文章编号:1001-5078(2016)05-0522-05

·综述与评论·

# InSb 材料的表征

计雨辰,王小龙 (华北光电技术研究所,北京100015)

**摘 要:**InSb 为直接带隙半导体材料,禁带宽度 77 K 时为 0.232 eV,在 3~5 μm 红外探测器 上有着重要的应用。本文介绍了 InSb 晶体材料应用及制备的发展情况,对 InSb 材料的晶体 结构、热学性质、机械性能、光学性质和电学性质的表征进行了叙述。根据 InSb 材料的基本特 性,对其制备发展过程中将可能出现的问题和研究方向进行了预测。

关键词:InSb;半导体;材料表征

中图分类号:TN213 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2016.05.002

## **Characterization of InSb material**

JI Yu-chen, WANG Xiao-long

(North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015, China)

Abstract: InSb is a direct band-gap semiconductor material, and its energy gap is 0. 232 eV at 77 K, so it is a very important fabricating material for  $3 \sim 5 \ \mu m$  infrared detectors. The fabrication and application of InSb material is introduced. The crystal structure, thermal property, mechanical property, optical property and electrical property of InSb are discussed. The research direction and possible difficulties in InSb material fabrication are predicted according to its properties.

Key words: InSb; semiconductor; characterization of material

### 1 引 言

自 1952 年 Welker<sup>[1]</sup>发现 III – V 族化合物的半 导体材料特性后,人们逐渐对 III – V 族化合物,尤 其是 InSb 材料的性质展开研究<sup>[2]</sup>。InSb 的禁带宽 度在 77 K 时为 0. 232  $eV^{[3]}$ ,可用于制备 3 ~ 5  $\mu$ m 中波红外探测器,目前,InSb 探测器已由最早的单 元光敏器件发展到现在的 2048 × 2048 焦平面阵 列<sup>[4]</sup>。另一方面,由于 InSb 的电子迁移率很大(室 温下约为 Si 的 55 倍<sup>[5]</sup>),在磁场下的反应速度快, 在霍尔和电磁传感器上有广泛的应用。而且,InSb 相比于其他 III – V 材料熔点和组份的蒸汽压低,易 于制备,常被用于做基础物理研究,Burstein-Moss 效 应、小面效应等物理现象最初都是在 InSb 材料中发 现的。InSb 材料由于其军事上的应用,很少有制备 技术相关的报道,目前,国外公开报道的 InSb 单晶 直径最大为6 in、氧化层厚度小于 20Å,总体厚度变 化小于 7 μm,可用于制备中波焦平面红外探 测器<sup>[6]</sup>。

#### 2 InSb 晶体生长

InSb 晶体为二元金属间化合物,将合适化学计 量比的金属 In 和 Sb 在熔融状态下混合,冷却后可 得到 InSb 多晶料,单晶体通常采用直拉法生长,如 图 1 中所示<sup>[7]</sup>。InSb 单晶体的方向由籽晶控制,通 过缓慢提拉某种晶向的籽晶,可以得到具有特定晶 向的 InSb 单晶体,再经过定向切割、研磨、抛光最终 获得 InSb 晶片。

作者简介:计雨辰(1988 - ),男,硕士,助理工程师,研究方向为 InSb 晶体生长。E-mail:xiaji036@163.com 收稿日期:2015-09-24;修订日期:2015-10-25

由于 InSb 的电学性质,特别是载流子迁移率对 杂质很敏感,InSb 多晶料需要在区熔炉中提纯多 次,直至中心部分的载流子浓度在 77 K 时接近 1×10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>。In 和 Sb 的蒸汽压较低(Sb 在 525℃ 时为 3×10<sup>-5</sup> mmHg,In 的更低)<sup>[2]</sup>,直拉法长晶时 无需液封,生长时的保护气体可以是氢气或氮气和 氢气的混合气体,氢气的参与可以抑制氧化物浮渣 的形成。为了使晶体生长过程中熔体的温度和组分 分布更均匀,会设定籽晶以一定的速度旋转,通常为 2~12 rpm。



图1 用直拉法生长晶体的示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 1 The schematic drawing of crystal growth by pulling method

- 3 InSb 材料的表征
- 3.1 InSb 的晶体结构

InSb 为闪锌矿结构,晶格由两套面心立方格子 嵌套而成,两套格子沿对角线方向偏差 a/4,每个原 子附近的四面体顶角位置都有一个另一种类的原 子,键角为 109°,最近邻键长为  $\sqrt{3}a/4$ 。与金刚石 结构的不同处在于,闪锌矿结构的晶格相邻格点处 的原子种类不同,在晶格中形成了各向异性,从而带 来了许多特殊的物理和化学性质。值得注意的是, 早期的 InSb 研究文献中,方向的标识和现在通用的 相反,即( $\overline{1}$  $\overline{1}$ ) 方向实为(111) 方向,如图 2 中 所示。

InSb 为四面体(Td) 对称,所属空间群为F43m, 300 K 时,其立方单胞边长 *a* = 6.47937 Å,在所有的 III – V 族化合物中最长,较大的晶格常数使得 InSb 具有了较低的熔点<sup>[8]</sup>。虽然,InSb 晶体中(111)面 间化学键密度最低,但由于相邻(111)面分别由 In 原子和 Sb 原子组成,存在静电吸引作用,所以,InSb 单晶中的解理面为由相同数目 In 原子和 Sb 原子组 成的(110)面。虽然,有报道称(111)面也可发生 解理<sup>[9]</sup>,但在 InSb 晶片的制备过程中并未发生这种现象。



- 图 2 InSb 的原子结构示意图(图中方向的标识和现在相反)<sup>[2]</sup> Fig. 2 The latice structure of InSb (the notion in the figure is reverse from the present use)
- 3.2 InSb 的热学性质

InSb 是二元金属间化合物,由 In 和 Sb 两种元 素构成,图 3 为 In – Sb 相图<sup>[10]</sup>。从图中可见, InSb 的熔点介于其组成元素 In 和 Sb 单质的熔点之间。 In 的熔点为 154.8 ℃, Sb 的熔点为 630.6 ℃<sup>[11]</sup>, InSb 的熔点为 525.2 ℃, InSb 熔点随压强的变化 为 – 10 ℃/kbar<sup>[12]</sup>。





每摩尔 InSb 固体在融化时放出的热量为 12.2 kcal,融化熵为14.32 cal/(mol·K)<sup>[13]</sup>。按照 德拜理论,一种晶体,它的热容量特征完全由它的德 拜温度确定<sup>[14]</sup>。图4 描述的是 InSb 的德拜温度随 环境温度的变化情况<sup>[15]</sup>。在 80 K 和 300 K 时 InSb 的线性热膨胀系数分别为  $6.5 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>和  $5.04 \times 10^{-6}$  K<sup>-1[16]</sup>。在凝固点附近, InSb 固体和液体的热 导率分别为 4.57 W/(m·K)和 9.23 W/(m·K), 比热容分别为 1.5×10<sup>6</sup> J/(m<sup>3</sup>・K) 和 1.7×10<sup>6</sup> J/ (m<sup>3</sup>・K)<sup>[17]</sup>。





Fig. 4 Debye temperature of InSb as a function of measured temperature 3.3 InSb 的机械性能

材料的硬度通常由测量材料表面抵抗压坑形成 的能力获得,通常测量金属硬度的压头重量超过 5 kg,但 III – V 化合物容易发生碎裂,压头压力不能 超过 200 g,压坑体积往往只有 1 ~ 3000 μm<sup>3</sup>,所以 测量 III – V 化合物的硬度时通常采用菱形压头(努 氏压头),以在获得相同压坑体积时,拥有更长的对 角线长度<sup>[18]</sup>。通过这种方法得到的 InSb 努氏硬度 值为 2. 25 ~ 2. 93 GPa<sup>[19]</sup>,在 III – V 化合物中较低。



Fig. 5 The elastic modulus of InSb as a function of temperature

杨氏模量表征的是,材料在弹性形变的范围内, 应变和纵向应力的比例关系。杨氏模量的大小标志 了材料的刚性,杨氏模量越大,材料越不容易发生形 变。在凝固点附近,(111)方向 InSb 的杨氏模量为 68 GPa<sup>[20]</sup>。在一般情况下,应力和应变均为二阶张 量,它们之中的每一个分量都和另一个张量的九个 分量线性地联系着。由于对称性的存在,81个分量 中只有36个是独立的。经过矩阵化,弹性张量的表 达式被写成紧凑的矩阵表达式,矩阵化后,36个分 量还有21个是独立的。由于晶体对称性的影响,独 立分量的数目进一步减小,对于 Td - F43m 结构而  $\overrightarrow{\exists}$ ,  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ ,  $C_{12} = C_{13} =$  $C_{21} = C_{23} = C_{31} = C_{32}$ 其余量均为零<sup>[21]</sup>。图5中所 表示的是 InSb 的弹性模量随温度的变化<sup>[20,22]</sup>,实线 为Potter 的报道,空心圆取自 Slutsky 和 Garland 的 测量结果。

#### 3.4 InSb 的光学性质

InSb 的能带结构如图 6 所示<sup>[23]</sup>。从图中可见, InSb 导带的底部和价带的顶部均处于 Γ 点,是直接 带隙半导体材料。从导带底部较大的曲率可以看 出,电子在导带底部的有效质量很小,通过实验测定 的导带底部电子有效质量为 0.013 m<sub>0</sub><sup>[24]</sup>。



图 6 InSb 的能带结构(空心圆圈是实验数据)<sup>[23]</sup> Fig. 6 Band structure of InSb(circles are from experiment data)

由于原胞中两种原子的势场不同,价带产生 了分裂,形成了一个重空穴带,一个轻空穴带,以 及一个由于自旋轨道耦合产生的价带。重空穴带 和轻空穴带在 $\Gamma$ 点处发生简并。重空穴带的有效 质量在 0.55  $m_0 \sim 0.72 m_0$ 之间,轻空穴带的有效 质量为 0.015  $m_0^{[5]}$ 。

InSb 的光学带隙 300 K 时为 0.172 eV,77 K 时 为 0.232 eV,带隙宽度随环境温度的变化如图 7 中 所示<sup>[25]</sup>。从 300~77 K,InSb 的光学带隙基本上呈

线性变化,斜率为-0.275 meV/K<sup>[3]</sup>。由于 InSb 的 导带底的电子有效质量和有效态密度很小,在电子 浓度较低时,材料就发生了简并(费米能级进入导 带)。随着电子浓度的上升,简并度迅速增加,使得 电子从价带跃迁至导带中的空能级时需要更多的能 量。所以,InSb 材料中当载流子浓度超过一个界限 后, 随载流子浓度上升, 光学带隙宽度增加。根据 Burstein 的估计<sup>[26]</sup>,n型 InSb 这个界限为 1.0× 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>,p型 InSb 中为 1.7×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>。

InSb 的高频("光学的")  $\varepsilon(\infty)$  介电常数为 15.68,静态介电常数 ε(0) 为 16.8<sup>[27]</sup>。折射率 n 和温度的关系服从  $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = (11.9 \pm 0.2) \times 10^{-5}$  °C <sup>-1</sup>

 $-\frac{2\pi e^2}{2}\frac{d(N/m^*)}{m}$ ,式中的N为本征载流子浓度<sup>[28]</sup>。





3.5 InSb 的电学性质

 $n^2\omega^2$ 

dT

虽然在 III - V 族化合物中, III 族和 V 族原子的 最外层电子数目适合于形成四面体的共价键,但由 于两族原子的负电性不同,它们与 IV 族晶体(如 Si,Ge)中的键合形式不一样。III-V族晶体中,由 于 V 族原子的负电性比 III 族原子更强,化学键向 着 V 族原子极化,所以,它们依靠共价键结合,但也 有一定的离子键成分。离子键成分的引入使得 III -V 族化合物半导体的能量低于 IV 族半导体,因而 化学键增强、熔点上升。离子键成份的多少可通过 电子有效质量来衡量,当e\* = e时,为纯离子键,当  $e^* = 0$ 时,为纯共价键。所以,在III-V半导体中, InSb 的电子有效质量最小,熔点也最低<sup>[29]</sup>。

InSb 为直接带隙半导体材料,室温时,本征载 流子浓度约为2×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>,未掺杂材料中电子和 空穴的迁移率室温时分别为7×104 cm²/(Vs)和 7×10<sup>2</sup> cm<sup>2</sup>/(V · s),77 K 时分别为6×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/  $(V \cdot s)$ 和1×10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/(V \cdot s)<sup>[2]</sup>。在100 K 以下, n型 InSb 晶体中的的霍尔系数几乎不随温度变化, 但是,温度当高于150 K,由于禁带宽度很小,最纯 净的 InSb 晶体中都会处于本征导电状态。

Hulme 和 Mullin<sup>[30]</sup>的研究表明,杂质在 InSb 单晶中横截面上不同位置的分凝系数并不相同, 沿(111)B方向生长得到的单晶中,中心区域的 杂质浓度比其他区域高很多。图 8 为 (111) B 方向直拉法生长的 InSb 单晶的放射自显影图,由 于掺入了放射性的<sup>127</sup>Te,杂质浓度高的区域亮度 更高。在底部,中心区域的亮度降低,则是因为 晶体在"收尾"阶段,固液界面凸向晶体,小面逐 渐消失。

InSb 中常用的 n 型掺杂元素为 Te,常用的 p 型 掺杂元素为 Ge、Zn 或 Cd。II 族原子 Zn 和 Cd 替代 InSb 中的 In 成为浅受主, VI 族的 S、Se 和 Te 替代晶 格中的 Sb 成为施主杂质, Cu、Ag 和 Au 原子在 InSb 中能形成双受主,其他 III 族和 V 族杂质基本上均 为中性杂质。



图 8 (111) 方向<sup>127</sup> Te 掺杂 InSb 的放射自显影图<sup>[30]</sup> Fig. 8 Autoradiograph of InSb grown in (111) direction from a <sup>127</sup>Te doped melt

#### 3 总 结

InSb 晶体作为 III-V 金属间化合物,在红外跟 踪、制导、热成像等领域有着重要的应用,为了获得 性能更好的器件制备原材料,其物理化学性质如晶 格完整性、小面效应、电子输运等方面还有许多值得 研究的内容。InSb 晶体的生长则向着直径 6"以上, 位错密度低于100 cm<sup>-2</sup>的方向发展,如何在实现大 直径生长的同时保持掺杂的均匀性和晶格的完整性 将成为相关研究人员的重要课题。

致 谢:对本文撰写过程中陈元瑞同志和程鹏同志 所提供的帮助表示感谢!

#### 参考文献:

- Welker H. Uber neue halbleitende verbindungen [J]. Z. Naturforsch, 1952, 7a:744 - 749.
- Hulme K F, Mullin J B. Indium Antimonide A Review of Its Preparation, Properties and Device Applications
   [J]. Solid State Electron, 1962, 5(4):211 247.
- [3] Micklethwaite W F H. Bulk growth of InSb and related ternary alloy, in bulk crystal growth of electronic, Optical & Optoelectronic Materials [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
- [4] GONG Feng, CHENG Peng, WU Qing, et al. Performance characterization and mechanism analysis of InSb wafer material[J]. Laser & Infrared, 2013, 43 (10):1146 1148. (in Chinese)
  现锋,程鹏,吴卿,等. InSb 晶片材料性能表征与机理 分析 [J]. 激光与红外,2013,43 (10):1146 1148.
- [5] Dixit V K, Bhat H L. Growth and characterization of antimony-based narrow-bandgap III-V semiconductor crystals for infrared detector applications, in Handbook of Crystal Growth [M]. Berlin: Springer, 2010.
- [6] Furlong M J, Dallas G, Meshew G, et al. Growth and characterization of 6" InSb substrates for use in large-area infrared-imaging applications [C]. SPIE Defense + Security International Society for Optics and Photonics, 2014, 9070,89931J – 89931J – 7.
- [7] WANG Zhifang, WANG Yanhua. Diameter controlling of large diameter InSb crystal [J]. Infrared, 2011, 32(1): 27-30. (in Chinese)
  王志芳, 王燕华. 大尺寸锑化铟晶体生长等径技术研 究[J]. 红外, 2011, 32(1):27-30.
- [8] Straumanis M E, Kim C D. Phase Extent of Gallium Arsenide Determined by the Lattice Constant and Density Method [J]. Acta Crystallogr, 1965, 19(2):256-259.
- [9] Wolff G A, Broder J D. Microcleavage, bonding character and surface structure in material with tetrahedral coordination [J]. Acta Cryst., 1959, 12:313 – 323.
- [10] Liu T S, Peretti E A. The indium-antimony system [J]. Trans. Am. Soc. Met. ,1951,44:539 - 548.
- [11] Lide D R. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2010.
- [12] Jayaraman A, Klement Jr W, Kennedy G C. Melting and polymorphism at high pressures in some group IV elements and III – V compounds with the diamond/ zincblende structure [J]. Phys. Rev., 1963, 130: 540-547.
- [13] Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors[M]. New York: Springer, 2004.
- [14] HUANG Kun. Solid state physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988. (in Chinese)

黄昆.固体物理学[M].北京:高等教育出版社,1998.

- [15] Piesbergen U. Heat capacity and debye temperatures, in semiconductors and semimetals Vol. 2 physics of III – V compounds [ M ]. New York and London: Academic Press, 1966.
- [16] Bernstein L, Beal R J. Thermal expansion and related bonding problems of some III – V compound semiconductors[J]. J. Appl. Phys. ,1961,32(1):122 – 123.
- [17] Duffar T, Potard C, Dusserre P. Growth analysis of the InSb compound by a calorimetric methos in microgravity; result of the spacelab - D1 experiment [J]. J. Cryst. Growth, 1988, 92(3):467-478.
- [18] Goryunova N A, Borshchevskii A S, Tretiakov D N. Hardness, in Semiconductors and semimetals Vol. 4 physics of III – V compounds [M]. New York and London: Academic Press, 1968.
- [19] Garbato L, Rucci A. Microhardness of Tetrahedrally Bonded Semiconductors [ J ]. Phil. Mag., 1977, 35: 1681-1684.
- [20] Potter R F. Elastic moduli of indium antimonide [J]. Phys. Rev. ,1956,103(1):47 - 50.
- [21] ZHANG Kecong. The fundamental of modern crystallography[M]. Beijing:Science Press, 1988. (in Chinese) 张克从. 近代晶体学基础[M]. 北京:科学出版社, 1998.
- [22] Slutsky L J, Garland C W. Elastic constants of indium antimonide from 4.2 °K to 300 °K [J]. Phys. Rev. ,1959, 113 (1):167 – 169.
- [23] Chelikowsky J R. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zincblende semiconductors [J]. Phys. Rev. B, 1976, 14 (2): 556 - 582.
- [24] Zengin D M. Impurity scattering time in n-type InSb measured by faraday rotation at far-infrared frequency [J] Phys. D, 1983, 16 (4):653-660.
- [25] Littler C L, Seiler D G. Temperature dependence of the energy gap of InSb using nonlinear optical techniques
   [J]. Appl. Phys. Lett. ,1985,46 (10):986-988.
- [26] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb[J]. Phys. Rev. ,1954,93(3):632-633.
- [27] Seraphin B O, Bennett H E. Optical constants, in semiconductors and semimetals Vol 3. Optical properties of III-V compounds [M]. New York and London: Academic Press, 1967.
- [28] Cardona M, Harbeke G. Excitons at the L absorption edge in Zinc blende-type semiconductors [J]. Phys. Rev. Lett., 1962,8(3):90-91.
- [29] Smith R A. Semiconductors [M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1978.
- [30] Mullin J B. Melt-Growth of III-V compounds by the liquid encapsulation and horizontal growth techniques, in III-V semiconductor materials and devices [M]. North-Holland: Elsevier, 1989.