

Aldo José Gorgatti Zarbin e Oswaldo Luiz Alves

Laboratório de Química do Estado Sólido - Instituto de Química - UNICAMP - Cx. P. 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Maria Domingues Vargas

Laboratório de Organometálicos - Instituto de Química, UNICAMP - Cx. P. 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 12/9/94; aceito em 20/10/94

The production of group III/V and II/VI semiconductors from organometallic precursors is a recent area of research, to which synthetic inorganic and organometallic chemists have been contributing with success. In this review we discuss mostly the developments in the tailoring of organometallic precursors for organometallic chemical vapour deposition (OMCVD). The resolution of the various problems associated with the early OMCVD decomposition of alkyls of groups II and III and hydrides of groups V and VI is described. For example, lack of stability of the precursors towards air and moisture has been tackled by use of Lewis base adducts of group II metal alkyls. Furthermore, a much better control over the product stoichiometry and purity has been achieved by use of new single source III/V precursors with strong σ -bonding between group III and V elements and ligands that are capable of facile thermal elimination. Aspects of the synthesis, structure and of the mechanisms of OMCVD decomposition of such species are reported. Finally, as an illustration of the scope of the area, a few examples of organometallic precursors for the synthesis of semiconductors via thermolysis and alcoholysis are also given.

Keywords: semiconductor materials; organometallic compounds; precursors.

INTRODUÇÃO

A obtenção de novos materiais com propriedades muito bem definidas e sob condições controladas representa um dos maiores desafios da ciência moderna. Até recentemente, a síntese de materiais era dominada por engenheiros. Entretanto, em geral, estes materiais eram obtidos impuros, inhomogêneos e com baixa reprodutibilidade. Além disso, problemas relacionados com o processo, tais como altos gastos energéticos e danos ambientais estavam sendo detectados.

Neste sentido, o químico inorgânico sintético e o químico organometálico surgiram como personagens cruciais para o progresso da área. Sua atuação tem sido fundamental no desenvolvimento e na síntese de novos precursores para a obtenção de materiais de maior qualidade e com custos competitivos. A síntese e caracterização de novos compostos organometálicos ganha, principalmente nas últimas duas décadas, um forte apelo nessa direção, evidenciado pelos altos investimentos de grandes empresas mundiais no desenvolvimento de novos precursores.

Recentemente, um grande número de materiais foram obtidos, com vantagens, através de precursores organometálicos. Entre eles, podem ser citados catalisadores¹⁻⁶, materiais com propriedades de óptica não linear⁷, cristais líquidos⁸, supercondutores⁹⁻¹³ e semicondutores. A presente revisão trata exclusivamente da atividade de busca de precursores organometálicos visando a obtenção de materiais semicondutores.

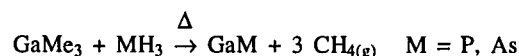
Semicondutores binários dos grupos III-V (GaAs), II-VI (CdS), e ternários da família II-IV-V₂ (ZnGeP₂), têm recebido especial atenção devido à sua aplicação, graças às suas propriedades não usuais, em circuitos digitais de alta velocidade, dispositivos de microondas, dispositivos optoeletrônicos, detectores de radiação infravermelho, fontes de laser, diodos de emissão de luz, etc.^{14,15}. A obtenção de semicondutores a partir de precursores organometálicos tem sido realizada através da decomposição de tais espécies, preferencialmente utilizando um dos seguintes métodos: OMCVD (Organometallic Chemical

Vapour Deposition), termólise e alcoólise. As características e o tipo de composto organometálico utilizado têm uma íntima relação com o método empregado.

1. PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS PARA OMCVD

O corrente uso de semicondutores em dispositivos criou a necessidade de se obter filmes finos destes materiais. Camadas epitaxiais de espessura próxima a 10-20 Å tornaram-se possíveis devido à excelente homogeneidade e pureza que estes materiais podiam apresentar¹⁶. Dentre as várias técnicas empregadas para preparar tais filmes, o método OMCVD tem sido o preferido.

O uso do método OMCVD para a obtenção de semicondutores do grupo III/V foi descrito pela primeira vez por Manasevit e col.¹⁷, em 1968, e envolveu reações, em altas temperaturas, de triálquilas de elementos do grupo III com hidretos do grupo V:



O esquema do equipamento utilizado para a obtenção destas espécies está mostrado na Figura 1¹⁸. Os componentes de um reator OMCVD podem ser agrupados em 4 sistemas principais: i) o sistema de gases, incluindo os cilindros dos reagentes, válvulas, instrumentos de controle de fluxo, etc.; ii) a câmara de reação, onde a pirólise dos reagentes e a deposição do filme ocorrem; iii) o sistema de aquecimento; iv) o sistema de exaustão¹⁹. No exemplo citado acima, o trimetilgálio, que é um líquido, é levado para o interior do reator pelo gás de araste, neste caso o hidrogênio, enquanto que a arsina, por ser um gás, pode ser introduzida diretamente. Na região de crescimento do filme, trimetilgálio e arsina sofrem pirólise formando átomos de Ga e As, que farão parte da camada do filme, que se depositará sobre o substrato aquecido. O metano produzido é arrastado para fora do sistema por sucção¹⁸. Os caminhos exatos da decomposição no processo de OMCVD não são claramente

entendidos, mas dependem do fluxo dos reagentes, temperatura e dos precursores escolhidos. De acordo com os precursores utilizados, pequenas modificações no esquema apresentado na Fig. 1 têm sido introduzidas¹⁹.

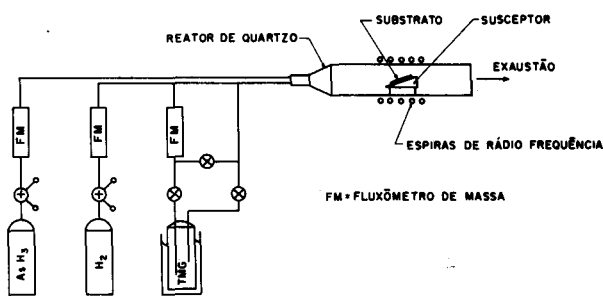
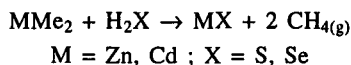


Figura 1. Esquema do equipamento utilizado no crescimento de GaAs a partir de arsina e trimetilgálio (TMG) pelo método OMCVD (Ref. 18).

Vários outros semicondutores da família III-V foram sintetizados de maneira semelhante, dentre os quais o nitreto de gálio, obtido a partir de GaMe₃ e NH₃²⁰, e o fosfeto de índio, a partir de InEt₃ e PH₃²¹. Além disso, filmes de semicondutores do tipo II-VI também foram preparados a partir de um processo similar²²:



Todavia, são numerosas as desvantagens da utilização desta técnica convencional de OMCVD. As alquilas dos elementos dos grupos II e III são pirofóricas, e os hidretos dos elementos dos grupos V (AsH₃, PH₃) e VI (H₂S e H₂Se) extremamente tóxicos. Como a velocidade da pirólise dos hidretos é pequena, grandes quantidades destas espécies são necessárias durante a produção dos filmes, o que pode causar danos ambientais e de saúde aos operadores. Além disso, por serem muito reativas, as alquilas dos grupos II e III são de difícil purificação e, uma vez purificadas, tendem a reagir com os materiais dos recipientes de estocagem, o que resulta na formação de novos contaminantes¹⁴. Finalmente, os problemas resultantes das altas temperaturas necessárias para induzir a decomposição dos precursores: incorporação de impurezas carbonáceas, a dificuldade em manter a estequiometria dos filmes de compostos ternários e quaternários, assim como a interdifusão de camadas e dopantes¹⁸.

Na tentativa de solucionar estes problemas, uma série de modificações no processo OMCVD, descritas a seguir, foram realizadas¹⁶.

1.1 Fontes alternativas de elementos dos grupos II, III, V e VI

Compostos organometálicos destes elementos revelaram-se de grande potencial como precursores de semicondutores. É desejável que estes precursores sejam de fácil preparação e purificação, e que apresentem alta estabilidade térmica à temperatura ambiente. Candidatos ideais são líquidos voláteis que podem ser purificados por destilação, contudo sólidos cristalizáveis também têm sido utilizados.

Fontes alternativas aos hidretos dos elementos do grupo V incluem fosfinas e arsinas líquidas, tais como PR₃ (R = Me, Et)²³ e ERH₂ [(R = ¹Bu, E = P²³ ou As²⁴; R = Et, E = As²⁴], enquanto que o uso de alquilas e haletos de alquilas de elementos do grupo III, tais como Ga(CH₂CMe₃)₃, Ga(CH₂CMe₃)₂Cl, Ga(CH₂CMe₃)₂Br, Ga(CH₂CMe₃)Cl₂ e Ga(CH₂CMe₃)I₂²⁵, dentre outros, também têm sido investigados. Em ambos os casos, substituintes R volumosos, tais como o ¹Bu e o CH₂CMe₃ servem para estabilizar as espécies altamente reativas.

Biefeld²⁶ relatou a obtenção de filmes finos de InSb a partir de InMe₃ e SbMe₃. Novos organoantimônios sintetizados com este propósito incluem Sb(Me₃CCH₂)₃, Sb(Me₃CCH₂)₃I₂, Sb(Me₃SiCH₂)₃, Sb(Me₃SiCH₂)₃I₂²⁷, Sb(Me₃SiCH₂)₂H e Sb(Me₃SiCH₂)H₂²⁸. Resultados preliminares envolvendo este último e trimetilíndio, na tentativa de se crescer filmes de InSb via OMCVD, resultaram na obtenção de materiais forma cristalinos de elevada pureza²⁸.

1.2 Utilização de adutos de hidretos ou alquilas de metais dos grupos II e III

Um método alternativo na estabilização de alquilas voláteis insaturadas dos grupos II e III e, conseqüentemente, sua obtenção com uma pureza ideal para o processo de OMCVD, é a sua complexação com bases de Lewis. Nos adutos formados, a ligação doador-receptor deve ser suficientemente fraca para que sua formação seja reversível a temperaturas convenientemente baixas. Além disso, a base empregada não pode ser volátil, de modo que ao aquecer-se o aduto, somente a alquila metálica seja vaporizada²⁹.

A utilização de adutos precursores oferece as seguintes vantagens¹⁵:

- i. os adutos são menos sensíveis ao ar que seus precursores e relativamente fáceis de serem preparados e purificados;
- ii. a alquila metálica formada no processo de dissociação do aduto é extremamente pura;
- iii. a possibilidade de se ter um melhor controle da pressão de vapor, uma vez que muitas alquilas metálicas são muito voláteis para uso efetivo (p.e., ZnMe₂, 124 torr a 0°C);
- iv. o controle das pré-reações comuns às alquilas metálicas.

Vários adutos deste tipo foram preparados e utilizados como precursores em sistemas OMCVD. Por exemplo, Wright e col. obtiveram adutos de dimetilzinc e dimetilcádmio com uma série de bases mono e polidentadas, tais como 1,4-dioxano e 1,4-tioxano^{30,31}, trietilamina³², tetrahidrotiofeno³³ e tetrametileno-diamina³⁴. Representações esquemáticas de algumas estruturas de adutos de zinco são apresentadas na Figura 2.

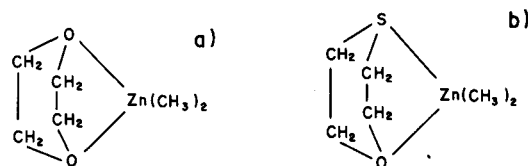


Figura 2. Adutos de ZnMe₂ preparados e usados como fontes de elementos do grupo II: (a) aduto de 1,4 dioxano; (b) aduto de 1,4 tioxano (Ref. 30).

O crescimento de CdS, CdSe, ZnS e ZnSe a partir de adutos precursores, na presença de H₂S e H₂Se, é acompanhado de substancial aumento na qualidade do material, em comparação com aqueles obtidos via precursores clássicos³⁰⁻³⁴.

Adutos dos ácidos de Lewis do grupo III, alano (AlH₃) e galano (GaH₃), com bases de Lewis de elementos do grupo V também têm sido explorados como precursores de semicondutores binários para utilização em OMCVD. A química dos adutos de aminas terciárias e alanos é bem desenvolvida³⁵ e exemplos representativos desta classe de compostos, que são estáveis e relativamente voláteis, encontram-se na Figura 3. Por outro lado, os adutos de alano e galano com fosfinas são pouco estudados devido à sua baixa estabilidade térmica. O aduto [H₃Al.PEt₃], por exemplo, decompõe-se a -20°C^{36,37}. A maneira encontrada recentemente para produzir adutos monoméricos do tipo [H₃M.PR₃] (M = Al, Ga), e poliméricos, que

exibem estabilidades comparáveis às dos adutos $[H_3Al.NR_3]$, e conseqüentemente com potencial para o crescimento de filmes pela técnica OMCVD, envolve o uso de fosfinas contendo grupos R volumosos. Dentre os vários exemplos de adutos com fosfinas mono e bidentadas podem ser citados: $[H_3M.PR_3]$ (R = C_6H_{11} , M = Al³⁵, Ga³⁸; R = tBu , M = Al, Ga³⁹), e $[(H_3M)_2R_2P(CH_2)_2PR_2]$ (R = Ph, M = Al³⁵, Ga³⁹; R = iPr , M = Ga³⁹; R = Me, M = Ga³⁸), respectivamente. As equações de obtenção e de decomposição térmica de alguns destes compostos estão esquematizadas na Figura 4.

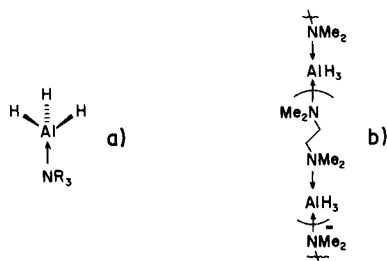


Figura 3. Adutos de alano e aminas terciárias: (a) $[H_3Al.NR_3]$, (R = Me, gasoso; tBu , sólido); (b) $[H_3Al.Me_2N(CH_2)_2NMe_2]_\infty$ (Ref. 35).

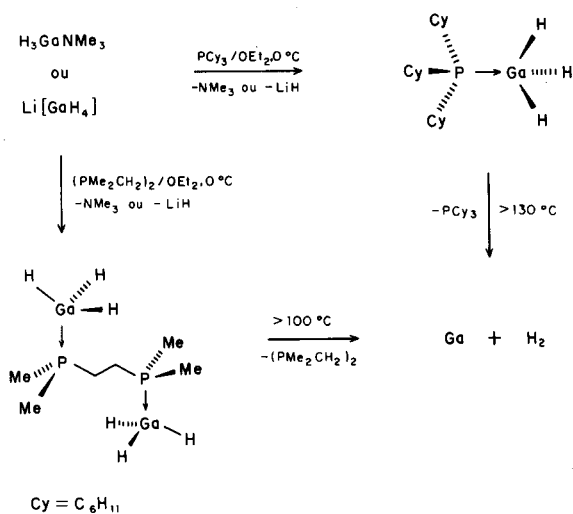


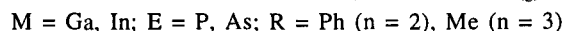
Figura 4. Processos de obtenção e decomposição térmica dos adutos $[H_3Ga.P(C_6H_{11})_3]$ e $[(H_3Ga)_2(Me_2P(CH_2)_2PMe_2)]$ (Ref. 38).

1.3 Precursores organometálicos contendo os elementos constituintes do semicondutor na mesma molécula ("single-source precursors")¹⁴

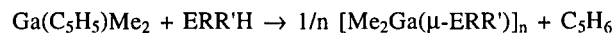
A importância do papel do químico organometálico no planejamento e síntese de novos precursores para a produção de materiais semicondutores foi recentemente evidenciada com a obtenção de compostos do tipo $[RR'M(\mu-ER''R''')]_x$ (M = elemento do grupo III; E = elemento do grupo V; R, R', R'', R''' = alquila ou arila) em que as ligações M-E são do tipo dois-centros-dois-elétrons, isto é, ligações σ , que são muito mais fortes do que as interações doador-receptor encontradas nos adutos descritos na seção precedente. Tal situação permite uma maior flexibilidade na escolha dos grupos substituintes. Também, neste caso, os melhores precursores devem ser líquidos voláteis que podem ser preparados com alto grau de pureza. Além disso, tais precursores devem conter substituintes que durante o processo de decomposição térmica sofram fácil eliminação de alquenos e alcanos.

1.3.1 Rotas típicas de obtenção de precursores do tipo $[RR'M(\mu-ER''R''')]_x$

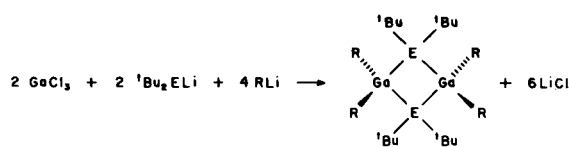
i) Reações de eliminação de alcanos^{14,40,41}:



A maioria das impurezas, em precursores preparados por reações de eliminação, resulta das altas temperaturas geralmente necessárias para iniciar a reação de eliminação dos reagentes de partida puros. Por exemplo, são necessárias temperaturas acima de 110°C para produzir os compostos $[Me_2Ga(\mu-PR_2)]_2$ (R = Me, Ph) pela rota descrita acima⁴². Entretanto, descobriu-se recentemente que as reações entre $Ga(C_5H_5)_2Me_2$ e fosfinas ou aminas secundárias ocorrem abaixo da temperatura ambiente, o que permitiu a obtenção de precursores de gálio-nitrogênio e gálio-fósforo de elevada pureza, como descrito na equação a seguir:

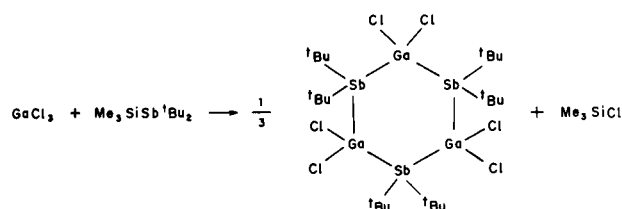


ii) Reações de metátese (eliminação de sal)^{14,43}:



Nas reações de metátese um maior número de reagentes é empregado, e tipicamente solventes etéreos são utilizados, o que aumenta a probabilidade de ocorrência de impurezas no precursor.

iii) Reações de eliminação de halosilanos^{14,44-46}:



Tais reações têm sido utilizadas principalmente para a síntese de compostos contendo antimônio. Os compostos obtidos por estes métodos são geralmente sólidos e podem ser purificados por recristalizações sucessivas.

1.3.2 Caracterização dos precursores $[RR'M(\mu-ER''R''')]_x$

Os estudos estruturais no estado sólido dos compostos com fórmula mínima $[RR'M(\mu-ER''R''')]_x$ revelaram que aqueles contendo pequenos grupos substituintes R são triméricos, enquanto que substituintes volumosos levam à formação de dímeros, como mostrado na Figura 5. Compostos contendo substituintes de tamanho intermediário, como por exemplo $[MeClGa\{\mu-As(CH_2SiMe_3)_2\}]_{2ou3}$, existem na forma de uma mistura do dímero e do trímero⁴⁵.

Devido à tendência do gálio em exibir tetracoordenação, são raros os exemplos de arsenogalanos mononucleares. Entretanto, neste caso, o uso de substituintes volumosos também permitiu a estabilização de tais espécies, como por exemplo $[tBu_2GaAs^tBu_2]^{47}$, cuja estrutura molecular, mostrada na Figura 6, evidencia a configuração trigonal plana do gálio.

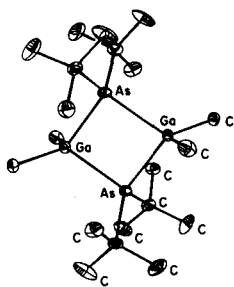


Figura 5. Estrutura molecular do arsinogalano dimérico $[Me_2GaAs'Bu_2]_2$ (Ref. 43). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

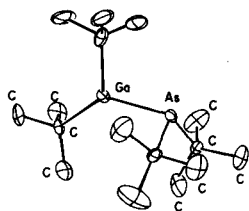


Figura 6. Estrutura molecular do arsinogalano monomérico volátil $[^1Bu_2GaAs'Bu_2]$ (Ref. 47). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

1.3.3 Estudos da decomposição térmica dos compostos $[RR'M(\mu-ER''R''')]_2$

Estes estudos demonstraram que substituintes R contendo hidrogênio β , tais como 1Bu , nBu , iPr e Et são aqueles que sofrem decomposição térmica em condições mais brandas, através da eliminação de alquenos. Conseqüentemente, uma menor incorporação de carbono quando da obtenção dos filmes pode ser esperada.

Por exemplo, no crescimento de filmes de GaAs através da termólise do precursor $[Me_2Ga(\mu-As^iBu_2)]_2$, a $570^\circ C$, os principais hidrocarbonetos detectados foram o metano e o isobuteno⁴⁸. Um mecanismo plausível para a decomposição térmica deste composto envolve a interação do gálio com um hidrogênio β de uma das metilas do iBu , seguida da eliminação de metano e isobuteno. Tal mecanismo está esquematizado na Figura 7.

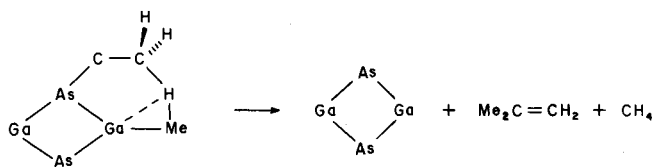


Figura 7. Mecanismo proposto para a decomposição térmica do composto $[Me_2Ga(\mu-As^iBu_2)]_2$ (Ref. 48).

Em temperaturas mais brandas ($250^\circ C$), a termólise do $[^nBu_2Ga(\mu-As^iBu_2)]_2$ resultou na formação de 1-buteno e isobutano¹⁴. Um caminho de decomposição análogo ao que foi proposto para a decomposição de $[Me_2Ga(\mu-As^iBu_2)]_2$ seria responsável pela produção de pequenas quantidades de i-buteno e n-butano.

A decomposição térmica do monômero volátil $[^1Bu_2GaAs^iBu_2]$ também foi estudada⁴⁷. Sua pirólise, a $400^\circ C$ sob atmosfera de hélio, resultou na formação de GaAs cristalino, 2-metilpropano e 2-metilpropeno. Os dois caminhos propostos para esta decomposição estão esquematizados na Figura 8, e envolvem mecanismos

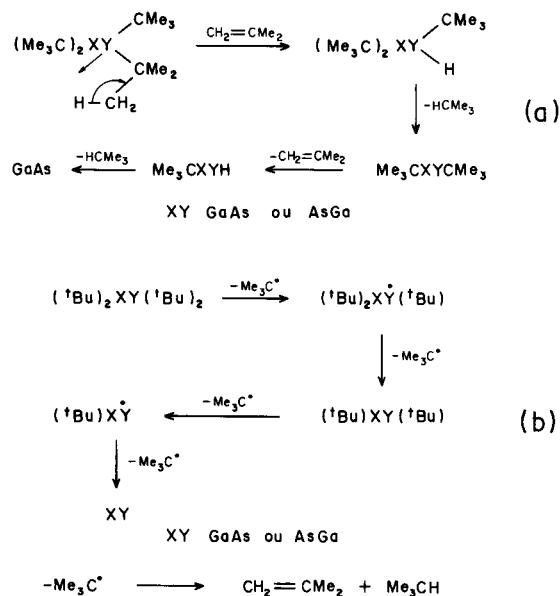
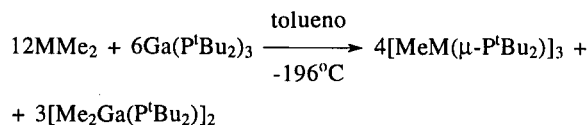


Figura 8. Mecanismos propostos para a decomposição térmica do monômero $[^1Bu_2GaAs^iBu_2]$: (a) eliminação de hidrogênio β e (b) radicalar (Ref. 47).

de eliminação de um hidrogênio β (a) e radicalar (b).

Vários outros exemplos de precursores visando a preparação de semicondutores da família III-V foram sintetizados recentemente. Dentre eles podemos destacar: $[(PhMe_2CCH_2)_2Ga(\mu-NH^iPr)]_2$ ⁴⁹ e $[Me_2Ga(\mu-PMePh)]_3$ ⁴²; compostos preparados a partir de silarsinas, como a série $[R(Me_3SiCH_2)In\mu-E(SiMe_3)_2]$ ($R = Ph, E = As; R = Me, E = As, P; R = Cl, E = P$)^{50,51}.

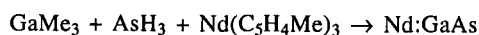
Precursores em potencial para a obtenção de semicondutores do tipo II-V também foram descritos. Como por exemplo temos os compostos $[MeM(\mu-P^iBu_2)]_3$ ($M = Zn, Cd$), produzidos com elevado rendimento (95%), segundo a equação⁵²:



1.4 Precursores organometálicos para a obtenção de semicondutores dopados com terras raras

Finalmente, o uso de precursores organometálicos de terras raras, para a produção, via MOCVD, de semicondutores III-V dopados com estes elementos também têm sido descritos. Tais materiais semicondutores têm suscitado interesse considerável, devido à luminescência dos centros de terras raras que podem ser excitados opticamente e eletricamente via transferência de energia do cristal hospedeiro. Os principais elementos investigados são o itérbio, o érbio e o neodímio, e dentre as matrizes hospedeiras semicondutoras destacamos os fosfetos de gálio e índio e o arseneto de gálio.

A estratégia adotada para a preparação de filmes semicondutores dopados com terras raras por MOCVD tem sido a de adicionar um precursor organometálico destes elementos durante o processo de deposição. Assim, filmes de GaAs dopados com neodímio foram preparados⁵³ a partir de $GaMe_3$, AsH_3 e $Nd(C_5H_4Me)_3$ a $550-600^\circ C$, com níveis de dopagem na faixa de 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} :



Os estudos envolvendo a obtenção de filmes de GaP, dopados com neodímio, érbio e itérbio usando $Ln(C_5H_4R)_3$ (R

= Me, Ln = Nd⁵⁴; R = H, Me, CHMe₂, Ln = Er, Yb⁵⁵) estabeleceram que quanto maior o grupo R maior a volatilidade do precursor organometálico e, conseqüentemente, melhor reprodutibilidade do processo.

A preparação do composto (C₅H₄CMe₃)₃Nd, cuja sublimação dá-se a 110°C e 10⁻³ torr, foi recentemente descrita⁵⁶. A



Figura 9. Estrutura molecular do composto Nd(C₅H₄CMe₃)₃.

estrutura deste composto está esquematizada na Figura 9.

2. PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE SEMICONdutoRES VIA TERMÓLISE

Partículas e clusters de semicondutores em escala nanométrica possuem propriedades que diferem da molécula e do "bulk" destes materiais. Tais propriedades motivaram nos últimos anos estudos envolvendo a preparação de pequenas partículas semicondutoras, e a observação do efeito quântico de tamanho a elas conferido. Partículas com estas características foram preparadas em soluções, vidros, zeólitos e polímeros⁵⁷⁻⁵⁹.

Siegrist e col.⁶⁰ descreveram a obtenção de nanoclusters de CdSe através da termólise de soluções dos compostos Cd(SePh)₂ e [(Cd(SePh)₂)₂(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)_n]. O precursor Cd(SePh)₂ foi obtido em alto rendimento através da reação de benzenoselenol com dimetilcádmio (II). Na presença da difosfina Et₂P(CH₂)₂PEt₂, a reação resultou na formação do material polimérico [(Cd(SePh)₂)₂(Et₂P(CH₂)₂PEt₂)_∞], cuja estrutura, estabe-

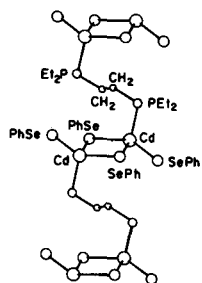


Figura 10. Representação ORTEP do composto [(Cd(SePh)₂)₂(Et₂P(CH₂)₂PEt₂)_∞], sem os grupos fenila e etila, para maior clareza (Ref. 58). Unidades Cd(SePh)₂ planas são conectadas umas às outras por difosfinas.

lecida por difração de raios-X, é mostrada na Figura 10.

A pirólise a vácuo de ambos os compostos no estado sólido levou à formação de CdSe estrutura tipo zincoblenda, fase esta obtida anteriormente somente através de reações envolvendo altas pressões⁶¹. Em contraste, a termólise branda de ambos os compostos em 4-etilpiridina (5.10⁻²M), sob refluxo, resultou na formação de nanoclusters de CdSe. O crescimento destes clusters em função do tempo foi acompanhado por absorção óptica na região do UV-VIS. O produto, na forma policristalina foi isolado em várias etapas do aquecimento por precipitação com éter de petróleo, sendo que a análise por difração de elétrons indicou tratar-se de nanoclusters de CdSe.

3. PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE SEMICONdutoRES VIA ALCOÓLISE

Buhro e col.⁶² descreveram a obtenção do semicondutor Cd₃P₂ através da alcoólise do precursor sililfosfido homoléptico

[(SiMe₃)₂P]Cd{μ-P(SiMe₃)₂}₂ e posterior condensação dos intermediários do tipo "Cd(PH₂)₂". Este processo é semelhante ao processo sol-gel usado na obtenção de óxidos, que envolve a hidrólise de precursores alcóólicos homolépticos e policondensação dos intermediários "M-OH" resultantes⁶³. Os compostos [(SiMe₃)₂P]M{μ-P(SiMe₃)₂}₂ (M = Zn e Cd) foram preparados de acordo com a equação abaixo. A estrutura do derivado de zinco, está mostrada na Figura 11. Os compostos de zinco e cádmio são isomórficos.

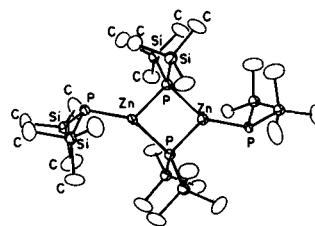
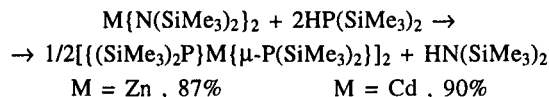
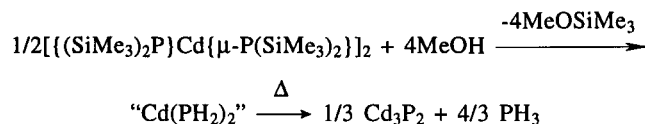
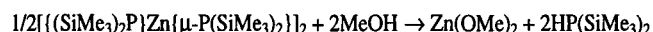


Figura 11. Estrutura molecular do composto [(SiMe₃)₂P]Zn{μ-P(SiMe₃)₂}₂, em que os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A metanolise do precursor de cádmio forneceu Cd₃P₂ amorfo, MeOSiMe₃ e PH₃, porém o intermediário proposto "Cd(PH₂)₂" não foi detectado. Cd₃P₂ policristalino foi obtido pelo aquecimento do material amorfo a 600°C, como ilustrado na equação abaixo:



É interessante notar que ao invés de produzir Zn₃P₂, a reação do precursor de zinco com metanol levou à formação de dimetilóxido de zinco. Este fato tem sido explicado levando em conta que a metanolise da ligação Zn-P ocorre preferencialmente à da ligação Si-P.

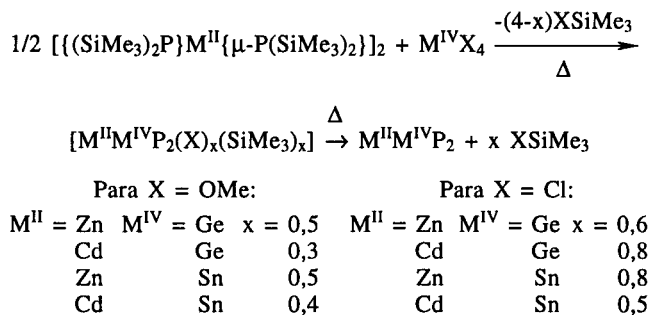


Ambos os metais Cd e Zn são mais eletropositivos que o silício e, conseqüentemente, deveriam ser mais susceptíveis ao ataque nucleofílico do metanol. Entretanto, a moleza relativa do íon Cd²⁺ desfavoreceu o ataque do nucleófilo duro MeOH a este centro. Tal estudo mostrou ainda que a estratégia da alcoólise e policondensação não terá sucesso quando forem usados precursores contendo cátions duros eletropositivos.

O mesmo grupo de pesquisadores usou estratégia semelhante para preparar semicondutores ternários do tipo M^{II}M^{IV}P₂ (M^{II} = Zn, Cd; M^{IV} = Ge, Sn)⁶⁴. Trata-se da única descrição da síntese de semicondutores ternários através de precursores organometálicos, sendo tais compostos convencionalmente preparados por técnicas que envolvem altas temperaturas, e que passam pela cristalização do fundido.

Na estrutura calcopirita dos compostos II-IV-V₂ todos os átomos exibem coordenação tetraédrica; os átomos M^{II} e M^{IV} ligam-se covalentemente a quatro átomos de fósforo, enquanto que estes ligam-se a dois M^{II} e dois M^{IV}. Foram sintetizados precursores organometálicos que apresentam ligações covalentes M-P e com os 3 elementos na razão apropriada. Através das reações dos compostos [(SiMe₃)₂P]M{μ-P(SiMe₃)₂}₂ (M = Zn e Cd, veja Figura 11), e M^{IV}(OMe)₃ ou M^{IV}Cl₄ (M^{IV} = Ge, Si),

em tolueno sob refluxo, foram obtidos os precursores $[M^{II}M^{IV}P_2(X)_x(SiMe_3)_x]$ ($X = OMe_3$ ou Cl), juntamente com o produto de eliminação $XSiMe_3$ ($X = OMe, Cl$), como mostrado no esquema abaixo. O aquecimento destas espécies no estado sólido a $350^\circ C$ sob vácuo dinâmico (10^{-2} torr) completou a remoção de $XSiMe_3$.



Os compostos $M^{II}M^{IV}P_2$ obtidos por esta rota são amorfos. A título de comparação as temperaturas de cristalização destas espécies encontram-se na Tabela 1, juntamente com as temperaturas de cristalização dos compostos $M^{II}M^{IV}P_2$ obtidos por sínteses convencionais.

Tabela 1. Temperatura ($^\circ C$) de síntese dos compostos $M^{II}M^{IV}P_2$ cristalinos.

Composto	Síntese convencional	Sint. Organomet.
ZnGeP ₂	950-980	700-800
CdGeP ₂	800	500-650
ZnSnP ₂	800	350-600
CdSnP ₂	520-570	250-450

As temperaturas de cristalização relativamente baixas observadas para os compostos obtidos pela via organometálica refletem uma pré-organização do material, que resulta em menores distâncias de difusão, para que os átomos atinjam suas posições de equilíbrio no retículo cristalino. Dentre os materiais obtidos, o ZnGeP₂ foi aquele que apresentou mais alta pureza. Os demais compostos apresentaram níveis de impurezas (C e/ou Si) entre 1 e 3%, valores estes que excedem os limites aceitáveis para seu uso em microeletrônica. Os autores sugerem que algumas otimizações no processo, tais como a inclusão de um período de "annealing" sob pressão reduzida, poderiam levar à eliminação de tais impurezas.

O material CdGeP₂ obtido a $350^\circ C$ foi comparado à fase vítrea obtida classicamente através do método de fusão-resfriamento. Os resultados das análises térmicas e de RMN de ³¹P indicaram que ambos os compostos possuem a mesma estrutura. O método descrito é similar ao processo sol-gel, já que permite a obtenção de sólidos amorfos à temperaturas muito mais baixas que aquelas utilizadas pelos métodos convencionais envolvendo a fusão.

CONCLUSÕES

Até muito recentemente, o interesse por materiais semicondutores estava centrado na área de atuação de engenheiros e cientistas de materiais. Entretanto, os últimos vinte anos testemunharam o envolvimento do químico inorgânico e organometálico na busca e desenvolvimento de novos precursores para a obtenção de materiais semicondutores mais puros, homogêneos e, sobretudo, a utilização de processos de menor custo energético do que os processos convencionais.

Esforços consideráveis têm sido direcionados para o desenvolvimento de precursores estáveis e, em especial, àqueles que

contêm todos os elementos desejáveis em uma única molécula. Porém, apesar das inúmeras publicações que descrevem novos compostos organometálicos terem como justificativa a possível aplicação da química organometálica à ciência dos materiais, ainda são poucos os trabalhos onde tal possibilidade realmente é verificada, especialmente no que diz respeito à obtenção, qualidade e performance do semiconductor formado pela decomposição dos precursores organometálicos.

Os estudos que relacionam a estrutura e tipos de substituintes da molécula precursora, assim como as condições de deposição e formação dos materiais desejados em relação à sua fase, composição e morfologia, têm sido de extrema importância para o entendimento dos caminhos que levam as moléculas aos materiais, no caso, semicondutores. Tais estudos são fundamentais e, certamente, deverão contribuir decisivamente para o desenvolvimento desta relevante e nova faceta da química de organometálicos.

NOTA ADITADA À PROVA

Durante o processamento editorial deste artigo, tomou-se conhecimento da comunicação do professor Andrew R. Barron da Universidade de Harvard (American Chemical Society 1994 Meeting, San Diego) sobre uma nova classe de transistores à base de gálio, que poderá revolucionar a indústria eletrônica e de comunicação. Esta classe viabilizaria a produção de dispositivos de baixa potência com elevadíssimas taxas de repetição e recebeu o nome de **FETISH**, sigla de *Field Effect Transistor with an Insulating Sulfide Heterojunction*. Outro aspecto relevante que merece ser destacado é o de tal realização ter sido tentada durante os últimos 25 anos, sendo somente agora viabilizada, graças a um novo método de obtenção de calcogenetos de gálio. O método utilizado baseia-se no uso de precursores moleculares pré-planejados, deposição química por CVD (Chemical Vapour Deposition) e posterior decomposição, bem ao estilo de alguns exemplos apresentados nesta revisão.

REFERÊNCIAS

- Duan, Z.; Hampden-Smith M. J.; Sylwester A. P.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 173.
- Chi, K. M.; Cobitt, T. S.; Hampden-Smith, M. J.; Kodas T. T.; Duesler, D. N.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 181.
- Cen, W.; Ladna, B.; Fehlner, T. P.; Miller, A. E.; Yue, D.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 19.
- Shimo, N.; Yoshihara, K.; *High Temp. Sci.*, (1990), **27**, 89.
- Baum, T. H.; Larson, C. E.; Jackson, R. L.; *Appl. Phys. Lett.*, (1989), **55**, 1264.
- Medeiros, M. E.; Exame Geral de Qualificação de Doutorado, IQ/UNICAMP, 1992.
- Giroud-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991), **30**, 375.
- Nalwa, H. S.; *Appl. Organomet. Chem.*, (1991), **5**, 349.
- Schulte, B.; Maul, M.; Becker, W.; Schlosser, E. G.; Elschner, S.; Haussler, P.; *Appl. Phys. Lett.*, (1991), **59**, 869.
- Schulte, B.; Maul, M.; Haussler, P.; Becker, W.; Schmelz, M.; Steins M.; Adrian, H.; *J. Alloys Comp.*, (1993), **195**, 299.
- Thomas, O.; Hudner, J.; Ostling, M.; Mossang, E.; Chenevier, B.; Weiss, F.; Boursier D.; Senateur, J. P.; *J. Alloys Comp.*, (1993), **195**, 287.
- Zhang, Z.; Boyd, E. P.; Kwat, B. S.; Wright, A. C.; Erbil, A.; *Appl. Phys. Lett.* (1989), **55**, 1258.
- Zhang, J. M.; Wessela, B. W.; Tonge, L. M.; Marks, T. J.; *Appl. Phys. Lett.*, (1990), **56**, 976.
- Cowley, A. H.; Jones, R. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1989), **28**, 1205.

15. O'Brien, P.; Hursthouse, M. B.; Motevalli, M.; Walsh, J. R.; Jones, A. C.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 1.
16. Razegui, M.; Proc. Int. School on Technology, Characterization and Properties of Epitaxial Electronic Materials, World Scientific, pg. 124, 1983.
17. Manasevit, H. M.; *Appl. Phys. Lett.*, (1968), **12**, 156.
18. Maia, I. A.; Tese de mestrado, IQ-UNICAMP, 1988.
19. Ludow, M. J.; *J. Appl. Phys.*, (1985), **58**, R31.
20. Hashimoto, M.; Amano, H.; Sawaki, N.; Akasaki, I.; *J. Crystal Growth*, (1984), **68**, 163.
21. Stringfellow, G. B.; Semiconductors and semimetals, Acad. Press., 1985.
22. Wright, P. J.; Cockayne, B.; *J. Crystal Growth*, (1982), **59**, 148.
23. Chen, C. H.; Larsen, C. A.; Stringfellow, G. B.; Brown, D. W.; Robertson, A. J.; *J. Crystal Growth*, (1986), **77**, 11.
24. Lum, R. M.; Klingert, J. K.; Lamont, M. G.; *Appl. Phys. Lett.*, (1987), **50**, 284.
25. Beachley, O. T. Jr.; Pazik, J. C.; *Organometallics*, (1988), **7**, 1516.
26. Biefeld, R. M.; *J. Crystal Growth*, (1986), **75**, 255.
27. Hendershot, D. G.; Pazik, J. C.; George, C.; Berry, A. D.; *Organometallics*, (1992), **11**, 2163.
28. Hendershot, D. G.; Berry, A. D.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 119.
29. Moore, A. H.; Scott, M. D.; Davies, J. J.; Bradley, D. C.; Faktor, M. M.; Chudzynska, H.; *J. Crystal Growth*, (1986), **77**, 19.
30. Wright, P. J.; Cockayne, B.; Armstrong, A. J.; Jones, A. C.; Orrel, E. D.; *J. Crystal Growth*, (1988), **91**, 57.
31. Wright, P. J.; Cockayne, B.; O'Brien, P.; Khan, O. F. Z.; Jones, A. C.; Orrel, E. D.; *J. Crystal Growth*, (1989), **94**, 97.
32. Wright, P. J.; Cockayne, B.; O'Brien, P.; Jones, A. C.; Parbrook, P. J.; Walsh, J. R.; *J. Crystal Growth*, (1990), **104**, 601.
33. Jones, A. C.; Rushworth, S. A.; Wright, P. J.; Cockayne, B.; O'Brien, P.; Walsh, J. R.; *J. Crystal Growth*, (1989), **97**, 537.
34. Wright, P. J.; Cockayne, B.; Jones, A. C.; Orrel, E. D.; *J. Crystal Growth*, (1988), **91**, 63.
35. Bennet, F. R.; Elms, F. M.; Gardiner, M. G.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L.; Roberts, N. K.; *Organometallics*, (1992), **11**, 1457.
36. Heitsch, C. W.; *Nature*, (1962), **195**, 995.
37. Finhott, A. E. C.; Helling, V.; Imnhof, V.; Jacobsen, E.; *Inorg. Chem.*, (1963), **2**, 504.
38. Atwood, J. L.; Robinson, K. D.; Bennet, F. R.; Elms, F. M.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L.; Young, D. J.; *Inorg. Chem.*, (1992), **31**, 2673.
39. Elms, F. M.; Gardiner, M. G.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L.; Atwood, J. L.; Robinson, K. D.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**,
40. Coates, G. E.; Graham, J.; *J. Chem. Soc.*, (1963), 233.
41. Beachley, O. T.; Coates, G. E.; *J. Chem. Soc.*, (1965), 3241.
42. Beachley, O. T.; Royster, T. L.; Arhar, J. R.; Rheingold, A. L.; *Organometallics*, (1993), **12**, 1976.
43. Arif, A. M.; Benac, B. L.; Cowley, A. H.; Geerts, R. L.; Jones, R. A.; Kidd, K. B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 1543.
44. Pitt, C. G.; Purdy, A. P.; Higa, K. T.; Wells, R. L.; *Organometallics*, (1986), **5**, 2483.
45. Purdy, A. P.; Wells, R. L.; McPhail, A. T.; Pitt, C. G.; *Organometallics*, (1987), **6**, 2099.
46. Cowley, A. H.; Jones, R. A.; Nunn, C. M.; Westmoreland, D. L.; *J. Organomet. Chem.*, (1988), **341**, C1.
47. Higa, K.; George, C.; *Organometallics*, (1990), **9**, 275.
48. Cowley, A. H.; Benac, B. L.; Ekerd, J. G.; Jones, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 6248.
49. Beachley, O. T.; Noble, M. J.; Churchill, M. R.; Lake, C. H.; *Organometallics*, (1992), **11**, 1051.
50. Wells, R. L.; *Coord. Chem. Rev.*, (1992), **112**, 273.
51. Wells, R. L.; Mcphail, A. T.; Jones, L. J.; Self, M. F.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 85.
52. Benac, B. L.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; Nunn, C. M.; Wright, T. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), **111**, 4986.
53. Nakagome, H.; Takahei, K.; *Jap. J. Appl. Phys.*, (1989), **28**, 2098.
54. Takahei, K.; Nakagome, H.; *J. Appl. Phys.*, (1990), **68**, 3390.
55. Weber, J.; Moser, M.; Stapor, A.; Scholz, F.; Bohnert, G.; Hangleiter, A.; Hammel, A.; Wiedmann, D.; Weidlein, J.; *J. Cryst. Growth*, (1990), **100**, 467.
56. Hermann, W.A.; Anwander, R.; Kleine, M.; Ofele, K.; Riede, J.; Scherer, W.; *Chem. Ber.*, (1992), **125**, 2391.
57. Wang, Y.; Herron, N.; *J. Phys. Chem.*, (1987), **91**, 5005.
58. Medeiros neto, J. A.; Barbosa, L. C.; César, C. L.; Alves, O. L.; Galembeck, F.; *Appl. Phys. Lett.*, (1991), **59**, 2715.
59. Zarkin, A. J. G.; Galembeck, A.; Garrido, F. M. S.; Si-queira Jr., J. M.; Alves, O. L.; Resumos da 17ª Reunião Anual da SBQ, QM-07, 1994.
60. Brennan, J. C.; Siergrist, T.; Carrol, P. J.; Stuczynski, S. M.; Brus, L. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), **111**, 4141.
61. Rooymans, C. J. M.; *Phys. Lett.*, (1963), **4**, 186.
62. Goel, S. C.; Chiang, M. Y.; Buhro, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 5636.
63. Gesser, H. D.; Goswami, P. C.; *Chem. Rev.* (1989), **89**, 765.
64. Goel, S. C.; Buhro, W. E.; Adolphi, N. L.; Conradi, M. S.; *J. Organomet. Chem.*, (1993), **449**, 9.

Publicação financiada pela FAPESP