

- [5] a) J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4493–4506; b) P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2046–2054.
- [6] Es wurde das Salz $[\text{Pd}^{\text{II}}(\mathbf{I})\{\eta^3\text{-}(1,3\text{-diphenylallyl)}\}]^+[\text{SbF}_6]^-$ eingesetzt [4a].
- [7] Die Bestimmung der Struktur und dynamische Aspekte des für unsere Argumentation nicht relevanten Intermediats 7 werden wir an anderer Stelle beschreiben.
- [8] Der Komplex 7 konnte bei katalytischer Reaktionsführung nicht nachgewiesen werden.
- [9] Ca. 15% des Phosphors liegen als **4x** und 10% in Form unbekannter Verbindungen vor, die zwei Signale bei $\delta = 16.01$ und 18.08 gaben.
- [10] HMBC = Heteronuclear Multiple-Bond Correlation: A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.
- [11] Mit Ω_c sind hier die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Kohlenstoffatome bezeichnet. Als ω_1 -Dimension wird in einem 2D-NMR-Spektrum üblicherweise die indirekt aufgenommene Dimension bezeichnet.
- [12] HMQC-TOCSY = Heteronuclear Multiple Quantum Coherence Total Correlation Spectroscopy: A. M. Gronenborn, A. Bax, P. T. Wingfield, G. M. Clore, *FEBS Lett.* **1988**, *243*, 93.
- [13] Ausgewählte NMR-Daten von **5a**: ^{31}P -NMR (161.98 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 213 K, H_3PO_4): $\delta = 11.18$; ^1H -NMR (400.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 213 K, TMS): $\delta = -0.11/0.51$ (19-H/20-H), 1.77 (18-H), 1.86 (17-H), 3.20 (CH_3O), 3.23 (2-H), 3.36 (CH_3O), 3.43 (3-H), 3.71 (16-H_s), 3.83 (16-H_e), 4.11 (4-H), 4.25 (1-H), 6.29 (28-H), 6.71 (14-H), 6.79 (12-H), 6.82 (13-H), 6.93 (23-H), 6.96 (29-H), 7.12 (30-H), 7.13 (10-H), 7.23 (9-H), 7.38 (8-H), 7.39 (33-H), 7.44 (24-H), 7.45 (34-H), 7.47 (32-H), 7.50 (25-H), 7.98 (26-H); ^{13}C -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 213 K, TMS): $\delta = 14.35/18.60$ (C-19/C-20), 32.40 (C-18), 52.06 (CH_3O), 52.22 (C-3), 52.40 (CH_3O), 58.76 (C-2), 60.71 (C-4), 67.08 (C-16), 74.43 (C-17), 122.12 (C-14), 124.45 (C-12), 126.45 (C-8), 127.90 (C-31), 128.35 (C-13), 128.85 (C-29), 128.90 (C-9), 129.30 (C-34), 129.58 (C-30), 130.10 (C-10), 130.20 (C-33), 130.28 (C-25), 130.98 (C-21), 132.39 (C-26), 132.43 (C-24), 133.79 (C-28), 135.10 (C-23), 136.0 (C-27), 136.12 (C-22), 137.50 (C-32), 147.50 (C-7), 148.25 (C-11), 162.0 (C-15), 168.6/170.0 (C-5/C-5').
- [14] Zu einer Lösung aus 4.4 μmol $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdCl}_2]$, 9.7 μmol **I** und 88 μmol 1,3-Diphenylpropenylacetat in 0.5 mL $[\text{D}_6]\text{THF}$ wurden bei Raumtemperatur eine aus 132 μmol Malonsäuredimethylester und 123 mmol NaH bereitete Lösung von NaDMM in 0.5 mL $[\text{D}_6]\text{THF}$ gegeben. Die Reaktion wurde nach unterschiedlichen Zeiten durch Kühlung auf -60°C abgestoppt und die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht.
- [15] J. Schleucher, J. Quant, S. Glaser, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **1995**, *A112*, 144–151.
- [16] Ausgewählte Abstände [\AA]: 1-H, 32-H 3.84, 2-H, 17-H 3.20, 2-H, 18-H 3.01, 2-H, 28-H 4.09, 8-H, 16_s-H 4.34, 9-H, 16_s-H 3.20, 10-H, 16_s-H 3.24, 12-H, 28-H 2.46, 14-H, 28-H 3.09. Die Kreuzsignallvolumina wurden nach der ISPA-Methode (ISPA = isolated spin pair approximation: B. A. Borgias, M. Gochin, D. J. Kerwood, T. L. James, *Progr. NMR Spectrosc.* **1990**, *22*, 83–100) in Distanzen umgerechnet, wobei der konformationsunabhängige Abstand zwischen den geminalen Protonen an C-16 ($r = 1.78 \text{\AA}$) als Eichgröße verwendet wurde. Die hier angegebenen Distanzen sind aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit der Kreuzsignallvolumina nichtlinear gemittelte Meßgrößen.
- [17] Eine trigonal-planare Konformation ist in Übereinstimmung mit den zahlreich vorliegenden Röntgenstrukturanalysen von Olefin-Pd⁰-Komplexen; siehe hierzu unter anderem: a) R. Goddard, G. Hopp, P. W. Jolly, C. Krüger, R. Myatt, C. Wirtz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 163–170; b) R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1521–1531; c) M. Hodgson, D. Parker, R. J. Taylor, G. Ferguson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1761–1766.
- [18] Rechnungen und experimentelle Bestimmungen der Rotationsbarrieren von Olefin-Pd⁰-Komplexen ergaben Werte zwischen 15 und 25 kcal mol^{-1} : a) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801–3812; b) J. Krause, W. Bonrath, K. R. Pörschke, *Organometallics* **1992**, *11*, 1158–1167; c) [17b].
- [19] Hierzu wurde eine bei -78°C hergestellte Probe in den auf Raumtemperatur temperierten Meßkopf eines NMR-Spektrometers gebracht. Die nach dem Aufstauen einsetzende Reaktion wurde durch Aufnahme von 512 Protonen-FIDs im Abstand von 2.69 s verfolgt. Die Probentemperatur wurde anhand von in einer Innenkapillare befindlichem MeOH bestimmt.

Phasenumwandlung und Phasenstabilität in epitaktisch gewachsenen β -GaN-Filmen**

Achim Trampert,* Oliver Brandt und Klaus H. Ploog
Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Innere Grenzflächen und Phasengrenzen bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften von niedrigdimensionalen Heterostrukturen und nanostrukturierten Kompositwerkstoffen. Die Natur dieser Grenzflächen, d. h. ihre atomare Konfiguration, ist für das Verständnis der verschiedenen Materialeigenschaften von grundlegender Bedeutung. Im Falle von GaN und seinen verwandten Verbindungen, die aufgrund ihres breiten Anwendungspotentials im Bereich optoelektronischer Bauelemente von großer Bedeutung sind, treten häufig innere Grenzflächen auf, z. B. die Domänengrenzen, von denen angenommen wird, daß sie die Eignung des Materials für die erwähnten Anwendungen verschlechtern. Aus diesem Grunde ist die atomare Struktur dieser Grenzflächen von großem aktuellem Interesse.^[1]

Im allgemeinen kristallisieren die Nitride von Elementen der dritten Hauptgruppe in der thermodynamisch stabilen hexagonalen Wurtzit-Struktur (α) sowie in der metastabilen kubischen Zinkblende-Struktur (β). Aus ab-initio-Rechnungen geht hervor, daß die Energiedifferenz zwischen diesen Strukturmodifikationen für GaN am geringsten ist.^[2] Tatsächlich kommt während des epitaktischen Wachstums von GaN häufig das Phänomen der Phasenvermischung vor, dessen Auftreten nur durch die Auswahl geeigneter Wachstumsbedingungen oder passender Substratmaterialien unterdrückt werden kann. Trotzdem enthält hexagonales ebenso wie kubisches GaN, das nach den neuesten Verfahren hergestellt wurde, immer noch Anteile des entsprechenden polytypen Partners.

Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Gitterparameter im hexagonalen Gitter ideal ist ($c/a \approx 1.633$), unterscheiden sich die Wurtzit- und die Zinkblende-Struktur nur in der Reihenfolge ihrer dichtest gepackten Atomebenen: ... $\gamma\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{C}\gamma\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{C}\gamma\text{A}$... für die {111}-Ebenen im Zinkblende-Kristall und ... $\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{A}$... für die {002}-Basalebenen im Wurtzit-Kristall. Folglich kann man sich vorstellen, daß eine strukturelle Phasenumwandlung, die durch einen einfachen Stapelfehler verursacht wird, entlang der dichtest gepackten Ebenen verläuft,^[3] wobei gleichzeitig eine kohärente Phasengrenze geringerer Energie erzeugt wird.^[4, 5] Tatsächlich ist diese Orientierungsbeziehung auch experimentell gefunden worden, zum einen in GaN-Schichten, die auf (111)A- und (111)B-orientierten GaAs-Substraten gewachsen wurden,^[6] zum anderen in überwiegend hexagonalen GaN-Schichten auf Al_2O_3 ,^[7] oder in überwiegend kubischen GaN-Epischichten auf Ga-As(001).^[8] Jedoch erscheint dieser Typ von Phasengrenze für den letztgenannten Fall eher unwahrscheinlich, da ein Fehler in der Stapelfolge nicht in Wachstumsrichtung existiert, falls man voraussetzt, daß die Wachstumsfront nicht facettiert ist. Wir untersuchten die vorherrschende Orientierungsbeziehung zwischen der kubischen und der hexagonalen Phase in epitaktisch gewachsenem β -GaN mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und zeigen hier die Wichtigkeit

[*] Dr. A. Trampert, Dr. O. Brandt, Prof. Dr. K. H. Ploog
Paul-Drude-Institut für Festkörperforschung
Hausvogteiplatz 5–7, D-10117 Berlin
Telefax: Int. + 030/20377-425
E-mail: trampert@pdi.wias-berlin.de

[**] Wir danken dem Institut für Mikrostrukturforschung am Forschungszentrum in Jülich für die Benutzung seiner TEM-Einrichtungen. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

des Grenzflächencharakters für die kubisch-hexagonale Phasenumwandlung.

Die untersuchten β -GaN-Filme wurden mit Molekularstrahl-epitaxie auf GaAs(001)-Substraten gewachsen.^[8] Keimbildung und Wachstum dieser Filme sowie ihre strukturelle Qualität sind eingehend diskutiert worden.^[9] Abbildung 1 zeigt eine charakteristische $\langle 110 \rangle$ -TEM-Querschnitts-Hellfeldaufnahme mit dem entsprechenden Elektronenbeugungsbild der hier untersuchten β -GaN/GaAs(001)-Heterostruktur. Die TEM-Experimente unterstreichen die vergleichsweise hohe Kristallqualität der β -GaN-Schicht und ihre perfekte epitaktische Orientierung zum GaAs-Substrat. Stapelfehler und Nano-Zwillinge sind die vorherrschenden Kristalldefekte, wie man deutlich an den dunklen Linien entlang der $\{111\}$ -Ebenen in der Hellfeld-Aufnahme (Abb. 1 a) und an den Streifen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen und den zusätzlichen schwachen Zwillingsextraktionen im Beugungsbild (Abb. 1 b) erkennt. Diese strukturellen Defekte sind ein indirektes Ergebnis des Abbaus der Ver- spannung, die durch die große Gitterfehlanpassung zwischen GaN und GaAs verursacht wird, wie in Lit.^[9] eingehend diskutiert.

In den vorliegenden β -GaN-Schichten werden zwei Arten von hexagonalen Einschlüssen detektiert. Die erste Art, die typischerweise nanometergroß ist, findet man in direkter Nachbarschaft zur β -GaN/GaAs-Grenzfläche, was bedeutet, daß diese hexagonalen Einschlüsse während der Nukleationsphase gebildet wurden. Sie zeigen eine beliebige Orientierung zum Substrat, so daß ihre Grenzflächenenergie im allgemeinen signifikant größer als die von kritischen Keimen in der (epitaktischen)

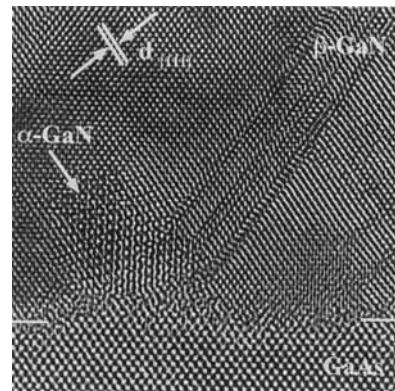


Abb. 2. HRTEM-Aufnahme der GaN/GaAs-Heterogrenzfläche mit vergrabenem hexagonalem Keim nahe der Heterogrenze.

„Cube-on-cube“-Orientierung ist. Tatsächlich werden diese hexagonalen Keime während des nachfolgenden Koaleszenzprozesses überwachsen (ein Beispiel ist in Abb. 2 gezeigt). Das seltene Vorkommen dieser hexagonalen Einschlüsse impliziert, daß ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Schicht vernachlässigbar ist.

Die zweite Art von hexagonalen Einschlüssen wird innerhalb der Schicht vorgefunden und ist wegen ihrer offenbar höheren Stabilität weitaus wichtiger als die erste, die zuvor diskutiert wurde. Außerdem weist diese Art von hexagonalem Einschluß eine spezifische Orientierungsbeziehung zur kubischen Matrix der Schicht auf:

$$\begin{aligned} [110]_p &\parallel [11.0]_x \\ \angle ([001]_p, [00.1]_x) &\approx 15^\circ. \end{aligned}$$

Auf den ersten Blick erscheint diese Orientierung willkürlich und rein zufällig. Je- doch offenbart eine genauere Analyse, daß diese Orientierung in Wirklichkeit doch be- günstigt ist. Abbildung 3 zeigt einen ver- größerten Ausschnitt einer HRTEM-Auf- nahme der Grenzfläche zwischen der hexa- gonalen Ausscheidung und der kubischen Matrix, die jeweils entlang der $[11.0]$ - oder $[110]$ -Zonenachse liegen. Dabei verläuft die hexagonale Basalebene parallel zu den dich-

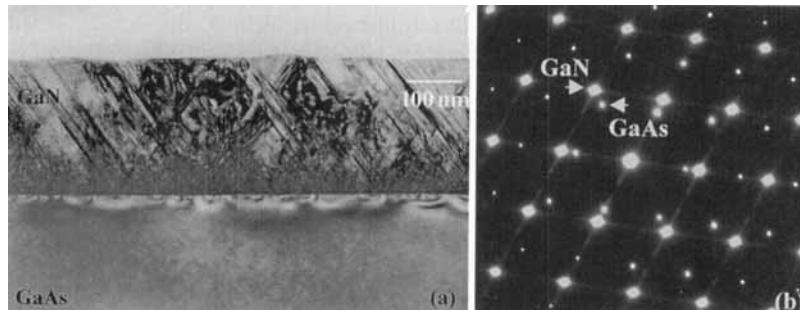


Abb. 1. a) $\langle 110 \rangle$ -TEM-Querschnitts-Hellfeldaufnahme und b) das dazugehörige Elektronenbeugungsbild der β -GaN/GaAs(001)-Heterostruktur.

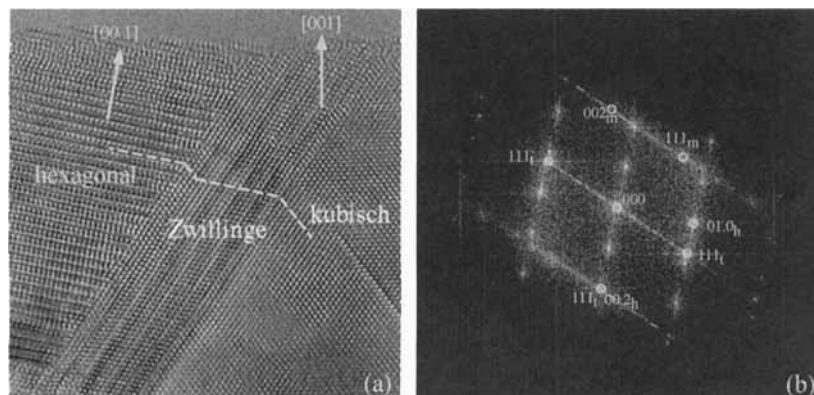


Abb. 3. a) HRTEM-Aufnahme eines hexagonalen Einschlusses mit der spezifischen Orientierungsbeziehung zur Matrix (siehe Text). b) Das entsprechende Fourier-Spektrum: Die $[11.0]$ -Zonenachse der hexagonalen Phase und die $[110]$ -Zonenachse des kubischen Zwillinges sind in der Schemaskizze (c) hervorgehoben. t = Zwillinge, m = Matrix, h = hexagonal.

test gepackten Ebenen, die zu einem verzwilligten Bereich der kubischen Schicht gehören (der weißen Linie in Abb. 3a folgend). Das Fourier-Spektrum in Abbildung 3 b belegt in direkter Weise die Koinzidenz des {111}-Zwillings-Reflexes und des hexagonalen {00.2}-Reflexes ebenso wie die Verkipfung zwischen der kubischen Matrix und dem hexagonalen Einschluß. Die dichtest gepackten Ebenen des Zwillings können nun als günstigste Ausgangsposition für die Phasenumwandlung fungieren, die eine kohärente Phasengrenze (mit I in Abb. 4 gekennzeichnet) bei gleichzeitiger Ausrichtung der schnell wachsenden Basalebene nahezu parallel zur Wachstumsfront generiert und damit die Ausscheidung im Hinblick auf das nachfolgende Wachstum stabilisiert (vergleiche Abb. 4). Zusätzlich ist die

sichtig: $\gamma_l = \gamma_l^{\text{chem}} + \gamma_l^{\text{struc}}$. Im Fall einer kohärenten GaN-Grenzfläche wird $\gamma_l^{\text{struc}} \approx 0$ und γ_l^{chem} ist ebenfalls gering, da sich die Bindungsverhältnisse in der α - und β -Phase kaum unterscheiden [2].

- [5] D. A. Porter, C. E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, Van Nostrand, Wokingham, 1981, S. 142.
- [6] J. W. Yang, J. N. Kuzina, M. Asif Khan, T. George, M. De Graef, S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3759.
- [7] M. S. H. Leung, R. Klockenbrink, C. Kisielowski, H. Fujii, J. Krüger, G. S. Sudhir, A. Anders, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, *Mater. Res. Soc. Symp.* **1997**, im Druck.
- [8] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Däweritz, K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, R2253.
- [9] A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 583.

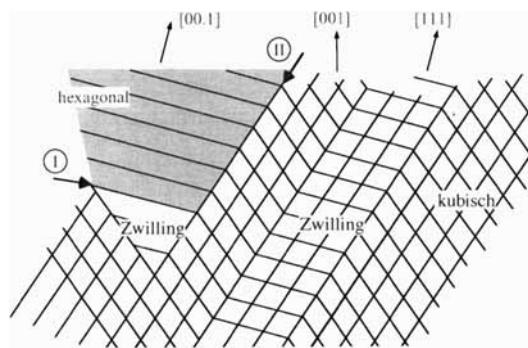


Abb. 4. Schematische Darstellung der spezifischen Orientierung zwischen hexagonalen Einschluß und kubischer Matrix, um die Rolle der Nanozwillinge hervorzuheben.

Phasengrenze zur kubischen Matrix kohärent (mit II in Abb. 4 gekennzeichnet), da die {111}-Ebenen der Matrix mit den {00.2}-Basalebenen des hexagonalen Einschlusses zusammenpassen. Somit resultiert diese spezifische Orientierungsbeziehung in einer Phasengrenze, die analog zur kubischen Zwillingsgrenze betrachtet werden kann, mit der Änderung, daß die eine Hälfte des Zwillings durch die Wurtzit-Struktur gebildet wird.

Phasenumwandlungen von kubischem zu hexagonalem GaN können aufgrund der begünstigten Orientierung der Basalebene zur Wachstumsfront stattfinden. Diese Bedingung wird erst durch die Bildung von Zwillingen innerhalb der kubischen Matrix erfüllt, die die dichtest gepackten Ebenen näher zur Wachstumsfront ausrichten und schließlich eine kohärente Phasengrenze erzeugen. Die Stabilität der Zweitphase ist dann das Ergebnis des kohärenten Charakters der Phasengrenze, die eine minimale Grenzflächenenergie haben sollte.^[4]

Eingegangen am 25. März 1997 [Z 10278]

Stichworte: Gallium · Grenzflächen · Metastabile Verbindungen · Phasenumwandlungen · Stickstoff

- [1] J. E. Northrup, J. Neugebauer, L. T. Romano, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 103.
- [2] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 10086.
- [3] a) S. C. Strite in *Properties of Group III Nitrides* (Hrsg.: J. H. Edgar) INSPEC, London, 1994, S. 262–267; b) P. Pirouz, J. W. Yang, *Ultramicroscopy* **1993**, 51, 189.
- [4] Die Energie einer kristallinen Grenzfläche γ_l setzt sich im allgemeinen aus zwei Teilen zusammen (siehe z. B. Lit. [5]). Der erste Anteil trägt der Wechselwirkung zwischen den Atomen an der Grenzfläche Rechnung und wird auch als kohärente (chemische) Grenzflächenenergie interpretiert (γ_l^{chem}), während der zweite Anteil die Dehnungsenergie aufgrund der Gitterfehlanpassung (γ_l^{struc}) berücksichtigt.

Mehrschichtige Dendrimer-Polyanhydrid-Verbundfilme auf Glas-, Silicium- und Goldwafern**

Yuelong Liu, Merlin L. Bruening,
David E. Bergbreiter* und Richard M. Crooks*

Dünne organische Filme sind aufgrund ihrer Verwendung zum Kleben, als Korrosionsschutz, in der Photonik, Elektronik sowie Sensor- und Membranchemie von aktuellem Interesse.^[1] Wir beschreiben hier einen neuen Weg zur Herstellung dünner Filme unter Verwendung funktionalisierter Dendrimere und eines reaktiven Copolymers, das kovalent an eine Oberfläche gebunden ist und dort als bürstenartiges, durch Lösungsmittel gequollenes Polymer vorliegt. Diese Synthese umfaßt eine Reihe von Abscheidungs- und Reaktionsschritten und führt zu kovalent verknüpften Dendrimermultischichten, die sich zwischen Schichten aus Gantrez (Poly(maleinsäureanhydrid)-*c*-poly(methylvinylether), mit 1% Ethylendiamin schwach quervernetzt) befinden. Die Produktfilme sind dicht funktionalisiert, halbgeordnet und leicht modifizierbar. Die Synthesemethode ist sehr allgemein anwendbar und kann auf die Herstellung von Verbundgrenzflächen ausgedehnt werden, indem andere nano- oder mesoskopische, oberflächenfunktionalisierte Objekte oder polyfunktionelle molekulare Baueinheiten eingesetzt werden.

Bisher gibt es für den Aufbau dünner organischer Filme auf anorganischen Feststoffen folgende Möglichkeiten: das Aufbringen von Mono- und Multischichten unter Verwendung von Selbstorganisations- oder Langmuir-Blodgett-Techniken,^[1] die Adsorption von Polymeren,^[2] das aufeinanderfolgende Aufbringen von kationischen und anionischen Polymeren, von organischen Polymeren und anorganischen Schichten oder von miteinander reagierenden Schichten^[3–9] sowie Pfpolymerisationen.^[8–10] Die hier vorgestellte Chemie vereinigt Merkmale dieser Ansätze mit dem Ziel, Verbundsysteme aus dünnen Filmen herzustellen, die hochgradig funktionalisierte Nanomoleküle in einem polymeren Netz enthalten.

[*] Prof. D. E. Bergbreiter, Prof. R. M. Crooks, Dr. Y. Liu, Dr. M. L. Bruening
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77845-3255 (USA)
E-mail: Bergbreiter@chemvx.tamu.edu
Crooks@chemvx.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-96341196 für D. E. B., CHE-9313441 für R. M. C.) und dem Texas Advanced Technology Program unterstützt. Wir danken Mingqi Zhao, Dr. Yuefen Zhou und Dr. Laurel Knott für Anregungen und Hilfestellungen sowie dem Michigan Molecular Institute (MMI) und der Dendritech Inc. (Midland, MI, USA) für Proben des Starburst-PAMAM-Dendrimers. M. L. B. dankt den National Institutes of Health (NIH) für ein Postdoktorandenstipendium.