

Einleitung: GaSb-Materialien

In den vergangenen Jahren haben die antimonhaltigen Materialien wie Gruppe 13-Antimonide MSb (M = Al, Ga, In) immer mehr an Bedeutung gewonnen, da diese aufgrund der kleinen Bandlücken und hohen Elektronenmobilitäten^[1] neben thermoelektrische Materialien wie (Sb₂Te₃, ZnSb, Zn₄Sb₃, CoSb₃, ...)^[2] potentielle Anwendungsmöglichkeiten in elektronischen und optoelektronischen Bauteilen finden. Leider treten bei der Abscheidung von dünnen Filmen dieser Materialien mittels des MOCVD Prozesses verschiedene Probleme auf. Hauptsächlich aber fehlen mögliche Precursoren.^[3] Aus diesen Gründen suchen wir nach alternativen Precursoren für den *Single Source Ansatz*.

Single Source Ansatz

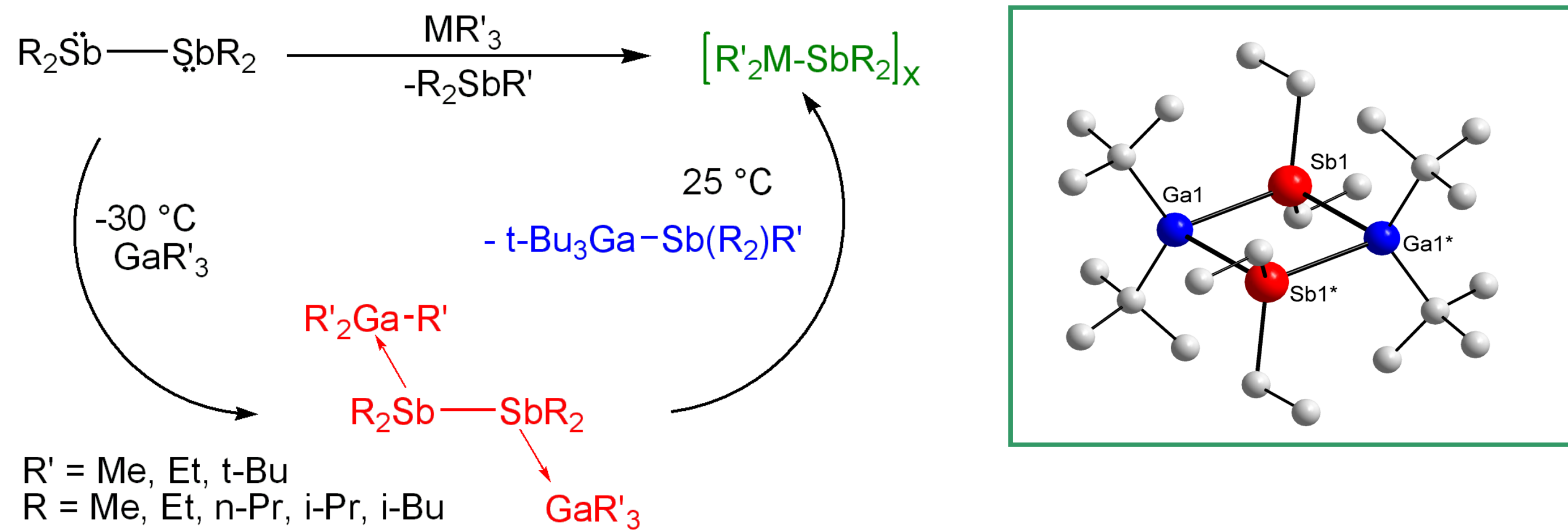


Abb. 1: Allgemeiner Reaktionsweg und Distibanspaltungsreaktion

Vollständig alkylsubstituierte MSb-Heterozyklen können durch Reaktion von Sb₂R₄ mit Trialkylgallium GaR'₃ dargestellt werden. Das gebildete Distibanaddukt [R'₃Ga]₂[Sb₂R₄] reagiert bei RT unter Sb-Sb und Ga-C Bindungsspaltung und bei gleichzeitiger Eliminierung des Adduktes R'₃Ga-Sb(R')R₂^[4] zum gewünschten Stibinogallan [R'₂GaSbR₂]_x (x = 2, 3).^[6] Diese werden als hochschmelzende, kristalline Feststoffe erhalten.

Literatur

[1] J. M. McChesney, J. Haigh, I. M. Dharmadasa, D. J. Mowthorpe, *Opt. Mater.* **1996**, 6, 63. [2] A. Majumdar, *Science* **2004**, 303, 777; R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, 413, 597; S. Schlecht, C. Erk, M. Yosef, *Inorg. Chem* **2006**, 45, 1693. [3] A. Aardvark, N. J. Mason, *J. Crystal Growth and Charact.* **1997**, 35, 207. [4] D. Schuchmann, S. Schulz, U. Flörke, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1606. [5] A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, 23, 3615; D. Schuchmann, A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, U. Flörke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 7, 931.

Einleitung: Niedervalente Zinkverbindungen

Der erste organische Komplex, der eine Zn-Zn-Bindung besitzt, ist das Zn₂H₂, welches eingeschlossen in einer Ar-Matrix bei 12 K, mittels Schwingungsspektroskopie und Rechnungen untersucht wurde.^[1] Kürzlich wurde über die erste stabile niedervalente Organozinkverbindung Cp*₂Zn₂ (**1**),^[2] mit Zn in der Oxidationsstufe +1 durch Carmona *et al.* berichtet (2004). Seit dieser Zeit wurden nur wenige Zn-Zn-Verbindungen des Typs R₂Zn₂ synthetisiert und auch strukturell charakterisiert.^[3] Aufgrund der drei potentiellen Reaktionszentren (Abb. 4) könnte (**1**) ein mögliches Startmaterial für die Synthese neuer Zn-Zn-Komplexe sein und neue synthetische Ansätze für Organozinkverbindungen eröffnen.

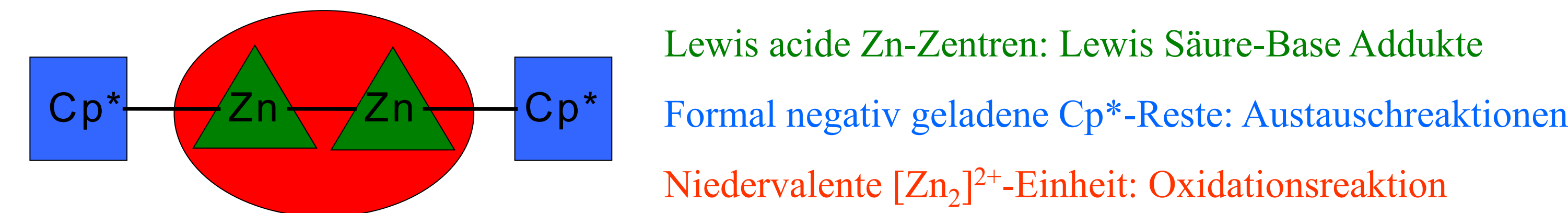


Abb. 4: Potentielle Reaktionszentren

Bildung eines Lewis Säure-Base Adduktes und Ligandenaustauschreaktion

Die Reaktion von (**1**) mit einer starken Lewis Base 4-(Dimethylamino)pyridin (dmap), führt zum ersten Lewis Säure-Base Addukt des Dizinkocens Cp*₂Zn-Zn(dmap)₂Cp* (**2**).^[4] Beide dmap Moleküle sind geminal an ein Zn-Atom koordiniert. Die Umsetzung von (**1**) mit [((2,4,6-Me₃C₆H₂)N(Me)C)₂CH]H (Mes₂nacnacH) verläuft unter Protonierung des Cp*-Liganden und gleichzeitiger Bildung des neuen Zn-Zn-Komplexes (Mes₂nacnac)₂Zn₂ (**3**).^[5]

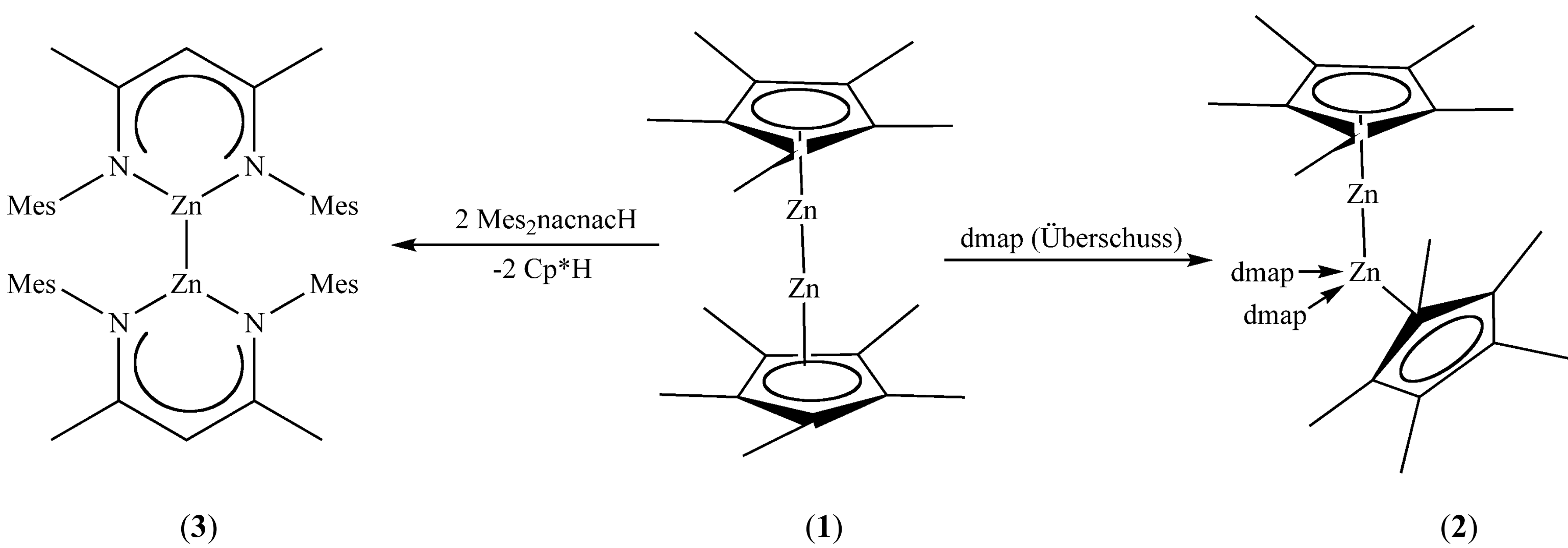


Abb. 5: Ligandenaustauschreaktion und Bildung des Lewis Säure-Base Adduktes Cp*₂Zn₂dmap₂

Literatur

[1] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11006. [2] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136. [3] E. Carmona, A. Galido, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6626. [4] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 821. [5] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, 28, 1590. [6] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5859. [7] D. H. Kerridge, S. A. Thrie, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1122.

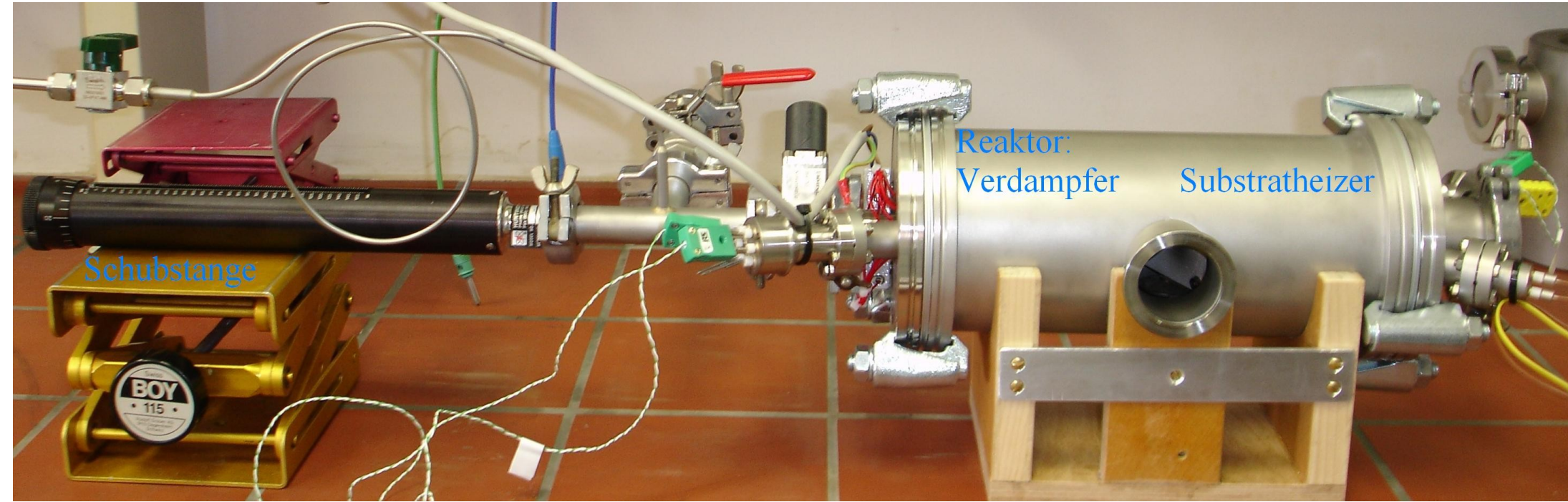


Abb. 2: Selbstgebauter Kaltwand-MOCVD-Reaktor

Der Reaktor (Abb. 2) besteht aus einer Precursorkammer, einem Verdampfer und einem Substratheizer. Der Abstand zwischen dem Substratheizer und dem Verdampferrohr kann zwischen 1 bis 8 cm variiert werden und der Winkel zwischen dem Precursorfluss und dem Substrathalter von 90° (*orthogonale Orientierung*) bis 180° (*in-line Orientierung*). Der neue Reaktor erlaubt das Arbeiten unter HV-Bedingungen bis zu 10⁻⁶ mbar.^[5]

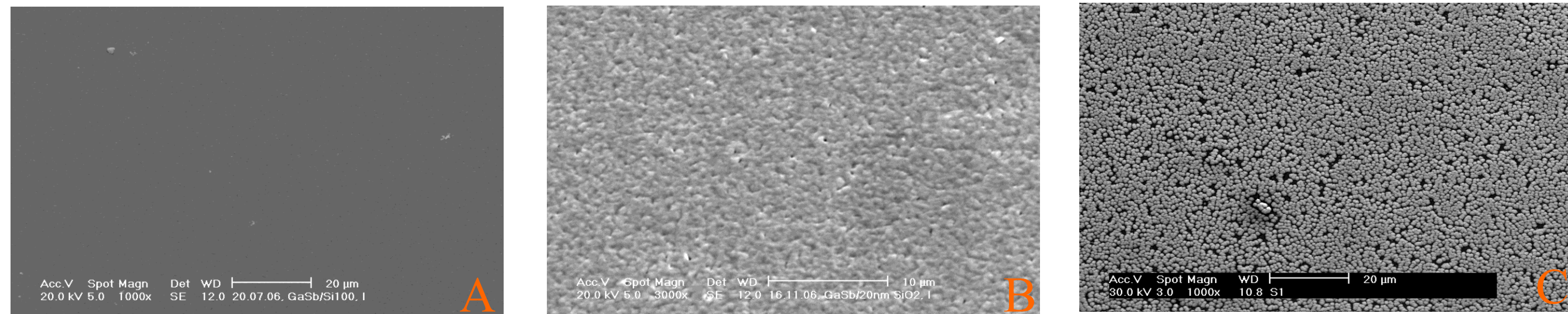


Abb. 3: REM Aufnahmen von GaSb Filmen auf Si(100) (A), SiO₂ (B) und Glas (C) abgeschieden bei 450 °C

Um den Einfluss der Substrate auf die Qualität der GaSb Filme zu untersuchen wurden bei 450 °C drei verschiedene Substrate Si(100), SiO₂ (100 nm Oberfläche) und Glas bedampft (Abb. 3). Die Filme auf Si(100) Substraten sind sehr dicht, wohingegen auf Glas ein Inselwachstum zu beobachten ist und die Belegungsdichte sehr gering ist. Durch AFM Aufnahmen konnte bestätigt werden, dass die Oberflächenrauigkeit bei kleiner als 40 nm liegt. Geringe Kohlenstoffkontaminationen konnten mittels Augerspektroskopie nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich aber nur um Oberflächenverunreinigungen (Sputter-Experimente).^[5]

DFT Rechnungen von (**2**) zeigen, dass die Bildung von [Cp*₂Zn₂(dmap)] (**1'**) durch Koordination von einem dmap Molekül exotherm verläuft (-4.6 kcal/mol). Die Koordination des zweiten dmap Moleküls in vicinaler Position ist endotherm (2.6 kcal/mol), die geminale Koordination hingegen exotherm (-9.2 kcal/mol). Deshalb ist die Bildung von (**2**) mit geminaler Koordination (-13.8 kcal/mol) der dmap Moleküle gegenüber der vicinalen Koordination (-2.0 kcal/mol) bevorzugt.^[5]

	Cp* ₂ Zn ₂	Cp* ₂ Zn ₂ (dmap)	Cp* ₂ Zn ₂ (dmap)(dmap) _{vic}	Cp* ₂ Zn ₂ (dmap)(dmap) _{gem}
Energie [kcal/mol]		-4.6	+2.6	-9.2
Zn-N [Å]		2.28	2.18/2.18	2.18/2.22
Zn-Zn [Å]	2.36	2.37	2.44	2.44
Gesamtenergie = -2 kcal/mol			Gesamtenergie = -13.8 kcal/mol	

Abb. 6: Ergebnisse der DFT- Rechnung

Basenstabilisierte [Zn₂]²⁺-Kation

Die Reaktion von (**2**) mit [HOEt₂][Al(OC(CF₃)₃)₄], verläuft unter Eliminierung von Cp*H mit der Bildung von [Zn₂(dmap)₆][Al(OC(CF₃)₃)₄]₂ (**5**), welches das basenstabilisierte [Zn₂]²⁺ -Kation beinhaltet.^[6]

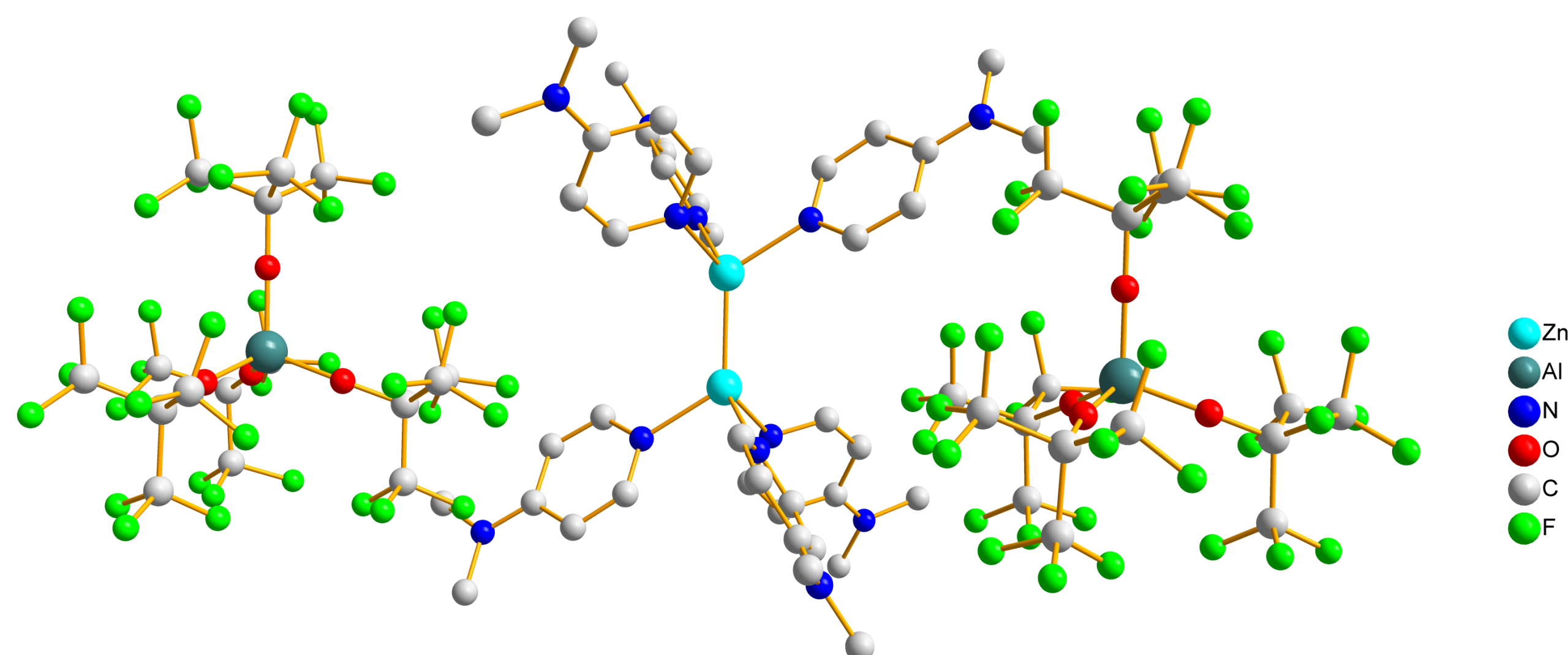


Abb. 7: Molekülstruktur von (**5**)

(**5**) ist der erste strukturell charakterisierte Komplex, der das [Zn₂]²⁺-Kation enthält (Abb. 7). Eine einzige Studie ist bekannt, die über die Existenz des Dikations berichtet, welches in einer Zn/ZnCl₂ Schmelze erhalten und mittels Ramanspektroskopie untersucht wurde.^[7] Das Ramanspektrum von (**5**) zeigt eine Bande bei 174.0 cm⁻¹, welche sehr gut mit dem Wert von 175.0 cm⁻¹ der berichteten Zn-Zn Schwingung von [Zn₂²⁺] übereinstimmt. Das IR Spektrum von (**5**) zeigt die charakteristischen Banden des Anions und die von dmap.