

sche  $\text{LM}(\text{CO})_4$ -Komplexe charakteristische Muster  $2A_1 + E$  (aufgespalten) ist für **6** gegenüber der analogen Alkylverbindung **5** erwartungsgemäß um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben<sup>[4]</sup>. Beim Zerfall von **6** und **7** ab ca.  $80^\circ\text{C}$  im abgeschmolzenen NMR-Rohr beobachtet man die Freisetzung des Donorliganden, Ga-Abscheidung,  $\text{H}_2$ -Entwicklung und die Bildung von  $[\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_n\}_3]$ . Ein Angriff auf die Carbonylliganden erfolgt nicht! Entsprechend ist in den Fe-, Co- und Ni-Komplexen **10**, **11** bzw. **12** die sonst typische Koordination  $\text{L}_n\text{M-CO-Al}$  offenbar zugunsten bisher unbekannter Aluminium-d-Metall-Bindungen unterdrückt. Da zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle noch nicht erhalten werden konnten, stützt sich der Strukturvorschlag hier auf die völlige Übereinstimmung der spektroskopischen Daten von **10**–**12** mit denen der formelanalogen Ga-Komplexe **8** und **9**. Die chirale Umgebung des Al-Zentrums und das Vorliegen einer Chelatstruktur manifestiert sich in der magnetischen Inäquivalenz aller Ringprotonen des Metallacyclus, der Methylenprotonen der Neopentylgruppe und der beiden Methylgruppen am N-Atom. Im Falle des FeAl-Komplexes **10** treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei dicht nebeneinanderliegende, scharfe, intensitäts-gleiche Resonanzsignale für die diastereotopen Carbonylgruppen bei  $\delta = 219.5$  und  $\delta = 219.2$  auf. Das Vorliegen einer  $\text{L}(\text{CO})_3\text{Co-Al}$ -Einheit wird für **11** z.B. auch durch das dem strukturell charakterisierten Komplex **9** analoge IR-Muster  $A_1 + E$  belegt; von  $-90$  bis  $+150^\circ\text{C}$  sind die CO-Liganden in **11** äquivalent. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzsignal von **11** ist mit  $\delta = 9.0$  im erwarteten Bereich, ebenso die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Resonanzsignale für die Komplexe **10**–**12** bei  $\delta = 200 (\pm 15)$ . Sogar der Austausch des Bromsubstituenten in  $\text{BrH}_2\text{AlNMe}_3$  gegen starke metallorganische Nucleophile ist ohne Angriff auf das Carbonyl-O-Atom möglich und führt unter Alkalimetallbromid-Eliminierung zu einem in Toluol löslichen Produkt, das wir zur Zeit untersuchen. Gestützt auf die Komplexe **1**–**12** kann nun die noch brachliegende Chemie der hochreaktiven d-Metall-Erdmetall-Bindung entwickelt werden<sup>[11]</sup>.

Experimente, welche die unerwartet vielseitige Eignung der je nach Struktur bei  $-10$  bis  $+100^\circ\text{C}$  und  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  mbar *unzersetzt flüchtigen* Komplexe zur Gasphasenabscheidung intermetallischer Filme wie  $\beta$ -CoGa und  $\varepsilon$ -NiIn belegen, werden in der nachfolgenden Zuschrift beschrieben<sup>[3]</sup>.

### Experimentelles

**I:** Unter Argon (Schenkelfrittentechnik [4]) vereinigt man bei  $-10$  bis  $+25^\circ\text{C}$   $2.35\text{ g}$  ( $10\text{ mmol}$ )  $\text{Na}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}] \cdot 0.5\text{ THF}$  und  $3.67\text{ g}$  ( $10\text{ mmol}$ )  $\text{BrIn}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2$  [8] in THF. Nach 30 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, das Produkt mit *n*-Pentan extrahiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert (gelbe Kristalle,  $3.95\text{ g}$ ,  $85\%$  Ausb.). Analog sind auch **2**–**13** zugänglich. Ausgewählte physikalische Daten: **6**; farblose Nadeln (*n*-Pentan),  $\text{Fp} -15^\circ\text{C}$  (Zers.  $>40^\circ\text{C}$ , Sublimation bei  $-10^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  Torr).  $^1\text{H}$ -NMR ( $399.78\text{ MHz}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.92$  (s, 9H,  $\text{NCH}_3$ ),  $5.36$  (s, br, 2H, GaH);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $100.5\text{ MHz}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 49.5$  (q,  $\text{NCH}_3$ ),  $205.1$  (s, CoCO). IR [ $12$ ]:  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2074\text{ st}$ ,  $2006\text{ st}$ ,  $1978\text{ sst}$ ,  $1964\text{ sst}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). Korrekte C, H, N-Analyse. – **11**: weißes, mikrokristallines Pulver (*n*-Pentan),  $\text{Fp} = 35^\circ\text{C}$  (Sublimation bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  Torr).  $^1\text{H}$ -NMR ( $399.78\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.66$  (d, 1H,  $^1\text{J}(\text{H,H}) = 14.1\text{ Hz}$ ,  $\text{AlCH}_2$ ),  $0.68$ – $0.76$  (ABCD, 1H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ ),  $0.79$ – $0.88$  (ABCD, 1H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ ),  $0.95$  (d, 1H,  $^1\text{J}(\text{H,H}) = 14.1\text{ Hz}$ ,  $\text{AlCH}_2\text{C}$ ),  $1.09$  (d, 9H,  $^2\text{J}(\text{P,H}) = 8.5\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_3$ ),  $1.29$  (s, 9H,  $\text{CCH}_3$ ),  $1.64$ – $16.8$  (ABCD, 1H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.79$ – $1.83$  (ABCD, 1H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.06$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ),  $2.06$ – $2.10$  (ABCD, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.27$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ),  $2.35$ – $2.40$  (ABCD, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $100.5\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 11.4$  (br,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ ),  $22.5$  ( $\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ ),  $32.2$  ( $\text{AlCH}_2\text{C}$ ),  $34.8$  ( $\text{CCH}_3$ ),  $34.9$  (br,  $\text{AlCH}_2\text{C}$ ),  $47.5$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $47.7$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $65.0$  ( $\text{NH}_2$ ),  $205.8$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,C}) = 8\text{ Hz}$ , CoCO);  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $104.14\text{ MHz}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$  ext.)  $\delta = 198$  ( $\nu_{1/2} = 4340\text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $161.9\text{ MHz}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ,  $85\text{proz. H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 9.0$ . IR (*n*-Pentan):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1922\text{ sst}$ ,  $1903\text{ sst}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). EI-MS ( $70\text{ eV}$ ):  $m/z$  403 ( $M^+$ ,  $3\%$ ). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. Dezember 1992 [Z 5774]

- [1] S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 947 ff.
- [2] Y.-J. Chen, H. D. Kaesz, Y. K. Kim, H.-J. Müller, R. S. Williams, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760–2762.
- [3] R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 5 (nachstehende Zuschrift).
- [4] R. A. Fischer, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 37–42.
- [5] Kristallstrukturuntersuchungen  $[\text{Mo}_6]$ : **13**, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 932.1(2)$ ,  $b = 1054.2(2)$ ,  $c = 1257.7(3)\text{ pm}$ ;  $\alpha = 80.19(2)$ ,  $\beta = 80.55(2)$ ,  $\gamma = 85.05(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.706\text{ g cm}^{-3}$ ;  $R = 0.039$  ( $R_w = 0.025$ ) für 3804 unabhängige Reflexe. **1**, monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 1329.1(3)$ ,  $b = 978.4(2)$ ,  $c = 1524.8(3)\text{ pm}$ ;  $\beta = 95.53(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.526\text{ g cm}^{-3}$ ;  $R = 0.032$  ( $R_w = 0.039$ ) für 2800 unabhängige Reflexe. Die Ring-C-Atome C11–C15 sind fehlgeordnet. **8**, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 927.1(2)$ ,  $b = 1147.0(3)$ ,  $c = 1416.1(4)\text{ pm}$ ;  $\alpha = 85.12(2)$ ,  $\beta = 85.23(2)$ ,  $\gamma = 75.21(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.433\text{ g cm}^{-3}$ ;  $R = 0.066$  ( $R_w = 0.059$ ) für 4114 unabhängige Reflexe, C4 und C6 sind fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56977 der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Die Strukturen von **4**, **8**-Me, **9** und **14** werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [6] R. A. Fischer, J. Behm, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, C10–C14.
- [7] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575–2580.
- [8] H. Schumann, F. H. Görlitz, T. D. Seuß, W. Wassermann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 3–7; H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron* **1990**, *9*, 353–362; H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1119–1120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1077–1078.
- [9] L. M. Clarkson, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Organometallics* **1991**, *10*, 1286–1292; A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [10] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1260–1270.
- [11] **1**–**12** gehen komplexe Insertionsreaktionen ein (Einschub von beispielsweise Chalcogenen (S, Se, Te) und Pnictogenen (P, As) in die d-Metall-Erdmetall-Bindung) und zeigen eine vielversprechende Photochemie (vgl. die Umwandlung von **1** in **14**).
- [12] Die Lokalisierung der  $\nu(\text{GaH}_2)$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum von **6** und **7** ist wegen der Überlagerung durch die Carbonylbande noch nicht eindeutig. Deuterierungsexperimente sind im Gang.

## $\beta$ -CoGa- und $\varepsilon$ -NiIn-Filme aus metallorganischen Einkomponentenvorstufen: Ligandenkontrolle der Schichtzusammensetzung\*\*

Von Roland A. Fischer\*, Wolfgang Scherer und Matthias Kleine

Durch Molekularstrahlepitaxie erzeugte Dünnschicht-Heterostrukturen wie CoGa-GaAs werden zur Zeit intensiv untersucht<sup>[1]</sup>. Diese könnten als neuartige Ohmsche Kontakte oder Schottky-Barrieren, z. B. als Gate-Metallisierungen für Metall-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MESFETs) zum Bau ultrahochintegrierter Schaltkreise (ULSIs) unverzichtbar werden<sup>[2]</sup>. Ausgehend von zwei unabhängigen Vorstufen gelingt auch die chemische Gasphasenepitaxie von  $\beta$ -CoGa auf GaAs(100)<sup>[3]</sup>. Die Abscheidung solcher Bimetall-Materialien aus Einkomponentenvorstufen ist vor allem dann vorteilhaft, wenn alle für den Beschichtungsprozeß wesentlichen Faktoren in die Molekülstruktur der Vorstufe eingearbeitet sind und so lediglich Druck und Temperatur als Regelparameter erhalten bleiben<sup>[4]</sup>. Diesem Eigenschaftsprofil

\*] Dr. R. A. Fischer, Dipl.-Chem. W. Scherer, Dipl.-Chem. M. Kleine Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Habilitationstipendium für R.A.F.). Herrn Prof. W. A. Herrmann und Herrn Prof. F. Baumgärtner sei herzlich für Unterstützung gedankt.

nahe sind die Übergangsmetallsubstituierten Alane, Gallane und Indane **1–6** (Abb. 1)<sup>[5]</sup>, über deren Eignung zur Gasphasenabscheidung intermetallischer Filme wir hier berichten.

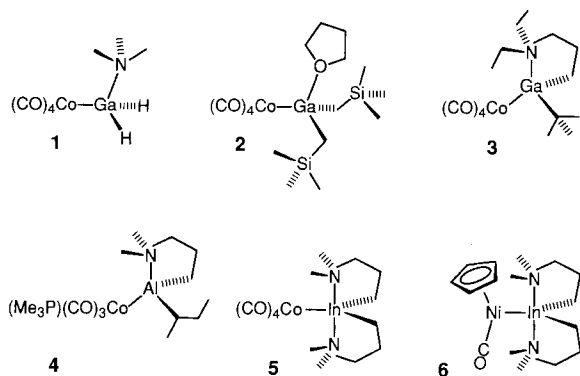
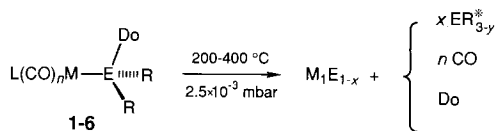


Abb. 1. Flüchtige Übergangsmetallsubstituierte Alane, Gallane und Indane [5].

Exemplarisch für diese Stoffgruppe ist der Dampfdruck des CoIn-Systems **5**, der bei 20 °C etwa 0.020(5) mbar (tensiometrisch<sup>[6]</sup>) beträgt. Für die chemische Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) wurde ein horizontaler Heißwand-Rohrreaktor verwendet. Die Komplexe **1–6** sublimierten bei  $2.5 \times 10^{-3}$  mbar aus einem thermostatisierten Reservoir direkt in die auf 200–400 ( $\pm 10$ ) °C vorgeheizte Reaktionszone<sup>[7]</sup> und pyrolysierten dort. Trägergase wurden nicht verwendet. Flüchtige Nebenprodukte wurden in einer Kühlfalle (–196 °C) aufgefangen. Die Analyse der auf verschiedenen Substraten abgeschiedenen (Wachstumsgeschwindigkeit ca.  $1 \mu\text{m h}^{-1}$ ), gut haftenden, metallischen, polykristallinen Filme<sup>[8]</sup> (Tabelle 1) und der Abgabe<sup>[9]</sup> ergab, daß der Abbau der Vorstufen Schema 1 folgt.



Schema 1. Abbaureaktionen der Vorstufen **1–6** zu intermetallischen Phasen. (L = CO, Cp, PMe<sub>3</sub>; n = 1–3; M = Co, Ni; E = Al, Ga, In; 0 ≤ x ≤ 1; R\* = Alkyl, dann y = 0; R\* = Cp dann y = 2; die Pünktchen stehen für abgespaltene, flüchtige organische Liganden oder Ligandenfragmente [9]).

Tabelle 1. Ergebnisse der analytischen Charakterisierung der aus den Vorstufen **1–6** gemäß Schema 1 abgeschiedenen dünnen Schichten [8, 9].

Vor- stufe	M	E	$T_{\text{Substrat}}$ ( $\pm 10$ °C)	M/E ( $\pm 0.05$ )	x ( $\pm 0.05$ )	Atom-% C ( $\pm 0.2$ )	Atom-% O ( $\pm 0.2$ )	Atom-% H ( $\pm 0.2$ )
1	Co	Ga	200	1.0	0.0	2	1	2
2	Co	Ga	350	2.1	0.50	3	1	2
3	Co	Ga	250	2.2	0.55	12	1	11
3	Co	Ga	300	1.5	0.32	5	2	4
3	Co	Ga	350	1.1	0.05	4	2	4
4	Co	Al	300	2.0	0.50	4	3	3
5	Co	In	250	1.0	0.0	1	1	4
6	Ni	In	250	2.9	0.70	1	1	2
6	Ni	In	350	1.1	0.05	1	1	1

Das 1:1-Metallverhältnis der Vorstufen wird in den Filmen *nicht* notwendig reproduziert. So findet sich beim Abbau von **2** etwa die Hälfte des Galliums als pyrolysestabiles  $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$  in der Kühlfalle wieder. Ein solcher Erd-

metallaustrag erwies sich als allgemeiner Effekt, der bei gegebener Substrattemperatur von den Liganden an beiden Metallzentren kontrolliert wird, wie beispielsweise der Vergleich von **2** mit **3** zeigt<sup>[10]</sup>. Da **1–6** unzersetzt sublimieren, und der Druck im System niedrig ist, nehmen wir Oberflächenreaktionen zur Erklärung dieses Sachverhalts an.

Die Abspaltung des Donorliganden am Erdmetall und der Bruch der intermetallischen Bindung sind nach massenspektrometrischen Befunden<sup>[11]</sup> die energieärmsten und wohl bevorzugt ablaufenden ersten Schritte des Molekülabbau. Danach spielt die Konkurrenz zwischen Ligandenfragmentierung und Ligandenreorganisation eine Rolle. Letztere führt gegebenenfalls zu thermisch beständigen Organoerdmetallverbindungen, die dann desorbieren. So ist es verständlich, daß die Abscheidung von CoGa aus einem 1:1-Gemisch von  $\text{GaEt}_3$  und  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Co}]$  bei 250–300 °C und 1010 Pa (Strömungsreaktor) cobaltreiche, metastabile  $\alpha\text{-Co}_1\text{Ga}_{1-x}$ -Filme ( $x \geq 0.41$ ) ergibt. Erst ein zehnfacher Überschuß an Galliumvorstufe kompensiert ihre ineffiziente Pyrolyse und führt – massentransportlimitiert – zu  $\beta\text{-CoGa}$ -Filmen<sup>[3]</sup>. Der Vakuumabbau von Einkomponentenvorstufen zur Schicht ist aber kinetisch kontrolliert<sup>[12]</sup> und bietet so die interessante Möglichkeit, die Zusammensetzung des Films allein durch Temperaturregelung zu steuern. Wenn die Bildung thermisch stabiler Organoerdmetallverbindungen während des Filmwachstums unbedeutend ist, wird der Grenzwert M/E = 1 schon bei sehr niedrigen Temperaturen erreicht. Vor allem für **1** und **5** ist dies der Fall<sup>[10]</sup>. So verhindert die Instabilität von Gallan für **1** einen Galliumaustrag, ganz im Gegensatz zum verwandten Komplex  $[(\text{CO})_5\text{MnSiH}_3]$ , wo Silan eine potentielle, stabile Abgangsgruppe ist<sup>[13]</sup>. Aber nicht nur die Substituenten am Erdmetall greifen in den Abbauprozess ein, auch die Liganden am d-Metall sind wichtig. Während **5** ausschließlich CoIn-Filme liefert, ergibt die eng verwandte NiIn-Vorstufe **6** je nach Substrattemperatur Schichten mit einem Ni-In-Verhältnis von 2.9 bis 1.1. Bestimmend dafür ist das Ausmaß einer Cp-Übertragung auf das In-Atom unter Bildung von  $[(\text{Cp})\text{In}]$ , das den Reaktionsraum verläßt. Eine solche Ligandenkontrolle der Schichtzusammensetzung ist ein Aspekt, der künftig bei CVD-Experimenten beachtet werden sollte. Dies gilt besonders dann, wenn während der heterogenen Pyrolyse ein Teil der Ligandensphäre an Reorganisationsvorgängen teilnimmt und *unfragmentiert* in Form stabiler, flüchtiger Nebenprodukte gebunden wird<sup>[14]</sup>.

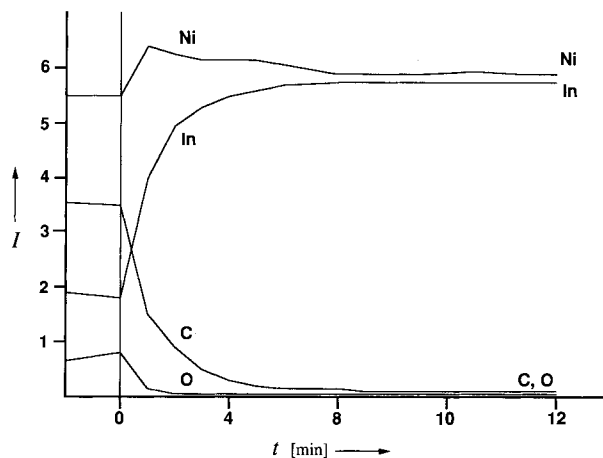


Abb. 2. Tiefenprofil (Auger-Elektronen-Spektroskopie) eines aus **6** bei 350 °C auf GaAs(100) abgeschiedenen Films  $\text{Ni}_{0.52}\text{In}_{0.48}$ . Dargestellt ist der Verlauf der Signalintensität I (Peak-zu-Peak-Verhältnis in willkürlichen Einheiten) gegenüber der Sputterzeit t (Argon-Ionen) für die Auger-Linien: Ni, LMM bei 848 eV; In, MNN bei 404 eV; C, KLL bei 272 eV und O, KLL bei 504 eV.

Die Eignung von CO-Liganden für CVD-Vorstufen ist umstritten. Es besteht die Gefahr der CO-Dissoziation und damit der Kontaminierung der Schicht mit C und O. Wir fanden aber, daß die Filme überraschend arm an Verunreinigungen sind (Tabelle 1, Abb. 2). Typische Werte sind 1–4 Atom-% C und  $\leq 1$  Atom-% O (N, P nicht nachweisbar). Die besten Leitfähigkeiten liegen nahe bei Literaturwerten<sup>[15]</sup> um 100  $\mu\Omega\text{cm}$ . Der Restgehalt an C dürfte von Kohlenwasserstoffliganden herrühren, denn hohe C-Gehalte treten mit hohen H-Gehalten (EA<sup>[8]</sup>) kombiniert auf, während O-Kontaminierungen lediglich durch die Leckgeschwindigkeit und die Probenmanipulation beeinflußt werden. Bemerkenswert weniger selektiv ist der Abbau der Vorstufen im Plasma-unterstützten CVD-Experiment, was zu erheblich erhöhten (CH)<sub>x</sub>-Anteilen in den bimetalischen Schichten führt<sup>[16]</sup>.

Die Phasenidentität der Filme entspricht dem binären Phasendiagramm der betreffenden Metallkombination.  $\beta$ -CoGa z.B. existiert von 34.4% Ga bis 57.8% Ga bei 25 °C<sup>[17]</sup>. Alle erhaltenen CoGa-Filme erwiesen sich als *einphasiges*  $\beta$ -CoGa mit dominanter [110]-Reflexion<sup>[18]</sup>. Im Co/In-System sind nur CoIn<sub>2</sub> und CoIn<sub>3</sub> stabil<sup>[19]</sup>. Aus 5 abgeschiedene CoIn-Filme zeigen diesen Phasen zuzuordnende Reflexe<sup>[18]</sup>. Die Phasendiagramme anderer interessanter Legierungen wie Co/Al, Ni/Ga und Ni/In sind komplexer, die Homogenitätsbereiche schmäler. Einphasige Filme zu erhalten ist daher sehr schwierig. Für aus 6 bei 350 °C abgeschiedene NiIn-Filme ist uns dies nun erstmals gelungen. Das vollständig indizierte Röntgendiffraktogramm<sup>[18]</sup> (Abb. 3) enthält nur Reflexe der hexagonalen

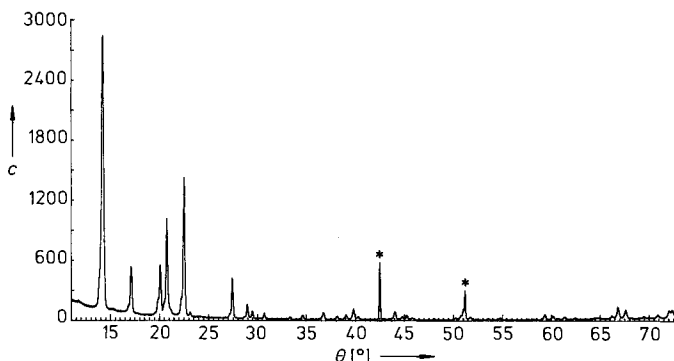


Abb. 3. Röntgenpulverdiffraktogramm [18] des  $\text{Ni}_{0.52}\text{In}_{0.48}$ -Films aus Abbildung 2. im Bereich  $11^\circ \leq \theta \leq 73^\circ$  (Abszisse). Intensivste Reflexe  $[hkl]$ ,  $\theta$ -Wert (rel. Int. %): [101], 14.22° (100); [110], 17.09° (7); [111], 20.05° (6); [002], 20.74° (11); [201], 22.49° (18); [112], 27.39° (5). Die mit \* markierten Reflexe stammen vom GaAs-Substrat. c = Zählrate.

$\epsilon$ -NiIn-Phase<sup>[20]</sup>, einem potentiellen epitaktischen Kontaktmetall für GaAs und InP<sup>[2]</sup>. Diese Resultate ermutigen uns, die Entwicklung von Einkomponentenvorstufen für Bimetallbeschichtungen weiter voranzutreiben.

#### Arbeitsvorschrift

Das Vorstufenreservoir des mit Substraten beschickten, 24 h bei  $\leq 5 \times 10^{-6}$  Torr und 250 °C konditionierten Reaktors wird unter Argon bei 25 °C mit 0.5–1.0 g Substanz befüllt. Nach Köhlen des Reservoirs auf  $-30^\circ\text{C}$  wird bei laufender Vakuumpumpe die Abscheidungszone bis zur gewünschten Substrattemperatur erwärmt. Nach Stabilisierung des Vakuums regelt man die Reservortemperatur langsam bis zu einem Systemdruck von ca.  $2.5 \times 10^{-3}$  mbar hoch und scheidet ca. 5–6 h ab.

- [1] T. C. Kuo, T. W. Kang, K. L. Wang, *J. Cryst. Growth* **1991**, *111*, 996–1002; T. C. Kuo, K. L. Wang, R. Arghvani, T. George, T. L. Lin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, *10*, 1923–1927.
- [2] D. A. Baugh, A. A. Talin, R. S. Williams, T.-C. Kuo, K. L. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 2154–2156; M. Tanaka, N. Ikarashi, H. Sakakibara, K. Ishida, T. Nishinaga, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 835–837.
- [3] F. Maury, A. A. Talin, H. D. Kaesz, R. S. Williams, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 84–89.
- [4] A. N. McInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 11–14, zit. Lit.
- [5] R. A. Fischer, J. Behm, T. Priemeier, W. Scherer, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 5.
- [6] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1986**, S. 168–176.
- [7] Für technische Anwendungen ist ein Temperaturbereich von  $300 \pm 50^\circ\text{C}$  interessant [1–3].
- [8] Die auf Borosilikatglas, Quarz, Si(100), GaAs(100), InP(100), KBr-Preßlingen und Edelstahl abgeschiedenen Filme wurden charakterisiert durch: Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES; Perkin-Elmer Phi 595, Primärstrahl 3 keV, Intensität 0.20  $\mu\text{A}$ ), Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenpulverdiffraktometrie [18], klassische Verbrennungsanalyse nach Pregl (EA; Gewinnung von ca. 20–50 mg Film durch Lösen der KBr-Substrate in Wasser oder durch Abschrecken des Reaktionsrohrs) sowie durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) nach Lösen des Films in  $\text{HNO}_3$ . Quantitative AES- und EDX-Daten sind gegen AAS- und EA-Werte und gegen Standardproben ( $\text{Co}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$ ) kalibriert. Eine signifikante Variation der Zusammensetzung über die beschichtete Fläche (ca. 3.5  $\text{cm}^2$ ) und Schichtdicke (0.2  $\mu\text{m}$  bis ca. 6–7  $\mu\text{m}$ ) war nicht vorhanden (AES, EDX).
- [9] Die aufgefängenen flüchtigen Nebenprodukte wurden im Hochvakuum fraktioniert, isoliert und charakterisiert ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR; IR; GC/IR/MS; AAS). Der Anteil an Erdmetallaustag wurde nach saurer Hydrolyse quantitativ (AAS) bestimmt. Die Freisetzung von CO wurde durch GC/IR bestätigt. Das Spektrum an organischen Nebenprodukten wird je nach Vorstufe von Olefinen wie Isobuten, 3-Dimethylaminopropen (und Isomeren davon) oder Cyclopentadien dominiert. Die Donorliganden Trimethylamin und Tetrahydrofuran aus 1 bzw. 2 werden unfragmentiert abgespalten. Die Trimethylsilylmethyl-Gruppen in 2 ergeben ein hauptsächlich aus Tetramethylsilan, Trimethylsilan, 1,2-Bis-(trimethylsilyl)ethan und Ethyltrimethylsilan bestehendes Gemisch.
- [10] Sind Halogensubstituenten am Erdmetall zugegen, wie im Komplex  $[(\text{CO})_4\text{CoGaCl}_2(\text{thf})]$ , bleibt die Zusammensetzung der Filme erst ab 500 °C konstant [3, 14].
- [11] R. A. Fischer, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 37–42; R. A. Fischer, J. Behm, T. Priemeier, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 275–285.
- [12] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor Phase Epitaxy*, Academic Press, New York, **1989**, S. 141–208.
- [13] G. T. Stauff, P. A. Dowben, N. M. Boag, L. M. De La Graza, S. L. Dowben, *Thin Solid Films* **1988**, *156*, 327–334.
- [14] J. A. Glass, Jr., S. S. Kher, J. T. Spencer, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 530–538; R. Kumar, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, W. G. Lai, G. L. Griffin, *ibid.* **1992**, *4*, 577–582; S. L. Cohen, M. Liehr, S. Kasi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 863–868.
- [15] Y.-J. Chen, H. D. Kaesz, Y.-K. Kim, H.-J. Müller, R. S. Williams, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760–2762.
- [16] Zur Plasma-unterstützten CVD wurde ein vertikaler Parallelplatten-Strömungsreaktor (60 W, 13.56 MHz, 78  $\text{cm}^2$  Elektrodenfläche, self-bias) bei ca. 0.1 mbar verwendet. Die rein thermische Abscheidung von intermetallischen Phasen aus 3–6 unter Verwendung von Trägergasen ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) in demselben Reaktor gelingt und führt zu kristallinen Filmen, die wir zur Zeit untersuchen.
- [17] K. M. Wunsch, E. Wachtel, *Z. Metallkd.* **1982**, *73*, 311–315.
- [18] Röntgenbeugungsmuster: Huber-Guinier-Diffraktometer 653; Ge-Monochromator ( $\lambda = 154.056 \text{ pm}$ ); Datenakkumulation mit 10 s Zählzeit und 0.005° Schrittweite (Step-scanning-Methode) im streifenden Einfall ( $6^\circ$ ) mit rotierendem Probenhalter für Flachpräparate;  $\theta$ -Werte gegen Si (int.) kalibriert. Ausgewählte Daten:  $\beta$ -CoGa [2, 3, 15], aus 3 abgeschieden bei 350 °C auf Borosilikatglas: Raumgruppe:  $Pm\bar{3}m$  (Nr. 221);  $a = 287.68(1) \text{ pm}$ ;  $V = 23.8 \text{ pm}^3$ ; intensivste Reflexe:  $[hkl]$ ,  $\theta$ -Wert (rel. Int. %): [110], 22.32° (100); [200], 32.40° (7); [211], 40.96° (10).  $\epsilon$ -NiIn [20], aus 6 abgeschieden auf GaAs(100) bei 350 °C: Kristallsystem: hexagonal;  $a = 524.37(5)$ ,  $c = 435.09(5) \text{ pm}$ ,  $V = 103.60 \text{ pm}^3$ ; intensivste Reflexe siehe Abbildung 3.
- [19] J.-D. Schöbel, H. H. Stadelmaier, *Z. Metallkd.* **1970**, *61*, 342–343.
- [20] E. Hellner, *Z. Metallkd.* **1950**, *41*, 401–409. Siehe auch: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS-File), Kartennummer 7–178.