

Gd³⁺为敏化剂的掺 Tb³⁺硅酸盐闪烁玻璃

王胜, 钱奇, 张勤远, 杨中民, 姜中宏

(特种功能材料教育部重点实验室, 华南理工大学 光通信材料研究所, 广州 510640)

摘要: 实验制备了以 Tb³⁺ 为激活剂、Gd³⁺ 为敏化剂的硅酸盐闪烁玻璃, 研究了 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃ 含量对玻璃密度和玻璃折射率, 以及对玻璃在紫外光激发和 X 射线激发条件下的光学光谱特性的影响. 通过研究 Tb³⁺/Gd³⁺ 共掺闪烁玻璃的激发与发光特性、荧光寿命, 结合稀土离子能级结构, 分析了 Gd³⁺→Tb³⁺ 离子之间的能量转移与传递机制. 结果表明: 在紫外激发条件下, 大量引入 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃ 可提高 Gd³⁺→Tb³⁺ 离子之间的能量传递效率, 有利于 Tb³⁺ 离子的绿色发光; 但是在 X 射线激发条件下大量引入 Tb³⁺ 离子, 由于缺陷数增加而弱化 Tb³⁺ 离子荧光.

关键词: Tb³⁺ 离子; Gd³⁺ 离子; 闪烁玻璃; 能量传递

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

Gd³⁺-sensitized Tb³⁺-doped Scintillating Silicate Glasses

WANG Sheng, QIAN Qi, ZHANG Qin-Yuan, YANG Zhong-Min, JIANG Zhong-Hong

(MOE Key Laboratory of Specially Functional Materials, Institute of Optical Communication Materials, South of China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Gd³⁺-sensitized Tb³⁺-doped scintillating silicate glasses with Gd₂O₃ and Tb₂O₃ concentrations up to 45wt% were prepared. Effects of different Gd₂O₃ and Tb₂O₃ concentrations on the density, refractive index and luminescence properties under UV and X-ray excitations were investigated and the energy transfer mechanisms between Gd³⁺ and Tb³⁺ analyzed and discussed. The results show that, with the increasing concentrations of Tb³⁺ and Gd³⁺, a monotonic increase in the energy transfer efficiencies from Gd³⁺: ⁶P_{7/2} to Tb³⁺: ⁵H₇ is observed followed by enhanced emissions centered at 620, 583, 541 and 496nm under 273nm UV excitation. However, with X-ray excitation, the incorporation of a large amount of Tb³⁺ weakens the luminescence emission due to the increase of point defects in glass.

Key words: terbium ions; gadolinium ions; scintillating glasses; energy transfer

闪烁体是一种将高能光子或粒子的能量转换成紫外/可见光子的发光型能量转换体, 可广泛应用于高能粒子探测、医学和工业 X 射线图像显示领域^[1-2]. 自 1948 年最早使用单晶无机闪烁体 NaI: Ti 以来, 对闪烁体的研究已有半个多世纪的历史. 与晶相闪烁体相比, 由于闪烁玻璃的组成调整范围大、掺杂离子浓度高且分布均匀、制备成本低、易于制成大的尺度和多种复杂的形状等优点, 是替代闪烁晶体的一种理想材料, 已成为世界各国致力研发的热点之一^[3-5].

目前研究最多的一种闪烁玻璃是以 Tb³⁺ 为发光中心的硅酸盐闪烁玻璃^[6-11]. 硅酸盐玻璃的紫外/可

见光透过率高、色散低、玻璃形成范围大、热稳定性好以及机械强度高, 是一种优良的闪烁玻璃基质材料. 然而, 掺 Tb³⁺ 闪烁玻璃由于重稀土离子含量低、玻璃密度小, 降低了 X 射线吸收截面, 应用于 X 射线图像显示时信噪比降低^[12]. 在硅酸盐闪烁玻璃引入大量的重稀土成分 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃, 可大幅度提高玻璃的密度; 另外, 由于紫外光能直接激发 Gd³⁺ 离子的 ⁶P₁、⁶I₁ 和 ⁶D₁ 能级, 这些能级的荧光寿命较长, 以及 Gd³⁺ 离子存在与 Tb³⁺ 相匹配的能级, 增加 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃ 含量也有利于 Gd³⁺→Tb³⁺ 离子间的能量传递效率.

本工作制备了重掺杂 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃ 的硅酸盐

闪烁玻璃,研究了 Tb_2O_3 和 Gd_2O_3 含量对玻璃密度、折射率和荧光性质的影响,并对 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 离子间的能量传递机制进行了讨论,为进一步改善和优化硅酸盐闪烁玻璃的性质提供科学依据.

1 实验

1.1 玻璃制备

实验研究的硅酸盐玻璃质量组成为: $(58-y)\text{SiO}_2-15\text{BaO}-2\text{K}_2\text{O}-2\text{Na}_2\text{O}-2\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{Gd}_2\text{O}_3-y\text{Tb}_2\text{O}_3$ ($y = 4, 13, 15, 18, 24$, 分别命名为 ST1、ST2、ST3、ST4、ST5) 和 $(74-x)\text{SiO}_2-15\text{BaO}-2\text{K}_2\text{O}-2\text{Na}_2\text{O}-2\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Gd}_2\text{O}_3-4\text{Tb}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 4, 12, 24, 42$, 分别命名为 SG0、SG1、SG2、SG3、SG4). 玻璃制备所用原料为分析纯 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 、 Gd_2O_3 和 Tb_4O_7 . 按配方称取混合料 50g, 在陶瓷研钵中充分研磨混合后, 放入铂坩埚并置于 1600°C 硅钼棒电炉中熔化 30min, 将熔融均质玻璃液浇铸在钢模上成型, 再移入退火炉中于 500°C 退火. 成型后的玻璃经切割、研磨后, 加工成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 双面抛光试样用于测试.

1.2 玻璃性质测试

玻璃样品的紫外激发光谱和荧光谱采用法国 Jobin Yvon 公司的 TRIAX320 型荧光光谱仪测量, 用氙灯为泵浦源, 以 InGaAs 探测器探测荧光. Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 能级跃迁荧光 (541nm) 衰减时间的测量是由示波器记录荧光衰减波形曲线, 再将此曲线进行拟合得到. X 射线激发的发射光谱的测量是以医用 X 光管 (钨靶) 为激发源, 用上海光学仪器厂生产的 44W 平面光栅单色仪和 LM142164 自动平衡记录仪组建的设备测量, X 光管的工作电压为 70kV, 管电流为 4mA, 记录仪的走纸速度为 6cm/min, 玻璃的折射率用 Metricon MODEL 2010/M 型棱镜耦合仪测定了 633nm 处的折射率值. 采用排水失重法测定玻璃的密度. 所有测试均在室温下完成.

2 结果与讨论

2.1 Gd_2O_3 和 Tb_2O_3 对玻璃密度和折射率的影响

表 1 列出了实验玻璃的密度和折射率值. 由表 1

可看出, 随着玻璃中 Gd_2O_3 和 Tb_2O_3 含量的增加, 玻璃的密度和折射率均逐渐增大. 在实验组成范围内, 提高 Gd_2O_3 和 Tb_2O_3 的含量, 玻璃密度增加了 40%, 达到 $4.46\text{g}/\text{cm}^3$. 闪烁玻璃密度的提高, 对增加 X 射线的吸收截面, 提高图像的信噪比具有显著的作用^[12].

2.2 Gd_2O_3 和 Tb_2O_3 对玻璃光学性能的影响

图 1 给出了 ST1 和 SG0 玻璃在氙灯泵浦下监测 541nm 荧光的激发光谱, 图中峰值处标出了各峰值对应的能级跃迁. 在激发谱 200 ~ 300nm 波段, 281 和 245nm 处出现激发峰是由于 Tb^{3+} 离子 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 跃迁产生; 而在 300 ~ 400nm 波段, 317、336、352、358 和 377nm 处的激发峰属于 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁, 分别对应 Tb^{3+} 离子的 $^7\text{F}_6$ 能级到 $^5\text{H}_7$ (或 $^5\text{D}_{0,1}$)、 $^5\text{G}_2$ (或 $^5\text{L}_6$)、 $^5\text{L}_9$ (或 $^5\text{G}_4$)、 $^5\text{L}_{10}$ 和 $^5\text{G}_6$ (或 $^5\text{D}_3$) 能级的跃迁^[10], 其中最大的激发强度位于 377nm 处. 观察发现两种玻璃激发峰位置基本一致, 仅在 273 和 311nm 处, $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 共掺玻璃比 Tb^{3+} 单掺玻璃多两个峰值, 这是由于 Gd^{3+} 离子 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_7$ 和 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ 能级跃迁产生的激发带.

图 2 给出了 273nm 紫外光泵浦下, $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$ 共掺杂的 ST1、ST2、ST3、ST4 和 ST5 玻璃在 300 ~ 650nm 的荧光光谱. 为清楚地观察, 308 ~ 450nm 范围的荧光谱放大在插图中. 图中峰值处标出了各峰值对应的能级跃迁, 350 ~ 650nm 的荧光带对应于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 能级跃迁, 在 312nm 处弱的荧光峰则来自于 Gd^{3+} 离子的 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 能级跃迁. ST1、ST2、ST3、ST4 和 ST5 玻璃在 308 ~ 450nm 的荧光谱放大在图 2 的插图中. 由图 2 可以看到, 随玻璃中 Tb_2O_3 含量的增加, Tb^{3+} 离子在 620、583、541 和 496nm 的 4 个荧光峰强度单调增强, 而 Gd^{3+} 离子在 312nm 处的发光逐渐减弱, 并且当 Tb^{3+} 离子含量增加到 24wt% 时, 312nm 荧光消失. 由于 273nm 紫外泵浦光仅能泵浦 Gd^{3+} 离子, 使其从 $^8\text{S}_{7/2}$ 能级激发到 $^6\text{I}_7$ 能级, 而不能直接激发 Tb^{3+} 离子, 因此在同样的泵浦条件下, Tb^{3+} 离子和 Gd^{3+} 离子荧光强度对玻璃中 Tb^{3+} 离子的浓度依赖表明存在一个从 Gd^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递过程, 并且此能量传递效率随 Tb^{3+} 离子浓度的增大而增大.

表 1 玻璃样品的密度和折射率
Table 1 The densities and refractive index of glasses

| Samples | ST1 | ST2 | ST3 | ST4 | ST5 | SG0 | SG1 | SG2 | SG3 | SG4 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density/(g · cm ⁻³) | 3.57 | 3.63 | 3.69 | 3.76 | 4.06 | 3.17 | 3.41 | 3.55 | 3.65 | 4.46 |
| Refractive index/n _d | 1.603 | 1.608 | 1.607 | 1.616 | 1.639 | 1.566 | 1.592 | 1.597 | 1.603 | 1.660 |

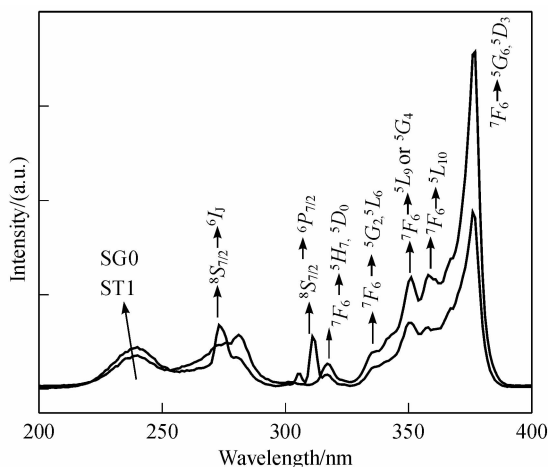
图 1 ST1 和 SG0 玻璃的激发光谱($\lambda_{em} = 541\text{nm}$)

Fig. 1 Excitation spectra of SG0 and ST1 glasses ($\lambda_{\text{em}} = 541\text{nm}$)

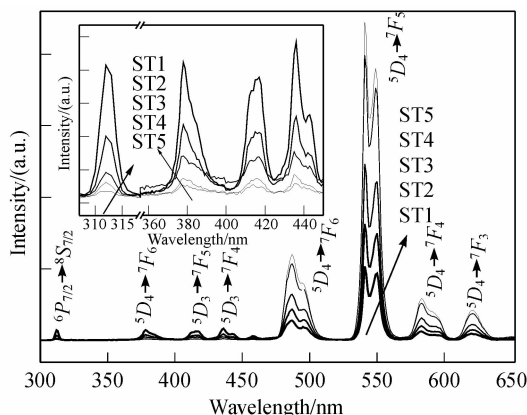


图2 ST1、ST2、ST3、ST4 和 ST5 玻璃的荧光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 273\text{nm}$)

Fig. 2 The fluorescence spectra of ST1, ST2, ST3, ST4 and ST5 glasses ($\lambda_{ex} = 273\text{nm}$)

The inset displays the part of the enlarged fluorescence spectra ranging from 308nm to 450nm

图 3 展示了 Tb^{3+} 和 Gd^{3+} 离子的能级结构和 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 离子间能量转移示意图^[8]. 因为 Gd^{3+} 离子的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ 能量间距大致等同于 Tb^{3+} 离子的 $^5H_7 \rightarrow ^7F_1$ 能量间距 (约为 32000cm^{-1}), $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 离子间的能量传递可通过无辐射共振能量传递过程实现. 在 273nm 光泵浦下, Gd^{3+} 离子由基态 $^8S_{7/2}$ 能级激发到 6I_1 能级, 然后快速无辐射弛豫 (NR) 到 $^6P_{7/2}$ 能级, 随后 Gd^{3+} 离子可通过两个途径返回到基态: 第一个途径是通过发射 312nm 光子或多声子弛豫到基态; 另一个途径则是通过共振能量传递将能量传递给 Tb^{3+} 离子, 同时激发 Tb^{3+} 离子到 5H_7 能级. 这表明 Gd^{3+} 离子 $^6P_{7/2}$ 能级去布居存在一个能量竞争过程, 即 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量迁移过程与 Gd^{3+} 离子的 $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ 跃迁发射 312nm 光子过程相竞争. 此推测可由玻璃的激发光谱予以证实. 图 4 给出了

$\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂玻璃检测 312nm 荧光的激发光谱. 从图中看到, 随玻璃中 Tb_2O_3 含量增加, Gd^{3+} 离子 273nm 激发峰强度降低, Tb_2O_3 含量增加到 15wt% 时, 此激发峰消失. 这表明 Tb_2O_3 含量大于 15wt% 时, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量迁移过程比 Gd^{3+} 离子 312nm 光子发射过程具有更高的几率.

由于 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量迁移, 使 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (583nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (541nm) 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (496nm) 绿色荧光峰强度随 Tb_2O_3 含量的增加而增强. 然而 Tb^{3+} 离子 $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (378nm)、 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ (416nm)、 $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (436nm) 跃迁发射展示了相反的现象, 随 Tb_2O_3 含量的增加这三个荧光峰强度减弱, 如图 2 中插图所示. 这是因为在高浓度 Tb_2O_3 含量玻璃中, Tb^{3+} 离子间的共振能量迁移变得显著^[13]. 由于 Tb^{3+} 离子 5D_3 与 5D_4 能级能量差值近似等于 7F_6 与 7F_6 能级间的能量差, 邻近的

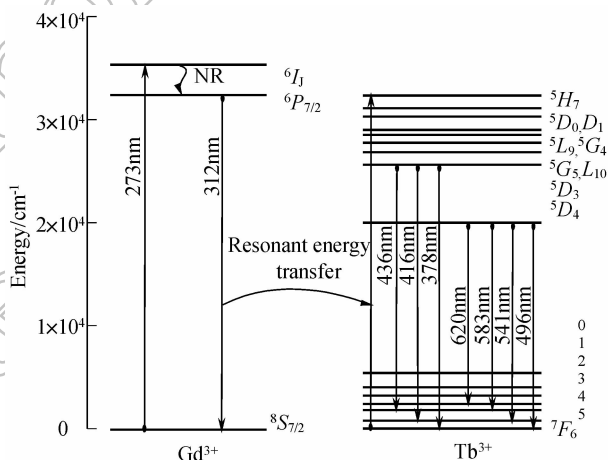


图3 Tb^{3+} 和 Gd^{3+} 离子的能级结构

Fig. 3 Schematic energy-level diagram of selected states of Tb^{3+} and Gd^{3+} ions

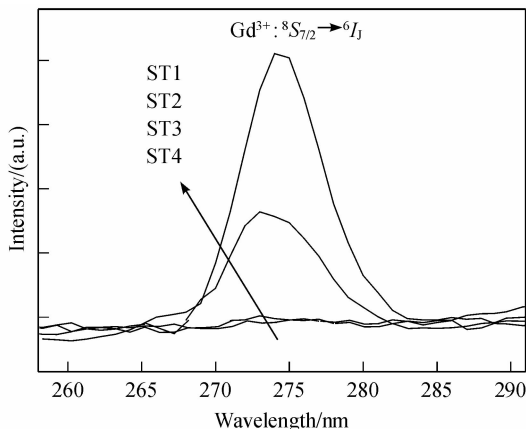
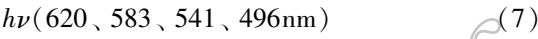
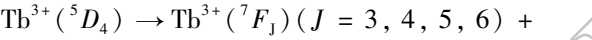
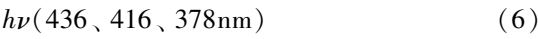
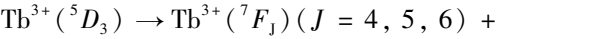
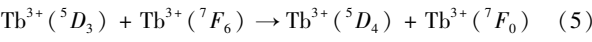
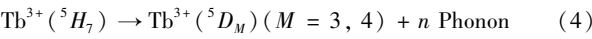
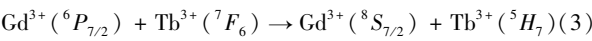
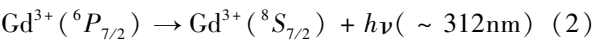
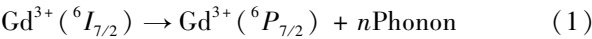
图4 $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂玻璃荧光的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 312\text{nm}$)

Fig. 4 Excitation spectra of $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped glasses ($\lambda_{\text{em}} = 312\text{nm}$)

Tb³⁺ 离子相互作用,使处于⁵D₃ 激发态上的 Tb³⁺ 离子跃迁到⁵D₄ 能级,而另一个处于基态的 Tb³⁺ 离子(⁷F₀)被激发到⁷F₆ 能级. 由于闪烁玻璃应用于高能粒子探测和 X 射线图像显示是利用可见光发射(掺铽玻璃为绿色光),玻璃中高浓度的 Tb₂O₃ 含量导致的浓度猝灭,仅降低了紫外光发射强度,但增加了 Tb³⁺ 离子⁵D₄ 能级的布局,有利于 Tb³⁺ 离子的绿色荧光发射.

根据上述的实验和分析结果可知, Gd³⁺ → Tb³⁺ 离子间能量传递包括以下几个过程:



其中能量迁移过程(3) 是一个复合过程,包括两个初级迁移步骤^[14]: Gd³⁺ 离子间能量传递直到一个邻近 Tb³⁺ 离子的 Gd³⁺ 离子处于激发态⁶P_{7/2}; 这个处于激发态⁶P_{7/2} 的 Gd³⁺ 离子将能量传递给附近的 Tb³⁺ 离子并激发它到⁵H₇ 能级^[7]. 因为图 2 中已展示了 Tb³⁺ 离子荧光强度随 Tb₂O₃ 含量的增加而增强,表明关键的能量传递是激发态的 Gd³⁺ 离子将能量传递给相邻 Tb³⁺ 的 Gd³⁺ 离子,即第一步初级过程是控制步骤. 因此第二步初级过程是比第一步更快速的传递过程. 据此可推测,如果增加玻璃中 Gd₂O₃ 的含量可加快能量迁移过程(3) 的速率. 图 5 给出了 SG0、SG1、SG2、SG3 和 SG4 玻璃在 273nm 紫外光泵浦下的荧光光谱. 从图中看到,随 Gd₂O₃ 含量的增加, Tb³⁺ 离子的绿色荧光增强,而 Gd³⁺ 离子 312nm 荧光减弱,当 Gd³⁺ 离子含量达到 24wt% 时, 312nm 荧光完全消失. 因此证实了上述推测.

图 6 为 ST1、ST2、ST3、ST4 和 ST5 玻璃在 X 射线激发下的荧光光谱. 观察图 6 可发现随着 Tb³⁺ 离子含量的增加, Tb³⁺ 离子⁵D₄ → ⁷F_J 能级跃迁发光逐渐减弱,与图 2 在紫外激发条件下,随着 Tb³⁺ 离子含量的增加, Tb³⁺ 离子⁵D₄ → ⁷F_J 能级跃迁发光逐渐增强呈现相反的趋势. 不同激发条件由于不同的能量传递机制呈现差异的荧光规律. 在紫外光激发下,能量直接被敏化离子 Gd³⁺ 吸收,然后敏化离子通过能量传递将能量有效传递给发光中心 Tb³⁺ 离子;而在

X 射线激发下闪烁玻璃发光可以分为三个过程^[15]: (1) 玻璃基质吸收能量将产生大量的电子-空穴对; (2) 电子-空穴对将能量传递给发光中心; (3) 发光中心 Tb³⁺ 离子发光. 在 X 射线激发下这三个过程都会严重地影响闪烁玻璃的发光效率,与晶相闪烁体相比,造成玻璃闪烁体发光效率低的原因主要是过程(2). 因在玻璃基质中存在大量陷阱缺陷,电子-空穴对将被这些陷阱缺陷所捕获,被捕获的电子-空穴对通过无辐射再复合过程将能量损失掉,从而降低发光中心的发光效率. 在玻璃基质中的点缺陷就是这些陷阱缺陷,而点缺陷存在的主要原因是由于玻璃中非桥氧的大量存在而引起. 当硅酸盐玻璃中大量引入 Tb³⁺ 离子时, Tb₂O₃ 作为网络外体被引入,从而引起了非桥氧数的增加,增加了点缺陷数量,最终影响发光中心的发光.

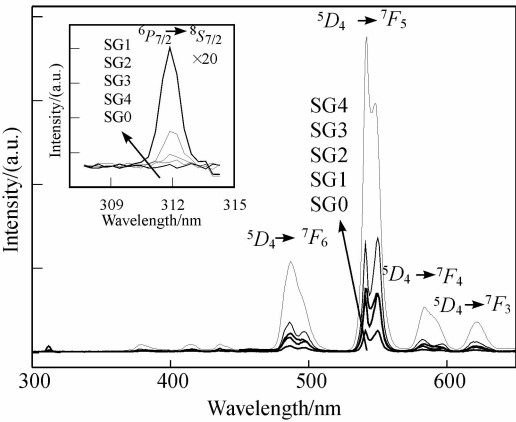


图 5 SG0、SG1、SG2、SG3 和 SG4 玻璃荧光光谱(λ_{em} = 273nm)
Fig. 5 Emission spectra for SG0, SG1, SG2, SG3 and SG4 samples (λ_{em} = 273nm)
The inset is spectra ranging from 305nm to 315nm zoomed in 20 times

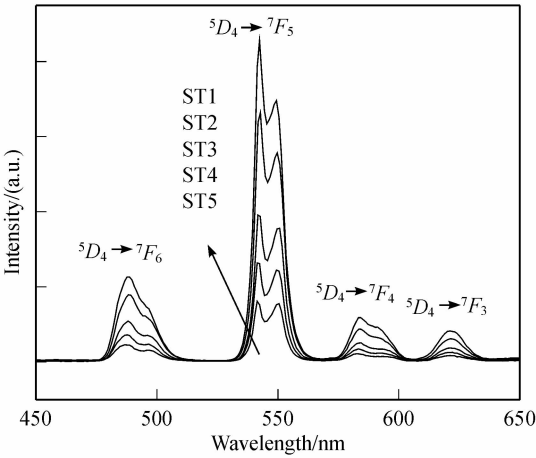


图 6 ST1、ST2、ST3、ST4 和 ST5 玻璃在 X 射线激发下的荧光光谱
Fig. 6 Emission spectra of ST1, ST2, ST3, ST4 and ST5 samples under X-ray excitation

表 2 玻璃样品中 Tb³⁺ 离子 541nm 处荧光衰减时间
Table 2 Decay time of glasses obtained by monitoring the 541nm emission

| Samples | ST1 | ST2 | ST3 | ST4 | ST5 | SG0 | SG1 | SG2 | SG3 | SG4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Lifetime/ms | 3. 26 | 2. 90 | 2. 68 | 2. 57 | 2. 27 | 4. 05 | 3. 72 | 3. 65 | 3. 09 | 2. 34 |

实验测量了玻璃样品荧光最强处 541nm Tb³⁺ 离子荧光强度随时间的变化, 衰减曲线符合单指数衰减规律, 拟合的衰减时间列于表 2 中. 观察发现随着 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃ 含量增加, Tb³⁺ 离子 541nm 处的衰减时间逐渐降低, 但是降低的幅度不大, 荧光寿命值还在毫秒级别. 较长的衰减时间限制了此玻璃在高能物理领域的应用, 但在工业 X 射线成像领域中有广泛的应用前景^[16].

3 结论

通过在硅酸盐闪烁玻璃中大量引入重稀土成分 Tb₂O₃ 和 Gd₂O₃, 大幅度改善了闪烁玻璃的物理性质和光学性质. 增加 Gd₂O₃ 和 Tb₂O₃ 的含量, 玻璃密度提高了 40%, 达到 4.46 g/cm³; 在紫外光激发下, 由于 Gd³⁺→Tb³⁺ 的能量迁移效率的提高使玻璃的绿色荧光增强. 而在 X 射线激发下, 因玻璃缺陷捕获效应则降低了玻璃的光产额. 基于荧光光谱和激发光谱, 分析并证实了 Gd³⁺/Tb³⁺ 共掺杂玻璃中能量传递机制.

致谢: 衷心感谢中国科学院上海硅酸盐所任国浩研究员在测试方面给予的大力帮助!

参考文献:

[1] Zanella G, Zannoni R, Dalligna R, et al. Nucl. Instr. Meth. A,

1994, **345**(1): 198-201.
[2] Anderson D F. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1989, **36**(1): 137-140.
[3] Zanella G, Zannoni R, Dall' Ignia R, et al. Nucl. Instr. Meth. A, 1995, **359**(3): 547-550.
[4] Pedrini C, Moine B, Gacon J C, et al. J. Phys. Cond. Matter, 1992, **4**(24): 5461-5470.
[5] Nikl M, Pedrini C. Solid State Commun., 1994, **90**(3): 155-159.
[6] Mares J A, Nikl M, Nitsch K, et al. J. Lumin., 2001, **94**(12): 321-324.
[7] Fu J, Kobayashi M, Parker M. J. Lumin., 2008, **128**(1): 99-104.
[8] Fabeni P, Pazzi G P, Martini M, et al. Radiat. Meas., 2001, **33**(5): 721-723.
[9] Fu J, Parker J M, Brown R M, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2003, **326**(10): 335-338.
[10] Annapurna K, Dwivedi R N, Kundu P. J. Mater. Sci., 2005, **40**(4): 1051-1053.
[11] Jayasankar C K, Kumar K U, Venkatramu V, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2007, **353**(18-21): 1813-1817.
[12] Reade R F. Terbium Activated Radioluminescent Silicate Glasses. US Patent: 3654172. 1972.04.04.
[13] Hayakawa T, Kamata N, Yamada K. J. Lumin., 1996, **68**(2/3/4): 179-186.
[14] Kondo Y, Tanaka K, Ota R, et al. Opt. Mater., 2005, **27**(8): 1438-1444.
[15] Blasse G. J. Alloy. Compd., 1995, **225**(1/2): 529-533.
[16] Placious R C, Polansky D, Berger H, et al. Mater. Evalua., 1991, **49**(11): 1419-1421.