

# INTERCALACION DE LITIO EN UN SEMICONDUCTOR III-V

G. Herren

Fundación Bunge y Born

N.E. Walsøe de Reca

División de Investigaciones en sólidos (DINSO, ex PRINSO), Centro de Investigaciones Técnicas de las Fuerzas Armadas, Zufriategui y Varela, 1603 Villa Martelli, Buenos Aires.

Se efectuó la litiación directa de muestras monocristalinas de InSb, orientadas (111), de tipo n, empleando n-butil-litio en solución de hexano, a temperatura ambiente. El proceso de litiación fue estudiado por difracción de rayos X y con mediciones eléctricas. Los datos obtenidos de resistividad y de coeficientes de Hall permitieron determinar un coeficiente de difusión de litio en InSb a temperatura ambiente  $D_{298K} = 1,09 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  de acuerdo con valores de literatura hallados por otros métodos. Se discute un probable mecanismo de intercalación y se demuestra la reversibilidad del proceso.

## 1. INTRODUCCION

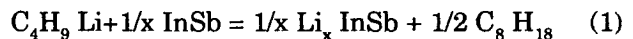
La fisicoquímica de intercalación constituye una herramienta fundamental para el desarrollo y procesamiento de semiconductores con propiedades nuevas o mejoradas y aplicaciones diversas y sorprendentes<sup>1</sup>. El objeto de este trabajo fue estudiar la litiación espontánea del InSb monocristalino producida por su inmersión en solución de n-butil-litio (n-BL) en hexano a temperatura ambiente, caracterizando el material con difracción de rayos X y mediciones eléctricas antes y después de la litiación. Se sugiere un mecanismo de intercalación y se demuestra la reversibilidad del proceso.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Características del material empleado** de un lingote monocristalino de InSb de 99,999% de pureza, se cortaron rodajas de 1 cm de diámetro y de 0,5 cm de espesor. Las obleas fueron pulidas mecánica y químicamente realizándose, posteriormente, diagramas de difracción de rayos X (método de Laue) los que permitieron determinar la monocristalinidad de las rodajas, su orientación (111) y la ausencia de maclas. Las muestras fueron atacadas con reactivo CP-4 determinándose la densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) en un rango  $5,10^2 \text{ cm}^{-2} < \delta < 10^3 \text{ cm}^{-2}$ . Las medidas de resistividad y de efecto Hall fueron realizadas a 77K con el método de van der Pauw<sup>2</sup> en un equipo construido en la DINSO<sup>3</sup>. Los datos de resistividad ( $\rho$ ), movilidad de Hall ( $\mu_H$ ) concentración de portadores (n) y coeficientes de Hall ( $R_H$ ) del material puro (InSb) se dan en la tabla I<sup>4</sup>.

**2.2. Método de litiación:** El n-BL en solución de hexano (0,26M) fue preparado en el laboratorio<sup>5</sup>.

La litiación fue realizada en atmósfera controlada ( $N_2$  seco), en caja de guantes, durante tiempos diferentes, a temperatura ambiente ( $T_a$ ). La reacción química probable entre el n-BL y el InSb es:



La concentración de litio fue controlada eléctricamente en las diferentes etapas y, como las muestras litiadas demostraron estabilidad en atmósfera de nitrógeno pero no al aire, éstas fueron protegidas con una película de Mylar antes y durante la exposición a los rayos X y durante las mediciones eléctricas. La concentración de litio fue también controlada por espectroscopía de absorción atómica.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Magnitud	Unidades	(InSb)p med. a 77K	$Li_x$ InSb med. a 77K
$\rho$	$\Omega \text{ cm}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\mu_H$	$\text{cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}$	$6,785 \cdot 10^4$	$3,12 \cdot 10^4$
n	$\text{cm}^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{16}$	$1,10 \cdot 10^{18}$
$R_H$	$\text{cm}^3 \cdot \text{coul}$	234	5

Tabla I

La tabla I muestra los datos de las mediciones eléctricas del InSb litiado ( $Li_x$  InSb) obtenidos a 77K. Se consideró que el InSb estaba saturado con Li cuando los datos de la  $\rho$  se mantenían constantes. La reversibilidad del proceso se comprobó repitiendo las medidas después de haber dejado las muestras litiadas en una celda herméticamente ce-

rrada a  $T_a$  durante tiempos diferentes. El grado de saturación (s) está relacionado con el coeficiente de difusión del Li en InSb ( $D$  en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), con el tiempo de migración ( $t$  en s) y con el espesor de la muestra ( $d$  en cm) por la relación <sup>(6,7)</sup>:

$$s = \frac{1/R_H(t) - 1/R_H(i)}{1/R_H(s) - 1/R_H(i)} = \frac{2\sqrt{Dt}}{d} \quad (2)$$

donde:  $R_H(i)$ ,  $R_H(s)$  y  $R_H(t)$  en  $\text{cm}^3 \text{ coul}$  son los valores del coeficiente de Hall ( $R_H$ ) en InSb puro, en InSb litiado a saturación y en InSb litiado durante un tiempo  $t$ .

Nuestras experiencias de litiación se realizaron solamente a 298K, determinándose con (II) un coeficiente de difusión de Li en InSb:  $D_{298K} = 1,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en concordancia con el valor hallado por Takabatake y col. <sup>7</sup> por otro método. La comparación de ambos coeficientes de difusión fue posible porque las características del InSb empleado en ambos trabajos eran muy similares.

Los resultados de difracción de rayos X ( $K\alpha$  Cu, filtro de Ni) se muestran parcialmente en la figura 1 para el InSb puro (línea llena) y para el  $\text{Li}_x\text{InSb}$  (línea de puntos). En esta última se aprecia fácilmente el corrimiento de los picos correspondientes a los espaciados  $d$  (Å) de los planos (111), (220) y (311), debido a la intercalación del Li en la red de InSb.

En la Tabla II se ordenan los datos de los espaciados  $d$  (Å) del InSb puro consignados en las Tablas Cristalográficas Internacionales <sup>8</sup> y los obtenidos en este trabajo para el (InSb) p y para el  $\text{Li}_x\text{InSb}$ . Con estos datos y empleando el análisis por cuadrados mínimos <sup>9</sup> se obtuvieron los parámetros refinados del (InSb)p y del  $\text{Li}_x\text{InSb}$ :  $a_1 = (6,477$

$\pm 0,007)$  Å y  $a_2 = (6,575 \pm 0,009)$  Å. Los volúmenes de las celdas unitarias de ambos materiales resultaron  $V_1 = 271,72 \text{ Å}^3$  y  $V_2 = 284,24 \text{ Å}^3$ , respectivamente. La intercalación de Li causó una expansión de red cúbica unitaria del (InSb)p de  $(4,40 \pm 1,5)\%$ . Simples consideraciones geométricas indican que el pequeño ión  $\text{Li}^+$  (radio iónico: 0,60 Å) puede generar tensiones en la red del InSb al intercalarse en los espacios ( $\approx 0,49 \text{ Å}$ ) entre las capas que se ordenan tetrahédricamente a lo largo de una de las  $\langle 111 \rangle$ . Por otra parte, la polaridad cristalográfica de la red tipo blenda de zinc del InSb, que es característica de las estructuras no-centro-simétricas con coordinación tetrahédrica  $sp^3$ , favorecería la ubicación del  $\text{Li}^+$  en estos sitios.

Cuando se permitió la salida del Li del  $\text{Li}_x\text{InSb}$ , en las condiciones descritas más arriba, se obtuvieron difractogramas coincidentes con los originales, demostrándose también por este medio la reversibilidad del proceso.

InSb puro (Ref.8)			(InSb)p		$\text{Li}_x\text{InSb}$	
d(Å)	$1/d_0$	hkl	d(Å)	Int.	d(Å)	Int.
3,74	100	111	3,74	MF	3,77	MF
2,290	80	200	2,287	F	2,33	F
1,953	55	311	1,950	F	1,979	F
1,620	16	400	1,620	D	1,630	MD
1,486	20	331	1,148	D	1,509	MD
1,323	25	422	1,322	D	1,350	MD
1,247	12	511	-	-	-	-
1,1453	10	440	1,1458	MD	-	-
1,0950	12	531	-	-	-	-
1,0243	10	620	-	-	-	-

Tabla II

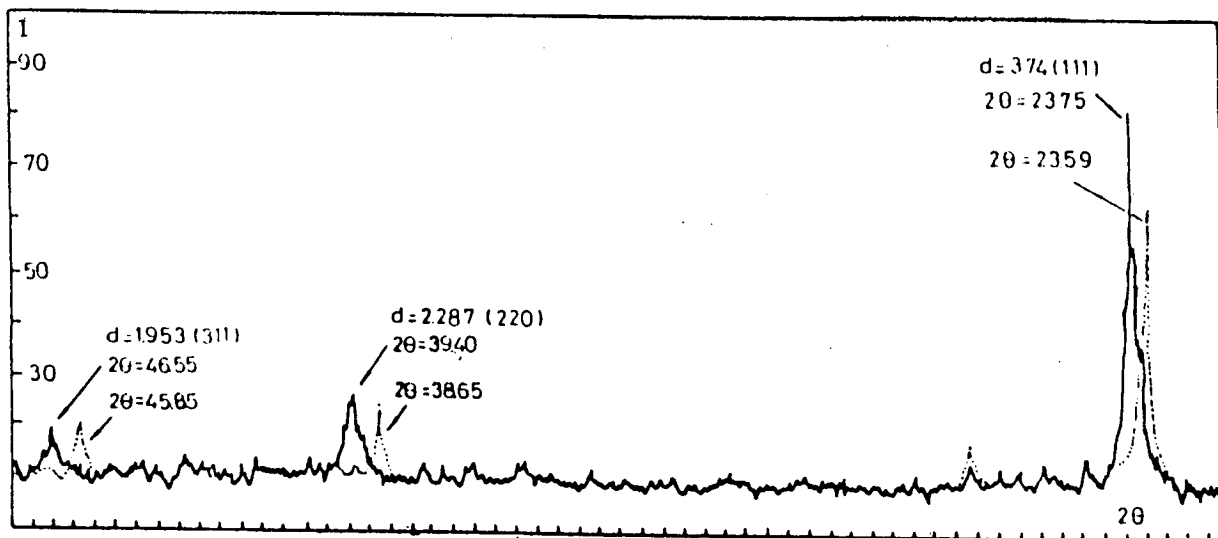


Figura 1: Difractograma de rayos X (parcial) del (InSb)p (línea llena) y del  $\text{Li}_x\text{InSb}$  (línea de puntos). Radiación:  $\text{CuK}_\alpha$  filtro: Ni.

#### 4. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Perazzo (CNEA), al Dr. D. Batistoni (CNEA) y al Ldo. E. Heredia (CITEFA) por su asistencia en los difractogramas de RX, los análisis de EAA y las mediciones eléctricas y al CONICET por el Subsidio PID No. 3-9135-01, otorgado a uno de los autores (N.E.W. de R).

#### 5. REFERENCIAS

1. "Intercalation Chemistry". Eds. M.S. Wittingham y A.J. Jacobson. Academic Press. N.Y. (1982).
2. L. van der Pauw, Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
3. E. Heredia, "Construcción de un Equipo para Mediciones de Efecto Hall". Tesis de Licenciatura en Física. FACEN-UBA (1989)
4. G. Herren y N.E. Walsøe de Reca, "Lithium Intercalation in InSb" a publicar.
5. C.E. Bawn y F. Whitby. Disc. Farad. Soc.2 (1947) 228.
6. N.B. Hannay, "Semiconductors", Reinhold Publish. Corp (1959) pag. 229.
7. T. Takabatake, H. Ikari y Y. Uyeda, Japan J. Appl. Phys 5(1966) 839.
8. NBS Circular 539, Vol IV. P-73 (1955).
9. A. Guinier, "Theorie et Technique de la Radiocristallographie", Dunod, Paris (1964), pág. 221.