

Dissertation Title	Spectroscopic Studies of Bismuth Borate Glass Doped with Dy ₂ O ₃
Dissertation Credits	48
Candidate	Mr. Smit Insiripong
Dissertation Advisors	Prof. Dr. Pichet Limsuwan Asst. Prof. Dr. Jakrapong Kaewkhao
Program	Doctor of Philosophy
Field of Study	Physics
Department	Physics
Faculty	Science
B.E.	2555

Abstract

This research, bismuth borate glasses doped with dysprosium (Dy) were prepared using the glass composition formula $30\text{Bi}_2\text{O}_3 : (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 : x\text{Dy}_2\text{O}_3$, where x is 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 mol%. Glass samples were prepared by melt-quenching technique at temperature of 1,100 °C for 3 h. Glass samples were annealed at the temperature of 500 °C for 3 h to reduce thermal stress. The physical and optical properties were studied. X-ray diffraction pattern was used to confirm amorphous nature of glass samples. The results showed that the density did not depend on the Dy₂O₃ concentration. The molar volume increased with increasing Dy₂O₃ concentration due to the effect of non-bridging oxygen (NBOs) in the glass networks. The optical spectra revealed six absorption peaks corresponding to the transition from the ground state $^6\text{H}_{15/2}$ to energy level $^6\text{F}_{3/2}$ (762 nm), $^6\text{F}_{5/2}$ (805 nm), $^6\text{F}_{7/2}$ (905 nm), ($^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$) (1,100 nm), ($^6\text{F}_{11/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$) (1,280 nm) and $^6\text{H}_{11/2}$ (1,695 nm). The emission spectra (excited with 451 nm) revealed three emission peaks, which are assigned to $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (484 nm), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (574 nm) and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (661 nm) transitions, respectively. The X-ray luminescence spectra showed four emission peaks at 480 nm, 575 nm, 660 nm and 750 nm due to the transition from $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2} + ^6\text{F}_{11/2}$, respectively. The luminescence intensity of 575 nm peak slightly increased with increasing the Dy₂O₃ concentration and the strongest intensity peak was obtained at 575 nm. Proton luminescence spectra of glass showed emission peak at 575 nm which in good agreement with photoluminescence and X-ray luminescence spectra.

Keywords : Bismuth Borate Glass / Dy₂O₃ / Optical Properties / Physical Properties

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาทางสเปกโทรสโกปีของแก้วบิสมัทบอเรตที่เติม Dy_2O_3

หน่วยกิต 48

ผู้เขียน นายสมิต อินทร์ศิริพงษ์

อาจารย์ที่ปรึกษา ศ .ดร. พิเชษฐ ลิ่มสุวรรณ

ผศ. ดร. จักรพงษ์ แก้วขาว

หลักสูตร ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา ฟิสิกส์

ภาควิชา ฟิสิกส์

คณะ วิทยาศาสตร์

พ.ศ. 2555

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมแก้วบิสมัทบอเรตที่เติม ด้วยดิสโปรเซียม (Dy) ในสูตรแก้ว $30\text{Bi}_2\text{O}_3:(70-x)\text{B}_2\text{O}_3: x\text{Dy}_2\text{O}_3$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ และ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) แก้วตัวอย่างถูกเตรียมโดยเทคนิคการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ $1,100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อบอ่อนแก้วที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อลดความเครียดเชิงความร้อน ผลที่ได้พบว่าจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยืนยันถึงความเป็นวัสดุอสัณฐานของแก้วตัวอย่าง ความหนาแน่นของแก้วไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ค่าปริมาตรเชิงโมลขึ้น กับความเข้มข้นของ Dy_2O_3 อันเนื่องมาจากผลของออกซิเจนที่ไม่ได้เป็นสะพานเชื่อมต่อประจุในโครงสร้างแก้ว ผลสเปกตรัมการดูดกลืนแสงพบว่ามีการเกิดขึ้น 6 ตำแหน่ง เนื่องจากการดูดกลืนจากสถานะพื้น $^6\text{H}_{15/2}$ ไปยังสถานะ $^6\text{F}_{3/2}$ (762 nm), $^6\text{F}_{5/2}$ (805 nm), $^6\text{F}_{7/2}$ (905 nm), ($^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$) (1,100 nm), ($^6\text{F}_{11/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$) (1,280 nm) และ $^6\text{H}_{11/2}$ (1,695 nm) การศึกษาปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์พบว่าเกิดการเปล่งแสง (กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 451 nm) 3 ตำแหน่ง ซึ่งเกิดจากการลดสถานะใน $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (484 nm), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (574 nm) และ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (661 nm) ตามลำดับ และพบฟลักความเข้มสูงสุดที่ความยาวคลื่น 574 nm การศึกษาการลูมิเนสเซนซ์ เมื่อกระตุ้นด้วยรังสีเอ็กซ์พบว่าเกิดฟลักขึ้น 4 ตำแหน่งที่ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (480 nm), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (575 nm), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (660 nm) และ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2} + ^6\text{F}_{11/2}$ (750 nm) ตามลำดับ โดยความเข้มของการเปล่งแสงที่ฟลักตำแหน่ง 575 nm มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่ม ความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ในทุกแก้วตัวอย่าง และพบฟลักความเข้มสูงสุดที่ 575 nm ผลโปรตอนลูมิเนสเซนซ์พบฟลักการเปล่งแสงที่ตำแหน่ง 575 nm สอดคล้องกับผลโฟโตลูมิเนสเซนซ์และผลลูมิเนสเซนซ์เมื่อกระตุ้นด้วยรังสีเอ็กซ์

คำสำคัญ : แก้วบิสมัทบอเรต / ดิสโปรเซียม / สมบัติเชิงกายภาพ / สมบัติเชิงแสง

ACKNOWLEDGEMENTS

This dissertation is one part of the Ph.D. (Physics) program researching “Spectroscopic studies of bismuth borate glass doped with Dy_2O_3 ”. I would like to special thank Prof. Dr. Pichet Limsuwan and Asst. Prof. Dr. Jakrapong Kaewkhao for their kind advice and helpful suggestions. This dissertation could not be successfully completed without the kind support of the advisor’s teams. I would like to thank the staff at the Center of Excellence in Glass Technology and Materials Science (CEGM), Nakhon Pathom Rajabhat University, and the Radiation Science Research Institute, Kyungpook National University (KNU), Daegu 702-701, Korea, for all their assistance, including research data and facilities, in the writing of this paper. Also, much thank Prof. Dr. Hong Joo Kim, Department of Physics, Kyungpook National University, for gamma ray luminescence measurement, thank to chairman of dissertation committee, Asst. Prof. Dr. Kheamrutai Thamaphat, and member of dissertation committee, Dr. Kittisakchai Naemchanthara, and Dr. Parnuwat Chimalawong of the committee reviewing this dissertation. I would also like to thank my family for their love, support and understanding. As this dissertation has potential practical applications, I would like to show my appreciation and generosity to other physics researchers or writers whose names were inadvertently not mentioned in cited works or referred to. I will never forget this opportunity to add to academic knowledge and learning.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	i
THAI ABSTRACT	ii
ACKNOWLEDGEMENT	iii
CONTENTS	iv
LIST OF TABLES	vi
LIST OF FIGURES	vii
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	viii
 CHAPTER	
 1. INTRODUCTION	 1
1.1 Background	1
1.2 Motivation	2
1.3 Objectives	3
1.4 Literature Reviews	3
 2. THEORY	 11
2.1 Definitions of Glass	11
2.2 The Enthalpy-Temperature Diagram	12
2.3 Structural Model and Borate Glasses	15
2.4 Density and Molar Volume	18
2.5 Measurement of Density	19
2.6 Optical Properties	19
2.7 Absorption Processes in Solids	22
2.8 Transitions across the Band Gap	23
2.9 Evaluation of Absorption Coefficient	24
2.10 Absorption in the UV	25
2.11 Oxygen Ion Activity ; Basicity	28
2.12 Luminescence	29
2.13 Mechanism of Luminescence	30
2.14 The Phenomenon of Scintillation	31
2.15 Rare-Earth Ions in Glasses	34
 3. MATERIALS AND METHODS	 36
3.1 Materials Preparation	36
3.2 Experimental Methodology	37
3.2.1 X-ray Diffractometer (XRD)	39
3.2.2 Density Measurement	40
3.2.3 UV-VIS-NIR Spectrophotometer	41
3.2.4 Photoluminescence	42
3.2.5 X-ray Luminescence	43
3.2.6 Proton Luminescence	45
3.3 Material Characterization	46

CONTENTS (Cont' d)

CHAPTER	PAGE
4. RESULTS AND DISCUSSION	47
4.1 General Characteristic of Glass Samples	47
4.2 Amorphous Nature of Glass Samples	48
4.3 Density and Molar Volume	49
4.4 UV-VIS-NIR Absorption Spectra	51
4.5 Photoluminescence	52
4.6 X-ray Luminescence	55
4.7 Proton Luminescence	56
5. CONCLUSION	58
5.1 General Characteristic of Glass Samples	58
5.2 Density and Molar Volume	58
5.3 UV-VIS-NIR Absorption Study	58
5.4 Luminescence Properties	58
REFERENCES	60
CURRICULUM VITAE	64

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Summary table of literature reviews	8
2.1	Optical basicities according to Dimitrov and Sakka calculated from refractive index and energy gap	28
2.2	Electronic polarizabilities of oxide ion calculated from refractive index and energy gap, average, and binding energy of simple oxides	29
2.3	The sequence of processes leading to scintillation in a medium	32
2.4	Luminescence wavelength and transition level of tri-valence of rare-earth ions (dysprosium, Dy^{3+}) doped in bismuth borate glasses	35
3.1	Fractional doping of Dy_2O_3 in bismuth borate glasses	37
3.2	Some specification of spectrofluorophotometer	43
4.1	Density, molecular weight, and molar volume of $30\text{Bi}_2\text{O}_3 : (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 : x\text{Dy}_2\text{O}_3$ glasses	49

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Effect of temperature on the enthalpy-temperature of a glass forming melt	13
2.2 A two-dimensional representation of A_2O_3 : (a) crystal and (b) glass	15
2.3 Boroxol ring structures in vitreous boric oxide and borate glasses	16
2.4 Structural grouping in borate glasses: (a) boroxol ring, (b) tetraborate, and (c) diborate	17
2.5 Structural model of borate glass as a function of the modifier content (concentrations of intermediate range units in borate glass).	17
2.6 Characteristic types of optical transitions shown both for the flat-band model and for the E vs k plot	23
2.7 Optical absorption edges of $20BaO-(80-x)B_2O_3-xBi_2O_3$ for Ba1 is $x=10$, Ba3 is $x=30$, Ba5 is $x=50$	26
2.8 Optical absorption edges of $5BaO-15Na_2O-80B_2O_3$ at room temperature, showing Urbach behavior	27
3.1 Flow chart of the glass sample prepared process	38
3.2 X-ray diffractometer	39
3.3 Dense meter	40
3.4 UV-VIS-NIR spectrophotometer	41
3.5 Spectrofluorophotometer	42
3.6 Experimental setup of x-ray luminescence measurement	44
3.7 Diagram of x-ray luminescence measurement	44
3.8 Photograph of an exit window in the proton beam line with a sample glass sample attached to the sample holder	45
3.9 Diagram of proton luminescence measurement	46
3.10 Diagram of glass samples characterizations	46
4.1 Illustration of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	47
4.2 Diffraction pattern of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	48
4.3 Density of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	49
4.4 Molar volume of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	50
4.5 Optical absorption spectra of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	51
4.6 The excitation spectra of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	52
4.7 The emission spectra of $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	53
4.8 Energy level and luminescence transitions of Dy^{3+} in $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	54
4.9 The x-ray luminescence spectra $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	55
4.10 Expansion of Figure 4.9, the x-ray luminescence spectra $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	55
4.11 X-ray luminescence process of Dy^{3+} in $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	56
4.12 The proton luminescence spectrum $30Bi_2O_3 : (70-x)B_2O_3 : xDy_2O_3$ glasses	57

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

A	Absorbance
$A(n0)$,	Refractive index-based Interaction Parameter
B	Band Tailing Parameter
BO	Bridging Oxygen Atom
C	Electromagnetic Wave Velocity in Vacuum
D	Optical Density
E_F	Fermi Energy
E_g	Energy Gap
E_{opt}	Optical Band Gap
E_g^{dir}	Direct Optical Band Gap
E_g^{ind}	Indirect Optical Band Gap
ΔE	Width of Tail
E_u	Urbach's Energy
E_o	Mobility Gap
eV	Electron Volt
F	Field Strength
h	Planck's Constant
I_0	Intensities of Incident Radiation
I	Intensities of Transmitted Radiation
IR	Infrared
K	Kelvin
k_B	Boltzmann's Constant
Nd	Refractive Index
$M(n0)$,	Refractive index-based Metallization Criterion
MT	Molecular Weight
NBOs	Non-Bridging Oxygen
NL	Loschmidt Number
R	Refractance
RE	Rare-earth
R_m	Molar Refractivity
R_p	Ionic radius
R_i	Inter Nuclear Distance
R_p	Polaron Radius
T	Temperature
T_g	Glass Transition Temperature
T_m	Melting Temperature
UV	Ultraviolet
VIS	Visible
V_M	Molar Volume
V_p	Ion Packing Ratio
w_i	Weight Fraction
w_a	Weight of the Specimen in Air
w_b	Weight of the Specimen in Water

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS (cont'd)

X	Thickness of Sample
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
A	Absorption Coefficient
α_T	Thermal Expansion Coefficient
α_o^{2-}	Electronic Oxide Polarizability
$\alpha_{oxide(-II)}$	Polarizability of the Oxide (-II) Species
$\alpha_{O2-(n_0)}$	Refractive index-based Oxide Ion Polarizability
ε_{ion}	Extinction Coefficients of the Ions
P	Density
V	Electromagnetic Wave Frequency
ν_d	Abbe Number
χ^{av}	Average Electronegativity
$\chi^{(3)}$	Third-Order Non-Linear Susceptibility
λ	Wavelength
λ_c	Cut-off Wavelength
A	Optical Basicity
A_{cal}	Calculated Basicity
$A(n_0)$	Refractive Index-Based Optical Basicity
A_{th}	Theoretical Optical Basicity