

文章编号:1001-9014(2011)03-0232-05

## 掺杂浓度对 $\text{BaF}_2 : \text{PbWO}_4$ 闪烁晶体发光性能的影响

万尤宝<sup>1,2</sup>, 吴宇容<sup>1</sup>, 张建新<sup>1</sup>, 杨培志<sup>2</sup>, 肖林荣<sup>1</sup>, 杨辉<sup>3</sup>

(1. 嘉兴学院机电工程学院, 嘉兴学院先进材料研究所, 浙江 嘉兴 314001;

2. 云南师范大学, 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650092;

3. 浙江大学材料与化工学院, 无机材料研究所, 浙江 杭州 300200)

**摘要:**用多坩埚温度梯度系统生长了一批不同掺杂浓度的  $\text{BaF}_2 : \text{PbWO}_4$  晶体, 研究了这些晶体的透过光谱、x-射线激发光谱(XEL)与晶体掺杂浓度的关系, 结果发现合适浓度的掺杂增加了晶体的透过率、XEL 光谱强度, 并使 XEL 光谱峰红移。当掺杂浓度 1000mol-ppm 浓度时, 晶体的透过率明显增大、XEL 光谱强度明显增强。当掺杂浓度达到 2500~3000mol-ppm 左右时, 透过率和 x-射线激发光谱强度有大幅度升高。 $\text{BaF}_2$  浓度的继续增加到 3500mol-ppm 浓度时, 晶体透过率变化不大, 但是 XEL 光谱强度降低, 波峰加宽, 继续增加掺杂浓度。掺杂浓度 5000mol-ppm 时, 波峰发生分裂, 变成一个蓝光峰和绿光峰, 蓝光峰很低, 绿光波峰强, 晶体光透过率降低。研究了这些现象产生的原因, 发现晶体中  $\text{V}_{\text{Pb}}^{3+}$  缺陷和  $\text{V}_{\text{O}^-}$  缺陷、晶体  $[\text{WO}_3\text{F}]^-$  四面对闪烁发光的增强作用和间隙钡, 间隙氧以及  $[\text{WO}_2\text{F}_2]$  四面体对闪烁发光的减弱作用与这些现象密切相关。

**关 键 词:** 闪烁晶体; 温度梯度法; 透过光谱; 崩变; x-射线激发发光光谱

中图分类号: TN213 文献标识码: A

## The influence of ion doping concentration on the luminescence properties of $\text{BaF}_2 : \text{PbWO}_4$ crystals

WAN You-Bao<sup>1,2</sup>, WU Yu-Rong<sup>1</sup>, ZHANG Jian-Xin<sup>2</sup>, YANG Pei-Zhi<sup>3</sup>,  
XIAO Lin-Rong<sup>2</sup>, YANG Hui<sup>1</sup>

(1. The Institution of Advanced Material, Department of Mechanics and Electrics Engineering,  
Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;

2. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry  
of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China;

3. The Institution of Inorganic Material, Department of Material and Chemical Engineering,  
Zhejiang University, Hangzhou 300200, China)

**Abstract:** A batch of  $\text{BaF}_2 : \text{PbWO}_4$  crystals are grown up by a multi-crucible temperature gradient system. The transmittance and x-ray exciting luminescence (XEL) spectra of these crystals were studied. The results reveal that these scintillation properties are strikingly effected by the doped  $\text{BaF}_2$  content in the crystals. Proper  $\text{BaF}_2$  content in the crystal could improve the transmittance and the XEL peak intensity and make the XEL peaks shift to longer wavelength. For the crystal grown up from the melt with  $\text{BaF}_2$  1000mol-ppm, this raising extent becomes evident for their transmittance and the XEL peak intensity. For the crystal grown up from the melt with  $\text{BaF}_2$  2500~3000mol-ppm, their transmittance and XEL peak intensity raise greatly. For the crystal grown up from  $\text{BaF}_2$  3500mol-ppm, there is no evidence change for the transmittance, but its blue XEL peak intensity becomes weak and the peak width enlarged. For the crystal grown up from the melt with  $\text{BaF}_2$  5000mol-ppm, the blue peak intensity becomes low while the green peak intensity becomes strong. The enhancing-effect of  $\text{V}_{\text{Pb}}^{3+}$  and  $\text{V}_{\text{O}^-}$  and  $[\text{WO}_3\text{F}]^-$  tetrahedron and the weakening-effect of  $\text{O}_i^+$ ,  $\text{Ba}_i^-$  and  $[\text{WO}_2\text{F}_2]$  tetrahedron are related to the phenomena.

**Key words:** scintillation crystal; temperature grads technique; transmittance; degeneration; x-ray excited luminescence spectrum

**PACS:** 41.00.00, 51.90. + V, 42.00.00

收稿日期:2010-12-21,修回日期:2011-03-18

Received date: 2010-12-21, revised date: 2011-03-18

基金项目:浙江国际合作重大攻关项目(2006C14029);浙江自然基金资助项目(Y105459)

作者简介:万尤宝(1970-),男,湖北红安人,嘉兴学院副教授,研究方向光电子材料与器件,E-mail:youbaw@ yahoo. com. cn.

## 引言

掺杂改性钨酸铅(以下简称 PWO)晶体密度大、辐射长度短、抗辐照性能强、化学性能稳定,改性后的 PWO 晶体可望获得光电探测仪如高能 XCT 和 PET 等使用需要的光产额,在高功率成像特别是 PET 技术在癌症的早期诊断中有巨大的优势和应用前景<sup>[1~7]</sup>,美国把 PET 列为当代高科技世界 9 大明星之一<sup>[8]</sup>,日本滨松光子学株式会社<sup>[9]</sup>已经开始试验将 PWO 晶体引入到 PET 系统中,这一方向的发展成为国际闪烁晶体领域研究热点<sup>[10]</sup>。

提高 PWO 晶体光产额特别是蓝光光产额是 PWO 晶体在 XCT 和 PET 中获得应用的关键。提高该晶体光产额的方法主要有降低使用温度和晶体掺杂改性两种途径。降低晶体使用温度能够有效提高 PWO 晶体的蓝光产额,但是需要器件在低温使用,实用价值不高。掺杂改性是提高晶体光产额的一条有效手段, F<sup>-</sup> 离子掺杂能够显著提高晶体光产额,有望达到 PET 使用要求<sup>[11]</sup>。但是氟化物的熔点较低,在 PWO 晶体生长温度饱和蒸气压大,容易挥发,现有的提拉法和下降法 PWO 晶体生长技术生长掺杂 PWO 晶体困难,难以获得完整均匀掺杂的 PWO 晶体。为此我们设计并建造了一种多坩埚温度梯度法晶体生长系统<sup>[7]</sup>,利用这种系统,在 BaF<sub>2</sub>2000 wt-ppm 熔体中生长了 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体,研究了其闪烁性质<sup>[4]</sup>,发现 F<sup>-</sup> 掺杂能够显著提高晶体的光透过率和 XEL 发光强度。本文报道了我们在一系列组分的 BaF<sub>2</sub> 掺杂熔体中生长获得的 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体的闪烁发光特性,获得了 BaF<sub>2</sub> 最佳掺杂浓度,为进一步研究 F-掺杂 PWO 晶体提供借鉴。

## 1 实验过程

以纯度为 99.999% 的 PbO、WO<sub>3</sub> 和 BaF<sub>2</sub> 粉末为原料,按照如表 1 所示的配比称取,经充分混合后在一种特别设计的密闭原料预处理炉中预先熔化,然后转移到预先留有 <001> 取向籽晶的生长坩埚中,冷却至室温后转移到我们设计建造的多坩埚温度梯度生长炉中进行晶体生长,生长速率为 1mm/h。利用这种晶体生长系统生长了无色透明的 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体。生长获得的 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体在 750℃ 退火 10 小时,切割抛光后获得 10×10×150mm<sup>3</sup> 的样品。用专门配有大尺寸样品室的 Varian Cary 4000 可见光双光束双单色仪分光光度计分别测量了这些 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体光学透射谱。用 Hamamatsu R2059-

01 射线激发发光光谱仪测量了它们的 XEL 发光光谱。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 晶体生长

表 1 是一批不同浓度掺杂的 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体生长结果。由表可以看出,这些晶体都是沿着 <001> 方向生长。晶体生长时随着熔体中掺杂剂 BaF<sub>2</sub> 浓度的增加,晶体生长变得困难,有时晶体尾部会出现一些带黄色的严重缺陷,这些缺陷随 BaF<sub>2</sub> 浓度的增加而增加,在 3500mol-ppmBaF<sub>2</sub> 熔体中生长获得的晶体有时尾部还出现小部分雾状不透明部分,在 5000 mol-ppmBaF<sub>2</sub> 熔体中,这种雾状区表现更为明显,在晶体样品加工过程中这些部分需要被切除,能够获得完整晶体的尺寸较小。

### 2.2 晶体中的缺陷反应

BaF<sub>2</sub> 掺杂剂进入晶体后,阳离子 Ba<sup>2+</sup> 主要有下列缺陷反应:

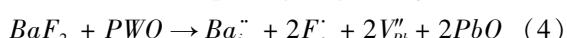
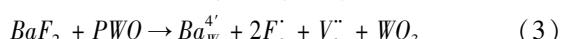
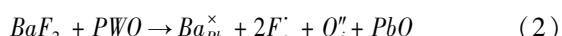
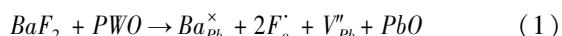


表 1 一批不同浓度掺杂的 BaF<sub>2</sub>:PWO 晶体生长

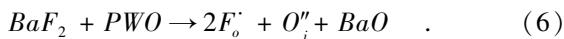
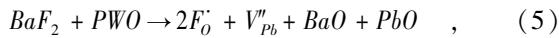
Table 1 The growth of a batch of BaF<sub>2</sub>:PWO crystal with different dopant concentration

Composition of feed materials/mol%	Seed orientation			Results/mm <sup>3</sup>
	PbO	WO <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>	
49.9997	50	0.0003	<001>	23×23×260 transparent
49.9995	50	0.0005	<001>	23×23×260 transparent
49.9990	50	0.0010	<001>	15×15×200 transparent
49.9980	50	0.0020	<001>	15×15×200 transparent
49.9975	50	0.0025	<001>	15×15×200 transparent
49.9970	50	0.0030	<001>	12×12×200 transparent
49.9965	50	0.0035	<001>	12×12×180 transparent
49.9950	50	0.0050	<001>	11×11×160 transparent

由此可以看出,阳离子 Ba<sup>2+</sup> 进入晶体以 3 种形式存在,一种为进入铅空位不带电荷的 Ba<sub>Pb</sub><sup>x</sup>,一种为进入 W<sup>6+</sup> 位形成 4 个负电荷的 Ba<sub>W</sub><sup>4'</sup>,另外一种形式为间隙离子 Ba<sub>i</sub><sup>-</sup>。其中第一种情况最容易发生,当掺杂浓度较低时,Ba<sup>2+</sup> 主要进入晶体中的铅空位,减少这种空位产生的缺陷的浓度。随着掺杂浓度进一步升高,晶体中铅空位浓度减少,过量的 Ba<sup>2+</sup> 就会部分取代 W<sup>6+</sup> 或以间隙形式进入晶体,形成间隙缺陷,反而会增加晶体的缺陷浓度,形成新的散射中心,降低晶体透过率。因此需要适量控制晶体中阳离

子的掺杂浓度.

$F^-$  离子进入 PWO 晶体主要发生两种缺陷反应:



当  $F^-$  离子浓度较少时, 主要发生式(5)所示的反应,  $F^-$  离子取代  $O^{2-}$  格位后一方面补偿铅离子留下空位的电荷, 减少在 300 ~ 360nm 波段和 410 ~ 435nm 波段这些缺陷产生的光吸收, 一方面形成  $[WO_3F]^-$  新发光中心, 引起蓝光发光中心的增强. 当  $F^-$  离子浓度较高时, 会发生式(6)所示的反应,  $F^-$  离子进一步取代  $O^{2-}$  形成  $[WO_2F_2]$  等四面体, 并随着铅空位浓度的减少,  $F^-$  离子引取的正电荷中心以间隙氧的形式来补偿, 形成新的发光中心, 为峰值在 560nm 附近的绿光. 这种绿光的出现, 降低了 PWO 蓝光发光质量, 是作为蓝光为发光主体的 PWO 晶体应该尽量避免的.

### 2.3 晶体的透射光谱

图 1 是不同掺杂浓度的  $BaF_2$ :PWO 晶体样品沿 c 轴方向的透过光谱图. 图中谱线对应的是晶体生长的熔体中掺杂剂  $BaF_2$  的浓度, 单位为 mol-ppm. 在约 890nm 出现的尖峰是测量仪器更换探测器造成的. 谱线透过率大致可分为两组, 其中低浓度掺杂的一组中对应的熔体中  $BaF_2$  浓度分别为 300、500 和 1000mol-ppm, 其透过率随晶体掺杂浓度升高而升高: 300mol-ppm 对应的曲线最高透过率为 60%, 吸收边在 325 ~ 380nm 范围, 吸收边较陡峭, 吸收截至波长发生在 325nm; 500mol-ppm 对应谱线的透过率为 64% 左右, 有所升高, 吸收边在 315 ~ 380nm, 较前者略短; 1000mol-ppm 对应的谱线的透过率达到 66%, 又有所升高, 吸收边和吸收截止波长与第二条谱线相近. 没有退火的 PWO 晶体的最大透过率为 70%, 吸收边在 325 ~ 380nm 范围, 吸收边较陡峭, 吸收截至波长发生在 325nm, 退火的本征 PWO 晶体最大透过率为 74%, 吸收边在 330 ~ 380nm 范围, 吸收边较陡峭, 吸收截至波长发生在 330nm<sup>[4]</sup>.  $BaF_2$  300 和 500mol-ppm 熔体中生长获得的晶体对应的透过光谱谱线和没有退火的纯 PWO 晶体相接近的透过光谱和没有退火的 PWO 晶相接近, 可能是因为为了防止晶体中  $F^-$  离子溢出, 晶体退火温度较低, 退火对晶体中缺陷消除作用不大, 晶体中掺杂浓度过低, 掺杂离子对缺陷的补偿不充分, 导致掺杂对透过率改善不明显. 随晶体掺杂浓度的升高, 晶体

透过率升高很明显, 低浓度掺杂晶体中掺杂浓度的升高对晶体透过率有明显的帮助, 这显然与掺杂对减少晶体  $V_{Pb}^{3+}$  缺陷和  $V_o^-$  缺陷有帮助, 这两种缺陷分别在 300 ~ 360nm 波段和 410 ~ 435nm 波段有吸收峰, 减少它们的浓度有利于提高晶体在可见光区光透过率<sup>[4]</sup>. 在晶体生长过程中, 熔体中主要组份  $PbO$  和  $WO_3$  会发生非化学计量比挥发, 其中  $PbO$  的挥发更为严重, 在晶体中会留下一些因  $PbO$  过度挥发留下的铅空穴产生的如  $V_{Pb}^{3+}$  缺陷.  $BaF_2$  掺杂剂中阳离子  $Ba^{2+}$  的进入晶体中这部分空穴中, 减少晶体中  $V_{Pb}^{3+}$  等缺陷浓度, 抑制这部分缺陷产生的光吸收, 提高晶体的完善程度, 提高晶体的透过率.  $V_{Pb}^{3+}$  缺陷的有效抑制, 还能够改善谱线的吸收边, 使之变得陡峭, 同时使吸收截止波长发生轻微蓝移, 这对改善晶体闪烁发光品质很有用, 使在 PWO 晶体在蓝光发光的品质获得改善. 适量  $F^-$  离子的进入晶体取代  $O^{2-}$ , 形成正电荷有利于补偿铅空位形成的负电荷, 有利于晶体的电荷平衡, 提高晶体的透过率. 对于低浓度  $BaF_2$  掺杂的晶体, 掺杂浓度越高, 上述效应越明显, 透过率就越高.

高掺杂浓度晶体对应的那组谱线透过率情况较为复杂. 图 1 表明, 晶体中  $BaF_2$  掺杂浓度为 2500、3000 和 3500mol-ppm 对应的曲线透过率达到 76%, 吸收边陡峭, 在 310 ~ 330nm, 而且几乎完全重合. 而浓度为 5000mol-ppm 的熔体中获得的晶体的透过率反而降低, 说明在这种浓度的晶体中, 发生了式(3) (4) 和(6) 所示的反应, 晶体中铅空位浓度进一步减少产生的效果与新出现的缺陷产生的光散射引起光

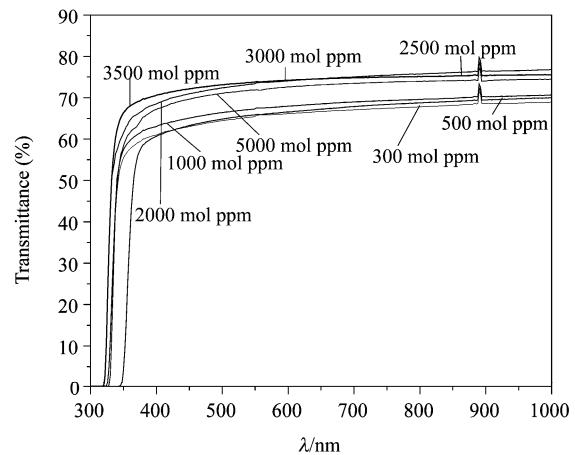


图 1 不同掺杂浓度  $BaF_2$ :PWO 晶体样品沿 c 轴的透过光谱

Fig. 1 Transmittance comparisons of  $BaF_2$ :PWO samples doped with different  $BaF_2$  concentration along c-axis

透过率降低的效应几乎相抵消,浓度进一步升高时,新缺陷产生的光损耗超过铅空位减少导致光透过率升高的效果,晶体光透过率反而降低。

## 2.4 X-射线激发发射光谱

图2是不同掺杂浓度的  $\text{BaF}_2:\text{PWO}$  晶体的X-射线激发发光光谱图,与图1相类似,图中谱线发光强度峰呈现了与掺杂浓度的紧密关系:掺杂浓度在3000 ppm-mol以下,晶体发光强度随着浓度的升高而升高,峰值也随着掺杂浓度升高而逐渐红移;3500 mol-ppm掺杂浓度晶体所对应的谱线情况发生了变化,波峰拉宽,发光强度降低,峰值由3000 mol-ppm掺杂浓度晶体对应谱线的450 nm红移到470 nm,而且波峰有发生分裂的迹象;5000 mol-ppm掺杂浓度对应的谱线光谱波型发生了明显变,波峰分裂成一个400~470 nm蓝光波段的弱馒头峰以及一个560 nm的绿光强峰,表现出明显的蓝光发光浓度淬灭效应<sup>[1]</sup>。这种现象与图1所显示的这种晶体光透过率降低相一致,说明晶体中具有绿发光的间隙氧缺陷浓度已经较高,表现出明显的发光效应。

结合图1和图2可以知道,  $\text{BaF}_2:\text{PWO}$  晶体中在低掺杂晶体中发光主要是以发蓝光的波长在420 nm附近的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体,以及发光峰在430 nm附近的 $[\text{WO}_3\text{F}]^{-}$ 四面体, $\text{Ba}^{2+}$ 离子的进入有助于减少晶体中铅空位, $\text{F}^{-}$ 离子的进入取代 $\text{O}^{2-}$ 有助于补偿晶体中铅空位电荷平衡,并形成 $[\text{WO}_3\text{F}]^{-}$ 四面体,这种四面体有良好的蓝光发光性能,会使晶体蓝光发光峰由420 nm向430 nm红移。它们的出现明显减少了晶体的缺陷,提高了晶体的蓝光发光强度。随着晶体掺杂浓度的升高,这种效应得到加强,

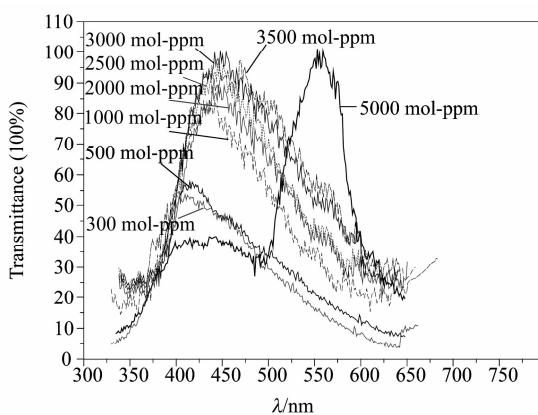


图2 不同掺杂浓度的  $\text{BaF}_2:\text{PWO}$  晶体沿c轴的x-射线激发发光光谱

Fig. 2 X-ray excited luminescence spectra of  $\text{BaF}_2:\text{PWO}$  crystals with different doped concentration along c-axis

在1000 mol-ppm掺杂晶体中就表现出明显的掺杂效应。进一步提高晶体中掺杂浓度,晶体中铅空位浓度降低,逐渐出现间隙氧、间隙钡和 $[\text{WO}_2\text{F}_2]$ 等四面体,它们的出现会逐步降低晶体透过率和蓝光发光峰强度,并使发光峰逐步红移,出现对晶体蓝光闪烁发光品质的抑制作用。在2000~3000 mol-ppm掺杂浓度的晶体中,增强发光的效果占主导,晶体透过率和XEL发光逐渐增强,在3500 mol-ppm掺杂浓度的晶体减弱效应逐渐增强,在5000 mol-ppm掺杂浓度的晶体中,减弱效应明显占主导,晶体透过率降低,发光峰分裂。

因此,晶体闪烁发光的效率与晶体掺杂浓度密切相关,在本实验条件下,较好的掺杂浓度在3000 mol-ppm左右。

## 3 结论

用多坩埚温梯法生长了一批不同掺杂浓度的  $\text{BaF}_2:\text{PWO}$  闪烁晶体,利用透过光谱和x-射线激发发光光谱研究了掺杂浓度对晶体闪烁发光性能的影响。结果表明  $\text{BaF}_2$  掺杂对晶体闪烁发光具有增强和减弱双重作用,在低浓度掺杂的晶体中, $\text{Ba}^{2+}$ 对晶体铅空位的补偿、 $\text{F}^{-}$ 离子取代 $\text{O}^{2-}$ 形成正电荷对铅空位的电荷平衡以及高蓝光发光中心 $[\text{WO}_3\text{F}]^{-}$ 四面体的出现对晶体透过率和XEL发光具有增强作用,使晶体透过率升高,XEL发光峰增强,提高了晶体蓝光发光的闪烁发光品质。进一步升高晶体掺杂浓度,间隙钡、间隙氧和 $[\text{WO}_2\text{F}_2]$ 等四面体的出现会形成新的光散射中心和绿光发光中心,降低晶体的光透过率和蓝光发光效率,具有减弱作用,当掺杂浓度过高时,这种减弱作用会超过增强作用,导致晶体蓝光闪烁发光变坏。因此,提高晶体蓝光闪烁发光效率,需要提高晶体中高蓝光发光中心 $[\text{WO}_3\text{F}]^{-}$ 四面体浓度,减少间隙钡、间隙氧和 $[\text{WO}_2\text{F}_2]$ 等四面体的浓度,调节晶体掺杂浓度是调节他们作用的一种有效方法。

**致谢** 作者感谢乌克兰国家科学院晶体研究所 Puzkoff V. M 院士和 M. B. Kosmyna 教授在晶体密度泛函理论分析方面的帮助,感谢德国 Giessen 大学 R. Novotny 博士在晶体 X-射线激发发光光谱测量方面提供的帮助。

## REFERENCES

- [1] Musienko Y. The CMS electromagnetic calorimeter[J]. In-

- str. Meth A*, 2002, **494**:308—312.
- [2] Lecoq P. Ten years of lead tungstate development [J]. *Instr. Meth A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005, **537**(1~2):15—21.
- [3] SHAO Jun, MA Li-Li, LU Xiang, et al, RECENT PROGRESS AND POTENTIAL IMPACT OF MODULATION SPECTROSCOPY FOR NARROW-GAP HgCdTe [J]. *J. Infrared Millim. Waves*(邵军, 马丽丽, 吕翔, 等. 窄禁带碲镉汞调制光谱的近期研究进展和前景. 红外与毫米波学报), 2008, **27**(2):1—6.
- [4] WAN You-Bao, WU Ru-Rong, ZHANG Jian-Xin, et al. The Influence of Ions Doped Concentration on the Scintillation Optical properties of BaF<sub>2</sub>:PbWO<sub>4</sub> Crystals [J]. *J. Infrared Millim. Waves*(万尤宝, 吴宇容, 张建新, 等. 掺杂钨酸铅闪烁晶体的闪烁光学性质研究. 红外与毫米波学报), 2009, **28**(4):263—266.
- [5] SHAN Xia-guisi, The Application of PWO on PET [C].

(上接 197 页)

the imaging speed was on the order of one pixel per second. Imaging examples of concealed metallic object and transparent dielectric materials have demonstrated the performance of our system and potential applications of terahertz imaging. Further improvements in terms of SNR and imaging speed are necessary. Synchronously recording the output power of the FIR laser with another detector to offer a reference signal may solve the problem of laser fluctuation and reduce the noise. Continuously scanning the sample in one dimension or replace the translation stage by a galvanometer could shorten the imaging time. These strategies will be considered in future work.

## REFERENCES

- [1] Hu B B, Nuss M C. Imaging with terahertz waves [J]. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(16):1716—1718.
- [2] Taylor Z D, Singh R S, Culjat M O, et al. Reflective terahertz imaging of porcine skin burns [J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(11):1258—1260.
- [3] Federici J F, Schulkin B, Huang F, et al. THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**(7):S266—S280.
- [4] Jördens C, Koch M. Detection of foreign bodies in chocolate

- Proceeding on Bilateral Symposium Digest for Phonic Science and Industry*, Hangzhou, China, 2000, 20—25.
- [6] YANG Peizhi, , Growth of large-size crystal of PbWO<sub>4</sub> by vertical Bridgman method with multi-crucibles [J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, **236**(4):589—595.
- [7] WAN youbao, The multi-crucible system for crystal growth [P]. CN 200610148319.4, (万尤宝, 多坩埚温梯法晶体生长系统, CN 200610148319.4)
- [8] Moreau J M, Structural characterization of PbWO<sub>4</sub> and related new phase Pb<sub>7</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32-x</sub> [J]. *J. All. and Comp.*, 1996, **238**:46—48.
- [9] Williams R T, Zhang Y C, Abraham Y, et al, The Spectrum Character of PWO crystal [J]. *Proceedings on ICI-SA<sup>15th</sup>*, 2000, **118**.
- [10] Ye Chongzhi, Liao Jingying, et al. Growth and scintillation properties of F doped PbWO<sub>4</sub> crystals [J]. *Nucl. Instr. Meth. A*. 2006, **566**:757.

with pulsed terahertz spectroscopy [J]. *Opt. Eng.*, 2008, **47**(3):037003.

- [5] Karpowicz N, Zhong H, Xu J, et al. Comparison between pulsed terahertz time-domain imaging and continuous wave terahertz imaging [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**(7):S293—S299.
- [6] Chan W L, Deibel J, Mittleman D M. Imaging with terahertz radiation [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2007, **70**(8):1325—1379.
- [7] Lee A W M, Qin Q, Kumar S, et al. Real-time terahertz imaging over a standoff distance (>25 meters) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(14):141125.
- [8] Kawase K, Ogawa Y, Watanabe Y. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints [J]. *Opt. Express*, 2003, **11**(20):2549—2554.
- [9] Ge X H, Lü M, Zhong H, et al. Terahertz wave reflection imaging system based on backward wave oscillator and its application [J]. *J. of Infrared Millim. Waves*(葛新浩, 吕默, 钟华, 等. 反射式太赫兹返波振荡器成像系统及其应用. 红外与毫米波学报), 2010, **29**(1):15—18.
- [10] Yang J, Ruan S, Zhang M. Real-time, continuous-wave terahertz imaging by a pyroelectric camera [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1):29—31.
- [11] Lee Y S. Principles of terahertz science and technology [M]. New York: Springer, 2009.
- [12] Linden K J, Neal W R, Waldman J, et al. Terahertz laser based standoff imaging system: proceedings of the 34th Applied Imagery Recognition Workshop, 2005 [C]. Washington, D. C.: IEEE Computer Society, 2005.