และ 30



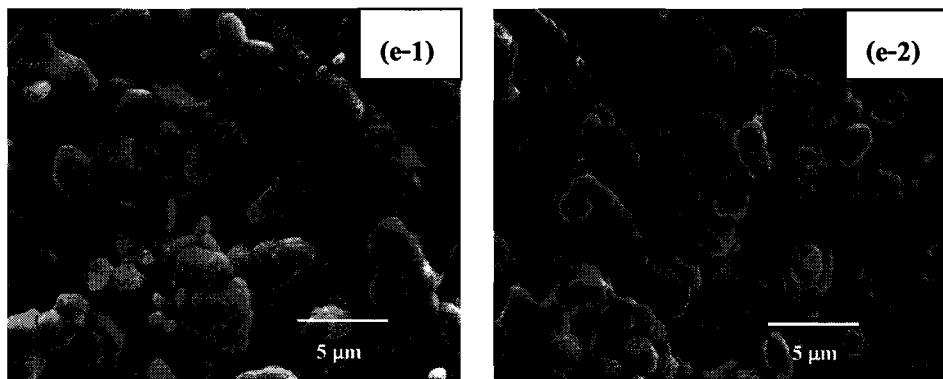
ภาพที่ 29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก CaSnO₃ ที่ปริมาณการเจือ Eu₂O₃ ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอส์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก CaSnO_3 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โนลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส (ต่อ)



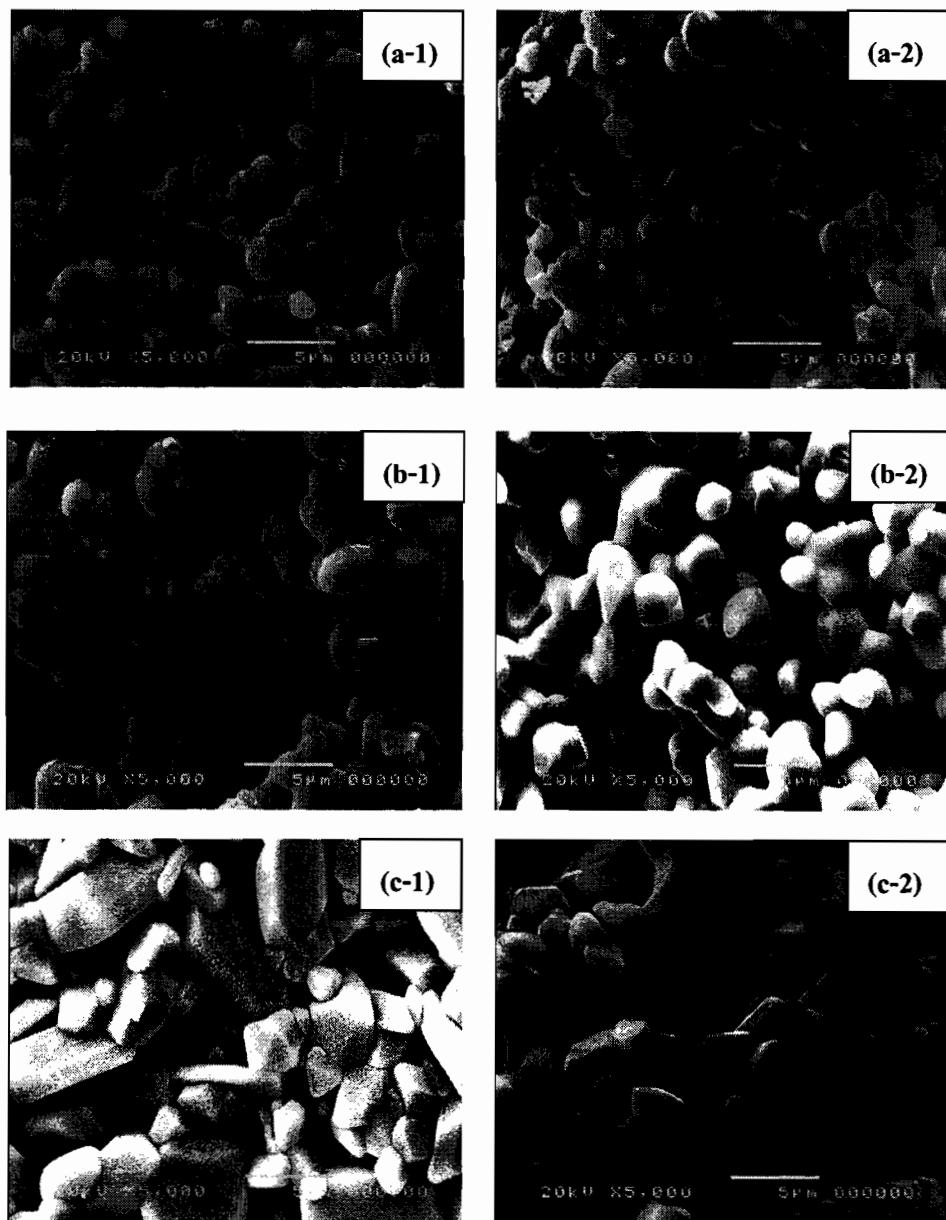
ภาพที่ 30 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก CaSnO_3 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (f) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอส์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส



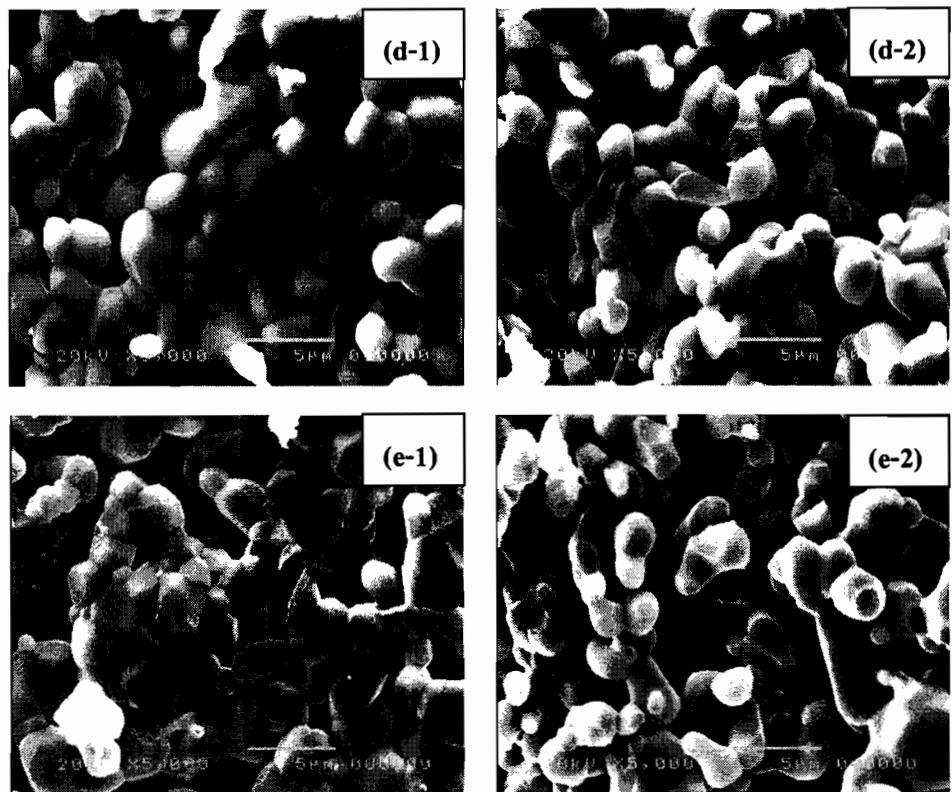
ภาพที่ 30 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก CaSnO₃ ที่ปริมาณการเจือ Eu₂O₃ ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (f) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส (ต่อ)

รูปร่างของเซรามิก CaSnO₃ ที่สัดส่วนร้อยละโดยโมลของ Eu³⁺ เป็น 0 ถึง 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ที่ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 29 และ 30 พบว่าลักษณะของเกรนเป็นทรงกลม ทรงรี และรูปหลายเหลี่ยม (polygon) ปะปนกัน เมื่อปริมาณการเจือ Eu³⁺ เพิ่มมากขึ้นลักษณะของเกรนมีแนวโน้มเก้าตัวกันมากขึ้นและมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ เมื่อพิจารณาลักษณะของเกรนมีการเชื่อมต่อกันเป็นเกรนที่ใหญ่ขึ้น ทำให้รูพรุนที่เกิดจาก การอัดเม็ดขี้นรูปลดลงและสม่ำเสมอมากขึ้น เป็นผลทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและเช่นเดียวกัน เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิมากขึ้นถึง 1400 องศาเซลเซียส พบร้าเกรนของ CaSnO₃ มีขนาดใหญ่ขึ้นกว่า 1350 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผลของความหนาแน่นในภาพที่ 28a เมื่อเจือ Eu³⁺ ในปริมาณมากขึ้น พบว่ามีเกรนเชื่อมติดกันมากขึ้น ในขณะเดียวกันการกระจายตัวของเกรนมีแนวโน้มไปในทางที่ดี เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิมากขึ้นและเจือ Eu³⁺ มากขึ้น เช่นกัน

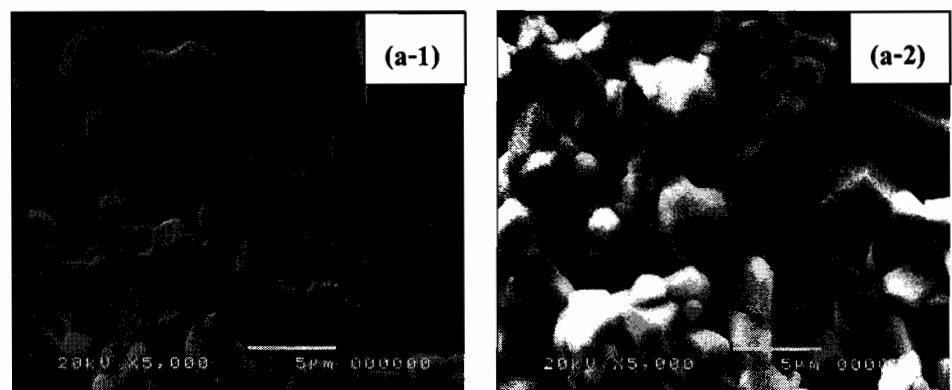
5.2.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางขุลภาคของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่สักส่วนการเจือ Eu_2O_3 แตกต่างกัน



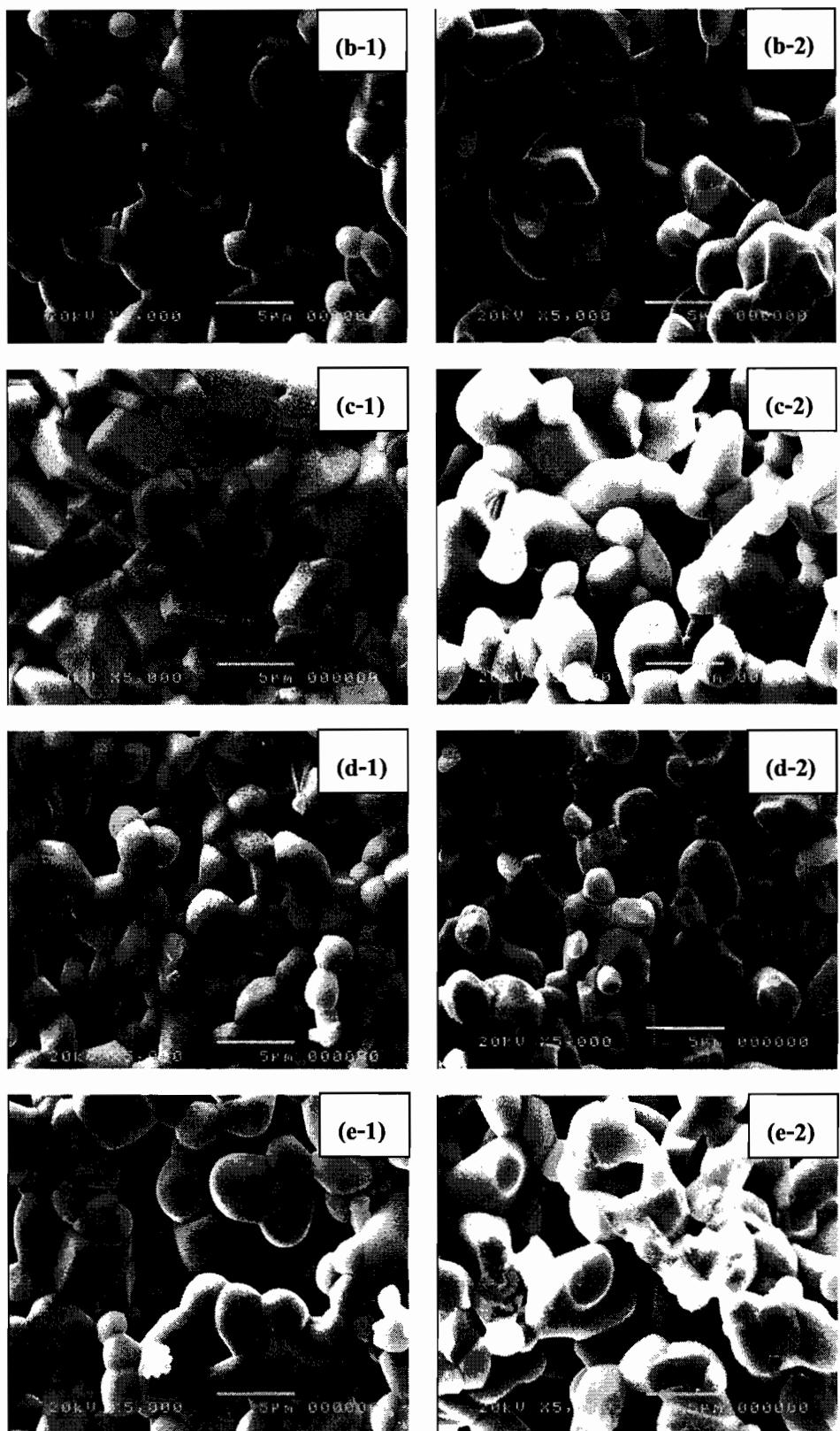
ภาพที่ 31 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (f) 8 ไมล์เปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 31 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (f) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส (ต่อ)

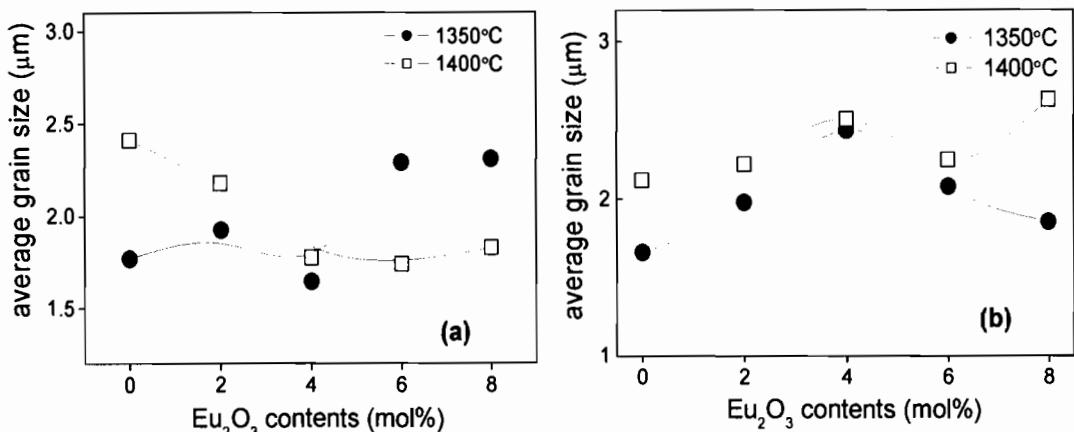


ภาพที่ 32 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (f) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 32 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่ปริมาณการเจือ Eu_2O_3 ที่ (a) 0 (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (f) 8 โนลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส (ต่อ)

เซรามิก Ca_2SnO_4 ที่เจือ่นไนโตรเจนด้วย Eu^{3+} 0 ถึง 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ที่ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส แสดงคงภาพที่ 31 และ 32 ตามลำดับ พบว่าลักษณะของเกรนเป็นทรงกลม และรูปหลายเหลี่ยมปะปนกัน (polygon) เมื่อเจือ Eu^{3+} มากขึ้นลักษณะของเกรนเก่าตัวกันมากขึ้นและมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ การเพิ่มต่อของเกรนดีขึ้น ทำให้รูปรุนที่เกิดขึ้นในขณะที่รูปลดลงและกระจายตัวสม่ำเสมอมากขึ้น เป็นผลทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและ เช่นเดียวกันเมื่อซินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนของ Ca_2SnO_4 มีขนาดใหญ่ขึ้นกว่า 1350 องศาเซลเซียส มีเกรนเรื่อมติดกันมากขึ้น การกระจายตัวของเกรนดีขึ้นเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิมากขึ้นและเจือ Eu^{3+} มากขึ้นเช่นกัน



ภาพที่ 33 ค่าเกรนเฉลี่ยของเซรามิกเมื่อ (a) CaSnO_3 และ (b) Ca_2SnO_4 เมื่อผ่านการเจือ 0 ถึง 8 โมลเปอร์เซ็นต์

จากการถ่าย SEM เมื่อคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยโปรแกรม ImageJ ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ทุกเจือ่นไนโตรเจน ทำการเจือแสดงคงภาพที่ 33 พบว่าเซรามิก CaSnO_3 ที่ไม่ผ่านการเจือ่นขนาดเกรน โตสุดเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ขนาดเกรนลดลงมาอย่างเห็นได้ชัดที่ผ่านการเจือ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ เกรนมีขนาดเล็กสุดของทั้งสองอุณหภูมิการซินเทอร์ เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือที่มากขึ้นพบว่าที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดโตขึ้น ซึ่งต่างจากที่ 1400 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนลดลงมากที่ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ จนถึง 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ขนาดเกรนของแต่ละเจือน ไบมีค่าระหว่าง 1.7 – 2.5 ไมโครเมตร โดยมีแนวโน้ม ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน และเมื่อพิจารณาที่เจือนไนโตรเจน ทำการเจือขนาดของเกรนมีแนวโน้มต่างกัน ซึ่งกล่าวได้ว่า ปริมาณของสารเจือมีผลต่อการควบคุมการเจริญเติบโตของเกรน CaSnO_3

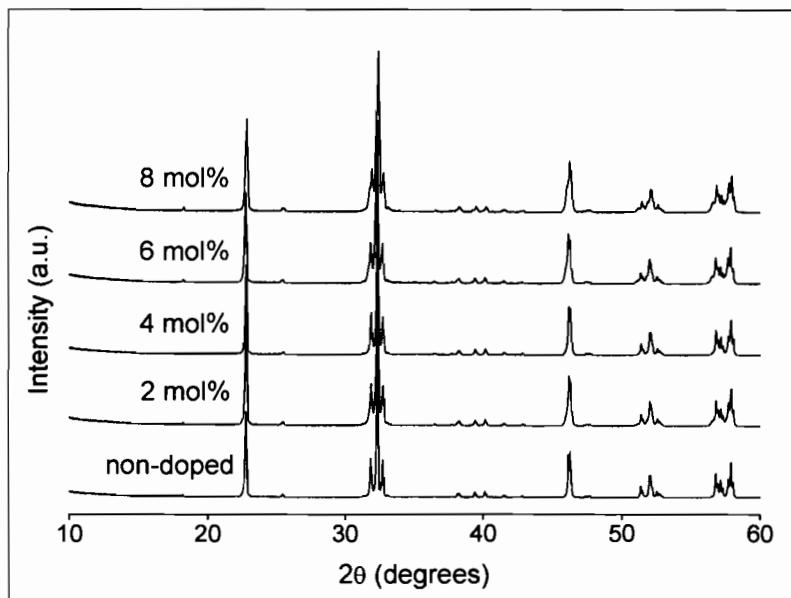
สำหรับเซรามิก Ca_2SnO_4 เกรนของทุกเงื่อนไขมีรูปร่างไม่แตกต่างกัน โดยขนาดเกรน โดยขั้นเมื่อผ่านการเจือที่ 4 โนลเปอร์เซ็นต์ ขนาดขนาดเกรนกลับลดลงอย่างเห็นได้ชัดและขนาดเกรนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีขนาดโตกว่าที่ 1350 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 33b ซึ่งแสดงคล้องกลับงานวิจัยของ Azad และคณะ [11] ที่ว่าขนาดเกรน โดยขั้นเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าขอบเกรนนั้นมีรูปรุนน้อยลงเมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูง โดยเป็นไปตามกระบวนการเติบโตของเกรนที่เกิดจากการที่ไอออนกระโดดจากส่วนที่มน (convex) ไปยังรูปรุนด้านข้าง (concave side) ของขอบเกรน (grain boundaries)

จากการตรวจสอบลักษณะทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM เห็นได้ว่าลักษณะเกรนที่พบมีลักษณะกลม หลายเหลี่ยม และรูปร่างไม่แน่นอน เมื่อสังเกตที่ขนาดของเกรนพบว่าเกรนของ CaSnO_3 มีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเจือด้วย Eu^{3+} มากขึ้นจากนั้นขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเจือเพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกัน Ca_2SnO_4 มีขนาดเกรน โดยขั้นเมื่อเจือ Eu^{3+} และซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปจนถึงที่ 4 โนลเปอร์เซ็นต์ ขนาดเกรนกลับลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจกล่าวได้ว่าเงื่อนไข 4 โนลเปอร์เซ็นต์ เป็นเงื่อนไขที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรน ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นของเซรามิกทั้งสองที่ว่า เกรนมีขนาดโดยขั้นทำให้เซรามิกเกิดการหดตัวมาก และความหนาแน่นของเซรามิกย่อมมากตามไปด้วย ดังนั้นค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นมีค่ามากที่เงื่อนไข 4 โนลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งตรงกับขนาดเกรนที่โดยขั้น

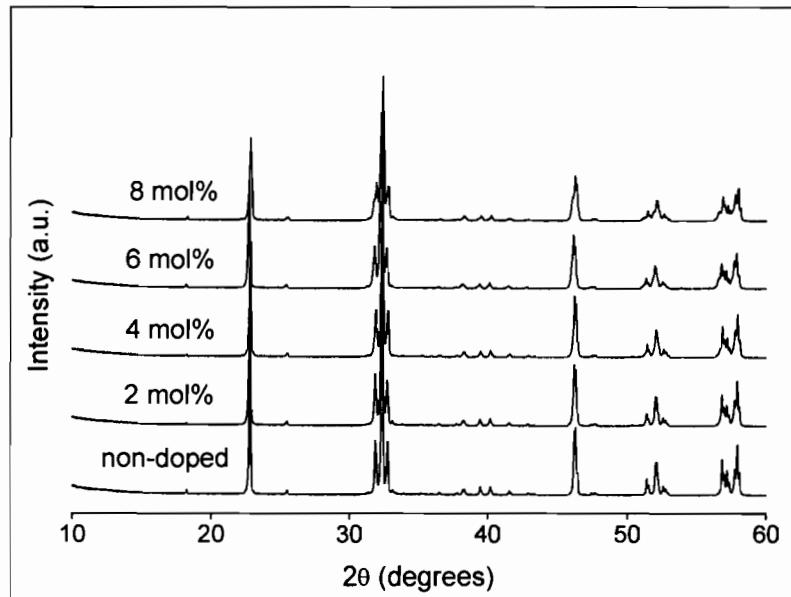
5.3 ผลการตรวจสอบการเกิดเฟสของเซรามิกด้วยเทคนิค XRD

5.3.1 ผลการตรวจสอบการเกิดเฟสของเซรามิก CaSnO_3

การตรวจสอบการเกิดเฟสของเซรามิก CaSnO_3 ในเงื่อนไขการเจือด้วย Eu^{3+} แสดงดังภาพที่ 34 และ 35 รูปแบบการเดี้ยวบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในแต่ละเงื่อนไขการเจือ ซึ่งมีพีกหลักที่ 2θ เท่ากับ 22.83 32.37 และ 46.40 องศา ตรงกับไฟล์มาตรฐานของเฟส CaSnO_3 หมายเลข 31-0312 (JCPDS file no. 31-0312) ซึ่งเป็นระบบออร์โธรอมบิก (orthorhombic) เมื่อพิจารณา CaSnO_3 ที่ผ่านการเจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ เมื่อคำนวนขนาดผลึกจากพีก XRD ที่มุม 2θ เท่ากับ 22.5 ถึง 23 องศา แสดงดังตารางที่ 6 พบว่าผลึกมีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น และขนาดผลึกโดยขั้นเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น



ภาพที่ 34 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก CaSnO₃ เมื่อเจือด้วย Eu₂O₃ ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส



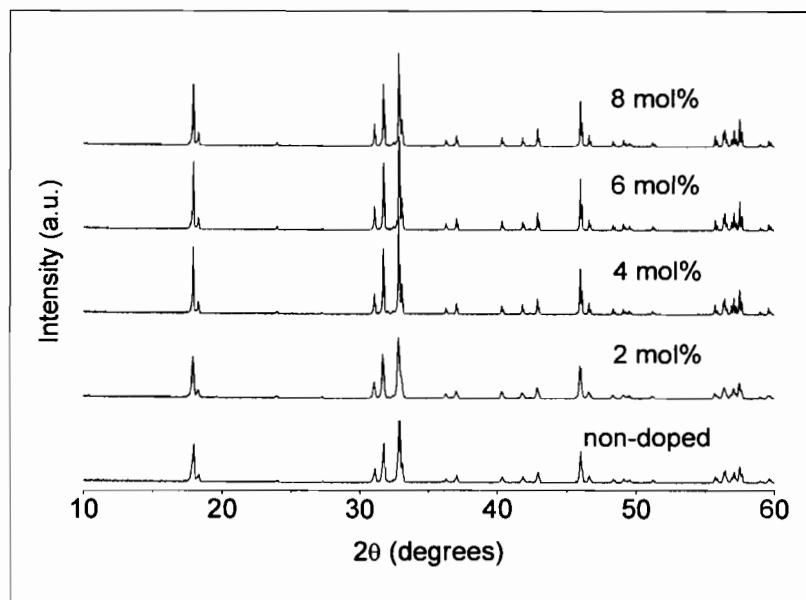
ภาพที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก CaSnO₃ เมื่อเจือด้วย Eu₂O₃ ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 6 ขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก CaSnO_3

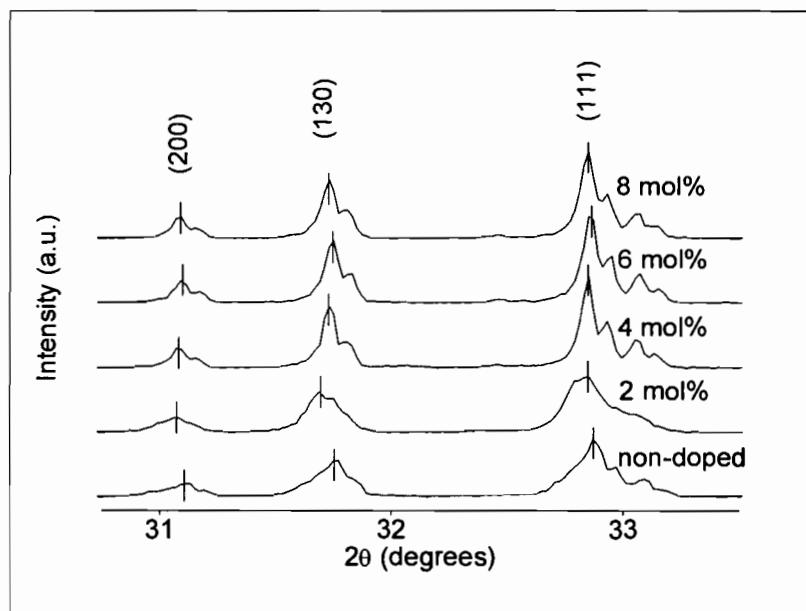
| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | เงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} (mol%) | ขนาดผลึก (nm) |
|---------------------------------|---|---------------|
| 1350 | 0 | 54.1 |
| | 2 | 54.0 |
| | 4 | 53.6 |
| | 6 | 47.9 |
| | 8 | 40.4 |
| 1400 | 0 | 58.2 |
| | 2 | 53.4 |
| | 4 | 52.0 |
| | 6 | 45.4 |
| | 8 | 42.0 |

5.3.2 ผลการตรวจสอบการเกิดเฟสของเซรามิก Ca_2SnO_4

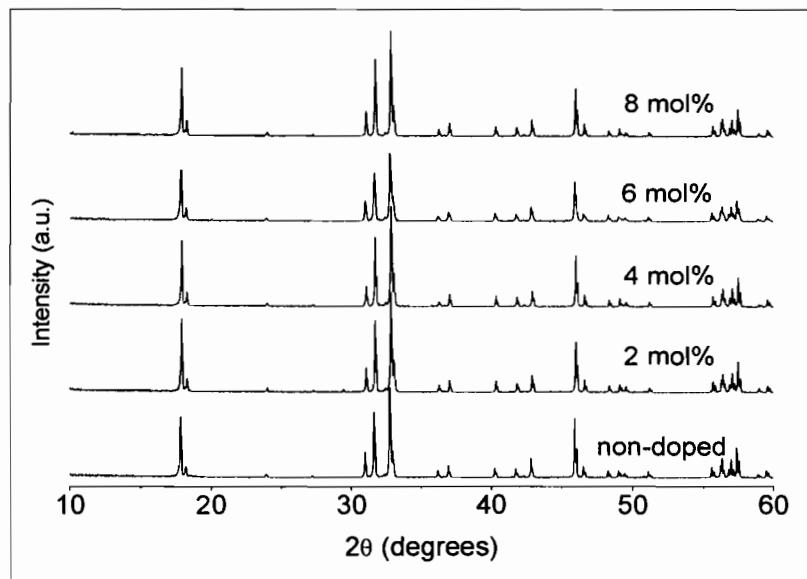
ผลการตรวจสอบการเกิดเฟสของเซรามิก Ca_2SnO_4 ในเงื่อนไขการเจือด้วย Eu^{3+} แสดงดังภาพที่ 36 ถึง 39 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในแต่ละเงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} พบร่วมรูปแบบที่เหมือนกันทุกเงื่อนไขการเจือ มีพีคหลักที่มุม 2θ เท่ากับ 17.91, 32.83 และ 31.72 องศา ตรงกับไฟล์มาตรฐานของเฟส Ca_2SnO_4 หมายเลข 46-0112 (JCPDS file no. 46-0112) ซึ่งเป็นระบบออร์โทรอมบิก เมื่อพิจารณาเซรามิกที่ผ่านการเจือในเงื่อนไขต่างๆ แสดงให้เห็นว่าความเข้มของพีคที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นและพีคที่เกิดขึ้นแคบและกว้างต่างกัน ซึ่งบ่งบอกถึงขนาดผลึกแตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 7 พบร่วมขนาดผลึกอยู่ในช่วง 64 ถึง 84 นาโนเมตร นอกจากนี้ ตำแหน่งของพีคการเกิดการเลื่อนไปของมุม 2θ ดังภาพที่ 37 และ 39 แสดงถึงความสัมพันธ์ของแบร์กที่ว่า $2d \sin \theta = n\lambda$ เมื่อค่า d -spacing เป็นอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงได้ โดยยืนยันผลการเปลี่ยนแปลงด้วยวิธีปรับค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ปรับค่าพารามิเตอร์ แสดงค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญ เช่น ค่าคงที่แล็ตทิช ตำแหน่งของอะตอม รวมถึงร้อยละของน้ำหนักเฟสที่เป็นองค์ประกอบ [45] จากการปรับค่าพารามิเตอร์สามารถสรุปค่าการปรับพารามิเตอร์ได้ แสดงดังตารางที่ 8



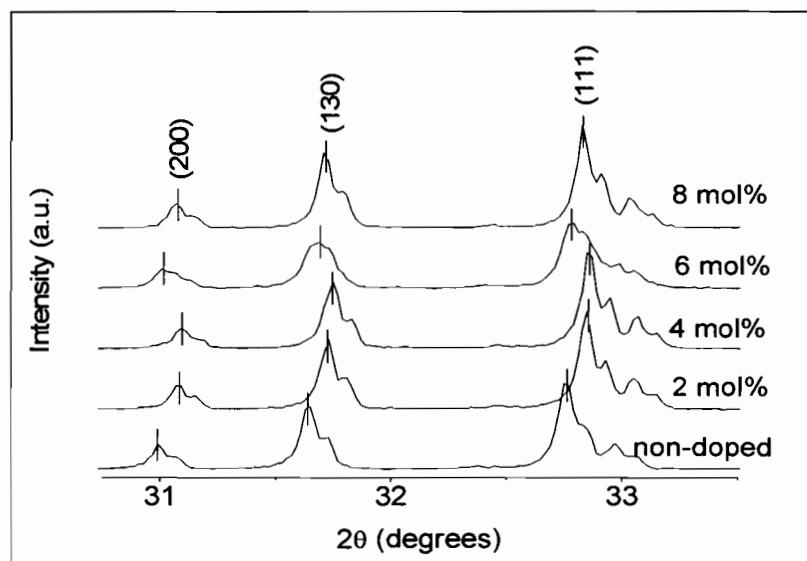
ภาพที่ 36 รูปแบบการเดี่ยวบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อเจือด้วย Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 37 รูปแบบการเดี่ยวบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่มุ่ง 30.5 ถึง 34.5 องศา และผ่าน การซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 38 รูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca₂SnO₄ เมื่อเจือด้วย Eu₂O₃ ในปริมาณต่างๆ เมื่อผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส



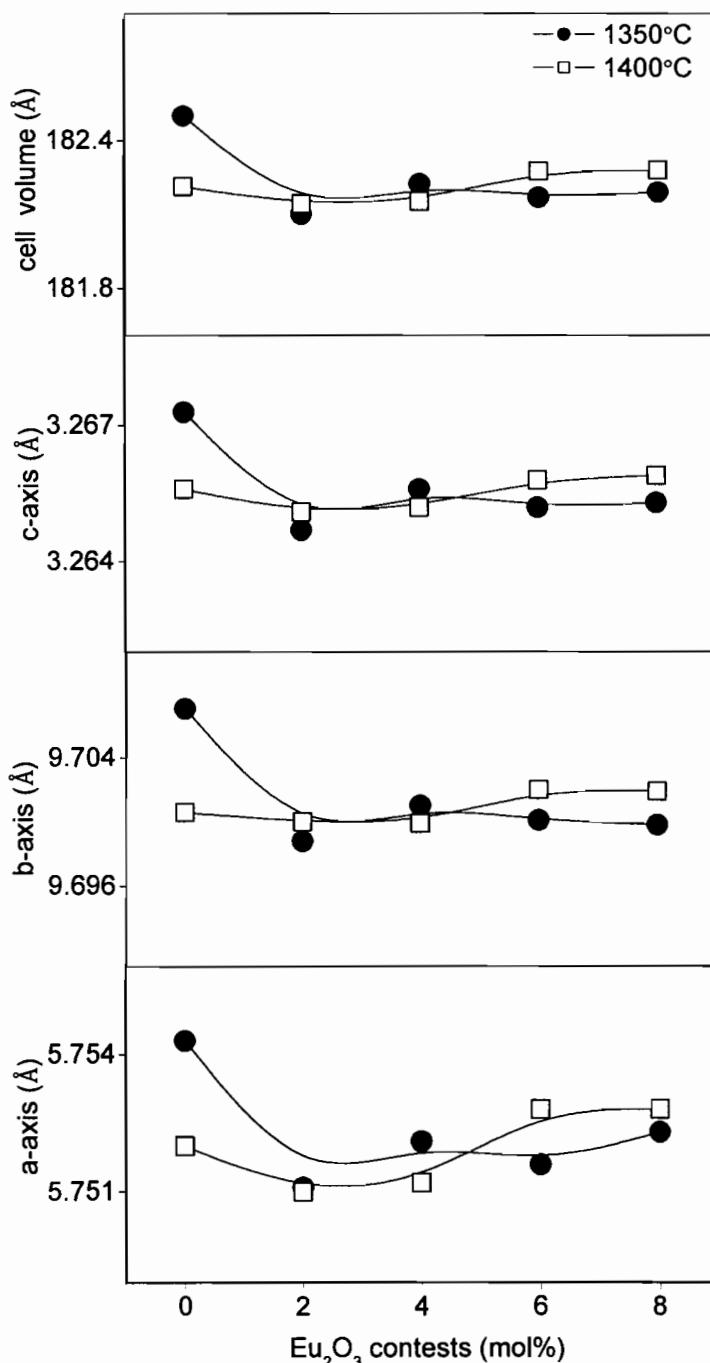
ภาพที่ 39 รูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca₂SnO₄ ที่มุม 30.5 ถึง 34.5 องศา และผ่าน การซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 7 ขนาดผลึกจากรูปแบบการเต็มขวabenรังสีเอกซ์ของเซรามิก Ca_2SnO_4

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | เงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} (mol%) | ขนาดผลึก (nm) |
|---------------------------------|---|---------------|
| 1350 | 0 | 80.3 |
| | 2 | 70.3 |
| | 4 | 77.0 |
| | 6 | 81.8 |
| | 8 | 64.3 |
| 1400 | 0 | 83.7 |
| | 2 | 67.6 |
| | 4 | 70.8 |
| | 6 | 72.9 |
| | 8 | 74.7 |

ตารางที่ 8 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิก Ca_2SnO_4 ที่สัดส่วนการเจือแตกต่างกัน

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | % Eu^{3+} | แฉคทิชพารามิเตอร์ (\AA) | | | V (\AA^3) | R_{ep} | R_p | R_{wp} | R_{bp} | GOF |
|---------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------|-------|-------------------------|----------|-------|----------|----------|------|
| | | a | b | c | | | | | | |
| 1350 | 0 | 5.754 | 9.707 | 3.267 | 182.50 | 21.9 | 21.1 | 29.4 | 10.5 | 1.79 |
| | 2 | 5.751 | 9.699 | 3.265 | 182.10 | 20.8 | 14.8 | 20.3 | 8.5 | 0.95 |
| | 4 | 5.752 | 9.701 | 3.266 | 182.23 | 13.3 | 7.0 | 10.6 | 6.6 | 0.64 |
| | 6 | 5.751 | 9.700 | 3.265 | 182.17 | 16.4 | 10.8 | 15.6 | 7.3 | 0.90 |
| | 8 | 5.752 | 9.699 | 3.265 | 182.19 | 19.3 | 14.9 | 21.4 | 8.2 | 1.22 |
| 1400 | 0 | 5.752 | 9.701 | 3.266 | 182.22 | 19.9 | 15.8 | 21.8 | 9.2 | 1.20 |
| | 2 | 5.751 | 9.700 | 3.265 | 182.14 | 21.0 | 18.1 | 25.2 | 8.6 | 1.44 |
| | 4 | 5.751 | 9.699 | 3.265 | 182.16 | 14.9 | 8.5 | 12.2 | 7.7 | 0.67 |
| | 6 | 5.753 | 9.702 | 3.266 | 182.28 | 19.2 | 12.3 | 16.7 | 6.9 | 0.76 |
| | 8 | 5.753 | 9.702 | 3.266 | 182.28 | 21.5 | 18.3 | 26.3 | 9.2 | 1.50 |



ภาพที่ 40 ผลพารามิเตอร์และปริมาตรของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อเจือ Eu_2O_3 ในปริมาณต่างๆ

ผลจากการปรับค่าพารามิเตอร์ที่ได้ในแต่ละเงื่อนไขของเซรามิก Ca_2SnO_4 พบว่า ค่าความน่าเชื่อถือ R_{EP} , R_p , P_{WP} , R_{BR} และ GOF มีบางค่ามากกว่าร้อยละ 20 โดยความน่าเชื่อถือที่ดีควร มีค่าไม่เกินร้อยละ 10 ซึ่งอาจเกิดจากการที่ยังคงมีบางความเข้มพื้กแตกต่างกันมากและมีเฟสปะปน กันมากแต่เครื่องที่ใช้วัดไม่สามารถตรวจจับได้ จากตารางที่ 8 พบว่าเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการเจือพน

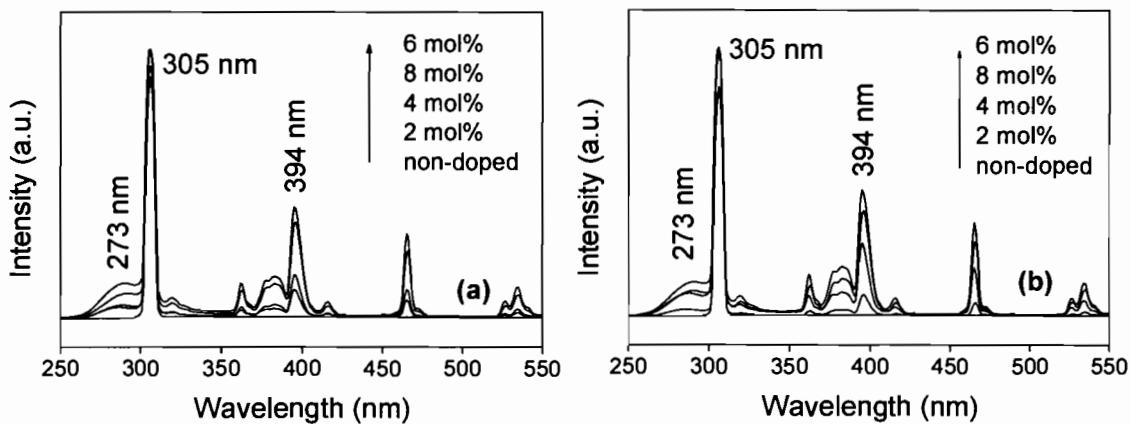
ค่าแลคทิซพารามิเตอร์ที่สูงมาก เมื่อผ่านการเจือที่ 2 โนลเปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าแลคทิซพารามิเตอร์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังภาพที่ 40 เมื่อเจือ Eu^{3+} ในปริมาณที่มากขึ้นพบว่า แลคทิซพารามิเตอร์เริ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ ขณะเดียวกันปริมาณของ Ca_2SnO_4 มีแนวโน้มไปในทางเดียวกันกับค่าแลคทิซพารามิเตอร์ ซึ่งอาจบอกถึงการที่เซรามิกเกิดการบิดด้วยหรือมีความสมมาตรที่ต่ำลงเมื่อเจือในปริมาณมากขึ้น รวมไปถึงการเข้าแทนที่ระหว่าง Eu^{3+} กับ Ca^{2+} เนื่องจาก Eu^{3+} มีรัศมีไอออนเป็น 95 พิโกลเมตร Ca^{2+} มีรัศมีไอออนเป็น 99 พิโกลเมตร และ Sn^{4+} มีรัศมีไอออนเป็น 71 พิโกลเมตร โดยที่ Eu^{3+} สามารถเข้าแทนที่ Ca^{2+} ในวัสดุหลักได้มากกว่าแทนที่ใน Sn^{4+} ผลึกของ Ca_2SnO_4 ประกอบด้วย SnO_2 ที่มีโครงสร้างแบบบอร์โซรมบิก ที่เชื่อมต่อที่ขอบของ Ca^{2+} โดยรอบๆ มี O อยู่ 7 ไอออนกระจายตัวกันอยู่จึงทำให้มีความสมมาตรในผลึกน้อย [46] นอกจากนี้ค่าความน่าเชื่อถือสูง แต่ค่า GOF มีค่าไม่เกิน 2 ในทุกเงื่อนไข ถือว่ายอมรับได้เนื่องจากใช้เวลาในการตรวจสอบการเกิดเฟสนาลถึง 7 ชั่วโมงต่อ 1 ตัวอย่าง

5.4 ผลการตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4

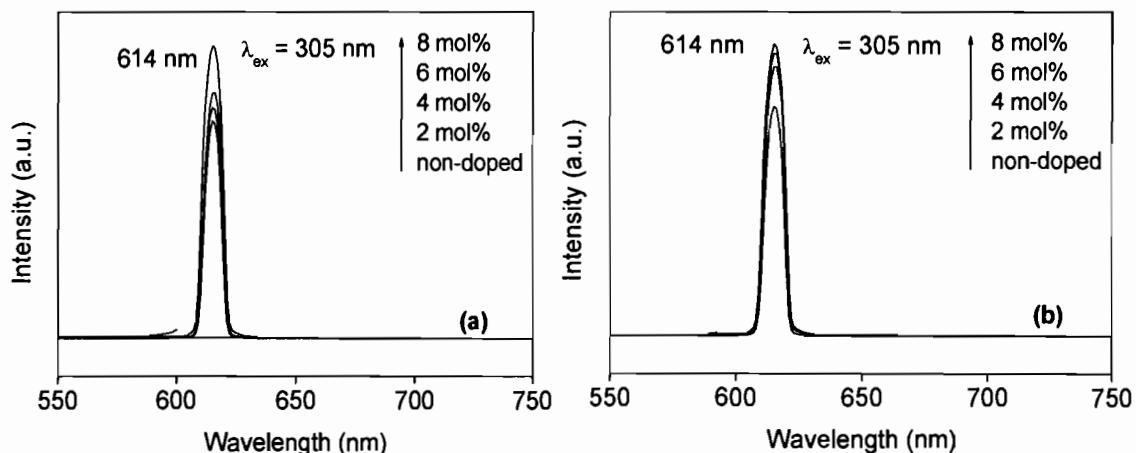
5.4.1 ผลการตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3

การศึกษาการเรืองแสงของเซรามิกเมื่อเจือด้วย Eu^{3+} นั้นสามารถเรืองแสงสีแดงที่มีช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 600 นาโนเมตร ($\lambda_{em} = 600\text{nm}$) [3, 28, 30, 34, 46-50] ดังนั้นเพื่อหาเงื่อนไขการดูดกลืนแสงของเซรามิก จึงได้ทำการกระตุ้นเซรามิกโดยใช้ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร พบร่วมกับการเกิดพีคคุณภาพที่ช่วงความยาวคลื่น ตั้งแต่ 273 305 และ 394 นาโนเมตร ดังภาพที่ 41 โดยมีพีคหลักที่ 305 นาโนเมตร รองลงมาพีค 394 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นเซรามิกด้วยค่าความยาวคลื่น 305 นาโนเมตร พบร่วมกับการเรืองแสงที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 42 โดยมีพีคเดียวเกิดขึ้นที่ 614 นาโนเมตร และไม่มีพีคอื่นอยู่เลย เพื่อต้องการทราบเรืองแสงช่วงความยาวคลื่นอื่นๆ จึงได้ทำการกระตุ้นที่ 273 และ 394 นาโนเมตร สามารถเรืองแสงได้ดังภาพที่ 43 โดยเกิดพีคอยู่ห่างพีคคือ 580 592 614 655 และ 702 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่อยู่ในช่วงแสงสีแดงทั้งสี การเรืองแสงของเซรามิกเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่นต่างกัน เกิดการเรืองแสงที่ตำแหน่งเดียวกัน แต่ความเข้มของการเรืองแสงต่างกัน กล่าวคือเซรามิกที่ถูกกระตุ้นด้วย 394 นาโนเมตร มีความเข้มของการเรืองแสงมากกว่า 273 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 44 - 46 เมื่อความเข้มของการเรืองแสงเทียบกับเงื่อนไขการเจือพบว่าความเข้มแสงมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามการเจือที่สูงขึ้น แต่เมื่อสังเกตที่อัตราความเข้มของแสงสีแดง (614 นาโนเมตร) และแสงสีส้ม (592 นาโนเมตร) หรือค่า R/O กับเงื่อนไขการเจือค่าความสมมาตรของ Eu^{3+} ที่อยู่ในเซรามิกนั้นแสดงดังภาพที่ 47 และตารางที่ 9 พบร่วมกับค่า R/O มี

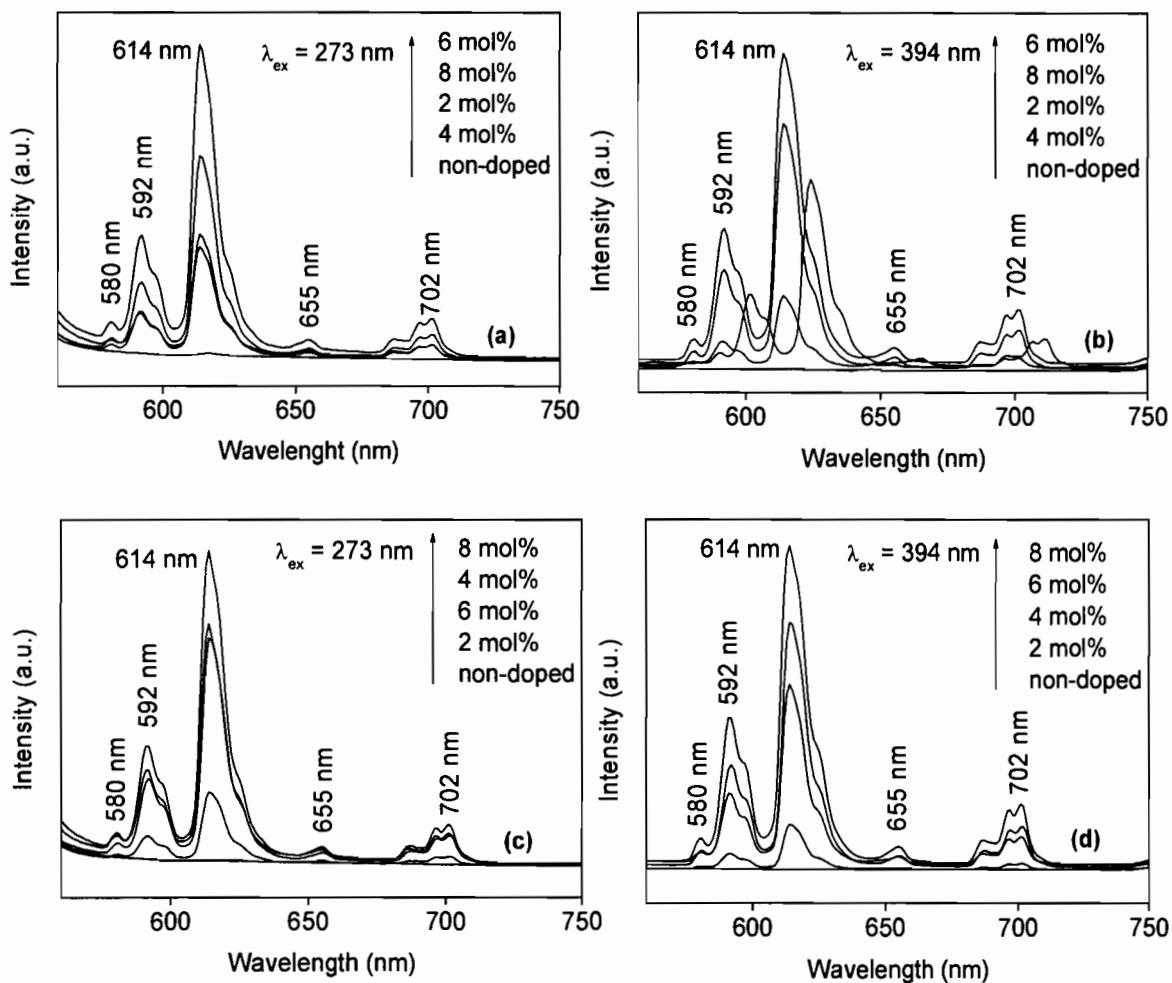
ลักษณะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ไปจนถึงที่เงื่อนไข 4 โมลเปอร์เซ็นต์ ค่า R/O กลับลดลงอย่างเห็นได้ชัด อาจกล่าวได้ว่าอัตราของ R/O มีค่าสูงสุดที่ 4 โมลเปอร์เซ็นต์



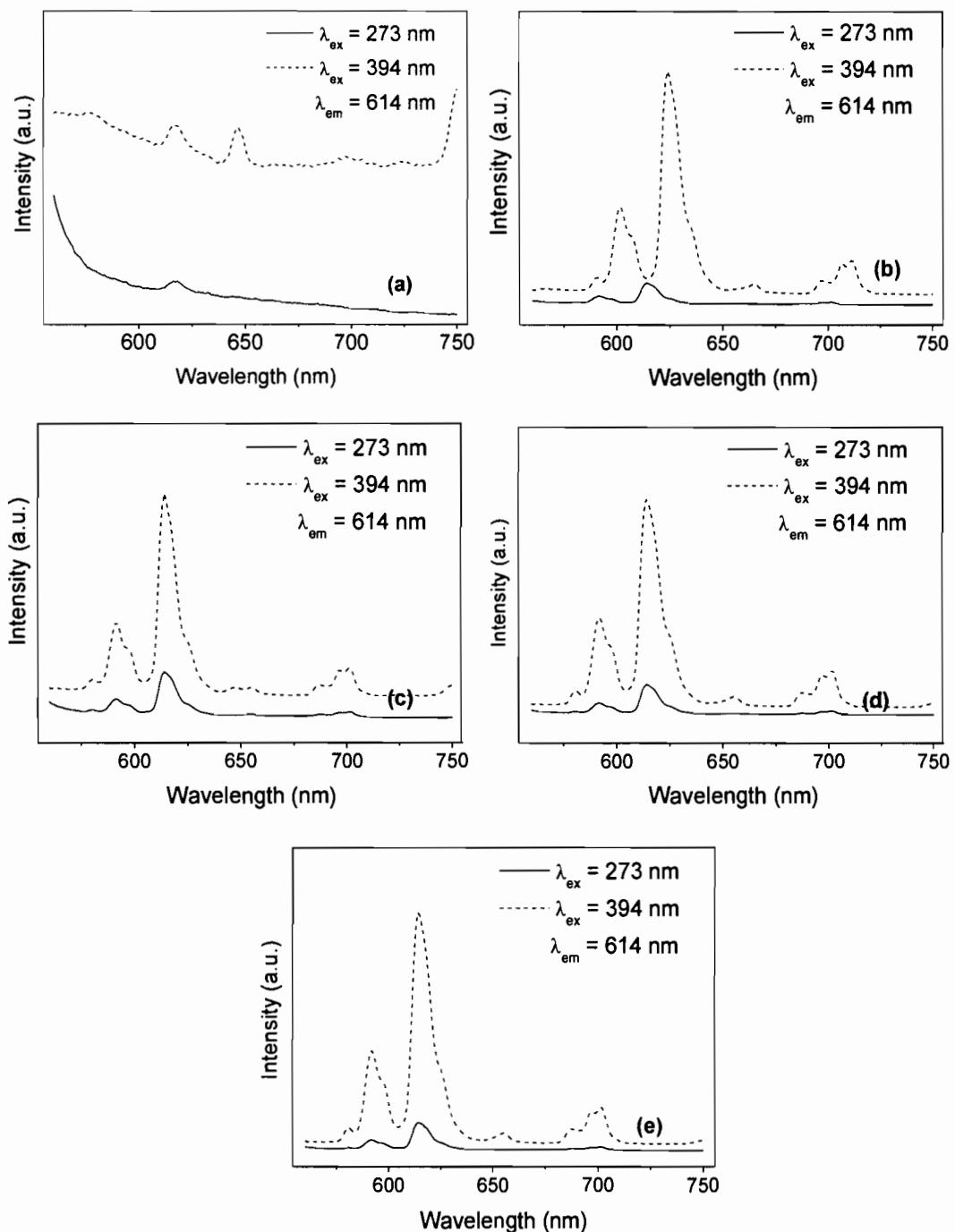
ภาพที่ 41 スペกตรัมกระดับเมื่อให้การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการซินເພາຊີນເທອຣ໌ 1350 ແລະ (b) 1400 ອົງຄາເຊລເຊີຍສ ຕາມລຳດັບ



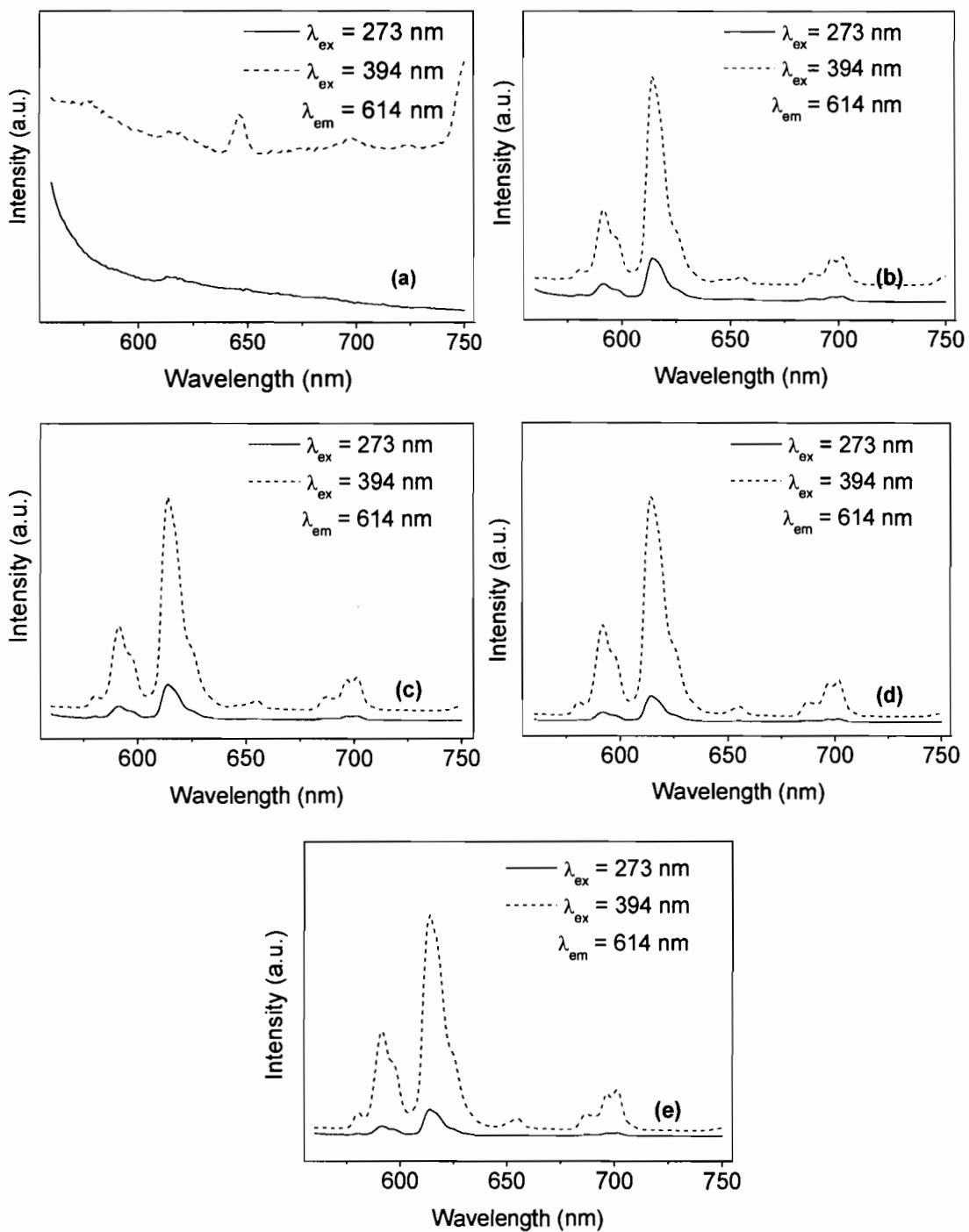
ภาพที่ 42 การเรืองแสงเมื่อผ่านการกระดັນທີ 305 นาโนเมตร ເມຕຣ ໂດຍ (a) คື່ອເຊຣາມີກທີ່ຜ່ານກາຮັດຕູນທີ່ 1350 ແລະ (b) 1400 ອົງຄາເຊລເຊີຍສ ຕາມລຳດັບ



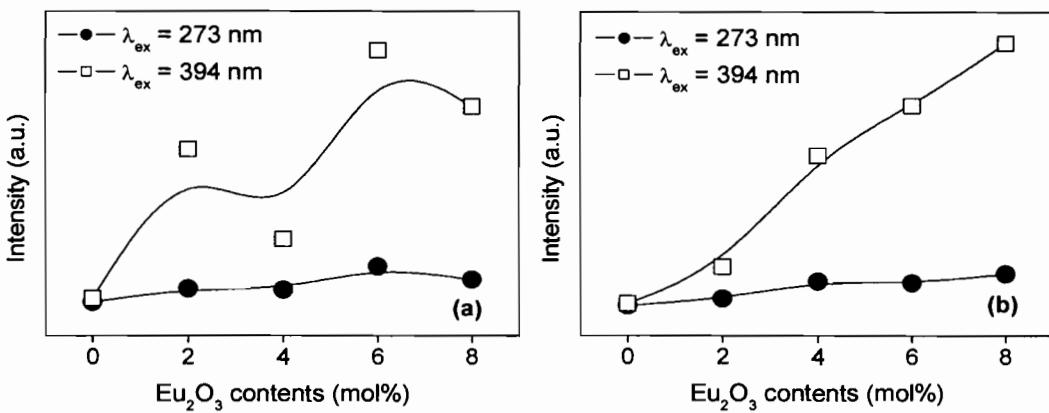
ภาพที่ 43 สเปกตรัมการเรืองแสงของเซรามิก (a-b) ผ่านการซินเทอร์ที่ 1350 และ (c-d) ผ่านการซินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในแต่ละการกระตุ้น (273 และ 394 นาโนเมตร)



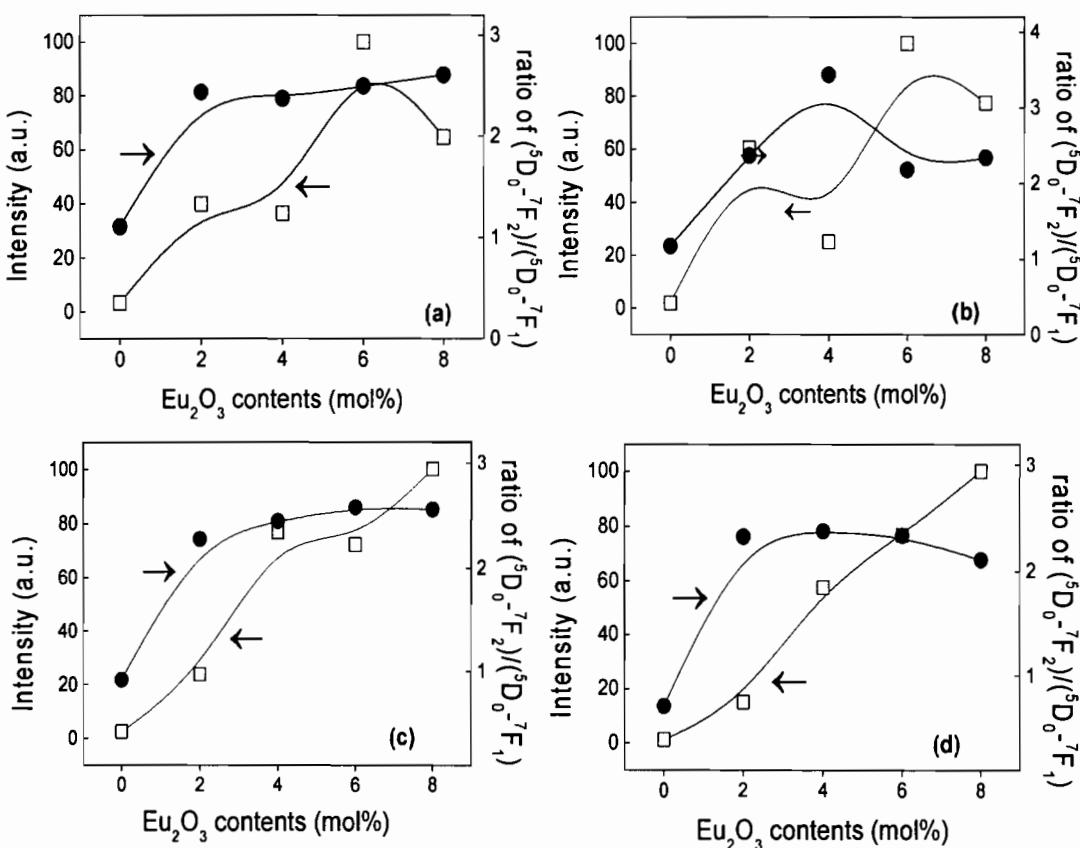
ภาพที่ 44 การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 ไมล์เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการซินเทอส์ 1350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



ภาพที่ 45 การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก CaSnO_3 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการเผา 1400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 46 ความสัมพันธ์ของปริมาณการเจือต่อความเข้มแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร
เมื่อ (a) เป็นเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



ภาพที่ 47 ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงและอัตราส่วน R/O ต่อปริมาณการเจือ เมื่อระบุต้น
ที่ (a) 273 (b) 394 นาโนเมตร ผ่านการชินเทอร์ที่ 1350 และ (c) 273 (d) 394 นาโนเมตร
ผ่านการชินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 9 ข้อมูลความเข้มของการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | เพื่อนไขการเจือ Eu^{3+} (mol%) | กระตุนที่ 273 nm ($\times 10^6$) | | กระตุนที่ 394 nm ($\times 10^6$) | |
|---------------------------------|--|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| | | I_1 | I_2 | I_1 | I_2 |
| 1350 | 0 | 0.09 | 0.08 | 0.37 | 0.37 |
| | 2 | 1.12 | 0.46 | 11.77 | 5.07 |
| | 4 | 1.02 | 0.43 | 4.91 | 2.06 |
| | 6 | 2.81 | 1.12 | 19.47 | 8.92 |
| | 8 | 1.82 | 0.70 | 15.09 | 6.50 |
| 1400 | 0 | 0.06 | 0.05 | 0.21 | 0.35 |
| | 2 | 0.66 | 0.28 | 3.34 | 1.50 |
| | 4 | 2.09 | 0.86 | 12.71 | 5.37 |
| | 6 | 1.97 | 0.76 | 16.99 | 7.41 |
| | 8 | 2.73 | 1.05 | 22.35 | 10.67 |

เมื่อ I_1 คือความเข้มของการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$)

I_2 คือความเข้มของการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 592 นาโนเมตร ($\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$)

จากเซรามิก CaSnO_3 ที่เจือด้วย Eu^{3+} เกิดการคูคูกลีนแสงที่ 273 305 และ 394 นาโนเมตร พนว่าที่พีค 305 นาโนเมตร เป็นพีคที่กว้างและสูงสุดเกิดจากการคูคอกลีนแสงของวัสดุหลัก บ่งบอกถึงความสามารถในการถ่ายโอนประจุ (charge transfer band; CTB) ของ $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ใน CaSnO_3 รวมไปถึงการที่ไอออนของกระตุนนั้นสามารถถ่ายตัวกันอย่างคืบหนึ่ง [47] โดยสเปกตรัมการเรืองแสงที่เกิดขึ้นในภาพที่ 43 นั้น สามารถนำมาอธิบายการทรานซิชันจาก ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ซึ่งสเปกตรัมการเรืองแสงนั้นบ่งบอกถึงการเข้าอยู่ของ Eu^{3+} ในวัสดุหลัก [7-8] สเปกตรัมที่เกิดขึ้นพนพีค 580 592 614 655 และ 702 นาโนเมตร เกิดจากการทรานซิชันของ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (580 นาโนเมตร) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 นาโนเมตร) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614 นาโนเมตร) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (655 นาโนเมตร) และ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (702 นาโนเมตร) ตามลำดับ พนว่าพีค 614 นาโนเมตร เป็นพีคที่มีความเข้มสูงสุดเนื่องจากการบดบังของอิเล็กตรอน (shielding effected) ในชั้น 4f โดย 5s และ 5p ที่อยู่ในชั้นนอกสุดของระดับชั้น จึงทำให้เกิดพีคการเรืองแสงเป็นพีคที่แคบและมีความเข้มสูงสุดที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร หรือเกิดการทรานซิชันจาก ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [48] นอกจากนี้เซรามิกเกิดการเรืองแสงจาก 2 ความยาวคลื่นกระตุนที่ตำแหน่งเดียวกันแต่ความเข้มของแสงต่างกันดังภาพที่ 44 เมื่อถูกกระตุนที่

394 นาโนเมตร ความเข้มของแสงมากกว่า 273 นาโนเมตร สอดคล้องกับการทดลองของ R. Nail และคณะ [48] ที่ทำการศึกษาการเรืองแสงของ $Mg_2SiO_4: Eu^{3+}$ พบร่วมความเข้มแสงภายใต้การกระตุ้นที่ 393 นาโนเมตร มีความเข้มของการเรืองแสงมากกว่า 256 และ 464 นาโนเมตร โดยเด่นความยาวคลื่นกระตุ้นต่างให้แสงออกมาน้ำหนักแน่นเดียวกันแต่ความเข้มแสงต่างกันซึ่งเกิดจากผลของการถ่ายโอนพลังงานจากวัสดุหลักไปยัง Eu^{3+} แต่ที่ 256 และ 464 นาโนเมตร เกิดการถ่ายโอนพลังงานแบบอ่อน (weak energy transfer) ระหว่างวัสดุหลักกับสารเจือเท่านั้น

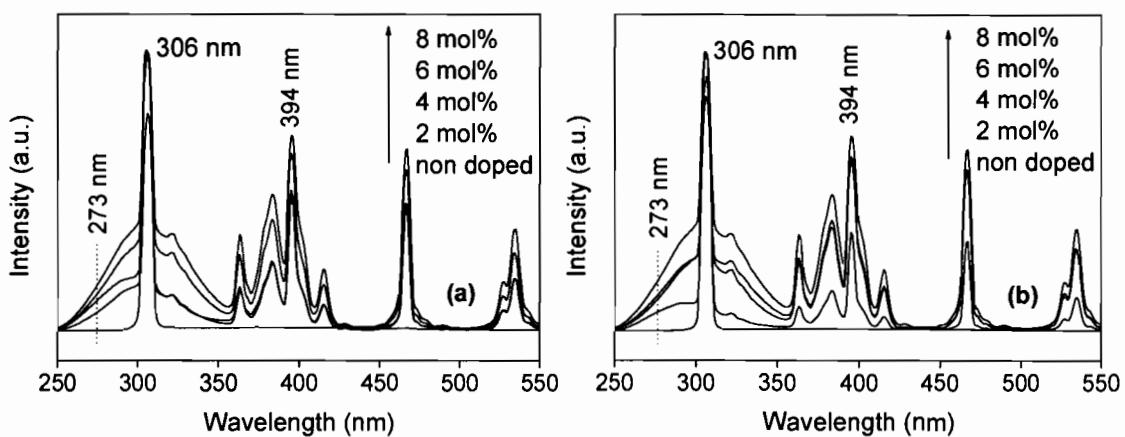
แน่นอนว่าความเข้มของการเรืองแสงเมื่อเทียบกับเงื่อนไขการเจือ พบร่วมความเข้มแสงเพิ่มขึ้นตามเงื่อนไขการเจือที่เพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันค่า R/O เป็นค่าที่แสดงความสามารถหรือบ่งบอกถึงความสามารถแบบ inversion symmetry ของ Eu^{3+} ที่อยู่ในวัสดุหลัก โดยที่ R/O เป็นการทราบชิ้นจาก $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ไปยัง $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ หรือสามารถเขียนได้ว่า $R/O = (^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / (^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ โดย $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ เป็นการทราบชิ้นแบบ hypersensitive ที่มีความไวต่อพันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง Eu^{3+} กับลิแกนด์รอบๆ โดยความเข้มของพีคจะเพิ่มขึ้นเมื่อลิแกนด์เพิ่มขึ้นหรือมีความสามารถลดลงนั่นเอง (decreasing site symmetry) [49] โดยที่ $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ เป็นการทราบชิ้นที่มีความไวน้อยต่อพันธะที่เกิดขึ้นจึงถูกนำมาใช้เป็นพีคอ้างอิงเพื่อคำนวณหาค่า R/O ซึ่งค่า R/O เป็นวิธีที่เหมาะสมแก่การตรวจวัดความสามารถของ Eu^{3+} ที่อยู่ในวัสดุหลัก [50] โดยค่า R/O หากมีค่าสูง (>1) จะส่งผลให้ผลลัพธ์มีความสามารถต่ำ ในทางกลับกันหากผลลัพธ์มีความสามารถที่ดีจะทำให้ค่า R/O นั้นมีค่าต่ำ ($1 > R/O > 0$) ดังนั้นในภาพที่ 45 เงื่อนไขที่ไม่ผ่านการเจือความสามารถของผลลัพธ์ก่อนข้างดีเมื่อทำการเจือพบว่า R/O เพิ่มสูงขึ้น บ่งบอกถึงการที่ผลลัพธ์มีความสามารถต่ำลงจนถึงที่เงื่อนไข 4 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งบ่งบอกถึงการเข้าอยู่อย่างสมบูรณ์ของ Eu^{3+} ที่เงื่อนไข 4 โมลเปอร์เซ็นต์

ดังนั้นการเจือ Eu^{3+} เข้าไปในเซรามิก $CaSnO_3$ มีผลต่อความเข้มข้นการเรืองแสงที่ดี แต่ค่า R/O พบร่วงเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเรืองแสงของเซรามิก $CaSnO_3$ ที่เจือ Eu^{3+} 4 โมลเปอร์เซ็นต์ เนื่องจากในทางการค้าประสมิทิภพของการเรืองแสงที่ดีไม่ได้ดูที่ความเข้มแสงเท่านั้น แต่ดูที่ค่า R/O ด้วย ดังนั้นที่เงื่อนไข 4 โมลเปอร์เซ็นต์ จึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานเกี่ยวกับอุปกรณ์ทางแสงหรืออาจเรียกเงื่อนไขการเจือที่ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ ว่าเป็น quenching concentration

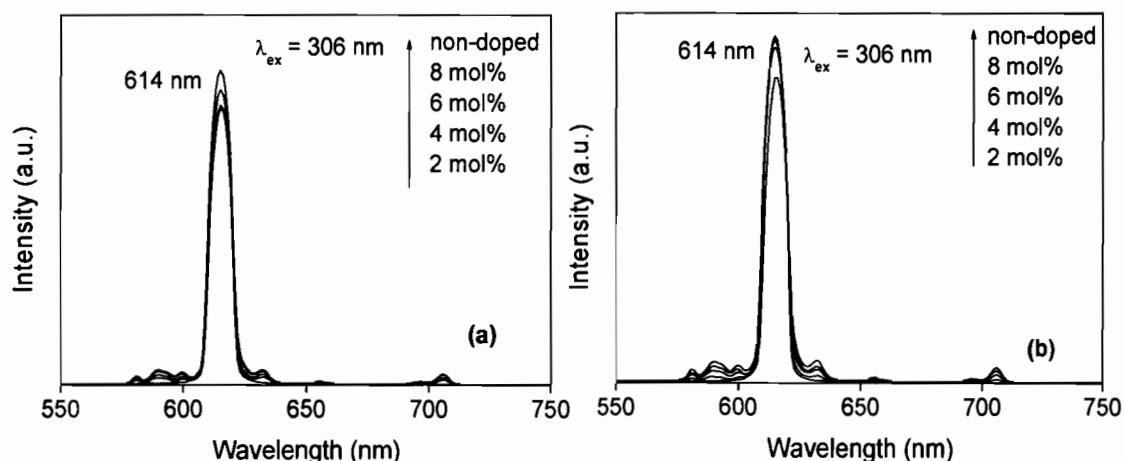
5.4.2 ผลการตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก Ca_2SnO_4

เซรามิก Ca_2SnO_4 ที่เงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} ทำการกระตุ้นเซรามิกโดยใช้ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร เพื่อหาเงื่อนไขการคูคอกลีนแสงของเซรามิกดังภาพที่ 48 พนว่าเกิดพิคการคูคอกลีนขึ้น helytic คือ 273, 306 และ 394 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นเซรามิกด้วยความยาวคลื่น 306 นาโนเมตร พนว่าสเปกตรัมการเรืองแสงที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 49 โดยมีพิคเดียวเกิดขึ้นที่ 614 นาโนเมตร และไม่มีพิคอื่นอยู่เลย เพื่อต้องการทราบการเรืองแสงช่วงความยาวคลื่นฯลฯ จึงได้ทำการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 273 และ 394 นาโนเมตร ได้สเปกตรัมการเรืองแสงแสดงดังภาพที่ 50 ซึ่งเกิดพิค helytic คือ 580, 592, 614, 655 และ 702 นาโนเมตร ซึ่งที่ 592 และ 614 นาโนเมตร เป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงสีส้มและสีแดง ตามลำดับ โดยการเรืองแสงที่ถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่นต่างกันเกิดการเรืองแสงที่ตำแหน่งเดียวกันแต่ความเข้มแสงต่างกันดังภาพที่ 51-53 จะเห็นได้ว่าที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 394 นาโนเมตร ความเข้มแสงมากกว่าที่ 273 นาโนเมตร เมื่อเทียบความเข้มของการเรืองแสงกับเงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} ดังภาพที่ 54 และตารางที่ 10 ความเข้มของแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นตามการเจือ Eu^{3+} ที่มากขึ้น นอกจากนี้ค่า R/O ของเซรามิกเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึง 4 โนลเปอร์เซ็นต์ จากนั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัดดังภาพที่ 54

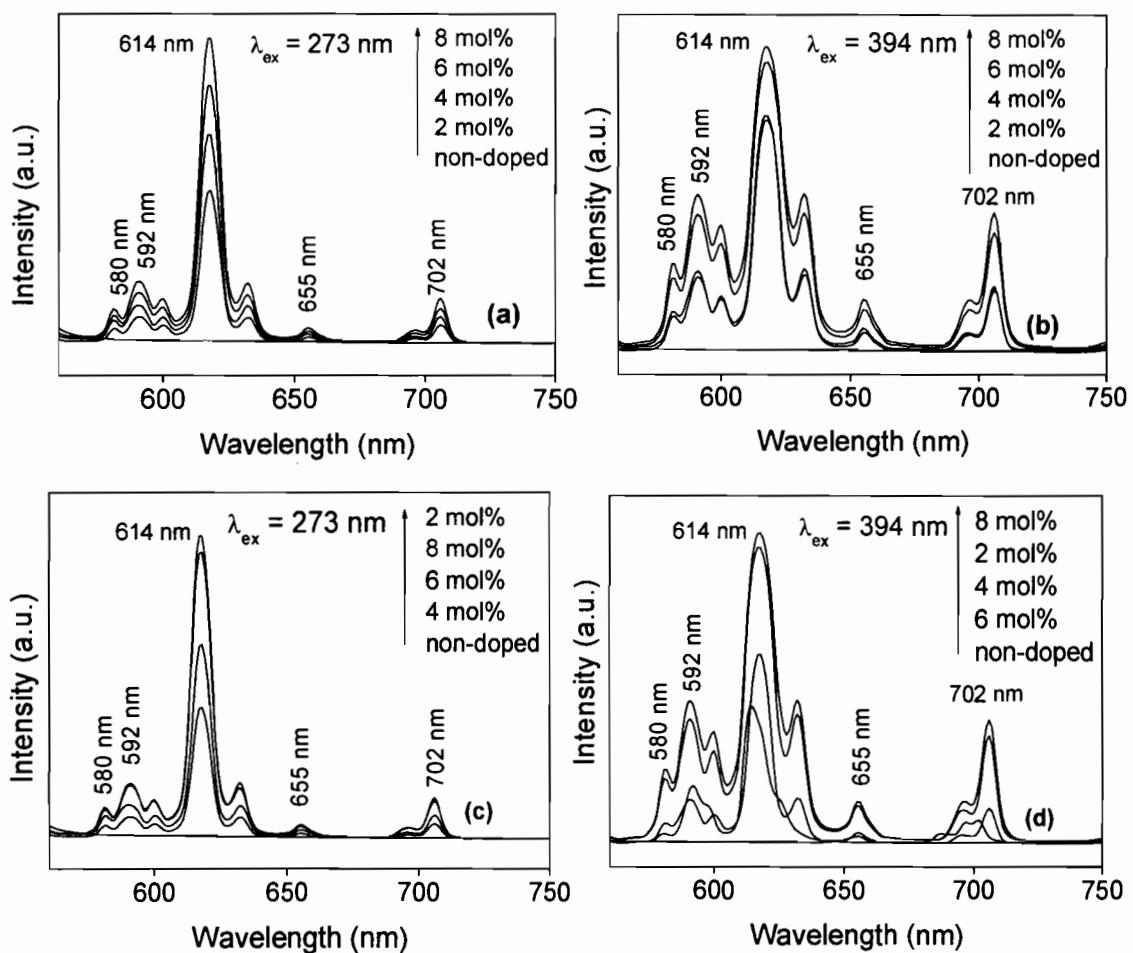
เซรามิก Ca_2SnO_4 ที่เจือด้วย Eu^{3+} เกิดการคูคอกลีนแสงที่ 273, 306 และ 394 นาโนเมตร พนว่าที่พิค 306 นาโนเมตร เป็นพิคที่กว้างบ่งบอกถึงความสามารถในการถ่ายโอนประจุ (charge transfer band; CTB) ของ $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ใน Ca_2SnO_4 หรือการคูคอกลีนของวัสดุหลัก [47] โดยสเปกตรัมการเรืองแสงที่เกิดขึ้นในภาพที่ 50 นั้น สามารถอธิบายการทราบชิ้นจาก $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ซึ่งสเปกตรัมการเรืองแสงนั้นบ่งบอกถึงการเข้าอยู่ของ Eu^{3+} ในวัสดุหลัก สเปกตรัมที่เกิดขึ้นพิค 580, 592, 614, 655 และ 702 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการทราบชิ้นของ $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (580 นาโนเมตร) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 นาโนเมตร) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 นาโนเมตร) $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (655 นาโนเมตร) และ $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (702 นาโนเมตร) ตามลำดับ [48-49] นอกจากนี้เซรามิกเกิดการเรืองแสงจาก 2 ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ตำแหน่งเดียวกันแต่ความเข้มของแสงต่างกันดังภาพที่ 51-53 เมื่อถูกกระตุ้นที่ 394 นาโนเมตร ความเข้มของแสงมากกว่า 273 นาโนเมตร



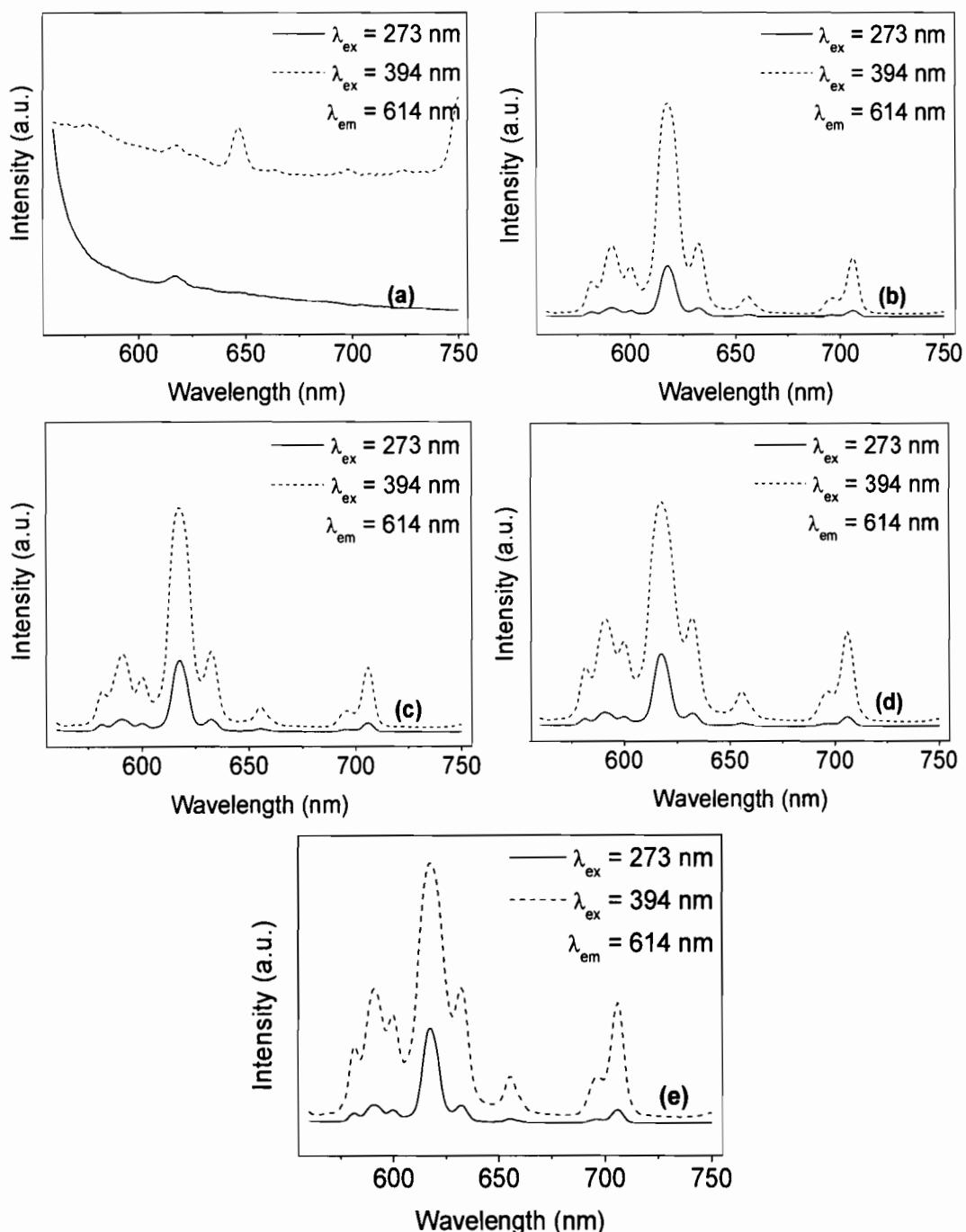
ภาพที่ 48 สเปกตรัมกระตุ้นเมื่อให้การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



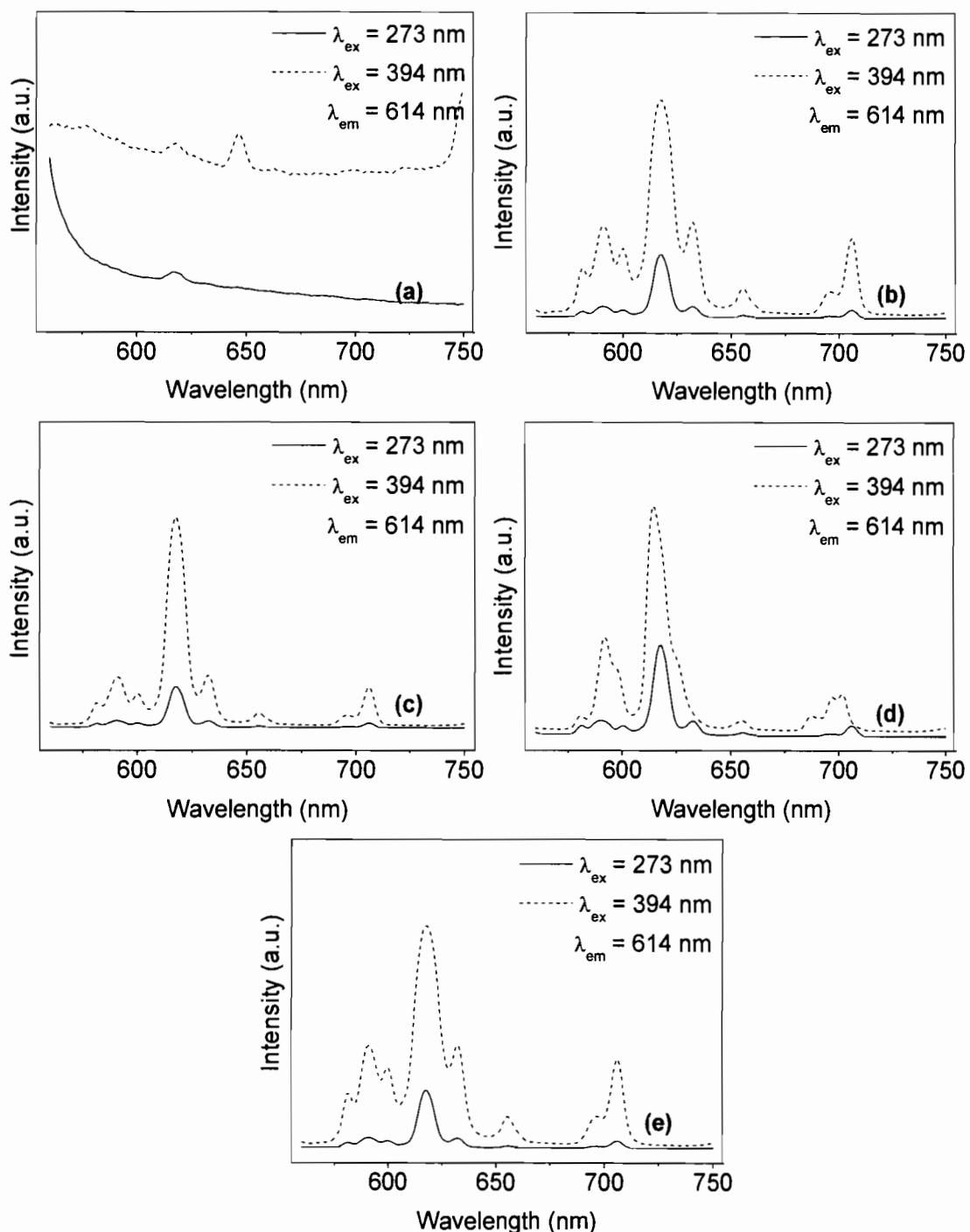
ภาพที่ 49 สเปกตรัมการเรืองแสงเมื่อผ่านการกระตุ้นที่ 306 นาโนเมตร เมื่อให้การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร โดย (a) คือเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



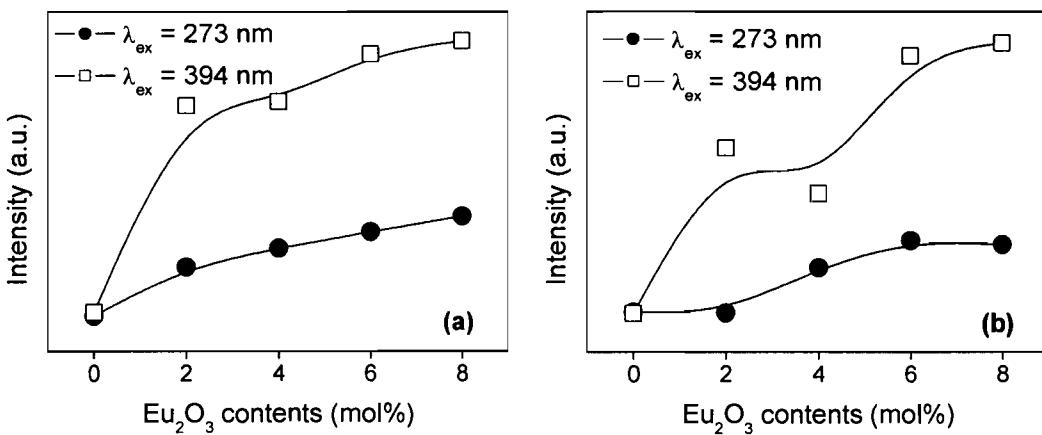
ภาพที่ 50 สเปกตรัมการเรืองแสงของเซรามิก (a-b) ผ่านการชินเทอร์ที่ 1350 และ (c-d) ผ่านการชินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในแต่ละการกระตุ้น (273 และ 394 นาโนเมตร)



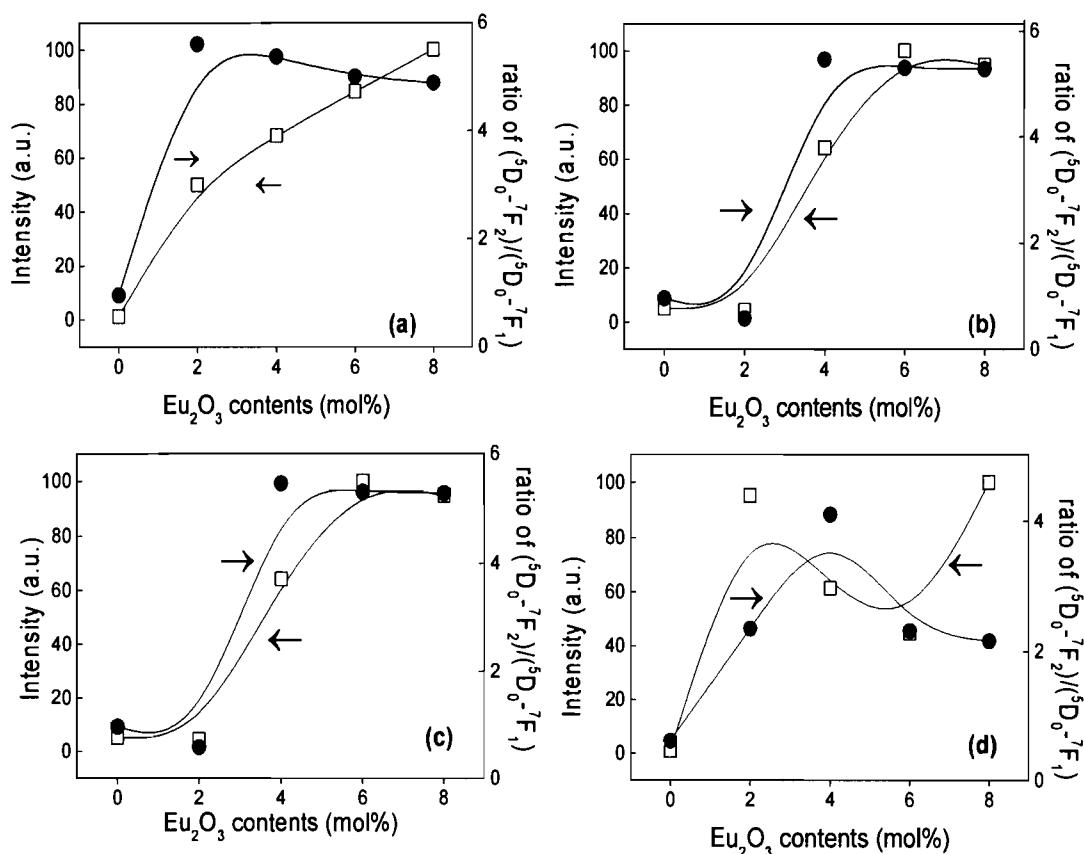
ภาพที่ 51 การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการเผา 1350 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 52 การเรืองแสงที่ 614 นาโนเมตร ของเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อ (a) non-doped (b) 2 (c) 4 (d) 6 และ (e) 8 ไมลิเปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการเผา 1400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 53 ความสัมพันธ์ของปริมาณการเจือต่อความเข้มแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร เมื่อ (a) เป็นเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเทอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส และ (b) 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



ภาพที่ 54 ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงและอัตราส่วน R/O ต่อปริมาณการเจือ เมื่อกรอบดูนที่ (a) 273 (b) 394 นาโนเมตร ผ่านการชินเทอร์ที่ 1350 และ (c) 273 (d) 394 นาโนเมตร ผ่านการชินเทอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 10 ข้อมูลความเข้มของการเรืองแสงของเซรามิก Ca_2SnO_4

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | เมื่อนำไปการเจือ Eu^{3+} (mol%) | กระตุ้นที่ 273 nm ($\times 10^6$) | | กระตุ้นที่ 394 nm ($\times 10^6$) | |
|---------------------------------|---|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| | | I_1 | I_2 | I_1 | I_2 |
| 1350 | 0 | 0.19 | 0.20 | 0.73 | 0.75 |
| | 2 | 7.40 | 1.32 | 31.00 | 10.30 |
| | 4 | 10.10 | 1.88 | 31.60 | 11.10 |
| | 6 | 12.50 | 2.50 | 38.70 | 18.50 |
| | 8 | 14.80 | 3.03 | 40.70 | 21.10 |
| 1400 | 0 | 0.54 | 0.56 | 0.36 | 0.58 |
| | 2 | 0.45 | 0.79 | 23.36 | 5.69 |
| | 4 | 6.75 | 1.23 | 17.02 | 7.33 |
| | 6 | 10.50 | 1.97 | 36.28 | 15.42 |
| | 8 | 9.95 | 1.88 | 38.07 | 17.59 |

เมื่อ I_1 คือความเข้มของการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 614 นาโนเมตร ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$)

I_2 คือความเข้มของการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 592 นาโนเมตร ($\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$)

ในงานวิจัยของ R. Nail และคณะ [48] ได้ศึกษาการเรืองแสงของ Mg_2SiO_4 ; Eu^{3+} พบร่วมกับกระตุ้นการเรืองแสงที่ 263, 393 และ 464 นาโนเมตร เกิดสเปกตรัมการเรืองแสงสีแดงที่ตำแหน่งพีกเดียวกัน เมื่อกระตุ้นที่ 393 นาโนเมตร พบร่วมกับกระตุ้นการเรืองแสงของเซรามิกที่สุดซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของการถ่ายโอนพลังงานจากวัสดุหลักไปยัง Eu^{3+} ตีกว่าเมื่อใช้ 256 และ 464 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม 256 และ 464 นาโนเมตร เกิดการถ่ายโอนพลังงานอย่างอ่อนจากวัสดุหลักไปยัง Eu^{3+} เช่นกัน ดังนั้นในงานวิจัยของเราจึงเลือกที่ 273 และ 394 นาโนเมตร มาเป็นตัวกระตุ้น เมื่อผ่านการกระตุ้นพบว่าความเข้มของการเรืองแสงที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 394 นาโนเมตรมากกว่า 273 นาโนเมตร จริง เมื่อสังเกตความเข้มแสงกับเงื่อนไขการเจือพบว่า ความเข้มแสงสูงมากขึ้นตามการเจือที่มากขึ้น ดังนั้นเราจึงคุ้มค่าของ R/O พบร่วมกับ R/O มีค่าสูงสุดที่ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถของผลึกที่ตัว เมื่อเจือมากกว่า 4 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลึกเริ่มมีความสามารถมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นการเจือ Eu^{3+} เข้าไปในเซรามิก Ca_2SnO_4 มีผลต่อความเข้มแสง แต่ในทางการค้าไม่ได้ดูที่ค่าความเข้มแสงเท่านั้น แต่ดูที่ค่า R/O ประกอบด้วย โดยเงื่อนไข 4 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางแสง

ค้างนั้น การเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4 ขึ้นอยู่กับปริมาณ Eu^{3+} ที่เพื่อเข้าไปกล่าวถึงความเข้มของการเรืองแสงที่เกิดขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณการเจือชาตุหากเข้าไปแทนที่ตำแหน่งต่างๆ ในวัสดุหลัก [3,50-52] และได้มีการเปรียบเทียบอัตราส่วนความเข้มหรือค่า R/O ที่แสดงข้างต้น ซึ่งเซรามิกทั้งสองพบเงื่อนไขที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้ที่ 4 ไมล์เปอร์เซ็นต์ โดยเป็นเงื่อนไขการเจือที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Chen และคณะ [52] ซึ่งทำการเตรียมเซรามิก Ca_2SnO_4 แล้วเจือ Eu^{3+} เข้าไปพบว่า การเรืองแสงที่เงื่อนไขการเจือที่ 7 ไมล์เปอร์เซ็นต์ เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในหน้าจอแสดงผล เพราะฉะนั้นเราจึงสามารถสรุปได้ว่า เซรามิกที่เตรียมได้นั้นสามารถเรืองแสงสีแดงและเหลืองที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางแสงเมื่อผ่านการเจือที่ 4 ไมล์เปอร์เซ็นต์

บทที่ 6

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียมและตรวจสอบการเรืองแสงของเซรามิก CaSnO_3 , และ Ca_2SnO_4 เมื่อเจือด้วย Eu^{3+} ที่เงื่อนไข 0 ถึง 8 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยเริ่มจากการเตรียมผง CaSnO_3 , และ Ca_2SnO_4 ด้วยวิธีปฏิกริยาสถานะของแข็ง นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA แล้วนำผงไปผ่านกระบวนการเผาเคลือบไซน์ ณ อุณหภูมิ 700 ถึง 1300 องศาเซลเซียส จากนั้น วิเคราะห์การเกิดเฟสของค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD รวมไปถึงตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคผงด้วยเทคนิค SEM จากนั้นเจือด้วย Eu^{3+} แล้วทำการอัดเม็ดเพื่อเผาชิ้นเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1350 และ 1400 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วย SEM วิเคราะห์การเกิดเฟสของค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์การเรืองแสงของเซรามิก ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

6.1.1 ผลการเตรียมผง CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4

6.1.1.1 การเตรียมผง CaSnO_3 ได้เฟสเดียวสูงถึงร้อยละ 99.2 โดยปริมาณและอนุภาคผงที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายเกล็ด เมื่อใช้การเผาเคลือบไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

6.1.1.2 การเตรียมผง Ca_2SnO_4 ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบร่วมกับเฟส Ca_2SnO_4 มากถึงร้อยละ 89 โดยปริมาณและพบร่วมเฟส CaSnO_3 ปะปนอยู่เล็กน้อย อนุภาคผงที่พบมีความเป็นเกล็ดกระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอ

6.1.2 ผลการเตรียมเซรามิก CaSnO_3 และ Ca_2SnO_4

6.1.2.1 เซรามิก CaSnO_3 ที่เตรียมมีโครงสร้างแบบออร์โธромบิก เมื่อเจือด้วย Eu^{3+} พบร่วมกับเฟสของ CaSnO_3 แต่สังผดให้ขนาดเกรนเล็กลงจนถึงเงื่อนไขการเจือ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ จากนั้นขนาดเกรนโตขึ้นเมื่อเจือในปริมาณเพิ่มขึ้น ทำให้ช่องว่างมีขนาดเล็กลงสอดคล้องกับค่าร้อยละการหดตัวและความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และประสบผลสำเร็จในการเตรียมเซรามิกเรืองแสงที่อยู่ในช่วงของแสงสีแดง พบร่วมกับการเจือ Eu^{3+} ที่ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับอุปกรณ์ทางแสง

6.1.2.2 เซรามิก Ca_2SnO_4 ที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิค เมื่อเจือด้วย Eu^{3+} พนว่าไม่มีผลต่อโครงสร้างหรือเฟสของ CaSnO_3 แต่ส่งผลให้ขนาดเกรนโตขึ้นจนถึงเงื่อนไขการเจือ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งสอดคล้องกับค่าร้อยละการหดตัวและค่าความหนาแน่นของเซรามิกเนื่องจากการวิเคราะห์ค่าร้อยละการหดตัวและค่าความหนาแน่นพบว่า Eu^{3+} ที่เจือลงไปมีผลทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นและการหดตัวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึง 4 โมลเปอร์เซ็นต์ จากนั้นค่าร้อยละการหดตัวและค่าความหนาแน่นลดลงอย่างเห็นได้ชัด และผลการวิเคราะห์เซรามิกเรื่องแสงพบว่าสามารถเรืองแสงที่อยู่ในช่วงแสงสีแดง โดยที่เงื่อนไขการเจือ Eu^{3+} ที่ 4 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้เกี่ยวกับอุปกรณ์ทางแสง

6.2 ข้อเสนอแนะ

6.2.1 ก่อนการอัดเม็ดชิ้นรูปควรมีการควบคุมปริมาณ PVA เนื่องจากเป็นการเพิ่มปริมาณรูพุนที่เกิดขึ้นในเซรามิก ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นน้อย

6.2.2 ใน การเตรียมเซรามิกเพื่อใช้ในการตรวจสอบแสง ควรเก็บสารตัวอย่างให้พื้นจากแสง เนื่องจากสารตัวอย่างอาจเกิดการดูดกลืนแสงจากภายนอกซึ่งอาจส่งผลต่อพฤติกรรมการเรืองแสง

6.2.3 เพื่อความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นควรทำการเผาแล้วเป็นเวลานานขึ้นเพื่อความบริสุทธิ์มากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Thiagarajan, M. Kottaisamy and M.S.R. Rao. “SrS:Ce/ ZnS: Mn – A di-band phosphor for near-UV and blue LED-converted white-light emitting diodes”, Journal of Luminescence. 129: 991-995, 2009.
- [2] H.Z. Qiang, and et al. “Electrochemical properties of novel calcium stannate anode for lithium ion batteries”, Tran. Nonferrous Met. Soc. China. 15: 1420-1424, 2005.
- [3] G. Blasse and B.C. Grabmaier. Luminescent materials. Berlin: Springer-Verlag. 1994.
- [4] T. Juster. “Incoherent light sources”, http://www.fhmuenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/8InkohärenteLichtquellenLumineszenzmechanismen_english_.pdf. January, 2557.
- [5] C.K. Gupta and N. Krishnamurthy. Extractive metallurgy of rare earths. Florida: CRC Press. 2004.
- [6] Wikipedia. “Lanthanide”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanide>. 21 April, 2557.
- [7] A.D. Bettencourt. “f Elements - Spectroscopy”, http://wolfweb.unr.edu/~abd/f_spectroscopy.shtml. April, 2557.
- [8] แม่น อมรสถิท์ และอมร เพชรสน. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์ จำกัด. 2535.
- [9] F. Li, and et al. “Syntheses of MO₂ (M=Si, Ce, Sn) nanoparticles by solid-state reactions at ambient temperature”, Solid State Science. 2(8): 767-772, 2000.
- [10] W.E. Lee and W.M. Rainforth. Ceramic microstructures property control by processing. New York: Chapman & Hall. 1994.
- [11] A.M. Azad, L.L.W. Shyan and P.T. Yen. “synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO₃ and SrSnO₃ ceramics”, Journal of Alloys and Compounds. 282: 109-124, 1999.
- [12] G. Pfaff. “Preparation and characterization of the strontium stannates SrSnO₃ and Sr₂SnO₄”, Journal of Materials Science. 35: 3017-3021, 2000.
- [13] M.J. Kang and S.Y. Choi. “Preparation of Sr₂CeO₄ blue phosphor by ultrasonic spray pyrolysis: effect on NH₄NO₃ addition”, Journal of Materials Science. 37: 2721-2729, 2002.

ເອກສາຮອ້າງອີງ (ຕໍ່ອ)

- [14] A. Stanulis, and et al. “Low temperature synthesis and characterization of strontium stannate titanate ceramics”, Materials Chemistry Physics. 130(3): 1246-1250, 2011.
- [15] W.Q. and et al. “Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticicles”, Optical Materials. 29(2): 313-317, 2006.
- [16] W. Lehmann. “Activators and co-activators in calcium sulfide phosphos”, Journal of Luminescence. 5(2): 87-107, 1972.
- [17] S. Erdei, and et al. “The effect of powder preparation processes on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials”, Materials Research Bulletin. 30(6): 745-753, 1995.
- [18] N. Joffin, and et al. “The influence of microstructure on luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ prepared by spray spralysis”, Journal of Luminescence. 113(3): 249-257, 2005.
- [19] H. Yamamoto and T. Matsuzuwa. “Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ”, Journal of Luminescence. 72: 287-289, 1997.
- [20] J. Holsa, and et al. “Persistent luminescence of Eu^{3+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$ ”, Journal of Alloys and Compounds. 323: 326-330, 2001.
- [21] Y. Lin, and et al. “Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor”, Journal of Materials Science Letters. 20(16): 1505-1506, 2001.
- [22] T. Wanjun, C. Donghua and W. Ming. “Luminescence studies on $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor crystals”, Optical and Laser Technology. 41(1): 81-84, 2009.
- [23] Z. Wu and A.N. Cormack. “Defects in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{3+}$ blue phosphor”, Journal of Electroceramics. 10: 179-191, 2003.
- [24] K.Y. Jung, and et al. “Size-dependent luminescent properties of hollow and dense $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ blue phosphor particles prepared by spray pyrolysis”, Korean Journal of Chemical Engineering. 21(5): 1072-1080, 2004.
- [25] S.W. Ko and D. Shin. “Morphology and luminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ blue phosphor by aerosol flame deposition”, Journal of Electroceramics. 23: 410-414, 2008.

ເອກສາຣ໌ອ້າງອີງ (ຕ່ອ)

- [26] Z.H. Zhang, Y.H. Wang and X.X. Li. “Effects of Si⁴⁺ and B³⁺ doping on the photoluminescence of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor under UV and VUV excitation”, Journal of Alloys and Compounds. 478(1): 801-804, 2009.
- [27] M. Akiyama, and et al. “Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity”, Journal of Luminescence. 97(1): 13-18, 2002.
- [28] X.H. Chuai, and et al. “The luminescence of Eu³⁺ ion in Ca₂Al₂SiO₇”, Optical Materials. 25(3): 301-305, 2004.
- [29] Y. Ding, and C. Chang. “Photoluminescence of Eu single doped and Eu/Dy codoped Sr₂Al₂SiO₇ phosphors with long persistence”, Journal of Luminescence. 129(3): 294-299, 2009.
- [30] T. Hirai, T. Hirano and I. Komasawa. “Preparation of Gd₂O₃: Eu³⁺ and Gd₂O₃S: Eu³⁺ phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system”, Journal of Colloid and Interface Science. 253: 62-69, 2002.
- [31] M.E. Kompan, and et al. “Luminescence spectra of nominally pure BaCeO₃ perovskite crystals”, Physics of Solid State. 44(7): 1263-1267, 2002.
- [32] Y. Wang and H. Gao. “Photoluminescence of new red phosphor SrZnO₂: Eu³⁺”, Journal of Solid State Chemistry. 179(6): 1870-1873, 2006.
- [33] X. Yu, and et al. “Synthesis and luminescent properties of SrZnO₂: Eu³⁺, M⁺ (M = Li, Na, K) phosphor”, Materials Research Bulletin. 41(8): 1578-1583, 2006.
- [34] H.M. Yang, J.X. Shi and M.L. Gong. “A new luminescent material, Sr₂SnO₄: Eu³⁺”, Journal of Alloys and Compounds. 415(1): 213-215, 2006.
- [35] B. Lei, and et al. “Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of Mg₂SnO₄: Mn²⁺ phosphor”, Journal of Luminescence. 118(2): 173-178, 2006.
- [36] C.H. Lu and C.T. Chen. “Luminescent characteristics and microstructures of Sr₂CeO₄ phosphors prepared via sol-gel and solid-state reaction routes”, Journal of Sol-Gel Science and Technology. 43: 179-185, 2007.

ເອກສາຣອ້າງອີງ (ຕ່ອ)

- [37] E. Danielson, and et al. “X-ray powder structure of Sr_2CeO_4 : a new luminescent material discovered by combinatorial chemistry”, Journal of Molecular Structure. 470(1): 229-235, 1998.
- [38] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Singapore: McGraw-Hill. 1997.
- [39] G. Will. Powder diffraction: the rietveld method and the two-stage method. Germany: Springer. 2006.
- [40] S. Shojaei, S.A. Hassanadeh-Tabrizi and M. Ghashanh. “Reverse microemulsion synthesis and characterization of CaSnO_3 nanoparticles”, Ceramics International. 40(7): 9609-9613, 2014.
- [41] G. Pfaff. “Chemical synthesis of calcium stannates from peroxy precursors”, Materials Science and Engineering. 33(2): 156-161, 1995.
- [42] W. Chen and Fengqi. “Nanoporous SnO_2 prepared by a photochemical strategy: controlling of specific surface area and photocatalytic activity in degradation of dye pollutants”, Microporous and Mesoporous Materials. 186: 65-72, 2014.
- [43] M. Trunec and Z. Chlup. “Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure”, Scripta Materialia. 61(1): 56-59, 2009.
- [44] H.Z. Qiang, and et al. “Preparation of calcium stannate by modified wet chemical method”, Journal of Central South University of Technology. 10: 195-197, 2003.
- [45] B.H. Toby. “R factors in rietveld analysis: How good is good enough?”, International Centre for Diffraction Data. 21: 67-70, 2006.
- [46] H. Yamane, and et al. “Preparation, crystal structure, and photoluminescence of Ca_2SnO_4 ; Eu^{3+} , Y^{3+} ”, Journal of Solid State Chemistry. 181(10): 2559-2564, 2008.
- [47] W.Q. Yang, and et al. “Dual-luminescence-center single-component white-light $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for white LEDs”, Acta Materialia. 61(13): 5096-5104, 2013.
- [48] R. Nail, and et al. “Low temperature synthesis and photoluminescence properties of red emitting $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor for near UV light emitting”, Sensors and Actuators B: Chemical. 195: 140-149, 2014.

ເອກສາຣອ້າງອີງ (ຕ່ອ)

- [49] Y. Terai, and et al. “Photoluminescence properties of Eu-doped ZnO films grown by sputtering assisted metalorganic chemical vapor deposition”, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 42(10): 2834-2836, 2010.
- [50] I. Omkaram, B.V. Rao and S. Buddhudu. “Photoluminescence properties of Eu^{3+} : Mg_2SiO_4 powder phosphor”, Journal of Alloys and Compounds. 474(1): 565-568, 2009.
- [51] S. Enhal, and et al. “Luminescence properties of red phosphors $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$; Eu^{3+} ”, Journal of Rare Earths. 29(5): 440-443, 2011.
- [52] Y.C. Chen, Y.H. Chang and B.S. Tsai. “Synthesis and the luminescent properties of europium-activated Ca_2SnO_4 phosphors”, Optical Materials. 27(12): 1871-1878, 2005.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ข้อมูลลักษณะทางกายภาพของเชรามิก

ตารางที่ 11 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าการหดตัวสำหรับเซรามิก CaSnO_3

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | Eu^{3+} (mol%) | เส้นผ่าศูนย์กลาง (mm) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 15.763 | 15.762 | 15.763 | 15.763 |
| | 2 | 15.725 | 15.726 | 15.725 | 15.725 |
| | 4 | 15.730 | 15.729 | 15.731 | 15.730 |
| | 6 | 15.756 | 15.757 | 15.757 | 15.757 |
| | 8 | 15.771 | 15.770 | 15.772 | 15.771 |
| 1400 | non-doped | 15.735 | 15.736 | 15.736 | 15.736 |
| | 2 | 15.735 | 15.734 | 15.735 | 15.735 |
| | 4 | 15.740 | 15.741 | 15.742 | 15.741 |
| | 6 | 15.778 | 15.787 | 15.771 | 15.779 |
| | 8 | 15.817 | 15.816 | 15.816 | 15.816 |

ตารางที่ 12 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าการหดตัวสำหรับเซรามิก Ca_2SnO_4

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | Eu^{3+} (mol%) | เส้นผ่าศูนย์กลาง (mm) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 15.645 | 15.628 | 15.626 | 15.633 |
| | 2 | 15.667 | 15.663 | 15.663 | 15.664 |
| | 4 | 15.611 | 15.615 | 15.624 | 15.617 |
| | 6 | 15.631 | 15.636 | 15.658 | 15.642 |
| | 8 | 15.709 | 15.721 | 15.743 | 15.724 |
| 1400 | non-doped | 15.65 | 15.668 | 15.64 | 15.653 |
| | 2 | 15.691 | 15.655 | 15.646 | 15.664 |
| | 4 | 15.697 | 15.698 | 15.694 | 15.696 |
| | 6 | 15.688 | 15.675 | 15.697 | 15.687 |
| | 8 | 15.843 | 15.835 | 15.841 | 15.839 |

ตารางที่ 13 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก CaSnO_3 เมื่อหั่นในอากาศ
ขณะแห้ง

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | Eu^{3+} (mol%) | หั่นในอากาศขณะแห้ง (g) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 1.0115 | 1.0116 | 1.0116 | 1.0116 |
| | 2 | 1.0147 | 1.0147 | 1.0146 | 1.0147 |
| | 4 | 1.0004 | 1.0003 | 1.0003 | 1.0003 |
| | 6 | 1.0043 | 1.0044 | 1.0044 | 1.0044 |
| | 8 | 1.0164 | 1.0162 | 1.0162 | 1.0163 |
| 1400 | non-doped | 1.0086 | 1.0084 | 1.0084 | 1.0085 |
| | 2 | 1.0075 | 1.0074 | 1.0074 | 1.0074 |
| | 4 | 1.0048 | 1.0048 | 1.0049 | 1.0048 |
| | 6 | 1.0059 | 1.0059 | 1.0059 | 1.0059 |
| | 8 | 1.0003 | 1.0002 | 1.0003 | 1.0003 |

ตารางที่ 14 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก CaSnO_3 เมื่อหั่นในอากาศ
ขณะเปียก

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | Eu^{3+} (mol%) | หั่นในอากาศขณะเปียก (g) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 0.8299 | 0.8300 | 0.8300 | 0.8299 |
| | 2 | 0.8324 | 0.8324 | 0.8324 | 0.8324 |
| | 4 | 0.8209 | 0.8209 | 0.8209 | 0.8209 |
| | 6 | 0.8253 | 0.8251 | 0.8251 | 0.8252 |
| | 8 | 0.8352 | 0.8351 | 0.8350 | 0.8351 |
| 1400 | non-doped | 0.8237 | 0.8236 | 0.8236 | 0.8236 |
| | 2 | 0.8276 | 0.8275 | 0.8275 | 0.8275 |
| | 4 | 0.8240 | 0.8240 | 0.8420 | 0.8300 |
| | 6 | 0.8261 | 0.8262 | 0.8261 | 0.8261 |
| | 8 | 0.8201 | 0.8201 | 0.8201 | 0.8201 |

ตารางที่ 15 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก CaSnO_3 เมื่อชั่งในน้ำ

| อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) | Eu^{3+} (mol%) | ชั่งในน้ำ (g) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|---------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 1.1440 | 1.1439 | 1.1435 | 1.1438 |
| | 2 | 1.1556 | 1.1555 | 1.1553 | 1.1555 |
| | 4 | 1.1383 | 1.1382 | 1.1380 | 1.1382 |
| | 6 | 1.1435 | 1.1434 | 1.1431 | 1.1433 |
| | 8 | 1.1581 | 1.1581 | 1.1579 | 1.1580 |
| 1400 | non-doped | 1.1379 | 1.1378 | 1.1377 | 1.1378 |
| | 2 | 1.1433 | 1.1434 | 1.1432 | 1.1433 |
| | 4 | 1.1393 | 1.1392 | 1.1390 | 1.1392 |
| | 6 | 1.1353 | 1.1350 | 1.1350 | 1.1351 |
| | 8 | 1.1334 | 1.1333 | 1.1331 | 1.1333 |

ตารางที่ 16 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อชั่งในน้ำ
ขณะเปียก

| อุณหภูมิ($^{\circ}\text{C}$) | Eu^{3+} (mol%) | ชั่งในอากาศขณะแห้ง (g) | | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 1.0012 | 1.0011 | 1.0010 | 1.0011 |
| | 2 | 0.9865 | 0.9868 | 0.9869 | 0.9867 |
| | 4 | 0.9989 | 0.9990 | 0.9990 | 0.9990 |
| | 6 | 0.9944 | 0.9943 | 0.9943 | 0.9943 |
| | 8 | 0.9908 | 0.9904 | 0.9905 | 0.9906 |
| 1400 | non-doped | 0.9946 | 0.9946 | 0.9947 | 0.9946 |
| | 2 | 0.9902 | 0.9903 | 0.9903 | 0.9903 |
| | 4 | 0.9910 | 0.9911 | 0.9912 | 0.9911 |
| | 6 | 0.9950 | 0.9951 | 0.9950 | 0.9950 |
| | 8 | 0.9919 | 0.9919 | 0.9919 | 0.9919 |

ตารางที่ 17 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อชั่งในอากาศ
ขณะเปียก

| อุณหภูมิ(°C) | Eu^{3+} (mol%) | ชั่งในอากาศขณะเปียก (g) | | | |
|--------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 0.8070 | 0.8071 | 0.8068 | 0.8070 |
| | 2 | 0.7974 | 0.7970 | 0.797 | 0.7971 |
| | 4 | 0.8059 | 0.8061 | 0.8061 | 0.8060 |
| | 6 | 0.8021 | 0.8022 | 0.8021 | 0.8021 |
| | 8 | 0.8071 | 0.8068 | 0.8068 | 0.8069 |
| 1400 | non-doped | 0.796 | 0.796 | 0.7958 | 0.7959 |
| | 2 | 0.8052 | 0.8050 | 0.8050 | 0.8051 |
| | 4 | 0.8051 | 0.8052 | 0.8052 | 0.8052 |
| | 6 | 0.7980 | 0.7979 | 0.7977 | 0.7979 |
| | 8 | 0.8057 | 0.8057 | 0.8057 | 0.8057 |

ตารางที่ 18 ข้อมูลสำหรับการคำนวณค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิก Ca_2SnO_4 เมื่อชั่งในน้ำ

| อุณหภูมิ(°C) | Eu^{3+} (mol%) | ชั่งในน้ำ (g) | | | |
|--------------|-------------------------|---------------|------------|------------|-----------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ค่าเฉลี่ย |
| 1350 | non-doped | 1.1452 | 1.1451 | 1.1448 | 1.1450 |
| | 2 | 1.1359 | 1.1355 | 1.1352 | 1.1355 |
| | 4 | 1.1441 | 1.1439 | 1.1436 | 1.1439 |
| | 6 | 1.1366 | 1.1362 | 1.136 | 1.1363 |
| | 8 | 1.1589 | 1.1585 | 1.1583 | 1.1586 |
| 1400 | non-doped | 1.1395 | 1.1398 | 1.1394 | 1.1396 |
| | 2 | 1.1507 | 1.1506 | 1.1503 | 1.1505 |
| | 4 | 1.1486 | 1.1485 | 1.1485 | 1.1485 |
| | 6 | 1.1364 | 1.1360 | 1.1359 | 1.1361 |
| | 8 | 1.1526 | 1.1523 | 1.1521 | 1.1523 |

ภาคผนวก ข
ฐานข้อมูลโครงสร้างผลึก (JCPDS file)

ฐานข้อมูล ช.1 โครงสร้างผลึกของ CaSnO_3

Name and formula

| | |
|--------------------|-------------------------|
| Reference code: | 00-031-0312 |
| PDF index name: | Calcium Tin Oxide |
| Empirical formula: | CaO_3Sn |
| Chemical formula: | CaSnO_3 |

Crystallographic parameters

| | |
|--|--------------|
| Crystal system: | Orthorhombic |
| Space group: | P212121 |
| Space group number: | 19 |
| a (?): | 5.6615 |
| b (?): | 7.8825 |
| c (?): | 5.5162 |
| Alpha (?): | 90.0000 |
| Beta (?): | 90.0000 |
| Gamma (?): | 90.0000 |
| Calculated density (g/cm ³): | 5.58 |
| Volume of cell (10 ⁶ pm ³): | 246.17 |
| Z: | 4.00 |
| RIR: | 6.50 |

Subfiles and Quality

| | |
|--------------|-----------|
| Subfiles: | Inorganic |
| Corrosion | |
| Common Phase | |
| NBS pattern | |
| Quality: | Star (S) |

Comments

| | |
|----------------|--|
| Color: | White |
| Sample source: | The sample was obtained from CERAC, Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA. |

Sample preparation: The material was heated to 800 C for one hour. A small amount of SnO₂ was present in the sample.

Additional pattern: To replace 3-755.

Temperature: Pattern at 25 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 17, 18, (1980)*

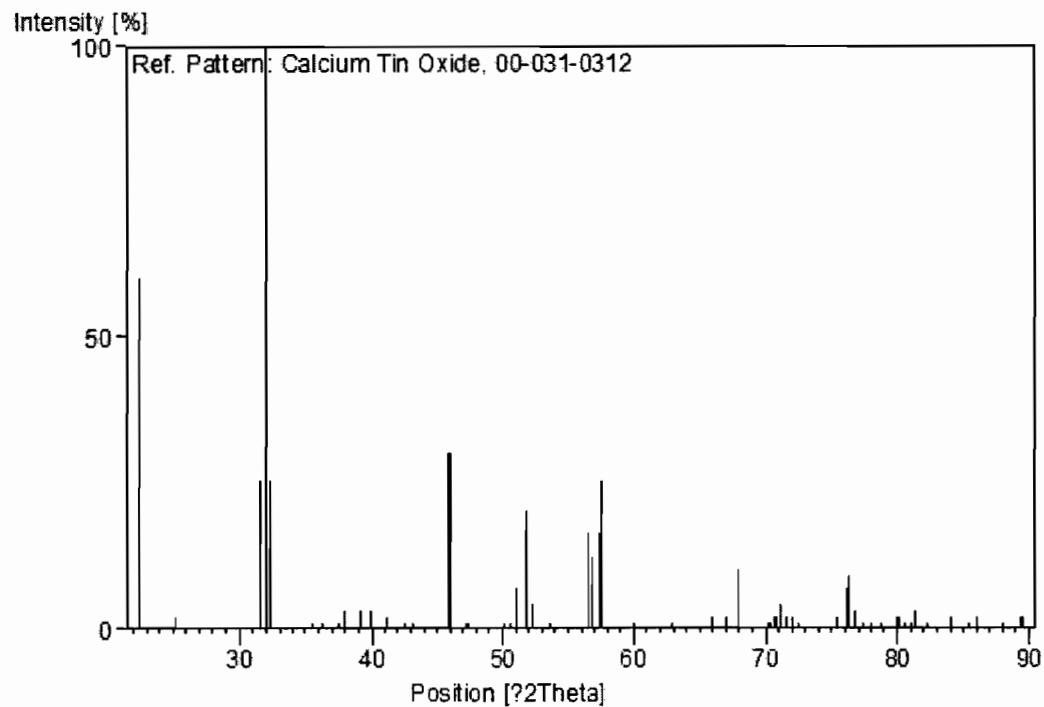
Peak list

| No. | h | k | l | d [A] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 0 | 2 | 0 | 3.94300 | 22.531 | 60.0 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 3.53100 | 25.201 | 2.0 |
| 3 | 2 | 0 | 0 | 2.83000 | 31.589 | 25.0 |
| 4 | 1 | 2 | 1 | 2.78900 | 32.066 | 100.0 |
| 5 | 0 | 0 | 2 | 2.75800 | 32.436 | 25.0 |
| 6 | 2 | 0 | 1 | 2.51800 | 35.627 | 1.0 |
| 7 | 1 | 0 | 2 | 2.48000 | 36.191 | 1.0 |
| 8 | 2 | 1 | 1 | 2.39800 | 37.474 | 1.0 |
| 9 | 0 | 3 | 1 | 2.37100 | 37.917 | 3.0 |
| 10 | 1 | 1 | 2 | 2.36600 | 38.000 | 3.0 |
| 11 | 2 | 2 | 0 | 2.29800 | 39.170 | 3.0 |
| 12 | 0 | 2 | 2 | 2.25900 | 39.875 | 3.0 |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 2.18800 | 41.226 | 2.0 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 2.12200 | 42.570 | 1.0 |
| 15 | 1 | 2 | 2 | 2.09900 | 43.059 | 1.0 |
| 16 | 2 | 0 | 2 | 1.97510 | 45.910 | 30.0 |
| 17 | 0 | 4 | 0 | 1.97140 | 46.001 | 30.0 |
| 18 | 2 | 3 | 0 | 1.92560 | 47.160 | 1.0 |
| 19 | 2 | 1 | 2 | 1.91680 | 47.390 | 1.0 |
| 20 | 2 | 3 | 1 | 1.81830 | 50.129 | 1.0 |
| 21 | 1 | 3 | 2 | 1.80380 | 50.560 | 1.0 |
| 22 | 3 | 0 | 1 | 1.78530 | 51.122 | 7.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|------|
| 23 | 1 | 4 | 1 | 1.76380 | 51.791 | 20.0 |
| 24 | 1 | 0 | 3 | 1.74840 | 52.281 | 4.0 |
| 25 | 1 | 1 | 3 | 1.70760 | 53.629 | 1.0 |
| 26 | 3 | 2 | 1 | 1.62660 | 56.532 | 16.0 |
| 27 | 2 | 4 | 0 | 1.61770 | 56.871 | 12.0 |
| 28 | 0 | 4 | 2 | 1.60300 | 57.441 | 16.0 |
| 29 | 1 | 2 | 3 | 1.59840 | 57.622 | 25.0 |
| 30 | 2 | 0 | 3 | 1.54200 | 59.940 | 1.0 |
| 31 | 3 | 3 | 1 | 1.47660 | 62.889 | 1.0 |
| 32 | 4 | 0 | 0 | 1.41550 | 65.939 | 2.0 |
| 33 | 2 | 4 | 2 | 1.39510 | 67.029 | 2.0 |
| 34 | 0 | 0 | 4 | 1.37880 | 67.928 | 10.0 |
| 35 | 3 | 3 | 2 | 1.33930 | 70.220 | 1.0 |
| 36 | 2 | 5 | 1 | 1.33620 | 70.407 | 1.0 |
| 37 | 4 | 2 | 0 | 1.33200 | 70.663 | 2.0 |
| 38 | 2 | 3 | 3 | 1.33010 | 70.779 | 2.0 |
| 39 | 3 | 4 | 1 | 1.32310 | 71.210 | 4.0 |
| 40 | 3 | 0 | 3 | 1.31730 | 71.572 | 2.0 |
| 41 | 1 | 4 | 3 | 1.30820 | 72.147 | 2.0 |
| 42 | 0 | 2 | 4 | 1.30210 | 72.539 | 1.0 |
| 43 | 4 | 0 | 2 | 1.25920 | 75.431 | 2.0 |
| 44 | 3 | 2 | 3 | 1.24890 | 76.163 | 7.0 |
| 45 | 1 | 6 | 1 | 1.24660 | 76.329 | 9.0 |
| 46 | 2 | 0 | 4 | 1.23980 | 76.824 | 3.0 |
| 47 | 2 | 5 | 2 | 1.23240 | 77.370 | 1.0 |
| 48 | 2 | 1 | 4 | 1.22470 | 77.948 | 1.0 |
| 49 | 2 | 4 | 3 | 1.21440 | 78.737 | 1.0 |
| 50 | 4 | 2 | 2 | 1.19940 | 79.918 | 2.0 |
| 51 | 0 | 5 | 3 | 1.19660 | 80.143 | 2.0 |
| 52 | 2 | 6 | 0 | 1.19160 | 80.548 | 1.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|-----|
| 53 | 0 | 6 | 2 | 1.18610 | 80.999 | 1.0 |
| 54 | 2 | 2 | 4 | 1.18250 | 81.297 | 3.0 |
| 55 | 1 | 5 | 3 | 1.17080 | 82.284 | 1.0 |
| 56 | 4 | 4 | 0 | 1.14990 | 84.116 | 2.0 |
| 57 | 4 | 3 | 2 | 1.13580 | 85.406 | 1.0 |
| 58 | 0 | 4 | 4 | 1.13000 | 85.950 | 2.0 |
| 59 | 5 | 0 | 1 | 1.10920 | 87.969 | 1.0 |
| 60 | 3 | 4 | 3 | 1.09480 | 89.433 | 2.0 |
| 61 | 2 | 6 | 2 | 1.09390 | 89.526 | 2.0 |

Stick Pattern



ฐานข้อมูล ช.2 โครงสร้างผลึกของ Ca_2SnO_4

Name and formula

| | |
|--------------------|----------------------------------|
| Reference code: | 00-046-0112 |
| PDF index name: | Calcium Tin Oxide |
| Empirical formula: | $\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Sn}$ |
| Chemical formula: | Ca_2SnO_4 |

Crystallographic parameters

| | |
|--|--------------|
| Crystal system: | Orthorhombic |
| Space group: | Pbam |
| Space group number: | 55 |
| a (?): | 5.7539 |
| b (?): | 9.7015 |
| c (?): | 3.2669 |
| Alpha (?): | 90.0000 |
| Beta (?): | 90.0000 |
| Gamma (?): | 90.0000 |
| Calculated density (g/cm ³): | 4.79 |
| Volume of cell (10 ⁶ pm ³): | 182.36 |
| Z: | 2.00 |
| RIR: | - |

Subfiles and Quality

| | |
|--------------|-----------|
| Subfiles: | Inorganic |
| Corrosion | |
| Common Phase | |
| Quality: | Star (S) |

Comments

| | |
|-------------------|---|
| Color: | White |
| General comments: | Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 1.9%. |

Trace impurity of CaSnO_3 , and several unidentified trace impurity reflections present.

Validated by a calculated pattern, with structure data from von Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **371** 237 (1969).

Sample preparation: Sample prepared by firing CaCO_3 and SnO_2 in a 2:1 molar ratio for 48 hours at 1200 C, with 1 intermediate grinding.

Additional pattern: To replace 20-241.

References

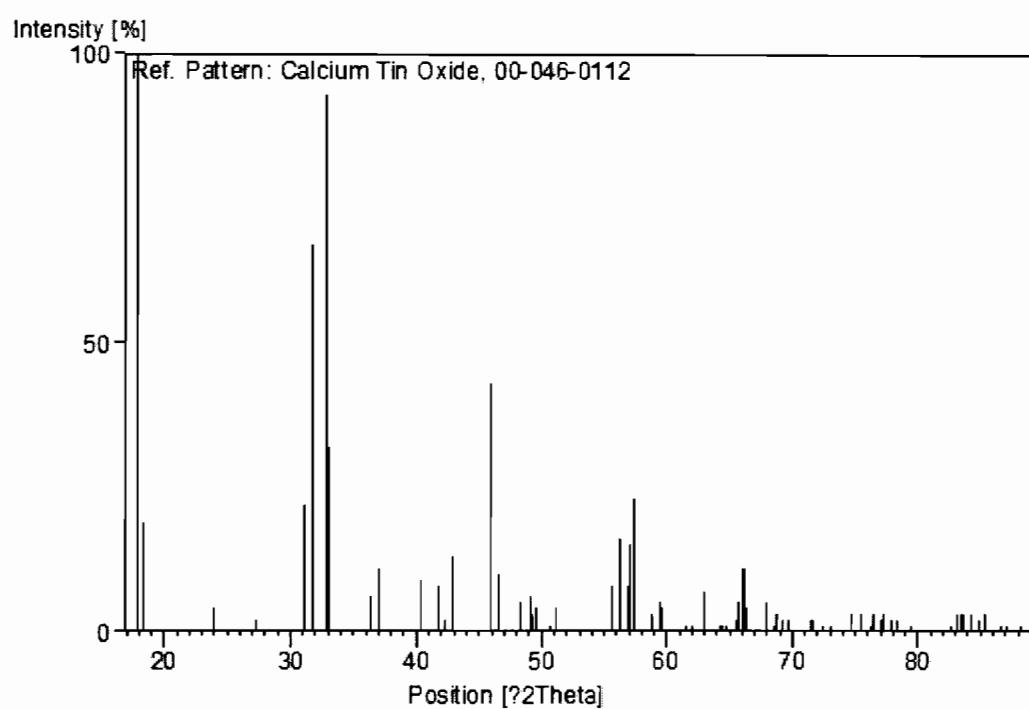
Primary reference: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 4.95000 | 17.905 | 100.0 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 4.85100 | 18.274 | 19.0 |
| 3 | 1 | 2 | 0 | 3.70800 | 23.980 | 4.0 |
| 4 | 0 | 0 | 1 | 3.26700 | 27.275 | 2.0 |
| 5 | 2 | 0 | 0 | 2.87700 | 31.060 | 22.0 |
| 6 | 1 | 3 | 0 | 2.81900 | 31.716 | 67.0 |
| 7 | 1 | 1 | 1 | 2.72600 | 32.828 | 93.0 |
| 8 | 0 | 2 | 1 | 2.71000 | 33.027 | 32.0 |
| 9 | 2 | 2 | 0 | 2.47400 | 36.282 | 6.0 |
| 10 | 0 | 4 | 0 | 2.42600 | 37.026 | 11.0 |
| 11 | 1 | 4 | 0 | 2.23500 | 40.321 | 9.0 |
| 12 | 2 | 0 | 1 | 2.15900 | 41.806 | 8.0 |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 2.13500 | 42.298 | 2.0 |
| 14 | 2 | 1 | 1 | 2.10800 | 42.867 | 13.0 |
| 15 | 2 | 2 | 1 | 1.97260 | 45.971 | 43.0 |
| 16 | 0 | 4 | 1 | 1.94750 | 46.598 | 10.0 |
| 17 | 3 | 1 | 0 | 1.88170 | 48.330 | 5.0 |
| 18 | 2 | 4 | 0 | 1.85440 | 49.088 | 6.0 |
| 19 | 1 | 4 | 1 | 1.84500 | 49.355 | 3.0 |
| 20 | 1 | 5 | 0 | 1.83900 | 49.526 | 4.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|------|
| 21 | 2 | 3 | 1 | 1.79610 | 50.792 | 1.0 |
| 22 | 3 | 2 | 0 | 1.78370 | 51.171 | 4.0 |
| 23 | 3 | 3 | 0 | 1.64970 | 55.671 | 8.0 |
| 24 | 0 | 0 | 2 | 1.63300 | 56.291 | 14.0 |
| 25 | 3 | 1 | 1 | 1.63070 | 56.377 | 16.0 |
| 26 | 0 | 6 | 0 | 1.61690 | 56.902 | 8.0 |
| 27 | 2 | 4 | 1 | 1.61270 | 57.064 | 15.0 |
| 28 | 1 | 5 | 1 | 1.60230 | 57.468 | 23.0 |
| 29 | 3 | 2 | 1 | 1.56550 | 58.950 | 3.0 |
| 30 | 1 | 1 | 2 | 1.55120 | 59.548 | 5.0 |
| 31 | 0 | 2 | 2 | 1.54830 | 59.671 | 4.0 |
| 32 | 3 | 4 | 0 | 1.50450 | 61.594 | 1.0 |
| 33 | 1 | 2 | 2 | 1.49470 | 62.042 | 1.0 |
| 34 | 3 | 3 | 1 | 1.47270 | 63.075 | 7.0 |
| 35 | 0 | 6 | 1 | 1.44910 | 64.223 | 1.0 |
| 36 | 2 | 5 | 1 | 1.44350 | 64.503 | 1.0 |
| 37 | 4 | 0 | 0 | 1.43850 | 64.754 | 1.0 |
| 38 | 4 | 1 | 0 | 1.42280 | 65.558 | 2.0 |
| 39 | 2 | 0 | 2 | 1.42050 | 65.677 | 5.0 |
| 40 | 1 | 3 | 2 | 1.41330 | 66.054 | 11.0 |
| 41 | 2 | 6 | 0 | 1.40960 | 66.250 | 11.0 |
| 42 | 2 | 1 | 2 | 1.40590 | 66.447 | 4.0 |
| 43 | 4 | 2 | 0 | 1.37910 | 67.912 | 5.0 |
| 44 | 3 | 4 | 1 | 1.36650 | 68.625 | 1.0 |
| 45 | 3 | 5 | 0 | 1.36370 | 68.785 | 3.0 |
| 46 | 0 | 4 | 2 | 1.35480 | 69.301 | 2.0 |
| 47 | 1 | 7 | 0 | 1.34750 | 69.731 | 2.0 |
| 48 | 1 | 4 | 2 | 1.31860 | 71.490 | 2.0 |
| 49 | 4 | 0 | 1 | 1.31670 | 71.609 | 2.0 |
| 50 | 4 | 1 | 1 | 1.30460 | 72.378 | 1.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|-----|
| 51 | 2 | 6 | 1 | 1.29430 | 73.046 | 1.0 |
| 52 | 4 | 2 | 1 | 1.27050 | 74.644 | 3.0 |
| 53 | 3 | 5 | 1 | 1.25870 | 75.466 | 3.0 |
| 54 | 2 | 7 | 0 | 1.24860 | 76.185 | 1.0 |
| 55 | 1 | 7 | 1 | 1.24580 | 76.387 | 3.0 |
| 56 | 4 | 4 | 0 | 1.23700 | 77.030 | 2.0 |
| 57 | 3 | 1 | 2 | 1.23350 | 77.289 | 3.0 |
| 58 | 2 | 4 | 2 | 1.22560 | 77.880 | 2.0 |
| 59 | 1 | 5 | 2 | 1.22110 | 78.222 | 2.0 |
| 60 | 3 | 2 | 2 | 1.20460 | 79.504 | 1.0 |
| 61 | 2 | 7 | 1 | 1.16630 | 82.671 | 1.0 |
| 62 | 3 | 3 | 2 | 1.16070 | 83.158 | 3.0 |
| 63 | 4 | 4 | 1 | 1.15690 | 83.492 | 3.0 |
| 64 | 3 | 6 | 1 | 1.15580 | 83.590 | 3.0 |
| 65 | 0 | 6 | 2 | 1.14910 | 84.188 | 3.0 |
| 66 | 5 | 1 | 0 | 1.14270 | 84.769 | 2.0 |
| 67 | 0 | 8 | 1 | 1.13690 | 85.304 | 3.0 |
| 68 | 3 | 7 | 0 | 1.12340 | 86.579 | 1.0 |
| 69 | 2 | 8 | 0 | 1.11760 | 87.141 | 1.0 |
| 70 | 3 | 4 | 2 | 1.10650 | 88.239 | 1.0 |

Stick Pattern

ภาคผนวก ค
งานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

PREPARATION AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ PHOSPHOR BY SOLID-STATE REACTION METHOD

Jintara Padchasri^{1*}, Pawana Panomket², Surasak Wanrain², Anuson Niyompan¹, Rungnapa Tipakontitkul¹

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

² College of Medicine and Public Health, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

*Author for correspondence: E-Mail: jintara_liwliw@hotmail.com. Tel. +66 4535 3401. Fax. +66 4528 8381

Abstract: $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors have been prepared and proposed as a red phosphor for the application in field emission display (FED). The $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were synthesized by solid-state reaction. The influence of Eu-doping on the crystallization, surface morphology and luminescent properties of CaSnO_3 phosphor were investigated. The present results show that luminescent properties and degree of crystallization are increased with Eu ions contents. The relationships between crystalline and luminescent properties are also studied. Eu³⁺ doping effectively enhanced not only the crystallization but also the luminescent brightness of $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ceramics.

1. Introduction

Perovskite type alkaline earth stannates have attracted considerable attentions in recent years due to their promising application in a wide range fields including lithium-ion battery [1-2], sensor [3], host lattice for luminescence materials [4-8] and so forth. Because of their chemical stability, oxide phosphors are more attractive than sulfide or oxysulfide phosphors. Luminescence of rare earth ions doped in perovskite structure has become attractive. Subsequently, optical equipments, such as lasers and optical amplifiers based on electronic transitions of rare-earth ions has inspired work on materials doped with those ions [9]. Among rare-earth ions, Eu³⁺ ion is well known as an activator for host lattices producing reddish light emitted due to its $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) transitions [7,10]. From the practical application, light which emitting wavelength located at region blue, green and red is the most suitable source for illuminating light and appropriate for various displays [9]. This was the motivation for the work presented here. CaSnO_3 is selected as a host material while a Eu³⁺ ion is applied as luminescent center. The effect of Eu³⁺ concentration is investigated.

2. Materials and Methods

The CaSnO_3 ceramics were synthesized by solid-state reaction method as shown in Fig.1. The starting materials of CaCO_3 (99.00%) and SnO (99.9%) were mixed together by 1:1 ratio. The powders were mixed by ball milling for 24 h with alumina balls and ethanol as a solvent. After drying, calcination was carried out

at 1300°C for 6 h in ambient air. Then, mixtures of CaSnO_3 powder and Eu_2O_3 doping were synthesized by mean of a solid state reaction method; its concentration was varied from 0 to 2, 4, 6 and 8 mol%, respectively. Disc shape ceramics pellets with diameter of 16 mm were formed by a dry pressing technique. The green pellets were sintered at a temperature of 1400°C for 6 h in air atmosphere with heating/cooling rate of 5°C/min. The bulk density was measured using the Archimedes method. The microstructures of the sintered bodies were observed using a scanning electron microscope (SEM). Phase purity was established using X-ray powder diffraction (XRD). The luminescent excitation and emission spectra were measured by a FluoroMax-4 spectrofluorometer (HORIBA JOBIN YVON) with a 450 W xenon lamp at room temperature.

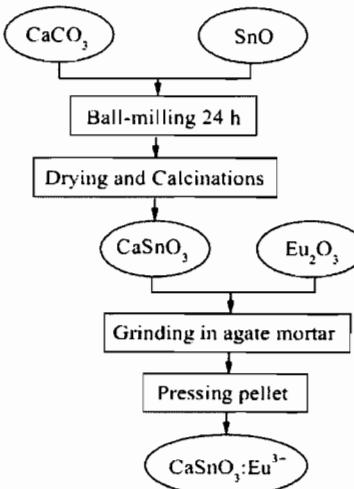


Figure 1. flow chart for preparing CaSnO_3 ceramics by solid-state reaction.

3. Results and Discussion

The XRD patterns of sintered samples are shown in Fig.2. It can be seen that the CaSnO_3 ceramics system

with various Eu_2O_3 concentrations exhibit similar crystalline tendency without other impurities.

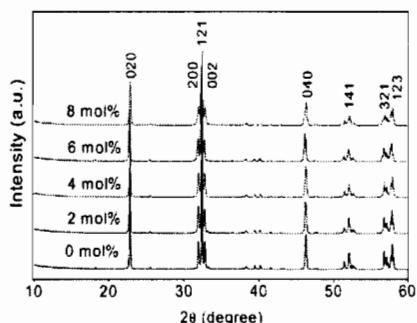


Figure 2. XRD patterns of $\text{CaSnO}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ and 8 mol\%) ceramics.

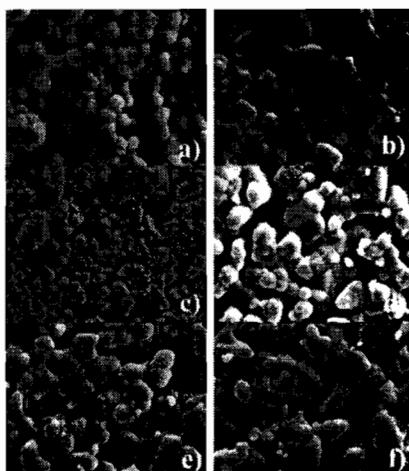


Figure 3. SEM micrographs of $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ a) 0 mol%, b) 2 mol%, c) 4 mol%, d) 4 mol% (high-magnification), e) 6 mol% and f) 8 mol% respectively.

These results show that all samples contain a single phase of CaSnO_3 with orthorhombic structure (space group $P2_12_12_1$) consistent with JCPDS 31-0312. In our work, pure phase CaSnO_3 was produced. A similar product of normal solid state reaction has been also reported at 1400°C [3]. No second phase was detected at the current doping level indicating that the Eu^{3+} ions are obviously homogeneously mixed and effectively doped in the host lattice. This indicates that the Ca^{2+} ions can be partly replaced by Eu^{3+} but not Sn^{4+} ions because the radius of Ca^{2+} is 100 pm, Eu^{3+} 95 pm ($\text{CN}=6$) and Sn^{4+} 71 pm. Liu et al. [6] have reported that Tb^{3+} replaces Ca^{2+} ions in the CaSnO_3 host. Due to the non-equivalent substitution, an excess of positive charge in lattice must be compensated. It was evident that the introduction of an activator matrix

certainly modified the lattice parameters due to the difference in the ionic radius between the dopant and the substituted calcium ion.

The average crystallite size (D) measurements were carried out employing the Scherrer's equation:

$$D = 0.941\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

Where λ is the X-ray wavelength (1.5405 Å) and β and θ are the diffraction angle and full width at half maximum (FWHM) of (121) is used in our case [11]. Eight diffraction peaks can be indexed as (020), (200), (121), (002), (040), (141), (321) and (123) diffraction lines of high intensity. A strong peak (121) at $2\theta = 32.066^\circ$ is used to calculate the average crystalline size (D) of all samples. The average crystalline size of $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples, ranging from 35 to 62 nm, indicated that the doping concentration influences the crystallite size (see Table 1). Initially, density decreases from 3.211 g/cm^3 in un-doped sample to 3.19 g/cm^3 in 2 mol% Eu^{3+} . It increases with increasing the Eu^{3+} (6 mol%) and density decreases with increasing Eu^{3+} . The result indicates that Eu^{3+} addition is leading to a slight readjustment of the structure and there is no exact trend of density variation referent to increases of doping.

Table 1: parameters calculated with respect various Eu^{3+} ion concentrations

| Eu_2O_3 (mol%) | D (nm) ^a | Bulk density (g/cm ³) ^b | Grain size (μm) |
|--------------------------------|-----------------------|--|-----------------|
| 0 | 62 | 3.21 | 2.41 |
| 2 | 56 | 3.19 | 2.18 |
| 4 | 51 | 3.25 | 1.77 |
| 6 | 46 | 3.25 | 1.74 |
| 8 | 35 | 3.20 | 1.83 |

^a Crystallite size of strong peak (121) at $2\theta = 32.066^\circ$.

^b Bulk density can be calculated using the Archimedes method.

The SEM images for all phosphor with five different Eu^{3+} doping were shown in Fig.3. It is found that, the doping does not greatly affect the morphology. The average grain size for the samples is about 1-3 μm, while the sample morphology for 4 mol% Eu^{3+} doping supports a higher density than that of other, shown in Fig.3 (c-d). The shape of the grains started to change from near spherical to faceted at 2 mol% Eu^{3+} and round-shaped grains were formed in the specimen 4-8 mol% Eu^{3+} . In fact, the figure shows the morphology is composed of 2D grains, which extends to few microns agglomeration grains.

The luminescent properties of Eu^{3+} in a CaSnO_3 host were investigated by the excitation and emission spectra at room temperature. Fig.4 shows the emission spectra of $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples in the wavelength range of 550 ~750 nm under 273 and 394 nm excitation spectra excited either by 273 or 394 nm light. There are five main sharp emission peaks at 580, 591, 614, 654 and 700 nm. It may be concluded

that the emissions are caused by the $f-f$ forbidden transition of Eu^{3+} with $4f^6$ electron configuration of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) [7, 10, 12] transitions of Eu^{3+} namely the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (580 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (654 nm) and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (700 nm) respectively.

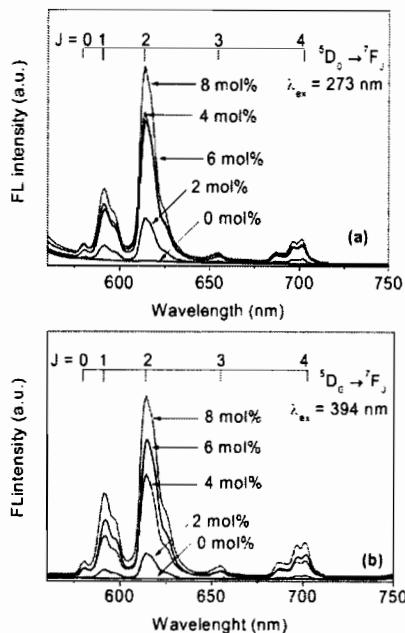


Figure 4. Emission spectra of $\text{CaSnO}_3: \text{Eu}^{3+}$ ceramics at different doping concentrations, excited at (a) 273 and (b) 394 nm.

It is well known that the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition is magnetic dipolar in character and is independent of the crystal field, unlike the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, which is a weak electric dipole transition. Although ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition is forbidden in a centrosymmetric environment, it is allowed in low symmetry sites. This is evidenced by the complete disappearance of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition in the emission spectra of Fig.4 [14]. Furthermore, the luminescence intensity of Eu^{3+} complexes after entrapment in the host can be exhibits the ratio between the area under the emission curve of the hypersensitive (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) transition [15], which is sensitive to chemical bonds formed between Eu^{3+} and its surrounding ligands. The (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) intensity increases with increasing covalence of the ligands or decreasing site symmetry. On the contrary, the magnetic dipole allowed (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) transition is insensitive to the crystal field environment. Thus, the intensity ratio of the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (red) to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (orange),

$$R/O = ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1) \quad (2)$$

is a good measure for the symmetry of the Eu^{3+} site [16]. A lower symmetry of the Eu^{3+} site leads to a higher value of $R/O (>1)$, the opposite would lead to a lower value of $R/O (1 > R/O > 0)$. This corresponds to the degree of symmetry around the Eu^{3+} ion, about 2.6 and 2.4 for 273 and 394 nm (near ultraviolet) excitation compared with the typical corresponds to the degree of symmetry around the Eu^{3+} low symmetry site [17]. The values of R/O decrease with increase of Eu^{3+} ions. It is reasonable to believe that the doping of Eu^{3+} will introduce lattice defects, which will undoubtedly reduce the symmetry strength of the local environment of Ca^{2+} sites. Consequently, the asymmetry ratio of $\text{Ca}_2\text{SnO}_4: \text{Eu}^{3+}$ decreases with the increase of doped Eu^{3+} concentration as shown in Fig. 5(a-b) [18].

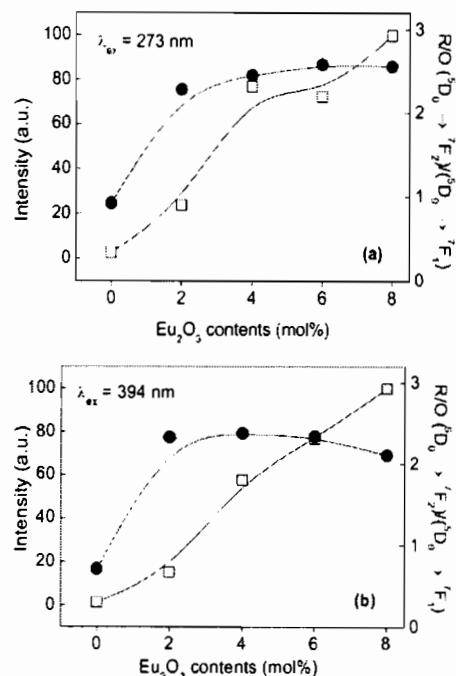


Figure 5. Effects of concentration on FL intensity at 614 nm and excited at (a) 273 and (b) 394 nm.

As mentioned above, the intensity of the red emission for each phosphor excited either by near ultraviolet line is strong (intensity is beyond 70 thousand except at non-doped). In addition, with increase of Eu^{3+} doping the intensity of the red emission grows gradually and then quickly reaches a maximum. The intensity of the red emission (corresponding to 614 nm) as a function of Eu^{3+} doping can be seen in Fig.5. It is point out that Eu^{3+} doping in the CaSnO_3 to get intensity red emission. The emission spectra of the samples excited by near ultraviolet is almost the same, and is also similar to the reported profile of the emission spectra of other

samples excited by ultraviolet light. This means that the preparation method, crystal structure, crystallite size and excitation light have important role in affecting the relation quantum transition efficiency among the transitions from $^5D_0 \rightarrow ^5F_0, ^5F_1, ^5F_2, ^5F_3$ and 5F_4 of Eu³⁺.

4. Conclusions

CaSnO₃: Eu³⁺ phosphor with perovskite structure was successfully prepared by the solid state reaction method. The Eu³⁺ concentration was varied from 0-8 mol%. It's evident from the XRD pattern and SEM that the Eu³⁺ activators incorporated into the host material serve to promote less crystallization and little developed grain sizes. Luminescent properties were also investigated. The intensity of the red emission peak at around 614 nm can be excitation either near ultraviolet (273 and 394 nm). The ceramics with orthorhombic structure Eu³⁺ doping excited by 394 nm show excellent red emission. Different doping concentration leads to the profile of red emission for all the samples. This kind of ceramics might find promising application in PDP (plasma display panel) because it can compensate for the lack of the red light component to improve rendering.

Acknowledgements

This work was financially supported by Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) and instrument analysis support was given by UBU. Our heartfelt thanks are also to Dr. C.Herbst for his helping during manuscript preparation.

References

- [1] H.E. Ze-qiang, X. Li-zhi, X. Zhuo-bing, M. Ming- you. W. Xian-ming and H. Ke-long, Tran. Nonferrous Met. Soc.China, Vol.15, (2005), pp. 1420-1424.
- [2] S. Zhao, Y. Bai and W-F. Zhang, Electrochim. Acta. 55 (2010) 3891-3896.
- [3] A-M. Azad, L.L.W. Shyan and P.T. Yen, J. Alloy. Compd. 282 (1999) 109-124.
- [4] H. Cheng and Z. Lu, Solid. State. Science. 10 (2008) 1042-1048.
- [5] M. E. Kompan, Y. M. Baikov, B. A. -T. Melckh and A. V. Yakubovic, Phys. Solid. State. Vol.44, (2002), pp.1263-1267
- [6] Z.Liu and Y.Liu, Mater. Chem. Phys. 93 (2003) 129-132.
- [7] Z. LU, L. CHEN, Y. TANG AND Y. LI, J. ALLOY. COMPD. 387 (2005) L1-L4.
- [8] K. Goto, Y. Nakachi and K. Ueda, Thin. Solid. Films. 516 (2008) 5885-5889.
- [9] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994
- [10] Y. Shimi, S. Sakagami, K. Goto, Y. Nakachi and K. Ueda, Mat. Sci. Eng. B. 161 (2009) 100-103.
- [11] B. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Adison Wesley, Redding, MA.
- [12] Y.C. Chen, Y. H. Chang and B. S. Tsai, Opt Mater. 27 (2005) 1874-1878.
- [13] W. Li, Y. Liu and P. Ai, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 52-56.
- [14] H. Y. Chen, M. H. Weng, S. J. Chang and R. Y. Yang, Ceram. Int. 38 (2012) 125-130.
- [15] Y. Li, Y. Tian, Y. Hua and S. Xu, J. Non-Cryst. Solids. 376 (2013) 38-42.
- [16] Y. Su, L. Li and G. Li, Chem. Mater. 20 (2008) 6060-6067.
- [17] S. Enhai, Z. Weiren, Z. Guoxiong, D. Xihua, Y. Chunyu and Z. Minkang, J. Rare. Earth. 29 (2011) 440-443.
- [18] N. Dhanajaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara and R. P. S. Chakradcar, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 2368-2374.

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 00 (2013) 000–000

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia**MRS Singapore - ICMAT Symposia Proceedings**

7th International Conference on Materials for Advanced Technologies

**Effect of Europium Addition on Crystallization and Luminescent
Properties of Calcium Stannates Ceramics Produced by Solid-States
Reaction**

Jintara Padchasri^a, Anuson Niyompan^a, Rungnapa Tipakontitkul^{a*}^aDepartment of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, 34190, Thailand**Abstract**

Calcium stannates (Ca_2SnO_4), which has an inverse spinel structure, was adopted as the host material of emitting phosphor. Eu_2O_3 -doped Ca_2SnO_4 ($\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{xEu}$, 0.00–0.08) were prepared by solid-states reaction at 1350°C under atmospheric air with constant dwell time of 6 h. The Rietveld analysis of the X-ray powder diffraction (XRD) was used for lattice parameters calculations and the XRD pattern results show that there was no phase transformation observed for all sintered $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{xEu}^{3+}$ samples. Presence of Eu_2O_3 also improved sinterability of the produced ceramics as evidenced by their SEM micrographs. Luminescent spectra acquired at room temperature of all samples were observed in broad range of a visible light wavelength region under ultraviolet light excitation. The ceramic samples produced by the present study showed the most intense light emission in the red light region.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
Selection and/or peer-review under responsibility of the scientific committee of Symposium [Solid-state devices for light emission and detection] – ICMAT.

Keywords: Calcium stannates; Solid-states reaction; Rietveld analysis.

1. Introduction

Alkaline-earth stannates for the phosphor host materials of rare-earth activators have attracted intense interest in the past few decades, mainly due to their applications in lighting and display devices, including plasma display panel (PDP), field emission display (FED), white light diode, etc [1–3]. Recently, the phosphor host materials of rare earth activators have been proceeding and luminescence properties have been reported for CaSnO_3 : Pr, Tb-Mg, Eu^{3+} , Sm^{3+} [4–7], SrSnO_3 : Eu^{1+} [7], BaSnO_3 : Eu^{3+} [7], Ca_2SnO_4 : Tb³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Ti [5,8–11], Sr_2SnO_4 : Ti, Eu^{3+} [11–13], Ba_2SnO_4 : Ti [11], Kim et al. [14] reported a new high luminescence phosphor, $\text{Mg}_2\text{SnO}_4\text{:Mn}$ for application in plasma display panel. In general, the properties of phosphors are strongly dependent on the crystal structure of the host materials. The structure of Ca_2SnO_4 consists of chains of SnO_2 octahedral which are linked by edges. The calcium ions are surrounded by seven oxygen ions in an arrangement of low symmetry.

One main problem in the Ca_2SnO_4 ceramics is the formation of intermediate phase as CaSnO_3 . The $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0\text{--}10$ mol%) solution can be prepared by solid-state reaction with sintering temperature up to 1300°C [10], and CaSnO_3 formed as an intermediate product which later reacts with CaO to form the orthorhombic phase. Yang et al. [15] prepared a sample with a composition of $(\text{Ca}_{0.92}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SnO}_4$ at 1250°C by solid-states reactions. Although, the sample was proposed to

* Corresponding author. Tel.: +66-4-528-8381; fax: +66-4-528-8381.
E-mail address: rungnapa@rocketmail.com

show pure Eu³⁺ doped Ca₂SnO₄ but it contained a small amount of CaSnO₃ as the inclusion. In this paper, the single-phase Ca₂SnO₄:Eu³⁺ were prepared by solid-state reaction method. All structural changes in the crystal structure were considered via a structural refinement; the microstructure features and the influence of Eu³⁺ in the sintering process were studied. Finally, the relation between the luminescence intensity and different Eu³⁺ doped was also investigated and discussed.

2. Experimental

Powder samples of Ca₂SnO₄ were prepared by solid-states reaction from stoichiometric mixtures of CaCO₃ (99.9 %, Fluka), SnO₂ (99%, Acros organics). The resulting mixture was calcined in an alumina crucible in the air at 1300°C for 6 h. Then, the nominal concentration of Eu³⁺ dopants (0, 2, 4, 6 and 8 mol%, respectively) were applied. The ceramics green pellets were produced via uni-axial pressing and then they were heated at 1350°C for 6 h in air. X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out on the PHILIPS X-pert model (CuK_α radiation, $\lambda = 0.15406$ nm). A step size of 0.01°(20) and scanning range of 10-60° was applied. The bulk density was measured using the Archimedes method. Sample morphologies were analyzed using a JMS-540 LV scanning electron microscopy (SEM). Optical properties were measured by a spectrophotometer (Fluoro Max-4) at room temperature. A xenon lamp was used for excitation of the phosphor particles in the UV region and the emission spectra were recorded in the VIS region.

3. Results and discussions

3.1. Samples X-ray diffraction

The XRD patterns shown in Fig.1a are basically the respond of a single phase Ca₂SnO₄ ceramics system with various Eu₂O₃ concentrations. All samples exhibit similar crystalline tendency without any impurities. The Ca₂SnO₄ crystal is characterized into orthorhombic structure with $a = 5.7539$ nm, $b = 9.7015$ nm, $c = 0.32669$ nm, space group *Pbam* lattice symmetry. It is in agreement with the standard JCPDS No.46-0112 the same as other reports [8, 10, 13]. However, for the closer detail in selected 20 range of 30.75° to 33.50°, shifting of 20 of the (200), (130), (111), and (021) peaks belonged to Eu³⁺ contained specimens are clearly observed as shown as the extended plots in Fig.1b. This is implying the changing of the d-spacing in crystal structure of those samples. Addition of Eu₂O₃ into the Ca₂SnO₄ ceramics composition has obvious influence on the crystal structure of the ceramics. The lattice parameters of Ca₂SnO₄ ceramics calculated from the XRD data are summarized in Table 1.

Table1. Crystallographic data and structural refinement for Ca₂SnO₄:xEu³⁺ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ mol%)

| Ca ₂ SnO ₄ :Eu ³⁺ | | Lattice parameters (Å) | | | cell volume (Å ³) | GOF |
|--|--------------------------------|------------------------|----------|----------|-------------------------------|------|
| Sintering Temp (°C) | Activator concentration (mol%) | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | | |
| 1350 | 0 | 5.7514 | 9.6998 | 3.2649 | 182.139 | 2.37 |
| | 2 | 5.7550 | 9.7162 | 3.2761 | 183.190 | 1.87 |
| | 4 | 5.7542 | 9.7105 | 3.2645 | 182.838 | 2.17 |
| | 6 | 5.7529 | 9.7053 | 3.2648 | 182.498 | 2.05 |
| | 8 | 5.7560 | 9.7183 | 3.2652 | 183.347 | 1.84 |

With increases the Eu³⁺ content, the *a*-, *b*- and *c*-axis expansion are clearly seen in the Ca₂SnO₄ ceramics. Firstly, *a*-, *b*- and *c*-axis increases from 5.7514, 9.6998, 3.2649 in un-doped sample to 5.7550, 9.7162, 3.2761 with 2 mol% Eu³⁺. After that, it decreases with increasing the amount of Eu³⁺ (4 and 6 mol%) and it increases with increasing in sample with 8 mol% as shown in Fig.2a. Yang et al. [15] reported that change of *d*-spacing is due to densification of the cation (Ca²⁺, Eu³⁺ and Sn⁴⁺), occupation sites. They concluded that the Eu³⁺ ions substitute for the Ca²⁺ sites, rather than for the Sn⁴⁺ site. The consequence is the increases of the *d*-value [16]. Fig.2b shows the effect of Eu³⁺ content on the density of Ca₂SnO₄ ceramics. Firstly, density increases from 2.91 g/cm³ in un-doped sample to 2.97 g/cm³ in sample with 6 mol% Eu³⁺. After that, it decreases with increasing the amount of Eu³⁺ (8 mol%). The result indicates that Eu³⁺ additive into Ca₂SnO₄ composition leading to readjustment of the structure as evidenced by the XRD result shown above, and the same time it promotes a higher densification compared to un-doped sample after sufficient amount were added.

3.2. Scanning electron microscopy

To obtain densed ceramic, the solid states sintering of the Ca₂SnO₄ ceramics were carried out at 1350°C with the constant dwell time of 6 h. The resulting of microstructure developments are shown in Fig.3. Microstructure change related to amount of Eu³⁺ were clearly observed in term of difference grain size and distribution of porosities. The observed grain

sizes are 2.15, 2.85, 3.02, 3.28 and 2.72 μm (very small) for samples with 0, 2, 4, 6 and 8 mol% of Eu^{3+} , respectively. Increases of Eu^{3+} concentration tend to increase the grain size as well as giving materials with lower porosity as evidenced by density values reported in Fig.2b. However, the densification improved systematically with corresponding decrease in porosity and enhanced intergranular connectivity. Nevertheless, since about 95% of this porosity is 'open' in nature, it can be eliminated during the sintering step, thereby leaving a dense and compact body [17]. Also, relative density values were measured from the mass and the geometrical volume of the pellets before and after sintering. This gave values the density of pellets relative to the Eu^{3+} doped in the Fig.2b.

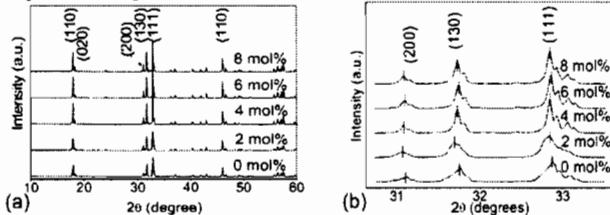


Fig. 1. (a) The XRD patterns of Ca_2SnO_4 ceramics sintered at 1350°C for 6 h with different Eu^{3+} doping and (b) the extended plots of the patterns in the

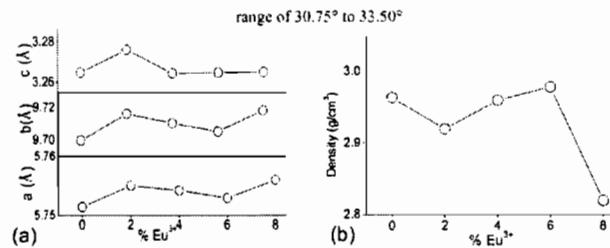


Fig. 2. (a) The lattice parameters of Ca_2SnO_4 with Eu^{3+} content variations and (b) density of ceramics as a function of Eu^{3+} content.



Fig. 3. SEM photographs of ceramics sintered at 1350°C with different Eu^{3+} contents of a) 0 mol%, b) 2 mol%, c) 4 mol%, d) 6 mol% and e) 8 mol%.

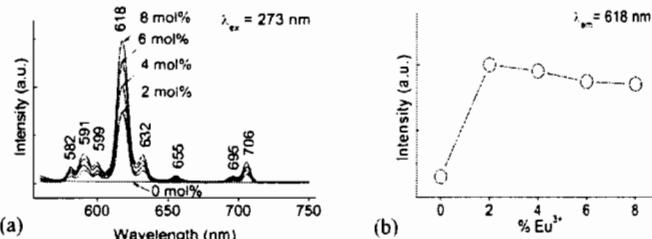


Fig. 4. Emission spectra of $\text{Ca}_2\text{SnO}_4: \text{xEu}^{3+}$ (x=0-8 mol%) sintered at 1350°C (a) and Eu^{3+} dependence of normalized FL intensities at 618 nm under UV excitation of $\lambda_{\text{ex}} = 273\text{ nm}$ (b).

3.3. Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{SnO}_4: \text{xEu}^{3+}$

The luminescent properties of Eu^{3+} in Ca_2SnO_4 host were investigated by the excitation and emission spectra at room temperature. As shown in Fig.4a, the emission spectrum under 273 nm ($\lambda_{\text{ex}}=273\text{nm}$) excitation consists of emission lines located at about 599 and 618 nm. They can be attributed to the characteristic transitions of Eu^{3+} from $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_j$ where $j=1, 2, 3$, and 4 [18, 19], namely the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_1$ (599 nm) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$ (618 nm). Besides, the most intense emission peak at 618 nm

occurs through the forced electric dipole transition ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), whose intensity is very sensitive to the site symmetry of Eu³⁺ ions. As a rule, the intensity ratio of ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), known as the asymmetry ratio, reveals the degree of distortion from the inversion symmetry of the local environment of Eu³⁺ ions in the host matrix [19]. Here the asymmetry ratio is 2.30 calculated from Fig.4a.

The Eu³⁺ concentration has little influence on the position of the excitation spectra. The emission intensity of Eu³⁺ increases up to the maximum at the concentration of 2 mol% and decreases at the higher concentration (4-8 mol%). When the doped concentration is low, the emission band of Eu³⁺ is observed and the emission intensity of Eu³⁺ is enhanced with the increasing (0-2 mol%) of Eu³⁺ concentrations was shown in Fig.4b. Upon UV excitation, the Ca₂SnO₄:Eu³⁺ phosphors exhibit strong red luminescence. The emission spectra not only contain the characteristic transition lines from the lowest excited 5D_0 level of Eu³⁺. The strong red emission lines at 600 nm are due to the transition from 5D_0 to 7F_1 level of Eu³⁺, the integrated intensity of other transitions from 5D_0 excited levels to 7F_1 ground states is less intense [12]. Therefore in the host material Ca₂SnO₄ crystal, the emitting center does not occupy a site with a center of symmetry.

4. Conclusion

A solid state reaction method was used to synthesize Ca₂SnO₄:Eu³⁺ phosphor in this study. The orthorhombic phase crystallized after calcinations at 1300°C for 6 h. SEM observation indicated a narrow size-distribution of about few microns for the particles. Luminescent properties were also investigated. The emission peaks situated at 618 nm (2eV) showing prominent and bright red light which is attributed to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ electric dipole transition. The excellent luminescence properties make it possible as a good candidate for PDP application.

Acknowledgements

This work was financially supported by Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) and the Ubon Ratchathani University due to support instrument analysis.

References

- [1] Kumar, G.A., Pokhrel, M., Martine, A., Dennis, R.C., Villegas, I.L., Sardar, D.K., 2012. Synthesis and spectroscopy of color tunable Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ phosphors with intense emission. *Journal of Alloys and Compounds* 513, p. 559.
- [2] Kenyon, A.J., 2002. Recent development in rare-earth doped materials for optoelectronic. *Progress in Quantum Electronic* 26, p. 225.
- [3] Lu, C.-H., Chen, C.-T., 2007. Luminescent characteristics and microstructures of Sr₂CeO₃ phosphors prepared via sol-gel and solid-state reaction routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 43, p. 179.
- [4] Goto, K., Nakachi, Y., Ueda, K., 2008. Photoluminescence properties of Pr doped and Tb-Mg codoped Ca₂SnO₄ with perovskite structure. *Thin Solid Films* 516, p. 5885.
- [5] Chen, X.Y., Ma, C., Bao, S.P., Zhang, H.Y., 2010. Novel porous Ca₂SnO₄:Eu³⁺ and Ca₂SnO₄:Eu³⁺ phosphors by co-precipitation synthesis and postannealing approach: A general route to alkaline-earth stannates. *Journal of Alloys and Compounds* 497, p. 354.
- [6] Lei, B., Li, B., Zhang, H., Li, W., 2007. Preparation and luminescence properties of Ca₂SnO₄:Sm³⁺ phosphors emitting in the reddish orange region. *Optical Materials* 29, p. 1491.
- [7] Lu, Z., Chen, L., Tang, Y., Li, Y., 2005. Preparation and luminescence properties of Eu³⁺-doped MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials. *Journal of Alloys and Compounds* 387, L1.
- [8] Jin, Y., Hu, Y., Chen, L., Wang, X., Ju, G., Mu, Z., 2013. Luminescence properties of Tb³⁺-doped Ca₂SnO₄ phosphors. *Journal of Luminescence* 138, p. 83.
- [9] Ju, Z.-H., Zhang, S.-H., Gao, X.-P., Tang, X.-L., Liu, W.-S., 2011. Reddish orange long afterglow phosphor Ca₂SnO₄: Sm³⁺ prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds* 509, p. 8082.
- [10] Chen, Y.-C., Chang, Y.-H., Tsai, B.-S., 2005. Synthesis and luminescent properties of europium- activated Ca₂SnO₄ phosphors. *Optical Materials* 27, p. 1874.
- [11] Yamashita, T., Ueda, K., 2007. Blue photoluminescence in Ti- doped alkaline earth stannates. *Journal Solid State Chemistry* 180, p. 1410.
- [12] Chen, Y.-C., Chang, Y.-H., Tsai, B.-S., 2005. Influence of processing conditions on synthesis and photoluminescent of Eu³⁺- activated strontium stannate phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* 398, p. 256.
- [13] Yang, H.M. Shi, J.X., Gong, M.L., 2006. A new luminescence material, Sr₂SnO₄: Eu³⁺. *Journal of Alloys and Compounds* 415, p. 213.
- [14] Kim, K.N., Jung, H.K., Park, H.D., Kim, D., 2002. High luminescence of new green emitting phosphor Mn₂SnO₄: Mn. *Journal of Luminescence* 99, p. 169.
- [15] Yang, H.M. Shi, J.X., Gong, M.L., 2005. A novel red emitting phosphor Ca₂SnO₄: Eu³⁺. *Journal Solid State Chemistry* 178, p. 917.
- [16] Holsa, J., Jungner, H., Lastusaari, M., Niittykoski, J., 2001. Persistent luminescence of Eu³⁺ doped alkaline earth aluminates, MAI₂O₃: Eu³⁺. *Journal of Alloys and Compounds* 323, p. 326.
- [17] Azad, A.M., Shyan, L.L.W., Yen, P.T., 1999. Synthesis processing and microstructure characterization of Ca₂SnO₄ and Sr₂SnO₄ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 282, p. 109.
- [18] Yin, M., Zhang, W., Xia, S., Krupa, J.C., 1996. Luminescence of nanometric Y₂SiO₅: Eu³⁺. *Journal of Luminescence* 68, p. 335.
- [19] Omkar, I., Rao, B.V., Buddhudu, S., 2005. Photoluminescence properties of Eu³⁺:MgAl₂O₄ powder phosphor. *Journal of Alloys and Compounds* 474, p. 565.

(in press)

ประวัติผู้วิจัย

| | |
|-----------------|--|
| ชื่อ | นางสาวจินต德拉 ปั้นชาสี |
| ประวัติการศึกษา | มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี, พ.ศ.2551-2554 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเอกฟิสิกส์ |
| ประวัติการวิจัย | Jintara Padchasri , Pawana Panomket, Surasak Wanram, Anuson Niyompan, Rungnapa Tipakontitkul, "Preparation and Luminescence properties of $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor by Solid-State Reaction Method", <u>PACCON2014</u> . 520-523, 2557. Jintara Padchasri , Anuson Niyompana, Rungnapa Tipakontitkul, "Effect of Europium Addition on Crystallization and Luminescent Properties of Calcium Stannates Ceramics Produced by Solid-States Reaction", <u>Procedia engineering</u> . (in press) R. Wongmaneerunga, J. Padchasri , R. Tipakontitkul, T.H. Loanc, P. Jantaratana d, R. Yimmirune, S. Ananta "Phase formation, dielectric and magnetic properties of bismuth ferrite–lead magnesium niobate multiferroic composites", <u>J Alloy Compd.</u> 608: 1–7, 2014. |
| ทุนการวิจัย | ทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย (ระดับปริญญาโท) |

