● 前沿进展 Research Progress ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3270

II–VI 族多元化合物半导体晶体生长及器件研究进展

杨桂芝[1],俞鹏飞[1],张嘉伟[1],介万奇[2,3]

(1. 长安大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710064; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072; 3. 西北工业大学 辐射探测材料与器件工信部重点实验室,陕西 西安 710072)

摘　要:II-VI 族多元(三元及三元以上)化合物半导体晶体是一类非常重要的光电子材料,多为闪锌矿结构,具有直接跃迁型能带结构。可以通过掺入不同的杂质获得 n 型或者 p 型半导体晶体材料。这些晶体具有原子序数大、电阻率高、载流子迁移率寿命积大、光吸收系数好等特点,可用于室温辐射探测器、太阳能电池、法拉第磁性器件等领域。本文介绍了 II-VI 族多元化合物半导体晶体的结构和物理性质,结合生长方法综述了晶体生长的研究进展,分析讨论了器件的主要应用,并展望了该类晶体材料未来的发展方向。

关键词:II-VI 族多元化合物;半导体;晶体生长;室温辐射探测器;太阳能电池

中图分类号:TN304　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)12-1075-19

Research Progress in Crystal Growth and Devices of Group II–VI Multicomponent Compound Semiconductors

YANG Guizhi[1], YU Pengfei[1], ZHANG Jiawei[1], JIE Wanqi[2,3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Key Laboratory of Radiation Detection Materials and Devices (MIIT), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Group II-VI multicomponent (ternary and more than ternary) compound semiconductor crystals are a very important class of optoelectronic materials. Most of them are sphalerite structures with direct transition type band gaps. The n-type or p-type semiconductor crystal materials can be obtained by doping with different impurities. These crystals have the characteristics of a large atomic number, high resistivity, large carrier mobility lifetime product, good light absorption coefficient, etc., and can be used in room temperature radiation detectors, solar cells, Faraday magnetic devices and other fields. In this paper, the structure and physical properties of group II-VI multicomponent compound semiconductor crystals are introduced, and the research progress of crystal growth is reviewed in combination with growth methods. The main applications of the devices are analysed and discussed, and the future development direction of this class of crystal materials is proposed.

Key words: group II-VI multicomponent compounds; semiconductors; crystal growth; room temperature radiation detector; solar cell

II-VI 族化合物半导体主要是由第 II 副族元素(Zn,Cd,Hg)和第 VI 主族元素(S,Se,Te)之间通过化合形成的离子晶体材料。同族元素之间及不同族元素通过取代形成三元或者三元以上的多元化合物半导体。迄今为止,常见的 II-VI 族多元化合物半导体有碲锌镉(CdZnTe)、碲锰镉(CdMnTe)、碲镁镉(Cd-

收稿日期:2023-11-16

基金项目:西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202318);陕西省重点研发计划(2022GY-358)

作者简介:杨桂芝,2000 年生,硕士研究生.研究方向为 II-VI 族化合物半导体晶体生长及器件制备研究.
Email: 2022131010@chd.edu.cn

通讯作者:俞鹏飞,1982 年生,博士,副教授.研究方向为室温辐射探测器用新型半导体晶体的生长、退火改性及器件制备研究.
Email: yupengfei@chd.edu.cn

引用格式:杨桂芝,俞鹏飞,张嘉伟,等. II-VI 族多元化合物半导体晶体生长及器件研究进展[J]. 铸造技术,2023,44(12): 1075-1093.
YANG G Z, YU P F, ZHANG J W, et al. Research progress in crystal growth and devices of group II-VI multicomponent compound semiconductors[J]. Foundry Technology, 2023, 44(12): 1075-1093.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

MgTe)、硒碲锌镉(CdZnTeSe)等，晶体结构多为闪锌矿型(图 1)，属于立方晶系，面心立方点阵，$F\bar{4}3m$ 空间群。由于它们为直接跃迁型能带结构，因而表现出优异的光电性能。特别是具有禁带宽度合适、电阻率高、载流子迁移率寿命积大等优点成为室温辐射半导体探测器的首选材料，被广泛应用于核医学、环境监测、航空航天和天体物理等领域[1]。II-VI 族多元化合物具有很高的光吸收系数(>5×10^5/cm)，室温禁带宽度约为 1.45~2.12 eV[2]，也是制备太阳能电池极佳的薄膜材料，其制作方便、成本低廉和质量较轻等优点，使其逐渐由实验研究阶段走向规模工业化生产。多元化合物如 CdMnTe，还具有很多新颖的磁光电特性，可应用于法拉第磁性器件。此外，一部分多元化合物半导体还可适用于光谱分析、红外电光调制器、接近可见光区的发光器件等。

II-VI 族多元化合物半导体晶体是一类重要光电材料，如何生长出质量好、成本低、可大规模产业化的大尺寸单晶是近年来国内外的发展方向。本文结合国内外研究工作，主要综述了 II-VI 族多元化合物半导体晶体生长的研究进展，简要对比了各种生长方法的优缺点，同时概述了 II-VI 族多元化合物半导体器件及其应用领域。

1 II–VI 族多元化合物半导体晶体生长

1.1 CdZnTe、HgTeSe、CdTeSe 和 CdZnTeSe 晶体生长

碲锌镉($Cd_{1-x}Zn_xTe$, CZT)晶体是从碲化镉(CdTe)晶体发展而来的一种三元固溶化合物半导体。在 300 K 下，Zn 含量约为 4%时，密度大约为 5.85 g/cm^3，熔点约为 1 098 ℃[3]；直接带隙宽度约为 1.53 eV，晶格常数为 6.467 Å。改变 Zn 组分的值，物理化学性质也会随之发生相应变化，从而可以应用于多种领域。不同的生长方法与晶体质量的好坏有着密切的关系。目前，CZT 晶体的制备主要采用移动加热器法(traveler heater method, THM)、垂直布里奇曼法(vertical Bridgman method, VB)及近年来在国际上逐渐被应用的垂直梯度凝固法 (vertical bradient freezing method, VGF)(图 2a~c)。Ünal 等[4]通过 THM 生长出电阻率约为 6.1×10^9 Ω·cm 的 CZT 晶体，在 200 V 偏置电压下漏电流低至 2 nA，迁移率寿命积为 6.7×10^{-3} cm^2/V。THM 有利于生长出纯度更高的晶体，但是生长速度慢、效率低；VB法生长速度比THM 快一个数量级(1~2 mm/h)，不需要生长后处理，位错更少，即(1~5)×10^4 cm^{-2}，其缺点是低单晶产率、扩展的缺陷和低电子迁移率寿命积。Mccoy[5]将加速坩埚旋转技术(accelerated crucible rotation technique, ACRT)应用于 VB 法晶体生长成功地解决了许多问题。由于 VB 中缺乏杂质控制，造成 VB 比 THM 电子迁移率寿命积低 1 个数量级，考虑到商业探测器要求减少熔渣，因此需要整体减少杂质[6]。刘江高等[7]对比了 VB 和 VGF 下 Cd 源处温度的可控性(图3a)。随着 Cd 源处控制温度快速下降，VB 法生长的晶体尾端出现三角形 Te 夹杂缺陷，而 VGF 法在 Cd 源控制温度达到 790~820 ℃时，晶体边缘以及尾部二次相缺陷问题得到了极大改善。在 VB 晶体生长过程中难以对 Cd 分压进行精确的控制，它依靠机械传动实现温场移动，会引入温场波动诱发夹杂相缺陷的产生，进而对生长过程的稳定性和可重复性造成不利影响。VGF 法中坩埚和生长炉保持静止，通过控制生长炉温场的变化实现温度梯度区相对熔体的移动，温场控制要求较高，但是各种晶体生长工艺辅助技术集成较为方便。因此，VGF 生长方法在国际上逐渐成为 CZT 材料极具潜力的生长技术。周昌鹤[8]对构建 VGF 设备和实现 VGF 生长工艺所需的温场进行了建模和仿真，自研了 VGF 法 CZT 晶体生长炉，验证了该法制备 CZT 衬底的可行性。与 CZT 体材料相比，CZT外延薄膜具有更好的载流子传输性能，结合了高质量和大规模生产的可行性，被认为是一种很有前途的替代品。Cao 等[9]先后在 350 ℃和 430 ℃下在 GaAs(011)衬底上用近空间升华法(close spaced sublimation, CSS)两步生长 CZT(011)外延层，禁带宽度从 1.652 eV 增加到 1.670 eV，外延层结晶质

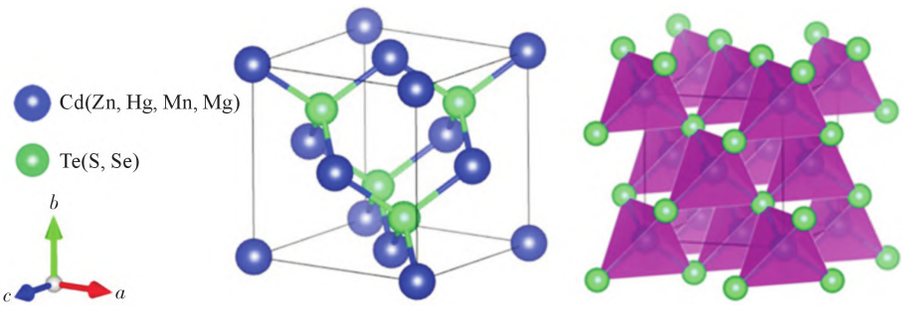


图 1 II-VI 族多元化合物半导体晶体结构

Fig.1 The crystal structure of group II-VI multicomponent compound semiconductors

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

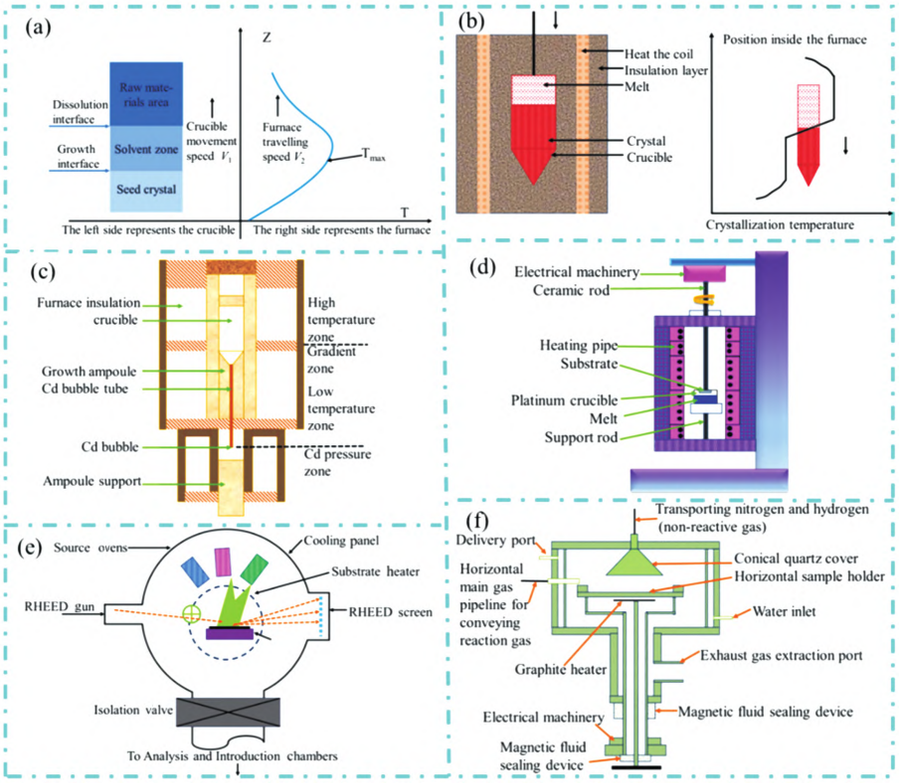


图 2　不同晶体生长方法示意图:(a) 移动加热器法原理图,(b) 垂直布里奇曼法,(c) 垂直梯度凝固法,(d) 液相外延法,(e) 分子束外延法,(f) 金属有机化学气相沉积法[21-24]

Fig.2　Diagram of different crystal growth methods: (a) schematic diagram of the mobile heater method, (b) vertical Bridgman method, (c) vertical gradient solidification method, (d) liquid phase epitaxy method, (e) molecular beam epitaxy method, (f) metal organic chemical vapor deposition method[21-24]

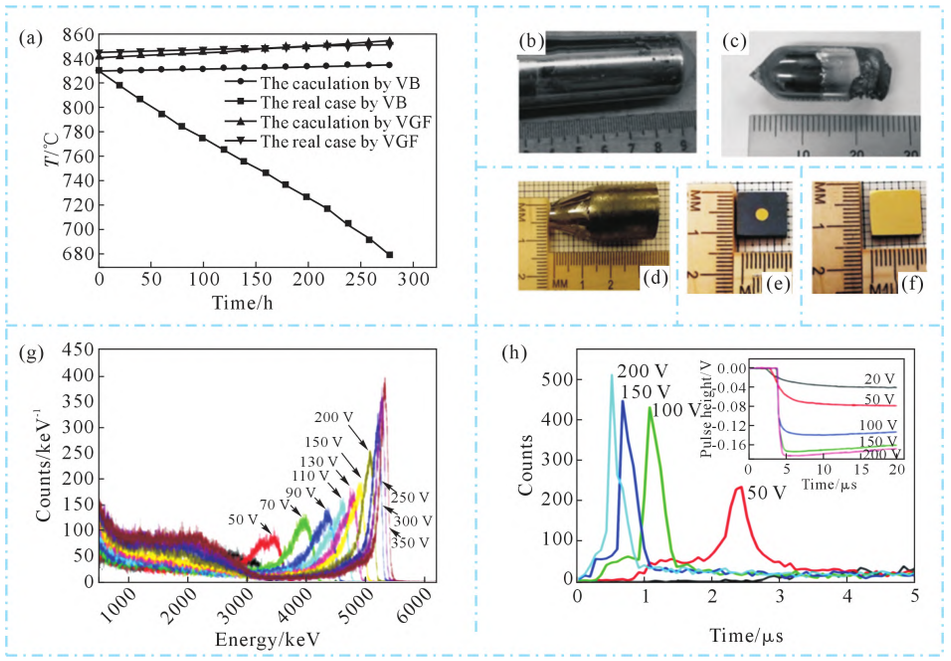


图 3　CTS 和 CZTS 晶体及其性能:(a) VB 法以及 VGF 法下 Cd 源处温度模拟仿真结果与实际对比,(b) 生长态的 CTS 晶锭,(c) 通过 Cd 溶液生长的所得 $CdTe_{0.5}Se_{0.5}$ 晶锭,(d) 生长的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 晶锭,(e) 11.0×11.0×3.0 mm^3 抛光晶圆小像素,(f) 平面探测器,(g) 用于发射 5 486 keV α 粒子的 ^{241}Am 放射性同位素源照射平面配置的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 探测器在不同偏置电压下获得的脉冲高度光谱,(h) 在相同的实验配置下,从前置放大器脉冲获得的上升时间谱,插图显示了在 4 个不同的偏置电压下随机选择的典型电荷脉冲[7,26,31,45]

Fig.3　CTS and CZTS crystals and their performances: (a) comparison of simulation results and actual results of temperature at Cd source using VB and VGF methods , (b) the growth state of CTS ingots, (c) $CdTe_{0.5}Se_{0.5}$ ingots grown by the Cd-solvent, (d) $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ crystal ingot, (e) 11.0×11.0 ×3.0 mm^3 polished wafer small pixel, (f) planar detector, (g) the pulse height spectra obtained by the $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ detector with a ^{241}Am radioactive isotope source irradiation plane configuration for emitting 5 486 keV α particles under different bias voltages, (h) the rise time spectra obtained from the preamplifier pulses under the same experimental configuration. The illustrations show typical charge pulses randomly selected at four different bias voltages[7,26,31,45]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

量越好，电阻率越高，载流子运输性能也越好。Li等[10]成功用CSS在GaSb(001)衬底上生长了高质量的$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$外延厚膜，CdZnTe/GaSb异质结上的界面错配位错远远小于CdZnTe和GaAs之间的错配位错(13.9%)，Au/CdZnTe/GaSb外延膜辐射探测器是大面积、低成本X射线探测和成像应用的一种很有前途的材料。

碲镉汞($Hg_{1-x}Cd_xTe$, MCT)为直接带隙半导体，随着Cd成分x从0到1的变化，$Hg_{1-x}Cd_xTe$的晶格常数从6.461 Å(HgTe)变化到6.481 Å(CdTe)[11]。英国皇家信号雷达研究所的Lawson等[12]于1959年首次提出并合成了MCT材料，因其探测率高(10^{11}~10^{12} cm·$Hz^{1/2}$·W^{-1})、量子效率高(>70%)、响应时间快、整个红外波段带隙可调谐等特性被广泛应用于本征红外探测器。迄今为止，MCT红外焦平面探测器已经发展到第三代技术[13]。CZT和MCT都具有闪锌矿结构，外延生长晶格失配小、热膨胀系数相近，故CZT是制备第三代MCT红外焦平面探测器重要的衬底材料。历经几十年的探索，布里奇曼法、液相外延(liquid crystal phase epitaxy, LPE)、分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)、金属有机物化学气相沉积 (metal organic chemical vapour deposition, MOVPE) 等生长方法 (图2d~f) 已经可以制备MCT晶体，但是最常见的是使用CZT衬底的液相外延和分子束外延[14]。LPE是制造MCT红外探测器性能最高的解决方案，孙权志等[15]成功实现了50 mm× 50 mm尺寸MCT液相外延材料的生长，单轮次生长的外延材料总面积提高了50%。Vilela等[16]报道了最成功的LPE技术，即富汞溶液的“无限熔体”垂直液相外延(vertical liquid-phase epitaxy, VLPE)。VLPE是一种通过从“溶液”(即熔体)外延生长形成高质量单晶MCT层的工艺，生长的材料通常用于光伏模式、光电导模式以及在0.4~20 μm光谱区域具有最先进性能的探测器设备。VLPE的持续改进带来了更好的均匀性、更低的噪声和更有竞争力的芯片尺寸。分子束外延法在低温下生长，同时能够实现多层异质结生长和在线精确控制，因此是生长高性能、高温工作MCT材料的首选外延方法[17]。高达等[18]开发出能够稳定获得50 mm×50 mm CZT基MCT材料的MBE工艺，获得了双晶衍射半峰宽仅为(35±5) arcsec、组分平均值0.216 0和厚度平均值6.06 μm的MCT材料。Qiu等[19]采用MBE在GaAs衬底上成功地生长了中波MCT单晶薄膜，生长的MCT薄膜晶体质量高。金属有机化学气相沉积(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)技术具有广泛的组成和施主/受主掺杂，便于制备非制冷红外探测器MCT外延层。MCT异质结构的MOCVD生长的独特优势在于，在汞蒸气存在的情况下，它不需要在密封的石英安瓿中进行耗时且不适合的非原位生长后退火[20]。由于制备高质量的MCT成本高且在具有超长波探测、大气探测和遥感等特点的第三代红外探测器中的应用受限，未来在新结构、新方法的支持下，大面积阵列、雪崩光电二极管(avalanche photodiode, APD)、双频带和三色MCT材料的研究可能成为主流。

硒碲镉($CdTe_xSe_{1-x}$, CTS)，CdSe晶体结构的结合能是CdTe的1.3倍，晶格常数是CdTe的0.9倍，因此是CdTe及其合金很好的替代品。CTS在探测器以及衬底材料应用方面比CZT具有优势，如Se在CdTe中的分凝系数为0.98，可显著提高辐射探测器的产量和降低成本，Se在确保固溶硬化方面的有效性使得CTS晶体中没有亚晶界网络。Fiederle等[25]采用布里奇曼法，生长了含量10%Se的CTS晶体，该材料与$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$相比具有更好的电子迁移率寿命积和优异的电荷收集效率。Roy等[26] 则通过THM法从富Te溶液中生长出了Se浓度为10%的CTS三元化合物(图3b)，发现Te夹杂相/沉淀不会对探测器的性能产生不利影响。随后，Roy等[27]使用VB生长出直径为22 mm的$CdTe_{0.9}Se_{0.1}$晶体，带隙约为1.42 eV，Te夹杂相/沉淀相平均密度为$(3\sim8)\times10^4$ cm^{-3}，比商业CZT中的Te夹杂相密度，即$(5\sim7)\times10^5$ cm^{-3}低约8~10倍。Gul等[28]发现Roy生长的$CdTe_{0.95}Se_{0.05}$:In晶体由于受高密度的A中心、V_{Cd}和结合能为0.87 eV的深能级影响，所制备的CTS探测器寿命较低。可以通过控制能量陷阱以及浓度来确保载流子迁移率寿命积和电阻率的值，有利于CTS成为下一代室温核辐射探测器的候选材料。

三元化合物半导体CTS晶体的生长中已经发现Se具有固溶硬化效应，因此研究人员考虑将Se加入CZT中，研究$Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$(CZTS)晶体是否可以缓解CZT存在的问题，以期成为下一代室温辐射探测器的替代材料。Lordi等[29]研究$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{1-y}Se_y$，y在2%~7%(原子百分数)可变，以降低Te夹杂相的浓度。使用VB和THM生长了具有不同组成的CZTS晶锭，Se在CZT中的作用为改善Zn的分凝系数，起固溶硬化作用，阻止亚晶界及其网络，降低Te夹杂相/沉淀相，减少电荷捕获中心，获得更好的探测器性能。此外，与CdTe和CZT相比，Se的引入可使CZTS晶锭的单晶率提升至90%[30]。Nag等[31]报道了VB生长$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$单晶的时间减少了2/3，并

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

且观察到生长态晶体的电子传输特性接近文献中报道的最佳 CZTS 晶体的值(图 3a~h)。Kleppinger 等[32]用 VB 和 THM 分别生长了 $Cd_{09}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{003}$ 和 $Cd_{0.1}Zn_{09}Te_{0.98}Se_{0.02}$ 单晶,制成的平面和 Frisch 探测器的能量分辨率都得到了相应的提高。Roy 等[33]报道了使用 THM 生长新的四元晶体 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.93}Se_{0.07}$,单晶率高于 CZT。THM 温度分布是抛物线型的,无法轻易控制固液界面处的不稳定性[34]。由于 VGF 法可以控制温度梯度且生长速率为 2 mm/h，比 THM 的生长速率(3 mm/day)快，Martínez-Herraiz 等[35]使用此法在不同的 Se 含量(y=0.02 和 0.07)下生长了直径为 2 英寸、长度为 4 英寸的四元 $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$ 晶锭,两种晶锭在缺陷形成方面具有相似的结构特征,证实了 VGF 法的优势。Nag 等[36]也报道了使用 VGF 法生长 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 单晶，与使用 THM 法或 VB 法生长的 CZTS 相比，具有优异的载流子传输特性。Znamenshchykov 等[37]则通过 CSS 法沉积了具有不同组分浓度的多晶 CZTS 厚膜,Se 浓度达 1.5%(原子百分数)，可作为 X 射线和 γ 射线探测器的材料。通过 CZTS晶体生长发现 Se 含量为 2%~3%,化学计量为 $Cd_{09}Zn_{0.1}Te_{1-y}Se_y$ 时探测器可获得最佳性能[30,38]。Chaudhuri 等[39]系统地回顾了 CZTS 生长技术的进展，发现 CZTS 中的整体电荷传输受到空穴俘获的限制。他们之后在由 VB 生长的 CZTS 晶体制成的探测器中测量电荷传输特性时也证实空穴俘获的迹象[40]。特别地,机器学习(machine learning, ML)应用通过补偿由 CZTS 这种固有材料特性引起的限制,在提高设备和传感器性能方面获得了巨大的优势。Chaudhuri 和 Kleppinger 等[40-41]相继在2021、2022 年报道了深度卷积神经网络(convolutional neural network, CNN)的发展,它在识别 CZTS 探测器探测到的 γ 光子的能量方面表现出显著的效率。研究发现,Zn 和 Se 一起存在于 CdTe 晶格中会发生额外晶格硬化[42]。Franc 等[43]进一步证明 Zn 和 Se 混合在 CdTe 晶体中时,此效应进一步增强。CZTS 的电学和光谱性质与CdTe 和 CZT 材料的电学和波谱性质相当。Roy 等[44]表征了由 $Cd_{09}Zn_{01}Te_{098}Se_{002}$ 制成的高质量光谱级虚拟 Frisch 探测器,能量为 59.5 keV 的 ^{241}Am γ 射线探测器能量分辨率为 6.5%。

1.2 CdMnTe 和 CdMnTeSe 晶体生长

CdMnTe($Cd_{1-x}Mn_xTe$,CMT)晶体与 CZT 具有相同的晶体结构。$Cd_{1-x}Mn_xTe$ 也具有直接跃迁能带结构,其禁带宽度随 Mn 含量的变化连续可调。CMT 禁带宽度在 1.73~2.12 eV 之间,Mn 在 CdTe 中的分凝系数更接近于 1。Du 等[46]使用改进的 VB 法从 Te 溶液中生长出 ϕ30 mm×60 mm 的 CMT 晶锭,与 VB 生长出的晶体相比孪晶有效减少，但 Cd 空位的存在导致探测器性能下降。为了降低系统的熔点,进一步减少孪晶,郑丹[47]采用 Te(10%过量)溶液 VB 法生长了钒掺杂(浓度为 5×10^{17} atoms/cm^3)的 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$ 晶体,红外透过率最高达 63.2%,电阻率在 10^{10} Ω·cm 数量级，载流子寿命长，对偏振光能迅速响应 (图 4a~e)。随后,高力[48]也再次验证钒掺杂有利于生长出质量更好的晶体。Te 夹杂相比 Cd 夹杂相对载流子传输特性的影响更小，故富 Te 条件下生长的 CMT 晶体具有更好的载流子传输特性[49]。Lai等[50]研究了在不同的生长温度下 THM 法生长的 CMT 晶体,发现 900 ℃时 Te 夹杂相密度和尺寸最低,探测器的红外透过率、电阻率和能量分辨率得到有效提高。与 Te 夹杂相有关的缺陷会显著影响 CdTe 基探测器的性能，可以通过在 Cd 气氛下退火来减少 Te 夹杂相,提高电阻率和探测器的性能。Yu 等[51]在 Cd 气氛对改进的 VB 法生长的 CMT 晶体进行退火处理后,Te 夹杂相有效减少，但会明显降低晶体的电阻率,从而失去探测能力。之后,Yu 等[52]采用先 Cd 气氛后 Te 气氛的两步法，在消除 CMT 晶体中 Te 夹杂相的同时保持晶体的电阻率。

$Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$(CMTS)是一种理想的四元半导体晶体,可以解决 CdTe 基材料遇到的挑战。Park 等[53]报道了 CZTS 的 PL 光谱,表明向 CTS 材料中添加 2%(原子百分数)的 Se 可以改善晶体质量并且消除 1.1 eV 的缺陷。由于 Mn 分凝系数接近 1,所以在 CdTe 中添加 Mn 可以解决 Zn 偏析的问题。该材料最早是由 Wojtowicz 等[54]用 VB 法生长的,获得的 $Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$:In(x=0.1, y=0.03)晶体禁带宽度约为 1.7 eV。Koziarska-Glinka 等[55]之后应用连续波简并四波混频技术(degenerate four-wave mixing, DFWM)研究了 CZTS 晶体中亚稳中心的性质，认为双稳态是半导体中持续光电导(persistent photoconductivity, PPC)现象的来源。PPC 效应与能垒的存在有关,能垒是由于晶格大弛豫(large lattice relaxation phenomenon, LLR 现象)而产生的。LLR 现象也是 II-VI 半导体中缺陷双稳态的原因。四波混频技术可以为半导体中亚稳态中心的性质提供重要信息。在CMTS 晶体中发现了两个具有不同晶格弛豫能的亚稳态中心,分离域和局域态的能垒值可以从四波混频(four-wave mixing, FWM)测量中估计出来。Byun 等[56]采用 VB 法在低压下成功生长了 $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te_{0.98}Se_{0.02}$(CMTS)晶锭(图 4f),电阻率为 1.47×10^{10} Ω·cm,并将其制成了世界上第一个探测器级的 CMTS，电子迁移率寿命乘

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

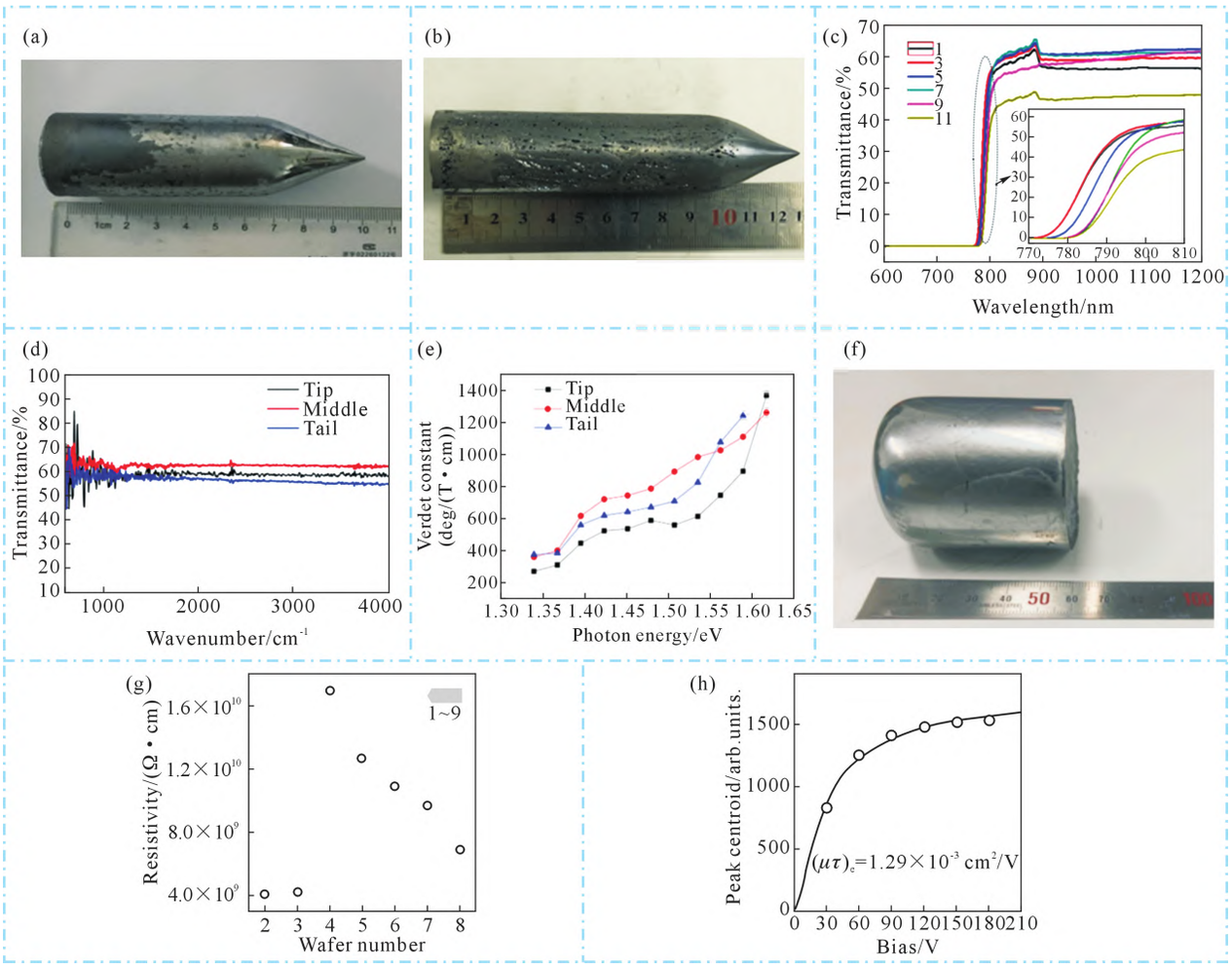


图 4 生长态 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V 和 $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te_{0.98}Se_{0.02}$:In 晶锭及其性能:(a) 第一次生长,(b) 第二次生长,(c) 典型的 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V 晶体紫外–可见–近红外透过光谱,(d) 室温下 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V 晶体的红外透过率曲线,(e) 室温下 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V 晶体的费尔德常数与光子能量关系图,(f) 垂直 Bridgman 技术在低压下生长 $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te_{0.98}Se_{0.02}$:In 晶锭,(g) 从 CMTS 晶锭上切下的晶片的电阻率,(h) 59.5 keV 伽马射线的峰值质心与偏压的关系图[47,56]

Fig.4 As-grown $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V and $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te_{0.98}Se_{0.02}$:In ingot and their performances: (a) first crystal growth, (b) second crystal growth, (c) typical UV-Vis-NIR transmittance spectra of $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V crystals, (d) typical IR transmission spectra of $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V crystals at room temperature, (e) Verdet constants dependent on photon energy in $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V crystals at room temperature, (f) photograph of $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te_{0.98}Se_{0.02}$:In ingot grown by the vertical Bridgman technique at low pressure, (g) resistivity of wafers sliced from the CMTS ingot, (h) plot of peak centroid of 59.5 keV gamma-ray versus bias voltage[47,56]

积达 1.29×10^{-3} cm^2/V,可以在室温下工作(图 4g~h)。随着晶体生长方法和退火工艺的改进,CMTS 作为室温辐射探测器的潜力可能会进一步提高。CMT 三元材料和 $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$(CMZT)四元材料由于 Mn^{2+} 的缘故均为稀磁半导体,有望成为下一代磁光器件的候选者。Hwang 等[57]发现在 300 K 时 $Cd_{0.22}Mn_{0.35}Zn_{0.43}Te$ 表现出弱铁磁有序性,并且在 250 K 时矫顽场为 25 Oe。y=0.43 样品磁矩最大,约是 $Cd_{065}Mn_{035}Te$ 晶体磁矩的 10 倍。这一结果表明 Zn^{2+} 介导并增强了 Mn^{2+} 离子之间的自旋–自旋相互作用。

1.3 CdMgTe 和 CdMnMgTe 晶体生长

碲镁镉($Cd_{1-x}Mg_xTe$, CdMgTe),结合 CdTe、MgTe 的晶格常数以及 $Cd_{1-x}Mg_xTe$ 的晶格结构,发现加入 Mg元素不会导致晶格畸变,$Cd_{1-x}Mg_xTe$的晶格常数随 x 的变化在 6.37~6.48 Å 之间。CdMgTe 的密度很高为 5.83 g/cm^3,平均原子序数为 49.5,电阻率高达 10^{10} Ω·cm,电子迁移率寿命积大于 10^{-4} $cm^2\cdot V^{-1}$。相比 CZT 和 CMT,在 CdTe 中可以使用更少的 Mg 实现相同的禁带宽度,Mg 在 CdTe 的分凝系数更加接近于 1,能确保 Mg 在 CdTe 中均匀分布。Hossain 等[58]采用 Te 溶剂区熔法在三热区管式炉中生长了多根 CdMgTe 晶锭(图 5a),晶体禁带宽度为 1.61(室温)~1.73 eV(4 K),单晶率较高,Te 夹杂相等缺陷降低了约两个数量级,并首次用于室温辐射探测器。Mycielski 等[59]采用 VB 法生长了不同 Mg 含量的 CdMgTe 晶锭(图 5b~d),但发现缺陷较多,晶体具有形成孪晶的强烈倾向。Yu 等[60]使用 ACRT 结合改进的 VB 法分别在 Cd 过量、富 Te 条件下生长了 2 根 ϕ30 mm×100 mm 的大尺寸 $Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te$ 晶锭(图 5e~f),红外透过率均在60%以上,电阻率分别为 7.47×

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

10^9和 2.34×10^{10} Ω·cm(图 5g~h)。之后又成功生长出不含杂质的 $Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te$ 晶锭，电阻率达到 10^9 Ω·cm 量级，满足室温核辐射探测器的要求[61]。Yu 等[62]又采用真空蒸发法制备了具有最佳的电学性能的Au/CdMgTe/Al 不对称电极平面探测器结构。Gao等[63]采用改进的 VB 法在不同 Te 过量(0.5%，1.0%和 1.5%，原子百分数)条件下成功生长出大尺寸 $Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te$ 晶锭，发现 0.5%(原子百分数)过量 Te 条件下生长的CdMgTe晶体的晶体质量和光电性能最好，可用于高性能室温辐射探测器。

此外，在 CdMgTe 中引入 Mn 元素可获得CdMnMgTe 四元半导体材料，通过改变 Cd 与 Mg 的摩尔分数比例可制造具有可调节的限制电势深度的结构器件且保持磁性不变，通过改变 Mn 与 Mg 的含量比，可以在没有磁场以及不改变电势深度的情况下影响这些结构器件的磁性[64]。此外，$Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$ 在 (x+y)>0.4 时观察到 2 eV 附近的明亮三维发光带。Mg 的掺入强烈促进了不均匀加宽，并通过 Mn^{2+} 离子抑制了 Frenkel 激子迁移[65]。II-VI 族多元化合物半导体材料的基本性能见表 1。

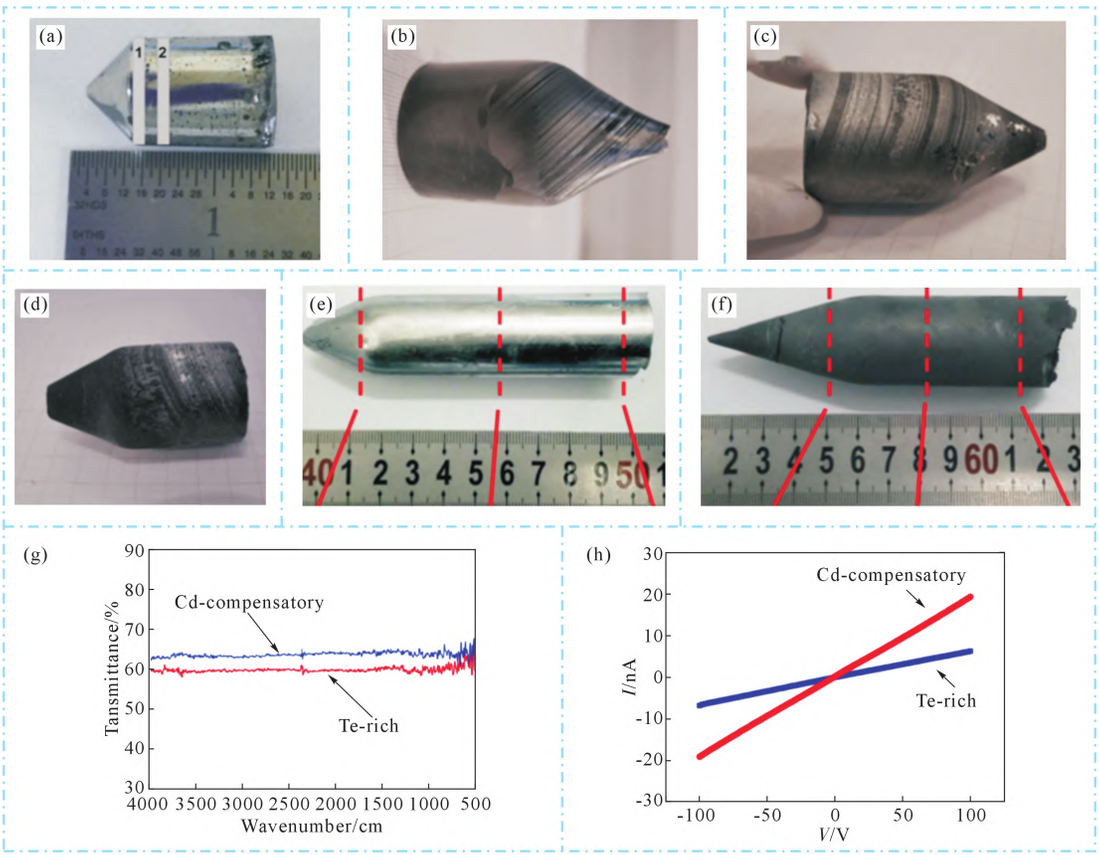


图 5 CdMgTe 晶体及其性能：(a) 直径为 18 mm 的 In 掺杂 CdMgTe 晶锭，(b~d) $Cd_{1-x}Mg_xTe$ 晶体在蚀刻后显示孪晶和晶界(x=0.04，0.08，0.10)，(e~f) 两个 $Cd_{1-x}Mg_xTe$ 晶锭在不同条件下生长的照片(Cd 过量和富 Te 条件)，(g) $Cd_{1-x}Mg_xTe$ 晶体的 IR 透射率曲线，(h) $Cd_{1-x}Mg_xTe$ 晶体的典型 *I-V* 曲线[58-60]

Fig.5 CdMgTe crystals and their performances: (a) 18 mm diameter In-doped CdMgTe ingot, (b~d) $Cd_{1-x}Mg_xTe$ crystals after etching revealing twins and grain boundaries (x=0.04, 0.08, 0.10), (e~f) pictures of the two $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ingots grown under different conditions (Cd excess and Te-rich conditions), (g) IR transmittance curves of the $Cd_{1-x}Mg_xTe$ crystals, (h) typical *I-V* curves of the $Cd_{1-x}Mg_xTe$ crystals[58-60]

表 1 II–VI 族多元化合物半导体材料性能

Tab.1 Summary of the performance of II–VI multicomponent semiconductor materials

Parameter	Average atomic number	Resistivity/(Ω·cm)	Forbidden band/eV	$(\mu\tau)_e$/cm²·V⁻¹	melting point/℃	Reference
CdTe	50	10^9～10^{11}	1.45~1.606(4.2 K)	~3.9×10^{-4}	1 041	[2, 25, 43]
$Cd_{1-x}Zn_xTe$	43	6.6×10^{10}~10^{12}	1.613~1.649(4.2 K)	2.5×10^{-4}~$(3.3\sim6.7)\times10^{-3}$	1 098	[3, 4, 25, 43, 66]
$Cd_xMn_{1-x}Te$	42	$(1.4\sim3)\times10^{10}$~10^{11}	1.53~2.54(300 K)	5.5×10^{-4}~$(1.049\sim2.8)\times10^{-3}$	1 050~1 090	[47, 48, 63]
$Cd_{1-x}Mg_xTe$	37	10^9~1.51×10^{10}	1.43~1.52(300 K)	$(1.47\sim1.03)\times10^{-3}$	1 100	[60, 61, 63, 67]
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	60	0.004~0.007	0.079 0~0.109 7(80 K)	>0.3	993	[11, 68-72]
$Cd_{1-x}Te_xSe_{1-x}$	45	5×10^8~10^{10}	1.42~1.554(4.2 K)	4×10^{-3}~6.55×10^{-2}	~1 092	[25-27, 43, 73, 74]
$Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$	40	$(0.3\sim1.9)\times10^{10}$	1.7~5.9(300 K)	$(0.85\sim1.61)\times10^{-3}$	960~1 120	[56, 75-77]
$Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$	41	$(1\sim3)\times10^{10}$	1.617~1.654(4.2 K)	6.4×10^{-4}~6.6×10^{-3}	1 085	[32, 43]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 II–VI 族多元化合物半导体器件

2.1 室温辐射探测器

半导体室温辐射探测器是继气体探测器和闪烁体探测器之后发展起来的新型、先进的辐射探测器，它能够探测带电和不带电粒子，提供很好的能量分辨率。半导体室温辐射探测器主要用于核医学(X 光片、CT)、安检(机场、火车站)、核安全监测、工业探伤、环境监测和空间研究等方面[78-79]。CZT 探测器是目前研究较为深入的室温辐射探测器，现以 CZT γ 射线探测器为例简述其工作原理(图 6a)。当高能射线辐射到晶体时，晶体介质原子的最外层电子吸

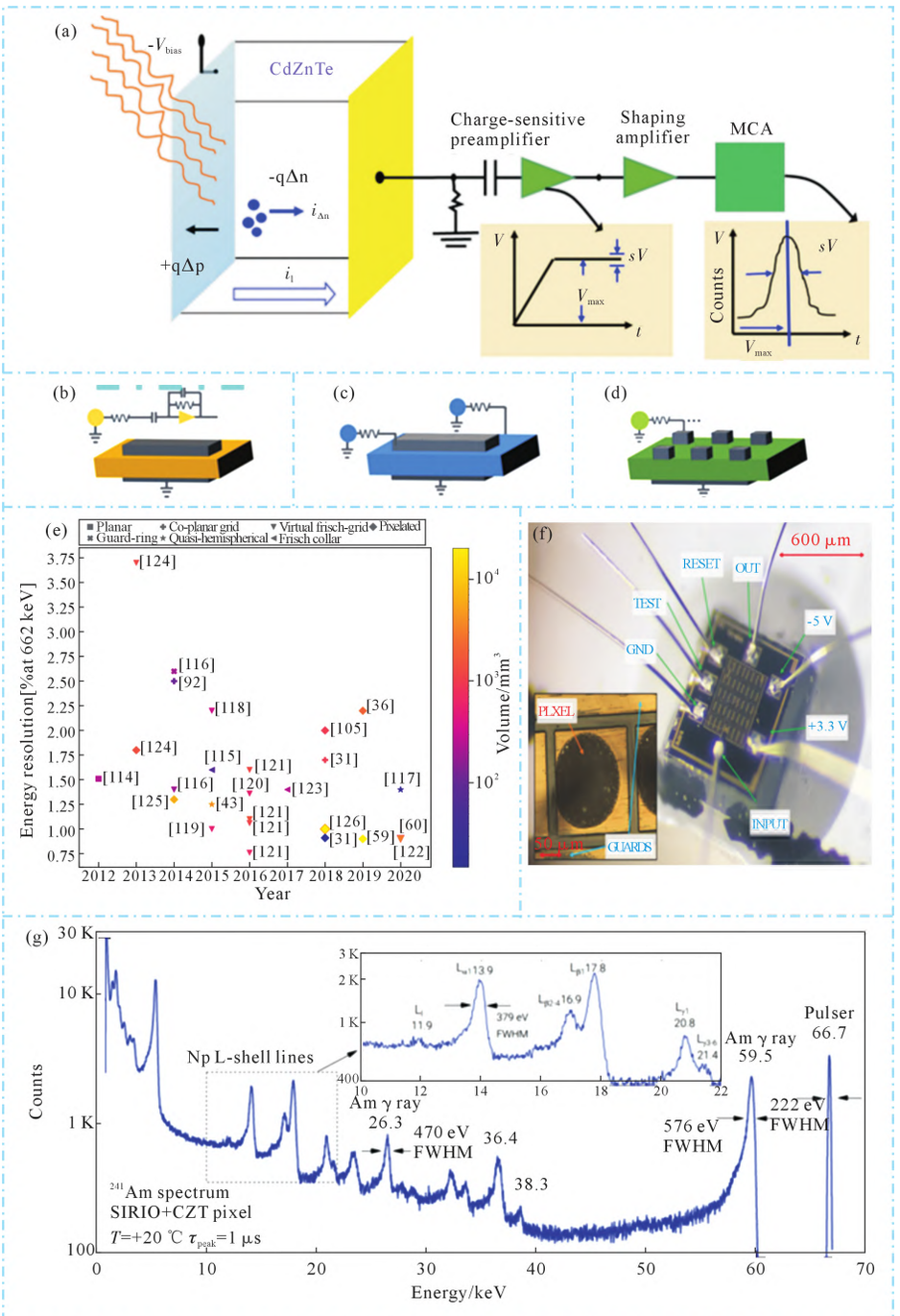


图 6 室温辐射探测器的工作原理、性能及其应用：(a) 标准 CZT 辐射探测系统的框图，(b) MSM 探测器，(c) 共面栅探测器，(d) 像素阵列探测器，(e) 2012 年至 2020 年间基于 CZT 的室温辐射探测器的能量分辨率，(f) SIRIO 电荷敏感前置放大器(650×600 μm²) 和焊盘引脚的显微图，(g) 使用 Amptek PX5 DPP 在 1 μs 的最佳峰值时间获得的 ^{241}Am 源的最佳室温光谱[80-81]

Fig.6 Working principle, performance, and application of room temperature radiation detectors: (a) block diagram of standard CZT radiation detection system, (b) MSM detector, (c) coplanar gate detector, (d) pixel array detector, (e) energy resolution in CZT based room temperature radiation detectors between 2012 and 2020, (f) micrograph of a SIRIO charge sensitive preamplifier (650×600 μm²) with the bonding-pad pinout, (g) best room temperature spectrum of a ^{241}Am source acquired using Amptek PX5 DPP at the optimum peaking time of 1 μs[80-81]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收入射光子的能量,导带电子密度增加,满带空穴密度增加，由于康普顿效应，产生大量的电子–空穴对;通过施加由偏置电压产生的外部电场,大量的电子–空穴分别向阴阳两极漂移，载流子漂移会在电极上产生感应电荷,形成脉冲电流;前置放大器放大脉冲电流后产生一个与电流时间积分成正比的电压脉冲,在示波器可观察到平台信号;成形放大器将前置放大器的信号转换为高斯脉冲并进行放大；最后通过多道脉冲幅度分析仪记录和分析道数上所测的脉冲数量,在软件中输出谱图进行分析。CZT 探测器常见的结构如图 6b~d 所示。近几年基于 CZT 的室温辐射探测器的能量分辨率得到提升 (图 6e)[80]。Mele 等[81]介绍了使用一种快速低噪声电荷敏感放大器和基于氧化硼封装的垂直布里奇曼生长的 B-VB CZT 晶体的线性阵列像素探测测器在能量分辨率方面取得的最新结果(图6f~g)。在 1 s 的峰值时间下实现了 0.97%(576 eV 半峰宽)的最佳分辨率。

随着医学技术的发展，基于单光子发射计算机断层成像(single photon emission computed tomography, SPECT) 核医学设备已经成为绝大多数肿瘤诊断的医学影像标准。核医学成像设备和技术主要是通过辐射探测器捕获生物体内放射性核素衰变产生的高能射线，经过一系列信号转换最终获得医学诊断所需的影像学数据[82],因此辐射探测器是核医学设备至关重要的组成部分。吴忠航等[83]介绍了 CZT 器件技术在 SPECT、心脏显像、骨骼显像和脑显像等中的应用。在心肌灌注成像(myocardial perfusion imaging, MPI)中,腹部、乳房和胸外侧壁的 SPECT 软组织衰减可能会产生模拟真实灌注缺陷的伪影。多针孔 CZT 相机(GE NM 530c)可以量化衰减伪影的定位、范围和深度[84](图 7a)。与传统的 SPECT 不同的 D-SPECT(光谱动力学)探测器,是基于 CZT 半导体构建的固态探测器[85]。有 9 个单独旋转的检测器柱以弯曲的配置布置在固定机架上，以容纳患者胸部左侧的心脏(图 7c)。该系统的一个独特方面是患者可在坐着时成像，也可以直立或仰卧 (图 7d)。CZT 探测器的线性和覆盖能量范围 (10~1 500 keV)适合介入放射学诊断和治疗(图 7b),因此是介入手术中一种很好的候选探测器[86]。CZT 探测器对温度不敏感(峰位的温漂小于 0.1%/℃),对低能 γ 射线有较高的探测效率和较好的能量分辨率,同时体积小、安装简便。因此,叶萌等[87]尝试将 CZT 探测器应用于低能 γ 射线测厚仪中,拟开发出一种性能优异的薄膜测厚仪。虽然没有取得理想的背散射在线测量结果,但是 CZT 探测器依然可以应用于投射式在线测量。II-VI 族多元化合物半导体制备的像素探测器阵列可将入射光子直接转化为电荷信号，为成像系统提供了新的潜力。据报道,已经开发了基于半导体探测器的成像探针。Jambi 等[88]发现 XRI-UNO 半导体探测器具有小于 0.5 mm 的固有空间分辨率和高达 1 680 cps 的高入射计数率能力，用于 ^{99m}Tc 和其他放射源的医学成像。Palosz 等[89]成功地将掺有 5×10^{19} cm^{-3} 的锗的 $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 制成了室温辐射探测器。陈永仁[90]使用 VB 法生长的 CdMgTe 晶体制成了平面探测器，对 ^{41}Am γ 射线的能量分辨率最佳为 14.79%。Roy 等[91]用生长的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.98}Se_{0.02}$ 晶体制备了虚拟 Frisch 网格 CZTS 探测器,在 662 keV 下实现了约 0.87%的能量分辨率。Egarievwe 等[92]通过 THM 法生长了电阻率为 10^{10} Ω·cm 数量级的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.98}Se_{0.02}$ 晶锭并制作成探测器(图 7e 和 g),能量为 59.5 keV 的 ^{241}Am γ 射线电子迁移率寿命积为 4.7×10^{-3} cm^2/V(图 7h)。室温下从具有 3 mm 宽的 Frisch 环的 4.8 mm×4.9 mm×9.7 mm CZTS-Frisch 栅格探测器获得的 ^{137}Cs 的光谱图如图 7f 所示，662 keV γ 射线的能量分辨率为 1.35%。

2.2 法拉第磁性器件

法拉第效应(Faraday effect)是指一束平行磁场方向传播的偏振光穿过某一介质时，光的偏振面发生一定旋转的现象。法拉第效应被应用于测量旋光度,或光波的振幅调变,或磁场的遥感。在自旋电子学里，法拉第效应被用于研究半导体内部的电子自旋的极化。晶体的磁化强度和法拉第效应的变化规律是深入研究电学性能、量子输运以及磁光效应等物理现象的基础[93]。II-VI 族多元化合物半导体在其阳离子位点含有来自过渡金属或稀土金属的磁性活性物质,是多用途稀磁半导体。CdTe 基稀磁半导体由于其同位磁光特性，被发现是法拉第旋转器的最佳选择[94]。半磁半导体(semimagnetic semiconductor, SMSC)$A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ 材料 (如 $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 晶体),是一种主体阳离子被磁性离子部分取代的半导体。由于 $Mn^{2+}sd^5$ 轨道的存在引起了 sp 电子和 d 电子之间的相互交换作用，产生了电子能级的大赛曼分裂,因此 SMSC 能产生巨大的法拉第旋转[95]。如图 8a 所示,Mn^{2+} 离子之间形成了反铁磁序排列的集团,从而使有效磁矩大大降低。$Cd_{1-x}Mn_xTe$ 晶体的法拉第效应能够反映其磁光性能，图 8b 表明$Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 晶体中 sp-d 交换相互作用引起的激子跃迁在法拉第效应中起了主要作用。在 CMT 中根据不同的 Mn 的含量,通过加入第二过渡元素 Co 或 Fe 可以增强法拉第旋转。Majid 等[96]研究了 Mn 掺杂对共沉淀法

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

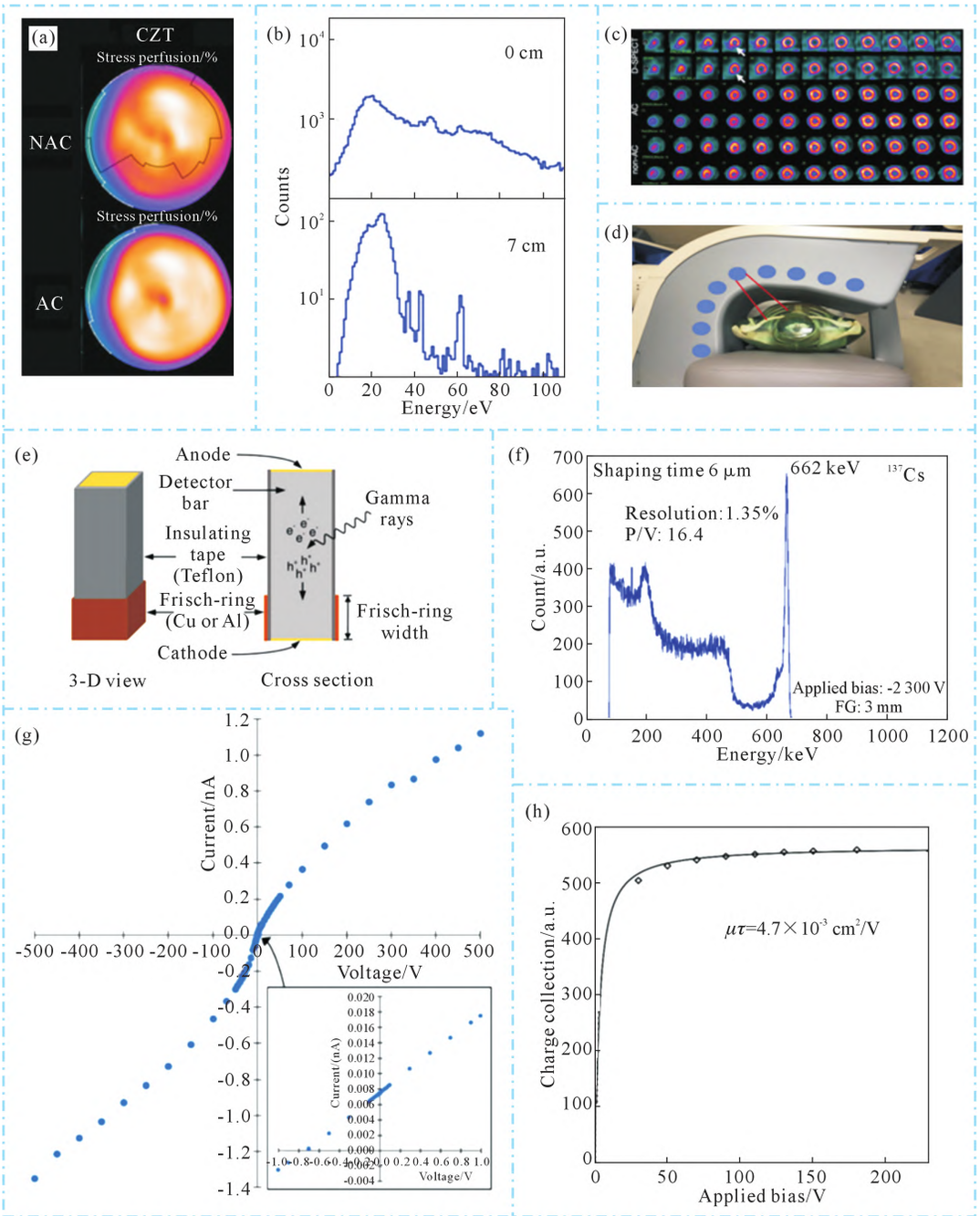


图 7 室温辐射探测器在医学中的应用及其性能:(a) 多针 CZT 相机检查一名患者的 NAC 和 AC 牛眼图,图像显示了 NAC 图像中用实线标记的衰减伪影的阈值,(b) CdZnTe 获得的介入手术的能谱,(c) 静息和应力 D-SPECT 图像上偶尔可见的远端下壁衰减伪影(摄取减少,箭头)示例,(d) 排列在龙门架内部的摄像头的鸟瞰图,红线为 9 个探测器中的 1 个探测器的以心脏为中心的视野,(e) 虚拟 Frisch 网格探测器配置示意图,(f) 室温下从 4.8×4.9×9.7 mm³ CZTS-Frisch 栅格探测器获得的 ^{137}Cs 的光谱,(g) CZTS 探测器在制造成 Frisch 栅格几何形状之前的 *I-V* 图,(h) ^{241}Am 的 59.6 keV 伽马峰的电荷收集[84-86,92]

Fig.7 Application and performance of room temperature radiation detectors in medicine: (a) the NAC and AC bullseye plot images for one patient examined using both the multi-pinhole cadmium zinc telluride (CZT) camera, showing the threshold value of the attenuation artifact marked with a solid line in the NAC images, (b) energy spectrum for interventional procedure obtained by CdZnTe, (c) example of distal inferior wall attenuation artifact (decreased uptake, arrows) seen occasionally on both rest and stress D-SPECT images, (d) aerial view of camera heads arranged inside gantry, showing approximate angles taken to achieve images, (e) schematic of virtual Frisch-grid detector configuration, (f) spectrum of ^{137}Cs obtained at room temperature from a 4.8×4.9×9.7 mm³ CZTS Frisch-grid detector with a Frisch ring of 3 mm width, (g) *I-V* plot of the CZTS detector before fabricating into a Frisch-grid geometry, (h) charge collection of 59.6 keV gamma peak at ^{241}Am[84-86,92]

制备的 CdTe 纳米结构的影响，观察到饱和磁化强度的值随着掺杂浓度的增加而持续降低，表明材料中存在 Mn^{2+}-Mn^{2+} 性质的反铁磁有序。由图 8c 所示,Mn 掺杂的 CdTe 纳米颗粒的磁化强度与外加磁场(*M-H* 环)的关系,表明所有掺杂样品都表现出室温铁磁性。Okada 等[97]的研究表明 $Cd_{0.43}Mn_{0.54}Co_{0.03}Te$ 薄膜的法拉第旋转大约是 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 薄膜法拉第旋转的四倍。在 5.8 kOe 的磁场下，在 635 nm 的

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$Cd_{0.43}Mn_{0.54}Co_{0.03}Te$ 膜中的值为 12。Imamura 等[98]发现 $Cd_{0.51}Mn_{0.414}Co_{0.076}Te$ 薄膜的法拉第旋转约为 $Cd_{0.39}Mn_{0.61}Te$ 薄膜法拉第旋转的 3 倍，通过在薄于 1 mm 的衬底上制备厚的 CdMnCoTe 膜(几微米)，可容易且直接观察稀磁半导体膜在室温下的法拉第旋转。Imamura 等[99]认为 $Cd_{0.575}Mn_{0.372}Fe_{0.053}Te$ 膜虽然也

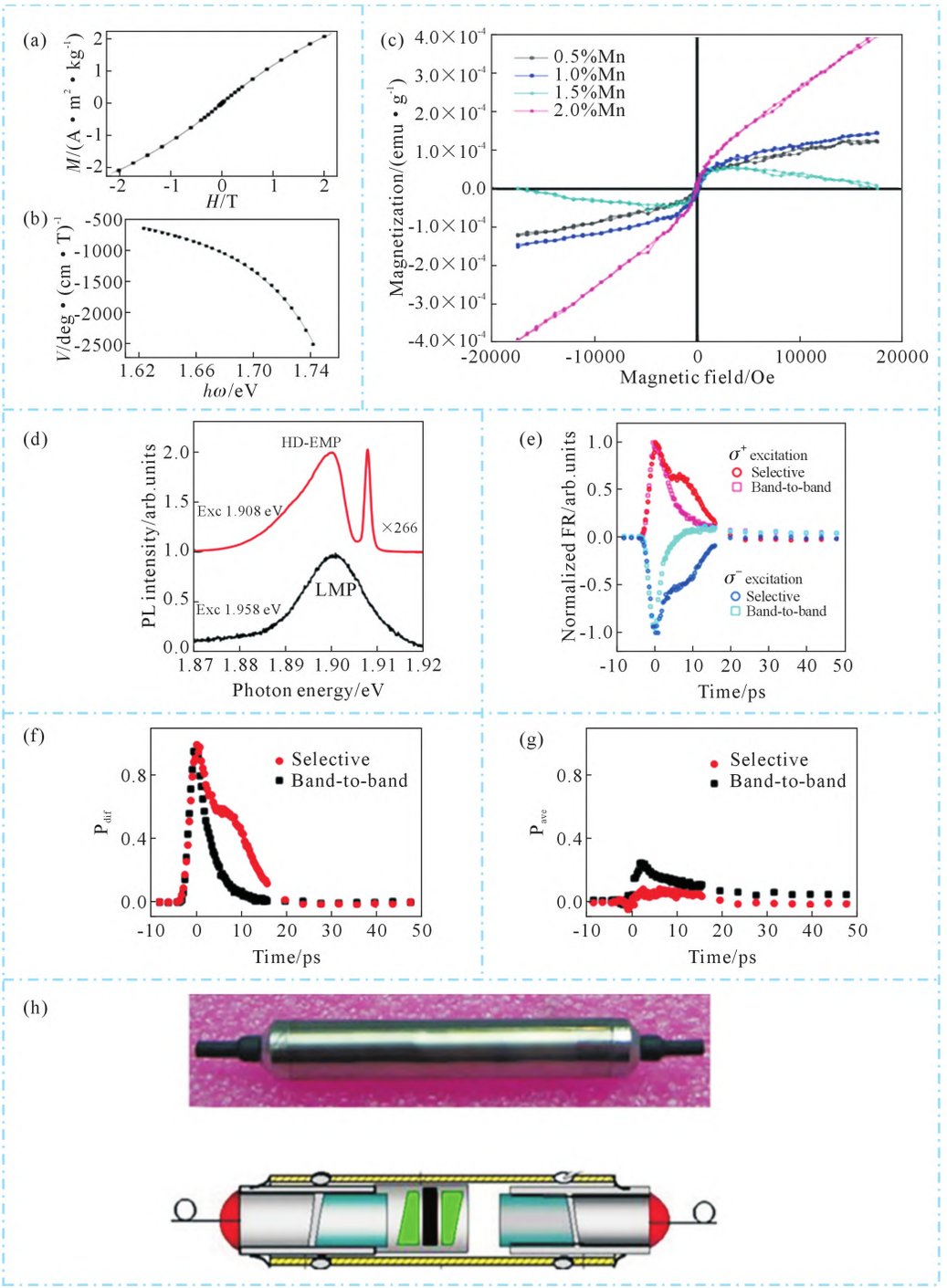


图 8 法拉第磁性器件的相关性能：(a) 2 K 时 $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 的磁化强度随磁场强度的变化曲线，(b) 300 K 下 $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 晶体 Verdet 常数与光子能量的关系，(c) 使用 VSM 记录的室温 *M-H* 环，用于掺杂 0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%锰的 CdTe 纳米颗粒，(d) 在 1.908 和 1.958 eV 的光子能量下激发的 PL 光谱，分别对应选择性激发和带对带激发，(e) 在与 (d) 中相同的激励条件下，使用 σ^+ 和 σ^- 激励的光感应 FR 信号，(f~g) 频带间激励的 FR 信号的微分分量及平均分量，(h) 由 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V 单晶制作的磁光隔离器的产品照片和示意图[93,96,101,105]

Fig.8 The related performance of faraday magnetic devices: (a) magnetization versus applied magnetic field strength for $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ at 2 K, (b) the Verdet constant as a function of photon energy at 300 K for $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ crystal, (c) room temperature *M-H* loops, recorded using VSM, for CdTe nanoparticles doped with 0.5%, 1.0%, 1.5%, and 2.0% manganese, (d) PL spectra excited at photon energies of 1.908 and 1.958 eV , corresponding to the selective and band-to-band excitations, respectively, (e) photo-induced FR signal under the same excitation conditions as those in (d) with σ^+ and σ^- excitations, (f~g) differential components (P_{dif}) of the FR signal for the band-to-band (solid black squares) and selective (solid red circles) excitations and their average components (P_{ave}), (h) the product photo and the schematic diagram of magnetooptical isolator fabricated by $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$:V single crystal[93,96,101,105]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有较好的磁性，但是比 $Cd_{0.603}Mn_{0.371}Co_{0.026}Te$ 膜中的光学性能差一些。此外，$Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 晶体中存在源于圆偏振光激发的自旋取向局域激子磁极化子(localized magnetic polaron, LMP) 的光致磁化现象[100]。Hirase 等[101]基于对 $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 中高密度激子磁极化子(high-density excitons magnetic polaron，HD-EMP)的时间分辨光致发光(photo luminescence, PL)光谱和偏振态的测量(图 8d~g)，研究发现$Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 中的 Mn 离子自旋沿着选择性光激发的高密度自旋极化激子快速排列，表明了一种在 SMSC 中以超快响应有效光学控制磁化的新机制。Imamura 等[102]为了拓宽 $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ 合金的带隙，有效地利用短波长激光二极管进行法拉第旋转，研究了以宽带隙 ZnTe 和 MnTe 化合物为母体材料的三元 ZnMnTe 薄膜。ZnMnTe 薄膜中的法拉第旋转在 530 nm 的吸收边缘附近很大，但在蓝宝石上生长的薄膜中没有观察到法拉第旋转强度的增加。Fe 是磁光应用中最有前途的掺杂剂，在 $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$ 中掺杂 5×10^{19} cm^{-3} 浓度的 Fe 已经被作为中红外激光源的固态增益介质[89]。带隙能量不是由掺杂材料决定，而是由 Mn^{2+} 浓度决定。CMT 晶体独特的磁光效应在场调谐移相器、磁场传感器和磁光隔离器中得到了应用[103]。磁光特性可用于评估晶体是否适合制造光隔离器[104]，Luan 等[105]利用法拉第效应，制备出了 780 nm 磁光隔离器(图 8h)，由于在构建隔离器方面的经验很少，以至于 Mn 含量设计不当，导致结果并不满意。

2.3 太阳能电池

太阳能电池基于光生伏特效应，发电形式简单，无需燃料，直接将吸收的光能转换成电能，清洁无污染。高效的 II-VI 族多结太阳能因其光电转换效率高、电池性能稳定等优点，广泛应用于军事及日常生活等领域[106]。II-VI 族多元化合物半导体太阳能电池的光伏特性主要受到低掺杂和少数载流子寿命短的限制。多晶薄膜 CTS 中掺杂砷(As)的光伏器件的功率转换效率已经超过 20%，但掺杂剂激活率仍然很低[107]。提高效率主要通过提高开路电压(V_{OC})和短路电流(J_{SC})实现，可以通过掺杂 V 族元素(P、As、Sb 或 Bi)和富 Cd 成分增加 V_{OC}，Se 合金化的 CTS 晶体能够增强 J_{SC}[108]。Nagaoka 等[45]结合 V 族元素掺杂和 Se 合金化，使用 THM 法生长出具有闪锌矿结构、成分均匀的 $CdTe_{1-x}Se_x$:As 单晶，As 掺杂激活效率接近 50%。CZT 由于其光学带隙可以通过薄层的组成在 1.45 ~2.26 eV(CdTe-ZnTe)的范围内进行调整，适用于光电子和串联太阳能电池。Chander 等[109]采用气相沉积技术制备了器件结构为 ITO/CZT/Cu 的CZT 太阳能电池，在不同的气氛中进行退火处理后提高了 CZT 太阳能电池的效率。在过去 15 年中，单结电池的实际商用性能约为 25%，双结电池的理论效率极限约为 44%，实际极限约为 34%。随着 Si、CdTe 和其他技术接近这一单结效率极限，实际的下一代最高效率将需要过渡到双结太阳能电池，同时保持低成本。

Shah 等[110] 采用 CSS 技术生长 CZT 薄膜，测试发现薄膜对形成串联太阳能电池的顶层是有用的，作为 C-Si/CZT 四端混合串联中的顶部电池，具有 25%~31%的转换效率[111]。单晶 CZT 吸收剂可以在没有卤素热处理的情况下产生高光电流，增强了 Zn 含量的稳定性并降低了成本。Sharma 等[112]研究了空气退火对 800 nm 电阻加热 $Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te$ 薄膜物理性能的影响，证实了薄膜作为单电池和串联太阳能电池的相关吸收剂的适用性。II-VI 族化合物中 CdTe 薄膜太阳能电池已经投入生产，所产生的光伏组件效率可达 16.4%[113]。但是金属背面接触的适用性、表面状态的密度、吸收层的高复合率和开路电压损失都是典型 CdTe 太阳能电池固有的问题。这些问题可以通过在 CdTe 中掺入少量的 Mn 形成 CMT 来解决，用作串联式太阳能器件结构中的有效吸收顶层。CMT 具有宽的可调带隙(1.53~2.54 eV)、高的自由载流子迁移率寿命积等特性，成为光伏应用的潜在和适度的候选者。Chander 等[114]通过气相蒸发法制备了 CMT 太阳能电池(图 9a)，所制备的 CMT 层均匀且具有闪锌矿立方相的多晶性质 (图 9b~d)。Tauc 图的线性部分证实了 CMT 薄膜的直接半导体性质，且直接带隙随着后处理的退火温度的升高而减小(从 1.73 eV 减小到 1.68 eV)(图 9e~g)，退火后的 CMT 薄层有潜力在太阳能电池应用中用作活性吸收层。在 300 ℃下后处理的器件的内置电压和掺杂剂密度分别为 0.87 eV 和 2.43×10^{16} cm^{-3}(图 9h~i)，CMT 太阳能电池可能是下一代有前途且低成本的光伏替代能源。之后通过真空蒸发技术制备了 ITO/CdS/CMT/Au 器件，并对其进行 $CdCl_2$ 处理，器件的光伏性能进一步得到提高[115]。

2.4 其他器件

硅和锗基光电探测器得到了广泛的应用，但是他们相对低的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)、较差的响应性、高暗电流和较长的响应时间限制了这些器件的商业化，因而需寻找一种高效且具有良好环境稳定性的光电探测器替代材料。CZT 辐射探测器符合要求，预计能在可见光探测器技术中提供良好的性能。Shkir 等[116]认为可以通过减

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

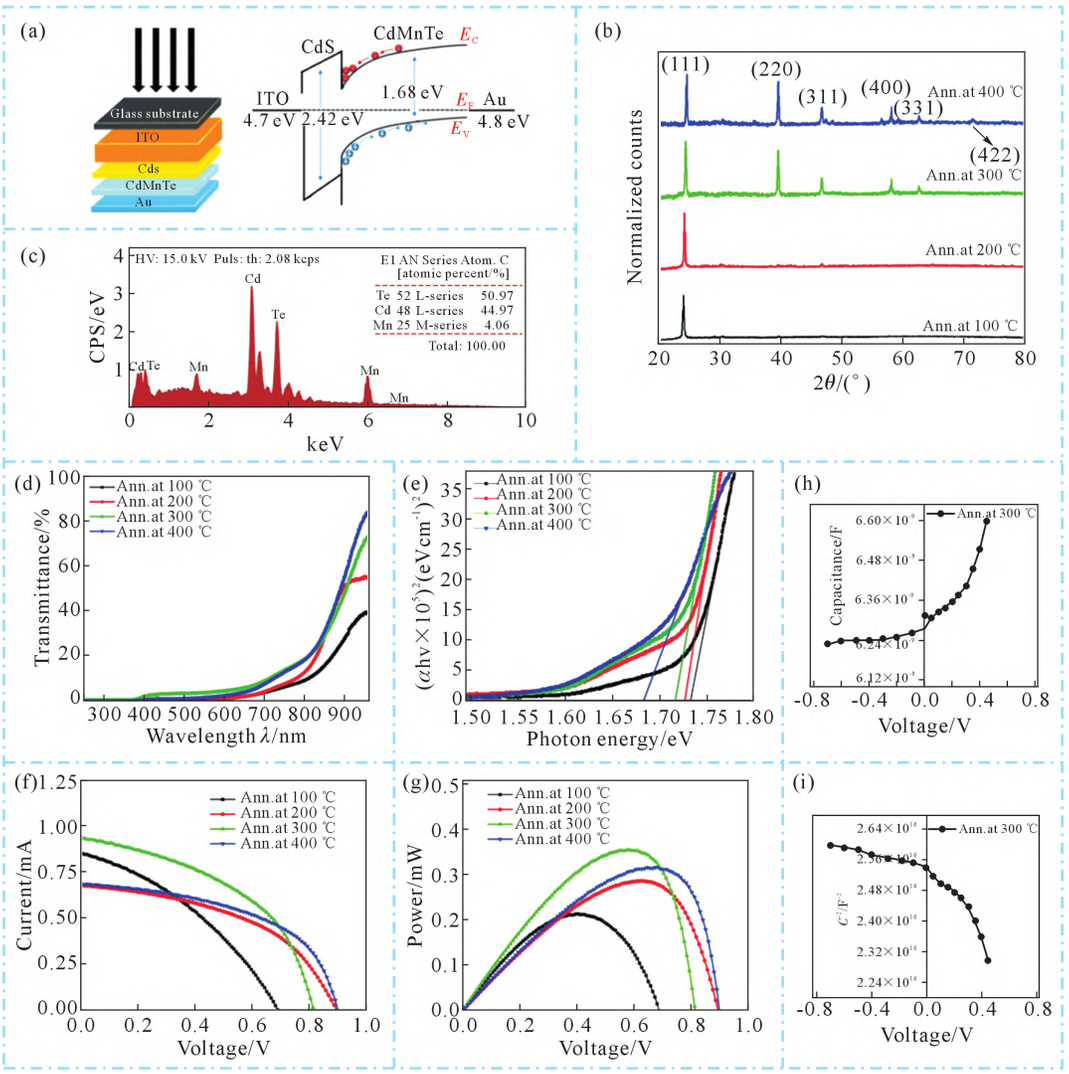


图 9 太阳能电池的相关性能：(a) CMT 太阳能电池的器件结构和能带隙图，(b) 在不同退火温度下处理的 CMT 薄膜的 XRD 图谱，(c) 在 300℃温度下处理的薄膜的 EDAX 光谱，(d~e) 在不同温度下处理的 CMT 层的透射光谱及相应的 Tauc 图，(f~h) 在不同退火温度下处理的 CMT 太阳能电池的光 *I-V*，*P-V*，*C-V* 特性，(i) 在 300 ℃下退火的器件的莫特–肖特基图[114]

Fig.9 Related performance of solar cells: (a) device architecture of CMT solar cells and energy band gap diagram, (b) XRD patterns of CMT films processed at different annealing temperatures, (c) EDAX spectra of film treated at 300 ℃, (d~e) transmittance spectra and corresponding Tauc graphs of thin CMT layers treated at different temperatures, (f~h) light *I-V*, *P-V* and *C-V* characteristics of CMT solar cells treated at different annealing temperatures, (i) Mott-Schottky plot of the champion device annealed at 300 ℃[114]

少缺陷、优化生长参数和使用其他掺杂剂(In)来进一步提高器件性能。CZT 具有较宽的带隙，在 0.9~30 μm 的红外辐射波段具有较高的红外透过率，是一种理想的用于生长 MCT 外延薄膜的衬底材料，可应用于 MCT 红外焦平面探测器。红外焦平面阵列(infrared focal plane array, IRFPA) 广泛应用于夜视、侦察、监视、导弹制导等军事应用，而民用应用包括遥感、消防、安全、污染监测等[117]。在过去的几十年里，已经开发了各种类型的 MCT 红外(infrared ray, IR)探测器成像系统来满足工业应用的需求(图 10a)[118]。红外探测器的最新趋势为更小的像素、更大的 FPA、高工作温度(high operating temperature, HOT)设备、高动态范围(high dynamic range, HDR)成像、更高的帧速率等[119]。Bangs 等[120]报道了雷神视觉系统(raytheon vision systems, RVS)的 HgCdTe/Si 焦平面阵列(focal plane array, FPA)(图 10b)的性能和能力，同时展示了从晶片到晶片的均匀边缘到边缘性能，FPA 的可操作性大于 99.9%，以及为当前和未来的红外应用提供负担得起的大尺寸 FPA 的技术准备就绪。红外器件应用的进一步发展要求未来的 MCT 探测器具有更大的焦平面阵列格式，从而具有更高的成像分辨率等特点。开发大阵列尺寸的MCT 红外探测器的一种有效方法是开发小像素技术。Liu 等[118]总结了 MCT 红外探测器的小像素技术，并预测，长波红外(long wave infrared, LWIR: 8~12 μm)探测器的像素大小可以减到 5 μm，而中等波长红外(middle wave infrared, MWIR: 3~5 μm) 探测器可以减少到 3 μm。Bhan 等[119]称 HOT 器件光谱波长可以

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

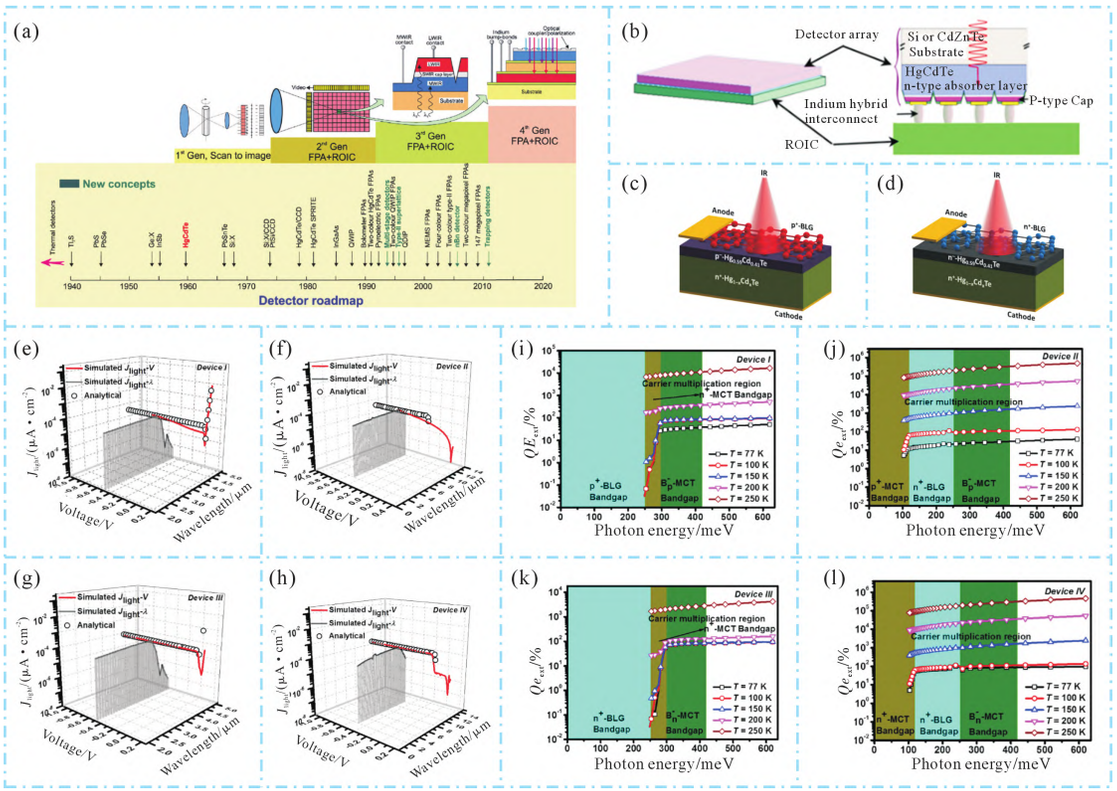


图 10 红外探测器的相关性能：(a) 红外探测器的发展历史和发展路线，(b) HgCdTe/Si 制备 RVS FPAs 的结构，(c) 红外探测器 p^+-BLG/p^--$Hg_{0.59}Cd_{0.41}Te$/n^+-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (p^+-p^--n^+)，(d) 红外探测器 n^+-BLG/n^--$Hg_{0.59}Cd_{0.41}Te$/n^+-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (n^+-n^--n^+)，(e~h) 在 77 K、50 μW/cm² 的光照强度下装置 I, II, III 和 IV 的 J_{light}-V 和 J_{light}-λ 特性，(i~l) 在 -0.5 V、50 μW/cm² 的红外照明强度下装置 I, II, III 和 IV 的作为不同温度下入射光子能量的函数模拟 QE_{ext}[118,120,122]

Fig.10 Related performance of IR detectors: (a) development history and roadmap of IR detector, (b) architecture of RVS' FPAs made with HgCdTe/Si, (c) schematic view of p^+-BLG/p^--$Hg_{0.59}Cd_{0.41}Te$/n^+-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (p^+-p^--n^+), (d) schematic view of n^+-BLG/n^--$Hg_{0.59}Cd_{0.41}Te$/n^+-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (n^+-n^--n^+) based IR detectors, (e~h) J_{light}-V and J_{light}-λ characteristics for Device I, II, III and IV under an illumination intensity of 50 μW/cm² at 77 K, (i~l) simulated QE_{ext} for Device I, II, III and IV as a function of incident photon energy at different temperatures under an IR illumination intensity of 50 μW/cm² at -0.5 V[118,120,122]

调谐，因此这种材料将存在于从短波长到长波长的几乎所有光谱带中，该技术还将继续减小探测器阵列的间距。将具有优异光电性能的传统块体材料与低维材料相结合，可以有效地优化异质结界面，避免复杂的制造过程。Sang 等[121]报道了基于梯度能带结构的高速室温中波红外 MCT 器件，器件设计为 n-on-p 同质结结构，在 300 K 的零偏压条件下达到了 1.33 ns(750 MHz)的总响应时间，相对于非制冷的器件和工作于高偏压下的 APD 器件响应速度有所提高。Bansal 等[122]介绍了基于双层石墨烯(BLG)/MCT 的 GBn 探测器在中长波 IR 区域中的不同配置(图 10c~d)。双异质结 n^+-n^--n^+ 探测器比 p^+-p^--n^+ 探测器表现出更好的性能和更高的操作温度。在 MWIR 体系中，n^+-n^--n^+ 基异质结探测器最高 J_{light} 为 97.23 pA/cm²，QE_{ext} 为 54.08%，最低 NEP 为 5.90×10^{-22} W，而在 LWIR 条件下，n^+-n^--n^+ 基异质结探测器最高 J_{light} 为 215.72 pA/cm²，QE_{ext} 为 50.53%，最低 NEP 为2.90×10^{-20} W(图 10e~k)。值得注意的是所有器件都有载流子倍增效应，表明这些器件在不久的将来作为温度控制的可变增益 IR 光电探测器有很好的应用前景。

3 结论与展望

本文总结了 II-VI 族多元化合物半导体晶体生长的研究进展，介绍了多元半导体主要的制备方法与器件应用，重点关注制备的晶体质量、光电性质和探测器性能。

(1)II-VI 族多元化合物半导体晶体主要的制备方法为垂直布里奇曼法和移动加热器法，垂直梯度凝固法因晶体生长工艺辅助集成较为方便等优点，近年来也逐渐步入主流技术中。液相外延法、分子束外延法以及金属有机化学气相沉积法常用来生长高性能的 HgCdTe 材料。

(2)三元化合物中 CZT 作为室温辐射探测器材料最为成熟并且已经商业化，但是生产成本高，CMT、CMT、CTS 等同样具有优异光电性质的材料有望成为其替代材料。MCT 主要应用于红外探测器，在具有超长波探测、大气探测和遥感等特点的第三代红外探测器中的应用受限，未来大面积阵列、雪崩光电二极管、双频带和三色 HgCdTe 材料的研究

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

可能成为主流。

(3)四元化合物半导体 CZTS 由于 Se 的固溶硬化作用,晶体内部缺陷减少,质量提高,为 II-VI 族四元化合物半导体晶体提供了新的希望,未来 CdMnTeSe、CdMgTeSe 等新的四元化合物半导体也将逐渐成为室温辐射探测器有潜力的候选者。

(4)II-VI 族多元化合物半导体像素探测器阵列可将入射光子直接转化为电荷信号,室温辐射探测器广泛的应用于核医学、核安全检测、空间研究等领域。近年来,CZT 探测器还可用于 D-SPECT 设备为人体各种器官显像,为成像系统提供了新的发展潜力。稀磁半导体如 CdMnTe 具有独特的法拉第效应可应用于光隔离器等器件,不过目前还不够成熟,未来可开发更加多元化的磁性器件。II-VI 族多元化合物半导体作为单电池和串联太阳能电池的相关吸收剂的适用性已经得到证实,可解决太阳能电池的固有问题。使用 II-VI 族多元化合物半导体的单结太阳能电池的效率已经达到极限,下一代将发展双结太阳能电池。此外,II-VI 族多元化合物半导体还需进一步拓展更多领域的应用。

参考文献:

[1] 查钢强,王涛,徐亚东,等. 新型 CZT 半导体 X 射线和 g 射线探测器研制与应用展望[J]. 物理,2013, 42(12): 862-869.
ZHA G Q, WANG T, XU Y D, et al. The development of CZT semicondurtor X-ray and g-ray detectors[J]. Physics, 2013, 42(12): 862-869.

[2] 吴斌,汪建华,满卫东,等. 多晶硅薄膜太阳能电池的研究现状[J]. 世界科技研究与发展,2008, 30(6): 688-693.
WU B, WANG J H, MAN W D, et al. Research status of polycrystalline silicon thin-film solar cells[J]. World Sci-Tech R & D, 2008, 30(6): 688-693.

[3] RAVINDRA N M, MARTHI S R, BAÑOBRE A. Radiative properties of semiconductors[M]. San Rafael: Morgan & Claypool Publishers, 2017.

[4] ÜNAL M, BALBAŞI Ö B, KARAMAN M C, et al. Production of high-performance CdZnTe crystals grown by THM for radiation detection applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2022, 51: 4675-4680.

[5] MCCOY J. Implementation of accelerated crucible rotation in electrodynamic gradient freeze method for highly non-stoichiometric melt growth of cadmium zinc telluride detectors[D]. Pullman: Washington State University, 2018.

[6] 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: 4226-4234.

[7] 刘江高,李轩,徐强强,等. 碲锌镉晶体 Cd 源控制生长技术研究[J]. 激光与红外,2022, 52(5): 730-733.
LIU J G, LI X, XU Q Q, et al. Study on the growth technology of CdZnTe crystal with Cd reservoir controlled[J]. Laser & Infrared, 2022, 52(5): 730-733.

[8] 周昌鹤. 碲锌镉材料缺陷评价技术及 VGF 生长技术的研究[D]. 上海:中国科学院大学(中国科学院上海技术物理研究所), 2021.
ZHOU C H. Study on defect evaluation and VGF growth technique of CdZnTe materials[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences), 2021.

[9] 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.

[10] LI Y, CAO K, ZHA G Q, et al. An alternative GaSb substrate allowing close-spaced sublimation of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ epitaxial thick film for radiation detectors[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 147: 106688.

[11] TOURNIÉ E, CERUTTI L. Mid-infrared optoelectronics: Materials, devices, and applications[M]. Oxford: Woodhead Publishing, 2019.

[12] LAWSON W D, NIELSEN S, PUTLEY E H, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1959, 9(3-4): 325-329.

[13] WANG X H, WANG M B, LIAO Y L, et al. Molecular-beam epitaxy-grown HgCdTe infrared detector: Material physics, structure design, and device fabrication[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2023, 66: 237302.

[14] REDDY M, PETERSON J M, TORRES F, et al. Multi-wafer growth simultaneously on four 6 cm×6 cm CdZnTe substrates for step increase in MBE HgCdTe wafer production[J]. Journal of Electronic Materials, 2022, 51: 4758-4762.

[15] 孙权志,孙瑞赟,魏彦锋,等. 50 mm×50 mm 高性能 HgCdTe 液相外延材料的批生产技术[J]. 红外与毫米波学报,2017, 36(1): 49-53, 59.
SUN Q Z, SUN R Y, WEI Y F, et al. Batch production technology of 50 mm×50 mm HgCdTe LPE materials with high performance [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2017, 36(1): 49-53, 59.

[16] VILELA M F, HOGAN J, JONES K, et al. Developments and process improvements leading to high-quality and large-area HgCdTe LPE detectors[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52: 7046-7053.

[17] 吴亮亮,王丛,高达,等. 分子束外延用碲锌镉(211)B 衬底湿化学预处理技术研究[J]. 激光与红外,2019, 49(5): 571-576.
WU L L, WANG C, GAO D, et al. Investigation of wet chemical pretreatment of CZT(211) B substrates for MBE[J]. Laser & Infrared, 2019, 49(5): 571-576.

[18] 高达,李震,王丹,等. 大尺寸碲锌镉基碲镉汞材料分子束外延技术研究[J]. 激光与红外,2022, 52(3): 388-391.
GAO D, LI Z, WANG D, et al. Research on molecular beam epitaxy growth of HgCdTe large CdZnTe substrate[J]. Laser & Infrared, 2022, 52(3): 388-391.

[19] QIU X F, ZHANG S X, ZHANG J, et al. Microstructure and optical characterization of mid-wave HgCdTe grown by MBE under different conditions[J]. Crystals, 2021, 11(3): 296.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[20] MADEJCZYK P, GAWRON W, KĘBŁOWSKI A, et al. Higher operating temperature IR detectors of the MOCVD grown HgCdTe heterostructures[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49: 6908-6917.

[21] 滕东晓,刘俊成. 碲锌镉晶体制备方法[J]. 黑龙江科学,2015, 6(9): 4-7.
TENG D X, LIU J C. Preparation method of cadmium zinc cadmium crystal[J]. Heilongjiang Science, 2015, 6(9): 4-7.

[22] RAO Y H, ZHANG H W, YANG Q H, et al. Liquid phase epitaxy magnetic garnet films and their applications[J]. Chinese Physics B, 2018, 27: 086701.

[23] ARTHUR J R. Molecular beam epitaxy[J]. Surface Science, 2002, 500(1-3): 189-217.

[24] 董佳鑫. MOCVD 设备反应室的设计与分析[D]. 西安:西安电子科技大学,2008.
DONG J X. Design and analyze of MOCVD system reactor[D]. Xidian: Xidian University, 2008.

[25] FIEDERLE M, EBLING D, EICHE C, et al. Comparison of CdTe, $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ and $CdTe_{0.9}Se_{0.1}$ crystals: application for γ- and X-ray detectors[J]. Journal of Crystal Growth, 1994, 138(1-4): 529-533.

[26] ROY U N, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. Growth of $CdTe_xSe_{1-x}$ from a Te-rich solution for applications in radiation detection[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 386: 43-46.

[27] ROY U N, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. High compositional homogeneity of $CdTe_xSe_{1-x}$ crystals grown by the Bridgman method[J]. APL Materials, 2015, 3(2): 026102.

[28] GUL R, ROY U N, EGARIEVWE S, et al. Point defects: Their influence on electron trapping, resistivity, and electron mobility-lifetime product in $CdTe_xSe_{1-x}$ detectors[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(2): 025702.

[29] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y G, et al. Crystal growth of CdZnTeSe (CZTS) gamma detectors: A promising alternative to CdZnTe (conference presentation)[J]. Proceedings of SPIE-Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIX, 2017, 10392: 103920Y.

[30] CHAUDHURI S K, SAJJAD M, KLEPPINGER J W, et al. Correlation of space charge limited current and γ-Ray response of $Cd_xZn_{1-x}Te_{1-y}Sey$ room-temperature radiation detectors [J]. IEEE Electron Device Letters, 2020, 41(9): 1336-1339.

[31] NAG R, CHAUDHURI S K, KLEPPINGER J W, et al. Characterization of vertical Bridgman grown $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ single crystal for room-temperature radiation detection[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32: 26740-26749.

[32] KLEPPINGER J W, CHAUDHURI S K, ROY U N, et al. Growth of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{1-y}Se_y$ single crystals for room-temperature gamma ray detection[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2021, 68 (9): 2429-2434.

[33] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y, et al. Role of selenium addition to CdZnTe matrix for room-temperature radiation detector applications[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 1620.

[34] HONG B Z, ZHANG S, ZHENG L L, et al. Controlling nucleation during unseeded THM growth of CdZnTe crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 534: 125482.

[35] MARTÍNEZ-HERRAIZ L, BRAÑA A F, PLAZA J L. Vertical Gradient Freeze Growth of two inches $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$ ingots with different Se content[J]. Journal of Crystal Growth, 2021, 573: 126291.

[36] NAG R, CHAUDHURI S K, KLEPPINGER J W, et al. Vertical gradient freeze growth of detector grade CdZnTeSe single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 596: 126826.

[37] ZNAMENSHCHYKOV Y, MAKSYM P, OLEKSIY K, et al. Structure, chemical composition, and Raman characterisation of CdZnTeSe thick polycrystalline films[A]. 2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)[C]. Kharkiv: IEEE, 2022. 1-4.

[38] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y G, et al. Optimization of selenium in CdZnTeSe quaternary compound for radiation detector applications[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(15) : 152101.

[39] CHAUDHURI S K, KLEPPINGER J W, KARADAVUT O, et al. Quaternary semiconductor $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$ for high-resolution, room-temperature gamma-ray detection[J]. Crystals, 2021, 11(7): 827.

[40] CHAUDHURI S K, KLEPPINGER J W, KARADAVUT O, et al. Synthesis of CdZnTeSe single crystals for room temperature radiation detector fabrication: mitigation of hole trapping effects using a convolutional neural network[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33: 1452-1463.

[41] CHAUDHURI S K, KLEPPINGER J W, NAG R, et al. A CdZnTeSe gamma spectrometer trained by deep convolutional neural network for radioisotope identification[J]. Proceedings of SPIE-Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XXIII, 2021, 11838: 1183806.

[42] MORAVEC P, FRANC J, DĚDIČV, et al. Microhardness study of CdZnTeSe crystals for X-ray and gamma ray radiation detectors [A]. 2019 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)[C]. Manchester: IEEE, 2019. 1-4.

[43] FRANC J, MORAVEC P, DĚDIČV, et al. Microhardness study of $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Sey$ crystals for X-ray and gamma-ray detectors[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101014.

[44] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y G, et al. High-resolution virtual Frisch grid gamma-ray detectors based on as-grown CdZnTeSe with reduced defects[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114, 23: 232107.

[45] NAGAOKA A, NISHIOKA K, YOSHINO K, et al. Growth and characterization of arsenic-doped $CdTe_{1-x}Se_x$ single crystals grown by the Cd-solvent traveling heater method[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49: 6971-6976.

[46] DU Y Y, JIE W Q, ZHENG X, et al. Growth interface of In-doped CdMnTe from Te solution with vertical Bridgman method under ACRT technique[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(S1): s143-s147.

[47] 郑丹. 碲锰镉晶体生长、性能研究及磁光隔离器试制[D]. 西安:长安大学,2019.
ZHENG D. Studies on crystal growth, properties of cadmium manganese telluride and the fabrication of magneto optical isolator[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.

[48] 高力. 探测器级钒掺杂碲锰镉晶体生长及性能表征[D]. 西安:长

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

安大学，2020.
GAO L. Analyses of crystal growth and performance characterization of detector-grade Vanadium doped Cadmium Manganese Telluride crystal[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020.

[49] WARDAK A, CHROMIN′SKI W, RESZKA A, et al. Stresses caused by Cd and Te inclusions in CdMnTe crystals and their impact on charge carrier transport[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 874: 159941.

[50] LAI J M, ZHANG J J, MAO Y F, et al. Distribution of Te inclusions in CdMnTe crystal grown by traveling heater method [J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47(8): 4219-4225.

[51] YU P F, XU Y D, CHEN Y R, et al. Investigation of effective annealing on CdMnTe: In crystals with different thickness for gamma-ray detectors[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 483: 94-101.

[52] YU P F, CHEN Y R, LI W, et al. Study of detector-grade CdMnTe: In crystals obtained by a multi-step post-growth annealing method [J]. Crystals, 2018, 8(10): 387.

[53] PARK B, KIM Y, SEO J, et al. Bandgap en gineering of $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$($0<x<0.27$,$0<y<0.026$)[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2022, 1036: 166836.

[54] WOJTOWICZ T, KOLES′NIK S, MIOTKOWSKI I, et al. Magnetization of bound magnetic polarons: Direct determination via photomemory effect [J]. Physical Review Letters, 1993, 70(15): 2317-2320.

[55] KOZIARSKA-GLINKA B, WOJTOWICZ T, MIOTKOWSKI I, et al. Four-wave mixing in CdMnTeSe: In crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 184-185: 696-700.

[56] BYUN J, SEO J, SEO J, et al. Growth and characterization of detector-grade CdMnTeSe[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2022, 54: 4215-4219.

[57] HWANG Y, CHUNG S S, UM Y. Weak ferromagnetism in CdMnZnTe single crystal[J]. Physica Status Solidi (c)-current Topics in Solid State, 2007, 4(12): 4457-4460.

[58] HOSSAIN A, YAKIMOVICH V, BOLOTNIKOV A E, et al. Development of cadmium magnesium telluride($Cd_{1-x}Mg_xTe$) for room temperature X- and gamma-ray detectors [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 379: 34-40.

[59] MYCIELSKI A, KOCHANOWSKA D M, WITKOWSKA-BARAN M, et al. Investigation of $Cd_{1-x}Mg_xTe$ as possible materials for X and gamma ray detectors[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 491: 73-76.

[60] YU P F, JIANG B R, CHEN Y R, et al. Growth and characterization of room temperature radiation detection material $Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te$ [J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 543: 125719.

[61] YU P F, JIANG B R, CHEN Y R, et al. Growth and characterization of inclusion-free CdMgTe single crystals using modified Bridgman method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31: 10207-10212.

[62] YU P Y, GAO P D, JIANG B R, et al. Effects of electrode fabrication on electrical properties of CdMgTe room temperature radiation detectors [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 153: 107178.

[63] GAO P D, YU P F, YANG G Z, et al. Effects of excess Te on the optical and electrical properties of $Cd_{1-x}Mg_xTe$ single crystals grown by the modified vertical bridgman method [J]. CrystEngComm, 2023, 25(9): 1446-1452.

[64] MAC′KOWSKI S, JANIK E, KYRYCHENKO F, et al. Magneto-optical properties of CdTe quantum wells with ternary MgMnTe and quaternary CdMnMgTe barriers [J]. Thin Solid Films, 2000, 367(1-2): 223-226.

[65] AGUEKIAN V F, VASIL'EV N N, SEROV A Y, et al. Nonlinear properties of intraionic luminescence of Mn^{2+} in dilute magnetic semiconductors CdMnTe and CdMnMgTe [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214-215: 391-394.

[66] VIJAYAKUMAR P, AMALADASS E P, GANESAN K, et al. Development of travelling heater method for growth of detector grade CdZnTe single crystals [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2024, 169: 107897.

[67] 蒋璧如. 室温辐射探测器用碲镁镉晶体的缺陷及性能测试[D]. 西安：长安大学，2022.
JIANG B R. Defects and performance test of cadmium magnesium telluride crystal for room temperature radiation detector[D]. Xi'an: Chang'an University, 2022.

[68] 李全葆，王跃，韩庆林，等. 大直径 HgCdTe 晶体生长研究[J]. 激光与红外，2004, 34(3): 197-199, 212.
LI Q B, WANG Y, HAN Q L, et al. Research for large-diameter HgCdTe crystal growth[J]. Laser & Infrared, 2004, 34(3): 197-199, 212.

[69] SITHARAMAN S, RAMAN R, DURAI L, et al. Effect of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdZnTe substrates and HgCdTe epitaxial layers[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 285(3): 318-326.

[70] TANG W, GUO J, SHAO J F, et al. Analysis of damage threshold on HgCdTe crystal irradiated by multi-pulsed CO_2 laser[J]. Optics & Laser Technology, 2014, 58: 172-176.

[71] 李全葆，王跃，韩庆林，等. HgCdTe 固态再结晶技术工艺改进[J]. 红外与激光工程，2000, 29(3): 73-76.
LI Q B, WANG Y, HAN Q L, et al. Improvements on solid-state recrystallization technique of HgCdTe[J]. Infrared and Laser Engineering, 2000, 29(3): 73-76.

[72] CHU J H, XU S J, TANG D Y. Energy gap versus alloy composition and temperature in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Applied Physics Letters, 1983, 43(11): 1064-1066.

[73] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y G, et al. Growth interface study of CdTeSe crystals grown by the THM technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2023, 616: 127261.

[74] ROY U N, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. Compositional homogeneity and X-ray topographic analyses of $CdTe_xSe_{1-x}$ grown by the vertical Bridgman technique [J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 411: 34-37.

[75] KIM Y, KO J, BYUN J, et al. Passivation effect on $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te_{0.98}Se_{0.02}$ radiation detection performance [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2023, 200: 110914.

[76] CHEHAB S, WOOLLEY J C, MANOOGIAN A, et al. Magnetic susceptibility and electron spin resonance of $Cd_{1-z}Mn_zTe_{1-y}Se_y$ alloys

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

with z≥0.85[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1986, 62(2-3): 312-324.

[77] PUKOWSKA B, JAGLARZ J, SUCH B, et al. Optical investigations of the CdTeSe and CdMeTeSe (Me=Mn, Fe) semiconductors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 335(1-2): 35-42.

[78] SCHLESINGER T E, TONEY J E, YOON H, et al. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2001, 32(4-5): 103-189.

[79] DEL SORDO S, ABBENE L, CAROLI E, et al. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications[J]. Sensors, 2009, 9(5): 3491-3526.

[80] ALAM M D, NASIM S S, HASAN S. Recent progress in CdZnTe based room temperature detectors for nuclear radiation monitoring [J]. Progress in Nuclear Energy, 2021, 140: 103918.

[81] MELE F, QUERCIA J, ABBENE L, et al. Advances in high-energy-resolution CdZnTe linear array pixel detectors with fast and low noise readout electronics[J]. Sensors, 2023, 23(4): 2167.

[82] 王丽梅. 核医学在甲状腺癌诊断和治疗中的价值分析[J]. 中国卫生标准管理,2021, 12(6): 88-90.
WANG L M. The value of nuclear medicine in the diagnosis and treatment of thyroid cancer[J]. Chinese Health Standard Management, 2021, 12(6): 88-90.

[83] 吴忠航,孙斌,黄钢,等. 碲锌镉器件技术进展及其在 SPECT 中的应用[J]. 人工晶体学报,2023, 52(2): 196-207.
WU Z H, SUN B, HUANG G, et al. Advancement of cadmium zinc telluride dector and its application in SPECT[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2023, 52(2): 196-207.

[84] ODDSTIG J, MARTINSSON E, JÖGI J, et al. Differences in attenuation pattern in myocardial SPECT between CZT and conventional gamma cameras[J]. Journal of Nuclear Cardiology, 2019, 26 (6): 1984-1991.

[85] JOHNSON R D, BATH N K, RINKER J, et al. Introduction to the D-SPECT for technologists: workflow using a dedicated digital cardiac camera[J]. Journal of Nuclear Medicine Technology, 2020, 48(4): 297-303.

[86] CHAI L, CHEN L, YANG C P, et al. Evaluation of CdZnTe spectrometer performance in measuring energy spectra during interventional radiology procedure[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, 30: 137.

[87] 叶萌. 基于碲锌镉探测器的γ射线测厚仪的研制[D]. 南宁:广西大学,2020.
YE M. Development of γ-ray thickness gauge based on tellurium Zinc cadmium detector[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.

[88] JAMBI L K, LEES J E, BUGBY S L, et al. Evaluation of XRI-UNO CdTe detector for nuclear medical imaging[J]. Journal of Instrumentation, 2015, 10: P06012.

[89] PALOSZ W, TRIVEDI S, PRASAD H, et al. Influence of Ge or Fe ions on the magneto-optical response of CdMnTe in a broad spectral range[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52: 1385-1390.

[90] 陈永仁. 室温辐射探测器材料碲镁镉晶体的生长及性能表征[D]. 西安:长安大学,2020.
CHEN Y R. Growth and characterization of magnesium telluride crystals at room temperature radiation detector[D]. Xi'an: Chang 'an University, 2020.

[91] ROY U N, CAMARDA G S, CUI Y G, et al. Evaluation of CdZnTeSe as a high-quality gamma-ray spectroscopic material with better compositional homogeneity and reduced defects[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 7303.

[92] EGARIEVWE S U, ROY U N, AGBALAGBA E O, et al. Optimizing CdZnTeSe Frisch-grid nuclear detector for gamma-ray spectroscopy[J]. IEEE Access, 2020, 8: 137530-137539.

[93] 张继军,王林军,施凌云. $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ 晶体的磁化强度和法拉第效应研究[J]. 功能材料,2011, 42(5): 831-333, 837.
ZHANG J J, WANG L J, SHI L Y. Magnetization and Faraday effect of $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ single crystal[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(5): 831-333, 837.

[94] SAVCHUK A, STOLYARCHUK I, MAKOVIY V V, et al. Magneto-optical Faraday rotation of semiconductor nanoparticles embedded in dielectric matrices[J]. Applied Optics, 2014, 53(10): B22-B26.

[95] BARTHOLOMEW D U, FURDYNA J K, RAMDAS A K. Interband Faraday rotation in diluted magnetic semiconductors: $Zn_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xTe$[J]. Physical Review B, 1986, 34: 6943-6950.

[96] MAJID A, TANVEER M, RANA U A, et al. Facile synthesis of Mn-doped CdTe nanoparticles: Structural and magnetic properties [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016, 29: 2615-2619.

[97] OKADA A, AHN J Y, INOUE S, et al. Faraday rotation in quaternary CdMnCoTe thick films deposited on transparent quartz glass substrates[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2003, 39(5): 3175-3177.

[98] IMAMURA M, AHN J Y, TAKASHIMA K, et al. Magnetooptical properties of diluted magnetic semiconductor CdMnCoTe films[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2002, 38(5): 3237-3239.

[99] IMAMURA M, AHN J Y, OKADA A, et al. Evaluation of Faraday-rotation characteristics with CdMnCoTe and CdMnFeTe films [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(11): 6876-6878.

[100] AWSCHALOM D D, WARNOCK J, VON MOLNÁR S. Low-temperature magnetic spectroscopy of a dilute magnetic semiconductor[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(8): 812-815.

[101] HIRASE T, KOYAMA H, NAGATA M, et al. Carrier and spin dynamics of high-density exciton magnetic polarons in $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2019, 31(42): 425403.

[102] IMAMURA M, OKADA A. Magneto-optical properties of ZnMnTe films grown on sapphire substrates[A]. 2006 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG)[C]. San Diego: IEEE, 2006. 240.

[103] YANG G, BOLOTNIKOV A E, LI L, et al. Investigation of cadmium manganese telluride crystals for room-temperature radiation detection[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39: 1053-1057.

[104] ZHANG J J, WANG L J, MIN J H, et al. Characterization of CdMnTe crystal grown with vertical Bridgman method under Te-rich conditions[J]. Physica Status Solidi(c)-current Topics in Solid State Physics, 2014, 11(7-8): 1174-1177.

[105] LUAN L J, ZHENG D, GAO L, et al. A large size single crystal growth, scientific evaluation, and giant Faraday effect of cadmium

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

manganese telluride[J]. Materials Science and Engineering: B, 2022, 283: 115783.

[106] 王海燕,王常春. 高效的Ⅱ-Ⅵ族多结太阳能电池的研究[J]. 大学物理实验,2021, 34(6): 32-35.
WANG H Y, WANG C C. The research of efficient multi-junction solar cells based on Ⅱ-Ⅵ compounds[J]. Physical Experiment of College, 2021, 34(6): 32-35.

[107] METZGER W K, GROVER S, LU D, et al. Exceeding 20% efficiency with in situ group V doping in polycrystalline CdTe solar cells[J]. Nature Energy, 2019, 4: 837-845.

[108] FIDUCIA T A M, MENDIS B G, LI K X, et al. Passivation of critical defects explains the record-breaking performance of selenium-alloyed cadmium telluride solar cells[A]. International Microwave Symposium 2004[C]. Fort Worth: Materials Science, 2004.

[109] CHANDER S, DE A K, DHAKA M S. Towards CdZnTe solar cells: An evolution to post-treatment annealing atmosphere[J]. Solar Energy, 2018, 174: 757-761.

[110] SHAH N A, MAHMOOD W, ABBAS M, et al. The synthesis of CdZnTe semiconductor thin films for tandem solar cells[J]. RSC Advances, 2021, 11(63): 39940-39949.

[111] DINGUS P, GARNETT J, WANG S M, et al. Low cost single crystal CdZnTe-Silicon tandem PV[J]. Renewable Energy, 2020, 168: 659-667.

[112] SHARMA R, SHARMA A, CHUHADIYA S, et al. Air annealing evolution to physical characteristics of $Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te$ thin films: Absorber layer applications to solar cell devices[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34: 1403.

[113] ABBAS A, MEYSING D M, REESE M O, et al. Structural and chemical evolution of the CdS:O window layer during individual CdTe solar cell processing steps[J]. Solar Energy, 2018, 159: 940-946.

[114] CHANDER S, DHAKA M S. Exploration of CdMnTe thin film solar cells[J]. Solar Energy, 2019, 183: 544-550.

[115] CHANDER S, TRIPATHI S K. Advancement in CdMnTe-based photovoltaic cells: Grain growth, deep states and device efficiency assessment with chlorine treatment[J]. Solar Energy, 2023, 250: 91-96.

[116] SHKIR M, KHAN M T, ASHRAF I M, et al. High-performance visible light photodetectors based on inorganic CZT and InCZT single crystals[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 12436.

[117] ROGALSKI A. Infrared and terahertz detectors, third edition[M]. Boca Raton: CRC Press, 2019

[118] LIU M, WANG C, ZHOU L Q. Development of small pixel HgCdTe infrared detectors [J]. Chinese Physics B, 2019, 28(3): 037804.

[119] BHAN R K, DHAR V. Recent infrared detector technologies, applications, trends and development of HgCdTe based cooled infrared focal plane arrays and their characterization[J]. Opto-Electronics Review, 2019, 27(2): 174-193.

[120] BANGS J, LANGELL M, REDDY M, et al. Large format high operability SWIR and MWIR focal plane array performance and capabilities[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2011, 8012: 801234.

[121] SANG M S, XU G Q, QIAO H, et al. High speed uncooled MWIR infrared HgCdTe photodetector based on graded bandgap structure [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2022, 41(6): 972.

[122] BANSAL S, DAS A, PRAKASH K, et al. Bilayer graphene/HgCdTe heterojunction based novel GBn infrared detectors[J]. Micro and Nanostructures, 2022, 169: 207345.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net