

ZnTe 晶体中夹杂相的退火调控与结晶质量提升

孙 晗¹, 贾子璇¹, 李文俊¹, 王 燕², 徐亚东¹

(1. 西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 辐射探测材料与器件工信部重点实验室, 西安 710072;

2. 中科院福建物质结构研究所, 福州 350001)

摘 要: 太赫兹技术的不断发展和在各个领域的进一步应用, 对碲化锌(ZnTe)电光晶体提出越来越高的要求。采用 Te 溶剂法生长碲化锌晶体, 可以有效降低晶体的生长温度, 但不可避免的会引入 Te 夹杂相, 进而影响其结晶质量。本工作提出利用 Zn 气氛等温退火和梯度退火 2 种方法, 在不同退火温度下成功消除了 ZnTe 晶体内部尺寸小于 10 μm 的 Te 夹杂相, 发现夹杂相去除效率与退火温度和梯度密切相关。经过 650 $^{\circ}\text{C}$, 100 h 的梯度退火后, Te 夹杂相去除效率可达 83%。Zn 气氛退火后, 晶体内部出现 $\text{V}_{\text{Te}}\text{-Te}_i$ 复合缺陷, 表明退火中存在扩散导致的缺陷反应, 对晶体的结晶质量和光学性能产生影响。通过对退火前后晶体的 X 射线摇摆曲线衍射峰的研究, 发现去除 Te 夹杂后晶体结晶质量总体提高, 证明 Te 夹杂相是左右 ZnTe 晶体结晶质量的主要结构缺陷。

关键词: 碲化锌; 碲夹杂相; 梯度退火; 结晶质量

中图分类号: TN304 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3276-08

网络出版时间: 2022-11-14



Tailoring Inclusions and Improvement of ZnTe Crystal Quality by Annealing

SUN Han¹, JIA Zixuan¹, LI Wenjun¹, WANG Yan², XU Yadong¹

(1. Northwestern Polytechnical University, State Key Laboratory of Solidification Processing, Key Laboratory of Radiation Detection Materials and Devices (MIIT), Xi'an 710072, China; 2. Fujian Institute of Research on the Structure, Fuzhou 350001, China)

Abstract: The temperature gradient solution method can effectively reduce the growth temperature of zinc telluride (ZnTe) crystal. However, it is inevitable to introduce Te inclusions in the as-grown ZnTe crystals, leading to degrading the crystal quality. In this paper, the Te inclusions under saturated Zn vapor were eliminated via both isothermal annealing and gradient annealing. The removal efficiency of Te inclusions was evaluated, which was determined by the annealing temperature and gradient. A removal efficiency of 83% is achieved via gradient annealing at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 100 h. In addition, $\text{V}_{\text{Te}}\text{-Te}_i$ complex defects caused by Te atoms diffusion appear in the crystal after annealing, thus affecting the crystal quality and photoelectric properties of the ZnTe crystal. Based on the X-ray double-crystal rocking curves of the ZnTe crystal, the crystal quality is generally improved when the Te inclusions are removed, indicating that the Te inclusions are a dominated factor affecting the quality of ZnTe crystal.

Keywords: zinc telluride; telluride inclusion; gradient annealing; crystal quality

太赫兹波(THz)由于其丰富的频谱资源、高分辨率等优势, 在无线通信、医学成像、材料检测、国防工业等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。立方闪锌矿结构的碲化锌(ZnTe)具有优良的光电特性, 是目前太赫兹产生及探测领域中应用最为广泛的光电

晶体之一^[4-5]。然而, ZnTe 作为一种 II-VI 族化合物半导体, 具有较高的熔点以及较低的热导率和层错能^[6], 因此 ZnTe 晶体生长对设备和工艺有很高的要求。由于 Te 溶剂法能够将晶体生长温度由约 1 297 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 1 060 $^{\circ}\text{C}$, 目前已经成为制备 ZnTe

收稿日期: 2022-07-29。 修订日期: 2022-08-22。

基金项目: 国家自然科学基金(51872228, U2032170); 陕西省自然科学基金(2020JC-12); 陕西省重点研发计划(2021GXLH-01-03); 中央高校基础研究经费(D5000210906)。

第一作者: 孙 晗(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 徐亚东(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-29. Revised date: 2022-08-22.

First author: SUN Han (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: sunh@mail.nwpu.edu.cn

Correspondent author: XU Yadong (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xyd220@nwpu.edu.cn

单晶体的重要方法^[7-8]。

目前, 商业用 ZnTe 单晶尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm, 这要求生长出的 ZnTe 单晶体具有大的尺寸和高的晶体均匀性。然而, Te 溶剂法制备的 ZnTe 晶体内部往往存在大量的 Te 夹杂相, 严重影响了晶体的成分均匀性, 还降低了单晶体利用率, 阻碍大尺寸 ZnTe 晶体在强太赫兹发射、太赫兹成像等领域的应用^[9]。研究^[9-10]表明, Te 夹杂相来源于晶体生长过程中的非化学计量比熔体生长和生长界面失稳引发的成分过冷, 因此, 单单改进生长工艺参数难以完全消除晶体内的富 Te 相。

对生长态晶体进行退火是一种去除夹杂, 提高晶体均匀性的有效方法。合适的退火工艺下, 晶体内的缺陷发生反应, 相互补偿, 进而改善晶体结晶质量。Korostelin 等^[11]通过退火消除了气相法生长的 ZnTe 晶体内部的 Te 沉淀, 退火后晶体的 X 射线双晶摇摆曲线半峰宽减小了一半。Yabe 等^[12]采取循环退火的方式, 在 Zn 压为 1 000 Pa 的气氛下对 ZnTe 晶锭进行退火, 退火后晶锭内的夹杂相减少了 1 个数量级。Wei 等^[13]提出退火过程中 ZnTe 晶体中 Zn 原子的扩散模型, 揭示了气氛中的 Zn 原子与 Te 夹杂相反应的动力学过程。因此, 采用气氛退火的方法可以有效的调控 ZnTe 晶体内的 Te 夹杂相, 但是目前 Te 溶剂法制备 ZnTe 单晶的退火工艺尚不成熟, 退火提升 ZnTe 晶体结晶质量的机理尚不明确, 需要进一步探索。

本研究采用等温退火和梯度退火 2 种退火方法来消除 Te 溶剂法生长的 ZnTe 单晶内部的 Te 夹杂相, 从而提高晶体的结晶质量。通过分析晶体内部 Te 夹杂相和其他缺陷的变化规律, 探索退火过程中影响晶体结晶质量的主导因素, 为进一步优化晶体生长工艺提供理论指导。

1 实验

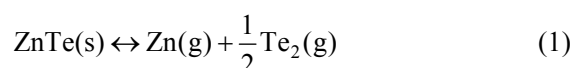
1.1 样品制备

为保证不同退火方法可对比性, 选择晶体质量较为一致的晶片, 退火中选用的 ZnTe 晶体均来自

同一根晶锭的相邻位置。对采用 Te 溶剂法(Zn: Te=3:7)生长的大尺寸晶锭^[14]进行定向切割, 获得表面为(110)晶面, 尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的商用标准的 ZnTe 单晶片, 并对晶体表面进行机械和化学抛光, 去除切割引起的损伤层, 然后放在真空干燥箱中备用。

1.2 退火工艺确定和参数设计

在选择退火工艺的过程中, 考虑到 Te 气氛下退火处理会增强晶体的富 Te 倾向并易造成退火源在晶片上的沉积。因此, 选用 Zn 气氛对 ZnTe 晶体进行退火处理。



为保证晶片不产生宏观挥发, 需要退火源蒸汽压大于系统最小蒸汽压 $p_{\min}$, Uchida^[15]给出了 Zn 气氛的蒸汽压 p_{Zn} 和退火温度的相互关系:

$$p_{\text{Zn}} = 9.0 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{2.02 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (2)$$

式中: k 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度。由式(2)可知, Zn 气氛的蒸汽压只受退火温度控制, 当退火源的温度高于晶片的退火温度 30 °C 以上时, 就能够避免晶片的宏观挥发。

Zn 原子在晶体内部的扩散速率较小, 退火温度应当高于 Te 夹杂相的熔点 452 °C, 从而使 Te 夹杂相熔化以提高其迁移能力; 当退火温度超过 700 °C 后, ZnTe 晶体内部会出现大量与氧相关的深能级缺陷, 并且退火温度越高, ZnTe 的固相线越偏离化学计量比, 在冷却过程中容易产生 Te 沉淀相^[15-16], 不利于晶体结晶质量的提高, 因此应尽量选择相对较低的退火温度。综合考虑, 选择退火温度的范围为 455~700 °C。梯度退火条件下, 在确定退火温度和退火源的温度后, 退火炉内部会形成恒定的温度梯度。通过调整退火支架在炉体中的位置和晶片在支架上的位置, 从而在保证梯度退火的温度梯度一致的同时, 控制退火源和晶片达到设计温度。具体退火实验工艺参数如表 1 所示。为实现退火温度的精确控制, 同时避免 Zn 蒸汽压过大引

表 1 Zn 气氛退火工艺参数
Table 1 Zn atmosphere annealing process parameters used in this study

Annealing method	Annealing temperature/°C	Annealing source temperature/°C	Temperature gradient/(°C·cm ⁻¹)	Annealing time/h
Isothermal annealing	455	485		100
Isothermal annealing	550	580		100
Isothermal annealing	650	680		100
Gradient annealing	550	620	8.5	100
Gradient annealing	650	750	8.5	100

起爆管和退火后晶体内部产生大量的其他缺陷, 设置最高退火温度为 650 °C。

在退火过程中, Te 夹杂相迁移的主要驱动力为温度梯度: 一方面为了确保 Te 夹杂相迁移驱动力的驱动力足够大, 而不至于其在晶体内部熟化长大, 温度梯度不宜过低; 另一方面温度梯度需小于晶体生长过程中固液界面处的温度梯度, 并且避免由于温度梯度过大造成 Te 夹杂相在迁移的过程中产生应力区。因此在退火过程中应选择合适的温度梯度, 从而保证夹杂相在高温区融化, 低温区结晶

的平衡, 避免因为退火引起的其他缺陷。综合考虑, 选择温度梯度为 $8.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.3 退火处理

将磨抛处理好的 ZnTe 晶片和 Zn 退火源安装于自行设计的退火支架上, 而后将退火支架整体置于石英坩埚内, 抽取真空至 10^{-5} Pa 后进行封管处理, 如图 1 所示。由图 1 可见, 通过多段控温炉准确控制炉内温度区间, 使不同位置晶体在相同的 Zn 蒸气压下达到不同的退火温度。退火结束后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢冷却至室温, 得到退火后的 ZnTe 晶体。

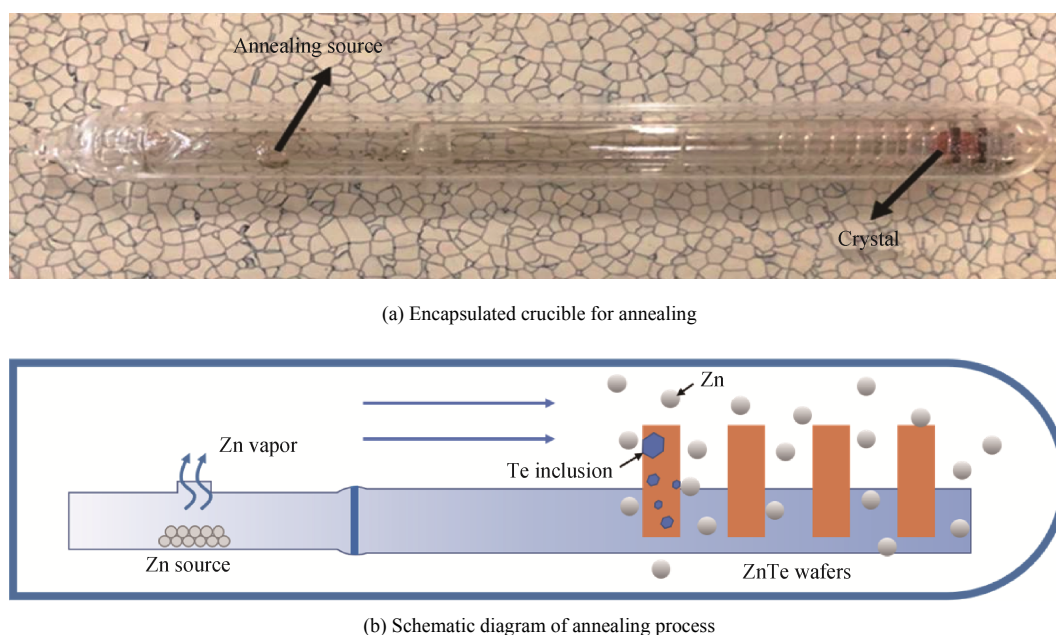


图 1 退火坩埚及退火过程示意图

Fig. 1 Crucible for annealing and Schematic diagram of annealing process

1.4 样品表征

采用自行搭建的红外透过显微镜(IRTM)对退火前后晶体中的 Te 夹杂相的分布和尺寸进行分析, 系统配有大恒图像 DH-SV401GM 型红外 CCD 相机, 分辨率可达 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。采用 FLS980 型紫外-近红外稳态荧光光谱仪测试生长态及退火态的 ZnTe 晶体的光致发光光谱, 结合紫外-可见-近红外光谱仪对晶体内部点缺陷的变化进行分析。采用 DX-98G 型 X 射线衍射定向仪(丹东新东方晶体仪器有限公司)测定 ZnTe 晶体的 X 射线摇摆曲线, 表征 ZnTe 晶体退火前后的结晶质量。

2 结果与讨论

2.1 退火工艺对 Te 夹杂相的去除分析

图 2 为不同温度下等温退火 100 h 前后 ZnTe 晶体的红外透过照片, 其中, 具有规则形状的黑色部

分为 Te 夹杂相, 这是由于相较于 ZnTe 晶体较大的禁带宽度 2.26 eV , Te 夹杂相禁带宽度很小, 室温下为 0.32 eV , 对红外光具有较强的吸收。由图 2 可以看出, 退火温度为 $455\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 退火前后 Te 夹杂相的分布并未发生明显的变化, 并且 Te 夹杂相的总量变化也不明显, 这表明较低温度下夹杂相迁移能力差, 退火过程中夹杂相几乎不移动, 无法对 Te 夹杂进行有效的去除; 当退火温度升高至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Te 夹杂相迁移能力增强, 退火后整个晶体内部的 Te 夹杂相数量显著减小, Te 夹杂消除均匀, 经统计发现, 尺寸在 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 间的 Te 夹杂相去除效率为 63%。

图 3 为梯度退火前后 ZnTe 晶体的红外透过成像照片及 Te 夹杂相数量统计图。由图 3 可见, 在梯度退火的条件下, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 梯度退火均可以有效、均匀地消除大尺寸晶片内部的 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的

Te 夹杂相, 去除效率分别达到 72% 和 83%。相较于等温退火, 梯度退火对较小尺寸的夹杂相有更好的去除效果, 并且去除效率随着退火温度升高而提升, 这是由于 ZnTe 晶体的热导率低, 因此晶片内部存在由晶片表面指向晶片内部的温度梯度, 在 Zn 原子的扩散作用下, 熔化的 Te 夹杂相会倾向于从低温端向高温端迁移^[9]。在退火过程中 Te 夹杂相逐渐迁移至晶体表面, 并与 Zn 气氛反应, 进而实现 Te 夹杂的消除。在较高的退火温度或梯度退火的条件下, 晶片内部的温度梯度显著增加, Te 夹杂相的迁移驱动力加强, 从而提高了 Te 夹杂的去

除效果。由图 3 的 Te 夹杂统计图还可以看出, 550 °C 梯度退火后, 尺寸大于 10 μm 的 Te 夹杂数目显著增加, 表明此时小尺寸夹杂相在迁移过程中会融入到大尺寸夹杂相中, 或者多个小尺寸夹杂融合成一个大的夹杂, Te 夹杂变大后其迁移能力进一步下降, 在退火过程中更加难以去除, 最终导致大尺寸 Te 夹杂数目提升。而 650 °C 梯度退火后, 所有尺寸的 Te 夹杂数目均显著下降, 此时在较大的迁移能力下, 融入到大尺寸夹杂相的小尺寸 Te 夹杂相也随着大尺寸夹杂相的排出而排出, 实现更佳的夹杂相去除效果。

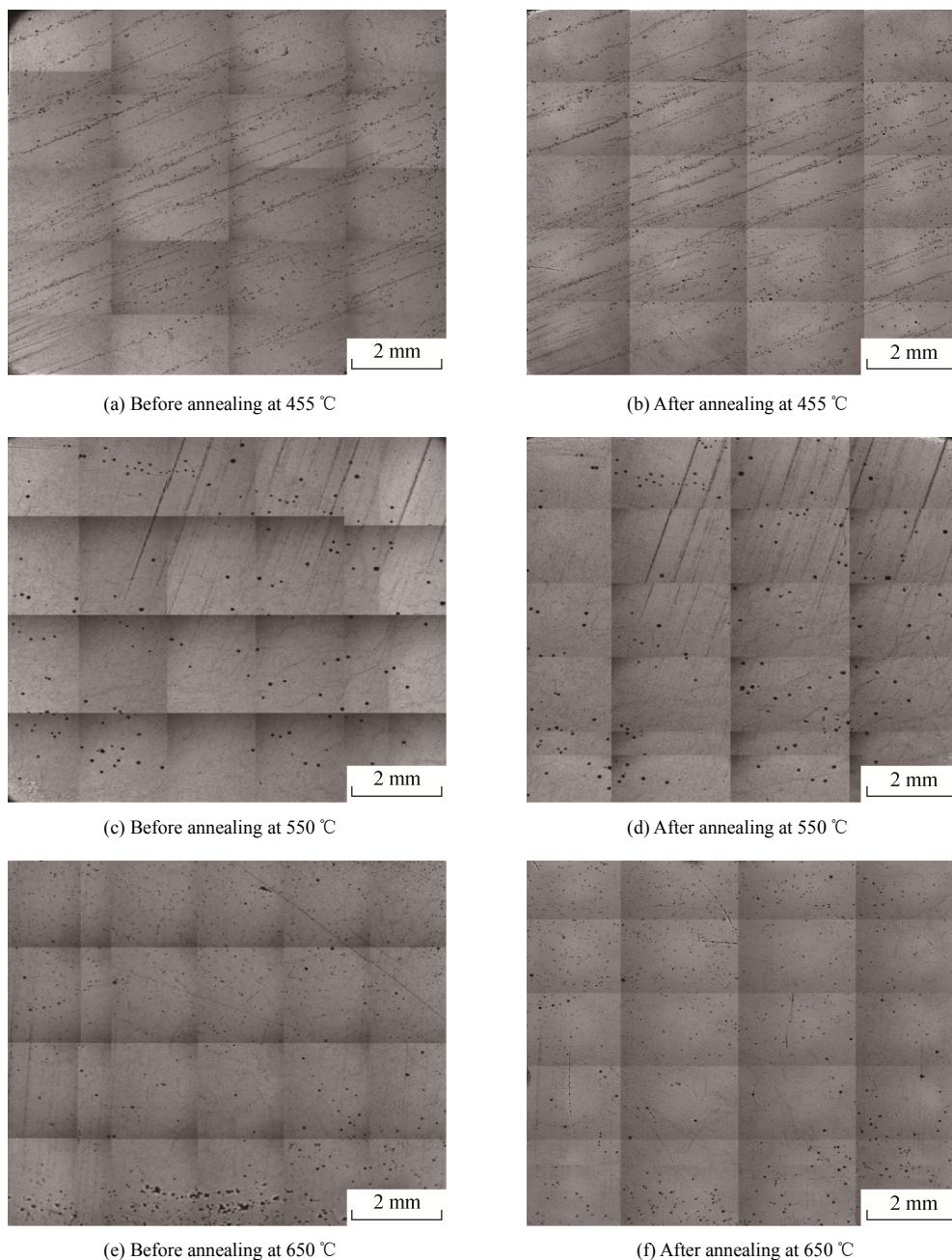


图 2 等温退火前后红外透过成像照片

Fig. 2 Infrared transmission imaging pictures before and after isothermal annealing

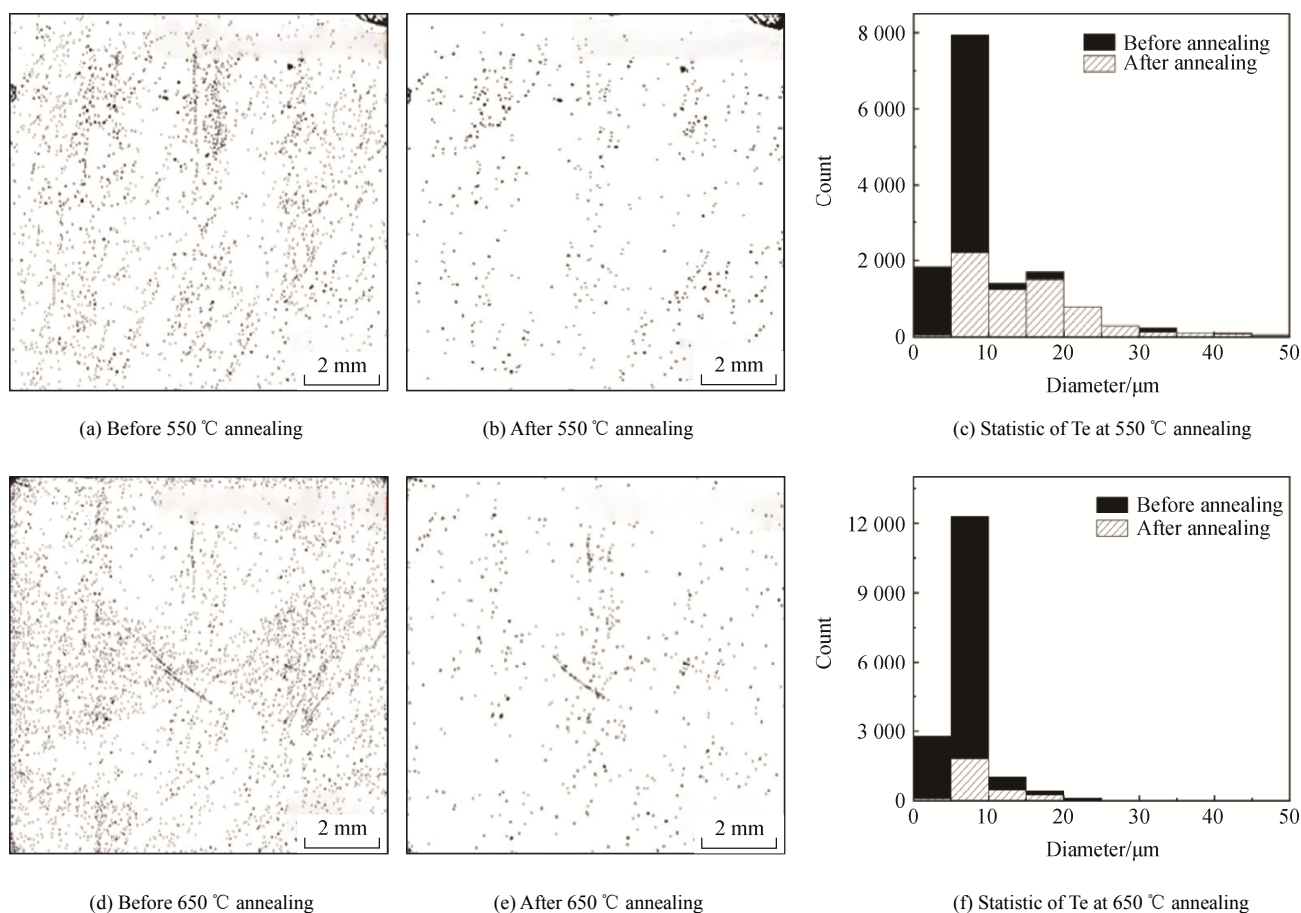


图3 梯度退火前后红外成像照片及 Te 夹杂相统计图

Fig. 3 Infrared imaging pictures and statistical graphs of Te inclusions before and after temperature gradient annealing

2.2 Te 夹杂相的迁移与演化

虽然退火后晶体中尺寸较小的 Te 夹杂得到了有效的去除, 然而晶体中较大尺寸的夹杂相(大于 20 μm)的数量和分布无明显变化, 如图 4a 和图 4b 所示。由图 4a 和图 4b 可以看出, 虽然大尺寸的夹杂相并未消失, 但是其形状由规则向球形转变, 说明 Te 夹杂在退火过程中熔化后又发生了再结晶。对于所用的梯度退火条件, 晶体内部温度梯度有限, 大尺寸 Te 夹杂迁移能力弱, 所以夹杂相的位置基本未发生变化。

为进一步探究退火对大尺寸夹杂相的影响, 同样在退火温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对 ZnTe 晶片进行 300 h 的梯度退火处理, 退火前后晶片同一位置的红外透射成像结果如图 4c 和图 4d 所示。对比退火前后晶体内部 Te 夹杂的位置和数量变化, 较小尺寸的 Te 夹杂相几乎完全去除。由图 4c 和图 4d 中虚线标注部分可以看出, 梯度退火前后尺寸较大的 Te 夹杂相明显发生了相邻位置的移动, 但没有达到去除的效果, 这说明在温度梯度较小的情况下, Te 夹杂迁移缓慢, 延长退火时间虽然夹杂相迁移了更长的距

离, 但是对大尺寸 Te 夹杂的去除效果并不明显。想要去除大尺寸的 Te 夹杂, 必须设置更大的温度梯度^[12]。

2.3 晶体内部其他缺陷分析

对 ZnTe 晶体进行光致发光光谱测试, 研究退火后 ZnTe 晶体点缺陷的变化情况。光致发光光谱的激发波长为 488 nm, 测试温度为 77 K, 测试结果如图 5 所示。由图 5 可见, 在 900 到 1500 nm 的测试范围内, 生长态的 ZnTe 晶体无任何发光信号。而退火态的 ZnTe 晶体在 1200 nm 附近出现了明显的发光峰, 且这一发光峰的位置与近红外波段吸收峰的峰位相对应, 这是由于 Zn 气氛退火过程中, 晶体内部产生缺陷反应, 形成了大量的 $\text{V}_{\text{Te}}\text{-Te}_i$ 缺陷复合体, 在禁带中心附近产生了缺陷能级^[17]。退火时的高温提高了 Te 夹杂相的迁移能力, Te 原子在温度梯度的作用下更容易偏离平衡位置, 形成 $\text{V}_{\text{Te}}\text{-Te}_i$ 缺陷对。价带电子在入射光子的激发下跃迁至该缺陷能级, V_{Te} 和 Te_i 复合作用形成了发光峰。因此, 退火虽然消除了晶体内部的 Te 夹杂相, 但是同时也会在晶体内部引入新的结构缺陷。

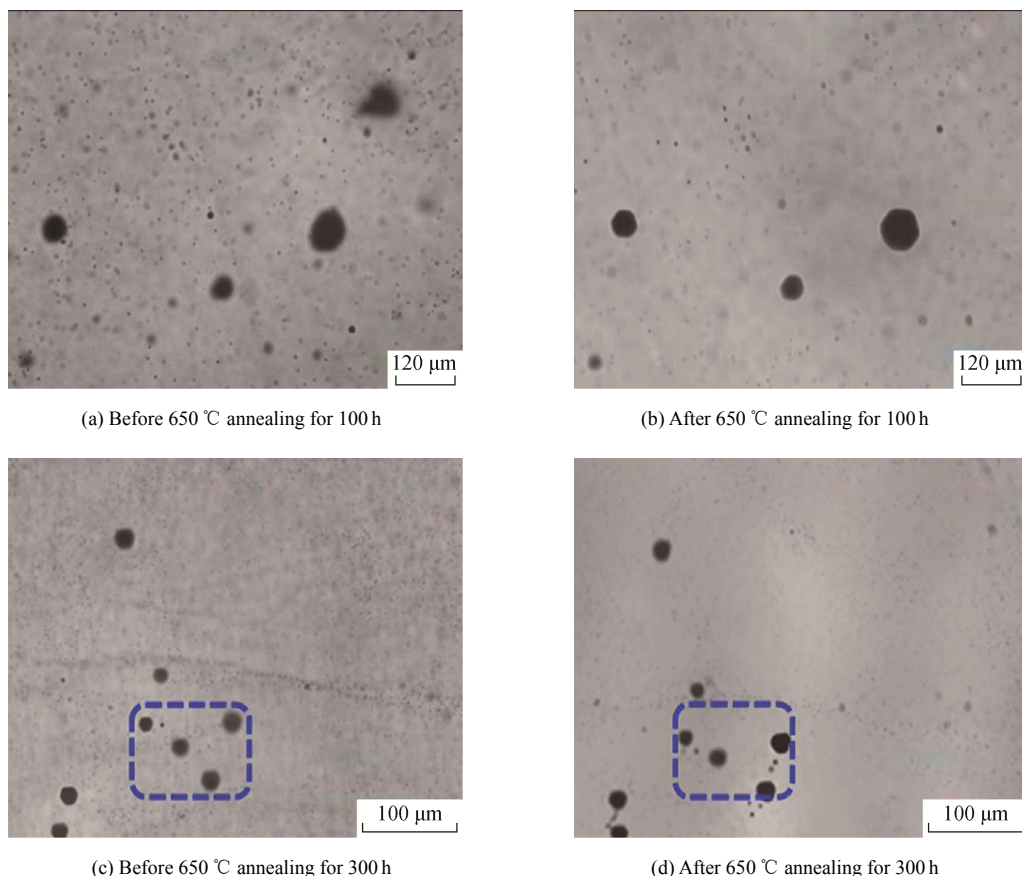
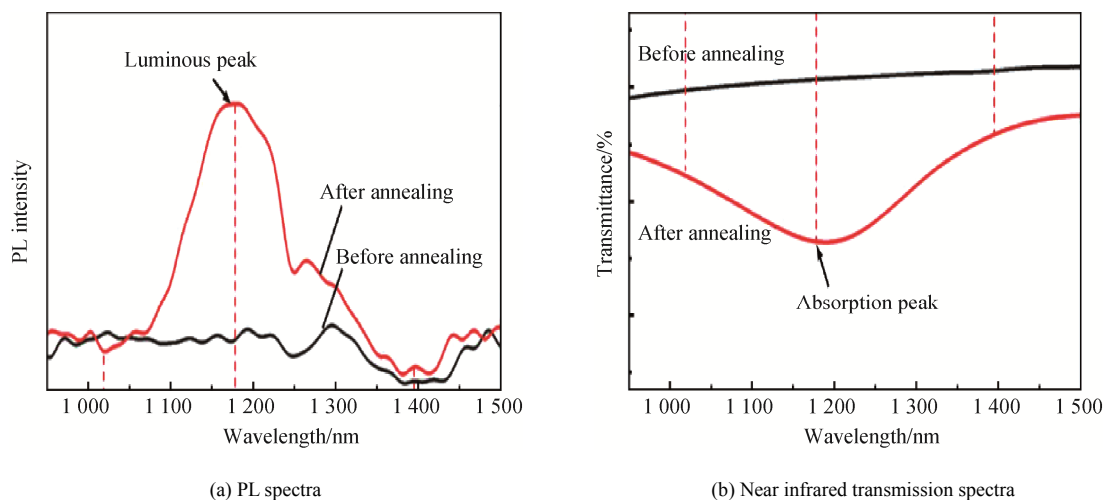


图 4 650 °C 梯度退火前后的 Te 夹杂相形貌变化

Fig. 4 Morphology changes of Te inclusion phases before and after temperature gradient annealing at 650 °C



(a) PL spectra

(b) Near infrared transmission spectra

图 5 梯度退火前后 ZnTe 晶体的光致发光光谱和近红外透过光谱

Fig. 5 PL spectra and near infrared transmission spectra of ZnTe crystal before and after temperature gradient annealing

2.4 退火对 ZnTe 晶体结晶质量的影响

为了确定晶体结晶质量的变化,对退火前后晶体的 X 射线摇摆曲线进行测量,其中典型结果如图 6 所示。由图 6 可见,未经处理的 ZnTe 晶体的衍射峰出现分峰现象,这是由于晶体内部存在亚晶界、孪晶界等面缺陷,晶体的晶格发生微小的扭转。对晶体进行退火处理后发现,退火后衍射峰分裂的情

况明显得到改善,多个分裂的衍射峰整合为 1 个单峰,并且半高峰宽减小了 21%,晶体结晶质量整体提高,这是由于退火消除了晶体内绝大部分的 Te 夹杂相,减小衍射面积内晶体的晶格畸变程度,同时也促进位错迁移,一定程度上消除了亚晶界,从而改善了材料结构均匀性。

为了进一步衡量 Te 夹杂和内部其他缺陷变化

对结晶质量变化的贡献, 定义退火前后晶体的摇摆曲线测试结果满足:

$$\Delta W_d = \Delta W_{Te} + \Delta W_O \quad (3)$$

式中: ΔW_d 为退火前后晶体 X 射线摇摆曲线衍射峰半高峰宽的变化量; ΔW_{Te} 和 ΔW_O 分别为由于 Te 夹杂引起的半高峰宽变化与位错和缺陷变化等其它因素导致的变化。当 $\Delta W_d < 0$ 时, 说明退火后晶体衍射峰半高峰宽减小, 结晶质量提高; 反之, 晶体结晶质量下降。

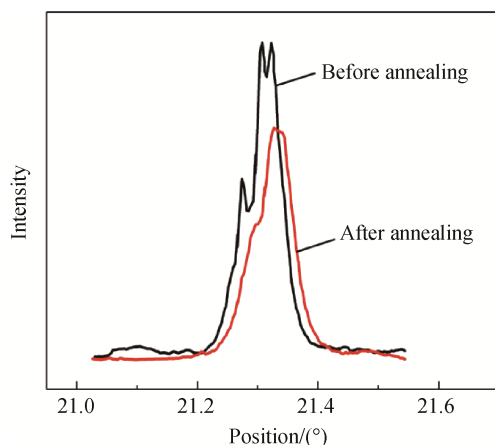
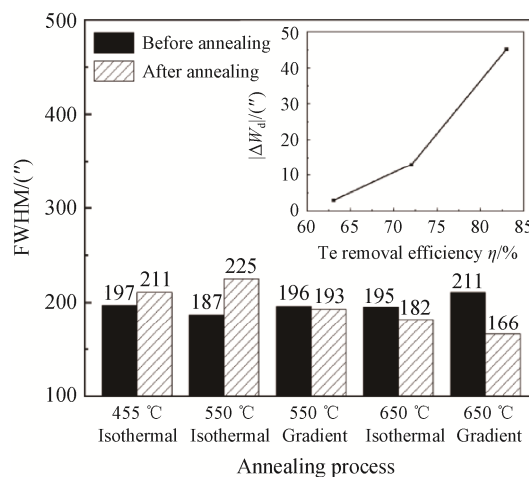


图 6 Zn 气氛退火前后摇摆曲线衍射峰变化的典型结果
Fig. 6 Typical results of the change of the diffraction peaks of the rocking curve before and after annealing in Zn atmosphere

图 7 为不同退火工艺处理下摇摆曲线测试结果。由图 7 可见, 在 450 °C 和 550 °C 等温退火条件下, 退火前后晶体的 ΔW_d 为正值, 晶体结晶质量下降, 这是由于较低温度的等温退火无法有效的去除 Te 夹杂, 而随着温度的升高, 晶体内部其他缺陷逐步增多, 即 ΔW_{Te} 为接近 0 的负数, 而 $|\Delta W_O| \gg |\Delta W_{Te}| > 0$, 晶体衍射峰宽化程度增加, 晶体质量进一步恶化。梯度退火和 650 °C 等温退火条件下晶体的 ΔW_d 均为负值, 晶体结晶质量提升, 其中, 650 °C 梯度退火后晶体的结晶质量最佳。此时 $\Delta W_d < 0$, $\Delta W_O > 0$, 因此 $|\Delta W_{Te}| > |\Delta W_O|$, 说明 Te 夹杂相对结晶质量的影响要高于其他缺陷。由图 7 插图可以看出, 退火前后衍射峰的窄化程度与 Te 夹杂相去除效率 η 成正比, 这进一步证明了退火过程中 Te 夹杂相的存在是影响晶体质量的主要因素, 而位错等其它缺陷变化对测试结果的影响相对有限。当晶体内部的 Te 夹杂相被均匀有效的消除时, 整个晶体的结晶质量也得到了有效提升, 从而使其达到商业应用标准, 提高大尺寸 ZnTe 单晶体利用率。



Inset is the relationship between Te inclusion removal efficiency η and $|\Delta W_d|$; FWHM is the full width at half maximum of X-ray rocking curve.

图 7 不同退火工艺下摇摆曲线测试结果

Fig. 7 Test results of rocking curve under different annealing processes

3 结论

在 Zn 气氛下, 分别采用等温退火和梯度退火的方法均匀、有效的去除了 ZnTe 晶体内部的小尺寸(小于 10 μm)Te 夹杂相。并发现 Te 夹杂相去除效率随着退火温度的升高而提高, 其中梯度退火更有利于 Te 夹杂相的迁移, 在 650 °C, 退火时间为 100 h 时, Te 夹杂相去除效率可达 83%。但同时退火也会导致晶体内出现 $V_{Te}-Te_i$ 缺陷复合体的产生。

随着 Te 夹杂相去除效率的提高, 晶体的 X 射线摇摆曲线衍射峰窄化, 表明 Te 夹杂作为主导的结构缺陷是影响 ZnTe 晶体结晶质量的关键因素。

合适的退火工艺可以成功在整个 ZnTe 晶体范围内实现小尺寸 Te 夹杂的有效去除和晶体质量的提高, 从而使其达到商业应用标准, 提高大尺寸 ZnTe 单晶体利用率, 对于开发出满足成像应用要求的大尺寸 ZnTe 晶体意义重大为后续发展基于大尺寸 ZnTe 单晶的太赫兹产生与探测系统、绿色发光二极管(LED)、激光二极管等光学装置奠定了材料基础。

参考文献:

- [1] PARROTT E, SUN Y, PICKWELL-MACPHERSON E. Terahertz spectroscopy: Its future role in medical diagnoses[J]. J Mol Struct, 2011, 1006(1/3): 66–6.
- [2] 杨春晖, 马天慧, 朱崇强, 等. 中远红外及太赫兹波段非线性晶体碲化镉[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1402–1409.
YANG Chunhui, MA Tianhui, ZHU Chongqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1402–1409.

- [3] NEU J, SCHMUTTENMAER C A. Tutorial: An introduction to terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS)[J]. *J Appl Phys*, 2018, 124(23): 101–116.
- [4] 杨睿, 介万奇, 孙晓燕, 等. 温度梯度溶液法生长的 Cr 掺杂的 ZnTe 晶体的表征[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(4): 401–407.
YANG Rui, JIE Wanqi, SUN Xiaoyan, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2015, 30(4): 401–407.
- [5] FÜLÖP J A, TZORTZAKIS S, KAMPFRATH T. Laser driven strong field terahertz sources[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 8(3): 681–706.
- [6] 刘航, 介万奇, 徐亚东, 等. In 掺杂对 MVB-Te 溶剂法生长的 ZnTe 晶体光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(5): 1023–1028.
LIU Hang, JIE Wanqi, XU Yadong, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2014, 43(5): 1023–1028.
- [7] 魏小燕, 孙晓燕, 刘长友, 等. ACRT-Te 溶剂法生长的 ZnTe:Cr 晶体的光谱性能[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(5): 1158–1162.
WEI Xiaoyan, SUN Xiaoyan, LIU Changyou, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2012, 41(5): 1158–1162.
- [8] XIAO B, ZHU M, ZHANG B, et al. Optical and electrical properties of vanadium-doped ZnTe crystals grown by the temperature gradient solution method[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(2): 431–439.
- [9] YANG R, JIE W, LIU H, et al. Narrow shape distribution of Te inclusions in ZnTe single crystals grown from Te solution[J]. *J Cryst Growth*, 2014, 404: 14–19.
- [10] HORICHOK I, PARASHCHUK T, PYLYPONIUK M, et al. Defects subsystem and homogeneity region of ZnTe and CdTe crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2018, 486: 10–18.
- [11] KOROSTELIN Y V, KOZLOVSKY V I, SHAPKIN P V. Seeded-vapour-phase free growth and characterization of ZnTe single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 214–215: 870–874.
- [12] YABE T, ASAH T, SATO K. Reduction of Te inclusions in ZnTe single crystals by thermal annealing[J]. *Phys Status Solidi C*, 2004, 1(4): 921–924.
- [13] WEI Z, XU Y, XIAO B, et al. Homogenization of Te-rich grown ZnTe bulk crystals by annealing under Zn vapor[J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(2): 283–289.
- [14] XU Y, DONG J, ZHENG H, et al. Improvement of the THz response of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bulk crystals grown by a temperature gradient solution method[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(22): 3051–3057.
- [15] UCHIDA M, MATSUDA Y, ASAH T, et al. Stoichiometry control of ZnTe single crystals by the vapor pressure-controlled wafer-annealing method[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 216: 134–140.
- [16] BENSACHEL D, DUPUY M, PFISTER J C. Transmission electron microscopy observations of precipitates in ZnTe: Shape of the tellurium solidus line[J]. *J Cryst Growth*, 1979, 47: 727–732.
- [17] VALDNA V, MELLIKOV E, MERE A. Photoluminescence of Zn(SeTe) annealed phosphors[J]. *Phys Scr*, 1997, T69: 312–314.