บทคัดย่อ

เป็นการศึกษาการเตรียมกลาสเซรามิกโปร่งใส(transparent glass-ceramics) ชนิดใหม่ลักษณะเฉพาะการดูดกลืนแสง(absorption) และการเปล่งแสง(emission) ของธาตุที่มีสภาพไวต่อแสง(active ion) เช่น ไอออนของธาตุทรานซิชัน(transition metal ion) และไอออนของธาตุแรร์เออร์ท (rare earth ion) ที่อยู่ในกลาสเซรามิกโปร่งใส

กลาสเซรามิกโปร่งใสชนิดใหม่นี้จะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับผลึกที่อยู่ในโครงสร้าง ได้แก่ $Li_2O{\cdot}SiO_2$, $Li_2O{\cdot}2SiO_2$, BPO_4 และ $AlPO_4$ ซึ่งสามารถเตรียมได้จากอัตราส่วนที่เหมาะสม ขนาดและปริมาณของผลึกเหล่านี้จะอยู่ในช่วง 20-40 นาโนเมตรและ 30-70 % ตามลำดับ กลาสเซรามิกโปร่งใสที่มีความโปร่งใสสูงจะได้จากการควบคุมกระบวนการเกิดนิวเคลียสผลึก(nucleation) และการเกิดผลึก (crystallization) ที่เหมาะสม ซึ่งความโปร่งใสสามารถเทียบได้กับความโปร่งใสของแก้ว

กลาสเซรามิกที่มีความโปร่งใสสูงจะมีขนาดของผลึกที่เล็กมากทำให้ความแข็งแรงทางกลไม่แตกต่างจากแก้วมากนัก ซึ่งโดยปกติจะอยู่ที่ 50-100 MPa สำหรับงานที่ต้องการความแข็งแรงทางกลสูง จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติของกลาสเซรามิกโปร่งใสให้มีความแข็งแรงทางกลที่เพิ่มมากขึ้น กระบวน การ แลก เปลี่ยนไอออน (ion exchange) เป็นวิธีที่มีความเหมาะสมในการเพิ่มความแข็งแรงทางกล และยังสามารถรักษาผิวของกลาสเซรามิกให้เรียบ แต่พบว่ากระบวนการนี้ไม่สามารถใช้ได้กับแก้วและกลาสเซรามิกที่มี Li_2O เป็นส่วนประกอบ

การศึกษาลักษณะเฉพาะการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของ Cr ไอออนในกลาสเซรามิกโปร่งใสในกลาสเซรามิกชนิด spinel glass-ceramics พบว่า Cr^{3+} ions จะอยู่ที่ octahedral site ทำให้เกิดเป็นสีชมพูและเปล่งแสงสีแดง(R-line) ออกมา สำหรับ $AlPO_4$ glass-ceramics, Cr^{3+} ions มีความแรงของ ligand field อยู่ในระดับปานกลางเป็นผลทำให้สีไม่เปลี่ยนแปลงและเกิดการเปล่งแสงในช่วง NIR สำหรับกลาสเซรามิกโปร่งใสที่มีผลึกของ $Li_2O{\cdot}SiO_2$ และ $Li_2O{\cdot}2SiO_2$ จะแสดงลักษณะที่พิเศษ คือ Cr^{3+} ไอออนจะอยู่ที่ tetrahedral site ในผลึกของ $Li_2O{\cdot}SiO_2$ ทำให้แก้วที่มีสีเขียวเปลี่ยนไปเป็นสีชมพูและเกิดการเปล่งแสงในช่วง NIR เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ในกลาสเซรามิกที่มีผลึกของ $Li_2O{\cdot}2SiO_2$ จะมี Cr^{4+} เกิดขึ้น ซึ่ง Cr^{4+} เกิดขึ้นจากการลดลงของ Cr^{6+} ในระหว่างกระบวนการเกิดผลึกของ $Li_2O{\cdot}2SiO_2$ และ Cr^{4+} จะอยู่ที่ tetrahedral site ในเฟสของแก้ว(SiO_2 glassy phase) และเกิดการเปล่งแสงในช่วง NIR (1000-1500 นาโนเมตร) เมื่อถูกกระตุ้นด้วย Laser diode ที่ให้ความยาวคลื่น 792 นาโนเมตร

สำหรับการศึกษาลักษณะการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของไอออนของธาตุแรร์เออร์ท เช่น Nd^{3+}, Er^{3+} และ Pr^{3+} ในกลาสเซรามิกโปร่งใส พบว่าความเข้มในการดูดกลืนแสงและตำแหน่งของไอออนในกลาสเซรามิกไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งต่างจากไอออนของธาตุทรานซิชัน และยังพบว่าเกิด up-conversion emission ขึ้นกับไอออนของธาตุเหล่านี้ในกลาสเซรามิก

Abstract

The preparation of new type transparent glass-ceramics was investigated, and the absorption and emission characteristics of active ions such as transition metal ions and rare earth ions in transparent glass-ceramics were also investigated.

The new type transparent glass-ceramics based on $Li_2O \cdot 2SiO_2$, $Li_2O \cdot SiO_2$, BPO_4 and $AlPO_4$ crystals can be prepared using corresponding base glass composition. The size and amount of these crystals are 20-40 nm and 30-70 %, respectively. Highly transparent glass-ceramics also were obtained by controlling heat treatment for nucleation and crystallization condition, and their transparency is comparable with that of glass.

However, the mechanical strength of very fine grained transparent glass-ceramics is not so different from that of conventional glass, usually 50-100 MPa. Higher mechanical strength of transparent glass-ceramics is required for certain application area. Although ion exchange method is a favorable method to increase the mechanical strength keeping surface flatness of transparent glass-ceramics, it is found that this method can not be applied for Li_2O-containing glass and glass-ceramics.

The absorption and emission characteristics of Cr ion in various transparent glass-ceramics were investigated. The Cr^{3+} ion in spinel glass-ceramics occupies strong octahedral site and appears to be pink color, and emits strong sharp red light(R-line). On the contrary, in $AlPO_4$ glass-ceramics, Cr^{3+} ion is in intermediate ligand field strength, and hence color does not change and an usual emission is observed in NIR region. It should be noted that Cr ion in $Li_2O \cdot SiO_2$ and $Li_2O \cdot 2SiO_2$ crystals based transparent glass-ceramics exhibits anomalous behavior. It is found that Cr^{3+} ion occupies tetrahedral site in $Li_2O \cdot SiO_2$ crystal, the color changes from green of glass to pink. The emission near NIR is observed under the excitation of around 500 nm light. In $Li_2O \cdot 2SiO_2$ transparent glass-ceramics, the existence of Cr^{4+} ion is confirmed. The Cr^{4+} ion was formed by the reduction of Cr^{6+} during crystallization of $Li_2O \cdot 2SiO_2$ crystal, and it occupies tetrahedral site in residual high SiO_2 glassy phase. The characteristic emission around NIR region(1000-1500 nm) was observed under the excitation of 792 nm laser diode.

The absorption and emission characteristics of rare earth ions such as Nd^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+} in transparent glass-ceramics were investigated. The absorption intensity and position of these ions in glass-ceramics do not change unlike transition metal ions. The up-conversion emission was observed for these ions in glass-ceramics.