

文章编号: 1672-8785(2024)11-0001-12

基于移动加热器法的碲锌镉晶体研究进展

李尚书^{1,2} 徐 超^{1,2}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;

2. 红外探测全国重点实验室, 上海 200083)

摘 要: 碲锌镉(Cadmium Zinc Telluride, CZT)具有优良的物理性质, 可用于制备室温核辐射探测器以及用作碲镉汞(Mercury Cadmium Telluride, MCT)红外焦平面衬底材料。多种方法可被用来生长 CZT 晶体, 但难点仍在于获得大体积、低缺陷的单晶。移动加热器法(Traveling Heater Method, THM)是一种主要的 CZT 晶体生长方法, 它具有生长温度低、单晶率高、组分均匀性好等优点。对 THM 法生长 CZT 晶体进行了综述, 介绍了其发展历程和相关研究结果。首先分析了 THM 生长的基本原理及工艺流程, 然后对生长过程中的宏观形貌特征与关键影响因素进行了阐述, 接着分析了 Te 夹杂缺陷与微观界面形貌的相关关系以及抑制手段, 最后对比了 THM 法与布里奇曼法生长 CZT 晶体的 Zn 组分分布差异性, 突出了 THM 法在宏观成分均匀性方面的优势。

关键词: 碲锌镉; 移动加热器法; 晶体生长; 红外焦平面

中图分类号: TN3 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.11.001

Research Progress on CdZnTe Crystal Using Traveling Heater Method

LI Shang-shu^{1,2}, XU Chao^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. National Key Laboratory of Infrared Detection Technologies, Shanghai 200083, China)

Abstract: Cadmium zinc telluride (CZT) has excellent physical properties and can be used to prepare room-temperature nuclear radiation detectors and as substrate materials for mercury cadmium telluride infrared focal planes. Multiple methods can be used to grow CZT crystals, but the difficulty still lies in obtaining high monocrystal volume, low defect density single crystals. The traveling heater method (THM) is a major CZT crystal growth method, which has the advantages of low growth temperature, high single crystal yield, and good composition uniformity. A review was conducted on the growth of CZT crystals using the THM method, introducing its development history and related research results. Firstly, the basic principles and process flow of THM growth were introduced, followed by an explanation of the macroscopic morphology characteristics and key influencing factors during the growth process. Then, the correlation and suppression methods between

收稿日期: 2024-05-10

作者简介: 李尚书(1992-), 男, 四川苍溪人, 博士, 主要从事碲锌镉单晶生长方法和缺陷抑制研究。

E-mail: shangshuli@mail.sitp.ac.cn

Te inclusion defects and microscopic interface morphology were analyzed. Finally, the differences in Zn composition distribution between the THM method and the Bridgman method for CZT crystal growth were compared, highlighting the advantages of the THM method in macroscopic composition uniformity.

Key words: CdZnTe; traveling heater method; crystal growth; infrared focal plane

0 引言

作为最有应用前景的室温核辐射半导体探测器材料之一, CZT 晶体具有诸多优良性质, 已经在医学成像、空间研究和国防安全等领域展示出广泛的用途^[1-2]。此外, 通过成分调节可与 MCT 实现良好的晶格匹配, 因此 CZT 成为 MCT 红外焦平面器件的最佳衬底选择^[3-4]。然而, 热导率和层错能较低的特点也使得 CZT 相较于 Si、Ge、GaAs 等半导体材料更难生长出大体积单晶^[5], 从而增加了产品的整体成本。迄今为止, 已有多种方法被用于生长 CZT 晶体, 主要包括垂直布里奇曼 (Vertical Bridgman, VB) 法、垂直梯度凝固 (Vertical Gradient Freeze, VGF) 法和移动加热器 (Travelling Heater, THM) 法^[1]。其中, THM 法成为商业生长 CZT 最成功的方法^[2]。

根据发展时间线 (见图 1), 法国国家科学研究中心 (National Centre for Scientific Research, CNRS) 是最早研究 THM 法生长 CZT

的机构: 1975 年, CNRS 首先进行了 15 mm 直径 ZnTe 的生长^[6], 然后在 1985 年开始生长 CdTe, 并在 1994 年首次实现 50 mm 直径 CZT 晶体的生长^[7]。日本在 CdTe 晶体商业生产方面处于领先地位: 1993 年, 日本矿业公司 (Nippon Mining Co. Ltd.) 实现 32 mm 直径 CdTe 的生长^[8]; 1999 年, 日本能源公司 (Japan Energy Corporation) 生长出 50 mm 直径的 CdTe^[9]; 2007 年至 2009 年, Acrorad 公司相继实现 75 mm 和 100 mm 直径 CdTe 单晶的生长^[10-11]。另外, 加拿大 Redlen 公司紧随其后, 分别在 2008 年和 2013 年实现了 75 mm 和 100 mm 直径 CZT 单晶的生长, 并且在缺陷密度、衬底面型和红外透过率等方面均达到 MCT 焦平面器件衬底的要求^[12-16]。

尽管从开始研究 THM 法生长 CZT 晶体至今已逾 40 年, 但相关理论体系和技术知识仍不完善, 因此仅有国外少数机构能进行规模化生产。国内发展由于起步较晚, 相关设备和

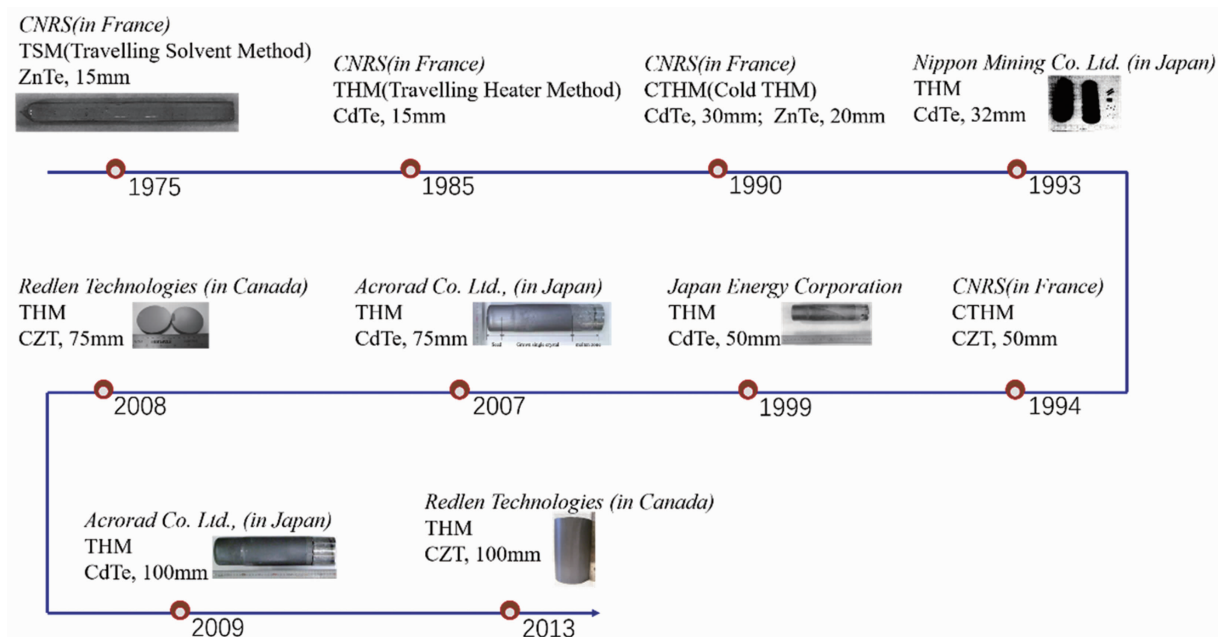


图 1 用 THM 法生长 CZT 晶体的发展时间线

工艺不够成熟, 目前仍处于追赶状态。本文拟从生长原理、界面控制、缺陷抑制等方面对 THM 法生长 CZT 晶体的研究进行总结和评述。

1 THM 法生长原理

THM 法实质上仍属于区熔法, 只不过是利用溶剂降低熔区温度, 使得生长过程在相对较低的温度 ($700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$) 下进行, 有效解决了杂质通过高温扩散进入晶体所造成的污染问题。根据 Cd-Te 二元相图 (见图 2(a)), 富 Cd 和富 Te 熔体均具有比纯 CdTe 更低的熔点, 因此都可被用于 THM 法生长 CZT 的溶剂。目前成熟的工艺主要采用富 Te 溶剂。

从图 2 中可以看出, 富 Cd 端液相凝固点随成分的变化较富 Te 端平缓, 所以需要采用比 Te 溶剂更高的生长温度。此外, 平缓变化的液相线表明高温下液相成分对温度波动更敏感, 因此不易控制形成较大单晶。除了 Cd 和 Te, 早期有研究报道用 In 和 CdCl_2 作为 HTM 法生长 CZT 的溶剂^[7,20]。不过当前仅通过在富 Te 溶剂中加入 In 和 Cl (以 CdCl_2 形式加入) 来提高晶体电阻率, 从而提升辐射探测器性能。

THM 法的另一个优势在于减少沉淀相。如图 2(b) 所示, 800 K 以上温度范围内, Cd 和 Te 在 CdTe 中均具有一定的溶解度, 且随温度上升, 溶解度先增加后减小。不同的是, Cd 溶解度随温度变化的波动范围很小, 而 Te 溶解度随温度变化则呈现明显的峰形, 即在 1150 K 左右达到最大值 (偏离理想计量数 $0.016 \text{ at. \%}$), 然后随温度降低而急剧减小。例如, 在 1073 K 时仅偏离理想计量数 $0.006 \text{ at. \%}$, 减少了 62% 左右。这说明高温下过饱和的 Te 将在冷却过程中析出, 生成大量富 Te 沉淀。因此, 采用低温生长的 THM 法可使由溶解度下降导致的富 Te 沉淀相密度大大降低。

值得一提的是, 理论上 THM 法在生长高 Zn 组分 CZT 晶体中更能体现上述优势, 因为随着 Zn 组分增加, Te 端固相线峰形更陡峭^[18,21]。此外, 随着 Zn 组分的增加, CZT 的熔点不断升高 (见图 2(c)), 比如 ZnTe 的熔点约为 1568 K ^[22], 其 THM 法生长温度也有所提高。不同 CZT 晶体的生长参数统计如表 1 所示。

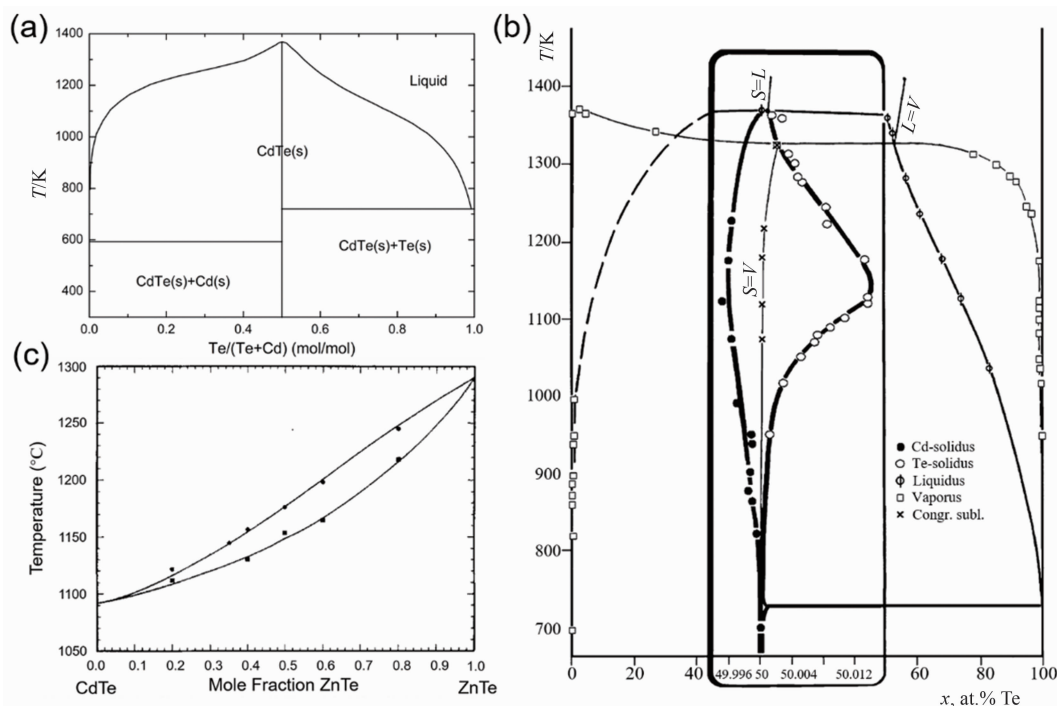


图 2 (a) Cd-Te 二元相图^[17]; (b) Cd-Te 二元相图固相线区域放大图^[18]; (c) CdTe-ZnTe 赧二元相图^[19]

表 1 用 THM 法生长 CdZnTe 晶体材料的参数

晶体成分	晶锭直径/ mm	生长速率/ $\text{mm} \cdot \text{day}^{-1}$	温度梯度/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$	生长温度/ $^{\circ}\text{C}$	籽晶	文献
CdTe	32	2~5	20~60	700~900	×	[8]
CdTe	50	4	—	850~900	✓	[9]
CdTe	100	3~7	—	—	✓	[11]
CdTe	75	10	60	850~900	✓	[23]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$	50	—	—	—	—	[24]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$	75	—	—	—	—	[12]
$\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$	75/100	—	—	—	✓	[13]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$	52	3~5	10~15	—	×	[25]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$	40, 52	3~5	10~15	—	×	[26-27]
ZnTe	15	7	—	950	×	[6]
CdTe	15	1~2	—	1000	×	[7]
CdTe	15~30	2.5~7.2	—	780	×	[28]
ZnTe	15~20	3.0~5.5	—	950	×	
$\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$	50	2~3.6	—	780	×	[29]
$\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$	50	3.6~7.2	37	850	×	
$\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$	5.0, 7.5	4 & 10	—	700~800	✓	[30]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$	53	5 & 10	45	—	✓	[31]

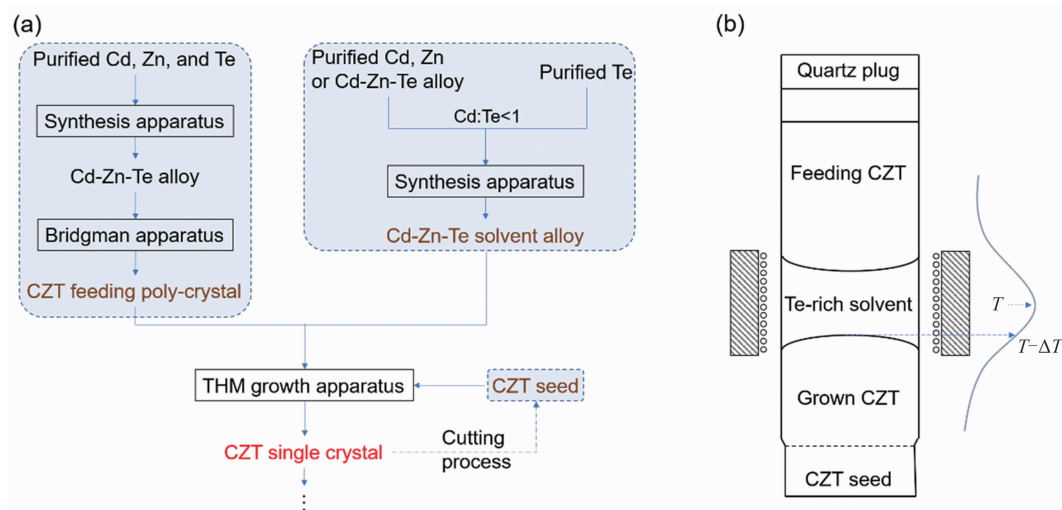


图 3 用 THM 法生长 CZT 晶体: (a)工艺流程图; (b)生长示意图

图 3(a)为用 THM 法生长 CZT 晶体的工艺流程图。整体工艺主要包括多晶晶锭制备、溶剂合金制备和单晶生长三部分。致密多晶晶锭通过纯物质合成反应和 VB 法生长得到, 溶剂合金则通过纯物质(Te 过量)合成反应生成即可。用 THM 法生长前, 将籽晶、溶剂合金和多晶晶锭依次放入坩埚中并进行抽真空和密封处理。用 THM 法生长 CZT 晶体的示意图

如图 3(b)所示, 富 Te 熔体与下部晶体和上部多晶分别形成生长界面和溶解界面。随着坩埚不断下降, 溶解界面上部 CZT 晶料通过界面连续溶解进溶剂中, 并在生长界面沉积生长。用 THM 法生长 CZT 晶体的关键参数包括轴向最高温度、温度梯度、晶体直径和熔区长度等。以上参数最终影响生长界面形状、熔体对流模式和物质传输等特征, 并最终决定 CZT

晶体质量。

2 生长过程界面控制

固-液界面特性是晶体生长研究的核心内容。界面特征直接决定最终晶体质量, 包括宏观缺陷和微观缺陷。用 THM 法生长 CZT 晶体的过程中主要关注宏观界面特征和微观界面特征两方面。

2.1 宏观固-液界面形貌与控制

从二维平面角度来看, 固-液界面一般分为凹型界面、平直界面和凸型界面三种(见图 4)。其中, 凹形界面往往倾向于侧壁异质形核, 晶体以多晶为主; 凸型界面虽然利于单晶生长, 但会造成组分径向分凝。因此, 平直界面在理论上是最优的生长界面, 能稳定生长组分均匀的单晶。但实际晶体生长过程中几乎不可能达到完全平直界面, 所以控制固-液界面为凸型是获得高 CZT 单晶率的主要手段。

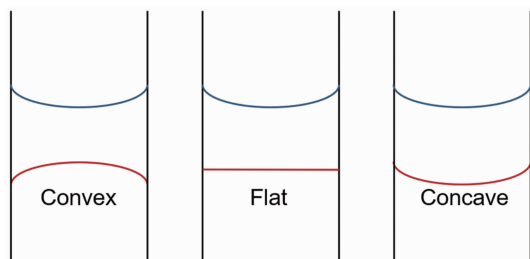


图 4 宏观生长界面的示意图

由于 THM 法采用较大的温度梯度(大于 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$), 熔体强烈的自然对流会影响固-液界面的稳定性, 加上温场不对称, 很容易导致宏观上固-液界面呈现为非纯粹的凸界面。如图 5 所示, 尽管整体是凸界面, 但靠近侧壁仍存在部分凹界面(即整体类似于高斯曲线形状), 从而导致新晶粒生成。

多项研究表明, 影响固-液界面的主要因素是熔区长度。Funaki M 等首先通过实验研究熔区长度对宏观固-液界面形状的影响, 发现熔区太长或者太短均易在凸界面中产生凹陷部分, 造成多晶生成(见图 6(a))。熔区长度由多种因素共同决定, 包括温度、温度梯度、生长速度、Te 含量和加热区长度等。Peterson J

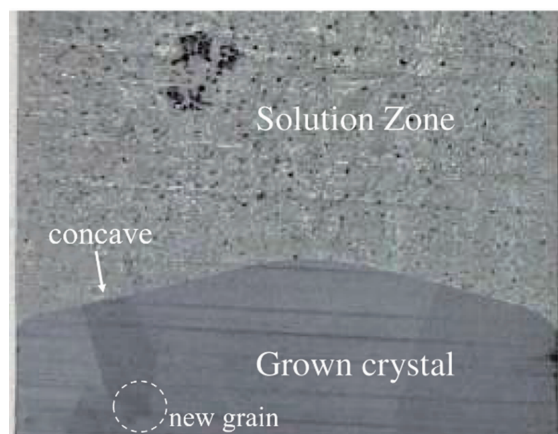


图 5 淬冷 CZT 晶锭的横截面^[32]

H 等采用有限元分析方法研究了不同 Te 含量熔区长度和固-液界面特征(见图 6(b))。结果表明, 随着 Te 含量的减少, 熔区长度缩短, 自然对流强度降低, 固-液界面呈现由凹变凸的趋势。此外, Mokri A E 通过一维模型计算发现, 溶质扩散使得一定生长速度条件下的熔区长度大于最初稳定状态时的熔区长度^[29]。简单而言, 熔区长度由溶解界面和生长界面位置共同确定, 而两界面的实际位置由其局部溶质浓度和温度决定。因此, 了解生长过程中熔体的传质、传热规律对优化固-液界面具有很重要的意义。

2.2 微观界面形貌与夹杂控制

采用 THM 法生长的 CZT 晶体中夹杂尺寸和密度与固-液微观界面形貌直接相关, 而微观界面波动则是夹杂产生的根本原因。通过分析快速淬冷晶锭的微观界面形貌(见图 7(a)、图 7(c)和图 7(e))可以解释夹杂形成原理: 不规则的微观生长界面导致界面处的富 Te 溶剂被封闭在已凝固的晶体中, 从而在冷却过程中形成 Te 夹杂。需要指出的是, 夹杂尺寸和密度超过一定阈值时会直接影响 CZT 器件的电阻、光学响应等特性^[34-37]。此外, CZT 作为 MCT 红外探测器的衬底时, Te 夹杂的存在会降低器件的红外透过率。因此, 如何减小 Te 夹杂尺寸以及降低 Te 夹杂密度成为 THM 生长工艺中一项重要的研究任务, 其根本原理在于抑制微观固-液界面波动。

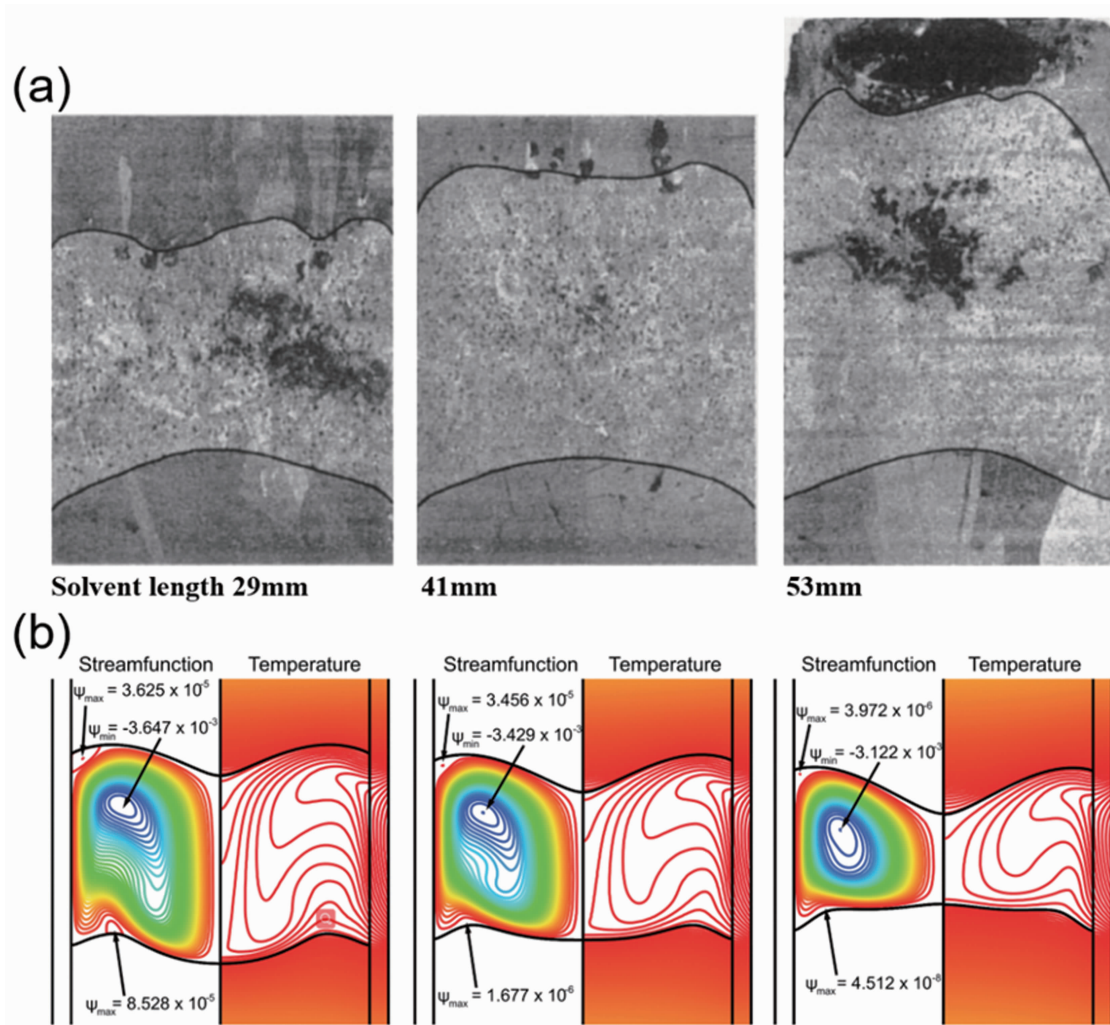


图 6 熔区长度影响生长界面形状：(a)实验结果^[9]；(b)仿真结果^[33]

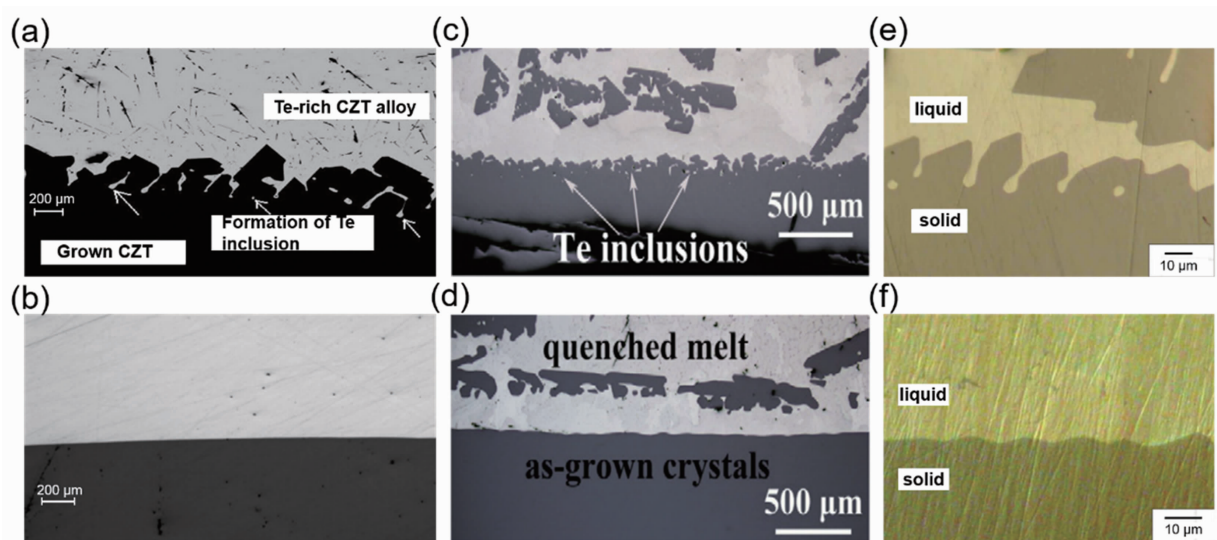


图 7 不同改进方法对微观界面形貌的影响：(a)~(b)降低温度梯度前后^[26]；(c)~(d)采用加速退火旋转法前后^[38]；(e)~(f)外加静态磁场前后^[39]

Shiraki H 等从成分过冷的角度出发, 提出成分过冷增强了生长界面的不稳定性, 因此可提高生长环境的温度梯度以抑制成分过冷, 从而获得夹杂尺寸为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ (集中在 $10 \mu\text{m}$ 内)、密度为 $7.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 的 CZT 晶体^[11]。另一方面, 一些研究者则从自然对流的角度分析 Te 夹杂的抑制方法。他们认为, 由高温温度梯度造成的熔区内熔体强烈自然对流是引起微观界面失稳的主要原因^[40]。

因此, 抑制熔体自然对流的方法主要包括降低温度梯度^[26,41-42]、引入坩埚旋转^[31,38]和外加电磁场^[30,39], 后两者通过采用强制对流抑制自然对流。Roy U N 等通过降低温度梯度 ($10 \sim 15 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$), 使不规则粗糙界面 (见图 7(a)) 最终变成光滑稳定的界面 (见图 7(b))。Zhou B 等则利用坩埚加速旋转方法 (Accelerated Crucible Rotation Technique, ACRT) 成功抑制界面的不稳定性 (见图 7(c)), 获得了较平滑的生长界面 (见图 7(d))。Wang Y 等通过外加平行于生长方向的静态磁场, 消除了峭崖状的生长界面 (见图 7(e)), 使其相对平缓, 但仍表现为波浪状形貌 (见图 7(f))。

当前结果表明, 利用磁场控制界面还需更多的研究, 比如频率、相位、电流等多种因素共同作用下的微观界面研究。另外, Yeckel A 等通过模拟研究发现, 由于 CZT 材料本身的高电阻特性, 添加磁场对大尺寸 CZT 晶体生长过程中的界面调整几乎不起作用^[43-44]。因此, 磁场在 CZT 晶体生长 (尤其针对大直径晶体) 中的实际应用仍需考虑多重因素。

相比之下, ACRT 法更常被用于晶体生长^[29,31,38], 包括改进的 VB 法和 THM 法。除了固定方向旋转外, 一般采用顺时针旋转和逆时针旋转相互交替的方式进行。单个周期内的常见旋转方式如图 8 所示, 主要参数包括升速时间、稳定时间和降速时间。通常需要进行大量的实验来确定最优的旋转方式和具体参数。

研究发现, 采用适当 ACRT 旋转方式后所得 CZT 晶体的 Te 夹杂尺寸明显减小, 其密度相较于不采用 ACRT 法时降低了一个数量级 (见图 9(a) 和图 9(b))。除此之外, 影响夹杂密度的因素还包括冷却速率^[45-46]和坩埚下降速率^[10,23]。例如, Roy U N 等发现缓冷 (约 $100^\circ\text{C}/\text{day}$) 晶体的 Te 夹杂密度在 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 数量级 (见图 9(c)), 而随炉快冷晶体的 Te 夹杂密度则在 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 数量级 (见图 9(d)), 原因在于缓冷过程中的退火作用。值得注意的是, 生长后退火是消除 CZT 晶体中 Te 夹杂的常用手段^[12,47-48], 例如 Chen H 等通过退火可使 Te 夹杂尺寸缩小到 $5 \mu\text{m}$ 之内^[12]。Shiraki H 等发现在保证单晶稳定生长的基础上 (见图 9(e)), 增加坩埚下降速率并不会造成 Te 夹杂密度呈现数量级的变化, 而是稳定维持在 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 水平 (见图 9(f)), 说明晶体生长速率在一定范围内变化对夹杂密度的影响并不明显。

3 组分均匀性

对于 CZT 核辐射探测器, 轴向 Zn 组分不均匀会影响载流子迁移特性, 并最终影响器件的探测性能, 尤其明显地表现在尺寸较厚的探

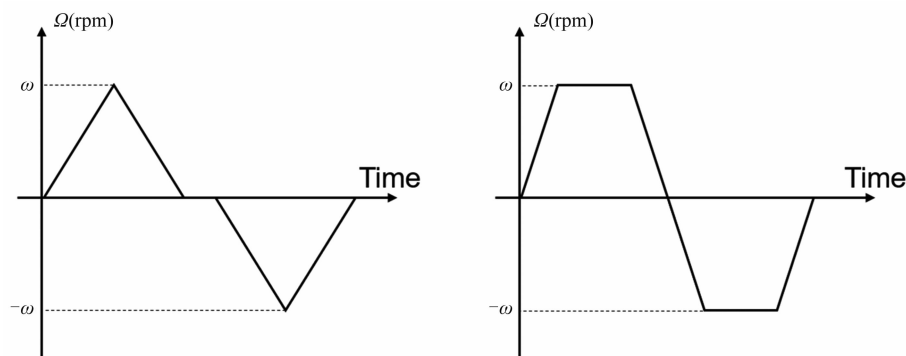


图 8 ACRT 法常用的两种旋转方式^[29,31]

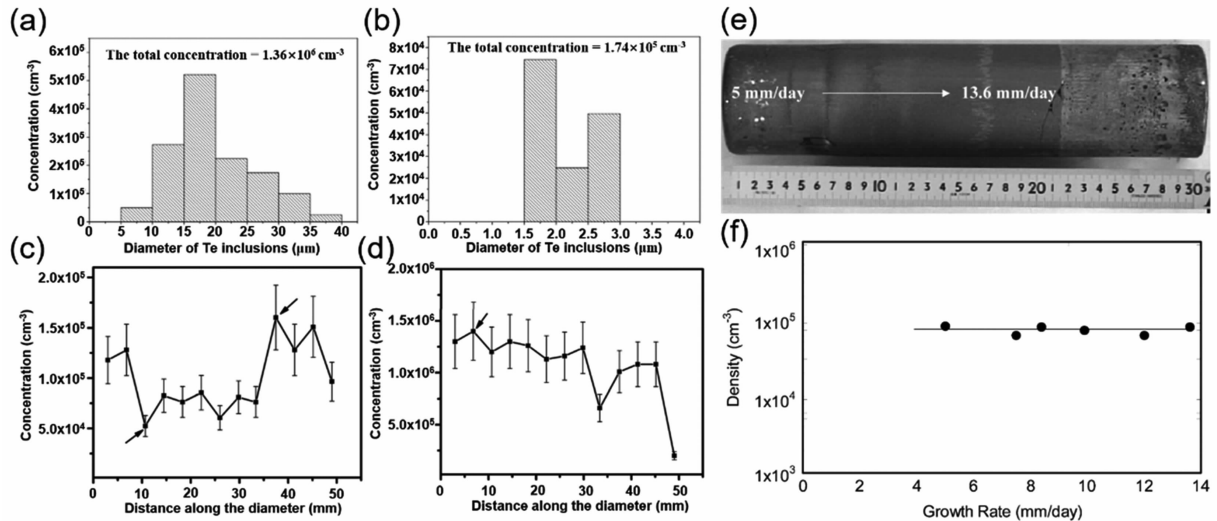


图 9 不同工艺条件对 CZT 晶体 Te 夹杂密度的影响: (a)采用 ACRT 法前^[38]; (b)采用 ACRT 法后^[38]; (c)生长后快冷^[45]; (d)生长后缓冷^[45]; (e)不同生长速率晶锭的实物图^[23]; (f)对应的夹杂密度^[23]

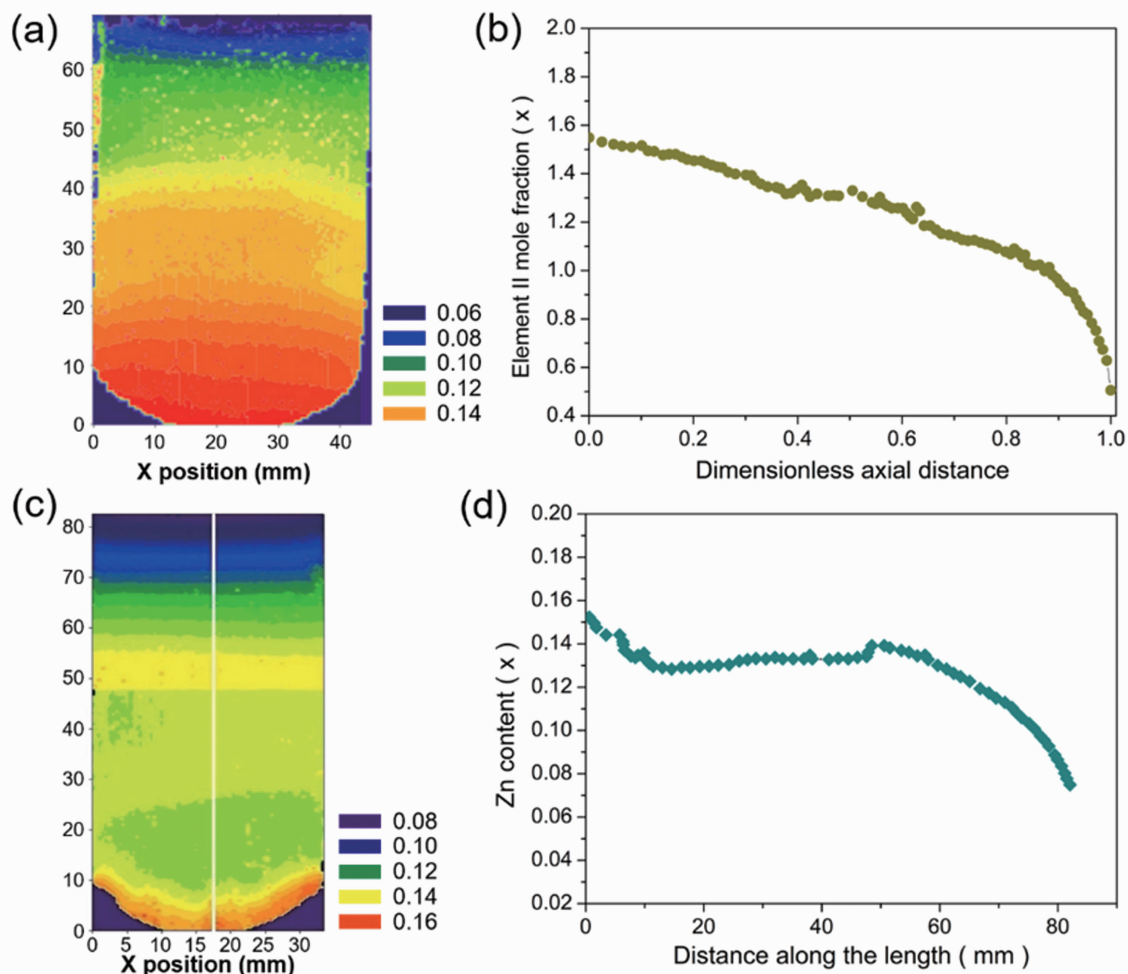


图 10 (a) VB 法所生长 CZT 晶体的 Zn 组分面分布情况^[50]; (b) VB 法所生长 CZT 晶体沿生长方向的 Zn 组分含量^[50]; (c) THM 法所生长 CZT 晶体的 Zn 组分面分布情况^[51]; (d) THM 法所生长 CZT 晶体沿生长方向的 Zn 组分含量^[51]

测器中。而对于大面阵 MCT 红外焦平面, CZT 衬底面内 Zn 组分不均匀则会导致外延层产生严重的失配位错, 从而无法被用于 MCT 红外器件制造。由此可见, Zn 组分的均匀性是 CZT 晶体生长控制的又一项重要研究内容。CZT 熔体凝固过程中, Zn 的分凝系数约为 1.35^[5], 意味着凝固界面晶体端的 Zn 含量高于熔体端。

图 10 对比了 VB 法和 THM 法所生长 CZT 晶锭截面的 Zn 组分面分布情况。如图 10(a)和图 10(b)所示, 用 VB 法生长的 CZT 晶体中的 Zn 组分含量沿生长方向连续降低, 至尾端时已经下降到名义组分($x=0.1$)的 50% 左右。此外, 用 VGF 法生长的 CZT 晶体同样存在相同的 Zn 组分分布规律^[49]。众所周知, Zn 组分的变化会导致 CZT 晶格常数的变化, 因此在生长方向上会造成晶格失配, 从而引入失配应力, 诱发晶锭产生裂纹。Triboulet R 从理论上计算了失配应力梯度与凝固质量百分比之间的关系, 发现在靠近晶锭尾端附近时, 失配应力梯度会突然快速增大^[5]。

不同于 VB 法和 VGF 法, THM 法所生长 CZT 晶体中的 Zn 组分含量在大部分等径段保持相对稳定的水平(x 约为 0.13), 如图 10(c)和图 10(d)所示。相似情况也存在于其他研究中^[13-15, 24, 29, 52], 其主要原因是 THM 法生长过程中不断有上部多晶料溶解进入熔区, 补充损失的 Zn 组分。另一方面, 在 THM 法生长末期, 由于没有额外的晶料补充, 其质量传输规律类似于 VB 法或 VGF 法^[49-50, 53], Zn 组分含量在生长方向上的分布开始呈现逐渐下降的趋势^[54], 如图 10(d)所示。由此可见, 从组分均匀性角度来看, THM 法与其他两种方法相比具有明显的优势。

4 结语及展望

作为重要的室温核辐射探测器材料和 MCT 红外焦平面衬底材料, CZT 晶体的人工生长尽管经历了数十年的发展和不同方法的尝试, 但低单晶率仍是制约其扩大应用的主要障

碍。采用 THM 法生长直径为 100 mm、长度超过 300 mm 的 CZT 单晶的机构寥寥无几。因此还需对该方法进行系统性的研究, 包括加热炉结构、加热方式、旋转或磁场参数、晶锭尺寸和生长温度等方面^[55]。

本文对用 THM 法生长 CZT 晶体的生长原理、宏观及微观界面控制、Te 夹杂形成原理及抑制手段、Zn 组分均匀性等进行了较为全面的讨论。由于 CZT 材料加工(如切割、抛磨、平坦化、腐蚀等)并不依赖于晶体生长方法, 因此本文并未涉及。实际晶体生长研究仍以试错法为主, CZT 晶体生长速度慢的特点使其研究周期长、技术迭代缓慢。

模拟仿真方法已经在 Si、GaAs 等半导体材料的生长中得到了广泛的应用, 因此基于准确模型的数值仿真方法或许有助于加速 CZT 晶体的生长研究。另外, 得益于数学模型的进一步发展, 利用机器学习方法^[56]将可能确定 CZT 晶体生长的各项参数与晶体质量的非线性关系, 值得开展更多的研究。基于科研工作者的持续努力, 未来 CZT 晶体会朝大尺寸、低缺陷和高均匀性等方向发展, 有利于相应器件(如 MCT 红外焦平面)向高性能进一步发展。

参考文献

- [1] Zappettini A. Cadmium Telluride and Cadmium Zinc Telluride [M]. Duxford: Woodhead Publishing, 2019.
- [2] Iniewski K. CZT Detector Technology for Medical Imaging [J]. *Journal of Instrumentation*, 2014, **9**(11): C11001.
- [3] Capper P, Garland J, Kasap S, et al. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties, and Applications [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [4] Gu R, Lei W, Antoszewski J, et al. Investigation of Substrate Effects on Interface Strain and Defect Generation in MBE-Grown HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9): 4596–4602.

- [5] Triboulet R. Fundamentals of the CdTe and CdZnTe Bulk Growth [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2005, **2**(5): 1556–1565.
- [6] Triboulet R, Didier G. Growth of ZnTe by Stoichiometric and off Stoichiometric Zone Refining [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1975, **28**(1): 29–35.
- [7] Triboulet R, Legros R, Heurlet A, et al. Properties of CdTe Crystals Grown by THM Using Cd as the Solvent [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, **72**(1–2): 90–96.
- [8] Ohmori M, Iwase Y, Ohno R. High Quality CdTe and Its Application to Radiation Detectors [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1993, **16**(1–3): 283–290.
- [9] Funaki M, Ozaki T, Satoh K, et al. Growth and Characterization of CdTe Single Crystals for Radiation Detectors [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1999, **436**(1–2): 120–126.
- [10] Shiraki H, Funaki M, Ando Y, et al. Improvement of the Productivity in the Growth of CdTe Single Crystal by THM for the New PET System [C]. Honolulu: 2007 IEEE Nuclear Science Symposium Conference, 2007.
- [11] Shiraki H, Funaki M, Ando Y, et al. THM Growth and Characterization of 100 mm Diameter CdTe Single Crystals [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56**(4): 1717–1723.
- [12] Chen H, Awadalla S A, Iniewski K, et al. Characterization of Large Cadmium Zinc Telluride Crystals Grown by Traveling Heater Method [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(1): 014903.
- [13] MacKenzie J, Kumar F J, Chen H. Advancements in THM-Grown CdZnTe for Use as Substrates for HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42**(11): 3129–3132.
- [14] Andresen B F, Fulop G F, Hanson C M, et al. Bulk Growth and Surface Characterization of Epitaxy Ready Cadmium Zinc Telluride Substrates for Use in IR Imaging Applications [C]. *SPIE*, 2017, **10177**: 1017717.
- [15] Miller J L, Andresen B F, Norton P R, et al. Bulk Characterization and Surface Analysis of Epitaxy Ready Cadmium Zinc Telluride Substrates for Use in IRFPA Manufacturing for IR Imaging [C]. *SPIE*, 2018, **10624**: 106240X.
- [16] Sheahan T, Martinez B, Cooper M D, et al. Chemomechanical Polishing Methods and Surface Metrology of Cadmium Zinc Telluride Substrates Suitable for IRFPA Production [C]. *SPIE*, 2019, **11002**: 110020P.
- [17] Haloui A, Feutelais Y, Legendre B. Experimental Study of the Ternary System Cd-Te-Zn [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **260**(1): 179–192.
- [18] Greenberg J H. P-T-X Phase Equilibrium and Vapor Pressure Scanning of Non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te System [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2003, **47**(2–3): 196–238.
- [19] Yu T C, Brebrick R F. The Hg-Cd-Zn-Te Phase Diagram [J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1992, **13**(5): 476–496.
- [20] Wald F V. Self-compensation in CdTe and ZnTe Crystals Grown from Indium Solvents [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 1976, **38**(1): 253–259.
- [21] Greenberg J H, V. N. Guskov. Vapor Pressure Scanning of Non-stoichiometry in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}_{1\pm\delta}$ and $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}_{1\pm\delta}$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **289**(2): 552–558.
- [22] Ikhmayies, S J. Using Thermo-calc Software to Produce the Phase Diagram of Zn-Te System [J]. *Journal of Energy Systems*, 2020, **4**(3): 88–95.
- [23] Shiraki H, Funaki M, Ando Y, et al. Improvement of the Productivity in the THM Growth of CdTe Single Crystal as Nuclear Radiation Detector [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, **57**(1): 395–399.
- [24] Chen H, Awadalla S A, Mackenzie J, et al. Characterization of Traveling Heater Method (THM) Grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Crystals [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2007, **54**(4): 811–816.

- [25] Roy U N, Gueorguiev A, Weiller S, et al. Growth of Spectroscopic Grade $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$: In by THM Technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **312**(1): 33–36.
- [26] Roy U N, Weiler S, Stein J. Growth and Interface Study of 2 in Diameter CdZnTe by THM Technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(19): 2840–2845.
- [27] James R B, Roy U N, Franks L A, et al. Unseeded Growth of CdZnTe : In by THM Technique [C]. *SPIE*, 2009, **7449**: 74490U.
- [28] Triboulet R, Van K P, Didier G. Cold Travelling Heater Method, a Novel Technique of Synthesis, Purification and Growth of CdTe and ZnTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, **101**: 216–220.
- [29] Mokri A E, Triboulet R, Lusson A, et al. Growth of Large, High Purity, Low Cost, Uniform CdZnTe Crystals by the “Cold Travelling Heater Method” [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **138**: 168–174.
- [30] Wang Y, Kudo K, Inatomi Y, et al. Growth Interface of CdZnTe Grown from Te Solution with THM Technique Under Static Magnetic Field [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **284**(3–4): 406–411.
- [31] 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*, 2018, **47**(2): 1125–1130.
- [32] Funaki M, Shiraki H, Tamaki M, et al. Development of THM Growth Technology for CdTe Radiation Detectors and the Applications [C]. *MRS*, 2009, **1164**: L03–02.
- [33] Peterson J H, Fiederle M, Derby J J. Analysis of the Traveling Heater Method for the Growth of Cadmium Telluride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, **454**: 45–58.
- [34] Du Y, Tkaczyk J E, Abramovich G, et al. Correlation Between Te Inclusion Inspection by IR with Spectral Response Performance for CZT Sensor Pack Detectors [C]. Valencia: 2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference, 2011.
- [35] Washington A L, Wright J S, Duff M C, et al. Change in the Bulk Resistivity of CdZnTe with Selected Near IR Light [C]. *SPIE*, 2014, **9213**: 92131K.
- [36] Wright J S, Washington A L I, Duff M C, et al. The Effect of Subbandgap Illumination on the Bulk Resistivity of CdZnTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42**(11): 3119–3124.
- [37] 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.
- [38] Zhou B, Jie W, Wang T, et al. Modification of Growth Interface of CdZnTe Crystals in THM Process by ACRT [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, **483**: 281–284.
- [39] Wang Y, Kudo K, Inatomi Y, et al. Growth and Structure of CdZnTe Crystal From Te Solution with THM Technique Under Static Magnetic Field [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275**(1–2): 1551–1556.
- [40] Roy U N, Burger A, James R B. Growth of CdZnTe Crystals by the Traveling Heater Method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **379**: 57–62.
- [41] Burger A, Roy U N, Franks L A, et al. Macro and Microscopic Growth Interface Study of CdZnTe Ingots by THM Technique [C]. *SPIE*, 2010, **7805**: 780502.
- [42] Roy U N, Weiler S, Stein J, et al. Growth of Detector-grade CZT by Traveling Heater Method (THM) - An Advancement [C]. *MRS*, 2011, **1341**: 29–37.
- [43] Yeckel A, Derby J J. Effects of a Traveling Magnetic Field on Vertical Gradient Freeze Growth of Cadmium Zinc Telluride [C]. *SPIE*, 2011, **8142**: 814214.
- [44] Yeckel A, Derby J J. The Prospects for Traveling Magnetic Fields to Affect Interface Shape in the Vertical Gradient Freeze Growth of Cadmium Zinc Telluride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013,

- 364**: 133–144.
- [45] 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.
- [46] Xu L, Jie W, Bolotnikov A E, et al. Concentration of Extended Defects in CdZnTe Single Crystals: Effects of Cooling Rate After Growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **355**(1): 84–87.
- [47] Awadalla S A, Mackenzie J, Chen H, et al. Characterization of Detector-grade CdZnTe Crystals Grown by Traveling Heater Method (THM) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(4): 507–513.
- [48] MacKenzie J, Chen H, Awadalla S A, et al. Recent Advances in THM CZT for Nuclear Radiation Detection [C]. *MRS*, 2009, **1164**: L10–04.
- [49] Azoulay M, Rotter S, Gafni G. Zinc Segregation in CdZnTe Grown Under Cd/Zn Partial Pressure Control [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1992, **117**(1–4): 276–280.
- [50] Zhang N, Yeckel A, Burger A, et al. Anomalous Segregation During Electrodynamic Gradient Freeze Growth of Cadmium Zinc Telluride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **325**(1): 10–19.
- [51] Roy U N, Weiler S, Stein J, et al. Zinc Mapping in THM Grown Detector Grade CZT [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **347**(1): 53–55.
- [52] Chen H, Awadalla S A, Redden R, et al. High-performance, Large-volume THM CdZnTe Detectors for Medical Imaging and Homeland Security Applications [C]. San Diego: 2006 IEEE Nuclear Science Symposium Conference, 2006.
- [53] Franks L A, Derby J J, James R B, et al. Segregation and Interface Shape Control During EDG Growth of CZT Crystals [C]. *SPIE*, 2011, **8142**: 814216.
- [54] Franks L A, Roy U N, James R B, et al. Growth, Characterization and Fabrication of Thick Detectors From As-grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ by Traveling Heater Method [C]. *SPIE*, 2011, **8142**: 814215.
- [55] Triboulet R. Handbook of Crystal Growth (Second Edition) [M]. Amsterdam: Elsevier Publishing Company Ltd, 2015.
- [56] Dropka N, Holena M. Application of Artificial Neural Networks in Crystal Growth of Electronic and Opto-electronic Materials [J]. *Crystals*, 2020, **10**(8): 663.