

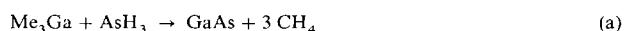
Niedermolekulare III/V-Komplexe, ein möglicher neuer Weg zu Galliumarsenid und verwandten Halbleitern

Von Alan H. Cowley * und Richard A. Jones *

Bis vor kurzem war die Produktion von Galliumarsenid, Indiumphosphid und verwandten Halbleitern eine Domäne der Materialwissenschaftler und Elektroingenieure. Durch geschickten Einsatz der klassischen Chemie, veranschaulicht an der thermischen Reaktion von Me_3Ga und AsH_3 , ist es möglich, Halbleiter in kommerziellem Maßstab herzustellen. Es gibt jedoch einige Nachteile dieser Methoden, so die Umwelt- und Gesundheitsrisiken bei der Handhabung pyrophor er und giftiger Materialien, Probleme bei der Kontrolle der Stöchiometrie und unerwünschte Nebenreaktionen. Kann der anorganisch oder metallorganisch orientierte, präparativ arbeitende Chemiker auf diesem wichtigen Gebiet durch Konzeption und Entwicklung neuer Reagentien für die Produktion von Halbleitern eine nützliche Rolle spielen? Wir glauben, die Antwort lautet ja, und in dem vorliegenden Beitrag diskutieren wir einen neuen Weg zur Herstellung von dünnen GaAs- und InP-Filmen, basierend auf III/V-Komplexe als einziger Quelle. Diese Komplexe weisen starke Bindungen zwischen den Elementen der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems auf, und sie tragen Substituenten, die leicht thermisch eliminiert werden können. Die III/V-Komplexe sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabiler und erheblich weniger toxisch als Addukte oder Mischungen aus III- und V-Verbindungen.

1. Einleitung

III/V-Halbleiter^[1] sind aufgrund ihrer Nützlichkeit in digitalen Hochgeschwindigkeitsschaltungen, Mikrowellengeräten und in der Optoelektronik von großem Interesse. Es wurden mehrere Techniken zur Herstellung dünner Filme aus diesen Materialien ausgearbeitet, darunter die Abscheidung aus der Gasphase, ausgehend von Organometallverbindungen, (OMCVD) und die Molekularstrahl-Epitaxie (MBE)^[2]. Die OMCVD wird häufig bei großtechnischen Prozessen bevorzugt und beruht in der Regel auf der Reaktion einer Trialkylverbindung R_3M , wobei M ein Element der III. Hauptgruppe ist, z. B. Me_3Ga , mit einem Hydrid EH_3 , in dem E ein Element der V. Hauptgruppe ist, z. B. AsH_3 , PH_3 , bei höherer Temperatur ($600\text{--}700^\circ\text{C}$)^[3]. Ein Trägergas wie H_2 , He oder N_2 wird verwendet, um die flüchtigen Spezies durch den Reaktionsraum zu spülen. Die am besten untersuchte Reaktion ist die von Me_3Ga und AsH_3 zu GaAs [Gl. (a)].



Die herkömmliche OMCVD hat viele wesentliche Nachteile: Die Verbindungen R_3M sind meist pyrophor und die Hydride EH_3 , z. B. AsH_3 , extrem giftig, was Umwelt-, Sicherheits- und Gesundheitsrisiken bei der Handhabung dieser Reagentien mit sich bringt; die hohe Reaktivität der Verbindungen erschwert ihre Reinigung, und – einmal gereinigt – neigen sie dazu, mit den Aufbewahrungsbehältern zu reagieren, wodurch neue Verunreinigungen entstehen^[4]; es besteht die Gefahr, daß bei der Abscheidung Kohlenstoff eingeschlossen wird^[5], und die Schwierigkeit, die gewünschte Stöchiometrie des Films einzuhalten, wenn ternäre und quaternäre Verbindungen als Filme gezogen werden sollen. Die

Bildung nichtflüchtiger Spezies durch Vorreaktionen der Reagentien trat auch beim Ziehen von InP als Problem auf, das aber kürzlich durch die Verwendung reinerer Substanzen gelöst worden zu sein scheint^[6]. Schließlich können die hohen Temperaturen, die bei einigen OMCVD-Prozessen benötigt werden, Diffusion zwischen den Schichten und dem Dotierungsmittel fördern, so daß keine scharfe Abgrenzung unterschiedlicher Materialien erzielt werden kann.

Modifikationen des konventionellen OMCVD-Prozesses, um bessere Filme zu ziehen, schließen Niederdruck-^[7], Plasma-verstärkte^[8], schnelle thermische^[9] und Hybrid-MBE-OMCVD-Systeme^[10] ein. Mehrere Arbeitsgruppen haben den Einsatz von alternativen Quellen für die Komponenten M und E aus der III. bzw. V. Hauptgruppe untersucht. Als Quellen für E wurden unter anderem Me_3P , Et_3P , $t\text{BuPH}_2$ ^[11], $t\text{BuAsH}_2$ ^[12] und Et_2AsH ^[13] eingesetzt. Die Komponente M wurde im allgemeinen als Trimethyl- oder Triethylverbindung eingebracht^[14].

Die Verwendung von Addukten aus M- und E-Verbindungen wurde ebenfalls erforscht, sowohl als direkter Ersatz für die R_3M -Verbindungen als auch als hochreine Quellen für diese^[15]. Addukte wie $\text{Me}_3\text{In}\cdot\text{PEt}_3$ sind weniger luftempfindlich als ihre Komponenten und dementsprechend leichter zu handhaben und zu reinigen^[4]. Ein weiterer Vorteil der Addukte ist, daß störende Vorreaktionen seltener auftreten^[6]. Die Donor-Acceptor-Bindungen sind jedoch in den Addukten im allgemeinen beträchtlich schwächer als die anderen Bindungen (wie Ga-C oder As-H)^[16]. Als Konsequenz kann daher Dissoziation des Adduktes auftreten, und bezeichnenderweise ist ein Überschuß an PH_3 oder AsH_3 zur Herstellung befriedigenden III/V-Filmen nötig.

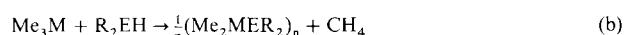
Es schien uns, als könnten einige der geschilderten Probleme durch die Verwendung von III/V-Komplexen mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{L}_n\text{MEL}'_n)_x$, d. h. der gewünschten 1:1-Stöchiometrie von M und E, bewältigt werden. Unsere Strategie war, die M-E-Bindungen so stark wie oder stärker als die anderen Bindungen im Komplex zu machen, indem wir sie als Zweizentren-Zweielektronen- σ -

[*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones
Department of Chemistry
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

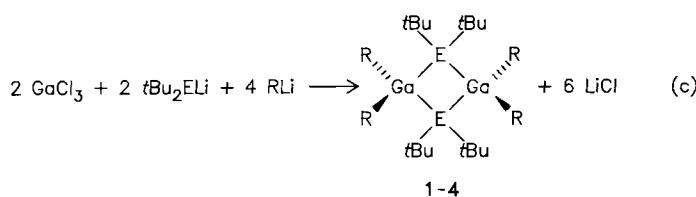
Bindungen und nicht wie in den Addukten als Donor-Acceptor-Bindungen konzipierten. Des weiteren suchten wir nach Liganden L und L', die leicht als Kohlenwasserstoffe eliminiert werden können. Die vorliegende Übersicht beschreibt die Fortschritte, die wir bei der Suche nach derartigen III/V-Komplexen bisher gemacht haben.

2. Synthese der Komplexe

Obwohl sich dieser Beitrag mit den schwereren Elementen der III. Hauptgruppe, Ga und In, befaßt, sei darauf hingewiesen, daß das Trimer $[Me_2AlPMe_2]_3$ bereits vor fast 50 Jahren durch thermische Reaktion von Me_6Al_2 mit Me_2PH unter Alkaneliminierung hergestellt wurde^[17, 18]. In den sechziger Jahren haben Coates et al.^[19, 20] ebenfalls durch Alkaneliminierung die analogen Gallium- und Indium-Derivate erhalten [Gl. (b); M = Ga, In; E = P, As; R = Me, Ph].

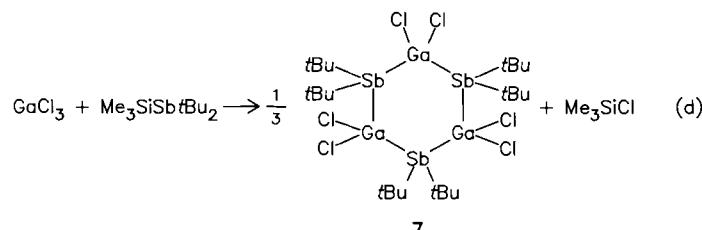


Die Arylverbindungen (R = Ph) wurden als Dimere beschrieben (n = 2), während die entsprechenden Alkylverbindungen in kondensierter Phase polymere Gläser und in Lösung trimer sind. Die analoge Reaktion von Me_3M mit primären Phosphanen und Arsanen ergab nichtflüchtige Polymere. Unser ursprünglicher Weg zu 1:1-Komplexen war, $GaCl_3$ mit einem Äquivalent tBu_2ELi (E = P, As) und zwei Äquivalenten RLi (R = Me, nBu) in Toluol oder THF bei $-78^\circ C$ umzusetzen [Gl. (c); Salzeliminierung]^[21]. An-

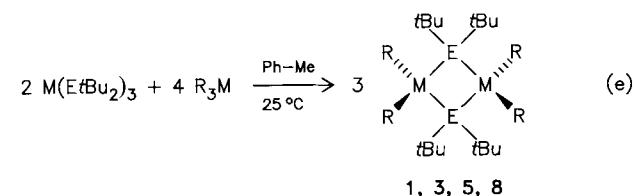


schließend wurden nach dieser Methode auch die entsprechenden Indiumverbindungen **5** und **6** erhalten^[22, 23].

Sehr viele 1:1-Komplexe wurden bisher durch Salz- oder Alkaneliminierung hergestellt (Tabelle 1). Wie zuerst von Wells et al. festgestellt wurde^[29], wird die Alkaneliminierung träge und daher unpraktisch, wenn der sterische Anspruch der Substituenten größer wird. In solchen Fällen kann die Silylhalogenid-Eliminierung sehr hilfreich sein (Tabelle 1). Bei unserer eigenen Arbeit haben wir gefunden, daß die Silylhalogenid-Eliminierung der Salzeliminierung bei der Synthese von antimonhaltigen Komplexen^[35] vorzuziehen ist [Gl. (d)].



Eine alternative und neuartige Methode zur Synthese alkylierter Derivate ist die Komproportionierung von $M(EtBu_2)_3$ und R_3M unter Alkylgruppenwanderung [Gl. (e)]^[22]. Interessanterweise führt die Reaktion von



$M(EtBu_2)_3$ mit weniger als zwei Äquivalenten R_3M nur zu Mischungen aus $[R_2M(\mu-EtBu_2)]_2$ und nicht umgesetztem $M(EtBu_2)_3$.



Alan H. Cowley wurde 1934 in Manchester, England, geboren. Er studierte an der University of Manchester Chemie (Promotion 1958 bei Professor F. Fairbrother) und war anschließend zwei Jahre an der University of Florida. Nach einer kurzen Zeit bei Imperial Chemical Industries durchlief er von 1962 bis 1988 eine Professorenkarriere an der University of Texas in Austin. Von seinem Aufenthalt als Sir-Edward-Frankland-Professor für Anorganische Chemie am Imperial College, London, kehrte er am 1. September 1989 wieder an die University in Austin zurück (Robert A. Welch Chair of Chemistry). Er wurde mit mehreren Preisen ausgezeichnet, darunter der Royal Society of Chemistry Award for Main-Group Element Chemistry (1980), der Centenary Medal and Lectureship der Royal Society of Chemistry (1986) und der American Chemical Society Southwest Regional Award (1986). 1988 wurde er zum Fellow der Royal Society gewählt. Er gehört den Editorial Boards folgender Zeitschriften/Buchserien an: Journal of the American Chemical Society, Organometallics, Journal of Organometallic Chemistry, Polyhedron, Progress in Inorganic Chemistry und Inorganic Syntheses.



Richard A. Jones, geb. 1954 in Abingdon, England, blieb nach seinem Chemiestudium am Imperial College of Science and Technology, London (Promotion 1978) bis 1980 als Postdoc bei seinem Doktorvater Sir Geoffrey Wilkinson. Seitdem ist er als Professor an der University of Texas at Austin (Full Professor seit 1988). Er erhielt 1983 die Meldola-Medaille der Royal Society of Chemistry und der Society of Maccabaeans und ist Autor und Coautor von über 110 Publikationen über Haupt- und Nebengruppen-Organometall- und Koordinations-Chemie.

Tabelle 1. III/V-Verbindungen mit 1:1-Stöchiometrie.

Verbindung	Darstellungsart [a]	Literatur
[Me ₂ GaPMe ₂] ₂	A	[20]
[Me ₂ GaPEt ₂] ₂	A	[20]
[Et ₂ GaPET ₃] ₂	A	[24]
[Me ₂ GaPPh ₂] ₂	A	[19]
[Me ₂ GaPrBu ₂] ₂ 1	A, B, D	[21, 22]
[tBu ₂ GaPH ₂] ₂ 24	A	[25]
[nBu ₂ GaPBu ₂] ₂ 2	B	[21]
[tBu ₂ GaP(H)C ₅ H ₉] ₂ 18	B	[26]
[tBu ₂ GaP(H)tBu] ₂ 19	A	[25]
[{Me ₃ SiCH ₂ } ₂ GaPPh ₂] ₂ 29	A, B	[27]
[Me ₂ GaAsMe ₂] _n	A	[20]
[Me ₂ GaAsPh ₂] ₂	A	[19]
[Me ₂ GaAsPr ₂] ₂ 25	A	[28]
[tBu ₂ GaAsH] ₂ 34	A	[25]
[Cl ₂ GaAs(CH ₂ SiMe ₃) ₂] _n	C	[29]
[Me ₂ GaAs(Mesityl) ₂] _n	B	[30]
[Cl ₂ GaAs(Mesityl) ₂] _n	B, C	[29, 30]
[Me(Cl)GaAs(CH ₂ SiMe ₃) ₂] ₂ 17	C	[31]
[Ph(Cl)GaAs(CH ₂ SiMe ₃) ₂] ₂ 3	C	[31]
[Br ₂ GaAs(CH ₂ SiMe ₃) ₂] ₂ 26	C	[31]
[Ph ₂ GaAs(CH ₂ SiMe ₃) ₂] ₂ 20	A	[32]
[Me ₂ GaAs(Bu ₂) ₂] 3	A, B, D	[21, 22]
[Et ₂ GaAs(Bu ₂) ₂] 8	D	[33]
[nBu ₂ GaAs(Bu ₂) ₂] 4	B	[21]
(Me ₂ C ₅) ₂ GaAs(SiMe ₃) ₂ 16	B	[34]
[Cl ₂ GaSb(Bu ₂) ₂] 7	C	[35]
[Me ₂ GaSb(Bu ₂) ₂] 27	B, C	[36]
[Me ₂ InPM ₂] ₃	A	[20]
[Me ₂ InPET ₂] ₃	A	[20]
[Me ₂ InPPh ₂] ₂	A	[19]
[Et ₂ InPET ₂] ₃	A	[24]
[Me ₂ InP(Bu ₂) ₂] 5	A, B, D	[21–23]
[nBu ₂ InP(Bu ₂) ₂] 6	B	[21]
[{Me ₃ SiCH ₂ } ₂ InPPh ₂] ₂ 23	A, B	[27]
[{Me ₃ CCH ₂ } ₂ InPPh ₂] ₂ 30	A, B	[27]
[Me ₂ InAsMe ₂] ₃ 28	A	[20]
[Me ₂ InAsPh ₂] ₂	A	[19]

[a] A = Alkan- oder Areneliminierung; B = Salzeliminierung; C = Silylhalogenid-Eliminierung; D = Umsetzung M(Et₂Bu₂)₃ + R₃M.

Bisher wurden erst vier Verbindungen der Stöchiometrie 1:2 entweder durch Salz- oder Silylhalogenid-Eliminierung hergestellt (Tabelle 2). Die Verbindung **9** ist beachtenswert, da sie das erste Antimon-Derivat von In^{III} ist^[37]. Das Anion des Salzes [V₂(μ-Cl)₃(thf)₆][Ga(PtBu₂)₂Cl₂] weist ebenfalls

Tabelle 2. III/V-Verbindungen mit 1:2, 1:3- und anderen Stöchiometrien.

Verbindung	Darstellungsart [a]	Literatur
<i>1:2 Stöchiometrie</i>		
[ClGa{As(Me ₃ SiMe ₃) ₂ }] ₂	B, C	[29, 30]
[ClGa{As(CH ₂ SiMe ₃) ₂ }] ₂ 33	C	[29]
[BrGa{As(CH ₂ SiMe ₃) ₂ }] ₂ 21	C	[31]
[ClIn(Sb ₂ Bu ₂) ₂] 9	C	[37]
<i>1:3 Stöchiometrie</i>		
Ga(PtBu ₂) ₃ 31	A	[21, 22]
Ga[P(H)(2,4,6-tBu ₃ C ₆ H ₂)] ₃	B	[21]
Ga(AstBu ₂) ₃	B	[21, 22]
Ga[As(Me ₃ SiMe ₃) ₂] 15	C	[29, 30]
[Ga{As(CH ₂ SiMe ₃) ₂ }] ₂ 22	B	[39]
In(PtBu ₂) ₃ 32	B	[21, 22]
In(AstBu ₂) ₃	B	[21, 22]
<i>Andere Stöchiometrien</i>		
[(PhAsH)(R ₂ Ga)(PhAs) ₆ (RGa) ₄] 14	A	[40]
[Li(thf) ₄][Ga(PPh ₂) ₄] 10	B	[41]
[Li(thf) ₄][Ga(AsPh ₂) ₄] 11	B	[41]
[Li(thf) ₄][In(PPh ₂) ₄] 12	B	[41]
[(thf)Br ₂ Ga] ₃ As 13	C	[43]

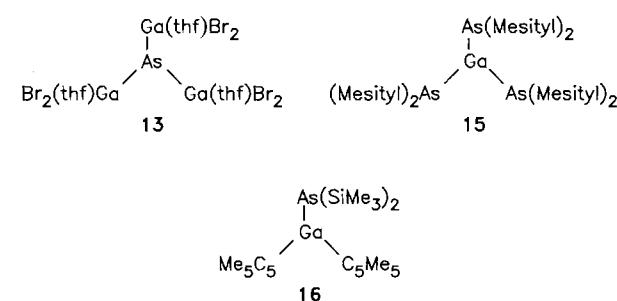
[a] A = Alkaneliminierung; B = Salzeliminierung; C = Silylhalogenid-Eliminierung.

1:2-Stöchiometrie auf. Dieses Salz erhält man durch Reaktion von Ga(PtBu₂)₃ mit VCl₃ in THF^[38].

Komplexe der Stöchiometrie 1:3 wurden entweder durch Salz- oder Silylhalogenid-Eliminierung hergestellt (Tabelle 2). Sterische Effekte spielen offensichtlich eine wichtige Rolle, weil die Reaktion von Ph₂ELi mit MCl₃ in 3:1-Stöchiometrie nur nicht analysierbare, anscheinend oligomere Verbindungen ergibt^[41]. Dagegen werden bei der Behandlung von MCl₃ mit Ph₂ELi in 1:4-Stöchiometrie, M(Et₂Bu₂)₃, die „at“-Komplexe **10–12** erhalten^[41]. Im Gegensatz dazu ist es nicht möglich, die entsprechenden „at“-Komplexe der voluminöseren Et₂Bu₂-Liganden herzustellen. Wie oben betont wurde, können aus den Komplexen mit 1:3-Stöchiometrie, M(Et₂Bu₂)₃, die 1:1-Komplexe durch Behandlung mit R₃M erhalten werden. Mit einer solchen Methode konnten auch alle sechs gemischten Metall-Dimere der Reihe Me₂M(μ-Et₂Bu₂)₂M'Me₂ (M, M' = Al, Ga, In; E = P, As) sowie heterodinukleare Ethylderivate von Et₃Al synthetisiert werden^[42]. Der bisher einzige Komplex mit 3:1-Stöchiometrie, **13**, wurde bei der Reaktion von (Me₃Si)₃As mit GaBr₃ isoliert^[43]. Schließlich sollte der Komplex **14** (R = Me₃SiCH₂) erwähnt werden, der aus PhAsH₂ und (Me₃SiCH₂)₃Ga synthetisiert wurde^[40].

3. Strukturuntersuchungen an den Komplexen

Drei monomere Komplexe wurden bisher röntgenstrukturanalytisch untersucht: **13**, **15** und **16**. Wie auf der Basis einfacher Elektronenzählmethoden zu erwarten war, sind in **15** und **16** die Galliumatome angenähert trigonal planar und die Arsenatome pyramidal koordiniert^[30, 34].



Zu beachten ist jedoch, daß sich das Ga-Atom in **15** 0.149 Å außerhalb der As₃-Ebene befindet und daß die Anordnung der Substituenten an den As-Atomen beträchtlich vom Idealzustand abweicht, wie durch den weiten Bereich der Ga-As-C-Winkel (93.1(1) bis 122.1(1)°) verdeutlicht wird. Die Ga-As-Bindungslänge in **16** (2.433(4) Å) und die mittlere Ga-As-Bindungslänge in **15** (2.492(1) Å) entsprechen etwa der Summe der kovalenten Radien von Ga und As (2.46 Å)^[44]. In **16** liegt das freie Elektronenpaar an As in der Spiegelebene, die durch Ga und die direkt an Ga gebundenen Atome definiert ist, so daß die Möglichkeit einer dativen As-Ga-π-Bindung nicht besteht. In **15** betragen die Diederwinkel zwischen der As₃-Ebene und den freien Elektronenpaaren an den As-Atomen zwischen 52 und 86°, und die Gesamtkonformation entspricht einer gestaffelten Propelleranordnung.

Das arsenzentrierte Monomer **13** liegt auf einer kristallographischen C₃-Achse und weist ein pyramidales Ga₃As-

Gerüst mit einem Ga-As-Ga-Bindungswinkel von $94.4(1)^\circ$ und einer relativ kurzen Ga-As-Bindung von $2.401(4)$ Å auf^[43]. Die Ga-Atome sind wegen der Koordination durch je ein Molekül THF verzerrt tetraedrisch umgeben.

Bei der Betrachtung von Tabelle 1 und 2 erkennt man, daß Verbindungen der empirischen Formel $RR'MER''R'''$ mit Substituenten mittlerer Größe trimer vorliegen. Steigender Raumbedarf der Substituenten führt zur Bildung von Dimeren. Einige Grenzfälle wie **17** zeigen Dimer/Trimer-Gleichgewichte^[31]. Die verfügbaren Strukturdaten der dimeren Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, und die

Tabelle 3. Zusammenfassung der Strukturdaten von Dimeren ($RR'MER''R'''$). Es sind jeweils nur die Mittelwerte der Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] angegeben.

Verbindung	M-E	* MEM	* EME	* RMR'	* R"ER'''	Lit.
1	2.474(5)	93.5(1)	86.5(1)	106.3(5)	111.1(5)	[21]
2	2.476(5)	93.3(2)	86.7(2)	107.0(6)	109.5(7)	[21]
18 [a]	2.451(1)	98.24(3)	81.76(3)	121.0(2)	—	[26]
19	2.459(2)	101.2(1)	78.79(7)	120.1(3)	—	[25]
3	2.549(1)	95.69(2)	84.31(2)	109.3(3)	110.3(2)	[21]
8	2.544(6)	95.48(3)	84.52(2)	111.3(4)	115.5(3)	[33]
4	2.552(3)	95.07(8)	84.92(8)	110.9(7)	109.0(7)	[21]
$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{GaAs}/\text{Bu}_2]$	2.589(1)	97.11(3)	82.89(3)	114.7(4)	108.8(3)	
20	2.524(1)	94.92(2)	85.08(2)	120.8(2)	104.4(2)	[32]
21 [a]	2.517(1)	95.63(2)	84.37(2)	104.3(2)	112.60(3)	[31]
22	2.555(4)	95.29(4)	83.81(4)	118.02(5)	103.8(4)	[3]
$[\text{ClGa}(\text{Sb}/\text{Bu}_2)_2]$ [a]	2.831(1)	94.93(2)	85.07(2)	—	—	[37]
23	2.649(2)	97.48(8)	82.51(7)	126.8(3)	104.6(3)	[27]

[a] anti-Isomer.

Struktur von **3**, einem typischen Beispiel, zeigt Abbildung 1. In allen Fällen sind sowohl die Elemente der III. als auch die der V. Hauptgruppe annähernd tetraedrisch umgeben.

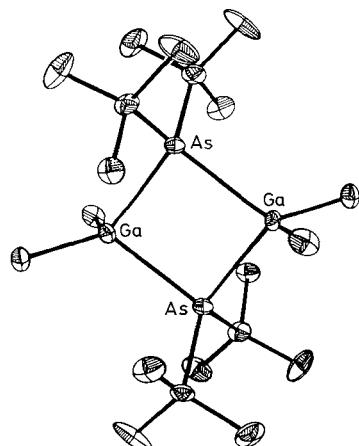
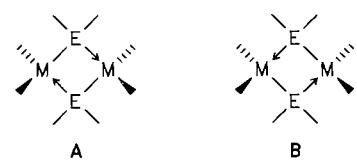


Abb. 1. Struktur von $[\text{Me}_2\text{GaAs}/\text{Bu}_2]$ **3** im Kristall.

Außer in dem schwach gebundenen Dimer **22**^[39] ist der zentrale M_2E_2 -Ring immer planar oder annähernd planar. Tatsächlich ist in vielen Fällen die Planarität des M_2E_2 -Ringes kristallographisch aufgezwungen. Der gefaltete Ga_2As_2 -Ring von **22** ähnelt dem Ga_2S_2 -Ring des voluminösen Thiolatkomplexes $(i\text{PrSGaI}_2)_2$ ^[45]. Jedoch ist der Faltungswinkel entlang des Ga-Ga-Vektors in **22** beträchtlich kleiner als in der Schwefelverbindung (13.6° vs. 36.7°)^[39]. In allen dimeren Strukturen ist der endocyclische Bindungswinkel an E größer als an M, und typischerweise existieren zwei Arten

von M-E-Bindungslängen, d. h. ein vollständiger Bindungslängenausgleich gemäß $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ erfolgt nicht. Die $\text{M} \cdots \text{M}$ - und $\text{E} \cdots \text{E}$ -Abstände sind hinreichend groß, um jegliche



Bindungswechselwirkung durch den Ring auszuschließen. Die endocyclischen M-E-Bindungen sind im Mittel etwas länger als die M-E-Bindungen in entsprechenden monomeren Derivaten. Dies ist dem Wechsel der Ga-Hybridisierung von sp^3 bei den Dimeren zu sp^2 bei den Monomeren und/oder der Möglichkeit einer dativen E-M- π -Bindung in den Monomeren zuzuschreiben. Man beachte in diesem Zusammenhang, daß einige der Verbindungen in Tabelle 3 exocyclische M-E-Bindungen aufweisen, z. B. **21** und **22**, die immer kürzer sind als die entsprechenden endocyclischen Bindungen (Abb. 2).

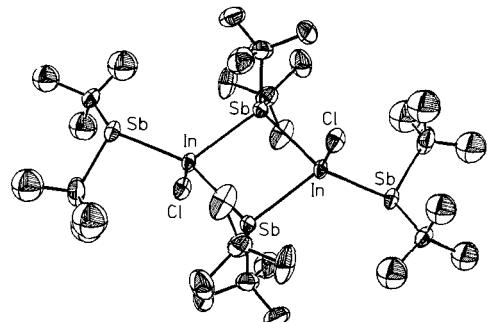


Abb. 2. Struktur von $[\text{ClIn}(\text{Sb}/\text{Bu}_2)_2]$ **9** im Kristall.

Sterische Effekte wirken sich in erheblichen Änderungen der exocyclischen RMR' - und R"ER''' -Winkel aus. Die M_2E_2 -Ringwinkel dagegen sind bemerkenswert konstant. In den Fällen, in denen zwischen Halogen- und R"R'''X -Brücke gewählt werden kann, wird die letztere immer bevorzugt. Das Studium von Modellen zeigt, daß diese Bevorzugung zusammen mit der *trans*-Anordnung der exocyclischen R"R'''E -Gruppen aus der Minimierung der sterischen Abstoßung resultiert.

Aus Tabelle 4 wird deutlich, daß mehrere Konformationen sechsgliedriger M_3E_3 -Ringe mit ähnlichen Energien existieren. **28** ist dabei besonders interessant, weil zwei Konformere in der asymmetrischen Einheit nebeneinander vorliegen (Abb. 3)^[35]. Eines ist annähernd planar, die Abweichungen von der besten In_3As_3 -Ebene reichen von $0.097(4)$ bis $-0.139(3)$ Å. Im anderen Konformer ist der sechsgliedrige Ring gefaltet. Die drei In-Atome und eines der As-Atome sind praktisch coplanar, und die beiden verbleibenden As-Atome befinden sich $1.037(4)$ und $1.252(3)$ Å über bzw. unter dieser Ebene. Interessanterweise gleicht die Struktur dieses gefalteten In_3As_3 -Gerüsts der Struktur von einigen Phosphido-Übergangsmetall-Verbindungen wie $[\text{Co}\{\mu-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}(\text{CO})_2]$ ^[46].

Wie aufgrund der konformativen Flexibilität zu erwarten war, ist die Bandbreite der endocyclischen MEM- und EME-

Tabelle 4. Zusammenfassung der Strukturdaten (jeweils Mittelwerte in Å bzw. °) von Trimeren ($R_2MER'_2$)₃.

Verbindung	Konformation	M-E	* MEM	* EME	* RMR	* R'ER'	Lit.
24	planar	2.439(3)	138.5(4)	101.5(3)	122.0(7)	99.0(1) [a]	[25]
25	Boot	2.517(2)	123.30(6)	105.71(6)	115.0(6)	100.6(5)	[28]
26	Twist-Boot [b]	2.450(2)	106.67(7)	117.40(8)	112.29(9)	108.4(5)	[31]
27	Twist-Boot	2.720(2)	121.74(5)	106.37(5)	115.8(7)	104.3(5)	[36]
7	unregelmäßiges Boot	2.661(2)	112.11(9)	118.6(1)	108.0(4)	110.0(1)	[35]
28	planar [c]	2.679(2)	134.26(8)	105.18(7)	123.0(1)	99.0(1)	[35]
	gefaltet [c]	2.669(2)	124.69(9)	96.86(8)	124.0(1)	100.0(1)	[35]
[Me ₂ InSb(Bu ₂) ₃]	Twist-Boot	2.855(2)	121.64(6)	106.95(5)	117.0(1)	107.1(8)	[36]

[a] Berechnet aus IR-Daten. [b] Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. [c] Planares und gefaltetes **28** liegen nebeneinander in der asymmetrischen Einheit vor.

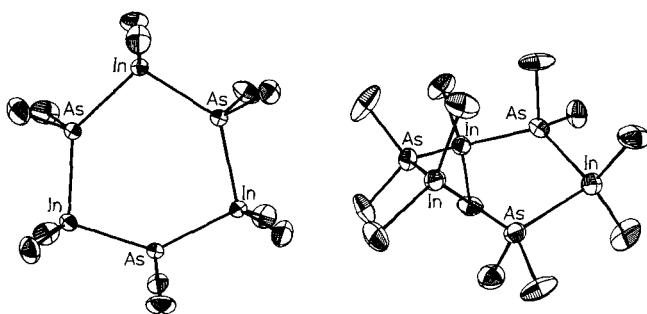


Abb. 3. Struktur von $[Me_2InAsMe_2]_3$, **28** im Kristall. Das planare Konformer ist links, das gefaltete rechts abgebildet.

Winkel sehr groß (Tabelle 4). Die mittlere M-E-Bindungs-länge der Trimere ist kleiner als die der entsprechenden Dimere. Auch elektronische Effekte scheinen bei den Trimeren von Bedeutung zu sein. So ist die mittlere Ga-Sb-Bindungslänge in **27** ca. 0.06 Å größer als in **7**, obwohl die Liganden Cl und Me annähernd gleich groß sind. Dies könnte auf die größere Elektronegativität von Cl und einen dadurch verursachten kleineren Ga-Atomradius in **7** zurück-zuführen sein. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die In-As- und In-Sb-Abstände in Tabelle 4 die ersten sind, die nicht an InAs bzw. InSb bestimmt worden sind^[47].

Zwei weitere Strukturtypen wurden untersucht. Die Strukturen der Salze **10–12**^[41] sind von Interesse, weil GaP, GaAs, InP und InAs Tetrakoordination vom Zinkblende-Typ aufweisen^[47]. Die M- und E-Atome der „at“-Ionen sind angenähert tetraedrisch umgeben (Abb. 4), jedoch variieren

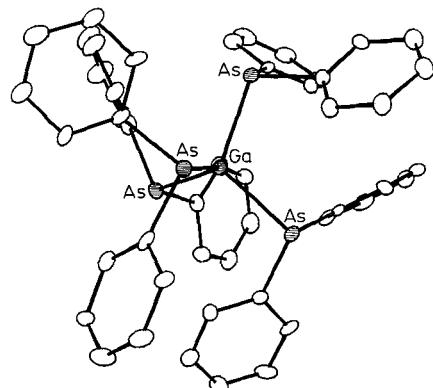


Abb. 4. Struktur des Anions von **11** im Kristall.

z. B. die EME-Winkel von 97.3(1) bis 116.0(1)°. Obwohl die Gesamtsymmetrie dieser Anionen C_1 ist, sind in jedem Fall drei der vier EPh_2 -Gruppen durch eine angenäherte C_3 -

Achse verknüpft. Die relativ geringe Symmetrie der Strukturen der $[M(EPh_2)_4]^\ominus$ -Ionen steht im Gegensatz zur D_{2d} -Gerüstsymmetrie von Tetraamido- und Tetraphosphido-Übergangsmetall-Verbindungen^[48]. Die mittleren M-E-Bindungslängen der Anionen von **10–12** sind kleiner als die der neutralen Dimere (Tabelle 3), aber geringfügig größer als die in GaP (2.360 Å)^[47], GaAs (2.448 Å)^[47] bzw. InP (2.541 Å)^[47]. Die Struktur des „at“-Komplexes $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6][Ga(PtBu_2)_2Cl_2]$ wurde ebenfalls bestimmt^[38].

Der Cluster **14** ($R = Me_3SiCH_2$) weist zwei nichtplanare Ga_2As_3 -Ringe auf^[40], die durch zwei Ga-As-Bindungen und eine Ga-As-Brücke verbunden sind. Die mittlere Ga-As-Bindungslänge liegt mit 2.503 Å zwischen den Werten für monomere und dimere Derivate.

4. Spektroskopische Charakteristika der Komplexe

Die NMR-Spektroskopie erwies sich als besonders nützlich bei der Aufklärung der Strukturen der III/V-Komplexe in Lösung. Obwohl z. B. die Röntgenstrukturanalyse für $[tBu_2GaP(H)C_5H_9]_2$ **18** eine *trans*-Konfiguration ergibt, enthält das ³¹P-NMR-Spektrum bei 25°C zwei Resonanzsignale^[26]. Ohne daß eine spezifische Zuordnung getroffen wurde, wurden diese Signale der Gegenwart von *cis*- und *trans*-Isomer zugeschrieben (Tabelle 5). Bei **21** war es

Tabelle 5. ³¹P-NMR-Daten.

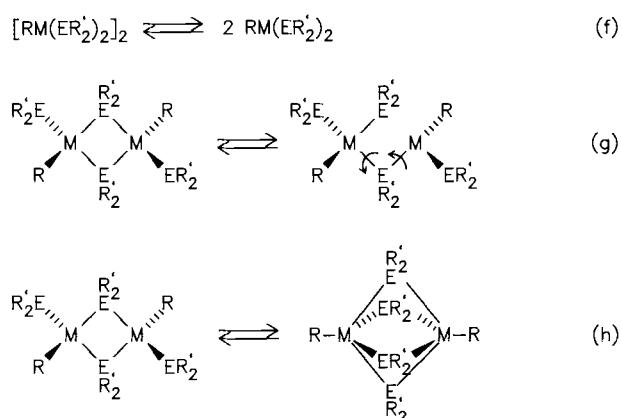
Verbindung	δ	Literatur
$[Me_2GaP(tBu_2)_2]_2$ 1	+ 28.41	[21, 22]
$[nBu_2GaP(tBu_2)_2]_2$ 2	+ 32.9	[21]
$[Me_2InP(tBu_2)_2]_2$ 5	+ 39.24	[21, 22]
$[tBu_2GaP(H)C_5H_9]_2$ 18	- 90.3, - 94.5 [a]	[26]
$(Me_3SiCH_2)_2GaPPh_2$	- 27.2	[27]
$[(Me_3SiCH_2)_2InPPh_2]_2$ 29	- 40.25	[27]
$(Me_3SiCH_2)_2InPPh_2$	- 29.15	[27]
$[(Me_3SiCH_2)_2InPPh_2]_2$ 23	- 50.30	[27]
$(Me_3CCH_2)_2InPPh_2$	- 29.95	[27]
$[(Me_3CCH_2)_2InPPh_2]_2$ 30	- 49.40	[27]
$[tBu_2GaPH_2]_2$ 24		[25]
$Ga(PtBu_2)_3$ 31	+ 54.80	[21, 22]
$In(PtBu_2)_3$ 32	+ 70.80	[21, 22]
10	- 33.4	[41]
12	- 30.2	[41]

[a] *cis*- und *trans*-Isomer; siehe Text.

möglich, die Signale zuzuordnen und aus den ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten unter der Annahme, daß keine Differenz im NOE-Effekt zwischen *cis*- und *trans*-

Me_3Si -Signalen besteht, eine *trans-cis*-Energiebarriere von 1.3 kcal mol⁻¹ abzuschätzen^[31].

In Verbindungen mit verbrückenden und terminalen Arsenid- oder Antimonid-Gruppen wie **9**^[37], **21**^[31], **22**^[39] und **33**^[29] werden diese Gruppen bei oder etwas über Raumtemperatur ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopisch häufig äquivalent. Simulation der dynamischen NMR-Spektren von **33** z. B. liefert einen ΔG^\ddagger -Wert von 17.0 kcal mol⁻¹ für den Austauschprozeß^[29]. Wells et al.^[31] haben drei Prozesse beschrieben, mit denen diese spektroskopischen Beobachtungen gedeutet werden können: Dissoziation in Monomere und deren Rekombination [Gl. (f)]; Öffnung einer Brückenbindung, Rotation und Bildung einer neuen Bindung [Gl. (g)]; assoziative Prozesse z. B. über pentakoordinierte M [Gl. (h)].



A priori könnte man denken, daß der dissoziative Mechanismus [Gl. (f)] ein zu energiereicherer Prozeß ist. Jedoch sind für $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{MPPPh}_2]_n$ (M = Ga, In) und $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_n$ konzentrationsabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Signale nachweisbar, die dem gleichzeitigen Vorliegen von Monomer und Dimer zugeschrieben werden (Tabelle 5)^[27].

Die ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen der Anionen $[\text{M}(\text{PPh}_2)_4]^\ominus$ von **10** und **12** (Tabelle 5) liegen in dem Bereich, den man terminalen Phosphido-Liganden, die als Einelektronendonator wirken, zuschreibt, und sind ähnlich der von Ph_2PLi ($\delta = -38.5$).

Die Verbindungen **31** und **32** sind für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet^[21, 22]. Ihre ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 5) liegen jedoch in einem Bereich, der auf Einelektronendonator-Phosphido-Liganden schließen läßt. Diese Deutung ist in Einklang mit der Struktur von **15** im Kristall^[30] (siehe Abschnitt 3). Interessanterweise verschieben sich die ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen von **31** und **32** beim Abkühlen von 25 auf -95 °C nach +39.90 bzw. +63.68^[22]. Diese Temperaturabhängigkeit könnte auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ oder auf schnellen Wechsel zwischen Systemen mit Einelektronen- und Dreielektronendonator-Phosphido-Liganden zurückzuführen sein.

Angesichts der vielen konformativen Möglichkeiten der sechsgliedrigen Ringe sollten die trimeren Verbindungen $(\text{R}_2\text{MER}'_2)_3$ fluktuierendes Verhalten zeigen. Zur Zeit sind erst wenige NMR-Daten verfügbar, z. B. von **28**, bei dem laut ¹H-NMR-Spektrum die Äquivalenz der In-Methylgruppen bis -80 °C bestehen bleibt^[35]. Diese Beobachtung

impliziert entweder einen schnellen Wechsel zwischen planarer und nicht-planarer Form oder die Bevorzugung der planaren Form in Lösung. (Zur Erinnerung: Im Festkörper liegen beide Formen nebeneinander vor; vgl. Tabelle 4.)

Die ⁷¹Ga-NMR-Spektroskopie ist potentiell nützlich für die Charakterisierung der Ga-Cluster, aber es sind zur Zeit noch kaum Daten vorhanden. Die ⁷¹Ga-NMR-chemischen Verschiebungen von $[\text{Ga}(\text{EPPh}_2)_4]^\ominus$ in **10** und **11** wurden gemessen^[41]. Die Signale sind ziemlich breit ($\omega_{1/2} \approx 3500$ Hz), vermutlich als Konsequenz der C_1 -Symmetrie der Ionen.

5. Abscheidung dünner Filme und deren Charakterisierung

Die anfänglichen Bemühungen konzentrierten sich auf III/V-Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Me}_2\text{MEtBu}_2]_2$ (M = Ga, In; E = P, As). Dünne Filme von GaAs und InP wurden aus ihnen in einem OMCVD-Kaltwandreaktor hergestellt (Abb. 5), in dem man in einem Druckbereich von 760

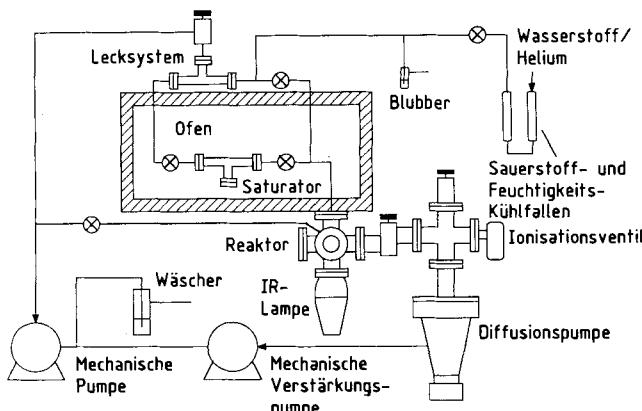


Abb. 5. Schema eines OMCVD-Kaltwandreaktors.

bis 10^{-6} Torr und bei Temperaturen bis zu 780 °C arbeiten kann. Mehrere Substrate wurden für die Abscheidungsuntersuchungen mit dem GaAs-Vorläufer **3** eingesetzt^[49]: Quarzglas, um die Temperaturen und Drücke zu bestimmen, bei denen er sich unter Bildung glatter, spiegelnder Filme zersetzt; die Si-(100)-Ebene 3° in Richtung der (011)-Ebene gedreht, um die „Aufspritzgeschwindigkeit“ von GaAs durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Studien zu bestimmen; die (100)-Ebenen von halbisolierendem GaAs und von Si-dotiertem GaAs, um zu erforschen, ob epitaktisches Filmwachstum erreicht werden kann.

Als optimale Bedingungen ergaben sich eine Saturatortemperatur von 130 °C, Substrattemperaturen zwischen 450 und 700 °C und ein Gesamtdruck von 10^{-4} Torr. Unter diesen Bedingungen betrugen die Wachstumsgeschwindigkeiten für GaAs 0.7 bis 1.0 $\mu\text{m h}^{-1}$. Die Tatsache, daß sowohl H_2 als auch He als Trägergas verwendet werden können, deutet darauf hin, daß H_2 am Thermolyseprozeß nicht beteiligt ist. Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem analogen InP-Vorläufer **5** erhalten.

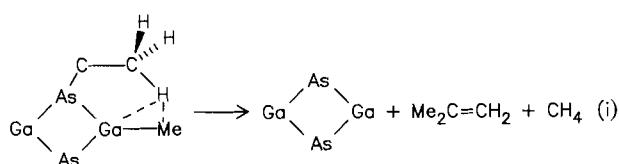
Die Filme wurden mit einer Vielzahl von Techniken untersucht: Röntgenbeugung zur Bestimmung der Kristallinität, XPS zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

und starker Verunreinigungen durch Kohlenstoff, Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) zur Feststellung von Verunreinigungen, Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Studium der morphologischen Eigenschaften und Tieftemperatur-Photolumineszenz (PL) zur Ermittlung der Bandkante. Die XP-Spektren der GaAs-Filme enthalten Signale für die Orbitale Ga(3d), Ga(3p), Ga(3s), As(3p) und As(3s), die sich mit denen eines Einkristallsubstrates decken (Abb. 6). Die XP-Spektren waren frei von Kohlenstoffsignalen.

Al, Si, In, Ti, Cr, Fe) wurden nachgewiesen. Die SIMS-Resultate sind eindeutig und belegen, daß, wie erwartet, die Liganden vollständig abgespalten wurden und kein Kohlenstoff in die Filme eingeschlossen wurde. Durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, daß die meisten Filme polykristallin sind; von besonderer Bedeutung sind jedoch die Tieftemperatur-PL-Messungen (2 K) an den GaAs-Filmen, die auf halb-isolierendem GaAs und auf Si-dotiertem GaAs bei 570 °C gezogen wurden. Diese Materialien zeigen PL-Signale, die darauf schließen lassen, daß kristalline Bereiche vorliegen. Obwohl die Messungen auf durch Abbau n-dotiertes Material hinweisen, zeigen sie doch ebenfalls, daß sehr gute Ga:As-Verhältnisse und sehr geringe Anteile an Verunreinigungen (ca. 1 ppm) erreicht wurden. Bisher wurde nicht versucht, die III/V-Komplexe besser zu reinigen, um dann Filme von ultrahoher elektrischer Qualität herzustellen. Wir glauben jedoch, daß dies letztlich auch möglich sein wird.

6. Mechanistische Überlegungen

Beim Entwerfen der Komplexe wurde nicht nur darauf geachtet, daß starke Bindungen im Komplex vorliegen, sondern auch darauf, daß die Komplex-Substituenten leicht als Kohlenwasserstoffe abgespalten werden können. Substituenten mit β -Wasserstoffatomen wie *t*Bu, *n*Bu, *i*Pr und Et schienen am besten für leichte thermische Alkeneliminierungen geeignet zu sein. Erste Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $[\text{Me}_2\text{GaAs}(\text{iBu})_2]_2$ 3 zeigen, daß bei 570 °C während des Filmwachstums hauptsächlich Methan und Isobuten entstehen^[49]. Ein denkbarer Mechanismus für die Abscheidung der III/V-Filme beinhaltet eine Wechselwirkung zwischen Ga und der C-H-Bindung des *t*Bu-Substituenten, die Spaltung der As-C-Bindung unter Bildung von Isobuten und die Eliminierung von Methan. [In Gleichung (i) ist dies für einen *t*Bu- und einen Me-Substituenten skizziert.]



Dieser Vorschlag ist mit der Röntgenstrukturanalyse von 3 in Einklang^[21]. Die H-Atome wurden zwar nicht lokalisiert, aber ihre Plazierung in idealer Position ergibt einen „nahen“ nichtbindenden $\text{Ga} \cdots \text{H}$ -Abstand von 2.62 Å.

Bei der Thermolyse von $[\text{nBu}_2\text{GaAs}(\text{tBu})_2]_2$ 4 bei 250 °C werden gleichmäßig 1-Buten und Isobutan und daneben geringere Anteile an *n*-Butan und Isobuten freigesetzt. In diesem Fall könnte der Hauptmechanismus eine β -Wasserstoff-Übertragung von einer *n*Bu-Gruppe auf Ga, bei der 1-Buten entsteht, und eine Eliminierung von Isobutan durch Wasserstoff-Übertragung auf eine *t*BuAs-Einheit umfassen [Gl. (j)]. Ein konkurrierender Reaktionspfad, analog zu dem für 3 vorgeschlagenen, könnte die Ursache für die Entstehung von Isobuten und *n*-Butan sein.

Schließlich wurde eine Tieftemperatur-Darstellung von GaAs in Lösung ausgearbeitet. Behandlung von 16 mit

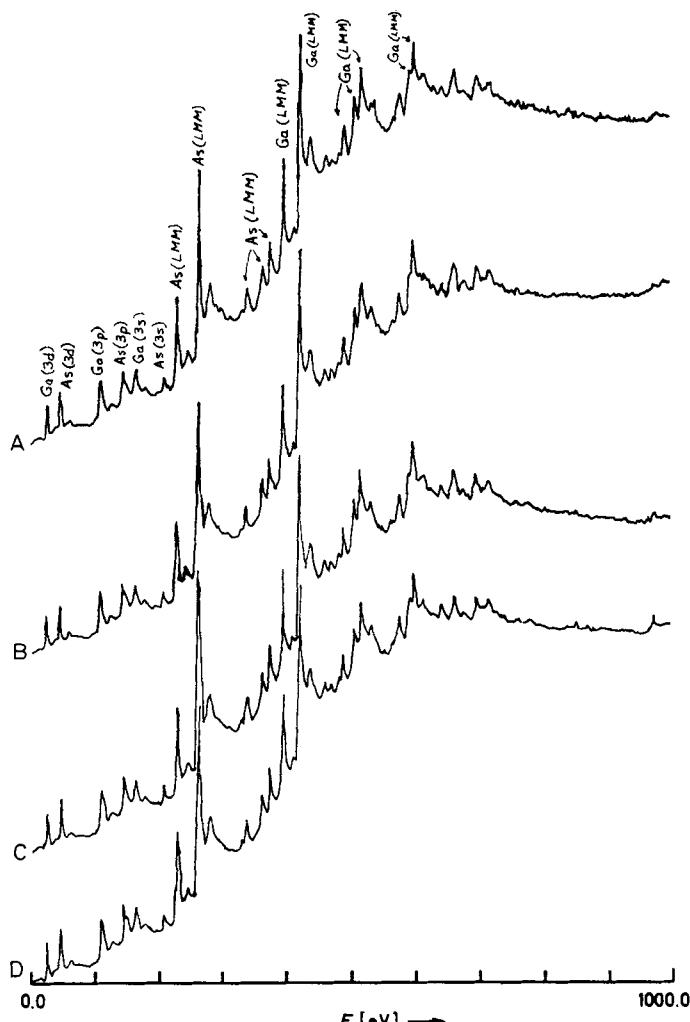
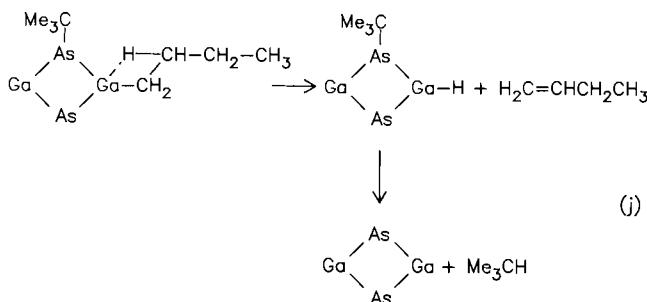


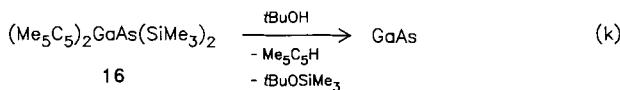
Abb. 6. Röntgenphotoelektronenspektren von GaAs-Filmen. A: Für Anwendungen in der Elektronik geeignetes Material [(100)-Ebene]; B: bei 700 °C mit He als Trägergas gezogener Film; C: bei 700 °C mit H₂ als Trägergas gezogener Film; D: bei 570 °C mit H₂ als Trägergas gezogener Film. E = Bindungsenergie der Elektronen.

len, und zudem war das Atomverhältnis Ga:As innerhalb der experimentellen Fehlergrenze 1:1. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den etwas hohen Kohlenstoffanteilen, von denen bei einer OMCVD-Studie mit $[\text{Et}_2\text{GaPEt}_2]_3$ berichtet wurde^[24].

Das Ausmaß der Kohlenstoffverunreinigungen wurde durch SIMS untersucht, weil im XP-Spektrum geringere Konzentrationen als 1000 ppm nicht feststellbar sind. Wir hatten keine Kalibrierungsstandards, als wir die SIMS-Profilen aufnahmen, aber immerhin zeigte die Untersuchung der 570 °C-GaAs-Filme, daß sie nicht mehr Kohlenstoff enthalten als die GaAs-Substrate, die in der Elektronik verwendet werden; Spuren von metallischen Verunreinigungen (Na, K,



*t*BuOH in Pentan bei Raumtemperatur führt zur Eliminierung von Pentamethylcyclopentadien und *t*BuOSiMe₃ und zur Bildung eines rötlichen Pulvers [Gl. (k)]^[34]. Das Pulver



wurde durch Elementaranalyse, REM und Röntgenpulveraufnahme als GaAs mit einigen organischen Verunreinigungen identifiziert. Glüht man das Material 48 h bei 500 °C, erhält man kristallines GaAs. Wells et al.^[50] haben GaAs und InAs in 88–96 bzw. 98% proz. Reinheit durch Umsetzen von (Me₃Si)₃As mit MCl₃ (M = Ga, In) in Lösung und Erhitzen des Feststoffs auf höhere Temperaturen hergestellt. Wir haben gefunden, daß die kristalline Verbindung [*t*Bu₂GaAsH₂]₃ **34** bei Raumtemperatur im festen Zustand thermisch stabil ist, sich in Lösung jedoch bei 25 °C glatt in feinverteiltes, amorphes GaAs zersetzt^[25].

Addendum vom 7. August 1989

Eine Reihe wichtiger Entwicklungen seit dem Einreichen des Manuskripts seien hier zusammengefaßt.

Bradley et al. untersuchten die Abscheidung von InP aus [Me₂InP(Bu₂)₂] **5** durch metallorganische Molekularstrahl-Epitaxie^[51]. Dabei fanden sie, daß bei allen getesteten Substrattemperaturen Indium-reiche Schichten wuchsen, daß sich eine 1:1-Schicht nur bei 480 °C bildete und das auch nur, wenn zugleich dissoziertes Phosphan durchgeleitet wurde. Des weiteren beschrieben Bradley et al. die Synthese von **5** und [Me₂InPPh₂]₂ aus Me₃In und *t*Bu₂PH bzw. Ph₂PH sowie die Röntgenstrukturanalyse von **5**^[52].

Wallbridge et al. stellten [Et₂InPtBu₂] und In(PtBu₂)₃ **32** durch Alkan- bzw. Salzeliminierung her und untersuchten beide Verbindungen röntgenographisch^[53].

Schließlich berichteten Barron et al. über die Synthese von polykristallinem InP aus InCl₃ und (Me₃Si)₃P sowie über die röntgenphotoelektronenspektroskopische, elementaranalytische und röntgenographische Charakterisierung der Zwischenstufen dieser Umsetzung^[54].

Die Arbeiten in unseren Laboratorien wurden von folgenden Mitarbeitern durchgeführt: B. Benac, R. Geerts, D. Giolando, P. Harris, D. Heaton, K. Kidd, M. Mardones, C. Nunn, J. Power, S. Schwab, D. Westmoreland. Wir sind dankbar für die Zusammenarbeit mit den Kollegen im Department of Chemical Engineering der University of Texas at Austin: Professor John Ekerdt und James Miller, die die OMCVD-Untersuchungen ausgeführt haben. Wir danken den Professoren Ben Streetman und Al Tasch vom Department of Electrical and Computer Engineering der University of Texas at Austin für viele hilfreiche Diskussionen. Die Arbeit wurde von der Robert

A. Welch Foundation, der National Science Foundation und dem Texas Advanced Technology Research Program gefördert.

Eingegangen am 8. März 1989 [A 733]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Ralf Kettenbach, Bonn

- [1] Nach der neueren IUPAC-Konvention werden die Hauptgruppen III und V als Gruppe 13 bzw. 15 bezeichnet. Die alte Nomenklatur ist jedoch in der Halbleiterforschung noch häufig im Gebrauch.
- [2] Einige wesentliche Übersichten: *Chem. Eng. News* 64 (1986), Nr. 27, S. 34; *National Photovoltaics Program Five Year Plan, 1984–88*, Mai 1983, S. 11; A. L. Fahrenbuch, R. H. Bube: *Fundamentals of Solar Cells*, Academic Press, New York 1983, S. 335–346; R. K. Ahrenkiel, L. L. Kazmerski, R. J. Matson, C. Osterwalt, T. P. Massopust, R. A. Michelsen, W. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 658; J. A. Thornton, D. G. Cornog, R. B. Hall, S. P. Shea, J. D. Meakin, *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 17th* (1984) 781; *Chem. Eng. Prog.* 81 (1985), Nr. 5, S. 30.
- [3] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* 12 (1968) 156; siehe auch T. Nakani, *J. Cryst. Growth* 68 (1984) 282, zit. Lit.
- [4] D. C. Bradley, M. M. Faktor, M. Scott, E. A. D. White, *J. Cryst. Growth* 75 (1986) 101.
- [5] Siehe beispielsweise H. Heinecke, A. Brauers, H. Luth, P. Balk, *J. Cryst. Growth* 77 (1986) 78.
- [6] R. H. Moss, *J. Cryst. Growth* 68 (1984) 78.
- [7] Siehe z. B. Beiträge zur First International Conference on OMCVD in *J. Cryst. Growth* 55 (1981) 1, zit. Lit.
- [8] A. D. Huelsman, R. Reif, C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 206.
- [9] S. Reynolds, D. W. Vook, J. F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 1720.
- [10] L. M. Fraas, P. S. McLeod, L. D. Partain, R. E. Weiss, J. A. Cape, *J. Cryst. Growth* 77 (1986) 386.
- [11] C. H. Chen, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, D. W. Brown, A. J. Robertson, *J. Cryst. Growth* 77 (1986) 11; C. A. Larsen, C. H. Chen, M. Kitamura, G. B. Stringfellow, D. W. Brown, A. J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 1531.
- [12] R. M. Lum, J. K. Klingert, M. G. Lamont, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 285.
- [13] R. Bhat, M. A. Koza, *Electronic Materials Conference* (Amherst, MA, USA 1986), Abstract B1.
- [14] P. Norris, J. Black, S. Zeman, G. Lambert, *J. Cryst. Growth* 68 (1984) 437; Y. Seki, K. Tanno, K. Lida, E. Echiki, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1108.
- [15] Das 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-Addukt von Me₂In ist in dieser Hinsicht besonders nützlich; siehe a) D. C. Bradley, M. M. Faktor, E. A. D. White, D. M. Frigo, K. V. Young, *Chemtronics* 3 (1988) 50; b) A. H. Moore, M. D. Scott, J. I. Davies, D. C. Bradley, M. M. Faktor, H. Chudzynska, *J. Cryst. Growth* 77 (1986) 19.
- [16] A. Zaouk, E. Salvatet, J. Sakaya, F. Maury, G. Constant, *J. Cryst. Growth* 55 (1981) 135.
- [17] N. Davidson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 316.
- [18] Die trimere Struktur wurde inzwischen durch Elektronenbeugung bestätigt. A. Haaland, J. Hougen, H. V. Volden, G. Hanika, H. H. Karsch, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) C24.
- [19] G. E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* 1963, 233.
- [20] O. T. Beachley, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* 1965, 3241.
- [21] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. L. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1543.
- [22] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, *New J. Chem.* 12 (1988) 553.
- [23] Professor D. C. Bradley und seine Mitarbeiter haben unabhängig [Me₂InP(Bu₂)₂] synthetisiert und seine Umwandlung in InP beschrieben. Dampfdruckdaten siehe [15a]; Abscheidungsdaten von InP siehe D. C. Bradley, M. M. Faktor, E. A. D. White, D. M. Frigo, UK-Pat. Appl. 8703227 (1987).
- [24] F. Maury, G. Constant, *Polyhedron* 3 (1984) 581; F. Maury, M. Combes, G. Constant, R. Cartes, J. B. Renucci, *J. Phys. Colloq.* 43 (1982) C1-347.
- [25] A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, C. M. Nunn, unveröffentlicht.
- [26] D. E. Heaton, R. A. Jones, K. B. Kidd, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Polyhedron* 7 (1988) 1901.
- [27] O. T. Beachley, J. P. Kopasz, H. Zhang, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 69.
- [28] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, C. M. Nunn, unveröffentlicht.
- [29] C. G. Pitt, A. P. Purdy, K. T. Higa, R. L. Wells, *Organometallics* 5 (1986) 1266.
- [30] C. G. Pitt, K. T. Higa, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2483.
- [31] A. P. Purdy, R. L. Wells, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *Organometallics* 6 (1987) 2099.
- [32] R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 281.
- [33] A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, unveröffentlicht.

- [34] E. K. Byrne, L. Parkanyi, K. H. Theopold, *Science (Washington)* 241 (1988) 332.
- [35] A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) C1.
- [36] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, unveröffentlicht.
- [37] A. R. Barron, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Polyhedron* 7 (1988) 77.
- [38] M. J. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, unveröffentlicht.
- [39] R. L. Wells, A. P. Purdy, K. T. Higa, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) C7.
- [40] R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 487.
- [41] C. J. Carrano, A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2709.
- [42] B. L. Benac, A. H. Cowley, K. B. Kidd, R. A. Jones, unveröffentlicht.
- [43] R. L. Wells, S. Shafieezad, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1823.
- [44] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 246.
- [45] C. G. Hoffmann, C. Burschka, *Angew. Chem.* 97 (1985) 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 970.
- [46] T. A. Albright, A. M. Arif, A. J. Bard, R. A. Jones, S. K. Kang, J. K. Leland, S. T. Schwab, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1246.
- [47] a) R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures*, 2. Aufl., Wiley, New York 1963; b) in [47a] Vol. 1, S. 108–111; c) in [47a] Vol. 4, S. 531.
- [48] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1329; R. T. Baker, P. J. Krusic, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6763.
- [49] A. H. Cowley, B. L. Benac, J. G. Ekerdt, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. Y. Lee, J. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6248.
- [50] R. L. Wells, C. G. Pitt, A. T. McPhail, A. P. Purdy, S. Shafieezad, R. B. Hallock, *Chem. Mater.* 1 (1989) 4.
- [51] D. A. Andrews, G. J. Davies, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, E. A. D. White, *Semicond. Sci. Technol.* 3 (1988) 1053.
- [52] K. A. Aitchison, J. D. J. Backer-Dirks, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, M. B. Hursthous, B. Hussain, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* 366 (1989) 11.
- [53] N. W. Alcock, I. A. Degnan, M. G. H. Wallbridge, H. R. Powell, M. McPartlin, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 361 (1989) C33.
- [54] M. D. Healy, P. E. Laibinis, P. D. Stupik, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 359.

WUT ZUR LÜ KE

**Fehlt schon wieder Ihre VCH-Zeitschrift?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos
auf dem neuesten Stand sein.
Mit jedem Heft dabei –**

Das Abo bringt's



VCH
Verlagsgesellschaft

Tel. (06201) 602216, Postfach 101161, D-6940 Weinheim