

ผลของการยิงด้วยลำไอออนและกระบวนการทางความร้อน ต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงแสงของพลอยดิบสปิเนล Effects of Ion Implantation and Heat Treatment on the Crystal Structure and Optical Properties of Natural Spinel

ชานาภา พานทอง, กิตติพงษ์ ไชยนอก และเบญญา เชิดหิรัญกร*

สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุและสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสี ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ดวงแข บุตรกุล

สาขาวิชาอัญมณีและเครื่องประดับ วิทยาลัยอุตสาหกรรมสร้างสรรค์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

แขวงคลองเตยเหนือ เขตวัฒนา กรุงเทพมหานคร 10110

เสวต อินทศิริ

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ถนนห้วยแก้ว ตำบลสุเทพ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200

Chanapa PanThong, Kittipong Chainok and Benya Cherdhirunkorn*

Department of Materials and Textile Technology, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Duangkhae Bootkul

Department of Gems and Jewelry, College of Creative Industry, Srinakharinwirot University,

Khlong Toei Nuea, Wattana, Bangkok 10110

Saweat Intarasiri

Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University,

Huay Kaew Road, Suthep, Muang, Chiang Mai 50200

Received: February 6, 2020; Accepted: September 23, 2020

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการยิงด้วยลำไอออนและกระบวนการทางความร้อนต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงแสงของพลอยดิบสปิเนล ($MgAl_2O_4$) โดยได้ทดลองยิงชิ้นงานพลอยด้วยไอออนของไนโตรเจนที่ความเข้มข้นต่างกัน ได้แก่ 1×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} และ 5×10^{18} ions/cm² และศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว โดยในสปิเนลธรรมชาตินั้นมีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิกและอยู่ในสเปซกรุป F-43m ผลการทดลองพบว่าในชิ้นงานพลอยสปิเนลที่ผ่านการยิงฝังด้วยลำไอออนนั้น

พลอยไม่มีการเปลี่ยนระบบผลึก ยังคงเป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก อย่างไรก็ตาม พบการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในระดับยูนิตเซลล์พารามิเตอร์ (a, b, c และ V) นอกจากนี้ในงานวิจัยยังศึกษาลักษณะทางสเปกโทรสโคปีของพลอยทั้งที่ไม่ผ่านและที่ผ่านการยิงด้วยลำไอออน ประกอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปีรามานสเปกโทรสโคปี รวมไปถึงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโคปี พบว่ามีความเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยได้แสดงรายละเอียดของผลการวิเคราะห์และการเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงพลอยด้วยการให้ความร้อนในบทความวิจัยนี้

คำสำคัญ : ไอออนอิมพลานเตชัน; โครงสร้างผลึกสปิเนล; การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว

Abstract

The effects of ion implantation and heat treatment on the crystal structure of natural spinel gemstone ($MgAl_2O_4$) were studied. The samples were implanted by nitrogen ions with the fluence of 1×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} and 5×10^{18} ion/cm². The single crystal X-ray diffraction analysis at room temperature (296 K) revealed that the un-implanted natural spinel crystallizes in the cubic symmetry with space group F-43m. Whereas no crystallographic phase change is observed for the implanted spinel samples, slightly different unit cell parameters (a, b, c, V) between these samples can be found. Spectroscopy of the implanted and un-implanted spinel samples were characterized by spectroscopic techniques via UV-Vis, Raman as well as photoluminescence spectroscopies. The results show just a slight change found in implanted and un-implanted spinel samples as same as heat-treated spinel at 600-1000 °C.

Keywords: ion implantation; crystal structure; natural spinel; XRD single crystal

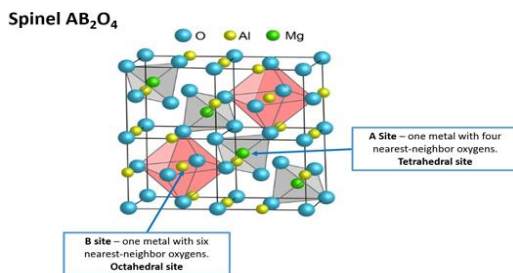
1. คำนำ

พลอยสปิเนล ($MgAl_2O_4$) สปิเนลเป็นพลอยเนื้ออ่อน มีความแข็งในระดับ 8 ของโมห์สเกล (Mohs scale) มีความโดดเด่นในด้านของสีที่หลากหลาย ซึ่งสีที่ได้รับความนิยมและมีราคาสูง คือ สีแดงเข้ม ซึ่งจะมีความคล้ายคลึงกับทับทิม (ruby) ซึ่งเป็นพลอยเนื้อแข็งในตระกูลของแร่ออร์ันดัม (corundum Al_2O_3) ที่มีความแข็งในระดับ 9 ของโมห์สเกล โดยทั่วไปสปิเนลเป็นแร่ออกไซด์ที่มีสูตรทั่วไป คือ AB_2O_4 มีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิก (cubic) ดังรูปที่ 1 ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างเป็นแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (face center cubic, FCC) อะตอมจัดเรียงตัวแบบชิดที่สุด

(closed packing) ส่งผลให้เกิดการแทรกในตำแหน่งช่องว่างสองแบบ โดยที่ไอออนที่มีประจุ $2+$ อยู่ในตำแหน่ง A เป็นที่แทรกแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral site) และไอออนที่มีประจุ $3+$ อยู่ในตำแหน่ง B เป็นที่แทรกแบบออกตะฮีดรอล (octahedral sites) (Skvortsova *et al.*, 2011)

กรณีของสปิเนลที่เป็นอัญมณีมีสูตรทางเคมีคือ $MgAl_2O_4$ โดยที่ Mg^{2+} อยู่ในที่แทรกแบบเตตระฮีดรอลและ Al^{3+} อยู่ในที่แทรกแบบออกตะฮีดรอล (Tuyen *et al.*, 2001) หรือสูตรเคมีทั่วไป คือ $(A^{+2})^{tet}(B^{+3})_2^{oct}O_4$ และนอกจากนี้ธาตุทรานซิชันหรือไอออนที่มีประจุบวกสามารถเข้ามาแทนที่ในตำแหน่งที่แทรกทั้งสองแบบได้เช่นกัน เช่น

ตำแหน่ง Mg^{2+} สามารถถูกแทนที่ด้วย Mn^{2+} , Fe^{2+} หรือ Zn^{2+} และตำแหน่ง Al^{3+} ถูกแทนที่ด้วย Cr^{3+} , Fe^{3+} หรือ V^{3+} บางครั้งไอออนที่มีประจุ $2+$ ที่ปกติอยู่ในที่แทรกแบบเตตระฮีดรอล จะอยู่ในที่แทรกแบบออกตะฮีดรอลและไอออนที่มีประจุ $3+$ จะอยู่ในที่แทรกแบบทั้งเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอล เรียกสปีเนลที่มีการจัดเรียงไอออนแบบนี้ว่า อินเวิร์สสปีเนล (inverse spinel) มีสูตรเคมี คือ $(B^{+3})^{tet}(A^{+2}B^{+3})^{oct}O_4$ (Grimes *et al.*, 1989) นอกจากสปีเนลธรรมชาติก็ยังมีสารสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างแบบสปีเนลขึ้นมาด้วย เช่น สปีเนลเฟอร์ไรท์ (spinel ferrite) : Fe_3O_4 , $FeMgFeO_4$ และ $FeTiFeO_4$ ที่มีสมบัติเด่นในด้านแม่เหล็กและไฟฟ้า



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของสปีเนล (<http://www.cdti.com/spinel>)

สปีเนลเป็นพลอยที่น่าสนใจและมีมูลค่าทางการตลาดสูง เป็นทางเลือกสำหรับผู้ที่มีมุมมองนิเสธ เนื่องจากมีราคาขายอ้อมเยากว่าทับทิม แต่ปัญหาของพลอยดิบสปีเนลที่อาจทำให้ถูกจัดเป็นพลอยคุณภาพต่ำและราคาถูก คือ มีมลทินที่มองเห็นได้ชัด มีสีที่ไม่สม่ำเสมอ สีไม่สดเนื่องจากมีสีอื่นปน เช่น สีแดงอมส้ม สีชมพูแกมม่วง นอกจากนี้พลอยสปีเนลมีความเปราะสูงจึงทำให้การเจียรไนยาก สำหรับการปรับปรุงคุณภาพของพลอยสปีเนลนั้น ส่วนใหญ่ใช้กระบวนการทางความร้อน (Widmer *et al.*, 2014) ซึ่งมีข้อเสีย คือ จะต้องใช้ความร้อนสูงและระยะเวลานาน ซึ่งถ้าพลอยมีตำหนิ

ด้านในเนื้อพลอย การให้ความร้อนกับพลอยโดยตรงและเป็นเวลานานอาจทำให้พลอยแตกร้าวหรือสีเปลี่ยนได้ นอกจากนั้นยังเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานด้วย ซึ่งเมื่อให้ความร้อนถึงอุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียสพบว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างสปีเนลปกติไปเป็นอินเวิร์สสปีเนล ซึ่งเป็นเกณฑ์หนึ่งที่สามารถใช้ในการแยกความแตกต่างระหว่างสปีเนลธรรมชาติและสปีเนลที่ผ่านกระบวนการทางความร้อน (Bootkul *et al.*, 2016) จึงได้มีการศึกษาวิจัยการปรับปรุงคุณภาพพลอยโดยใช้เทคนิคการฝังไอออน (ion beam implantation technique) ซึ่งเป็นการใช้ลำไอออนพลังงานสูงที่ผลิตจากเครื่องไอออนอิมพลานเตอร์ (ion implanter) ให้พลังงานแก่พลอยโดยตรง (Intarasiri *et al.*, 2009) ซึ่งเป็นอีกวิธีที่สามารถนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของพลอยสปีเนลโดยไม่ต้องให้ความร้อนและให้ผล คือ ทำให้สปีเนลมีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้น เช่น สี ความใส ความสะอาดของเนื้อพลอยที่ดีขึ้น โดยการวิเคราะห์ผลรามาน (Raman) พบว่าโครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลงหรือมีความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างเพียงเล็กน้อย (Bootkul *et al.*, 2016) ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจผลกระทบของการยิงไอออนต่อโครงสร้างผลึกของสปีเนลมากขึ้น งานวิจัยนี้จึงได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffraction, SCXRD) มาศึกษาโครงสร้างผลึกของพลอยสปีเนลทั้งก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยเทคนิคการฝังไอออนและการให้ความร้อน นอกจากนั้นได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของสปีเนลที่ปรับปรุงด้วยการยิงไอออนในโตรเจนด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ ยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS spectroscopy) รามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) รวมถึงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโคปี (photo luminescence spectroscopy)

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การศึกษาพลอยสปีเนลก่อนยิงด้วยลำไอออน

ตัวอย่างชิ้นงานที่ใช้ในการศึกษาเป็นพลอยสปีเนลธรรมชาติจากแหล่งพลอยโมกก (Mogok) ประเทศพม่า ขนาด 0.5-1.0 เซนติเมตร โดยเตรียมชิ้นงานเป็นชิ้นงานพลอยสำหรับการทดสอบสมบัติทั่วไป ได้แก่ การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค PIXE (Varian Implanter รุ่น 200 DF5 ณ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่) การทดสอบค่าสีในระบบ CIE การทดสอบลักษณะทางสเปกโทรสโคปีด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิล (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2600) โดยขัดผิวหน้าชิ้นงานด้วยกระดาษขัดเบอร์ 800 และ 1,200 และขัดด้วยผงเพชรขนาด 6 และ 1 μm ตามลำดับ จากนั้นล้างด้วยน้ำสบู่และล้างอีกครั้งด้วยอะซิโตน ถ่ายภาพเพื่อเก็บข้อมูลเกี่ยวกับสีและลักษณะของชิ้นงาน และกำหนดชื่อชิ้นงานก่อนนำไปทดสอบขั้นต่อไป ซึ่งชิ้นงานทั้ง 6 ชิ้น ได้แก่ Sp1, Sp2, Sp3, Sp4, Sp5 และ Sp6

การทดสอบโดยใช้เครื่องมือขั้นสูงได้แก่ทดสอบการปล่อยพลังงานพันธะในโครงสร้างด้วยเทคนิคของรามานและปรากฏการณ์ของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ด้วยเครื่องรามานและโฟโตลูมิเนสเซนซ์ยี่ห้อ Jobin Yvon Spectrometer HORIBA รุ่น T64000 ซึ่งสามารถทดสอบได้พร้อมกันทั้งสเปกตรัมของรามานและโฟโตลูมิเนสเซนซ์ประกอบด้วย monochromator 3 ชุด วิเคราะห์ด้วยเลเซอร์จากอาร์กอน ความยาวคลื่น 532 nm โฟกัสลำแสงที่ขนาด 0.8 μm ด้วยเลนส์วัตถุ 100X (NA = 0.9) รามานบันทึกข้อมูลในช่วง 0-1,200 cm^{-1} เปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างค่า Raman shift (cm^{-1}) และค่าความเข้ม (intensity) ส่วนโฟโตลูมิเนสเซนซ์บันทึกข้อมูลในช่วงความยาวคลื่น 300-800 nm

และเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างค่าความยาวคลื่นและค่าความเข้ม

2.2 การปรับปรุงคุณภาพชิ้นงานพลอยสปีเนลด้วยลำไอออนของไนโตรเจน

หลังจากการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของพลอยสปีเนลดังกล่าวไปข้างต้น ชิ้นงานพลอยได้ถูกนำไปยิงด้วยลำไอออนของไนโตรเจนด้วยความเข้มไอออนหรือโดส (dose) ค่าต่างๆ โดยใช้เครื่อง vertical compact ion implanter โดยใช้ไอออนของไนโตรเจนที่พลังงาน 50 keV (Intarasiri S., et al., 2014) ภายใต้เงื่อนไขความเข้มไอออนหรือโดส 1×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} และ 5×10^{18} ion/ cm^2 ตามลำดับ โดยเลือกพลอยสปีเนลที่ยิงด้วยไอออนโดสสูงสุด คือ 5×10^{18} มาทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ การวัดค่าสี สมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี รามานและโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโคปี สำหรับการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยวนั้นทำในชิ้นงานที่ยิงด้วยลำไอออนทุกโดส เพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) และปริมาตรของหน่วยเซลล์ (unit cell)

2.3 การปรับปรุงคุณภาพชิ้นงานพลอยสปีเนลด้วยกระบวนการทางความร้อน

งานวิจัยนี้นอกจากการศึกษากการเปลี่ยนแปลงของพลอยสปีเนลด้วยยิงไอออนแล้ว ยังปรับปรุงคุณภาพพลอยสปีเนลด้วยกระบวนการทางความร้อน โดยการเผาพลอยที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900, 1,000 และ 1,100 องศาเซลเซียส โดยใช้เตาเผาไฟฟ้า ยี่ห้อ Lenton รุ่น UAF16/5.902P ในบรรยากาศปกติที่มีออกซิเจน โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ คือ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงไว้ที่อุณหภูมิสูงสุดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำมาศึกษา

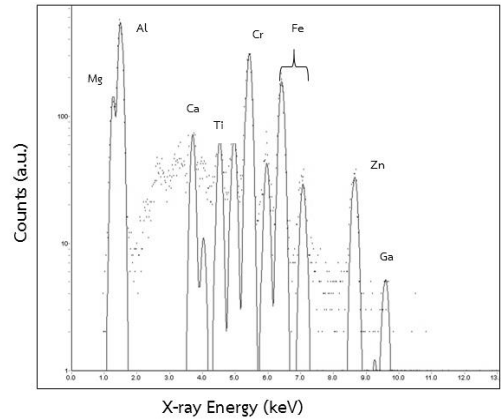
โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว

Cr, Ga, Fe เป็นต้น ซึ่งผลการวิเคราะห์ทางเคมีของพอลอยสปีเนลธรรมชาติด้วย PIXE นี้สอดคล้องกับผลการวิจัยของ ดวงแข และคณะ (Bootkul et al., 2016)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของพอลอยสปีเนลก่อนการปรับปรุงคุณภาพ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานสปีเนลด้วยเทคนิค PIXE แสดงในรูปที่ 2 (ผลเฉพาะตัวอย่าง Sp1) และตารางที่ 1 (ผลของทั้ง 6 ตัวอย่าง) พบว่ามีการปรากฏพีคของธาตุพื้นฐานที่สำคัญในโครงสร้างของสปีเนล ได้แก่ Mg และ Al ในปริมาณมากที่สุด เมื่อดำหนดเป็นปริมาณออกไซด์ พบว่ามี MgO อยู่ในช่วง 15.27 ถึง 17.28 % โดยน้ำหนัก และมี Al₂O₃ อยู่ในช่วง 75.36 ถึง 81.67 % โดยน้ำหนัก และยังพบองค์ประกอบของธาตุรอง ซึ่งเป็นธาตุที่ให้สีแก่สปีเนล ได้แก่ V, Ti,



รูปที่ 2 สเปกตรัมของพอลอยสปีเนลธรรมชาติที่วัดด้วยเทคนิค PIXE

ตารางที่ 1 องค์ประกอบเคมีของพอลอยสปีเนลวิเคราะห์โดยเทคนิค PIXE




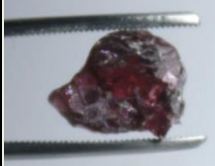








ชิ้นงาน	% โดยน้ำหนัก										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	ZnO	Ga ₂ O ₃
Sp1	16.753	78.696	2.981	0.021	0.102	0.103	0.085	0.468	0.356	0.159	0.010
Sp2	15.294	76.737	2.949	0.023	0.013	0.068	0.590	0.724	0.601	2.199	0.055
Sp3	17.281	79.207	2.237	0.011	0.020	0.035	0.214	0.519	0.266	0.233	0.010
Sp4	15.939	81.671	1.792	0.005	0.014	0.030	0.055	0.103	0.295	0.174	0.006
Sp5	15.272	78.471	2.871	0.011	0.063	0.028	0.067	0.343	1.583	0.705	0.040
Sp6	15.560	75.363	6.152	0.026	0.121	0.042	0.180	0.391	0.518	0.404	0.009

3.2 ผลวิเคราะห์ค่าสีก่อนและหลังจากระบวนการปรับปรุงคุณภาพพอลอยสปีเนลด้วยการยิงด้วยลำไอออน

หลังจากกระบวนการยิงด้วยไอออนของไนโตรเจนที่พลังงาน 50 keV ภายใต้เงื่อนไขโดส

(dose) 5×10^{18} ions/cm² ออบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดเขม่าที่ติดมากับชิ้นงาน เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าชิ้นงานมีสีที่แดงขึ้น เข้มสดขึ้น โดยชิ้นงานก่อนและหลังจากการยิงไอออนแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ชิ้นงานสปีเนลก่อนและหลังการยิงไอออน ที่โดส 5×10^{18} ions/cm² และอบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

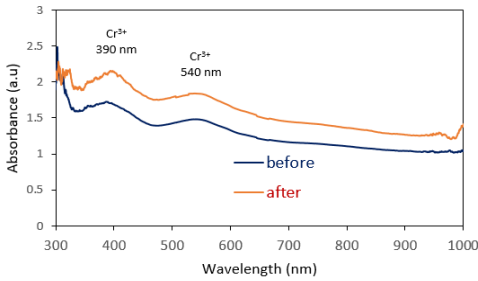
ชิ้นงาน	ก่อนยิงไอออน	หลังยิงไอออนในโตรเจน
Sp1		 ชิ้นงานแตกบางส่วน
Sp2		
Sp3		 ชิ้นงานแตกบางส่วน
Sp4		
Sp5		
Sp6		

ผลวิเคราะห์ค่าสีในระบบ CIE ก่อนและหลังการยิงไอออน ที่โดส 5×10^{18} ions/cm² และอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส แสดงในตารางที่ 2 โดยค่า L* เป็นค่าความสว่าง (lightness)

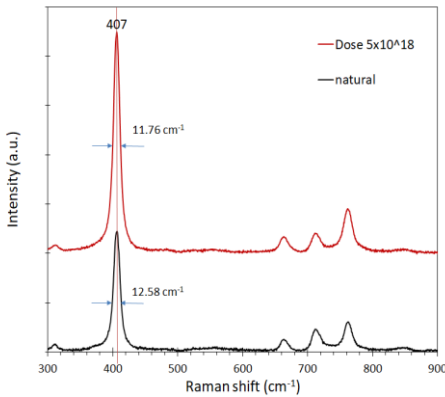
มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 100 ค่า a* ที่เป็น + สีจะเป็นไปทิศทางสีแดง ค่า a* ที่เป็น - สีจะเป็นไปทิศทางสีเขียวค่า b* ที่เป็น + สีจะเป็นไปทิศทางสีเหลือง และค่า b* ที่เป็น - สีจะเป็นไปทิศทางสีน้ำเงิน ผลจากการศึกษาพบว่าหลังจากการยิงไอออนที่โดส 5×10^{18} ion/cm² แล้ว เกือบทุกชิ้นงานมีค่า a* และ b* ไปในทางบวก ซึ่งแสดงว่าชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะมีสีเป็นไปทิศทางของสีแดงและสีเหลือง โดยสอดคล้องกับการสังเกตด้วยตาเปล่าที่หลังจากยิงไอออนที่พบว่า มีลักษณะของสีแดงที่เข้มตัวขึ้น

3.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของชิ้นงานพลอยสปีเนลด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิล

พลอยที่ผ่านการยิงไอออน ที่โดส 5×10^{18} ions/cm² ให้ผลแสดงในรูปที่ 3 พบว่าแนวโน้มของพีคของสเปกตรัมของการดูดกลืนดูดกลืนอยู่ในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน คือ ที่ 390 และ 540 nm ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่แสดงถึงการปรากฏอยู่ของ Cr³⁺ แสดงให้เห็นว่าการยิงไอออนด้วยโดสดังกล่าว ไม่มีผลต่อตำแหน่งหรือความกว้างของพีคการดูดกลืนเหมือนในการปรับปรุงพลอยสปีเนลด้วยการให้ความร้อนอันเนื่องมาจากการให้ความร้อน ทำให้โครงสร้างเกิดความไม่เป็นระเบียบมากขึ้น (Bootkul *et al.*, 2016) อย่างไรก็ตาม การยิงไอออนส่งผลให้พีคการดูดกลืนสูงขึ้นหรือมีค่าการดูดกลืนมากขึ้น ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 800 nm ซึ่งเป็นช่วงแสงที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า (Bunnag *et al.*, 2003) ซึ่งสอดคล้องกับผลการสังเกตด้วยตาเปล่า โดยพบว่าหลังจากการยิงไอออนสังเกตได้ว่าชิ้นงานพลอยมีสีเข้มขึ้น และสอดคล้องกับผลของการวัดค่าสีที่ผลการวัดแสดงค่า a* และ b* เป็นไปในทางบวก คือ มีแนวโน้มของการมีสีแดงและสีเหลืองเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนช่วงแสง UV-VIS ของตัวอย่างพลอย Sp1 ก่อนและหลังยิงไอออนที่โดส 5×10^{18} ions/cm²

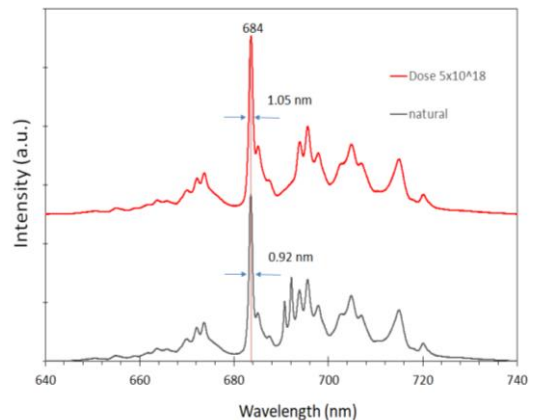


รูปที่ 4 เปรียบเทียบสเปกตรัมของรามานของตัวอย่างพลอยสปีเนลธรรมชาติและพลอยสปีเนลที่ผ่านการยิงด้วยไอออนของไนโตรเจนที่โดส 5×10^{18} ions/cm²

3.4 ผลการศึกษาลักษณะทางสเปกโทรสโคปีด้วยเทคนิครามานและโฟโตลูมิเนสเซนส์

ผลการศึกษาลักษณะทางสเปกโทรสโคปีด้วยเทคนิครามานและโฟโตลูมิเนสเซนส์แสดงในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าพลอยสปีเนลธรรมชาติมีพีกของรามานขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกับพลอยสปีเนลที่ผ่านกระบวนการยิงด้วยลำไอออน คือ ที่ 407 cm^{-1} เมื่อพิจารณาค่าความกว้างที่กึ่งกลางความสูงหรือ FWHM (full width at half maximum) ของพีกที่ตำแหน่งนี้ ค่า FWHM ของพลอยสปีเนลธรรมชาติ

และพลอยสปีเนลหลังการยิงด้วยไอออนโดส 5×10^{18} ions/cm² คือ 12.58 และ 11.76 cm^{-1} ตามลำดับ เห็นได้ว่าค่า FWHM นั้นไม่ต่างกันมากนัก พีกของรามานสามารถบอกได้ถึงการเปลี่ยนระดับพลังงานภายในวัสดุนั้น ๆ เมื่อไม่มีตำแหน่งพีกที่เกิดปรากฏการณ์ของ Raman shift เกิดขึ้นในตำแหน่งใหม่ แสดงถึงการที่สปีเนลจึงยังเป็นโครงสร้างเดิมหลังการยิงด้วยไอออนไนโตรเจน ส่วนในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ (รูปที่ 5) พบว่าทั้งพลอยสปีเนลธรรมชาติและพลอยสปีเนลหลังการยิงด้วยไอออนไนโตรเจน การเกิดพีกหลักที่ตำแหน่งความยาวคลื่นเดียวกัน คือ 684 nm โดยมีค่า FWHM ของพลอยสปีเนลธรรมชาติและพลอยสปีเนลหลังยิงด้วยไอออนไนโตรเจน คือ 0.92 และ 1.05 nm ซึ่งต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งผลของรามานและโฟโตลูมิเนสเซนส์นี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ ดวงแขและคณะ (Bootkul et al., 2016) ที่พบว่าการปรับปรุงพลอยสปีเนลด้วยการยิงไอออนไนโตรเจนนั้นไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพลอยสปีเนล ซึ่งต่างจากการปรับปรุงพลอยสปีเนล



รูปที่ 5 โฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัม ของตัวอย่างพลอยสปีเนลธรรมชาติและพลอยสปีเนลที่ผ่านการยิงด้วยไอออนของไนโตรเจนที่โดส 5×10^{18} ions/cm²

ตารางที่ 3 ผลวิเคราะห์ค่าสีในระบบ CIE ก่อนและหลังการยิงไอออน ที่โดส 5×10^{18} ions/cm²

ตัวอย่าง	L* (D65)		a* (D65)		b* (D65)	
	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง
Sp1	44.96	44.03	9.27	11.8	0.76	12
Sp2	58.81	58.45	7.59	8.22	-6.97	-8.51
Sp3	39.5	39.02	7.57	10.78	0.69	9.67
Sp4	47.04	49.11	9.19	11.49	2.16	15.04
Sp5	42.8	43.21	12.48	17.41	4.66	15.05
Sp6	48.62	50.15	8.23	9	-2.09	6.65

ด้วยการให้ความร้อน พบว่า FWHM ของพีครามาน และโฟโตลูมิเนสเซนส์มีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผลายสปีเนล

3.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสปีเนลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว

การศึกษาโครงสร้างผลึกของสปีเนลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยวพบว่าชั้นงานผลอยสปีเนลแต่ละชั้นมีค่าคงที่หน่วยเซลล์ a, b และ c ที่ต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยมีค่า a ตั้งแต่ 8.0973 ถึง 8.1001 Å ดังแสดงในตารางที่ 4 และถึงแม้ว่าจะเป็นสปีเนลจากแหล่งที่มาเดียวกันก็สามารถให้ผลการวิเคราะห์ที่ต่างกัน เนื่องจากผลอยสปีเนลเหล่านี้เป็นผลอยธรรมชาติจึงมีค่าคงที่หน่วยเซลล์ที่ต่างกันได้ และต่างจากสปีเนลสังเคราะห์ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Carbonin และคณะ (2002) ที่ได้แสดงค่าคงที่หน่วยเซลล์ที่อุณหภูมิห้องของสปีเนลสังเคราะห์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว คือ 8.0849 Å ส่วนผลอยสปีเนลธรรมชาติมีค่าคงที่หน่วยเซลล์ คือ 8.0942 Å ซึ่งมีค่าสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ และเห็นได้ว่าผลอยสปีเนลธรรมชาติมีค่าคงที่หน่วยเซลล์สูงกว่าสปีเนลสังเคราะห์ เป็นผลมาจากการที่ในผลอยสปีเนลธรรมชาติมีการแทนที่ตำแหน่งของ

ไอออน Al³⁺ (รัศมีไอออน 53 pm) ด้วยของไอออนบวกขนาดใหญ่กว่า คือ Cr³⁺ (รัศมีไอออน 62 pm) และเป็นที่มาของการเกิดสีชมพูหรือแดงในผลอยสปีเนลธรรมชาติ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสปีเนลในแต่ละชั้นที่นำมาทดลองนั้นมีความเฉพาะตัวไม่สามารถเปรียบเทียบกับตัวอื่นได้ อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้ในการทดสอบชั้นงานผลอยทั้ง 6 ชั้น พบว่าตัวอย่างผลอยเหล่านี้มีระบบผลึก (crystal system) แบบคิวบิก (cubic) และแต่ละชั้นของตัวอย่างมีค่าคงที่หน่วยเซลล์ใกล้เคียงกันมาก

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสปีเนลหลังยิงไอออนด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยวได้ข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 5 เมื่อนำข้อมูลดังกล่าวเปรียบเทียบกับผลวิเคราะห์ระหว่างค่าคงที่หน่วยเซลล์ของสปีเนลก่อนและหลังยิงไอออนของไนโตรเจนโดส 5×10^{18} ions/cm² พบว่าค่าคงที่หน่วยเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงโดยลดลงเพียงเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาค่าคงที่หน่วยเซลล์ของแต่ละชั้นงาน พบว่ายังคงมีค่าคงที่หน่วยเซลล์ a = b = c แสดงให้เห็นว่าระบบผลึกของสปีเนลไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังการยิงด้วยไอออนไนโตรเจน กล่าวคือ ตัวอย่างผลอยยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกนั่นเอง

ตารางที่ 4 ข้อมูลโครงสร้างผลึกพลอยสปิเนลธรรมชาติจากเทคนิค single crystal X-ray diffraction

ลักษณะเฉพาะ	ชั้นงาน					
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6
Empirical formula	Al ₂ MgO ₄	Al ₂ MgO ₄	Al ₂ MgO ₄	Al ₂ MgO ₄	Al ₂ MgO ₄	Al ₂ MgO ₄
Formula weight	142.27	142.27	142.27	142.27	142.27	142.27
Temperature/K	296.15	296.15	296.15	296.15	296.15	296.15
Crystal system	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic
Space group	F-43m	F-43m	F-43m	F-43m	F-43m	F-43m
a/Å	8.0973(10)	8.1001(12)	8.1004(10)	8.0939(11)	8.0971(11)	8.0980(12)
b/Å	8.0973(10)	8.1001(12)	8.1004(10)	8.0939(11)	8.0971(11)	8.0980(12)
c/Å	8.0973(10)	8.1001(12)	8.1004(10)	8.0939(11)	8.0971(11)	8.0980(12)
α/°	90.00	90.00	90.00	90	90.00	90.00
β/°	90.00	90.00	90.00	90	90.00	90.00
γ/°	90.00	90.00	90.00	90	90.00	90.00
Volume/Å ³	530.91(11)	531.46(14)	531.52(11)	530.2(2)	530.87(12)	531.05(14)
Z	4	4	4	4	4	4
ρ _{calc} /cm ³	1.780	1.778	1.778	1.782	1.780	1.779
μ/mm ⁻¹	0.567	0.567	0.567	0.568	0.567	0.567

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบระหว่างค่ายูนิตเซลล์พารามิเตอร์ (a) ของสปิเนลก่อนและหลังยิงด้วยไนโตรเจนไอออนที่โดส 5 x 10¹⁸ ions/cm²

ชั้นงาน	ยูนิตเซลล์พารามิเตอร์ (a)/Å	
	ก่อนยิงไอออน	ยิงด้วยไนโตรเจนไอออนที่โดส 5 x 10 ¹⁸ ions/cm ²
Sp1	8.0973(10)	8.0911
Sp2	8.1001(12)	8.0979
Sp3	8.1004(10)	8.1000
Sp4	8.0948(11)	8.0885
Sp5	8.0971(11)	8.0843
Sp6	8.0980(10)	8.0938

3.5.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของพลอยสปิเนลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว ภายใต้เงื่อนไขการยิงด้วยไอออนโดสต่าง ๆ

การทดลองนี้เลือกตัวอย่างชั้นงาน Sp1 มายิงไอออนไนโตรเจนที่โดสต่าง ๆ คือ 1 x 10¹⁷, 5 x 10¹⁷, 1 x 10¹⁸ และ 5 x 10¹⁸ ion/cm² ผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยวเพื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ยูนิตเซลล์ แสดงในตารางที่ 6 ซึ่งพบว่า การยิงไอออนทำให้ค่าคงที่ยูนิตเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานและโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ซึ่งการยิงไอออนไม่ส่งผลทำให้พลอยเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและการยิงไอออนนั้นไม่

ทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง (disorder) ดังที่พบในสปีเนลที่ผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูง ดังที่ Carbonin และคณะ พบว่าผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของเอกซเรย์ในผลึกเดี่ยวของสปีเนลธรรมชาติ ขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิให้ชิ้นงาน (*in situ heating*) จะทำให้ค่าคงที่ยูนิตเซลล์ (a) มีค่าสูงขึ้น แสดงถึงการเกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึง 950 °C อย่างไรก็ตาม ในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิได้มีการให้ความร้อนคงที่เป็นเวลานานก่อนการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 700 °C (ประมาณ 15 ชั่วโมง) และในช่วงการลดอุณหภูมิลงมาที่ 800 °C (ประมาณ 6 ชั่วโมง) ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่น่าจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากสปีเนลปกติที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบไปเป็นโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ (order-disorder transformation) ซึ่ง หาก มีการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างอะตอมหมายถึงอาจมีการสลับตำแหน่งของไอออนบวกในโครงสร้าง ทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกในโครงสร้าง (cation disorder) และจะส่งผลให้สมบัติอื่น ๆ เช่น โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย

ตารางที่ 6 ค่ายูนิตเซลล์พารามิเตอร์ (a) ของชิ้นงาน Sp1 ที่ผ่านการยิงไอออนที่โดสต่าง ๆ และอบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

Dose (ion/cm ²)	ยูนิตเซลล์พารามิเตอร์ (a)Å หลังยิงไอออน
พลอยธรรมชาติ	8.0973(11)
1 x 10 ¹⁷	8.0892(10)
5 x 10 ¹⁷	8.0898(10)
1 x 10 ¹⁸	8.0911(2)
5 x 10 ¹⁸	8.0899(16)

3.5.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของพลอยสปีเนลภายใต้เงื่อนไขการให้อุณหภูมิสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว

การทดลองส่วนนี้ ได้นำชิ้นงานพลอยสปีเนลที่ผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1,100 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว พบว่าการให้ความร้อนแก่พลอยสปีเนลดังที่ได้ทดลองนี้ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ยูนิตเซลล์น้อยมากอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 7 ซึ่งผลการทดลองนี้ไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ปรากฏในเทคนิครามานและโพโตลูมิเนสเซนส์ในงานวิจัยก่อนหน้าของ ดวงแข และคณะ (Bootkul *et al.*, 2016) ที่พบว่า การเพิ่มความร้อนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพลอยสปีเนล โดยเห็นได้จากความกว้างของพีการามานและโพโตลูมิเนสเซนส์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อให้ความร้อนแก่พลอยสปีเนล แต่ในการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยวของพลอยสปีเนลที่ให้ความร้อนนี้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งอาจเป็นเพราะวิธีการในการเตรียมชิ้นงานต่างกัน คือ งานวิจัยของ ดวงแข และคณะ ได้ให้ความร้อนแก่พลอยไปถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว (quench) ซึ่งเป็นการคงสภาพโครงสร้างที่อุณหภูมิสูงไว้ และเป็นโครงสร้างที่พบว่ามีค่าไม่เป็นระเบียบมากขึ้น แต่ในการทดลองนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่พลอยสปีเนลถึงอุณหภูมิที่กำหนดและค้างอุณหภูมิไว้ จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวในเตาเผา แล้วจึงนำชิ้นงานมาทดสอบหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงอย่างช้า ๆ อาจมีการเปลี่ยนแปลงความไม่เป็นระเบียบที่อุณหภูมิสูงกลับมาเป็นโครงสร้างที่มีระเบียบมากขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Carbonin และคณะ (Carbonin *et*

al., 2002) ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ยูนิตเซลล์ที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ชิ้นงานสปิเนล กลับมีค่าลดลงเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างช้า ๆ จนมีค่ากลับมาใกล้เคียงกับค่าคงที่ยูนิตเซลล์ที่อุณหภูมิห้องของพลอยสปิเนล นอกจากนั้นระยะเวลาที่ปล่อยให้ชิ้นงานอยู่ภายใต้อุณหภูมิสูง (soaking time) อาจไม่นานพอในการทดลองนี้ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอาจไม่เกิดขึ้นมากนัก เมื่อลดอุณหภูมิลงจึงไม่พบการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นการควบคุมอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิและการระยะเวลาการค้างอุณหภูมิในการปรับปรุงคุณภาพของพลอยสปิเนลจึงน่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสปิเนล

4. สรุป

4.1 กระบวนการปรับปรุงคุณภาพพลอยสปิเนลด้วยเทคนิคการยิงด้วยลำไอออนนั้น สามารถทำให้พลอยสปิเนลมีแนวโน้มที่จะมีสีเป็นไปในทิศทางของสีแดงมากขึ้น โดยสอดคล้องกับการสังเกตด้วยตาเปล่าและการทดสอบค่าสีในระบบ CIE ที่หลังจากยิงไอออนที่พบว่ามีลักษณะของสีแดงที่อึมทึวขึ้น

4.2 การตรวจสอบโครงสร้างพลอยสปิเนลด้วยสเปกตรัมของรามานและโฟโตลูมิเนสเซนส์นั้น สเปกตรัมที่วิเคราะห์ได้มีความใกล้เคียงกับสเปกตรัมของพลอยสปิเนลธรรมชาติและไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด

4.3 ค่ายูนิตเซลล์พารามิเตอร์ของพลอยสปิเนลที่ผ่านการยิงไอออนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยวไม่ต่างกับสปิเนลธรรมชาติอย่างมีนัยสำคัญหรือสปิเนลมีโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างเดิมหลังการยิงด้วยไอออนไนโตรเจน

4.4 การเผาด้วยอุณหภูมิ 600 ถึง 1,100 องศาเซลเซียส แล้วปล่อยให้พลอยเย็นตัวอย่าง

ช้า ๆ ในเตาเผา ไม่ทำให้ตรวจพบการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว ซึ่งอาจเนื่องมาจากโครงสร้างมีโอกาสที่จะเกิดการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้นในขณะที่เย็นตัวลงช้า ๆ

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สำนักงานวิจัยแห่งชาติที่ได้มอบทุนอุดหนุนการทำกิจกรรมส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัยประเภททุนบัณฑิตศึกษาจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปี 2560 สัญญาเลขที่ บท. วช. 17/2560 และทุนสนับสนุนการวิจัยจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ภายใต้ “ทุนวิจัยทั่วไป” สัญญาเลขที่ ทน ๕๓/๒๕๖๐ ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการวิจัย

6. References

- Bootkul, D., Tengchaisri, T., Tippawan, U. and Intarasiri, S., 2016, Analysis and modification of natural red spinel by ion beam techniques for jewelry applications, *Surf. Coat. Technol.* 306: 211-217.
- Bunnag, N. and Thanasuthipitak, P., 2003, Mogok spinel: Optical (UV- Vis- NIR) absorption spectroscopic study, *Chiang Mai J. Sci.* 3: 69-79.
- Carbonin, S., Martignago, F., Menegazzo, G. and Negro, A.D., 2002, X-ray single-crystal study of spinels: *In situ* heating, *Phys. Chem. Minerals* 29: 503-514.
- Grimes, R.W., Anderson, A.B. and Heuer, A.H., 1989, Predictions of cation distributions in AB_2O_4 spinels from normalized ion energies, *J. Am. Ceram. Soc.* 111: 1-7.

- Intarasiri, S., Bootkul, D., Yu, L.D., Kamwanna, T., Singkarat, S. and Vilaithong, T., 2009, Gemological modification of local natural gemstones by ion beams, *Surf. Coat. Technol.* 203: 2788-2792.
- Intarasiri, S., Wijaikhum, A., Bootkul, D., Suwannakachorn, D., Tippawan, D., Yu, L.D. and Singkarat, S., 2014, Development of vertical compact ion implanter for gemstones applications, *Appl. Surf. Sci.* 310: 94-99.
- Skvortsova, V., Mironova-Ulmane, N. and Riekstina, D., 2011, Structure and phase changes in natural and synthetic magnesium aluminium spinel, pp. 100-106, *Environment Technology Resources Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference.*
- Tuyen, V.P., Hofmeister, W., Quang, V.X., Liem, N.Q. and Dao, N.Q., 2001, Spectroscopic examination and characterization of order/disorder transition effect of natural spinels from Luc Yen Vietnam, pp. 182-190, *Proceedings of the International Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: Gems and Minerals of Vietnam.*
- Widmer, R., Malsy, A.K. and Armbruster, T., 2014, Effects of heat treatment on red gemstone spinel: Single-crystal X-ray, Raman, and photoluminescence study, *Phys. Chem. Minerals* 42: 251-260.