บทที่ 1 บทนำ

1.1 สารฟอสฟอร์

สารฟอสฟอร์คือสารที่แสดงปรากฏการณ์ของการคายแสง ซึ่งรวมถึงสารที่มีการคายแสง แบบฟอสฟอเรสเซนต์และฟลูออเรสเซนต์ สารฟอสฟอเรสเซนต์เป็นที่รู้จักกันดีสำหรับการใช้เป็น หน้าปัดของจอเรคาร์และในของเล่นที่เรืองแสงในที่มืดดังแสดงในรูปที่ 1 ขณะที่สารฟลูออเรสเซนต์ นิยมใช้ในหลอดคาโธด (CRT) จอพลาสมา และ การเรืองแสงของไดโอด LED ดังแสดงในรูปที่ 2 สารฟอสฟอร์เป็นสารประกอบของโลหะทรานซิชันหรือสารประกอบของธาตุแรเอิร์ท หลายชนิด สารฟอสฟอร์มีสมบัติที่สำคัญคือมีประสิทธิภาพการเรืองแสงที่สูง มีสมบัติทางกลที่ดี และมีความ หนาแน่นที่สูง



รูปที่ 1 ของเล่นที่เรื่องแสงในที่มืด [2]



รูปที่ 2 การเรืองแสงของใคโอค LED [3]

สารฟอสฟอร์ถูกค้นพบครั้งแรกราวด้นศตวรรษที่ 17 โดยนักเคมีชาวอิตาลีที่ชื่อ Vincentuis Casciarola และในปี ค.ศ. 1886 Theodone Sidot ได้พบว่า ผลึกของ ZnS เกิดการเรืองแสงในที่มืด และต่อมาราวปลายศตวรรษที่ 19 และต้นศตวรรษที่ 20 Lenard และเพื่อนในเยอรมนี ได้ทำการ สังเคราะห์สารฟอสฟอร์ที่มีส่วนประกอบของธาตุอัลคาไลน์เอิร์ทซัลไฟด์และเซเราไนด์ ซึ่งเป็น จุดเริ่มต้นของการศึกษาสารฟอสฟอร์ที่ประกอบไปด้วยสิ่งเจือปนหรือที่เรียกว่าสารที่ประกอบไป ด้วยโฮสต์และเกสต์ ซึ่งต่อมาสารฟอสฟอร์ส่วนใหญ่จะเป็นสารฟอสฟอร์แบบโฮสต์-เกสต์ที่ ประกอบด้วยโฮสต์ที่มีการเจือไอออนของธาตุแรเอิร์ท ซึ่งสิ่งที่เจือปนเข้าไปในโฮสต์จะทำหน้าที่ ดูดกลืนพลังงานจากโฮสต์และคายแสงออกมา รูปที่ 3 แสดงการคายแสงของสารฟอสฟอร์ ซึ่ง สารประกอบ ZrO₂ เป็นสารประกอบชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาเป็นโฮสต์ โดย สารประกอบ ZrO₂ จะทำ หน้าที่ดูดกลืนแสงยูวีและส่งต่อพลังงานที่ดูดกลืนไว้ไปยังเกสต์ เช่น ธาตุ Eu จากนั้น ธาตุ Eu ใน สถานะกระตุ้นจะกายแสงสีแดงออกมา

สารที่ทำหน้าที่เป็นโฮสต์จะเป็นสารที่โปร่งแสงและสามารถดูดกลืนแสงในสช่วงยูวี-วิสิ เบิล โดยสมบัติทางแสงของโฮสต์ที่เหมาะสมสำหรับเป็นสารฟอสฟอร์จะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การ ดูดกลืนแสงที่สูง มีค่าการสะท้อนและการส่งผ่านที่สูง สารประกอบที่นิยมนำมาเป็นโฮสต์ของสาร ฟอสฟอร์กือออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น TiO₂, ZnO,ZrO₂,WO₃ และ SnO₂ ส่วนสารที่ทำ หน้าที่เป็นเกสต์จะเป็นไอออนของธาตุแรเอิร์ท เช่น Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ และ Sm³⁺ โดย สามารถกาย แสงให้สีแตกต่างกันได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยจะกายแสงเป็น แดง เขียว เหลือง และชมพูตามลำคับ ดัง แสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 3 แสดงการดูดกลืนและการคายแสงของสารประกอบฟอสฟอร์แบบ โฮสต์-เกสต์ [5]



ร**ูปที่ 4** สเปกตราการคายแสงของธาตุแรเอิร์ท [6]

จากคุณสมบัติการเรื่องแสงดังกล่าวของสารฟอสฟอร์ ทำให้เหมาะสำหรับในการนำ สารประกอบฟอสฟอร์มาประยุกต์ใช้ประโยชน์ทางเทคโนโลยีด้านต่างๆ เช่น ทำสัญญาไฟฉุกเฉิน อุปกรณ์หรือของเล่นเรื่องแสง ป้ายสัญญาณจราจร สีระบายเรื่องแสงและจอแสดงผล โดยนำสาร ฟอสฟอร์มาเคลือบที่จอภาพ ซึ่งสามารถเรื่องแสงได้อย่างต่อเนื่องภายหลังการฉายแสงไปแล้วนาน หลายนาทีจนอาจถึงเป็นชั่วโมงได้ โดยที่สีของแสงที่เรื่องออกมาจะขึ้นกับชนิดของสารฟอสฟอร์ ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้สำหรับสารประกอบฟอสฟอร์ [7]

1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (${ m ZrO}_2$)

เซอร์โคเนียมออกไซค์ (ZrO₂) เป็นสารที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก ที่ใช้สำหรับในการ เตรียมสารถูมิเนสเซนต์ ซึ่งได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจาก ZrO, มีความเสถียรทั้งทางเคมี และทางแสง มีความโปร่งแสงสูง ทนความร้อนใค้ดี และราคาถูก อีกทั้ง ZrO2 มีปริมาณ ้ ก่อนข้างมากในเปลือกโลก ทนทานต่อการกัดกร่อนในสภาพแวคล้อมที่ถูกกัดกร่อนรุนแรงได้ เป็น Co-active ion ในการเพิ่มการเปล่งแสงของสาร ค่าดัชนีหักเหสูง สามารถใช้กับอุณหภูมิถึง 2400 ⁰C ้นำความร้อนต่ำ เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี มีสมบัติเชิงกลที่สูง เช่น มีความแข็งแรงสูง มีความเหนียวสูง มี แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ มีอย่ 3 ลักษณะเป็นผลึกสีขาว ้โครงสร้าง คือ โมโนคลินิก เตตระโกนอล และคิวบิก ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ เปลี่ยนแปลงไป คือที่อุณหภูมิห้องโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นแบบโมโนคลินิก เมื่อ ทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1170 °C มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระ โกนอล และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 1170 °C ไปเป็น 2370 °C มีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง ้งากเตตระ โกนอลไปเป็นคิวบิก แสดงดังรูปที่ 6 จากรูปจะเห็นได้ว่าโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของ เซอร์ โคเนียมออกไซค์คือโมโนคลินิก แต่โครงสร้างที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีต่างๆคือ ้โครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล ซึ่งมีสมบัติทางแสงและมีค่าการคายแสงสูง ดังนั้นการทำ ให้โครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซค์ให้อยู่ในรูปโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล จึงมี ้ความสำคัญมากต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการคายแสงของสารฟอสฟอร์



ร**ูปที่ 6** โครงสร้างของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ [5]

การทำให้โครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์อยู่ในรูปโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระ โกนอล สามารถทำได้โดยการเติมไอออนบวกที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่ต่ำกว่า Zr⁴⁺ ลงไปใน โครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ เช่น MgO, CaO และ Y₂O₃ โดยไอออนบวกเหล่านี้จะเข้าไป แทนที่ ไอออนของเซอร์โคเนียมบางส่วนจนทำให้โครงสร้างที่อุณหภูมิห้องของเซอร์โคเนียม ออกไซด์มีโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล ดังแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเติม อิทเทรียมออกไซด์ลงไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยอิทเทรียมไอออน (Y³⁺) จะเข้า ไปแทนที่บางส่วนของเซอร์โคเนียมไอออน (Zr⁴⁺) ทำให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนหายไป 1 ตัว ส่งผลให้ ไอออนของออกซิเจนหายไปเกิดเป็นช่องว่างขึ้น (oxygen vacancies) ทำให้โครงสร้างของ เซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นแบบคิวบิกและเตตระโกนอล



ร**ูปที่ 6** แสดงการแทนที่ของอิทเทรียมออกไซด์ในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ แล้วทำให้โครงสร้างเป็นแบบคิวบิก [5]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเลือกอิทเทรียมออกไซด์ในการทำให้โครงสร้างผลึกของ เซอร์โคเนียมออกไซด์ให้อยู่ในรูปเตตระโกนอล และคิวบิก จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้าง ของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียมออกไซด์ลงไปจะเกิดการเปลี่ยนเฟสของ โครงสร้างจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอล และคิวบิก นอกจากนี้ยังได้มีผู้ศึกษาคุณสมบัติการ เรืองแสงของธาตุแรเอิร์ทที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมด้วยกับการเจือด้วยอิทเทรียม ออกไซด์ ซึ่งผลที่ได้พบว่า ประสิทธิภาพการเรืองแสงของธาตุแรเอิร์ทที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียม ออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียมออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ ไม่ได้เจือด้วยอิทเทรียมออกไซด์

สำหรับวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก ZrO₂ มีอยู่หลายวิธีด้วยกัน การสังเคราะห์ที่ง่ายที่สุด คือ การสังเคราะห์สารในสภาวะที่เป็นของแข็ง (solid state method) ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่ สูงเพื่อให้เกิดโครงสร้างของผลึกของสารประกอบอย่างสมบูรณ์ อีกทั้งยังทำให้สารที่ได้ออกมานั้น

้ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายท่านได้ทำการแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยเตรียมด้วยวิธีทางเคมี (Chemical process) ซึ่งเป็นวิธีที่นำตัวทำละลายมาช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยา ใด้ดีขึ้น ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีทางเคมีมีอย่หลายวิธีด้วยกัน เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล¹² เป็นการ ้สังเคราะห์โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมมีการจัดเรียงของอนุภาครวมตัว ้กันได้ดี แต่การสังเคราะห์แบบนี้ใช้ความคันสูงมากและจะต้องมีการควบคมค่าความเป็นกรค-ค่าง (pH) อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา และอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ หรือ วิธีโซล-เจล⁷ ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์สารที่ได้รับความนิยม โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสภาพของ ้สารละลายซึ่งผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดีและสามารถทำปฏิกิริยากันในระดับโมเลกล ทำให้เกิด ้โมเลกลที่เป็นสายโซ่ยาว หรือเกิดอนภาคที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอย่ในของเหลวที่เรียกว่า โซล (sol) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ความหนืดของสารละลายจะสูงขึ้นจนกระทั่งกลาย ้สภาพเป็นสารกึ่งของเหลวที่เรียกว่า เจล (Gel) จากนั้นจึงนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิท แล้วบดให้ ้เป็นผงละเอียดก่อนจะนำไปเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อไป วิธีการสังเคราะห์แบบโซล เจล จะทำให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงมาก ซึ่งบางงานวิจัยได้ใช้ซิตริกแอซิด (Citric acid) ซึ่งเมื่อซิตริกแอซิดเป็นสารละลายจะอยู่ในรูปของซิเตรท มีคุณสมบัติเป็นคีเรตติงเอ เจนท์ (Chelating agent) ทำให้จับกับโลหะหรือโลหะหนักได้หลายชนิด เช่น นิกเกิล โคบอลต์ ้ยูเรเนียม ทองแคง ตะกั่ว แกคเมียม เป็นต้น ทำให้ประสิทธิภาพในการละลายดีขึ้น อีกทั้งยังใช้ อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำ ใช้เวลาในการเผาต่ำ ขนาดของอนุภากที่ได้มีขนาดเล็ก มีการกระจาย ้ตัวอยู่อย่างหนาแน่น นอกจากนี้ยังเหมาะสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง

ในงานวิจัยนี้ต้องการหาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ที่เรืองแสงแบบฟอสฟอเรส เซนต์ (inorganic phosphor materials) เพื่อจะหาวิธีการสังเคราะห์ให้ง่ายขึ้น โดยมุ่งเน้นการใช้วิธีทาง เกมี เช่น co-precipitation และ sol-gel เพื่อทำให้ได้สารที่มีขนาดอนุภาคเล็กลง มีราคาต้นทุนถูกลง และมีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสูงขึ้น สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่มีผลต่อ ประสิทธิภาพการเปล่งแสงของสารประกอบได้ โดยจะทำการสังเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ที่ เรืองแสงแบบฟอสฟอเรสเซนต์ของโลหะออกไซด์ ZrO₂ และที่มีการเติมสารเจือปนของ rare earth เข้าไปในโครงสร้างผลึก โดยในการศึกษานี้จะเลือกใช้สาร rare earth คือ Eu และ Sm ซึ่งสารเหล่านี้ สามารถเปล่งแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ นอกจากนี้ยังจะทำการเติมธาตุ Y เข้าไปด้วยเพื่อเพิ่ม ประสิทธิภาพและช่วงชีวิตของการเปล่งแสงดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป ในการทดลองจะทำ การเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่างๆเช่นสัดส่วนของสารที่เติมเข้าไปและอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์

1.3 ความสำคัญและงานวิจัยที่กี่ยวข้อง

สารประกอบอนินทรีย์ที่เรืองแสงแบบฟอสฟอเรสเซนต์ (inorganic phosphor materials) เป็นสารที่มีสมบัติที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงพลังงานอัลตร้าไวโอเลต (ultraviolet light) แล้ว เปลี่ยนให้เป็นพลังงานในช่วงของแสงที่มองเห็นได้ (visible light) ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้โดยอาศัย กระบวนการเรืองแสงแบบฟอสฟอเรสเซนต์ (phosphorescent emission) จากการค้นคว้าใน วารสารวิชาการต่างๆ พบว่ามีสารหลายชนิดที่สามารถแสดงสมบัติเหล่านี้ได้ ซึ่งสารกลุ่มนี้เรียก โดยรวมว่า phosphors โครงสร้างและองค์ประกอบของสาร phosphors เหล่านี้ประกอบด้วย 2 ส่วน หลักที่สำคัญคือ host materials และ activators ซึ่งสมบัติการเรืองแสงของสาร phosphors ก็จะขึ้นอยู่ กับโครงสร้างของสารทั้งสองส่วนนี้ ตัวอย่างของ host materials ได้แก่ Y_2O_2S , Gd_2O_2S , Zn_2SiO_4 , $SrZnO_2$, Al_2O_3 , ZnO, ZrO_2 เป็นต้น ส่วนตัวอย่างของสารที่ทำหน้าที่เป็น activators ได้แก่ Hf, Eu, Sm, Ce, Ti, Tb, Er และอื่นๆ ลักษณะของสเปกตราการเรืองแสงมักจะถูกกำหนดโดยชนิดของ activator เหล่านี้ ซึ่งจะถูก dope เข้าไปใน host materials ในปริมาณเพียงเล็กน้อย

้ดังนั้นสารในกลุ่มนี้จึงมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆได้มากมายเช่น ทางค้าน nanoscopic optical storage elements ในการทำ modern lighting เช่น หลอคฟลูออเรสเซนต์ หลอครั้งสีกาโทค และนำมาพัฒนาเป็นส่วนของจอแสคงผลสมัยใหม่ เช่นจอแสคงผลแบบ field emission display (FED) และจอแสดงผลแบบ plasma display panel (PDP) เป็นต้น เพื่อให้ได้ ้งอแสดงผลที่คมชัดจึงต้องทำการพัฒนาสารประกอบอนินทรีย์ที่เรื่องแสงให้มีประสิทธิภาพการ เปล่งแสงที่สูง โดยจะต้องสามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคให้มีรูปร่างที่เป็นทรงกลม และขนาดของอนุภาคเล็กและเท่าๆกันได้ อย่างไรก็ตามจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าสมบัติการ เปล่งแสง รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่ได้จะขึ้นอยู่กับวิธีการและขั้นตอนในการสังเคราะห์ สารประกอบ อนินทรีย์ชนิดนี้ ซึ่งโดยปกติแล้วสารประกอบอนินทรีย์ที่เรื่องแสงได้จะสามารถ เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ซึ่งเป็นการเตรียมสารประกอบอนินทรีย์ที่ง่ายและเตรียมกันมา นานแล้ว แต่การเตรียมสารประกอบอนินทรีย์ที่เรื่องแสงด้วยวิธีนี้ จะต้องใช้อุณหภูมิการเผาเพื่อให้ ้เกิดปฏิกิริยาที่สูงและระยะเวลาในการเผาแคลไซน์ที่นาน เพื่อให้ได้สารประกอบที่สมบูรณ์ ้นอกจากนี้ยังเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนของสารประกอบได้ง่ายทำให้ยากที่จะได้สารประกอบที่ บริสุทธิ์เป็นเนื้อเดียวและมีขนาดอนุภาคเท่าๆกัน ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาการเตรียมสารประกอบนี้ ด้วยวิธีทางเคมี ซึ่งข้อได้เปรียบของวิธีนี้คือสามารถควบคุมสัดส่วนและปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ้ได้ ทำให้ได้สารประกอบที่เป็นเนื้อเดียวกันได้ดีจากการผสมกันของสารในสถานะสารละลายและมี อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่ำลง

้ โครงสร้างและองค์ประกอบของสารประกอบอนินทรีย์ที่เรื่องแสงแบบฟอสฟอเรสเซนต์ เหล่านี้ประกอบด้วย 2 ส่วนหลักที่สำคัญคือ host materials และ activators ซึ่งสมบัติการเรื่องแสง ้งองสารประกอบ อนินทรีย์ที่เรื่องแสง ก็จะขึ้นอย่กับโครงสร้างของสารทั้งสองส่วนนี้ ตัวอย่างของ host materials ได้แก่ Y,O,S, Gd,O,S, Zn,SiO4, SrZnO,, Al,O3, ZnO, ZrO, เป็นต้น ส่วนตัวอย่าง ของสารที่ทำหน้าที่เป็น activators ได้แก่ Hf, Eu, Sm, Ce, Ti, Tb, Er และอื่นๆ ลักษณะของสเปกตรา การเรื่องแสงมักจะถูกกำหนดโดยชนิดของ activator เหล่านี้ ซึ่งจะถูกเติมเจือปน (dope) เข้าไปใน host materials ในปริมาณเพียงเล็กน้อย รูปที่ 7 แสดงตัวอย่างลักษณะสเปกตราการดูดกลืนแสงและ การคายแสงของสารประกอบอนินทรีย์ที่เรื่องแสงในกลุ่มของY,O,S ที่มี Eu และ Ti ทำหน้าที่เป็น activators จะสังเกตเห็นจากสเปกตราการคดกลืนแสงว่าสารชนิดนี้สามารถคดกลืนแสงได้ตั้งแต่ ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200-380 nm และเกิดการคายแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 480-630 nm ซึ่งมีสมบัติเป็นไปตามเกณฑ์ที่ต้องการ นอกจากนี้ยังจะเห็นได้ว่าชนิดของ activator มีผลอย่าง มากต่อลักษณะสเปกตราการคายแสง โดยการใช้ Ti เป็นสาร activators ทำให้ได้สเปกตราการคาย แสงที่กว้างและเกิดพืกที่ประมาณ 570 nm ส่วนการใช้ Eu จะทำให้ได้สเปกตราที่เกิดพืกที่คมกว่า มากและเกิดในหลายตำแหน่งครอบกลุมจาก 480 nm ถึง 630 nm นอกจากนี้การเรื่องแสงของสาร Y,O,S:Ti ยังมีค่า life time ที่ยาวกว่าการเรืองแสงของสาร Y,O,S:Eu ดังแสดงในรูปที่ 8 ส่วนการ dope ทั้ง Ti และ Eu เข้าไปพร้อมกันใน Y,O,S ก็จะทำให้ได้ทั้งคุณสมบัติของ activators ทั้งสอง ชนิด นั่นคือสเปกตราการคายแสงจะมีลักษณะเหมือนกับของ Y,O,S:Eu ส่วนค่า life time ของการ เรื่องแสงก็จะยาวขึ้น เหมือนกับสมบัติของ Y,O,S:Ti (ดูรูปที่ 7 และ 8) จากการศึกษาต่อไปยังพบ ้อีกว่าชนิดของธาตุที่ dope ร่วมมีผลอย่างมากต่อค่า life time ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 9 ซึ่งการศึกษาใน ้ส่วนนี้ก็ทำให้ได้ข้อสรุปว่า การใช้ธาตุ Ti จะมีผลทำให้ได้สาร phosphors ที่มีค่า life time ของการ เกิด phosphorescence ได้ยาวนานกว่าการใช้ธาตุชนิดอื่นๆ

การศึกษาสมบัติของสารประกอบอนินทรีย์ที่เรืองแสงในกลุ่มของ Gd₂O₂S:Er ก็พบ พฤติกรรมในลักษณะเดียวกัน คือ การ dope ร่วม Ti เข้าไปมีผลทำให้ค่า life time ของการเกิดการ เรืองแสงมีค่าสูงมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 10 นอกจากนี้ยังจะสังเกตเห็นได้อีกว่าลักษณะสเปกตรา การดูดกลืนแสงและการคายแสงของสารในกลุ่มนี้ก็จะแตกต่างจากของสารในกลุ่มของ Y₂O₂S:Eu อย่างไรก็ตามองค์ประกอบสาร host materials ในกลุ่ม Gd₂O₂S และ Y₂O₂S เป็นสารจำพวก rare earth ซึ่งมีรากาก่อนข้างแพงและมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อน ทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่าง และขนาดของอนุภาคที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเปล่งแสงของสารประกอบอนินทรีย์ที่เรืองแสง และอาจไม่เหมาะในการนำมาประยุกต์ใช้ในการขึ้นรูปทำจอภาพแสดงผลแบบ FED และ PDP ที่ ด้องการความคมชัดของจอแสดงผล หรือการนำมาประยุกต์ใช้สารในปริมาณมากในการทำโรงเรือน เพาะปลูกเพื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์แสงของพืช ดังนั้นหลักเกณฑ์สำคัญอีกอย่างที่ใช้เป็น ประกอบการพิจารณาเลือกสารที่ต้องการคือ ควรเป็นสารที่สังเคราะห์ได้ไม่ยากนัก มีราคาไม่แพง และสามารถเพิ่มปริมาณของการสังเคราะห์สารได้ (scaled up synthesis)



รูปที่ 7 แสดงสเปกตราการดูดกลืนแสง (a) และสเปกตราการคายแสง (b) ของ $Y_2O_2S:Eu,Ti$ (บน), $Y_2O_2S:Ti$ (กลาง) และ $Y_2O_2S:Eu$ (ล่าง) [8]



ร**ูปที่ 8** แสดงการลดลงของความเข้มของการเรืองแสงที่เวลาต่างๆของ (a) Y₂O₂S:Eu,Ti (b) Y₂O₂S:Ti และ (c)Y₂O₂S:Eu [8]



ร**ูปที่ 9** แสดงการลดลงของความเข้มของการเรืองแสงที่เวลาต่างๆของ Y₂O₂S:Eu ที่มีการ dope ร่วมด้วยชาตุชนิดต่างๆ [9]



รูปที่ 10 (a) สเปกตราการดูดกลืนแสง (ซ้าย) และสเปกตราการคายแสง (ขวา) ของ Gd₂O₂S:Er,Ti (b) เปรียบเทียบการลดลงของความเข้มของการเรืองแสงของสาร Gd₂O₂S:Ti, Gd₂O₂S:Er,Ti และ Gd₂O₂S:Er [10]

จากการค้นคว้าในวารสารวิชาการพบว่า มีสารอีกหลายกลุ่มที่มีคุณสมบัติการดูดกลืนแสง และการคายแสงตามที่ต้องการ เช่น Zn₂SiO₄:Hf ซึ่งจะมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 250 nm สูงมาก และมีสเปกตรัมการคายแสงที่กว้างและครอบคลุมจาก 400-600 nm นอกจากนี้ยังมี ค่า life time ที่ค่อนข้างนาน ดังแสดงในรูปที่ 11 นอกจากนี้ก็ยังมีสารอีกหลายกลุ่มเช่น SrZnO₂:Pb, Ca₂BO₃Cl: Eu, Al₂O₃:Eu, CaAl₂O₄:Eu,Nd และ ZrO₂:Ti สารเหล่านี้ประกอบด้วย host materials ที่ไม่ใช่สาร rare earth ทำให้สาร precursors ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีราคาที่ถูกกว่าสารในกลุ่มของ Gd_2O_2S และ Y₂O₂S



ร**ูปที่ 11** (a) สเปกตราการดูดกลืนแสง (ซ้าย) และสเปกตราการคายแสง (ขวา) ของ Zn₂SiO₄:Hf (b) แสดงการลดลงของความเข้มของการเรืองแสงสารที่เวลาต่างๆ [11]

จากการศึกษาเปรียบเทียบลักษณะสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสง รวมทั้งความยาก ง่ายของวิธีการ ในการสังเคราะห์ทำให้ได้ข้อสรุปว่า สาร ในกลุ่มของ ZrO₂ มีความน่าสนใจและ เหมาะกับการใช้เป็น host materials เนื่องจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าสมบัติการเรืองแสงของโลหะ ออกไซด์ ZrO₂ บริสุทธิ์และที่มีการเติมสารเจือปนของ rare earth ลงไปใน ZrO₂ จะ มีคุณสมบัติที่ โดดเด่นกว่าโลหะออกไซด์อื่นๆที่เรืองแสงได้ เช่น ทนต่อปฏิกิริยาทางเคมี, มีสมบัติเชิงกลที่สูง มี ความด้านทานสูง เป็นฉนวนไฟฟ้า และมีค่าดัชนีหักเหสูง จึงทำให้สามารถนำสารประกอบนี้ไป ประยุกต์ใช้ในงานด้านค่างๆ ได้มากขึ้น นอกจากสมบัติที่กล่าวมานี้ยังพบว่า ZrO₂ ยังสามารถเกิด โครงสร้างผลึกได้ทั้งหมด 3 แบบ คือ cubic tetragonal และ monoclinic ซึ่งการเกิดโครงสร้างที่ แตกต่างกันได้เหล่านี้ของ ZrO₂ อาจส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างผลึกและ อาจส่งผลต่อสมบัติทางเกมีและทางแสงที่เปลี่ยนแปลงไปได้ [10]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จะทำการศึกษาหาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ที่เรื่องแสง แบบฟอสฟอเรสเซนต์ (inorganic phosphor materials) ที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบันคือ สาร ในกลุ่ม ZrO_2 โดยการประยุกต์ใช้จากวิธีการทางเคมี เช่น co-precipitation และ sol-gel ในการเครียม สารตัวอย่าง เพื่อให้มีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายขึ้น อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ต่ำลง โดยจะ ทำการ dope สารจำพวก rare earth และ ธาตุ transition คือ Eu, Sm และ Y เข้าไปในสารประกอบ ออกไซค์ ZrO_2 เพื่อทำการเปรียบเทียบว่าเมื่อทำการ dope ทั้ง Eu, Sm และ Y เข้าไปในสารประกอบ ออกไซค์ ZrO_2 พร้อมกันแล้วจะทำให้สารประกอบที่ได้มีการเปล่งแสงสีแคงและสีเขียวได้มากขึ้น และยาวนานขึ้นหรือไม่เมื่อเทียบกับการ dope สารประกอบออกไซค์ ZrO_2 ด้วย Eu และ Sm เพียง อย่างเดียว

รูปที่ 12a แสดงลักษณะตัวอย่างของสเปกตราการดูดกลืนแสงและการกายแสงของสาร $ZrO_2:Ti$ จะเห็นว่ามีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่กว้างและครอบคลุมอยู่ในช่วงของความยาวคลื่น ตั้งแต่ 200-350 nm ซึ่งเป็นช่วงของแสง UV ส่วนสเปกตรัมการกายแสงนั้นมีลักษณะกว้างและ กรอบคลุมอยู่ระหว่าง 400-600 nm ในการศึกษานี้ก็ยังพบอีกว่าการ dope ธาตุ Ti เข้าไปใน ZrO_2 ยัง มีผลทำให้ life time ของการเรืองแสงนั้นมีก่ายาวขึ้นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 12b ซึ่งผลที่เกิดจาก การ dope Ti ต่อการเพิ่มขึ้นของ life time มีลักษณะที่สอดกลืองกับการศึกษาในสารกลุ่มของ Gd_2O_2S และ Y_2O_2S ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น และเมื่อทำการ dope ธาตุต่างๆลงไปใน ZrO_2 พบว่าจะมีสเปกตราการกายแสงที่แตกต่างกันตามธาตุที่ dope เข้าไป เช่น รูปที่ 13 แสดงตัวอย่างของ การ dope ธาตุ Sm, Eu และ Ce เข้าไปใน ZrO_2 ซึ่งจะมีผลทำให้สเปกตราการกายแสงครอบคลุมไป ถึงช่วงของแสงสีแดงด้วย (400-700 nm)



รูปที่ 12 (a) สเปกตราการดูดกลืนแสง (ซ้าย) และสเปกตราการคายแสง (ขวา) ของ ZrO₂:Ti (b) แสดงการลดลงของความเข้มของการเรืองแสงสารที่เวลาต่างๆ เ ส้นกราฟแต่ละเส้นได้มาจากการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน [12]



รูปที่ 13 สเปกตราการคายแสงของ (a) ZrO₂ และ ZrO₂:Sm [17], (b) ZrO₂:Eu [19] และ (c) ZrO₂:Ce [20]

เมื่อทำการศึกษาสเปกตราการกายแสงของ ZrO₂ที่มีโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน ในรูปที่ 14 พบว่าเมื่อทำการ dope Tm จะมีการกายแสงในช่วงแสงสีน้ำเงิน (400-500 nm) เหมือนกันทั้งใน โครงสร้างแบบ monoclinic และ tetragonal แต่รูปร่างของสเปกตราการกายแสงแตกต่างกัน เช่นเดียวกับในสารประกอบ ZrO₂:Dy ดังแสดงในรูปที่ 15 โดยการศึกษาสมบัติการกายแสงของ สารประกอบเหล่านี้เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆที่ต้องการการ เปล่งแสงในช่วงสีต่างๆ เช่น ถ้าสารประกอบที่เตรียมได้สามารถเปล่งแสงสีแดงแบบฟอสฟอเรส เซนต์ก็สามารถนำมาประยุกต์ทำจอภาพแสดงผลแบบ FED ได้ หรือ อาจเป็นช่วงแสงที่จำเป็น สำหรับการสังเคราะห์แสงของพืชบางชนิดเป็นต้น ซึ่งการเปลี่ยนชนิดของสารที่ใช้ dope ทีละชนิด หรือทำการ dope ธาตุหลายชนิดเข้าไปพร้อมๆกันก็เพื่อให้ได้สารที่เปล่งแสงมีเฉดสีหลากหลายต่อ การนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ



รูปที่ 14 แสดงสเปกตราการคายแสง (a) monoclinic structure และ (b) tetragonal structure ของ ZrO₂:Dy [21]



ร**ูปที่ 15** แสดงสเปกตราการดูดกลืนแสง (a) และสเปกตราการคายแสง (b) ของ ZrO₂:Dy [22] ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic (0-0.5%Dy) แบบtetragonal (1.0-2.0%Dy)

บทที่ 2 วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียมและธาตุแรเอิร์ท

ในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์โอเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม และธาตแรเอิร์ทคือ ซามาเรียม และยุโรเปียม ด้วยวิธีซิตริก-เจล ตามขั้นตอนต่างๆดังนี้ เริ่มจากนำผง เซอร์ โคนิลคลอไรค์ออกตะไฮเครต (ZrOCl,• 8H,O) อิทเทรียมออกไซค์ (Y,O,) และซามาเรียม ออกไซด์ (Sm₂O₂) หรือ ยูโรเปียมออกไซด์ (Eu₂O₂) ทำการผสมให้เข้ากัน โดยใช้กรดในตริก (HNO₂) ปริมาตร 20 ml เป็นตัวทำละลายผสม โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสัดส่วนของอิทเทรี ียมที่ปริมาณ x = 0 – 7 mol% และให้ปริมาณของซามาเรียมและยุโรเปียมคงที่ เมื่อทำการผสม สารละลายแล้วสารละลายจะมีสีขาวขุ่น จากนั้นทำการเติมกรคซิตริก (C,H,O,) 2 กรัม ระหว่างนั้น ใช้ magnetic bar ทำการผสมสารให้เข้ากันทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พร้อมทำการปรับ pH (pH = 7) โคยใช้แอมโมเนียมไฮครอกไซค์ (NH,OH) แล้วจึงนำสารละลายผสมไปให้ความร้อนในอ่าง ้ควบคมอณหภมิที่ 90°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารในรปเจลใส จากนั้นนำเจลที่ได้เข้าส่ กระบวนการเผาที่อณหภมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดตัวทำละลายอินทรีย์ หลังจากนั้นนำ ้สารตัวอย่างมาบคจนเป็นผงละเอียค จึงนำสารตัวอย่างที่ได้เข้าสู่กระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1100 °C เป็นเวลา 1, 3 และ 9 ชั่วโมง จะได้สารตัวอย่างเป็นผงสีขาว นำไปทำการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) รุ่น Philips PW 3040/60 X'PERT PRO Console โดยใช้ ความยาวคลื่นจาก CuK_a = 1.54 Å และเทคนิคอินฟราเรคสเปกโตรสโกปี (FT-IR) รุ่น Spectrum GX เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่าง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่เป็นผงละเอียดที่ได้ ้นำไปอัดให้เป็นเม็ดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร ด้วยความคัน 1000 psi โดยใช้อัตราส่วน KBr 70% และสารตัวอย่าง 30% เพื่อนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนส เซนต์สเปกโตรสโกปี (PL) ด้วยเครื่อง Luminescence Spectrometer รุ่น LS55 แล้วนำสารตัวอย่างที่ ใด้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP เพื่อศึกษาลักษณะผลึกและขนาดอนุภาคของสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซค์ที่เจือด้วยอิทเท ้ รียมและและธาตุแรเอิร์ทคือ ซามาเรียม และยูโรเปียมที่เตรียมได้

2.2 การเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

นำผงของสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้ ดังกล่าวข้างต้น มากระจายตัวใน น้ำและหยดลงบนแผ่นสไลด์ จากนั้น ให้ความร้อนจนแห้งเคลือบด้วยทองเพื่อให้ชิ้นงานนำไฟฟ้า เนื่องจากระบบการทำงานของรุ่น LEO 1455 VP มีความเป็นสุญญากาศสูง ซึ่งค้องทำให้สารตัวอย่าง มีสมบัตินำไฟฟ้าเสียก่อนแล้วนำมาทำการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 2.1



ร**ูปที่ 2.1** ขั้นตอนการเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซค์ ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิก SEM

2.3 การเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนต์ สเปกโตรสโกปี (PL)

นำผงของสารฟอสฟอร์เซอร์ โกเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้มาผสมกับ KBr ในอัตราส่วน KBr 70% และสารตัวอย่าง 30% ทำการอัดเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.0 เซนติเมตร ด้วย กวามดัน 1000 psi ดังแสดงในรูปที่ 2.2 จะได้สารฟอสฟอร์เซอร์ โกเนียมออกไซด์ จากนั้นนำไป วิเคราะห์ โดยใช้เทกนิกโฟโตลูมิเนสเซนต์สเปกโตรสโกปี (PL) เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสง



ร**ูปที่ 2.2** ขั้นตอนการเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์ โกเนียมออกไซค์ในการวิเคราะห์ ด้วยเทกนิกโฟโตลูมิเนสเซนต์สเปกโตรส โกปี (PL)

บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

สารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและธาตุแรเอิร์ทคือซามา เรียม (ZrO₂:Y:Sm) และยูโรเปียม (ZrO₂:Y:Eu) ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีทางเคมี โดยให้ปริมาณซา มาเรียมและยูโรเปียมคงที่ และทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของอิทเทรียมในสัดส่วน 0 ถึง 7 mol% เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึก ขนาดและรูปร่างของอนุภาค ที่จะส่งผลต่อลักษณะ และความเข้มของการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y:Sm และ ZrO₂:Y:Eu ซึ่งจะแสดงผลการ ทดลองดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.1 สารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม (ZrO2:Y:Sm) 3.1.1 ผลของปริมาณซามาเรียมต่อสมบัติของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์

สารฟอสฟอร์ ZrO₂:Y₀₋₁:Sm_{0.25,3} ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีทางเคมี โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 1000 ⁰C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาว่าปริมาณของซามาเรียมที่เติมลงไปในเซอร์โคเนียม ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยๆ (light doping) และในปริมาณที่มากๆ (heavy doping) จะมีผลต่อสมบัติ ของ เซอร์โคเนียมออกไซด์คือลักษณะเฟสโครงสร้างผลึกและการคายแสงหรือไม่อย่างไร ดังจะ แสดงรายละเอียดของผลการทดลองดังนี้คือ

ในรูปที่ 3.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ พบว่า พีคของเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่ยังไม่มีการเจือด้วยซามาเรียมและอิทเทรียม มีเฟส โครงสร้างเป็น แบบโมโนคลีนิก ซึ่งพีคที่ได้สอดคล้องกับพีคของ JCPDS file no. 01-083-0941 ดังรูป 3.1a และเมื่อ ทำการเจือซามาเรียมปริมาณ 0.25 mol% ในเซอร์ โคเนียมออกไซด์ พบว่าเฟส โครงสร้างยังคงเป็นโม โนคลินิกในรูป 3.1b ต่อมาทำการเจืออิทเทรียมเพิ่มในโครงสร้างเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซา มาเรียม จะพบว่าปรากฏระนาบของพีคที่ 101 ในรูป 3.1c ซึ่งบ่งชี้ว่าเฟส โครงสร้างสารเริ่มมีการ เปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระ โกนอลซึ่งจะมีการศึกษาผลของอิทเทรียมในหัวข้อต่อไป ต่อมาทำการเจือซามาเรียมปริมาณ 3 mol% ดังรูป 3.1d พบเฟส โครงสร้างของสารเป็นแบบเตตระ โกนอล โดยปรากฏระนาบพีคของเตตระ โกนอลที่ 111, 002, 200, 220, 202, 113, 311, 222 และ 400



ร**ูปที่ 3.1** รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่มีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณของซามาเรียมที่0.25 และ 3 mol%

เพื่อเป็นการขึ้นขันว่าปริมาณของซามาเรียมมีผลทำให้โครงสร้างของเซอร์ โคเนียมออกไซด์ เปลี่ยนแปลงไป จึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรคสเปกโตรสโกปี ซึ่ง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.2 จากรูป 3.2a อินฟราเรคสเปกตราของเซอร์ โคเนียมออกไซด์พบแบนด์ โครงสร้างแบบโมโนคลินิก²⁴ ที่ตำแหน่ง 418, 499, 578 และ 749 cm⁻¹ เมื่อเจือซามาเรียมปริมาณ 0.25 mol% ลงในโครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์พบว่า เฟสของโครงสร้างยังคงเป็นโมโนคลินิก ดังรูปที่ 3.2b และเมื่อเจืออิทเทรียม 1 mol% ลงในโครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามา เรียม 0.25 mol% พบว่าเฟสโครงสร้างยังคงเป็นโมโนคลินิก ดังรูปที่ 3.2c เมื่อทำการเปรียบเทียบ โครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 และ 3 mol% พบว่าปริมาณซามาเรียมที่ เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้มีการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์จากโมโนคลินิกไปเป็น โครงสร้างแบบคิวบิก จากนั้นทำการเจือด้วยอิทเทรียม 1 mol% ลงในโครงสร้างเซอร์โคเนียม ออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 3 mol% เฟสของโครงสร้างที่ได้ของสารฟอสฟอร์ยังคงเป็นแบบคิวบิก แสดงดังรูปที่ 3.2d



ร**ูปที่ 3.2** อินฟราเรคสเปกตราของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่มีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณซามาเรียม 0.25 และ 3 mol%

จากนั้นจึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาวัดสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนต์สเปกโต รสโกปี ซึ่งพบว่าปริมาณของซามาเรียมที่เติมลงไปในเซอร์โคเนียมออกไซด์ นอกจากทำให้ โครงสร้างของสารเปลี่ยนแล้วยังมีผลต่อสมบัติการคายแสงของสารด้วยดังแสดงในรูปที่ 3.3 พบว่า ไม่ปรากฏพีคสเปกตราการคายแสงของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยพบสเปกตราการคายแสง ของซามาเรียมที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ปริมาณซามาเรียม 0.25 mol% จากนั้นทำการเจือ ด้วยอิทเทรียม (0 -1 mol%) ลงในผลึกเซอร์โกเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยปริมาณซามาเรียมเป็น 3 mol% ลง ในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์พบว่าค่าความเข้มของการคายแสงมีค่ามากขึ้นเมื่อทำการเปรียบเทียบ กับผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์พบว่าค่าความเข้มของการคายแสงมีค่ามากขึ้นเมื่อทำการเปรียบเทียบ กับผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยปริมาณซามาเรียม 0.25 mol% สงเกตว่าค่าการกาย แสงมีก่าลดลงจากเดิม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของชามาเรียมมีผลต่อสมบัติการคายแสงของสาร เนื่องจากเมื่อทำการเจือซามาเรียมที่ปริมาณมากขึ้นจะทำให้ความเข้มของการคายแสงมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังพบอีกว่าปริมาณอิทเทรียมที่เจือลงไปในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ยังส่งผลต่อค่า การคายแสงของสารฟอสฟอร์ได้อีกด้วย



รูปที่ 3.3 สเปกตราการคายแสงของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซค์ของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซค์ที่มี การเปลี่ยนแปลงปริมาณของซามาเรียม 0.25 และ 3 mol%

3.1.2 ผลของปริมาณอิทเทรียมต่อสมบัติของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์

สารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซค์ที่เจือด้วยอิทเทรียมในสัดส่วน 0 ถึง 7 mol% และให้ ปริมาณซามาเรียมคงที่ที่ 0.25 mol% โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 1000 ⁰C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ถูกสังเคราะห์เพื่อต้องการศึกษาถึงปริมาณของอิทเทรียมที่เติมลงไปในโครงสร้างของ เซอร์โคเนียมออกไซด์ว่าจะมีผลต่อสมบัติต่างๆของเซอร์โคเนียมออกไซด์อย่างไรซึ่งแสดงผลการ ทดลองได้ดังต่อไปนี้

รูปที่ 3.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการ เจือด้วยอิทเทรียมในสัดส่วน 0 ถึง 7 mol% และให้ปริมาณซามาเรียมคงที่ที่ 0.25 mol% โดยพบ โครงสร้างโมโนคลินิกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ยังไม่มีการเจือด้วยซามาเรียมและอิทเทรียม ซึ่ง พีคที่ได้สอดคล้องกับพีคของ JCPDS file no. 01-083-0941 และเมื่อทำการเจือซามาเรียมปริมาณ 0.25 mol% ลงในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ พบว่าเฟสโครงสร้างยังเป็นแบบโมโน คลินิก ดังรูป 3.4a และเมื่อเจืออิทเทรียมปริมาณ 1 mol% เพิ่มในโครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% จะพบว่าเฟสโครงสร้างสารยังคงเป็นโมโนคลินิก ในรูป 3.4c จากนั้น ทำการเพิ่มปริมาณของอิทเทรียมเป็น 7 mol% พบว่ามีการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างจากโมโนคลินิก ไปเป็นโครงสร้างที่เป็นแบบคิวบิก โดยปรากฏระนาบพีคของเฟสโครงสร้างที่เป็นคิวบิกที่ 111, 200, 220, 311, 222 และ 400 คังรูปที่ 3.4d ซึ่งพืกที่ได้สอดกล้องกับพึกของ JCPDS file no. 01-081-1550



ร**ูปที่ 3.4** รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่มีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณของอิทเทรียม 0 – 7 mol%

จากนั้นนำสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม มาทำการ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรคสเปกโตรสโกปี ซึ่งผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.5 จากอินฟราเรคสเปก ตรา พบแบนด์โครงสร้างโมโนคลินิก ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง 418, 499, 578 และ 749 cm⁻¹ ดังรูปที่ 3.5a เมื่อทำการเจือซามาเรียม 0.25 mol% ลงในโครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์พบว่า เฟสโครงสร้างยังคงเป็นแบบโมโนคลินิก ดังรูปที่ 3.5b จากนั้นทำการเจืออิทเทรียม 1 mol% ลงใน โครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% พบเฟสโครงสร้างสารางสารฟอสฟอร์ ยังคงเป็นแบบโมโนคลินิก ดังรูปที่ 3.5c จากนั้นทำการเพิ่มปริมาณอิทเทียมเป็น 3 - 7 mol% ใน โครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างจากโมโนคลินิกไปเป็นโครงสร้างที่เป็นแบบคิวบิก (รูปที่ 3.5d - 3.5f)



ร**ูปที่ 3.5** อินฟราเรคสเปกตราของเซอร์ โคเนียมออกไซค์ที่มีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณของอิทเทรียม 0 – 7 mol%

จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์และอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีพบว่า ปริมาณของอิทเทรียมที่เดิมลงไปในเซอร์โคเนียมออกไซด์มีผลทำให้โครงสร้างของสาร เปลี่ยนแปลงไปจากนั้นทำการศึกษาผลต่อสมบัติการคายแสงของสาร โดยนำสารฟอสเฟอร์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียมที่ได้มาวัดสมบัติทางแสงด้วย เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนต์สเปกโตร สโกปี ดังแสดงในรูปที่ 3.6 พบว่าไม่ปรากฏพีคสเปกตราการ กายแสงของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ จากนั้นทำการเจือด้วยชามาเรียมที่ปริมาณ 0.25 mol% ลงใน ผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ความเข้มการคายแสงประมาณ 150 a.u. ต่อมาเจืออิทเทรียมเพิ่มลงไปใน เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่กวามเข้มการคายแสงประมาณ 150 a.u. ต่อมาเจืออิทเทรียมเพิ่มลงไปใน เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีการเจือด้วยชามาเรียมกงที่ที่ 0.25 mol% พบว่าที่ปริมาณของอิทเทรียม เพิ่มปริมาณของอิทเทรียมมากขึ้น พบว่าค่าความเข้มการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ก่อื ด้วยชามาเรียมและอิทเทรียมมีก่าเพิ่มมากขึ้น และจะพบพีคสเปกตราของการคายแสงสูงสุดที่ ปริมาณของอิทเทรียม 7 mol% แสดงให้เห็นว่าปริมาณของอิท เทรียมมีผลต่อประสิทธิภาพการ เรื่องแสงของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ จากนั้นทำการพล็อตกราฟพื้นที่สัมพัทธ์ในช่วงความยาวคลื่น 550 – 750 nm กับปริมาณ ความเข้มข้นของอิทเทรียมที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% ดัง แสดงดังรูปที่ 3.7 พบว่าปริมาณความเข้มของการคายแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามา เรียมนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอิทเทรียมที่เจือเข้าไป และค่าการคายแสงสูงสุดเมื่อเจือด้วยอิทเท รียม 7 mol% จะส่งผลให้ค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นถึง 5 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มของการคาย แสงของสารฟอสฟอร์ที่ไม่ได้มีการเจือด้วยอิทเทรียม



ร**ูปที่ 3.6** สเปกตราการคายแสงของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียม และซามาเรียม 0.25 mol% (ZrO₂ : 0.25%Sm : x%Y โดยที่ x = 0 – 7 mol%)



รูปที่ 3.7 พื้นที่สัมพัทธ์จากสเปกตราการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 - 750 nm ของผลึก เซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียม 0 ถึง 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol%

จากการศึกษาที่ผ่านมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าปริมาณของอิทเทรียมมีผลต่อโครงสร้างและ สมบัติการกายแสงของสารเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% แล้วนั้น ต่อมาจึง ทำการศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคของสารตัวอย่างโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 3.8 พบว่าลักษณะของอนุภาคโครงสร้างเซอร์โคเนียมออกไซด์มี อนุภาคกระจายตัวอย่างหนาแน่นไม่ เป็นระเบียบ เมื่อเพิ่มปริมาณของอิทเทรียม 3 mol% เข้าไปใน โครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีการเจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% พบว่าลักษณะของ อนุภาคเพิ่มมากขึ้น มีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบ และขนาดอนุภาคของทั้งสอง ระบบเฉลี่ยประมาณ 170 nm ซึ่งผลที่ได้สามารถบ่งบอกได้ว่าปริมาณของอิทเทรียมที่เจือในผลึก เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือซามาเรียม 0.25 mol% ไม่มีผลต่อขนาดของอนุภาคผลึกและลักษณะ ของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์



รูปที่ 3.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคผลึกเซอร์ โคเนียม ออกไซค์ที่กำลังขยาย (a) 1500 เท่า (b) 7000 เท่า (c) 10000 เท่า และของอนุภาคผลึกเซอร์ โคเนียม ออกไซค์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และอิทเทรียม 3 mol% ที่กำลังขยาย (d) 1500 เท่า (e) 7000 เท่า (f) 10000 เท่า

3.1.3 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อสมบัติของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์

จากการศึกษาผลของปริมาณซามาเรียมและอิทเทรียมที่เจือในโครงสร้างสารฟอสฟอร์ เซอร์โคเนียมออกไซด์แล้วนั้นพบว่าปริมาณของทั้งซามาเรียมและอิทเทรียมมีผลต่อสมบัติของ สารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์ ต่อมาจึงทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ โดย ทำการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% (ZrO₂:Y₇:Sm_{0.25}) แล้วเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 800, 900, 1000 และ 1100 °C เป็น เวลา 3 ชั่วโมง ว่าจะมีผลต่อสมบัติต่างๆของเซอร์โคเนียมออกไซด์หรือไม่ ซึ่งแสดงผลการทดลอง ได้ดังต่อไปนี้

รูปที่ 3.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ ZrO₂:Y₇:Sm_{0.25} ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800, 900 และ 1000 ⁶C พบว่าที่มิเฟสโครงสร้างของสาร ZrO₂:Y₇:Sm_{0.25} ที่เป็นแบบคิวบิกแสดงดังรูปที่ 3.9a ถึง 3.9c และที่ 1100 ⁶C พบว่าที่มิเฟส โครงสร้างของสารฟอสฟอร์เป็นแบบเตตระโกนอล และคิวบิกผสมกัน แสดงดังรูปที่ 3.9d



ร**ูปที่ 3.9** แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของ ZrO₂:Y₇:Sm_{0.25}ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 800 °C (b) 900 °C (c) 1000 °C (d) 1100 °C

เพื่อเป็นการยืนยันว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ไม่มีผลทำให้โครงสร้าง ของเซอร์โคเนียมออกไซค์เปลี่ยนแปลงไป จึงนำสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซค์ที่เจือด้วยอิทเท รียมและซามาเรียม มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทกนิกอินฟราเรคสเปกโตรสโกปี ซึ่งผลที่ได้แสดงดัง รูปที่ 3.10 จากอินฟราเรคสเปกตราพบแบนค์ของโครงสร้างที่เป็นแบบคิวบิก ของเซอร์โคเนียม ออกไซค์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และอิทเทรียม 7 mol% ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 800, 900, 1000 และ 1100 ⁰C



ร**ูปที่ 3.10** อินฟราเรคสเปกตราของ ZrO₂:Y₇:Sm_{0.25} ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 800 ⁰C (b) 900 ⁰C (c) 1000 ⁰C (d) 1100 ⁰C

เมื่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ไม่มีผลทำให้โครงสร้างของ เซอร์โคเนียมออกไซด์เปลี่ยนแปลงไป จึงนำสารฟอสฟอร์ที่ได้มาศึกษาสมบัติทางแสงด้วย เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนต์สเปกโตรสโกปี ซึ่งพบว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์มีผลต่อค่าการคายแสง ของสาร ดังแสดงในรูปที่ 3.11 สเปกตราการคายแสงของสารฟอสฟอร์ที่ทำการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800, 900, 1000 และ 1100 °C พบพีคของการกายแสงสูงสุดของผลึก เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือซามาเรียม 0.25 mol% และอิทเทรียม 7 mol% ที่อุณหภูมิการเผาแคล ไซน์ 900, 1000, 1100 และ 800 °C ตามลำดับ จากนั้นทำการพลีอตกราฟพื้นที่สัมพัทธ์ในช่วงความ ยาวกลื่น 550 – 750 nm เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ดังแสดงในรูปที่ 3.12 พบว่าปริมาณความ เข้มของการกายแสงสูงสุดเมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900 °C จากผลการทดลองสามารถบ่ง บอกได้ว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์มีผลต่อสมบัติทางแสงของสารฟอสฟอร์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือซามาเรียมและอิทเทรียม



รูปที่ 3.11 สเปกตราการคายแสงของ $ZrO_2:Y_7:Sm_{0.25}$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800, 900, 1000 และ 1100 $^{^0}C$



รูปที่ 3.12 พื้นที่สัมพัทธ์จากสเปกตราการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 - 750 nm ของ $m ZrO_2:Y_7:Sm_{0.25}$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800, 900, 1000 และ 1100 $^{0}
m C$

ต่อมาทำการศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคของสารตัวอย่าง โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 3.13 จากการวิเคราะห์สัณฐานและรูปร่างลักษณะของ โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่ ทำการเจือด้วยอิทเทรียม 7 mol% และซามาเรียม 0.25 mol% ที่อุณหภูมิ 800 [°]C พบลักษณะของ อนุภาคมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นไม่เป็นระเบียบ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 [°]C จะพบว่าลักษณะอนุภาคเพิ่มมากขึ้นโดยอนุภาคมีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่อย่างหนาแน่น ไม่ เป็นระเบียบ โดยจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใกล้เคียงกันที่ประมาณ 150 nm ซึ่งผลที่ได้สามารถบ่งบอก ได้ว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ มีผลต่อขนาดและลักษณะอนุภาคของผลึก เซอร์โคเนียมออกไซด์



รูปที่ 3.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราคของ ZrO₂:Y₇:Sm_{0.25} อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 ⁶C ที่กำลังขยาย (a) 1500 เท่า (b) 7000 เท่า (c) 10000 เท่า และที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1100 ⁶C ที่กำลังขยาย (d) 1500 เท่า (e) 7000 เท่า (f) 10000 เท่า

3.2 สารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม (ZrO₂:Y:Eu) 3.2.1 ผลของปริมาณยุโรเปียมต่อสมบัติของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์

รูปที่ 3.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วย ้ยูโรเปียมและอิทเทรียม ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของยู โรเปียมเปลี่ยนจาก 1-10 mol% ขณะที่ความเข้มข้นของอิทเทรียมคงที่ที่ 7 mol% พบว่าพีคของ เซอร์ โคเนียมออกไซค์ที่ยังไม่มีการเจือด้วยยูโรเปียมและอิทเทรียม มีเฟส โครงสร้างเป็นแบบโมโน คลีนิก คังรูป 3.14a และเมื่อทำการเจือยูโรเปียมปริมาณ 1 mol% ในเซอร์โคเนียมออกไซด์ พบว่า เฟสโครงสร้างสารเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอลดังในรูป 3.14b เนื่องจากปรากฏระนาบของพืคที่ 2 θ = 28° ของระนาบ –(111) และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของยู ้ โรเปียมเป็น 3 mol% ในโครงสร้างเซอร์ โคเนียมออกไซด์ ในรูป 3.14c เฟส โครงสร้างสารจะเปลี่ยน จากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอล โดยปรากฏระนาบพืคที่ 2 θ = 30.27, 35.26, 50.38 และ60.1° ของเตตระ โกนอลที่ระนาบ (111), (002), (200), (220), (202), (113) และ (311) และเมื่อทำการ เจืออิทเทรียมปริมาณ1 mol% ในเซอร์ โคเนียมออกไซด์ พบว่าเฟส โครงสร้างสารจะเป็นคิวบิก ดังใน ฐป 3.14d โดยความแตกต่างของโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอลคือการแตกออกของพีคที่ ตำแหน่ง 20 = 35.26, 50.38 และ 60.1° คั้งแสดงในรูปที่ 3.15 และเมื่อทำการเจือค้วยยุโรเปียม ปริมาณ 1 และ 3 mol% ลงไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซค์ที่มีการเจืออิทเทรียม 7 mol% พบว่าโครงสร้างยังเป็นกิวบิกเช่นเดิม จากผลการทดลองนี้แสดงว่าการเติมยูโรเปียมและเจืออิท เทรียมลงไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์จะทำให้โครงสร้างของสารเปลี่ยนแปลง



ร**ูปที่ 3.14** รูปแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZrO₂:Y₀₋₇:Eu₀₋₃ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 ⁰C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ร**ูปที่ 3.15** รูปแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) ZrO₂:Eu₃ (b) ZrO₂:Y₇ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 ⁶C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

นอกจากนี้ยังใช้การศึกษาโครงสร้างของสารด้วยวิธี FT-IR สเปกโตรสโกปีโดยทำการ ทดลองที่ช่วง 400-1000 cm⁻¹ ดังแสดงในรูปที่ 3.16 พบสเปกตราการสั่นของพันธะ Zr-O ที่ช่วง 400-800 cm⁻¹ โดยพิกที่ 418, 504, 575 and 744 cm⁻¹ จะสอดกล้องกับโครงสร้างแบบโมโนกลินิก และจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแตตระโกนอลเมื่อสารเป็น ZrEu₃ โดยจะเกิดพีกกว้าง 2 พีกที่ 480 และ 750 cm⁻¹ และโครงสร้างจะเป็นแบบคิวบิกเมื่อสารเป็น ZrY₇, ZrY₇Eu₁ และ ZrY₇Eu₃ โดยจะเกิด พีกกว้าง 2 พีกที่ 550 และ 750 cm⁻¹



ร**ูปที่ 3.16** รูปแสดง FT-IR สเปกตรา ของ ZrO₂:Y₀₋₇:Eu₀₋₃ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 ⁰C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากนั้นจะทำการศึกษาลักษณะและรูปร่างของผลึกที่ทำการสังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิด SEM ซึ่งจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ในรูปที่ 3.17 พบว่าในผลึกของสารเซอร์ โคเนียมออกไซด์บริสุทธิ์ และที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม จะมีลักษณะและขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันคือมี รูปร่างแบบ irregular shape โดยมีขนาดเฉลี่ย 8 μm และเมื่อทำการขยายภาพเข้าไปอีกจะพบว่าเกิด การเกาะตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กๆที่มีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 150-200 nm



รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM ของผลึก (a,b) ZrO_2 และ(c,d) ZrO_2 :Y₇ :Eu₃ ที่อุณหภูมิการเผาแคล ไซน์ 800 $^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

และจากนั้นจะทำการวัดสมบัติการคายแสงของสารที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งได้แสดงผลการ ทดลองไว้ในรูปที่ 3.18 โดยจะทำการวัด excitation spectra ที่ความยาวคลื่น 610 nm ซึ่งไม่พบ excitation spectra ของผลึก ZrO_2 และ ZrY_7 แต่เมื่อมีการเติม Eu ลงไป 1 mol% ลงไปในผลึกของ ZrO_2 จะพบ excitation spectra ที่ 229, 246, 260 และ 394 nm และยังคงพบพิคของ excitation spectra อยู่เมื่อทำการเติม Y เพิ่มลงไปใน $ZrEu_1$ และ $ZrEu_3$ ซึ่งแสดงว่าพิคของ excitation spectra ในช่วง 229-260 nm เป็นการดูดกลืนแสงของ host ในช่วง UV และส่งถายพลังงานมายังยูโรเปียม นั่นเอง การที่ค่าความเข้มแสงของ excitation spectra เพิ่มขึ้นแสดงถึงการส่งถ่ายพลังงานจาก ZrO_2 ไปยัง Eu นั่นเอง



รูปที่ 3.18 PL excitation spectra ของผลึก $ZrO_2: Y_7: Eu_{0-3}$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 ^{0}C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ค่าการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y:Eu จะทำการวัดด้วยการกระตุ้นด้วยแสง UV ที่ ความยาวคลื่น 260 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.19 โดยผลการศึกษาพบว่า ในผลึกของ ZrO₂ และ ZrY₇ จะไม่พบพีคของการคายแสง แต่เมื่อมีการเติม Eu ลงไป 1 และ 3 mol% ลงไปในผลึก ZrO₂ จะเกิด พีคการคายแสงของแสงสีแดง และเมื่อมีการเติม Y 7 mol%ลงไปด้วยก็ยังคงพบพีคการคายแสงของ แสงสีแดง โดยจะมีก่ากวามเข้มของการกายแสงเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Eu ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.19 PL emission spectra ของผลึก $ZrO_2:Y_7:Eu_{0.3}$ ที่การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 260 nm

รูปที่ 3.20 กราฟแสดงค่าเปรียบเทียบแนวโน้มการคายแสงของสาร ZrO_2 ที่เจือด้วยยูโร เปียมอย่างเดียวและเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม โดยค่าต่างๆ ที่นำมาสร้างกราฟได้มาจากการ กำนวณพื้นที่ใด้กราฟการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 nm ซึ่งพบว่าค่าการคายแสงสูงสุด เกิดขึ้นในสาร ZrO_2 ที่ทำการเจือด้วยยูโรเปียม 3 mol% แต่เมื่อเติม Eu เพิ่มขึ้นอีกใน $ZrO_2:Y_7:Eu_x$ พบว่าค่าการคายแสงมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว คาดว่าจะเกิดจากปริมาณยูโรเปียมที่มากเกินไป ทำให้เกิดขบวนการ quenching ขึ้นจึงทำให้ค่าการคายแสงลดลง จากผลการทดลองที่ได้สามารถ กล่าวได้ว่าปริมาณของอิทเทรียมที่เติมลงไปใน $ZrO_2:Eu$ นั้นทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง กลายเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกและยังทำให้ประสิทธิภาพการคายแสงเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ค่าการคาย แสงของสาร $ZrO_2:Y_7:Eu_x$ สามารถสังเกตเห็นเป็นสีแดงได้ด้วยตาเปล่า ดังแสดงในรูปที่ 3.21



ร**ูปที่ 3.20** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่การกายแสงกับความเข้มข้นของผลึก (�ZrO₂:Y₇ :Eu₁₋₆ 🌢) ZrO₂:Eu₁₋₃ที่การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 260 nm



รูปที่ 3.21 รูปถ่ายแสดงการคายแสง ที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าของผลึก (a) ZrO₂ (b) ZrO₂:Y₇ และ (c-g) ZrO₂:Y₇: Eu₀₋₆ (ซ้าย) ก่อนฉายแสง (ขวา) ฉายแสงที่ความยาวคลื่น 260 nm

3.2.2 ผลของปริมาณอิทเทรียมต่อสมบัติของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์

จากหัวข้อที่ 3.2.1 จะเห็นได้ว่าสัดส่วนของสาร $ZrO_2:Y_7$: Eu_3 จะมีก่าการกายแสงสูงสุด ดังนั้นจึงกาดว่าปริมาณของอิทเทรียมที่เปลี่ยนไปก็น่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างและก่าการกาย แสงด้วยเช่นกัน ดังนั้นการทดลองในหัวข้อนี้จึงทำการเปลี่ยนปริมาณของอิทเทรียมเป็น 0-7 mol% โดยให้ปริมาณของยูโรเปียมกงที่ที่ 3 mol% และทำการเผาแกลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกัน เมื่อนำมาวิเกราะห์โกรงสร้างด้วยเทกนิกเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันดังแสดงในรูปที่ 3.22 พบว่า จากโกรงสร้างของ ZrO_2 บริสุทธิ์ที่มีโกรงสร้างเป็นโมโนกลินิกนั้นเมื่อทำการเติม Eu ลงไป 3 mol% โกรงสร้างจะเป็นเตตระโกนอลตามพึกที่ปรากฏที่ตำแหน่ง 2 θ = 30.27, 35.26, 50.38 และ 60.1° ซึ่งสอดกล้องกับระนาบที่ (111), (002), (200), (220), (113) และ (311) ตามลำดับ และเมื่อเติม Y 1 mol% ลงไปใน $ZrO_2:Eu_3$ พบว่า โกรงสร้างจะเปลี่ยนเป็นกิวบิก และเมื่อเพิ่ม Y จนถึง 7 mol% โกรงสร้างก็ยังเป็นกิวบิก



ร**ูปที่ 3.22** รูปแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZrO₂:Y₀₋₇:Eu₃ที่อุณหภูมิการเผา แกลไซน์ 800 ⁰C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากนั้นจะทำการศึกษาลักษณะและรูปร่างของผลึกที่ทำการสังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิด SEM ซึ่งจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ในรูปที่ 3.23 พบว่าในผลึกของสารเซอร์โคเนียมออกไซด์บริสุทธิ์ และที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม จะมีลักษณะและขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันคือมี รูปร่างแบบ irregular shape โดยมีขนาดเฉลี่ย 8 μm และเมื่อทำการขยายภาพเข้าไปอีกจะพบว่าเกิด การเกาะตัวกันของอนุภาคขนาคเล็กๆที่มีขนาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 150-200 nm เช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.2.1 แสดงว่าปริมาณอิทเทรียมที่เติมลงไปไม่มีผลต่อขนาคอนุภาคของ ZrO₂:Y₀₋₇:Eu₃



รูปที่ 3.23 ภาพถ่าย SEM ของผลึก (a,b) $ZrO_2:Eu_3:Y_1$ และ(c,d) $ZrO_2:Eu_3:Y_3$ (e,f) $ZrO_2:Eu_3:Y_7$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 $^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ค่าการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y:Eu จะทำการวัดด้วยการกระตุ้นด้วยแสง UV ที่ ความยาวคลื่น 260 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.24 โดยผลการศึกษาพบว่า ในผลึกของ ZrO₂ จะไม่พบพีก ของการคายแสง แต่เมื่อมีการเติม Eu 3 mol% ลงไปในผลึก ZrO₂ จะเกิดพีคการคายแสงของแสงสี แดง และเมื่อมีการเติม Y 1-7 mol%ลงไปด้วยก็ยังคงพบพีคการคายแสงของแสงสีแดง โดยจะพบค่า การคายแสงสูงสุดในสาร ZrO₂:Y₄:Eu₃ และเมื่อเพิ่มปริมาณของ Y ขึ้นอีกจะพบว่าก่าการคายแสง ของสารจะลดลง แสดงว่าก่าความเข้มของการคายแสงจะเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณ Y ที่เติมลงไป



รูปที่ 3.24 PL emission spectra ของผลึก $ZrO_2: Y_{0.7}: Eu_3$ ที่การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 260 nm

และเมื่อทำการสร้างกราฟของเส้นแนวโน้มการคายแสงของสาร ZrO_2 ที่เจือด้วยอิทเทรียม และยูโรเปียมเพื่อดูถึงผลของการเติมอิทเทรียมลงไปใน ZrO_2 :Eu ที่มีต่อค่าการคายแสง โดยค่าต่างๆ ที่นำมาสร้างกราฟได้มาจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.25 ซึ่งพบว่าค่าการคายแสงสูงสุดเกิดขึ้นในสาร $ZrO_2:Y_4:Eu_3$ โดยมีค่าการคาย แสงมากกว่าในสาร ZrO_2 ที่ทำการเจือด้วยยูโรเปียม 3 mol% เพียงอย่างเดียว โดยที่ค่าการคายแสง ของสาร $ZrO_2:Y_{0-7}:Eu_3$ สามารถสังเกตเห็นเป็นสีแดงได้ด้วยตาเปล่า ดังแสดงในรูปที่ 3.26



ร**ูปที่ 3.25** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่การคายแสงกับความเข้มข้นของผลึก ZrO₂:Y₀₋₇ :Eu₃ ที่การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 260 nm



รูปที่ 3.26 รูปถ่ายแสดงการคายแสง ที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าของผลึก (a) ZrO₂ (b-f) ZrO₂:Y₀₋₇ Eu₃ (ซ้าย) ก่อนฉายแสง (ขวา) ฉายแสงที่ความยาวคลื่น 260 nm

3.2.3 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อสมบัติของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์

เมื่อได้สัดส่วนที่ดีที่สุดในการเจืออิทเทรียมและยูโรเปียมลงในสารประกอบ ZrO₂ แล้ว ต่อมาจึงอยากทราบว่าผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและ ค่าการคายแสงหรือไม่ จึงนำ ZrO₂:Y₄:Eu₃ มาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆในช่วง 600-1000 °C ซึ่งได้ผลการทดลองในการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันดังรูปที่ 3.27 โดยพบว่าที่อุณหภูมิการเผาที่ 600 °C สารประกอยที่ได้ก็มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกแล้ว และ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาต่อไปก็พบว่าโครงสร้างยังคงเป็นคิวบิกอยู่แสดงว่าอุณหภูมิการเผาไม่ มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของ ZrO₂:Y₄:Eu₃



ร**ูปที่ 3.27** รูปแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZrO₂:Y₄:Eu₃ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600-100 ⁰C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากนั้นจะทำการศึกษาลักษณะและรูปร่างของผลึกที่ทำการสังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิด SEM ซึ่งจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ในรูปที่ 3.28 พบว่าในผลึกของสาร ZrO₂:Y₄:Eu₃ที่อุณหภูมิการเผา แคลไซน์ 600-100 ⁰C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะมีลักษณะและขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันคือมีรูปร่าง แบบ irregular shape แต่เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น สังเกตได้ขนาดอนุภาคจะเล็กลง



รูปที่ 3.28 ภาพถ่าย SEM ของผลึก $ZrO_2:Y_4:Eu_3$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (a) 600 $^{\circ}C$ (b) 700 $^{\circ}C$ (c) 800 $^{\circ}C$ (d) 900 $^{\circ}C$ และ (e) 1000 $^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ค่าการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y₄:Eu₃ จะทำการวัดด้วยการกระตุ้นด้วยแสง UV ที่ ความยาวคลื่น 260 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.29 โดยผลการศึกษาพบว่า ค่าการคายแสงของสารที่ อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 600 °C จะคายแสงสีแดง เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นสารก็ ยังคงคายแสงสีแดงอยู่และมีสเปกตรัมการคายแสงเหมือนเดิมแต่มีค่าความเข้มของการคายแสง เพิ่มขึ้นและพบค่าการคายแสงสูงสุดที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800 °C



รูปที่ 3.29 PL emission spectra ของผลึก $ZrO_2:Y_4:Eu_3$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600-100 ^{0}C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 260 nm

และเมื่อทำการสร้างกราฟของเส้นแนวโน้มการคายแสงของสาร ZrO₂:Y₄ :Eu₃ ที่อุณหภูมิ การเผาแคลไซน์ 600-100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อดูถึงผลของการอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ที่มีต่อค่าการคายแสง โดยค่าต่างๆที่นำมาสร้างกราฟได้มาจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการคายแสง ในช่วงความยาวคลื่น 550-750 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.30 ซึ่งพบว่าค่าการคายแสงจะเพิ่มขึ้นในช่วง 600-800 °C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1000 °C ค่าการคายแสงจะลดลง โดยค่าการคายแสงสูงสุดเกิด ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800 °C



ร**ูปที่ 3.30** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่การคายแสงกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ของผลึกZrO₂:Y₄ :Eu₃ ที่การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 260 nm

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ต้องการหาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ที่เรืองแสงแบบฟอสฟอเรส เซนต์ เพื่อจะหาวิธีการสังเคราะห์ให้ง่ายขึ้น โดยมุ่งเน้นการใช้วิธีทางเคมี เพื่อทำให้ได้สารที่มีขนาด อนุภาคเล็กลง มีราคาด้นทุนถูกลงและมีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสูงขึ้น สามารถควบคุมรูปร่าง และขนาดของอนุภาคที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเปล่งแสงของสารประกอบได้ โดยจะทำการ สังเคราะห์สารประกอบของโลหะออกไซด์ ZrO₂ และที่มีการเติมสารเจือ คือ rare earth เข้าไปใน โครงสร้างผลึก ในการศึกษานี้จะเลือกใช้ rare earth คือ Eu และ Sm ซึ่งสารเหล่านี้สามารถเปล่งแสง ในช่วงที่ตามองเห็นได้ นอกจากนี้ยังจะทำการเติมธาตุ Y เข้าไปด้วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและช่วง ชีวิตของการคายแสง ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้คือ

4.1 สารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม (ZrO,:Y:Sm)

การศึกษาสารฟอสฟอร์เซอร์โลเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและซามาเรียม (ZrO₂:Y:Sm) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีทางเคมี โดยมีการศึกษาผลของซามาเรียมที่เจือในผลึก เซอร์โคเนียมออกไซด์ต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกและสมบัติการคายแสงของเซอร์โคเนียม ออกไซด์โดยทำการเตรียมสารฟอสฟอร์ ZrO₂:Y_{0,1}:Sm_{0.25,3}โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของซามาเรียมที่เดิมลงในผลึกเซอร์โคเนียมอกไซน์มีผล ต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกและการคายแสงโดยที่เมื่อมีการเจือซามาเรียมในปริมาณน้อย (light doping) ที่ 0.25 mol% นั้นโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมยังคงเป็น โมโนคลินิกเช่นเดียวกับผลึกของเซอร์โคเนียมที่ไม่มีการเจือด้วยเจือซามาเรียม และเมื่อทำการเจือ ซามาเรียมในปริมาณมาก (heavy doping) ที่ 3 mol% ลงในเซอร์โคเนียมออกไซด์พบว่าเฟส โครงสร้างสารนั้นเป็นเตเตระโกนอลที่เริ่มเข้าสู่คิวบิก จากนั้นศึกษาสมบัติการคายแสงพบว่าเมื่อ เจือซามาเรียมปริมาณน้อยค่าความเข้มการคายแสงก็จะมีค่าต่ำและเมื่อเจือซามาเรียมปริมาณมากค่า ความเข้มการคายแสงก็จะมีค่าสูง

ต่อมาทำการศึกษาผลของปริมาณอิทเทรียมต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกสมบัติการคายแสง และลักษณะอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยเตรียมสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำ การเจือด้วยอิท เทรียมในสัดส่วน 0 ถึง 7 mol% โดยให้ปริมาณซามาเรียมคงที่ที่ 0.25 mol% (ZrO₂:Y₀₋₇:Sm_{0.25}) ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 1000 [°]C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อมีการ เจืออิทเทรียมเฟสโครงสร้างสารเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง จากโมโนคลินิกไปเป็นเป็นคิวบิกเมื่อมีการเจืออิทเทรียมที่ปริมาณมากขึ้น และพบค่าความเข้มการ คายแสงสูงสุดเมื่อมีการเจืออิทเทรียมปริมาณ 7 mol% ส่วนลักษณะของอนุภาคไม่แตกต่างกันเมื่อ เทียบกับเซอร์โคเนียมออกไซด์บริสุทธิ์

จากนั้นทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ โดยทำการสังเคราะห์สาร ฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียม 0.25 mol% และ อิทเทรียม 7 mol% แล้ว เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 800, 900, 1000 และ 1100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วงที่ทำการทคลองไม่มีผลต่อเฟสโครงสร้างผลึกของสารฟอสฟอร์ เนื่องจากที่อุณหภูมิต่างๆ สารฟอสฟอร์ยังคงมีเฟสโครงสร้างเป็นคิวบิก แต่พบค่าความเข้มการคาย แสงสูงสุดเมื่อมีการใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซด์ที่ 900 °C และจากการศึกษาลักษณะขนาดและ รูปร่างของอนุภาค พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ลักษณะของผลึกจะเพิ่มมากขึ้น แสดงให้เห็นว่า ปริมาณซามาเรียมและปริมาณอิทเทรียมมีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกและสมบัติการคายแสง ของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ ในขณะที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์มีผลต่อสมบัติการคาย แสงและลักษณะขนาดและรูปร่างของอนุภาคของสารฟอสฟอร์ ZrO₂: Y:Sm

4.2 สารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม (ZrO₂:Y:Eu) การศึกษาสารฟอสฟอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม (ZrO₂:Y:Eu) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีทางเคมี โดยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม และอิทเทรียม ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยจะมีความเข้มข้นของยู โรเปียมเปลี่ยนจาก 1-10 mol% ขณะที่ความเข้มข้นของอิทเทรียมคงที่ที่ 7 mol% พบว่าพีคของ เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ยังไม่มีการเจือด้วยยูโรเปียมและอิทเทรียม มีเฟสโครงสร้างเป็นแบบโมโน คลีนิก และเมื่อทำการเจือด้วยยูโรเปียมปริมาณ 1 และ 3 mol% ลงไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียม ออกไซด์ที่มีการเจืออิทเทรียม 7 mol% พบว่าโครงสร้างยังเป็นคิวบิกเช่นเดิม จากผลการทดลองนี้ แสดงว่าการเติมยูโรเปียมและเจืออิทเทรียมลงไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์จะทำให้ โครงสร้างของสารเปลี่ยนแปลง ค่าการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y:Eu ที่ทำการวัดด้วยการ กระตุ้นด้วยแสง UV ที่ความยาวคลื่น 260 nm พบว่า ในผลึกของ ZrO₂ และ ZrY, จะไม่พบพีคของ ถารกายแสง แต่เมื่อมีการเติม Eu ลงไป 1 และ 3 mol% ลงไปในผลึก ZrO₂ จะเกิดพีคการคายแสง ของแสงสีแดง และเมื่อมีการเติม Y 7 mol%ลงไปด้วยก็ยังคงพบพีคการคายแสงของแสงสีแดง โดย จะมีค่าความเข้มของกรคายแสงเพิ่มขึ้นตามปริมาน Eu ที่เพิ่มขึ้น

และเมื่อเปลี่ยนให้ความเข้มข้นของยูโรเปียมเปลี่ยนจาก 1-10 mol% ขณะที่ความเข้มข้น ของอิทเทรียมคงที่ที่ 7 mol% พบว่าเมื่อทำการเจือยูโรเปียมปริมาณ 1 mol% ในเซอร์โคเนียม ออกไซด์ พบว่าเฟส โครงสร้างสารเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นเตตระ โกนอล และ เมื่อทำการเจืออิทเทรียมปริมาณ 1 mol% ในเซอร์ โคเนียมออกไซด์ พบว่าเฟส โครงสร้างสารจะเป็น กิวบิก และเมื่อทำการเจือด้วยยูโรเปียมปริมาณ 1 และ 3 mol% ลงไปในโครงสร้างของเซอร์ โคเนียม ออกไซด์ที่มีการเจืออิทเทรียม 7 mol% พบว่าโครงสร้างยังเป็นคิวบิกเช่นเดิม จากผลการทดลองนี้ แสดงว่าการเติมยูโรเปียมและเจืออิทเทรียมลงไปในโครงสร้างของเซอร์ โคเนียมออกไซด์จะทำให้ โครงสร้างของสารเปลี่ยนแปลง ค่าการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y:Eu ที่ทำการวัดด้วยการ กระตุ้นด้วยแสง UV ที่ความยาวคลื่น 260 nm พบว่า ในผลึกของ ZrO₂ และ ZrY, จะไม่พบพิคของ การคายแสง แต่เมื่อมีการเติม Eu ลงไป 1 และ 3 mol% ลงไปในผลึก ZrO₂ จะเกิดพิคการคายแสง ของแสงสีแดง และเมื่อมีการเติม Y 7 mol%ลงไปด้วยก็ยังคงพบพิคการคายแสงของแสงสีแดง โดย จะมีค่าความเข้มของการคายแสงเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Eu ที่เพิ่มขึ้น

และเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของสาร ZrO₂:Y₄:Eu₃ โดยนำมาทำ การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆในช่วง 600 -1000 °C พบว่าที่อุณหภูมิการเผาที่ 600 °C สารประ กอยที่ได้ก็มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกแล้ว และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาต่อไปก็พบว่า โครงสร้างยังคงเป็นคิวบิกอยู่แสดงว่าอุณหภูมิการเผาไม่มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของ ZrO₂:Y₄:Eu₃ ค่าการคายแสงของสารประกอบ ZrO₂:Y₄:Eu₃ ที่ทำการวัดด้วยการกระตุ้นด้วยแสง UV ที่ความยาวคลื่น 260 nm พบว่า ค่าการคายแสงของสารที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 600 °C จะคายแสงสีแดง เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นสารก็ยังกงกายแสงสีแดงอยู่และมีสเปกตรัม การคายแสงเหมือนเดิมแต่มีค่าความเข้มของการคายแสงเพิ่มขึ้นและพบค่าการคายแสงสูงสุดที่ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 800 °C

บรรณานุกรม

1. Phosphor. (2011). Retrieved June 10, 2011, from http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphor

2. Glow in Dark Pigment and Glow in Dark Fabric Manufacturer from China. Glow-in-the-dark

toys. (2009). Retrieved June 11, 2011, from http://www.ecvv.com/product/2356502.html

3. White light emitting diodes. (2011). Retrieved June 11, 2011, form http:// www/sign lightsinc.com/Store/Store.php

4. Silver J. (2003). Comprehensive Coordination Chemistry II. Greenwich University: Elsvier.

5. **Phosphor Materials**. (2011). Retrieved June 10, 2011, from http:// web.utk.edu/ ~prack/ phosphors.html

6. Introduction to ratiometric lanthanide sensors. (2011). Retrieved June 11, 2011, from http://www.fscanltd.com/2.html

Field Emission Displays. (2010). Retrieved June 10, 2011, from http://architecture.
 mit.edu/house_n/web/resources/tutorials/House_N%20Tutorial%20Display%20Technology.html
 Z. Hong, P. Zhang, X. Fan, M. Wang, J. Lumin. 124 (2007) 127–132.

9. Y. Shuanglong, Y. Yunxia, F. Bin, C. Guorong. Opt. Mater. 30 (2007) 535-538.

10. J. Zhanga, Y.-L. Liua, S. Man. J. Lumin. 117 (2006) 141-146.

11. Z. Peng, C. Luo, J. Yu, Z. Xu, X. Lu, G. Zhang. Mater. Lett. 62 (2008) 487-490.

12. A. Manavbasi, J.C. LaCombe. J. Lumin. 128 (2008) 129-134.

13. Z. Yang, S. Wang, G. Yang, J. Tian, P. Li, X. Li. Mater. Lett. 61 (2007) 5258-5260.

14. N. Rakova, G. S. Maciel. J. Lumin. 127 (2007) 703-706.

15. C. Zhao, D. Chen. Mater. Lett. 61 (2007) 3673-3675.

16. Y. Cong, B. Lia, B. Lei, W. Lia. J. Lumin. 126 (2007) 822-826.

17. A.Patra, C.S.Friend, R.Kapoor, P.N.Prasad. J.Phys.Chem.B 106 (2002) 1909-1912.

18. E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodríguez. Opt. Mater. 27 (2005) 1320–1325.

19. H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xina Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 361-364.

20. L.Y. Zhu, X.Q. Wang, G. Yu, X.Q. Hou, G.H. Zhang, J. Sun, X.J. Liu, D. Xu. Mater. Res. Bull. 43 (2007) 1032-1037.

21. H.Zhang, X.Fu, S.Niu, Q.Xin. J.Non-Cryst.Solids. 354(2008) 1559-1563.

22. L.A.Diaz-Torres, E.De la Rosa, P.Salas, V.H.Romero, C.Angeles-Chavez. J. Solid State Chem. 181(2008) 75-80.

ผลลัพธ์ที่ได้จากงานวิจัย

1. International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC congress VII),

4-7 May 2011, Jomtien Palm Beach Hotel& Resort, Pattaya City, Chonburi, Thailand

"Effect of Y^{3+} on Phase Transformation and Luminescence Properties of Eu^{3+} Doped ZrO_2 Crystals" (Oral Presentation)

2. The 3rd Science Research Conference, 14-15 March 2011, Naresuan University, Pitsanulok, Thailand"Effect of Y³⁺ on Phase Transformation and Luminescent Properties of the Eu³⁺ Doped ZrO₂ Crystals" (Oral Presentation)

 The 3rd Science Research Conference, 14-15 March 2011, Naresuan University, Pitsanulok, Thailand"Effect of Y³⁺ and Calcination Temperature on Luminescent Property of ZrO₂:Y:Sm Phosphor" (Poster Presentation)

4. The 28th Annual Conference of Microscopy Society of Thailand (MST28), 5-7 January 2011, Mae Fah Luang University, Chiangrai, Thailand "Morphology and Luminescence Properties of Y^{3+} , Eu³⁺ Co-Doped ZrO₂ Phosphors" (Poster Presentation) ภาคผนวก

S3-014

Effect of Phase Transformation on the Luminescent Properties of the Eu³⁺ Doped Yttria-Stabilized Zirconia Crystals

Rungsit Lunda, Rakchart Traiphol and Nipaphat Charoenthai

Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand.

Objectives

To synthesize and characterization the Eu³⁺ doped yttria-stabilized zirconia crystals by using chemical method

Methods

In this research, ZrO₂ crystals co-doped with Y³⁺ and Eu³⁺ were prepared by chemical process. The quantity of Eu³⁺ was fixed at 3 mol% whereas the ratio of Y³⁺ was varied from 0 to 7 mol³⁺ (ZrO₂:3%Eu: x%Y). The crystals were obtained by calcination at 800 °C for 1 h.

Results

The phase transformation of ZrO_2 crystals co-doped with Y^{3+} and Eu^{3+} were investigated butilizing X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. It was found that monoclimphase of pure ZrO_2 crystals transform to tetragonal and cubic phase upon introducing Y^{3+} and Eu into the crystals. The effect of structural change on optical property was investigated by using photoluminescence spectroscopy. It was found that the PL spectra of the Y^{3+} and Eu^{3+} doped ZrO crystal exhibited a red luminescent emission. Moreover, the phase transformation of ZrO₂ crystal was found to effect luminescent intensity significantly as shown in Fig. 1(a). The concentration of Y^{3+} in the crystal that yielded highest luminescent intensity was 4 mol% as shown in Fig. 1(b). Morpholog of crystal revealed by scanning electron microscopy showed irregular shape with average grain size of about 150-200 nm.



Figure 1 (a) PL spectra and (b) Integrated PL area of ZrO2:3%Eu: x%Y (x=0-7 mol %) crystals.

Conclusion

Our results show that the phase transformation greatly affects the luminescent properties of Eu³⁺doped yttria-stabilized zirconia crystals.

Keywords: ZrO2 crystals, Calcination, Photoluminescence

Selected Reference:

1. Feng, G.; Shu, F. W.; Meng, K. L.; Guang, J. Z.; Su, W. L.; Duo, Chem. Phys. Lett., 2003, 380, 185-189.



Rungsit Lunda (รังอิก อังอา) M.Sc. Student born 1986 in Phayao, Thailand Naresuan University, Thailand, Chemistry, B.Sc. 2008 Research field: Synthesis inorganic material

O-C02

ผลของอิทเทรียมต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติการเรืองแสงของยูโรเปียมที่เจือ ในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ รังสิต ลันดา, รักชาติ ไตรผล, นิภาภัทร เจริญไทย

Effect of Y³⁺ on Phase Transformation and Luminescent Properties of the Eu³⁺ Doped ZrO₂ Crystals Rungsit Lunda, Rakchart Traiphol, Nipaphat Charoenthai^{*}

ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเสิสนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร พิษณุโลก 65000 * Corresponding author e-mail: nipaphatc@nu.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผล็กเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียมด้วย วิธีการทางเคมี โดยให้ปริมาณยูโรเปียมคงที่ที่ 3 mol% และทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของอิทเทรียมในสัดส่วน 0 ถึง 7 mol% (ZrO₂: 3%Eu: x%Y) โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเมื่อทำ การเจืออิทเทรียมเข้าไปใน โครงสร้างของผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่มีการเจือด้วยยูโรเปียม จะเกิดการ เปลี่ยนแปลงเฟสจากโครงสร้างโมโนคลินิกไปเป็นเตตระโกนอลและคิวบิก และเมื่อทำการศึกษาสมบัติการเรือง แสงต่อโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่เจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม พบว่าเกิดทีค การเรืองแสงส์แดงของยูโรเปียมที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่เจือด้วยอิทเทรียมและยูโรเปียม พบว่าเกิดทีค การเรืองแสงส์แดงของยูโรเปียมที่เจือในผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าโครงสร้างผลึกที่ เปลี่ยนแปลงไปมีผลต่อความเข้มของการกายแสงเป็นอย่างมาก โดยพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณอิทเทรียมที่เจือใน โครงสร้างจะเกิดการกายแสงสูงสุดที่ปริมาณอิทเทรียมที่ 4 mol% และจากการศึกษาลักษณะสัณฐานและรูปร่าง ลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาค พบว่าผลึกมีลักษณะของอนุภาคผลึกที่ได้กกระจายตัวอยู่อย่างหนาแน่น ไม่เป็น ระเบียบ และมีขนาดของอนุภาคผลึกเลลี่ยที่ประมาณ 150 -200 นาโนเมตร

คำสำคัญ : ผลึกเซอร์ โคเนียมออกไซด์, การเปลี่ยนเฟส, การเรืองแสง

Abstract

In this research, ZrO_2 crystals co-doped with Y^{3^+} and Eu^{3^+} were prepared by chemical process. The quantity of Eu^{3^+} was fixed at 3 mol% whereas the ratio of Y^{3^+} was varied from 0 to 7 mol% ($ZrO_2:3\%Eu: x\%Y$). The crystals were obtained by calcination at 800 °C for 1 h. It was found that monoclinic phase of pure ZrO_2 crystals transform to tetragonal and cubic phase upon introducing Y^{3^+} and Eu^{3^+} into the crystals. The effect of structural change on optical property was investigated and found that the PL spectra of the Y^{3^+} and Eu^{3^-} doped ZrO_2 crystal exhibited a red luminescent emission. Moreover, the phase transformation of ZrO_2 crystal was found to effect luminescent intensity significantly. The concentration of Y^{3^+} in the crystal that yielded highest luminescent intensity was 4 mol%. Morphology of crystal showed irregular shape with average grain size of about 150-200 nm. The high magnification image also showed densely packed particles within the irregular domain.

Keywords : ZrO, crystals, phase transformation, photoluminescence

การประชุมวิชาการ วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 3 วันที่ 14-15 มีนาคม 2554



คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

-170-

P-CH23

ผลของอิทเทรียมและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อสมบัติการเรื่องแสงของสารฟอสฟอร์ ZrO,:Y:Sm สุภาวดี เกิดรูป, รักชาติ ไตรผล และนิภาภัทร เจริญไทย

Effect of Y³⁺ and Calcination Temperature on Luminescent Property of ZrO₂:Y:Sm Phosphor Supavadee Kerdtoob, Rakchart Traiphol and Nipaphat Charoenthai

ภาควิชาเคมีและสูนย์ความเป็นเลิศนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร พิษณุโลก 65000 *Corresponding author e-mail: nipaphatc@nu.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเครียมสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซค์ที่ทำการเชือด้วยอิทเทรียมและชามาเรียมด้วยวิธีการทาง เคมี โดยให้ปริมาณชามาเรียมลงที่ที่ 0.25 และ 3 mol% และทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของอิทเทรียมในสัดส่วน 0 ถึง 7 mol% โดย ทำการเครียมสารละลายของสารตั้งดันในสภาวะ ความเข้มขัน และ pH ที่เหมาะสม แล้วนำเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800, 900, 1000 และ 1100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผงของสารฟอสฟอร์เซอร์ โคเนียมออกไซด์ที่ทำการเจือด้วย อิทเทรียมและชามาเรียม จากนั้นทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างทางจุลภาคและการเรืองแสงของสารฟอสฟอร์ หบว่าปริมาณของอิทเทรียมและชามาเรียม เจือเข้าไปในโครงสร้างของผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงเฟสจากโครงสร้างโมโนคลินิกไปเป็นเดดระโกนอล และติวบิก อย่างไรก็ตามโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดขึ้นมีความคล้ายคลึงกันมาก โดยที่ปริมาณความเข้มของอิทเทรียมและอุณหภูมิ ในการเผาแคลไ หน้ไม่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคของสารฟอสฟอร์ สำหรับการศึกษาคุณสมบัติการเรืองแสง พบว่าเกิดการเรือง แสงสูงสุดที่ปริมานอิทเทรียมที่ 7 mol% และความเข้มของการเรืองแสงของเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มปริมาณของอิทเทรียมและนอกจากนี้ ยังพบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไขล์มีมอกทารเรืองแสงของสารฟอสฟอร์

คำสำคัญ : เซอร์ โคเนียมออกไซด์, สารฟอสฟอร์, การเปลี่ยนแปลงเฟส

Abstract

In this research, Y^{3+} and Sm^{3+} doped ZrO₂ phosphor materials were prepared by chemical route. The concentration of Y^{3+} ranged from 0 to 7 mol% while the Sm^{3+} concentration was kept constant at 0.25 mol% and 3 mol%. Mixed solutions of precursors, obtained from appropriate concentration and pH, were fired at 800, 900, 1000 and 1100 °C for 3 h in order to produce ZrO_2 ; Y:Sm phosphor powder. The phase transformation, microstructure and photoluminescence of phosphor were investigated. It was found that the addition of Y^{3+} led to the phase transformation of ZrO_2 from monoclinic to tetragonal and cubic structure. However, the microstructures were very sinilar regardless of the Y^{3+} concentration and calcination temperature. The luminescent intensity was found to increase with increasing the quantity of Y^{3+} . The phosphor with 7 mol% of Y^{3-} yielded highest luminescence. The calcination temperature also affected the luminescent intensity.

Keywords: ZrO2, phosphor, phase transformation

การประชุมวิชาการ วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 3 วันที่ 14-15 มีนาคม 2554



คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

Proceedings of the 28th MST Annual Conference, 5-7 January 2011, Chiang Rai, Thaila, d

Oral Presentation

Morphology and Luminescence Properties of Y³⁺, Eu³⁺ co-doped ZrO₂ Phosphors

Rungsit Lunda¹, Nipaphat Charoenthai^{1*}, Rakchart Traiphol^{1,2}

Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Rama 6 Road, Ratchathewi, Bangkok, Thailand

* Corresponding author, c-mail: nipaphatc@nu.ac.th

115

Abstract

Inorganic phosphor materials are potential material for modern lighting and display parts application [1-3] The most phosphors are composed of host materials doped with rare earth ions. Among host materials, ZrO2 is a potential selection to being the host due to its superior properties such as optical transparency, chemical stability and superior hardness [4]. However, ZrO2 can exist in three different crystalline structures, that is, cubic, tetragonal and monoclinic polymorphs [4]. Both cubic and tetragonal crystalline phases are unstable at ambient temperature, which there are more favorable for the technological applications than the room temperature monoclinic phase [5,6]. In this research, ZrO2 co-doped with Y3⁺ and Eu3⁺ is prepared by wet chemical process. The ratio of Y3⁺ is varied from 1 to 7 mol%. The purpose is to stabilize the structure of ZrO2 in tetragonal or cubic form. The morphology of ZrO2 co-doped with Y3⁺ and Eu3⁺ is studied with X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). We found that upon introducing Y3⁺ into ZrO2, the monoclinic to tetragonal and cubic transformation of ZrO2 is observed in Fig. 1. The morphology of ZrO2 co-doped with Y3+ and Eu3+ calcined at 800 °C for 1h are shown in Fig. 2. The image shows that all samples have irregular shapes with average grain size 150-200 nm. To further probe the structural evolution of ZrO2 codoped with Y3⁺ and Eu3⁺, the luminescence properties is investigated by photoluminescence (PL) measurements in Fig. 3. We found that, the luminescence intensity is highest at 1 mol%Y3⁺. These results reveal that the phase transformation can greatly affect the luminescence properties of ZrO2 co-doped with Y3⁺ and Eu3⁺ samples.

References

- 1. F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, G.J. Zhou, S.W. Liu, D. Xu, D.R. Yuan, Effect of Dy3+ doping and calcinations on the luminescence of ZrO2 nanoparticles, Chem. Phys. Lett. 380, 185-189 (2003).
- Z.W. Quan, L.S. Wang and J. Lin, Synthesis and characterization of spherical ZrO2:Eu3+ phosphors by 2.
- spray pyrolysis process, Mater. Res. Bull. 40, 810–820 (2005).
 L. Yu, H. Liu, M. Nogami, The affects of doping Eu³⁺ on structures and morphology of ZrO₂ nanocrystals, Opt. Mater. 32, 1139–1141 (2010).
- 4. M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, Determination of Tetragonal-Cubic phase boundary of Zr1-x RxO2-x/2 (R= Nd, Sm, Y, Er, and Yb) by Raman Scattering, J. Phys. Chem. Solids. 57, 17 (1996).
- X. Bokhimi, A. Morales, A. Garcia-Ruiz, T.D. Xiao, H. Chen, and P. R. Strutt, Transformation of Yttrium-Doped Hydrated Zirconium into Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia, J. Solid State Chem. 142, 409-418 (1999).
- S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lu, Z.S. Yang, G.J. Zhou, H.P. Zhang, Y.Y. Zhou, S.M. Wang, Structure evolution and photoluminescence properties of ZrO₂:Eu³⁺ nanocrystals, Opt. Mater. 28, 1222-1226 6 (2006).

54

43

Proceedings of the 28th MST Annual Conference, 5-7 January 2011, Chiang Rai, Thailand

55

. 4-



Figure 1 XRD patterns of ZrO₂ : 3m01%Eu³⁺ with various concentration of Y^{3+} from 1 to 7 mol% under calcination at 800 0 C for 1h.



Figure 2 SEM images of $\rm ZrO_2$: 3mol%Eu³⁺ with various concentration of Y³⁺ (a) 1 mol% (b) 3 mol% and (c) 7 mol% under calcination at 800 6C for 1h .



Figure 3 PL spectra of ZrO_2 : 3mol%Eu^3+ with various concentration of Y^{3*} from 1 to 7 mol% under calcination at 800 0C for 1h .