



探测器级碲锌镉晶体生长及缺陷研究进展

黄哲, 伍思远, 陈柏杉, 柳箫, 唐思危, 马运柱, 刘文胜

(中南大学 轻质高强结构材料重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 碲锌镉(CZT)晶体被认为是目前最有前途的室温半导体探测器材料之一, 因为其原子序数大、电阻率高、禁带宽度大, 相较于传统材料探测器具有能量分辨率高、体积小、便携等优点。目前, 气相法、熔体法、溶液法等技术都被用来生长碲锌镉晶体。其中熔体法因生长系统简单可靠、速度快、晶体体积大等优点, 已广泛应用于工业生产。但CZT低导热率、大蒸气压差异、低层错能等物理特性导致熔体法不可避免地会在晶体生长中引入空位、沉淀/夹杂相和位错等缺陷, 严重影响其探测器的能量分辨率、响应速度等性能。本文对比了几种主流CZT晶体生长方法的优劣, 总结了常见缺陷及改性的研究进展, 并对CZT单晶生长及缺陷调控等未来研究方向进行了分析与展望。

关键词: 碲锌镉; 熔体法; 缺陷; 单晶; 半导体

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2327-18

中图分类号: TB34

文献标志码: A

引文格式: 黄哲, 伍思远, 陈柏杉, 等. 探测器级碲锌镉晶体生长及缺陷研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2327-2344. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42483

HUANG Zhe, WU Si-yuan, CHEN Bai-shan, et al. Research progress on CdZnTe crystals growth and defects for radiation detection applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2327-2344. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42483

碲锌镉($Cd_{1-x}Zn_xTe$, CZT)作为一种重要的II-VI族化合物半导体材料, 能通过光电效应可将辐射能量转化为电信号。它属于闪锌矿结构, $43m$ 点群, $F\bar{4}3m$ 空间群, 原子间结合以共价键为主, 平均原子序数较大、室温下的禁带宽度 E_g 约为1.57 eV、室温下的电阻率 $\rho > 10^9 \Omega \cdot cm$ 、电子迁移率 $\mu_e > 1000 \text{ cm}^2/(V \cdot s)$ 、寿命 $\tau_e > 10^{-5} \text{ s}$, 具有优良的载流子传输特性等特点^[1]。CZT现已作为X射线和 γ 射线探测器材料, 广泛应用于医疗、核工业、国土安全、航空航天等领域^[2-4]。探测器性能主要由其射线吸收效率、能量分辨率、便携性等方面决定。传统的Si和Ge单质探测器对高能射线吸收率低, 且只能在低温下使用。与传统单质探测器不

同, CZT核辐射探测器因为其Cd、Te相比Si有较高的原子序数, 决定了其拥有高光电吸收效率, 而其高载流子迁移率寿命积(τ)确保载流子输运至电极的过程中更难以被俘获, 这些特性使得CZT探测器对60 keV射线的探测效率达到95%以上, 远超Si探测器的10%, 已成为高能射线领域最有潜力的探测器。在能量分辨率方面, CZT的高电阻率保证了探测器在高工作电压下具有更小的漏电流, 即噪声。因此, CZT探测器的能量分辨率要优于市面上任何闪烁体(如NaI)探测器, 且不需要额外的光电转换器, 另外, CZT的高禁带宽度允许探测器可在室温下工作, 免去了液氮制冷设备, 这都极大地缩

基金项目: 国家预研项目领域基金资助项目(61409220415); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50813)

收稿日期: 2021-09-30; 修订日期: 2021-11-25

通信作者: 唐思危, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877825; E-mail: siweitang@csu.edu.cn

小了探测器的尺寸,提高了探测器的适用性。

此外, CZT 晶体还可以用作 HgCdTe 红外探测器的衬底材料, HgCdTe 是目前性能最佳的红外探测器材料, 其极高的晶格完整性要求衬底与晶体完全共格, 并且不能吸收过多的红外射线。而 CZT 晶片, 因其较宽的禁带、较小的介电常数, 使其具有较高的红外透过率, 并且其晶格常数可以随 Zn 的含量进行连续调控, 因此, CZT 能作为 HgCdTe 外延生长最理想的衬底材料^[5-6]。

然而, 碲锌镉材料的空穴收集性能较差, 空穴迁移率寿命积较低, 光子能量增加时会出现能谱的持续软化现象。在谱图上表现为能量峰不对称、峰谷比例减小、光峰系数下降, 因此需要通过改进制备技术提高晶体质量。此外, 碲锌镉材料的空位、位错、孪晶和层错的形成能低, 热传导率低等缺点增加了制备 CZT 单晶的难度。为了更好地将 CZT 应用到半导体辐射探测领域中, 本文总结了探测器用碲锌镉晶体的制备方法、常见缺陷以及改性工艺。

1 主流的制备方法

自 20 世纪 90 年代 CZT 的应用实现突破后, 人们对其制备方法投入了大量的研究, 包括气相输运法(Physical vapour transport method, PVT)^[7-9]、布里奇曼法(Bridgman method, BM)^[10-21]、区熔法(Zone refining technique)^[22]、助熔剂法(Solution growth)^[23]、垂直梯度凝固法(Vertical gradient freeze technique, VGF)^[24-28]、热壁外延(Hot Wall Epitaxy)^[29]、移动加热区法(Traveling heater method, THM)^[30-37]、溶剂蒸发法(Solvent evaporation)^[38]、柴可拉斯基法(Czochralski)^[39]等。经过几十年的发展, CZT 晶体的制备方法按照材料状态主要分为气相输运法、熔体法和水相三大类, 气相法大多用于生长薄膜晶体和小尺寸单晶, 熔体法是大尺寸单晶生长的主流方法, 而水相则由于 Cd 离子处理麻烦等因素^[40-42], 目前仅适用于制备 CZT 量子点^[43-47]。

1.1 气相输运法

气相输运法(PVT)是利用原材料在高温下的升华, 然后通过介质沿着温度或压力梯度等方向输运材料, 最终在特定区域沉积成高质量晶体的方法,

其类似方法包括沉积法、升华法等。20 世纪初, SCHIEBER 等^[48]采用物理气相沉积法(PVD)生长了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.24$) 晶体, 并与高压垂直布里奇曼法(HPVB)、低压垂直布里奇曼法(LPVB)生长的晶体进行了表征和对比; 结果表明气相生长的 CZT 结晶度和纯度更高, 晶体杂质含量比 HPVB 法制备的小两个数量级; 由于 CZT 晶体内缺少载流子陷阱, 无法用作谱仪级探测器。但学术界对气相输运法的研究从未停止, 2003 年, PALOSZ 等^[9]采用 PVT 法生长了直径 25 mm 的 CZT 单晶片, 结果表明, 相比不与衬底接触生长的晶体, 与衬底接触将导致应变场扩展, 晶体缺陷密度显著升高; 而较慢的冷却速度, 如空冷, 会将晶体的缺陷密度相较于水冷下降一个数量级。随后 CHOUBEY 等^[7]对多管气相输运法进行了研究, 并于 2012 年通过此法生长了直径 50 mm, 最厚处达 15 mm 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 单晶 ($x=0.03$), 其电阻率高达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, 已接近熔体法生长的单晶。

由于气相输运法制备大尺寸单晶受限于生长速率慢、周期长、设备体积限制等因素, 商业价值较低, 近年来围绕气相生长的研究主要集中在衬底上生长多晶薄膜, 并依靠应力失配脱落原理获得高质量薄膜^[49]。SRIDHARAN 等^[50]采用真空蒸发法(Vacuum evaporation)在不同的衬底温度下制备了择优取向为(111)面为 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 多晶薄膜, 并发现在较高的衬底温度下, 薄膜的结晶度更高。然而, 对于在强辐射和高能 X 射线辐射条件下工作的探测器, CZT 薄膜需要有足够的厚度, 通常需要大于 250 μm , 这是无论哪种方法生长的多晶薄膜都必须攻克的难点。TAKAHASHI 团队^[29]采用热壁法(Hot-wall)结合物理气相输运法(PVT)在 ITO/玻璃衬底上成功生长了 300 μm 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.5$) 多晶薄膜, 并发现衬底温度升高, 晶粒尺寸呈指数级增大。随后, 该团队分别采用 Cd 和 CdCl_2 源控制蒸气压, 获得不同 Zn 含量及 Cl 掺杂晶体。结果表明, 相比无论是否掺杂, $x=0.20$ 薄膜的 X 射线响应最快, 电阻率达到了 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 高出 $x=0.04$ 两个数量级。GAO 等^[8]采用密封管物理气相输运法制备了鳞片状多晶 CZT 晶体薄片, 尺寸约 21 mm×13 mm, 其厚度超过 600 μm 。为了研究其应用价值, GAO 等^[8]基于该晶片制作了同面和双面两种电极模式像素化 X 射线探测器, 如图 1 所示, 发现后者暗电阻高出

前者一个数量级, 并认为平面电极结构可以最大程度地减小多晶晶界对载流子的陷阱效应, 缩短弛豫时间, 获得更快的光电流响应。2021 年, 该团队结合物理气相运输(PVT)和真空热蒸发(Vacuum thermal evaporation, VTE)法生长了大面积高结晶度 CZT 厚膜并制作了阵列探测器, 其暗电阻高达 $3.33 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率寿命积预计可达 $0.72 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}$, 表明该多晶薄膜具有开发室温环境下 X 射线探测和成像器件的潜力^[51]。

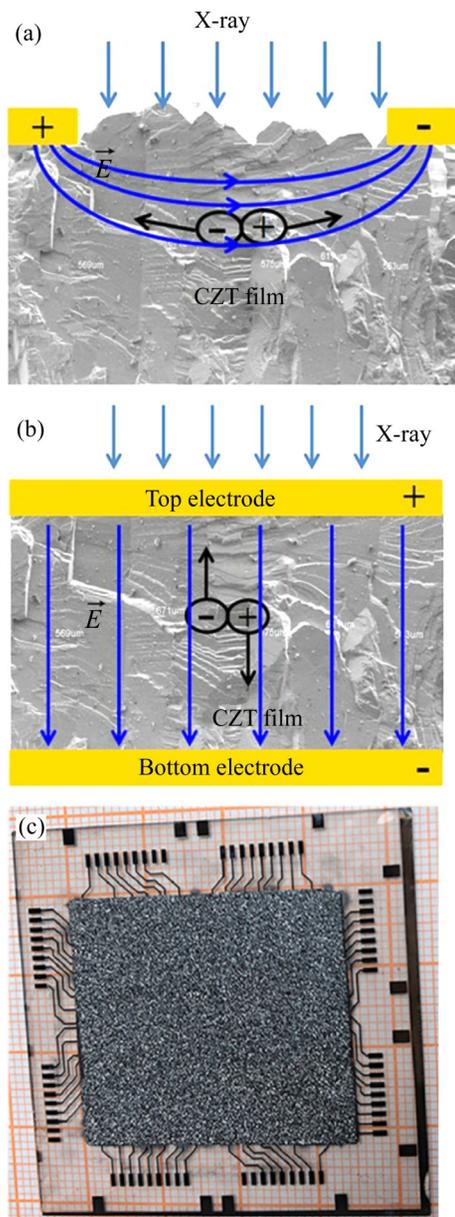


图 1 CZT 薄膜晶体探测器及其同面和双面电极模式示意图^[8, 51]

Fig. 1 Cross-section schematic diagrams of coplanar(a) and planar(b) structure detector based on CZT film, and Photograph of CZT thick film(c)^[8, 51]

近空间升华(Close spaced sublimation, CSS)技术也受到了广大学者的关注, 通过多年的研究, 其结晶质量得到了很大的提高。JIANG 团队^[52]发现, 将衬底与源的距离减小到几毫米可以改善衬底-气相界面的稳定性和均匀性, 减缓成核过程。GAO 等^[53]采用一步快速沉积法在 GaAs 衬底上生长出高质量 CZT 薄膜, 其研究发现较高的衬底温度可以提高 CZT 薄膜的生长速度和结晶质量。随后, CAO 等^[54]通过两步 CSS 法, 通过第一步低温预生长引入了缓冲层, 其拥有更高的致密度和更少低缺陷密度, 能够显著提高第二步生长的薄膜的结晶度和表面粗糙度, 进一步改善 CZT 薄膜的结晶质量。

PVT 法制备的薄膜结晶度高、均匀性好、面积小; VTE 具有生长速度快、重复性好的优点, 但源与衬底之间传输空间温度场的均匀性不足; CSS 法工艺简单、成本低, 制备的薄膜面积大, 适合工业大批量生产, 但其结晶度和质量较差。综合以上所述, 物理气相生长方法制备 CZT 多晶的晶体质量高, 其成分均匀且纯度高, 并且由于高密度晶界导致其有极高的电阻率, 但也导致电子迁移率等光电性能普遍低于熔体法生长的单晶, 无法满足工业应用的要求。而且, 气相法的晶体生长周期长、温控难度大、系统设备复杂、制备的晶体体积小等问题都制约了该方法在探测器领域的商业应用。虽然由于 II-VI 族化合物的离子键居多而导致熔点较高, 并且在熔点处 Cd 和 Te 都有较高的蒸气压, 使得熔体生长 CZT 单晶较为困难。但是对比气相法的诸多限制, 熔体法拥有系统设备结构简单、晶体生长速率相对快、生长系统容易密封、适合生长大尺寸晶体等优势, CZT 单晶材料一般仍采用熔体法生长。

1.2 布里奇曼法

目前应用最广泛的熔体法为布里奇曼法(BM), 该方法由布里奇曼于 20 世纪 20 年代提出, 优点在于设备简单, 能制备大直径的晶体, 且生长速度快。该方法首先将原料装入合适的坩埚(或安瓿)中, 并将其放入长晶炉中直至原料全部熔化, 随后通过一定的方式使熔液单向逐步结晶和生长。基于布里奇曼法, 根据不同的生长条件和设备, 又分为垂直布里奇曼法(Vertical Bridgman method, VB)、高压布里奇曼法(High Pressure Bridgman method, HPB)、水平布里奇曼法(Horizontal Bridgman

method, HB)、改进垂直布里奇曼法(Modified Vertical Bridgman method, MVB)以及上述方法的相互结合等制备工艺。

HPB法是早期生长探测器级CZT晶体最常用的方法。因为CZT晶体中各组分分压不同,其中Cd元素的分压远远高于Te的分压,Cd会从熔体内挥发导致熔体成分偏离化学计量配比,晶体中的Cd空位等受主缺陷浓度增大,进而降低晶体的电阻率和光电性能。因此,往往会通过高压抑制生长容器中Cd过高的蒸汽压,从而生长出高电阻的单晶。美国eV Products公司^[11]从1992年利用高压氩气的HPB法制备出了第一块大体积CZT晶体,至1998年,将晶锭的直径从90 mm提升至140 mm,质量达10 kg,但单晶率极低^[12]。为解决该问题,该公司的SZELES等先后开发了高压梯度冷却技术(High pressure gradient freeze technique, HPGF)和多区高压电动梯度法(HP-EDG)^[13],消除了坩埚与加热器的相对运动,并用电子方式形成温度梯度,提升了单晶率,消除了裂纹。但所得晶体中仍然存在的大量孪晶,大大降低了其商业应用价值^[14]。

相比HPB法在近几年的进展缓慢,MVB法得到了更加广泛的应用和发展,目前已成为生长低成本的探测器级CZT晶体的主要方式。该方法相较于普通MB法主要是增加了籽晶、Cd补偿、掺杂、加速坩埚旋转(ACRT)等改良手段。美国Yinnel Tech公司的LI等^[17]引入〈110〉取向的籽晶,使体积达到100 cm³和300 cm³的单晶分别占整个晶锭的80%和40%,成功改善了直径76mm CZT晶体的单晶率,并且晶体的位错密度减小到10⁴ cm⁻²量级,电阻率高达10¹¹ Ω·cm,电子的 μ_{e} 值达到10⁻³ cm²/V。美国华盛顿州立大学(Washington State University)的SWAIN团队在MVB法中引入ACRT技术,并发现通过ACRT优化后,Te过量并不会增加沉淀相,反而能减缓和减少沉淀的形成^[15]。并且,当Te浓度为57%时,晶体的电阻率达到峰值(10¹⁰ Ω·cm),其纯度可与THM法的相媲美^[18]。由于在CZT晶体生长温度为1090~1120 °C范围内,镉(Cd)极易蒸发,LI等^[10]在布里奇曼法中引入Cd补偿技术,加入Cd源能有效地抑制高温熔体中Cd组分丢失。在此基础上,他们还掺入一定量的In元素,作为施主能级,防止晶体电阻率的降低^[19]。2020年,该团队结合ACRT技术成功生长了单个没有晶界和孪晶的

晶锭,Te夹杂平均尺寸仅13.44 μm且密度低, μ_{e} 约为(1.05~1.27)×10⁻³ cm²/V·s,目前已成功投入商业应用。

美国布鲁克海文国家实验室(BNL)JAMES团队在CZT材料的晶体质量和性能等探测器用商业应用方面进行了大量研究,发现局部平坦的温度场能有效抑制熔体在坩埚壁形核,提高单晶率;通过使用更高纯度的原料可以提高迁移率寿命积,调节冷却速率可以控制Te夹杂物的尺寸和分布,通过调控升温场可以诱导Zn迁移从而防止偏析^[16]。2020年,他们采用MVB生长技术生长了标称浓度为10%Zn和7%Se的CdZnTeSe晶体,证实了Se的加入有效产生了固溶强化,可以减少亚晶界网络和Te夹杂相^[20]。

ABBENE等^[21]也采用垂直布里奇曼法生长了高质量CZT单晶,并以此搭建了500 nm级像素X射线探测器。该探测器在高偏置电压(9000 V/cm)条件下表现出良好的室温性能,在60 keV条件下能量分辨率为1 keV(FWHM)。

然而,MVB生长的CZT还不能与THM生长的CZT相媲美,特别是在电荷收集效率方面,如单载流子迁移率寿命(μ_{tc})相对较差。尽管经过多年研究,VB生长的CZT晶体 μ_{tc} 仍然比THM生长的低一个数量级,缺陷密度也较其他生长方法得到的晶体更高。

1.3 垂直梯度凝固法

垂直梯度凝固法(VGF)可以视为在布里奇曼法的进一步改良和创新,同样采用一维的梯度温度场,熔体在坩埚中自下而上冷却,从而使晶体定向生长。与布里奇曼法不同的是VGF法所用坩埚和温度场等设备都是固定的,因此需要能够精确调控温度。

DIEGUEZ团队^[25]采用SiC“冷指”以及氮化硼(pBN)坩埚相结合的工艺,生长了25 mm和50 mm晶锭(见图2)。相比于传统的石英衬底,SiC有较高的导热系数,能更有效地消除凝固热,形成微凸型的生长界面,提高了晶体生长初期的质量,有利于后续生长出高质量晶体。RUDOLPH团队^[27]发现熔体过热和保温时间等参数对于提高晶体质量和减少Te夹杂和Te沉淀等对辐射探测器性能不利的结构形成至关重要。DIEGUEZ团队^[24]在Rudolph基础

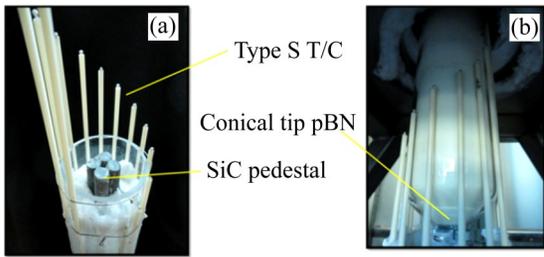


图 2 VGF 法 CZT 晶体生长坩埚和 SiC 冷指安装示意图^[25]

Fig. 2 VGF furnace(a) and pedestal arrangement(b) for growth of CZT^[25]

上, 在 VGF 法生长过程中加入过热保温、快速冷却等步骤, 结果表明 1160 °C 的过热温度能够使 Cd 和 Te 充分反应, 从而改善材料的均匀性, 缩小 Te 沉淀相的尺寸, 获得更高红外(IR)透过率。

BRELLIER 等^[55]采用 VGF 法和 Cd 源生长了直径达 115 mm 取向为(111)的 CZT 单晶锭。他们采用了多区炉对熔体的温度梯度进行调节, 以保证各个方位角温度分布均匀, 同时保持 Cd 源温度较低, 避免固液界面附近出现冷点, 防止新晶核形成。SHKIR 等^[28]使用 VGF 法生长了几乎无缺陷的 In 掺杂大尺寸 CZT 晶体, 长约 80 mm 长, 直径达 25 mm, 经过分区切片表征发现, 2 号(见图 3)与其他区域相比具有更好的晶体质量, 可以满足如核辐射

探测器、X 射线和伽玛射线、医学成像等应用。

VGF 法与布里奇曼法相比, 虽然没有了机械传动振动对晶体生长界面的影响, 且更容易实现高压密封, 但对于对温度场的精确控制和稳定性有非常严苛的要求, 提升了设备成本, 减少了大批量生产的稳定性, 目前大规模商业应用相对较少。

1.4 移动加热区法

近年来, 移动加热区法(THM)由于其较低的生长温度、籽晶的使用以及杂质在富 Te 区的高溶解度而发展成为一种具有较大潜力的制备高质量 CZT 单晶的方法。THM 的成功应用, 使在保障经济性的前提下能够制备出高质量的 CZT 晶体, 使 CZT 探测器的大批量商业应用实现了突破^[31]。

与 MVB 相比, THM 所用坩埚采用固定式, 减少了晶体生长时因振动产生的缺陷。同时, 晶体在富 Te 熔区生长, 大大降低了生长所需温度(800~900 °C), 从而减少了热应力和结构缺陷的产生。并且随着温度的降低, Cd 分压显著降低, 从而抑制 Cd 的流失, 改善 CZT 晶体的化学计量比。此外, THM 本质上是一种区域精炼的方法, 在晶体生长过程中, 溶剂区具有净化作用, 减少了晶体中的外来杂质, 是集多种优势于一体的生长方法。加拿大的 Redlen 公司于 20 世纪初^[33], 率先采用 THM 法应用于 CZT 晶体的商业化生产, 其晶体直径近 100 mm, 位错腐蚀坑密度小于 $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。意大利 ABBENE 团队使用 Redlen 公司的 THM 法生长的 CZT 晶体制作了辐射探测器, 其室温下漏电流低至 4.7 nA/cm^2 (1000 V/cm), 并且即使在高偏压(>7000 V/cm)下也能良好地运行, 非常适合高通量的辐射测量^[30]。

除 Redlen 公司之外, 2011 年 JAMES 团队^[35]采用 THM 法生长了 140 mm 长, 直径 52 mm, 1 kg 的 CZT 晶锭, 并且其 Te 夹杂相平均浓度为 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, 无需采用退火等后处理即可达到商业 CZT 要求, 虽晶锭中仍有大量晶界存在, 但为大批量、大体积 CZT 的商业应用奠定了基础。LIANG 等^[34]在富 Te 环境下利用 THM 制备出了成分均匀的 CZT 晶体, 其直径约为 31 mm、长度约为 120 mm, 且在晶体中发现了规则三角形和六角形的 Te 沉淀相, 其尺寸约为 5~24 μm , 密度为达到 10^5 cm^{-3} 数量级, Te 沉淀相的密度沿生长方向呈增加趋势, 而尺寸沿

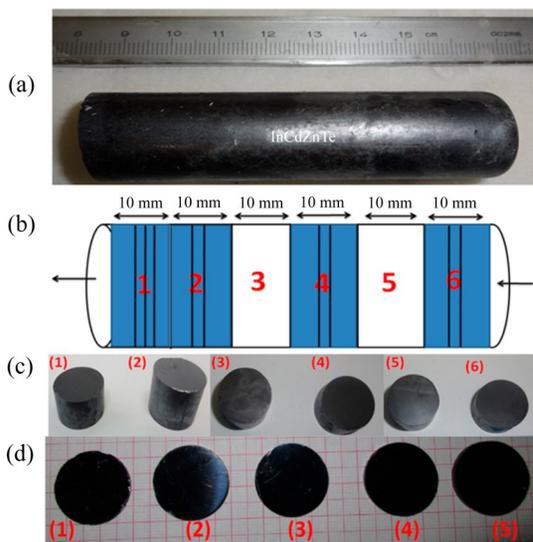


图 3 SHKIR 制备的 CZT 晶锭及取样情况^[28]

Fig. 3 CZT grown by SHKIR: (a) Grown ingot, (b) Design for cutting wafers, (c) Cut wafers, and (d) Polished specimens of InCZT crystal ingots^[28]

生长方向呈减小趋势。ZHOU等^[36]使用THM法结合ACRT技术,成功生长了直径达53 mm的高质量CZT晶体,并发现较高生长速度和高转速、低保温可以获得最为平整的微观生长界面,生长出Te沉淀相密度最小的晶体(示意图见图4)。然后,他们使用高分辨透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)对布里奇曼法和THM所制备的晶体进行表征^[37]。结果表明,与布里奇曼法相比,THM法制备的晶体中Te沉淀相密度小了近两个数量级,为 $9.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,尺寸均小于10 nm。通过上述研究,西北工业大学成功孵化了国内首家CZT晶体生产公司。

此外,微重力环境也能够有效地抑制生长界面附近的自然对流,导致径向更均匀的浓度分布,最终获得宏观平直或微凸的生长界面,改善晶体质量。FIEDERLE团队的BORISENKO^[32]近年来进行了微重力环境的CZT晶体生长的研究,通过微重力环境THM法获得了直径为32 mm、长43 mm的CZT晶体。结果表明,与他们在普通条件下生长的晶体相比,在微重力条件下THM生长的CZT晶体的成分和结构更均匀,电阻率提高了两倍,达到了 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,并且具有更高的稳定性。微重力下的生长对Te夹杂也有积极的效果,与地面生长的晶体相比,Te颗粒的尺寸减小了四倍,密度略有下降,由此红外透过率增加了10%达到70%。该项目已联合俄罗斯科学家于2021年夏季在国际空间站启动,继续研究高质量晶体生长工艺和缺陷形成机理。

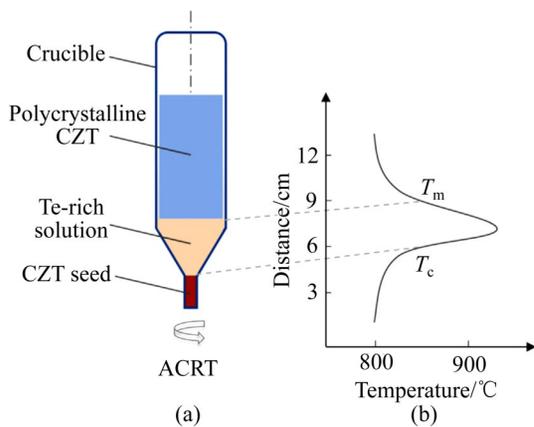


图4 THM-ACRT 安瓿及温度场示意图^[28]

Fig. 4 Sketch of THM-ACRT method (T_c is temperature at growth interface, T_m is temperature at dissolved interface)^[28]: (a) Ampoule; (b) Thermal field

1.5 水相法(Aqueous method)

在CZT晶体合成的几类方法中,气相法专注于多晶薄膜,熔体法应用于单晶生长,水相法则是目前最常用的在溶液中制备CdTe/CdZnTe量子点的方法。经过数十年的发展,水相法已比较完善,获得的CdTe量子点具有较好的结晶度、单分散性、稳定性和光谱性能,能够应用于生物成像、生物标记、传感以及太阳能电池等领域。通常此法用碲粉末或水溶性盐作为前躯体,如亚碲酸钠、氯化碲等,加入一定量的稳定剂,常用的为巯基的酸、醇等短链巯基化合物。1994年,RAJH等^[56]在3-巯基-1和丙二醇包覆下在水溶液中合成了平均直径为20~40 Å的CdTe纳米点,并且发现在其粒径为20 Å时,荧光量子产率达到最高值,约20%。随后,GAO等^[43]通过表面修饰,在CdTe量子点周围形成一层Cd-巯基乙酸络合物壳层,成功提高了室温下量子点荧光产率,但也仅为18%。2008年,ROGACH等^[45]使用巯基乙酸和巯基丙酸作为配体,通过水相方法合成了巯基封端的CdTe量子点,其发射波长可分别在500~700 nm和530~800 nm之间调节,荧光量子产率可达60%。

为了进一步提高量子点的生物学适用性,降低镉离子毒性,同时提高量子点的性能,引入Zn元素合成三元量子点被证实是行之有效的手段^[44]。2012年,李俊巍^[57]以电化学法结合巯基水相法得到了CdZnTe量子点,其荧光量子产率可保持在50%以上,并可以通过改变Zn/Cd投料比调节其荧光发射波长。HE等^[47]采用了“一锅水相法”^[46]合成了CdTe/CdZnTe量子点整合素,其配体可为量子点确定良好的光致发光波长,其范围为500~650 nm。2020年,郑晓琳^[58]在“一锅法”的基础上合成了N-乙酰-L-半胱氨酸(NAC)包覆的CdZnTe,其制备过程中不需要氮气保护,且具有生物相容性;在Cd/Zn投料比为10:1时,CdZnTe量子点的荧光量子产率可大幅提升至68%,并认为其原因为引入的 Zn^{2+} 会占据Te表面的缺陷部位,并减少量子点中的Cd空位,因此获得更高的产率和光学性能。

综合对比上述三种主流的熔体法,可以发现它们都有其特有的优缺点。BM法因为其结构简单、生长速度快等优势,是商业应用生长大体积CZT体单晶的主流方法,但是由于其生长过程中坍塌和炉体会有较大的相对位移,造成温度场和生长界面的

波动, 容易形成多晶、孪晶等缺陷。VGF 法设备结构简单, 但是对设备的控温精度和稳定性要求很高, 较难生长大尺寸晶体。THM 法则是用来生长高阻材料的最主流方法, 并且可获得大体积的单晶晶锭, 但是 THM 法晶体生长仅 1~4 mm/d, 相比之下, BM 则可达 1 mm/h, 并且 THM 生长的晶体中存在大量的富碲非晶相缺陷, 需要通过热处理进行消除, 这都增加了生产成本。因此, 实际生产中需要根据需求选择对应的生长方法, 并进行相应的改善。而气相法生长的 CZT 多晶薄膜和水相法合成的 CZT 量子点虽未在辐射探测器领域得到广泛的应用, 但对各自领域的研究仍在持续探索。

2 常见的缺陷种类

由于 CZT 晶体的导热率低, 各组分在熔点附近时的分压相差较大、塑性极差等特性, 使得在晶体生长阶段极易发生化学计量比的偏离、成分的偏析、生长界面的扰动, 进而产生夹杂、空位、位错、晶界和孪晶等缺陷, 严重制约了 CZT 材料的商业应用。因此, 对缺陷的形成机理以及消除是研究的重点。大多数情况下, 各缺陷形成的动力和原因是相互联系的, 以下将分别对点缺陷、位错、多晶和孪晶、Te 夹杂和沉淀几种常见缺陷进行阐述。

2.1 点缺陷

CZT 晶体作为三元成分的 II~VI 族化合物, 生长过程涉及多个相的平衡。由于 Cd 与 Te 分压差异巨大, 且固溶度也有差异, 导致成分容易偏析, 造成化学计量比的失衡, 最终产生空位、间隙原子等缺陷。一方面由于 Cd 有更大的分压, Cd 原子更容易从熔体中挥发; 另一方面, Cd 相比 Te 有较小的原子尺寸, 有更小的晶格畸变能, 更容易发生逃逸, 从而使 Cd 空位成为最主要的点缺陷。除此之外, CZT 晶体中的点缺陷还包括中性或电离态的 Cd 间隙原子 Cd_i 、Cd 反位原子 Cd_{Te} , Te 间隙原子 Te_i 、Te 空位 V_{Te} 、Te 反位原子 Te_{Cd} , 以及它与和杂质原子形成的复合缺陷。

CZT 晶体的基本光电性能主要由晶体中点缺陷的基本形态决定, 其中对于探测器用其最重要的性能为高电阻率。多方学者对 CZT 高阻的机理进行了研究。1998 年, FIEDERLE 等^[59-60]根据 THOMPSON 提出的 GaAs 体系受主/施主结合补偿的理论提出了 CZT 能级模型, 并将 Te 反位(Te_{Cd})划分为深能级缺陷, 如图 5 所示, Te 反位原子为深能级位于导带以下 0.75eV 处, CZT 晶体中有 Cl 浅施主能级和铜或其他金属的浅受主能级作为补偿。CHU 等^[61]验证了 Te 反位理论, 并发现在含过量 Te 生长的 CZT 晶体中, Cd 空位是主要的浅受主, 而单独电离的 Te 反位是主要的浅施主, 深层供体能

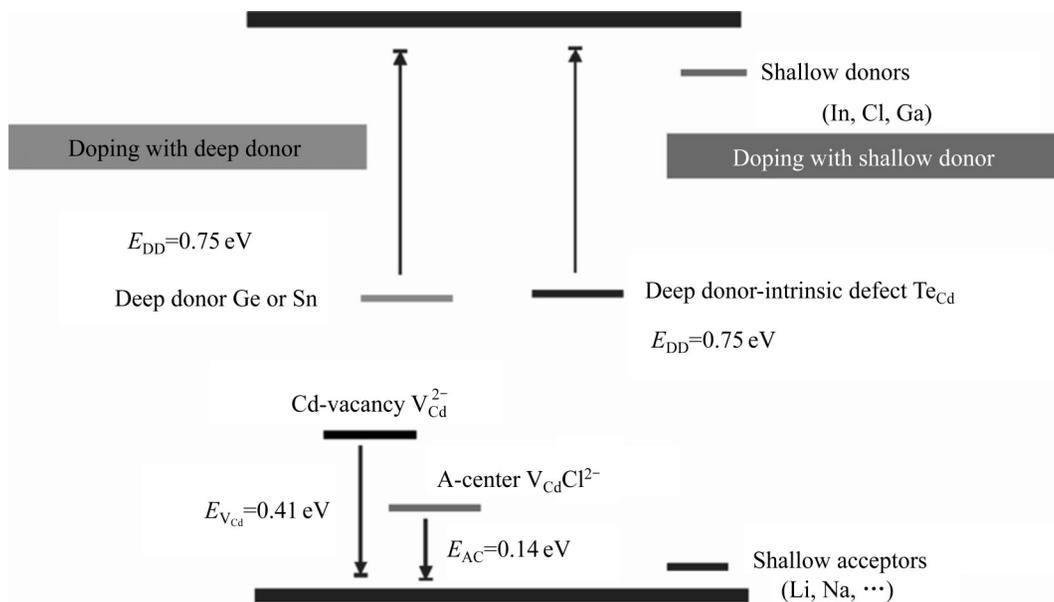


图 5 Fiederle 等^[60]提出的 CZT 晶体缺陷能级模型

Fig. 5 Energy levels for compensation in CZT by FIEDERLE et al^[60] (Including doping deep/shallow donors and acceptors, intrinsic defect and their compound)

级的来源很可能是Te反位的双电离。当 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 的 x 值小于0.07时,CZT晶体的 Te_{Cd} 比 V_{Cd} 多,为n型;当CZT的 x 值大于0.07时, V_{Cd} 比 Te_{Cd} 多,为p型。通过控制掺杂元素及其掺杂量,可以使得晶体中的Cd空位受主因为受到施主掺杂的补偿而降低浓度,从而控制其弱n型或弱p型晶体的转变。王涛等^[62]研究了不同杂质(Li、Al、Cr、Cu等)浓度对CZT晶体的影响,提出四能级补偿模型来解释CZT晶体的高阻特性,通过对比不同CZT晶锭中不同杂质的分凝系数及分布浓度,发现Te过量时杂质的分凝系数远大于Cd过量时的分凝系数,引起严重的成分偏析,晶体性能严重下降,而高杂质浓度更容易对空位及不同缺陷能级进行补偿达到高阻,如浅施主能级 Cd_{In^+} 、深施主能级 Cd_{Te} 与杂质Na、Li等引入的浅受主能级和杂质Cu、Au、Ag等引入的深受主能级以及In与Cd空位复合体引入的深受主能级相互补偿。韩国高丽大学的KIM等联合美国的JAMES团队也开展了大量Se掺杂的研究,以调控CZT晶体的光电性能^[63]。虽然CZT缺陷能级的模型暂未形成统一的结论,但普遍认为Cd空位以及深能级Te反位缺陷能使费米能级趋于禁带中央位置,从而形成了CZT材料的高阻性能,对CZT晶体中点缺陷的调控仍将是未来研究的方向。

2.2 位错

CZT晶体中的主要一维缺陷为位错,同时位错也是晶体中最常见的缺陷。位错主要通过磨抛加化学腐蚀后在显微镜中进行观察,以位错腐蚀坑密度(EPD)来表征。

晶体生长时生长界面的波动和温度场波动,引入的剪切应力、热应力以及其他应力导致晶格失配是位错形成的主要原因。首先是温度的影响,高温热应力会使晶体表面的位错增殖进晶体内,而过冷导致温度场不均匀形成的过冷应力也会形成位错。其次是成分的不均匀和偏析,致使晶格常数不匹配而形成位错。然后是其他缺陷的因素,点缺陷在冷却过程中向晶体内部增殖和聚集,形成位错环;沉淀相和夹杂与基体晶格点阵不一致,不同热膨胀系数产生的局部应力聚集进而生成位错;因此沉淀相、晶界、亚晶界的附近往往聚集着大量位错^[16,64]。

位错的存在会影响晶体的红外透过率,产生漏

电流,也会降低探测器的能量分辨率以及电阻率等性能。查钢强^[65]通过压力变形的方式,对位错产生机制和影响进行了研究,验证了热应力产生位错的理论;并且,发现CZT晶片的平均红外透过率由64%下降到变形后的44%,并认为其根本原因是位错悬键的带电粒子的极化吸收。基于位错悬键,他还发现Cd位错与Te位错有不同的电学特性,Cd位错引入受主能级,而Te位错引入施主能级。BOLOTNIKOV等^[66]研究了位错与其他缺陷的关系,发现位错会吸引杂质,并沿着核心的逐渐扩散而积累为沉淀相;而当这些位错排列在晶界和亚晶界附近时,它们就充当电子云的势垒和载流子捕获壁。

VYDYANATH等^[67]研究了退火对位错的影响,他们采用Cd超压退火,成功消除了大部分沉淀相的同时降低了位错密度,获得了质量较好的用于HgCdTe外延生长的CZT衬底,并认为这是因为热迁移机制导致柏氏矢量相反的位错相互湮灭。近几年,JIA等^[68]通过对比有无沉淀相的CZT晶体中的位错结构变化,发现退火后位错不仅相互湮灭,还有向外扩散(见图6),并且退火过程中释放的恢复应力是位错迁移的主要驱动力。KOROVYANKO等^[69]通过选择性腐蚀对Cd气氛/Te气氛退火前后样品进行了研究,在退火前沉淀相的位置发现了新的夹杂痕迹,并且以位错环为中心呈射线方向分布,该现象可能是由于残余应力引起的晶格不匹配导致的。

位错主要降低了晶格匹配度、红外透过率等性能,对作为HgCdTe衬底有较大不利影响。由于位错的二维属性,其对光电性能的影响远小于其他几种缺陷,并且位错与这些缺陷紧密相关,在消除其他缺陷的同时往往位错密度也会降低,如点缺陷、晶界、孪晶、夹杂等,因此以位错为核心的研究相对较少。

2.3 多晶和孪晶

CZT晶体中的面缺陷主要为晶界和孪晶界。多晶和孪晶是目前所有大尺寸CZT单晶材料生长方法都难以避免的缺陷。孪晶和多晶大都形成于坩埚壁等界面,是晶体生长过程中产生新晶粒并向晶锭中心长大的结果。新晶粒的形成需要获得额外的能量来克服形核功,所需形核功的大小取决于与新老晶

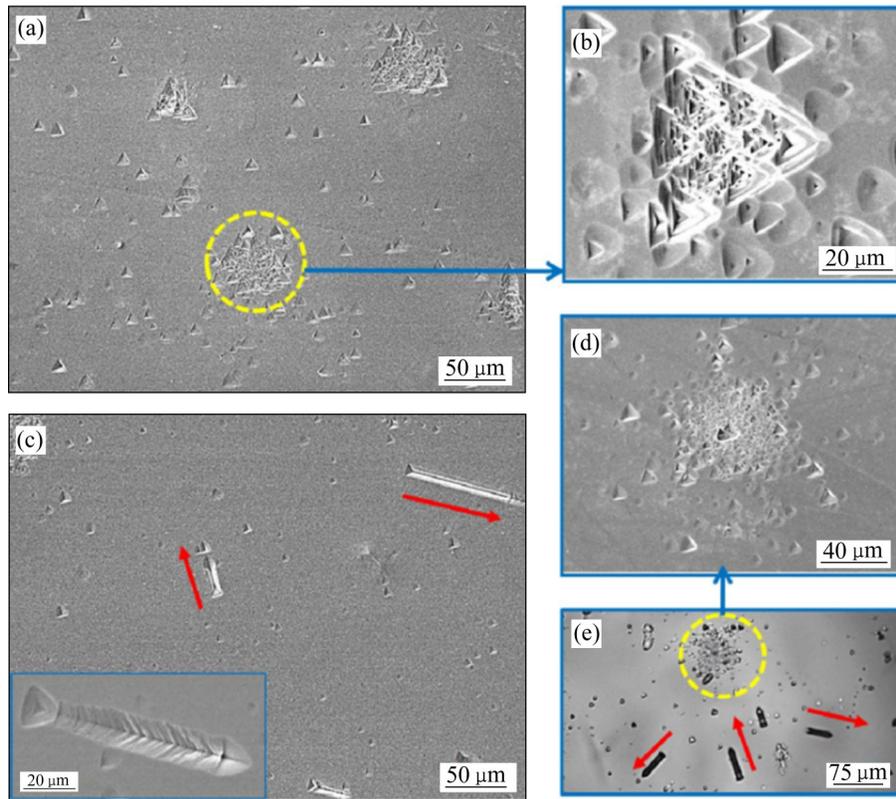


图6 退火前后 CZT 晶体中位错腐蚀坑分布以及迁移 SEM 像^[68]

Fig. 6 Typical dislocation distribution and immigration SEM images of CZT before and after annealing^[68]: (a), (b) As-grown CZT and enlarged dislocation cluster; (c) CZT after post-annealing (insert is enlarged dislocation wall image); (d), (e) An enlarged dislocation cluster and configuration in CZT after annealing

粒的界面特性和成核区域的温度压力及成分环境。由于 CZT 材料的热导率低, 一方面不能及时地将晶体生长界面的前沿结晶潜热传递出去, 使得晶体生长界面的中心过热, 形成凹界面, 导致熔体在坩埚侧壁形成新晶核或畸变并向晶锭中心蔓延, 最终形成了多晶或孪晶; 另一方面, 当晶体生长速度过快时, 晶体生长界面因为熔体温度的不均匀而十分不稳定, 当生长界面因此发生扰动时极易产生孪晶、多晶等不良结果。由于形成多晶晶界的势垒能高于孪晶晶界, 孪晶相较于多晶更容易产生, 若能攻克孪晶则多晶便不再是问题, 因此, 大多研究都集中在孪晶的抑制和消除。

孪晶多出现在籽晶处, 籽晶放肩连接处, 放肩区, 晶体内部多晶的晶界, 并且通常成对成组的出现。由于其与基体的取向不同, 通过反射光的差异可以明显观察到孪晶与晶体基体的光学衬度差异。经过进一步研磨抛光和化学腐蚀后, 孪晶晶界两侧会有更明显的形貌差异。ZENG 等^[70]使用 TEM 对

三种类型的孪晶进行了分析(分别为单直孪晶界、倾斜孪晶界和台阶孪晶界), 结果表明孪晶界和位错之间存在相互依赖性。徐超^[71]研究了孪晶的微观形貌及其与基体的取向关系, 发现晶体中平行的孪晶结构存在两种对应关系, 包括对称关系以及 60° 的旋转关系, 表明孪晶存在取向差异; 同时, 采用生长面为(111)面的籽晶比较容易获得无孪晶和少孪晶的晶体。

不论是制备高质量的探测器还是作为衬底材料, 晶体中的晶界和孪晶界都必须避免。首先, 晶界和孪晶直接影响了单晶的成片率; 其次, 杂质原子和二次相等缺陷会在晶界聚集和偏析; 此外, 晶界或孪晶界作为电荷输运通道或势垒对电荷输运也有较大影响, 严重影响辐射探测器响应的均匀性^[72]。因此, 如何减少或消除 CZT 晶体中的孪晶和晶界, 是高质量探测器用晶体制备工艺的重要工作。如上一节所述, 在晶体生长过程中调控温度场、晶体生长速度以及各组分压力等参数来优化晶

体生长界面是最主要的方式。保持微凸或平直的生长界面,稳定的温度场和均匀的组分可以有效减少晶界和孪晶的形成。此外,在原料中进行掺杂能提高材料的层错能,也有效减少孪晶的形成。YAN等^[73]使用密度泛函的总能量理论计算了Br、Cl、S、O、H和Na等掺杂剂对CdTe孪晶的钝化作用,结果表明Cl掺杂剂对孪晶的钝化作用效果最好。

2.4 亚晶界

相比晶界和孪晶界对CZT晶体产生极大的载流子损失,亚晶界则对载流子捕获的能力较小,但高于点缺陷。亚晶界与位错密不可分,由各种形状的平面排列、胞状结构的位错组成了亚晶界,亚晶界的形成主要归因于晶体生长过程中位错的多边化过程。

BOLOTNIKOV等^[66]研究了两种最常见的亚晶界:1)有明确的晶界,通常从一边到另一边穿过晶体;2)边界不明确的网络,或胞状^[74]结构。研究表明,第一类边界会导致较强的载流子损失,而第二类边界会导致较小的载流子损失,类似于Te夹杂所造成的。图7所示为在一个CZT样品中出现的两种类型的亚晶界。

除此之外,亚晶界上也会有高浓度的杂质或沉淀相聚集,因而会进一步捕获载流子,使得捕获率比点缺陷要高很多。因此,亚晶界对探测器性能均匀性的影响也会有很大的影响,BUIS等^[75]还发现

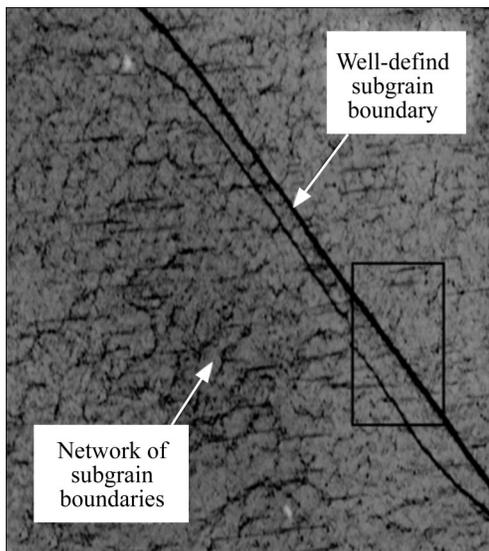


图7 两种主要亚晶界的衍射形貌图^[66]

Fig. 7 Diffraction topograph indicating well-defined and poorly defined boundaries^[66]

亚晶界的分布与CZT晶体中高灵敏度、高暗电流以及高应力区域有极高的相关性。而BOLOTNIKOV等^[66]利用X射线响应成像技术,发现亚晶界本身会将电子云导向探测器的侧面,光生电子都被俘获,因而明显影响电荷收集的均匀性。

2.5 Te夹杂和沉淀相

Te夹杂和沉淀相(析出相)是CZT晶体的主要两种体缺陷。通常以尺寸来区分两者,Te夹杂相大于1 μm,而Te沉淀相为10~50 nm。但夹杂和沉淀析出相的形成有着本质的不同。Te夹杂物的形成可以用冷却过程中的反固溶性来解释,受到熔体化学计量偏离和生长过程中液固界面不稳定性等多个因素影响的结果^[76]。对于常用的富Te熔体法,由于结晶界面前沿的组分过冷会使得低熔点的富Te熔体被生长界面包裹,进而在晶体中形成夹杂相。通常情况下,Te夹杂相在单晶体中通常是均匀分布的,而且其尺寸分布随着结晶分数会发生变化。而Te沉淀是Te原子从基体中逆向溶解过程,通过聚集Te反位、Te间隙或空穴等过饱和点缺陷而形成的,因而也称为析出相。它们通常是几十纳米大小,比微米级Te夹杂要小得多,但其数量通常比Te夹杂高几个数量级。

Te元素因为其红外透过率相对CZT基体显著较低,因此,常用红外显微镜直接对大尺寸的Te夹杂进行观测,其宏观形状通常为三角形、六边形等。对于尺寸较小的Te沉淀相,可以采用更高倍数的表征手段,如电子显微镜等进行表征和分析。WANG等^[77]采用高分辨电子透射显微镜(HRTEM)对MVB法生长的Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te中的纳米级Te沉淀相进行了研究。测定了三种类型的Te沉淀相,包括与CZT基体共格的Te六方和单斜相,与CZT基体不共格的菱形Te相,并认为Te沉淀相的不同结构可能是由于CZT中Te析出形成时的液滴压力不同所致。ZHOU等^[37]用HRTEM观察了CZT晶体中的纳米Te析出物(见图8),发现THM法对比BM法生长,其大多数Te沉淀相的尺寸和密度都更小,这是因为较低生长温度降低了Te原子的固溶性,削弱Te的析出沉淀。并且,沉淀相附近发现了大量位错,其可能作为Te原子在CZT基体中扩散和运输的通道,直接促进了Te沉淀相的长大。此外,根据其他BM法生长的CZT晶体的沉淀相研究,单

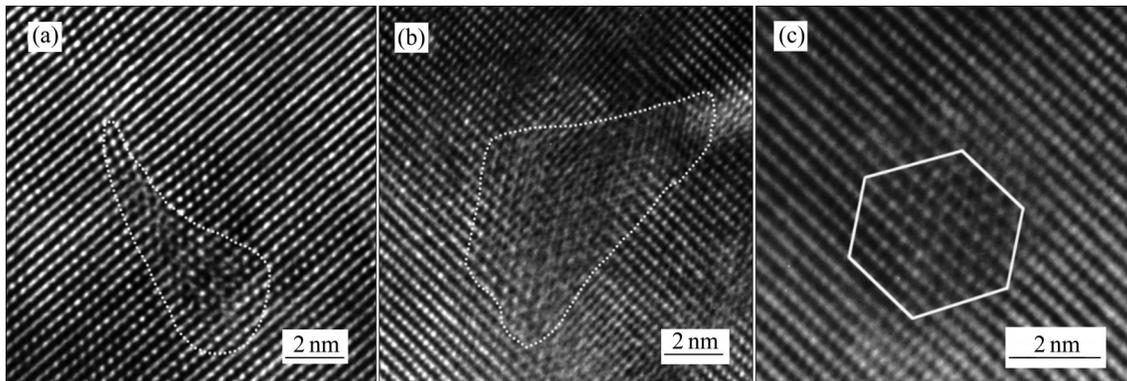


图8 Te 沉淀相的形成过程^[37]

Fig. 8 Formation process of Te precipitates^[37]: (a) Nucleation; (b) Growth; (c) Final morphology along $[112]_M$ zone axis

斜和菱形 Te 沉淀相很少出现, 说明界面能在 Te 析出中起主导作用, 因而在 CZT 晶体中更容易形成与基体共格的六方结构的 Te 沉淀相, 而半共格或非共格的单斜和菱形结构的 Te 沉淀相可能仅在高压、快冷等特殊生长条件下形成^[78]。

Te 夹杂物和沉淀相的存在会对晶体的光电性能产生影响, 造成 CZT 探测器工作时载流子收集效率 (Charge collection efficiency, CCE) 的降低。与点缺陷和位错相比, Te 夹杂在晶体中的影响范围更大, 会造成周围载流子收集的缺失, 将直接影响探测器的能量分辨率, 是限制大体积 CZT 探测器性能的主要因素之一^[79]。CARIN 等^[80-81]在 BNL 的国家同步加速器光源 (NSLS) 上使用高度准直的 X 射线束, 直接对单个 Te 夹杂 (包括沉淀) 进行了测量, 获得了 Te 夹杂在 CZT 基体中捕获载流子的直接证据。与点缺陷不同, Te 夹杂是高密度的俘获中心, 对载流子俘获能力极强, 其造成的电场畸变还会导致捕获载流子散射, 并降低光谱性能。因此, Te 夹杂相对晶体性能的影响引起人们的高度重视。随后, AMMAN 等^[82]采用 A 粒子成像技术, 首先发现 Te 夹杂相会加剧光生电荷的俘获 (Enhanced trapping), 使能谱响应变差。此外, FIEDERLE 等发现 Te 团簇的形成是产生多晶结构的根本原因。BOLOTNIKOV 等^[83]通过广泛研究探测器级 CZT 晶体的光谱响应等性能并建模, 预测了 Te 夹杂和沉淀的可接受下限: 直径小于 $3 \mu\text{m}$ 的 Te 夹杂, 当其浓度低于 10^6 时, 可忽略不计, 为未来的研究和应用提供了标准和方向。而 SWAIN 等^[84]通过非化学计量比过 Te 环境 CZT 晶体生长的研究发现, 随着 Te 初始浓度增加, 晶体

中 Te 夹杂的体积竟违反直觉的呈减小趋势。

近期, FIEDERLE 团队^[85-87]在进行微重力环境的 THM 生长 CZT 的研究时发现了罕见的呈条纹分布的 Te 夹杂, 且沿晶体生长方向可观察到以 $150\sim 750 \mu\text{m}$ 为周期的条纹图案。通过调控温度周期变化, 发现其仅在温度场低频波动时会产生, 该现象可能有助于彻底掌握 CZT 晶体生长以及夹杂形成的机理, 有待后续的研究。

目前, 已有技术可成功地控制 Te 析出相形成, 如通过逆固相区淬火和生长后退火, 而 Te 夹杂的形成诸多问题尚未得到有效的解决方法。大多数抑制 Te 夹杂形成的技术和优化手段, 本质都是最大限度地减少晶体过冷, 防止过冷时生长界面波动导致 Te 液滴被包裹而形成夹杂。为了抑制组分中出现过冷, 在生长的过程中, 优化手段包括增加熔体中的温度梯度、降低生长速率以及在熔体中施加强制对流从界面上去除富 Te 层等。而生长后的改性技术则是 Cd/Te 气氛下退火, 这是工业生产过程中常用的一种技术。上述技术虽然在特定的生长方式下取得了一些改进, 但都不是经济实用可彻底解决 Te 夹杂的方案。

3 退火改性工艺

研究发现, 以上缺陷成为了限制 CZT 材料在探测器应用发展的主要障碍, 因此人们希望获得没有大尺寸夹杂相、点缺陷可控的单晶 CZT。为此, 广大学者在两方面进行了努力, 一是优化晶体生长过程, 二是晶体生长后的退火改性。根据上述研

究,大部分缺陷可以在晶体生长过程中,通过调控温场、成分场、冷却速度以及外加场等方式进行控制,并已取得了阶段性的成果,部分技术已成功应用于工业生产当中。但无论哪一种生长方式,尤其是在商业探测器领域应用广泛的THM法生长的CZT晶体,由于其生长自富Te环境中,以Te夹杂物和Te沉淀相为首的缺陷的产生仍然不可避免,无法达到CZT探测器所需的理想性能。因此,晶体生长后的退火工艺因为比生长工艺更为可控,并且可重复,成为一种首选的调节缺陷的方法。

首先,在Cd/Te气氛下对生长后的探测级CZT晶体进行高压退火,消除Te沉淀相等缺陷,是各国学者的首要研究内容。YANG等^[88]研究了生长后退火对Te夹杂的影响。实验结果表明,在Cd蒸气中退火降低了Te夹杂物的密度,而较大的温度梯度促进了小尺寸Te夹杂物的迁移(见图9)。同时,退火还降低了位错的密度。但Cd气氛退火会降低电阻率,一般认为是Cd向晶体内扩散,填补了Cd空位,导致 $(\text{Te}_{\text{Cd}}+\text{V}_{\text{Cd}})$ 复合物的湮没,从而削弱受主与施主的补偿作用。KIM等^[89]采用Cd气氛高压下退火的CZT完全消除富Te夹杂和沉淀,但在CZT晶片上留下了棱柱形缺陷,并且使CZT的电阻率降低到 $1\sim 100\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。通过对各向同性CZT样品进行的一系列退火实验表明,棱柱形缺陷的产生及其规律可以通过Cd空位扩散过程和Cd蒸气与液体Te之间的放热反应来解释。此外,针对棱柱形缺陷的PL光谱表明,它们只是结构缺陷,并且以位错团簇的形式沿晶体的取向排列。而

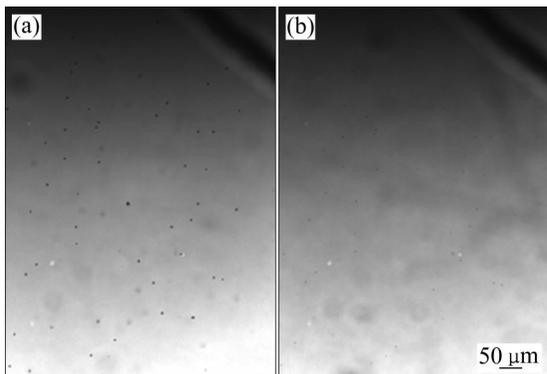


图9 Te夹杂物在均匀温度场中退火前后的IR图像^[88]

Fig. 9 IR images of Te inclusions before(a) and after(b) annealing in uniform temperature field^[88]

BOLOTNIKOV等^[90]对退火后的棱柱形缺陷的影响进行了研究,结果表明该缺陷会降低电荷迁移的均匀性,并且该缺陷尺寸越大,对电荷输运均匀性的影响越大,而这些棱柱形缺陷的尺寸通常比退火前的原始Te夹杂物大了 $10\sim 1000$ 倍。他们还发现,采用Te气氛的温度梯度高压退火虽然可以通过热迁移机制消除Te夹杂物,但同样也会降低CZT的电阻率至 $1\times 10^4\sim 1\times 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。因此,不论Cd还是Te气氛的多次退火已不能满足对CZT晶体低缺陷且高电阻的需要。

为了消除Te夹杂和沉淀相的同时保持CZT晶体的探测器级高电阻率,多项研究已证实两步退火法(即第一步在Cd气氛下,第二步在Te气氛下)是有效的手段。YANG等^[91]使用两步退火法对CZT晶体进行退火,先在Cd/Zn气氛下退火,然后将晶片浸没于液态的Cd/Zn合金中再退火。退火后发现晶体的缺陷被极大地消除,晶体质量得到提高,红外透过率大约提高了20%。PIACENTINI等^[92]在2015年用两步热处理法对高阻CZT材料中的Te夹杂进行了退火改性。研究表明,在 $700\ \text{℃}$ 以上的热处理温度下,无论是Cd气氛退火还是Te气氛退火,大尺寸的Te夹杂会有所减少,而小尺寸的Te夹杂($1\sim 3\ \mu\text{m}$)实际上有所增加,第二步 $500\ \text{℃}$ 的Te气氛退火是为了保证材料的高阻特性。KIM等^[93]通过原位TEM对两步法退火前后的纳米级缺陷进行了研究,结果表明位错/堆垛层错是CZT中常见的缺陷,其浓度在两步退火后也有所降低。在 $350\sim 400\ \text{℃}$ 下进行原位透射电镜退火,发现部分缺陷在退火过程中合并后消失,从微观角度更直接地证明了退火改性的有效性。

近年来,快速热退火(RTA)因其能高效消除夹杂和空位也逐渐受到关注。XU等^[94]通过低温光致发光(PL)测量,研究了RTA对CZT晶体表面缺陷的影响,结果表明在 $873\ \text{K}$ 下采用RTA退火,能够得到更好的表面结构和更高的晶体质量。除了传统的热处理外,PLAZA等^[26]对VGF法生长的CZT晶体施加了低能Ar离子辐射,发现 $400\ \text{K}$ 辐射能显著改善Te沉淀相。首先,Te沉淀在辐照过程后发生了聚集,在最高离子通量下被从表面完全消除;此外,辐照温度对样品的发光性能也有较大的影响,

在辐照过程中发光变强,发光峰发生位移。

4 结语

本文围绕对核探测器用CZT晶体的要求,以生长过程的物理性质分类,分别阐述了气相、固相、液相法晶体生长技术的研究进展,分析了它们的优势和不足,并延伸至生长过程中形成的主要缺陷形式及其对性能及商业应用的影响,介绍了相应的改性技术。

1) 熔体法目前仍然被视作为CZT晶体的主流生长方法,无论是BM、VGF还是TMH法,都可以实现大体积较高质量CZT单晶体的生长,并成功地应用于商用辐射探测器领域。BM法因其结构简单和生长速度快的优势受到了各界最多的关注,并在其基础上引入了高压、气氛、籽晶、ACRT、微重力等控制技术来弥补由于生长系统不稳定而产生的多晶、孪晶等缺陷;VGF法作为BM的一种改良,消除了设备移动产生的波动,但对稳场的控制有更加严苛的要求;THM法因其能够生长大体积、成分均匀、超高单晶率的CZT晶体,在近十年更受研究者的欢迎,但其晶体法生长速度慢和大量富碲缺陷是限制其进一步发展的主要障碍。

2) 气相法虽然能生长高质量单晶,但晶体尺寸、生长速度和晶体光电性能与熔体法相比仍有较大的差距。因此,近年来围绕气相法的研究主要专注于生长大面积CZT多晶薄膜,更大的面积和高质量晶体是其他生长方法所无法比拟的。水相法则主要用于制备CZT量子点,如何获得其更好的荧光量子产率、发光性能以及“无毒性”是学者们主要研究的课题。

3) 采用熔体法生长的CZT单晶,由于材料的物理特性,很容易引入空位、位错、多晶和孪晶、亚晶界以及沉淀/夹杂相等缺陷。通过点缺陷调控晶体的费米能级可以有效地获得高电阻率等光电性能;位错往往在其他缺陷处富集,因此位错及位错坑密度常常用于研究其他缺陷或综合判断晶体的质量;而晶界、孪晶和亚晶界等面缺陷是早期提升CZT单晶质量的最大障碍,保持整个坩埚内温度场稳定能有效地提升晶锭的单晶率;沉淀/夹杂相是

目前CZT缺陷研究的重点,由于它们对载流子具有极大的捕获能力,相比其他缺陷对晶体的光电性能有更强的破坏性。通过经过多年的研究,除沉淀/夹杂相外,在晶体生长过程中各种缺陷已经得到有效的控制。因此,近些年的研究热点主要集中在通过掺杂等技术实现性能调控以及沉淀/夹杂相的消除和抑制。

4) 经各方学者的研究,晶体生长后的退火改性工艺仍然是消除Te沉淀/夹杂相必要且有效的手段,退火后晶体的漏电流、红外透过率以及PL光谱特性等较退火前有显著提升。但简单的Cd/Te气氛退火虽然能消除Te沉淀相,同时也会消除Cd空位、形成更大尺寸空洞等缺陷,影响晶体的费米能级,形成了载流子陷阱,导致电阻率及载荷子迁移率等性能降低。因此,多步退火、快速退火以及Ar辐射等以不降低性能为前提消除Te沉淀/夹杂相的工艺是研究的重点。

REFERENCES

- [1] SZELES C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications[J]. *Physica Status Solidi (B)*, 2004, 241(4): 783-790.
- [2] MILBRATH B D, PEURUNG A J, BLISS M, et al. Radiation detector materials: An overview[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(10): 2561-2581.
- [3] HUTTON B F, ERLANDSSON K, THIELEMANS K. Advances in clinical molecular imaging instrumentation[J]. *Clinical and Translational Imaging*, 2018, 6(1): 31-45.
- [4] JIANG W, CHALICH Y, DEEN M J. Sensors for Positron Emission Tomography Applications[J]. *Sensors*, 2019, 19(22): 5019.
- [5] ARKUN F E, EDWALL D D, ELLSWORTH J, et al. Characterization of HgCdTe films grown on large-area CdZnTe substrates by molecular beam epitaxy[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(9): 5374-5378.
- [6] PICHON T, MOUZALI S, BOULADE O, et al. Influence of the CdZnTe substrate thickness on the response of HgCdTe detectors under irradiation: Modeling of the substrate luminescence[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(11): 6918-6935.
- [7] CHOUBEY A, VEERAMANI P, PYM A T G, et al. Growth by the multi-tube physical vapour transport method and characterisation of bulk (Cd, Zn)Te[J]. *Journal of Crystal*

- Growth, 2012, 352(1): 120–123.
- [8] GAO X, ZHU S, ZHU X, et al. PVT growth of exfoliated CdZnTe polycrystalline thick films based on stress mismatch mechanism[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 12253–12258.
- [9] PALOSZ W, GRASZA K, DUROSE K, et al. The effect of the wall contact and post-growth cool-down on defects in CdTe crystals grown by ‘contactless’ physical vapour transport[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 254(3/4): 316–328.
- [10] LI G, ZHANG X, HUI H, et al. A modified vertical Bridgman method for growth of high-quality $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(9): 1215–1224.
- [11] DOTY F P, BUTLER J F, SCHETZINA J F, et al. Properties of CdZnTe crystals grown by a high pressure Bridgman method[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1998, 10(4): 1418–1422.
- [12] SZELES C, DRIVER M C. Growth and properties of semi-insulating CdZnTe for radiation detector applications[J]. *Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics and Applications*, 1998, 3446(5): 2–9.
- [13] SZELES C, CAMERON S E, NDAP J O, et al. Advances in the crystal growth of semi-insulating CdZnTe for radiation detector applications[J]. *Nuclear Science IEEE Transactions on*, 2002, 49(5): 2535–2540.
- [14] SZELES C. Advances in the crystal growth and device fabrication technology of CdZnTe room temperature radiation detectors[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, 51(3): 1242–1249.
- [15] DATTA A, SWAIN S, CUI Y, et al. Preliminary results on Bridgman grown CdZnTe detector crystals assisted by ampoule rotation[C]// JAMES R B. *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV*. Bellingham: Society of Photographic Instrumentation Engineers, 2012: 850711.
- [16] KIM K H, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. New approaches for making large-volume and uniform CdZnTe and CdMnTe detectors[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, 59(4): 1510–1515.
- [17] LI L, LU F, LEE C, et al. Large-size CdZnTe (Zn=10%) radiation detector materials and device performance[C]// JAMES R B. *Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics VI*. Bellingham: Society of Photographic Instrumentation Engineers, 2004: 181.
- [18] MCCOY J J, KAKKIRENI S, GILVEY Z H, et al. Overcoming mobility lifetime product limitations in vertical bridgman production of cadmium zinc telluride detectors[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(7): 4226–4234.
- [19] NAN R H, WANG T, XU G, et al. Compensation processes in high-resistivity CdZnTe crystals doped with In/Al[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 451: 150–154.
- [20] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y G, et al. X-ray topographic study of Bridgman-grown CdZnTeSe[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 546: 125753.
- [21] ABBENE L, PRINCIPATO F, GERARDI G, et al. Room-temperature X-ray response of cadmium-zinc-telluride pixel detectors grown by the vertical Bridgman technique[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2020, 27(2): 319–328.
- [22] WOODBURY H H, LEWANDOWSKI R S. Improved sealed-ingot zone refining technique for growth of CdTe crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1971, 10(1): 6–12.
- [23] ZANIO K. Purification of CdTe from tellurium-rich solutions[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1974, 3(2): 327–351.
- [24] BENSALAH H, CROCCO J, CARCELEN V, et al. Effect of superheating and fast cooling on Te inclusions of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$: In crystals grown by vertical gradient freezing[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 361: 5–10.
- [25] CROCCO J, BENSALAH H, ZHENG Q, et al. Influence of SiC pedestal in the growth of 50 mm CZT by Vertical gradient freeze method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 360: 92–94.
- [26] PLAZA J L, MARTINEZ O, RUBIO S, et al. Revealing Te inclusions on VGF-grown CdZnTe crystals by using low energy argon ion irradiation: Influence of the substrate temperature[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 526: 125219.
- [27] RUDOLPH P. Fundamentals and engineering of defects[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2016, 62(2): 89–110.
- [28] SHKIR M, GANESH V, ALFAIFY S, et al. Large size crystal growth, photoluminescence, crystal excellence, and hardness properties of in-doped cadmium zinc telluride[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2046–2054.
- [29] MOCHIZUKI K, TAKAHASHI J, NAKAMURA N. Thin film growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ and its application to X-ray sensor[J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2015, 12(6): 528–531.
- [30] ABBENE L, RASO G, PRINCIPATO F, et al. Development of new CdZnTe detectors for room-temperature high-flux radiation measurements[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2007, 24(2): 429–438.
- [31] AMMAN M, LEE J S, LUKE P N, et al. Evaluation of THM-

- grown CdZnTe material for large-volume gamma-ray detector applications[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, 56(3): 795–799.
- [32] BORISENKO E B, KOLESNIKOV N N, SENCHENKOV A S, et al. Crystal growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by the traveling heater method in microgravity on board of Foton-M4 spacecraft [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 457: 262–264.
- [33] JASON, MACKENZIE, FRANCIS, et al. Advancements in THM-Grown CdZnTe for use as substrates for HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42(11): 3129–3132.
- [34] LIANG W, WANG L J, ZHANG J J, et al. Characterization of CdMnTe and CdZnTe crystals grown by traveling heater method[J]. *Rengong Jingti Xuebao/journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(4): 872–878.
- [35] ROY U N, WEILER S, STEIN J, et al. Size and distribution of Te inclusions in THM as-grown CZT wafers: The effect of the rate of crystal cooling[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 332(1): 34–38.
- [36] ZHOU B, JIE W, WANG T, et al. Growth and characterization of detector-grade $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ crystals by the traveling heater method with the accelerated crucible rotation technique[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 47(2): 1125–1130.
- [37] ZHOU B, JIE W, WANG T, et al. Observations on nanoscale Te precipitates in CdZnTe crystals grown by the traveling heater method using high resolution transmission electron microscopy[J]. *Crystals*, 2018, 8(1): 26.
- [38] VERE A W, STEWARD V, JONES C, et al. Growth of CdTe by solvent evaporation[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 72(1/2): 97–101.
- [39] TAKAHASHI T. Czochralski method for single crystal growing of a compound semiconductor. US, 4846927A[P], 1989–07–11.
- [40] 刘远, 郑雅杰, 孙召明. 锌冶炼含镉烟尘制备高纯镉粉的新工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(4): 1070–1075.
LIU Yuan, ZHENG Ya-jie, SUN Zhao-ming, et al. New technology of high purity Cd powder prepared from roasting dust of zinc smelting[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(4): 1070–1075.
- [41] 林海, 陈思, 董颖博等. 黑藻、狐尾藻对重金属铅、镉、铬、钒污染水体的修复[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(1): 178–186.
LIN Hai, CHEN Si, DONG Ying-bo, et al. Phytoremediation on heavy metal-polluted water of Pb, Cd, Cr and V by *Hydrilla verticillata* and *myriophyllum verticillatum*[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(1): 178–186.
- [42] 张晓梅, 毕诗杰, 苏红, 等. 羊栖菜对水环境中 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 211–221.
ZHANG Xiao-mei, BI Shi-jie, SU Hong, et al. Adsorption characteristics of *Sargassum fusiforme* on cadmium ion in water environment[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 211–221.
- [43] GAO M, KIRSTEIN S, MHWALD H, et al. Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(43): 8360–8363.
- [44] ZHONG X H, HAN M Y, DONG Z L, et al. Composition-tunable $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ nanocrystals with high luminescence and stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(28): 8589–8594.
- [45] ROGACH A L, FRANZL T, KLAR T A, et al. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(40): 14628–14637.
- [46] BAO H, WANG E, DONG S. One-pot synthesis of CdTe nanocrystals and shape control of luminescent CdTe-cystine nanocomposites[J]. *Small*, 2010, 2(4): 476–480.
- [47] HE H, FENG M, HU J, et al. Designed short RGD peptides for one-pot aqueous synthesis of integrin-binding CdTe and CdZnTe quantum dots[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(11): 6362–6370.
- [48] SCHIEBER M, JAMES R B, HERMON H, et al. Comparison of cadmium zinc telluride crystals grown by horizontal and vertical Bridgman and from the vapor phase[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 231(1/2): 235–241.
- [49] ZANG Z, NAKAMURA A, TEMMYO J. Single cuprous oxide films synthesized by radical oxidation at low temperature for PV application[J]. *Opt Express*, 2013, 21(9): 11448–11456.
- [50] SRIDHARAN M, MEKALADEVI M, NARAYANDASS S K, et al. Effect of substrate temperature on polycrystalline $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ thin films studied by Raman scattering spectroscopy[J]. *Crystal Research and Technology*, 2004, 39(4): 328–332.
- [51] GAO X, SUN H, YANG D Y, et al. Large-area CdZnTe thick film based array X-ray detector[J]. *Vacuum*, 2021, 183: 109855.
- [52] JIANG Q, BRINKMAN A W, CANTWELL B J, et al. Growth of thick epitaxial CdTe films by close space sublimation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(8): 1548–1553.
- [53] GAO J N, JIE W Q, YUAN Y Y, et al. One-step fast deposition of thick epitaxial CdZnTe film on (001)GaAs by close-spaced sublimation[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(5):

- 1790-1794.
- [54] CAO K, JIE W Q, ZHA G Q, et al. Improvement of crystalline quality of CdZnTe epilayers on GaAs(001) substrates with a two-step growth by close spaced sublimation[J]. *Vacuum*, 2019, 164: 319-324.
- [55] BRELLIER D, GOUT E, GAUDE G, et al. Bulk growth of CdZnTe: Quality improvement and size increase[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(8): 2901-2907.
- [56] RAJH T, MICIC O I, NOZIK A J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal CdTe quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(46): 11999-12003.
- [57] 李俊巍. 基于电化学法的水相体系中碲化镉及碲锌镉量子点的合成[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012: 32-42.
LI Jun-wei. Aqueous phase synthesis of CdTe and CdZnTe quantum dots based on electrochemical method[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012: 32-42.
- [58] 郑晓琳. 碲化镉量子点的制备及其与蛋白质相互作用研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2020: 43-53.
ZHENG Xiao-lin. Studies on preparation of Cd Te quantum dots and their interaction with proteins[D]. Yantai: University of Yantai, 2020: 43-53.
- [59] FIEDERLE M, EICHE C, SALK M, et al. Modified compensation model of CdTe[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(12): 6689-6692.
- [60] FIEDERLE M, FAULER A, KONRATH J, et al. Comparison of undoped and doped high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te detector crystals[C]// METZLER S D. IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. Portland, OR, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2003, 5: 3478-3482.
- [61] CHU M, TERTERIAN S, TING D, et al. Tellurium antisites in CdZnTe[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(17): 2728-2730.
- [62] LI G Q, JIE W Q, WANG T, et al. Impurities in CdZnTe crystal grown by vertical Bridgman method[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2004, 534(3): 511-517.
- [63] HWANG S, YU H, BOLOTNIKOV A E, et al. Anomalous Te inclusion size and distribution in CdZnTeSe[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2019, 66(11): 2329-2332.
- [64] 何亦辉. CdZnTe晶体的缺陷研究及退火处理[D]. 西安: 西北工业大学, 2014: 51-73.
HE Yi-hui. Studies on the defects and annealing treatment of CdZnTe crystals[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014: 51-73.
- [65] 查钢强. CdZnTe单晶表面、界面及位错的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007: 79-91.
ZHA Gang-qiang. Surface, interface and dislocation behaviors of CdZnTe single crystals[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007: 79-91.
- [66] BOLOTNIKOV A E, BABALOLA S, CAMARDA G S, et al. Correlations between crystal defects and performance of CdZnTe detectors[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2011, 58(4): 1972-1980.
- [67] VYDYANATH H R, ELLSWORTH J A, PARKINSON J B, et al. Thermomigration of Te precipitates and improvement of (Cd,Zn)Te substrate characteristics for the fabrication of LWIR (Hg, Cd)Te photodiodes[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1993, 22(8): 1073-1080.
- [68] JIA N B, XU Y D, GUO R R, et al. Investigation of dislocation migration in substrate-grade CdZnTe crystals during post-annealing[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 457: 343-348.
- [69] KOROVYANKO O O, SHCHERBAK L P, NAKONECHNYI I Y, et al. Selective etching reveals the migration and evolution of dislocations in annealed Cd_{1-x}Zn_xTe[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 475: 26-32.
- [70] ZENG D M, JIE W Q, WANG T, et al. Transmission electron microscopy observations of twin boundaries and sub-boundary networks in bulk CdZnTe crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(19): 4414-4417.
- [71] 徐超. 碲锌镉晶体缺陷的物理性能和抑制技术的研究[D]. 上海: 中国科学院大学, 2018: 89-109.
XU Chao. Study on physical properties and suppression techniques of CdZnTe defects[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technical Physics of CAS, 2018: 89-109.
- [72] TRIBOULET R, SIFFERT P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications[M]. UK: ELSEVIER, 2010: 145-255.
- [73] YAN Y F, AL-JASSIM M M, JONES K M. Passivation of double-positioning twin boundaries in CdTe[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(1): 320-326.
- [74] RUDOLPH P. Dislocation cell structures in melt-grown semiconductor compound crystals[J]. *Crystal Research and Technology*, 2005, 40(1/2): 7-20.
- [75] BUIS C, GROS D'AILLON E, MARRAKCHI G, et al. Effects of dislocation walls on the performance of cadmium telluride X-ray detectors[C]// IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. Spain: IEEE, 2011: 4804-4808.
- [76] RUDOLPH P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals—A review[J]. *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(7/8): 542-554.

- [77] WANG T, JIE W Q, ZENG D M. Observation of nano-scale Te precipitates in cadmium zinc telluride with HRTEM[J]. *Materials Science and Engineering A—Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2008, 472(1/2): 227–230.
- [78] 周伯儒. CdZnTe晶体的移动加热器法生长、缺陷分析及光电性能表征[D]. 西安:西北工业大学, 2018: 65–80.
ZHOU Bo-ru. Growth, defect analysis and characterization of CdZnTe crystals grown by traveling heater method[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018: 65–80.
- [79] BALE D S. Fluctuations in induced charge introduced by Te inclusions within CdZnTe radiation detectors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(2): 4504.
- [80] CARINI G A, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. Effect of Te precipitates on the performance of CdZnTe detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(14): 3515.
- [81] CARINI G A, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. High-resolution X-ray mapping of CdZnTe detectors[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A-Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2007, 579(1): 120–124.
- [82] AMMAN M, LEE J S, LUKE P N. Electron trapping nonuniformity in high-pressure-Bridgman-grown CdZnTe[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(6): 3198–3206.
- [83] BOLOTNIKOV A E, ABDUL-JABBAR N M, BABALOLA O S, et al. Effects of Te inclusions on the performance of CdZnTe radiation detectors[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, 55(5): 2757–2764.
- [84] MCCOY J J, KAKKIRENI S, GELINAS G, et al. Effects of excess Te on flux inclusion formation in the growth of cadmium zinc telluride when forced melt convection is applied[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 535: 125542.
- [85] ZOU J N, FAULER A, SENCHENKOV A S, et al. Analysis of Te inclusion striations in (Cd, Zn)Te crystals grown by traveling heater method[J]. *Crystals*, 2021, 11(6): 649.
- [86] BENZ K W, DOLD P. Crystal growth under microgravity: Present results and future prospects towards the international space station[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237: 1638–1645.
- [87] STELIAN C, DUFFAR T. Influence of rotating magnetic fields on THM growth of CdZnTe crystals under microgravity and ground conditions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 429: 19–26.
- [88] YANG G, BOLOTNIKOV A E, FOCHUK P M, et al. Study on thermal annealing of cadmium zinc telluride (CZT) crystals[C]// *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XII*. US: Proceedings of SPIE. 2010: 780507.
- [89] KIM K H, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. Prismatic punching defects in CdTe compounds[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 390: 1–4.
- [90] YANG G, BOLOTNIKOV A E, FOCHUK P M, et al. Post-growth thermal annealing study of CdZnTe for developing room-temperature X-ray and gamma-ray detectors[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 379: 16–20.
- [91] YANG G, JIE W Q, ZHANG Q Y, et al. Effects of two-step annealing on properties of Cd_{1-x}Zn_xTe single crystals[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(S1): s174–s177.
- [92] PIACENTINI G, ZAMBELLI N, BENASSI G, et al. Two-step thermal process in tellurium vapor for tellurium inclusion annealing in high resistivity CdZnTe crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 415: 15–19.
- [93] KIM E, KIM Y, BOLOTNIKOV A E, et al. Detector performance and defect densities in CdZnTe after two-step annealing[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2019, 923: 51–54.
- [94] XU L Y, WANG J Y, DONG J P, et al. Improvement of surface defects in CdZnTe crystals by rapid thermal annealing[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(8): 4563–4568.

Research progress on CdZnTe crystals growth and defects for radiation detection applications

HUANG Zhe, WU Si-yuan, CHEN Bai-shan, LIU Xiao, TANG Si-wei, MA Yun-zhu, LIU Wen-sheng

(National Key Laboratory of Science and Technology on High-strength Structural Materials,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: CdZnTe (CZT) detectors have been widely proposed and developed for room-temperature X-ray spectroscopy benefit from its excellent properties, and great efforts have been made on the crystal growth technologies. In last decades, melt growth method developed as most popular industrial method, since it requires simpler system, and growing faster and larger volume single crystal etc., compared to vapor transport method and solution growth method. On the other side, physical properties of CZT, such as low thermal conductivity, huge difference in vapor pressure, and low stacking fault energy etc., foster defects during the growth of crystal, like vacancies, precipitation, impurities, and dislocations. These defects restrain the performance of the detectors in terms of energy resolution and response speed. This paper compared the advantages and disadvantages between common growth methods, and summarizes the research on defects and annealing process. It might provide outlook on future in advancing the development of crystal growth and defects inhibition.

Key words: CdZnTe; melt growth; defects; single crystal; semiconductors

Foundation item: Project(61409220415) supported by the National Defense PreResearch Foundation of China;
Project(2019JJ50813) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2021-09-30; **Accepted date:** 2021-11-25

Corresponding author: TANG Si-wei; Tel: +86-731-88877825; E-mail: siweitang@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)