

Grundlegende Untersuchungen zur Trennung von Indium und Gallium

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried
Wilhelm Leibniz Universität Hannover zur Erlangung des
Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Isabella Laskowski

geboren am 11.12.1985 in Celle

2015

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Michael Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Paul Heitjans

Tag der Promotion: 12.03.2015

Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Grundlegende Untersuchungen zur Trennung von Indium und Gallium“ selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 17.11.2014

(Isabella Laskowski)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2010 bis November 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung der interessanten Aufgabenstellung, die freundliche Unterstützung und die stetige Gesprächsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans danke ich für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Mein Dank gilt vor allem den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Arbeitskreises von Prof. Dr. Binnewies für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Hierbei möchte ich Marc Krey, Claudia Schulze und Fabian Homeyer besonders danken.

Weiterhin möchte ich Ralf Köppe vom Karlsruher Institut für Technologie für die Hilfe bei den quantenchemischen Rechnungen und auch Alexey Timoshkin und seinem gesamten Arbeitskreis für die freundliche Zusammenarbeit und den massenspektrometrischen Messungen danken.

Ich danke auch meiner Familie und Freunden für die stete Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion.

Kurzzusammenfassung

Die derzeitige rasante Entwicklung der weltweiten Elektronikindustrie ist erst durch die Verwendung einiger Sondermetalle möglich geworden. In der Massenproduktion werden die entsprechenden Metalle, die in den elektronischen Bauteilen verwendet werden, in den Produkten so fein verteilt, dass eine Wiedergewinnung sehr schwierig ist. Da in Zukunft mit einem weiter steigenden Bedarf zu rechnen ist, erscheint die Entwicklung neuer Recyclingmethoden dringend notwendig. In dieser Arbeit wurde ein besonderes Augenmerk auf Gallium und Indium gelegt. Verbindungen dieser Metalle werden in den Bauteilen vieler elektronischer Geräte verwendet.

Gallium liegt in der Natur in kleinen Anteilen in bestimmten Bauxitvorkommen vor und kann aus der Bayer-Lauge bei der Aluminiumgewinnung abgetrennt werden. Indium hingegen ist in der Natur Begleitelement von Zink (Zinkblende). So bestand aus industrieller Sicht bei der Gewinnung dieser Metalle keine Notwendigkeit, Verfahren zur Trennung von Indium und Gallium zu entwickeln. Diese Arbeit sollte einige Grundlagen für die Entwicklung eines Trennverfahrens schaffen. Aufgrund der niedrigen Siedetemperaturen von GaCl_3 und InCl_3 (474 K bzw. 779 K) erscheint eine Überführung von Gallium und Indium aus Industrieabfällen in diese leicht flüchtigen Verbindungen für eine Trennung aussichtsreich. Erschwert wird dieses durch das komplexe Reaktionsverhalten dieser Chloride in der Gasphase. Je nach äußeren Bedingungen existieren die Mono- und Trichloride, die monomer und/oder dimer vorliegen sowie gemischtvalente Verbindungen $\text{MM}'\text{Cl}_4$. In dieser Arbeit wurde vor dem Hintergrund von Recyclingprozessen die Bildung der genannten Verbindungen bei verschiedenen Reaktionen massenspektrometrisch untersucht.

Anschließend wurden quantenchemische Rechnungen mit Hilfe des Programms TURBOMOLE durchgeführt, um einen konsistenten Satz thermodynamischer Daten gasförmiger Gallium- und Indiumhalogenide bereitzustellen. Mit Hilfe dieser wurden thermodynamische Daten von bisher wenig untersuchte Verbindungen des Typs Ga_2X_4 , In_2X_4 und InGaX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) berechnet.

Schlagworte Gallium, Indium, massenspektrometrische Analysen, quantenchemische und thermodynamische Berechnungen

Abstract

The current rapid development of the global electronic industry has only become possible through the use of special metals. These metals are very finely distributed in the products. Because of this a recovery is very difficult. The demand for electronic components will further increase in the future so a development of new recycling processes is necessary. In this work special attention was given to gallium/indium compounds because these metals are often used in electronic components.

Gallium occurs in nature in very small proportions in bauxite deposits. It can be separated during the extraction of aluminium. Indium, however, is in the nature by-element of zinc (zinc blende). So there was from an industrial point of view no need to develop a method for a separation of indium and gallium. This work deals with some fundamentals in order to develop a separation process via gas phase.

Gallium chloride and indium chloride have a very low boiling point (474 K and 779 K). Therefore, it seems reasonable for a successful separation to transfer the metals in these volatile compounds. This is made more difficult by the complex reaction behavior of the chlorides in the gaseous phase. There are mono- and trichloride as monomeric or dimeric molecules but also mixed valence compounds like $MM'Cl_4$ depending on external conditions. In this work, the formation of these compounds was investigated by mass spectrometry.

Subsequently quantum chemical calculations were performed to provide reliable thermodynamic data of the mono- and trichlorides. For the calculations the quantum chemistry program package TURBOMOLE was used.

In addition, thermodynamic data for little-known indium/gallium compounds like Ga_2X_4 , In_2X_4 und $InGaX_4$ ($X = Cl, Br, I$) were calculated using the previously calculated data.

Keywords gallium, indium, mass spectrometric analysis, quantum chemical and thermodynamic calculations

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Gallium	3
2.2	Indium.....	4
2.3	Funktionsweise von Halbleitern.....	6
2.4	Photovoltaik/CIGS	9
3	Analytische Methoden.....	15
3.1	Computerunterstützte Simulationsmethoden / Turbomole	15
3.2	Auswertung der quantenchemischen Rechnungen	24
3.3	Massenspektrometrie	26
4	Experimenteller Teil.....	35
4.1	Massenpektrometrische Untersuchungen.....	35
4.1.1	Umsetzung von Ga, Ga ₂ O ₃ und GaN zu gasförmigem GaCl ₃ , GaBr ₃ und GaI ₃	37
4.1.2	Umsetzung von In, In ₂ O ₃ und InN zu gasförmigem InCl ₃ , InBr ₃ und InI ₃	54
4.1.3	Umsetzung von Ga/In-, Ga ₂ O ₃ /In ₂ O ₃ - und GaN/InN-Mischungen zu den gasförmigem Chloriden, Bromiden und Iodiden	68
4.2	Quantenchemische Berechnungen	84
4.2.1	Thermodynamische Daten der Monohalogenide	85
4.2.2	Thermodynamische Daten der Verbindungen des Typs Ga ₂ X _z In ₂ X _z , und GaInX _z	96
5	Fazit.....	108
5.1	Zusammenfassung.....	108
5.2	Diskussion und Ausblick.....	111
6	Anhang.....	112
6.1	Literaturverzeichnis	112
6.2	Abkürzungsverzeichnis	115
6.3	Verwendete Chemikalien	117

6.4	Verwendete Analysengeräte	117
6.5	Massenspektren	118
6.6	Berechnete Daten	143
7.	Lebenslauf	148

1 Motivation

Die derzeitige rasante Entwicklung der weltweiten Elektronikindustrie ist erst durch die Verwendung einiger Sondermetalle möglich geworden. Solche Metalle wie zum Beispiel Niob, Hafnium und Rhenium können teilweise erst seit einigen Jahrzehnten industriell eingesetzt werden [1]. Es werden immer mehr neue und interessante Eigenschaften dieser Metalle und ihrer Verbindungen entdeckt, welche das Spektrum ihrer Einsatzmöglichkeiten erweitern.

Der Umsatzschwerpunkt des Weltmarktes für elektronische Bauteile liegt im Bereich der Halbleiter sowie der Informations- und Kommunikationstechnik. Die Elemente Cadmium, Gallium, Germanium, Indium, Silicium und Tantal sind von besonderer Bedeutung. Im Gegensatz zu den Bunt- und Legierungsmetallen ist das jährliche Weltmarktvolumen dieser Elektronelemente relativ gering [2]. Die Produktion der in der Elektronikindustrie verwendeten hochreinen Metalle ist oft aufwendig und erfordert spezielles Wissen.

Durch moderne Gewinnungsmethoden wird eine immer höhere Reinheit der genannten Elemente erreicht, die, zusammen mit einer gleichzeitigen Verkleinerung der Strukturgrößen von elektronischen Bauelementen, mit einer größeren Leistungsfähigkeit dieser Komponenten einhergeht. Somit werden in der Elektronikindustrie nur geringe Mengen dieser Metalle verbraucht. In der Massenproduktion werden die entsprechenden Metalle oft in den Produkten so fein verteilt, dass eine Wiedergewinnung sehr schwierig ist. Die geringen eingesetzten Mengen und die immer vielfältigeren Anwendungszwecke haben eine Verknappung dieser teilweise ohnehin seltenen Elemente zur Folge. Zu diesem Zeitpunkt ist Japan das einzige Land mit einem umfangreichen Recyclingprogramm [3]. Da in Zukunft mit einem weiter steigenden Bedarf zu rechnen ist, erscheint die Entwicklung neuer Recyclingmethoden dringend notwendig, denn auch das Thema der erneuerbaren Energie wird immer wichtiger. Die begrenzte Reichweite der derzeit vorwiegend genutzten fossilen Energieträger, die Klimaschutzbemühungen sowie eine Verringerung der Abhängigkeit von Energieexporteuren machen einen Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien zum Beispiel in Form von Solarzellen notwendig.

In dieser Arbeit soll ein besonderes Augenmerk auf Indium-Gallium-Verbindungen gelegt werden. Verbindungen dieser Metalle werden in den

Bauteilen vieler elektronischer Geräte oder auch in Bauteilen von Solarzellen verwendet. Da Indium und Gallium in der Natur nicht nebeneinander vorliegen, waren auch bis zum heutigen Elektronikzeitalter keine Prozesse zur Trennung dieser Metalle notwendig. Da immer nur kleinste Mengen der Rohstoffe pro Bauteil verarbeitet werden, ist der Versuch, sie nasschemisch zu trennen wenig aussichtsreich. Eine Trennung über die Gasphase erscheint wesentlich vielversprechender. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit einige grundlegende Untersuchungen zur Trennung von Indium und Gallium über die Gasphase vorgenommen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Gallium

Eines der häufig verwendeten Elektronikmetalle ist Gallium. In diesem Abschnitt wird kurz auf seine Entdeckung, sein Vorkommen und seine Verwendung eingegangen.

Die Existenz eines höheren Homologen des Aluminiums wurde bereits 1869 als wahrscheinlich angenommen. Im Jahr 1875 untersuchte LECOQ DE BOISBAUDRAN eine Probe einer aus den Pyrenäen stammenden Zinkblende. Er fand durch sorgfältige Prüfung aller bei der Aufarbeitung anfallenden Anteile auf spektroskopischem Weg ein neues Element. Zu Ehren seines Heimatlandes nannte er das neu entdeckte Element Gallium, abgeleitet vom lateinischen Namen „Gallia“. Die Isolierung des Galliums erfolgte im gleichen Jahr durch elektrolytische Abscheidung an einer Platinkathode aus einer ammoniakalischen Galliumsulfatlösung [4]. Der Gehalt an Gallium in der kontinentalen Erdkruste beträgt ca. 19 ppm. Somit ist seine Häufigkeit vergleichbar mit der von Lithium und Blei.

Gallium kommt in natürlicher Form nur in Erzen vergesellschaftet mit anderen Metallen vor. Bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts fand es deswegen wenig Beachtung. Gallium liegt vorwiegend als Aluminium- oder Zinkerz vor, wobei der Gehalt an Gallium in diesen Erzen sehr gering ist. In dem in Südamerika gefundenen Bauxit, das den höchsten bekannten Gehalt an Gallium aufweist, beträgt dieser nur 0,008 %. Die geschätzten weltweiten in Bauxit vorkommenden Galliumreserven belaufen sich auf ca. $1,6 \cdot 10^6$ Tonnen [16].

Industriell wird Gallium hauptsächlich als Nebenprodukt aus Bauxit im BAYER-Verfahren gewonnen. Dabei kann es durch verschiedene Verfahren von Aluminium getrennt werden. Eine Möglichkeit ist die fraktionierte Kristallisation, wobei zuerst Aluminiumhydroxid ausfällt, während sich Natriumgallat in Natronlauge anreichert. Nach einigen weiteren Prozessschritten wird Galliumhydroxid, gemischt mit Aluminiumhydroxid, ausgefällt. Schließlich wird das Gallium durch eine Elektrolyse gewonnen. Dieses Verfahren ist sehr teuer, da es energie- und arbeitsaufwendig ist.

Die Menge an jährlich produziertem Gallium ist im Vergleich zu anderen Metallen gering. Im Jahr 2008 betrug die Weltjahresproduktion 95 Tonnen [5]. Durch

Wiederaufbereitung von galliumhaltigen Abfällen wurde im gleichen Jahr 135 Tonnen gewonnen. Hauptproduktionsländer sind China, Deutschland, Kasachstan und die Ukraine. Die größten recycelten Mengen stammen aus den USA, Japan und Großbritannien [5]. Gallium wird auf Grund seiner Seltenheit nur in geringen Maß verwendet und kommt fast ausschließlich in Galliumverbindungen zum Einsatz. Die technisch wichtigsten Verbindungen sind Galliumnitrid, -phosphid, -arsenid und -antimonid. Diese sind typische III/V-Halbleiter, welche für Transistoren, Leuchtdioden und andere elektronische Bauteile verwendet werden. Die Farbe der Leuchtdioden ist hierbei abhängig von der Bandlücke der eingesetzten Verbindung und lässt sich gezielt durch Variation des Anionenverhältnisses und im Falle von $Ga_{1-x}In_xN$ des Kationenverhältnisses einstellen. Ein Großteil des produzierten Galliums (95 % [1]) dient der Herstellung von Galliumarsenid, welches zudem in Solarzellen und Mobiltelefonen verwendet wird. Metallisches Gallium findet aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts und des hohen Siedepunkts, sowie des niedrigen Dampfdrucks in Thermometern Anwendung [4]. Wird Gallium mit Plutonium ummantelt, kann es in Kernwaffen verwendet werden, um ungewollte Phasenumwandlungen zu unterdrücken. Trotz seiner geringen Verfügbarkeit besitzt Gallium somit vielseitige Anwendungsbereiche, vor allem in der Halbleitertechnik.

2.2 Indium

Ein weiteres häufig in elektronischen Bauelementen verwendetes Metall ist Indium. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf Entdeckung, Vorkommen und Verwendung des Metalls eingegangen.

Im Jahre 1863 beobachteten REICHS und RICHTER bei einer spektroskopischen Untersuchung einer aus Freiberg stammenden Erzprobe das Auftreten einer bis dahin unbekannt, von einem neuen Element stammenden, indigoblauen Spektrallinie. Nachdem es gelang, das neue bleigraue Metall zu isolieren, wurde auf Grund seiner indigoblauen Flammenfärbung von seinen Entdeckern der Name Indium vorgeschlagen [4]. Die späte Entdeckung des Indiums ist auf seine Seltenheit zurückzuführen. Der Anteil von Indium an der kontinentalen Erdkruste beträgt nur 0,05 ppm [5]. Damit weist es eine ähnliche Häufigkeit wie Silber oder Quecksilber auf, wobei nur wenige Indium-Mineralien bekannt sind. Die

sulfidischen Mineralien Indit (FeIn_2S_4) und Roquesit (CuInS_2) spielen bei der Indiumgewinnung kaum eine Rolle. Das größte Vorkommen an Indium wird in Zinkerzen gefunden. Die theoretischen Reserven werden dabei auf ca. 16.000 Tonnen geschätzt, allerdings sind davon nur ca. 11.000 Tonnen derzeit wirtschaftlich abbaubar [6]. Die größten Vorkommen liegen in Kanada, China und Peru. Indiumhaltige Erze werden aber auch in Australien, Bolivien, Japan, Russland, Südafrika, Nordamerika und in einigen europäischen Ländern gefunden. Vorkommen in Deutschland liegen im Erzgebirge und im Harz [7].

Indium wird hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Zink- oder Bleiproduktion gewonnen. Eine sich wirtschaftlich lohnende Gewinnung ist nur möglich, wenn sich während des Produktionsprozesses von Zink oder Blei in einem Prozessschritt Indium anreichert [8].

Indium wird seit ca. 1930 industriell verwendet. Neben den traditionellen Anwendungsgebieten des Oberflächenschutzes bei Gleitlagern und niedrigschmelzenden Legierungen hat es an großer Bedeutung in der Elektronik gewonnen. Rund 80 % des Weltverbrauchs entfällt mittlerweile auf die Indium-Indiumzinnoxid-Beschichtungen (ITO) in Flüssigkristalldisplays (LCD). Dabei ist Japan der weltweit größte Abnehmer vor den USA.

Im Jahr 2006 lag die Primärproduktion von Indium zwischen 660 Tonnen und 670 Tonnen [19].

Auf Grund der geringen natürlichen Vorräte, bei gleichzeitig steigender Nachfrage, zählt Indium zu den knappsten Rohstoffen auf der Erde. Derzeit reicht die Verfügbarkeit der Reserven durch in China gefundene Vorkommen noch bis ins Jahr 2027 [19]. Das Recycling von Indium übertrifft die Primärproduktion mittlerweile. Im Jahr 2008 wurden 800 Tonnen Indium recycelt, wobei es gewöhnlicherweise aus ITO zurückgewonnen wird. Das für Beschichtungen verwendete ITO wird in einem Zerstäubungsprozess als dünner Film auf ein Substrat aufgetragen. Dieser Prozess ist sehr ineffizient, da nur ungefähr 30 % des ITOs tatsächlich als Beschichtung aufgetragen werden und der Rest in der Sputterkammer verbleibt. Es wird geschätzt, dass 60-65 % des in der Kammer verbleibenden ITOs wiedergewonnen werden können. Die Wiedergewinnung ist allerdings mit hohen Kosten und Zeitaufwand verbunden. Das einzige Land in dem derzeit große Mengen an Indium recycelt werden, ist Japan [10].

Obwohl Indium sehr vielseitig verwendbar ist, sind die Verwendungsmöglichkeiten durch den hohen Preis eingeschränkt. Es wird hauptsächlich in Verbindungen wie Indiumzinnoxid, Indiumphosphid und Indiumarsenid verwendet.

Werkstoffe wie Stahl, Blei oder Cadmium werden auch zum Schutz durch Galvanisierung mit Indium überzogen. Dadurch werden diese beständig gegen Korrosion durch organische Säuren und Salzlösungen. Des Weiteren weisen mit Indium beschichtete Oberflächen einen hohen und gleichmäßigen Reflexionsgrad über ein weites Farbspektrum auf. Indium hat einen hohen Einfangquerschnitt für langsame als auch für schnelle Neutronen und ist somit ein geeignetes Material für Steuerstäbe in Kernreaktoren.

Viele Indiumverbindungen sind sogenannte Verbindungshalbleiter mit charakteristischen Bandlücken. Sie finden Anwendung in verschiedenen Dioden, wobei die Art der verwendeten Verbindung von der geforderten Bandlücke abhängt. Ternäre Halbleiter wie Kupferindiumdiselenid haben einen hohen Absorptionsgrad für Licht und werden daher in Dünnschichtsolarzellen ($\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$) eingesetzt.

Indium ist, genau wie Gallium, heutzutage aus der Elektronikindustrie nicht mehr wegzudenken. Doch auf Grund seiner geringen Verfügbarkeit müssen Wege gefunden werden, um die eingesetzten Mengen weiter zu verringern oder es effizient zu recyceln.

2.3 Funktionsweise von Halbleitern

Grundsätzlich können alle Stoffe in drei Gruppen eingeteilt werden: elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren. Sie können anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit oder der Energie ihrer Valenz- und Leitungsbänder eingeordnet werden.

Die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter werden von ihrem atomaren Aufbau bestimmt. Dies ist zum einen die Kristallstruktur (beispielsweise Diamantstruktur bei Elementhalbleitern wie Silicium und Germanium oder Zinkblendestruktur bei den III-V- und II-VI-Verbindungshalbleitern [11]) und zum anderen der Massenanteil und die Art von Fremdatomen - die sogenannte Dotierung.

Bei Halbleitern sind Valenzband und Leitungsband durch eine Lücke voneinander getrennt. Aus der Fermi-Dirac-Statistik geht hervor, dass das Fermi-Niveau genau in dieser Lücke liegt. In dieser Statistik beschreibt das Fermi-Niveau die Energie, bei der ein Elektronenzustand mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ besetzt ist. Am absoluten Nullpunkt sind die Zustände mit Energien zwischen dem tiefst möglichen und dem Fermi-Niveau mit Teilchen besetzt, darüber keiner. Dies ist eine Folge des für Elektronen geltenden Pauli-Prinzips [33].

Für einen Leitungsvorgang sind teilweise besetzte Bänder notwendig, die bei Metallen durch eine Überlappung der äußeren Bänder bei jeder Temperatur zu finden sind. Die Bandlücke bei Halbleitern ist so klein, dass beispielweise durch die Energie von Schwingungen bei Raumtemperatur oder durch Absorption von Licht Elektronen aus dem vollbesetzten Valenzband in das Leitungsband angeregt werden können. Das angeregte Elektron hinterlässt im Valenzband an seiner ursprünglichen Stelle ein Defektelektron oder auch Loch. Valenzelektronen benachbarter Atome können diesen Platz einnehmen und hinterlassen ihrerseits neue Defektelektronen. Es wird von einer Wanderung positiver Ladung gesprochen. Die angeregten Elektronen und auch die Defektelektronen tragen somit zur elektrischen Leitung des Halbleiters bei.

Halbleiter werden in direkte und indirekte Halbleiter eingeteilt. Wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angeregt, ist es am energetisch günstigsten, wenn es vom Maximum des Valenzbandes zum Minimum des Leitungsband angeregt wird. Liegen diese beiden Extrema beim gleichen Quasiimpuls, welcher den Betrag, mit dem Quasiteilchen in den Impulserhaltungssatz eingehen, wiedergibt, ist die Anregung durch ein Photon möglich (vergl. Abbildung 2.1).

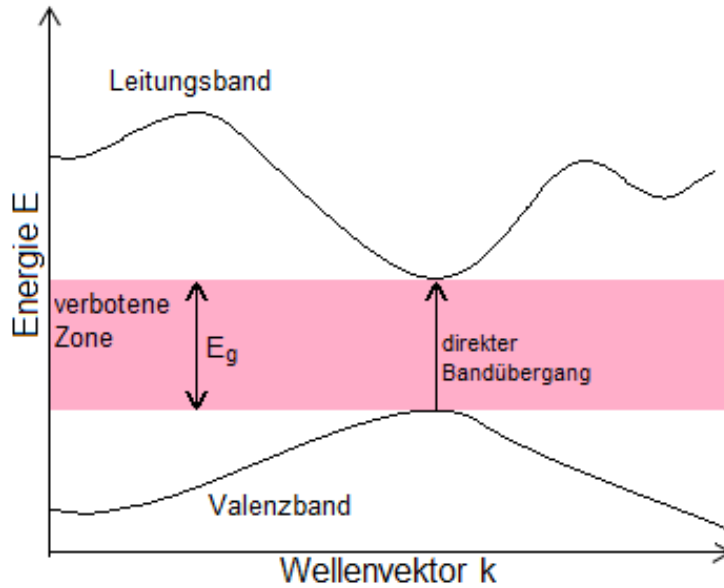


Abbildung 2.1: Direkter Bandübergang im vereinfachten Bandstrukturdiagramm

Das Elektron ändert dabei nur seine Energie nicht aber seinen Impuls, da durch den sehr kleinen Photonenimpuls der Impuls des angeregten Elektrons kaum geändert wird. In diesem Fall wird von einem direkten Halbleiter gesprochen. Im Falle der indirekten Halbleiter liegen die Extrema bei unterschiedlichen Quasiimpulsen (vergl. Abbildung 2.2) und das Elektron muss sowohl seine Energie als auch seinen Impuls ändern. Diese Anregung kann nicht allein von einem Photon stammen, sondern muss zusätzlich von einem Phonon herrühren.

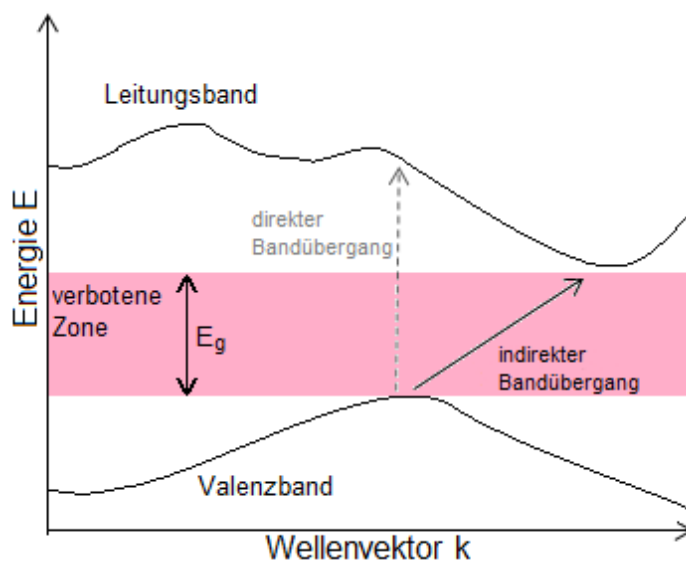


Abbildung 2.2: Indirekter Bandübergang im vereinfachten Bandstrukturdiagramm

Die Dichte der freien Elektronen und Löcher in undotierten Halbleitern wird intrinsische Ladungsträgerdichte genannt und ist stark temperaturabhängig. Bei diesen sogenannten Eigenhalbleitern ist der dominierende Leitungsmechanismus die Eigenleitung. In dotierten Halbleitern ist der Anteil der Ladungsträger durch den Dotierstoff bestimmt. Hier wird von einem Störstellenhalbleiter oder extrinsischen Halbleiter gesprochen. Der dominierende Leitungsmechanismus ist die Störstellenleitung.

In dotierten Halbleitern erzeugen die eingebauten Störstellen zusätzliche örtlich gebundene Energieniveaus in der Bandstruktur des Kristalls. Diese liegen zumeist in der Bandlücke des undotierten Halbleiters. Dadurch verringert sich die Energiedifferenz zwischen den Bändern und es können mehr Ladungsträger für die Leitung von elektrischem Strom durch Anregung zur Verfügung gestellt werden. Bei den Störstellen wird zwischen Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren unterschieden. Donatoren sind Fremdatome mit einem zusätzlichen Elektron im Valenzband im Vergleich zum reinen Halbleiter. Es wird dann von n-dotierten Halbleitern gesprochen in welchen, bezogen auf das Kristallgitter, ein Elektronenüberschuß vorherrscht. Dadurch entsteht ein Störstellenniveau in der Nähe der unteren Energieniveaus des Leitungsbandes. Akzeptoren als Fremdatome besitzen ein Elektron weniger im Vergleich zum reinen Halbleiter. Im Kristallgitter liegen dann Defektelektronen oder Löcher vor. Ein solches Störstellenniveau liegt im Bänderschema dicht oberhalb der Valenzbandkante. Es wird von einer p-Dotierung gesprochen.

Durch die Wahl verschiedener Halbleiterbasismaterialien und entsprechender Stoffe für die Dotierung lassen sich Halbleiter mit spezifischen, gewünschten Eigenschaften, entsprechend den Anforderungen in den jeweiligen Anwendungsgebieten, maßschneidern.

2.4 Photovoltaik/CIGS

Das elektromagnetische Spektrum der Sonne hat die größte Intensität im Bereich des sichtbaren Lichts. Die auf die gesamte Erdoberfläche auftreffende Strahlung beträgt im Tagesdurchschnitt ungefähr 160 W/m^2 [17], wobei dieser Wert stark abhängig vom Breitengrad, Absorptionseffekten in der Atmosphäre und der Witterung ist. Die auf die Erdoberfläche auftreffende Energiemenge ist dabei

mehr als zehntausendmal größer als der derzeitige Weltenergiebedarf pro Jahr. Heutzutage werden im Wesentlichen zwei Wege beschrrieben, um Sonnenenergie nutzbar zu machen:

Die Solarthermie, unter der die Umwandlung der Strahlungsenergie in nutzbare thermische Energie verstanden wird, sowie die direkte Umwandlung des ultravioletten und sichtbaren Lichtes in Elektrizität [13] oder kurz Photovoltaik. Bei photovoltaischen Zellen – umgangssprachlich Solarzellen – welche kurzwellige Strahlungsenergie, in der Regel Sonnenlicht, direkt in elektrische Energie umwandeln können, kommen meist Halbleiter zum Einsatz. Im Allgemeinen wird bei Solarzellen zwischen Dickschicht- und Dünnschichtzellen unterschieden. Die Dickschichtzellen sind die klassischen und am meisten verbreiteten Solarzellen. Sie besitzen den höchsten Wirkungsgrad und bestehen aus hochreinem Silicium als Halbleitermaterial mit einer Dicke von ca. 150 μm . Die Zelle besteht aus zwei Silicium-Plättchen, die aufeinander liegen, deren Außenseiten mit metallischen Kontakten besetzt sind.

Dünnschichtzellen weisen einige Vorteile gegenüber den klassischen, auf Silicium basierenden Dickschichtzellen, auf. Sie sind in der Herstellung günstiger und ihr Rohstoffbedarf ist deutlich geringer.

Im Gegensatz zu den Dickschichtzellen haben alle in den Dünnschichtzellen verwendeten Halbleitermaterialien direkte Bandlücken. Das hat zur Folge, dass eine deutlich dünnere Schicht von ca. 1-2 μm Dicke des Halbleiters, welche auf ein Trägermaterial aufgedampft wird, ausreichend ist. Auf dem derzeitigen Markt sind vornehmlich drei verschiedene Technologieklassen präsent: die amorphe/mikrokristalline Silicium Technik (kurz a-Si/ μc -Si), die Cadmiumtellurid-basierte (kurz CdTe) und die Kupfer-Indium-(Gallium)-Selenid (bzw. Schwefel) - Technik, kurz CIS oder CIGS [7].

CIGS-Halbleiter gehören zu der Verbindungsklasse der Chalkopyrite und gewinnen mehr und mehr an Bedeutung für die photovoltaischen Dünnschichttechnologien. Die Kristallstruktur entspricht der von Silicium – also der Diamantstruktur. Die Gitterplätze sind mit Elementen verschiedener Oxidationszahlen besetzt (Cu(I), In/Ga(III), Se(IV)). Zu den herausragenden Eigenschaften dieser Halbleiter gehört ihre große Toleranz gegenüber Kristalldefekten und Verunreinigungen. Dadurch entsteht ein größerer Spielraum für Einsparungen bei Prozess- und Materialkosten im Vergleich zu anderen

Halbleitermaterialien. Das Material ist außerdem durch seine hohe Stabilität gegenüber Säuren und Basen und der flexibel variierbaren Bandlücke des Materials gut geeignet.

Der stufenweise Aufbau eines Dünnschicht-Moduls, hier speziell eines CIGS-Moduls, ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Als Grundlage dient Natronkalkglas,

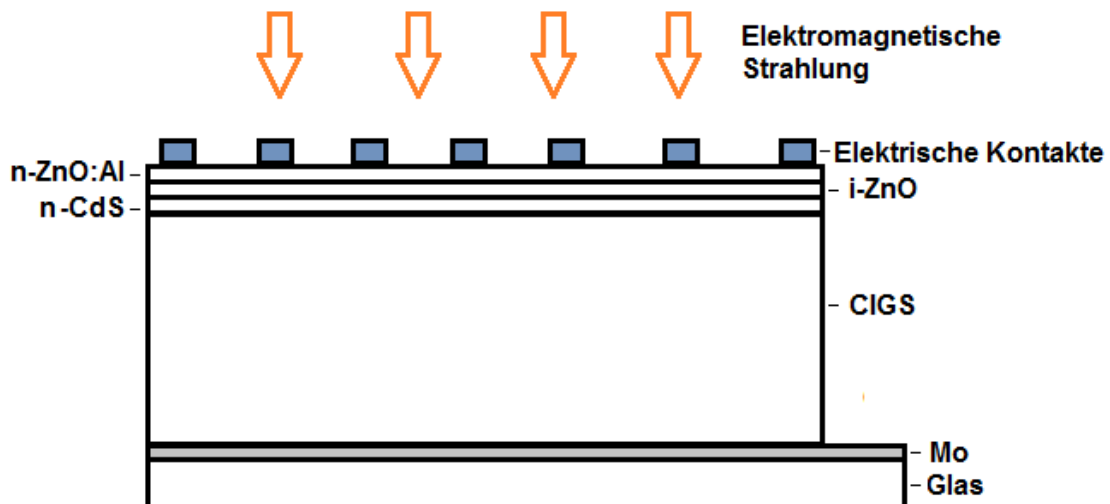


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines CIGS-Moduls.

auf welches Molybdän aufgestäubt wird. Darüber befindet sich eine Schicht des Halbleitermaterials, in diesem speziellen Fall eine Schicht $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Darauf folgen Pufferschichten von Cadmiumsulfid und Zinkoxid. Als n-dotierte Schicht folgt auf die Pufferschichten stark mit Aluminium dotiertes Zinkoxid (AZO). Durch die Kombination eines p-dotierten (p-CIGS) und einen n-dotierten (n-CdS) Halbleiters entsteht an der Grenzfläche ein p-n-Übergang.

Natronkalkglas findet in Dünnschichtsolarzellen Verwendung, da beobachtet werden konnte, dass durch eine Natriumdifusion in den Halbleiterfilm (hier $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) das Kornwachstum der Schicht verbessert wird. Diese Diffusion hat außerdem eine effektive Steigerung der Lochkonzentration zur Folge. Die Mo-Schicht dient als elektrischer Rückkontakt. An der Grenzfläche der Mo-Schicht und dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bildet sich eine MoSe_2 -Schicht, welche in einer Art Säulenstruktur vorliegt. Bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen ist es von großer Bedeutung, sicherzustellen, dass die c-Achse des MoSe_2 parallel zur Mo-Schicht orientiert ist. Liegt eine senkrechte Orientierung vor, neigt die

Halbleiterschicht dazu, von der Mo-Schicht abzublättern. Das CIGS-Material wird mit Hilfe eines Radio-Frequenz-Magnetron-Sputterprozesses auf die Molybdänoberfläche aufgetragen. Dabei werden die Prozessbedingungen so gewählt, dass die Orientierung der MoSe_2 -Schicht möglichst günstig ist [15].

Die zentrale Komponente in Dünnschichtzellen ist das Halbleitermaterial. Gewünschte Eigenschaften des Materials können durch Variation von Elementen und deren Konzentrationsverhältnissen angepasst werden. Bei den industriell häufig eingesetzten CIGS-Solarzellen spielt das Massenverhältnis von Kupfer zu den Metallen Indium und Gallium für die elektrischen Eigenschaften des Materials eine entscheidende Rolle. Ist der Anteil an Kupfer zu hoch, zeigt die Zelle keinen photovoltaischen Effekt mehr. Es entstehen unerwünschte Phasen mit einem signifikant niedrigeren elektrischen Widerstand und es könnte zu einem Kurzschluss in der Zelle kommen.

Die Pufferschichten Cadmiumsulfid und das undotierte Zinkoxid dienen hauptsächlich als Trennschichten zur Erhöhung der Effizienz der Solarzelle. Sie schützen die Halbleiterschicht vor Schäden bei der Auftragung der transparenten elektrisch leitfähigen Oxidschicht (hier in Form von AZO). Letztere weist eine vergleichbar geringe Absorption von elektromagnetischen Wellen im Bereich des sichtbaren Lichts auf und wird häufig als Fenster bezeichnet.

Die Elektronen und Defektelektronen im n-CdS bzw. p-CIGS diffundieren aufgrund eines Konzentrationsgradientens in das jeweils anders dotierte Gebiet (n-p-Übergang). Es bildet sich eine Grenzschicht, welche als Raumladungszone bezeichnet wird. Das Abwandern der Elektronen hinterlässt auf der n-Seite positive Donor-Ionen und auf der p-Seite entstehen im Gegenzug negative Akzeptor-Ionen. Die diffundierenden Elektronen kommen mit den Defektelektronen auf der p-Seite in Kontakt und werden durch Rekombination eliminiert. Das Gleiche gilt auch andersherum für die diffundierenden Defektelektronen. Die nicht kompensierten Ionen auf der n-Seite haben eine positive und auf der p-Seite eine negative Ladung.

Im Inneren der Raumladungszone entsteht ein elektrisches Gegenfeld, das der weiteren Diffusion von beweglichen Ladungsträgern entgegen wirkt. Die Breite dieser Zone ist temperaturabhängig und lässt sich durch eine von außen angelegte Spannung verändern. Bei einer von der n-Seite zur p-Seite gerichteten angelegten Spannung, wird die Zone mit steigender Spannung breiter. Die in der

Raumladungszone ablaufenden Vorgänge sind essentiell für die photovoltaische Aktivität der Solarzellen.

Wenn Photonen mit einer Energie $h\nu$ größer als die Bandlücke des Halbleiters in die Raumladungszone gelangen, werden sie absorbiert und Bindungen zwischen Atomen werden gebrochen, während Elektron-Defektelektron-Paare entstehen. Das innere elektrische Feld separiert die photogenerierten Ladungsträger aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladung und zwingt sie in verschiedene Richtungen zu den elektrischen Kontakten an beiden Seiten der Grenzzone (vergl. Abbildung 2.4). Ist das innere elektrische Feld schwach, rekombinieren die photogenerierten Ladungsträger und der Photostrom ist sehr gering oder sogar null. Aufgrund dessen ist es wichtig, eine solide Raumladungszone mit einem starken inneren elektrischen Feld zu schaffen. Solch eine solide Raumladungszone wird durch ein Halbleitermaterial mit hohen optischen Absorptionseigenschaften und wenigen Rekombinationszentren generiert.

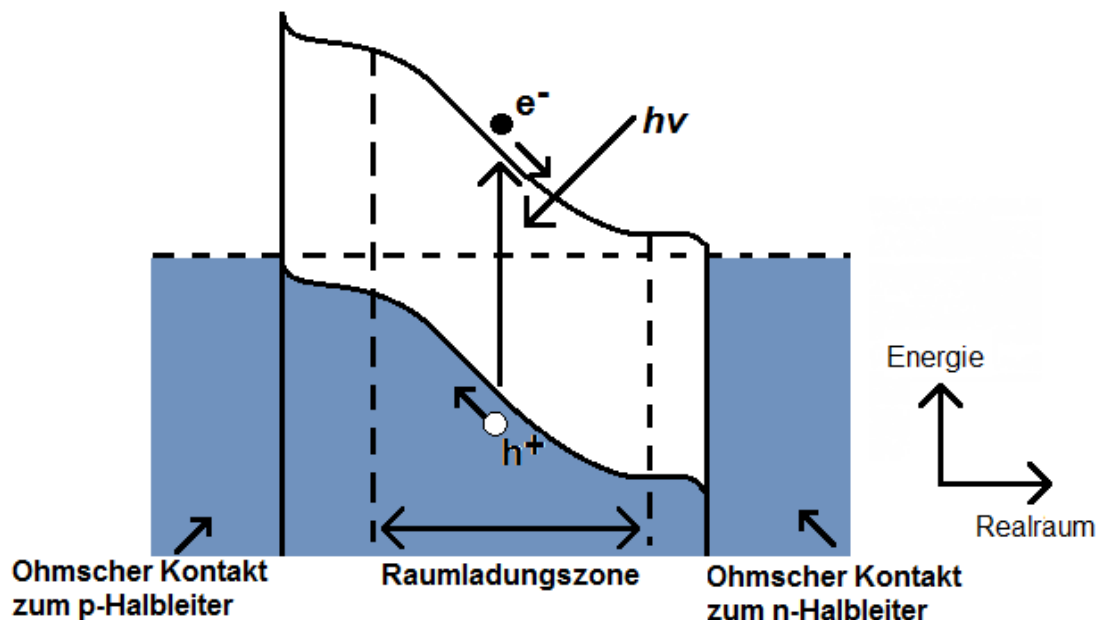


Abbildung 2.4: p-n- Übergang im Bereich der Raumladungszone

Dünnschichtsolarzellen sind aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Trotz der bereits jetzt ersichtlichen Vorteile gegenüber den Dickschichtsolarzellen besteht noch weiterhin erheblicher Spielraum zur

Verbesserung dieser Technologie. Es ist wünschenswert, den Wirkungsgrad (ca. 20%) weiter anzuheben. Auch die Verwendung von Schwermetallen wie Cadmium in CdS-Pufferschichten stellt immer noch besonders hohe Anforderungen an die Prozesssicherheit und das Recycling dar. In Zukunft sollte dieses durch cadmiumfreies Material ersetzt werden.

3 Analytische Methoden

Um eine vollständige Charakterisierung von Indium, Gallium und ihren Verbindungen zu erhalten, werden quantenchemische Rechnungen vorgenommen. Des Weiteren wird mit Hilfe von massenspektrometrischen Analysen Einblick in das Verhalten der Metalle und deren Verbindungen in der Gasphase gewonnen. In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen dieser Methoden eingegangen.

3.1 Computerunterstützte Simulationsmethoden / Turbomole

In der Chemie werden häufig Modelle verwendet, um Eigenschaften von Stoffen oder Systemen zu veranschaulichen. Dabei kann es sich um sehr unterschiedliche Arten von Modellen handeln. All diese Modelle haben gemein, dass ihnen eine Reihe von vordefinierten Annahmen und Regeln zugrunde liegen, um eine gute Näherung an die tatsächlichen Gegebenheiten der chemischen Prozesse oder Gebilde zu erhalten.

Ähnlich ist es auch bei der computerunterstützten Chemie. Sie simuliert numerisch chemische Strukturen und Reaktionen, basierend auf physikalischen Modellen. Solche Simulationen sind für wenig stabile Moleküle oder auch für kurzlebige, instabile Intermediate besonders geeignet. Auf diesem Weg können Informationen erhalten werden, welche sonst auf dem experimentellen Weg nicht zugänglich sind. Die computerunterstützte Chemie lässt sich grob in zwei Bereiche gliedern: *molecular mechanics* und *electronic structure theory* [20]. Beide Varianten bedienen sich den gleichen Basistypen von Rechenverfahren:

- Berechnung der Energie einer bestimmten Molekülstruktur und der daran angelehnten Eigenschaften
- Optimierung der Geometrie durch Lokalisierung der molekularen Struktur mit der geringsten Energie
- Berechnung der Schwingungsfrequenz, resultierend aus interatomaren Bewegungen im Molekül und der daraus abgeleiteten Eigenschaften des Moleküls [20]

Die Methode *molecular mechanics* bedient sich der Gesetze der klassischen Physik, um Struktur und Eigenschaften der Moleküle zu beschreiben. Bei der *electronic structure theory* dient die Quantenmechanik den Berechnungen als Grundlage.

Das am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelte Rechenprogramm *Turbomole* nutzt hauptsächlich Modelle, die in der Quantenmechanik und der statistischen Thermodynamik Verwendung finden. Mit Hilfe dieses Programms können für beliebige Verbindungen thermodynamische Daten berechnet werden. Da den Rechnungen des Rechenprogramms *Turbomole* unter anderem statistisch thermodynamische Operationen zugrunde liegen, werden im folgenden Abschnitt kurz einige mathematische Zusammenhänge zu diesem Bereich erläutert.

Die statistische Thermodynamik stellt die Verbindung zwischen den Eigenschaften – insbesondere der Energieniveaus eines Systems vieler Teilchen – der Einzelteilchen und den makroskopischen Größen dar. Die zentrale Größe in der statistischen Thermodynamik ist die Zustandssumme Q . Für ein ideales Gas ist diese gegeben durch folgende Summe

$$Q = \sum_j e^{-E_j/k_B \cdot T} . \quad (3.1)$$

E_j ist die Energie des Zustands j des Systems, k_B die Boltzmann Konstante und T die absolute Temperatur.

Die Gesamtenergie E für eine Ansammlung von N unabhängigen Molekülen ist die Summe der Energien der einzelnen Moleküle. So kann die Gesamtenergie E_j eines Zustands j des Systems durch folgende Gleichung beschrieben werden

$$E_j = \varepsilon_j(1) + \varepsilon_j(2) + \dots + \varepsilon_j(N) . \quad (3.2)$$

In dieser Gleichung gibt $\varepsilon_j(1)$ die Energie des Moleküls (1) im Zustand j an und $\varepsilon_j(2)$ die Energie des Moleküls (2) im gleichen Zustand und so weiter.

In nichtidealen Systemen interagieren die einzelnen Moleküle miteinander und Gleichung (3.2) verliert ihre Gültigkeit. Jedes Molekül wird als eigenes System angesehen mit den gleichen Werten für N (Teilchenzahl), V (Volumen) und T (Temperatur). Im Kollektiv werden diese Systeme als kanonisches Ensemble bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit W_j , dass sich ein zufällig gewähltes System des Ensembles in dem Zustand j mit der Energie $E_j(N, V)$ befindet, ist gegeben durch

$$W_j(N, V, \beta) = \frac{e^{-E_j(N,V) \cdot \beta}}{Q(N,V,\beta)} \quad (3.3)$$

mit

$$\beta = \frac{1}{k_B \cdot T} \quad (3.4)$$

und

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta \cdot E_j(N,V)} . \quad (3.5)$$

Die mittlere Energie eines Systems im Ensemble kann beschrieben werden durch

$$\langle E \rangle = \sum_j W_j(N, V, \beta) \cdot E_j(N, V) = \sum_j \frac{E_j(N,V) e^{-\beta \cdot E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)} . \quad (3.6)$$

$\langle E \rangle$ ist dabei eine Funktion von N , V und β und Gleichung 3.6 lässt sich vollständig über die Größe $Q(N, V, \beta)$ ausdrücken. Durch Ableiten von $\ln Q(N, V, \beta)$ nach β bei konstantem N und V wird folgender Ausdruck erhalten

$$\left(\frac{\delta \ln Q(N, V, \beta)}{\delta \beta} \right)_{N, V} = - \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta \cdot E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} . \quad (3.7)$$

Daraus folgt

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\delta \ln Q}{\delta \beta} \right)_{N,V} . \quad (3.8)$$

Wird Gleichung 3.6 als Ableitung der Temperatur ausgedrückt, kann durch Verwendung der Kettenregel als Alternative zu Gleichung 3.8.

$$\langle E \rangle = k_B \cdot T^2 \left(\frac{\delta \ln Q}{\delta T} \right)_{N,V} \quad (3.9)$$

erhalten werden. Für ein monoatomares ideales Gas in seinem elektronischen Grundzustand kann über die Beziehung

$$\left(\frac{\delta \ln Q}{\delta \beta} \right)_{N,V} = - \frac{3 \cdot N}{2} \cdot \frac{d \ln \beta}{d \beta} = - \frac{3 \cdot N}{2 \cdot \beta} = - \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T \quad (3.10)$$

schließlich mit Hilfe von Gleichung 3.8

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T \quad (3.11)$$

erhalten werden.

Für n Mol, mit $N = nN_A$ und $k_B N_A = R$ gilt:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (3.12)$$

mit der Avogadro-Konstante N_A , der Stoffmenge n und der allgemeinen Gaskonstante R .

Mit Hilfe diese Gleichung ist möglich, auf experimentellen Weg mittlere Größen für ein Ensemble zu bestimmen welche sonst in der Theorie über die Wahrscheinlichkeitsverteilung (Gleichung 3.3) zugänglich sind.

Wird die experimentell ermittelte Energie eines Systems mit U bezeichnet ergibt sich für 1 Mol eines monoatomaren idealen Gases:

$$\bar{U} = \overline{\langle E \rangle} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T . \quad (3.13)$$

Bei der inneren Energie U handelt sich um eine Zustandsfunktion. Dies bedeutet, dass U nur vom gegenwärtigen Zustand des Systems abhängig ist, nicht aber davon wie dieser Zustand erreicht wurde. Der Energieunterschied lässt sich also als Differenz aus End- und Anfangsenergie schreiben

$$\Delta U = \int_A^E dU = U_E - U_A . \quad (3.14)$$

Die innere Energie kann auch mit Hilfe des Energieerhaltungssatzes ausgedrückt werden. Für einen reversiblen Prozess, bei dem nur der Druck p und die Volumenarbeit $p \cdot dV$ beteiligt sind, besagt der erste Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU = \delta q + \delta w = q - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV . \quad (3.15)$$

Des Weiteren sagt diese Gleichung aus, dass die Änderung der inneren Energie dU eines geschlossenen Systems gleich der Summe der Änderung der Wärme δq und der Änderung der Arbeit δw ist. Die Funktionen der Arbeit und Wärme sind Wegfunktionen. Das bedeutet, dass der erreichte Zustand durchaus abhängig von dem Weg dorthin ist.

Verläuft der Prozess bei konstantem Volumen, kann keine Volumenarbeit geleistet werden und Gleichung (3.13) wird zu

$$\Delta U = q_v \quad (3.16)$$

und ΔU kann ganz einfach durch Messen der Energie in Form von Wärme (Kalorimetrie) experimentell bestimmt werden. Wird allerdings von einem offenen System ausgegangen, bei dem das System sowohl Energie als auch Materie mit der Umgebung austauschen kann und der Druck konstant bleibt, ist die zugeführte Wärmemenge nicht gleich der Änderung der inneren Energie. Wird in Gl. (3.13) p als Konstante angesehen, ergibt sich

$$q_p = \Delta U + p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (3.17)$$

Um diesen Ausdruck und noch folgende Zusammenhänge zu vereinfachen, wurde eine weitere Zustandsfunktion definiert, die Enthalpie.

$$H = U + p \cdot V \quad (3.18)$$

bzw. bei konstantem Druck

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (3.19)$$

Somit wird aus Gleichung (3.15)

$$q_p = \Delta H \quad (3.20)$$

Die Enthalpie ist genau wie die innere Energie temperaturabhängig. Nimmt die Temperatur eines Systems zu, so nimmt auch seine Enthalpie zu. Das Verhältnis dieser beiden Zunahmen hängt von den Prozessbedingungen ab, wobei diejenige mit der größten praktischen Bedeutung die des konstanten Drucks ist [14]. Aus dem Verhältnis der Enthalpie zu der Temperatur ergibt sich die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{q_p}{\Delta T} \quad (3.21)$$

Die Enthalpie einer Reaktion kann aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte $\Delta_f H_P^0$, und der Edukte $\Delta_f H_E^0$, berechnet werden.

$$\Delta_R H^0(T) = \sum_P \Delta_f H_P^0(T) - \sum_E \Delta_f H_E^0(T) \quad (3.22)$$

Die oben dargestellten Vorgehensweisen dienen als theoretische Grundlage des in dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Rechenprogramms TURBOMOLE. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie aus den aus dem

Programm erhaltenen Daten auf weitere thermodynamische Größen geschlossen werden kann.

In Abbildung 3.1 werden schematisch die verschiedenen Module des Programms gezeigt. Die blau gekennzeichneten Einheiten wurden für diese Arbeit verwendet. Um die genaue Arbeitsweise mit dem verwendeten Programm *Turbomole* zu verstehen, werden nun einige Begrifflichkeiten erläutert.

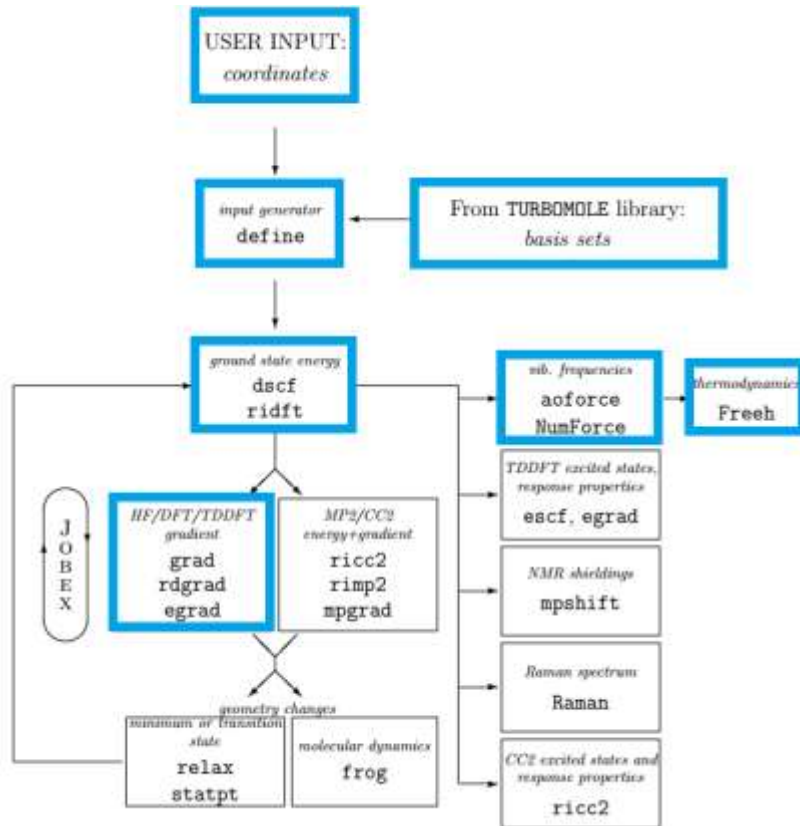


Abbildung 3.1: Die verschiedenen Module von Turbomole und ihr Datenfluss [15].

Es gibt kein chemisches Phänomen, welches nicht auf das Verhalten von Elektronen zurückgeführt werden kann. Die elektronische Struktur und die Eigenschaften jedes Moleküls in jedem möglichen Zustand kann im Prinzip durch die Lösung der Schrödinger Gleichung beschrieben werden. Diese ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\hat{H}\Psi_A = E_A\Psi_A \quad (3.23)$$

mit der Energie E , der Wellenfunktion Ψ und dem Hamiltonoperator \hat{H} . Der hier mit A gegebene Index gibt den betrachteten Zustand des Systems an. Die

Schrödinger Gleichung kann nur für das Wasserstoffatom exakt gelöst werden. Es ist daher notwendig, für Mehrelektronensysteme gute Näherungen zur Lösung der Gleichung zu finden.

Die Hartree-Fock Methode wird als *self-consistent-field* (SCF) - Rechnung bezeichnet und ist ein allgemeines Verfahren in der Quantenmechanik zur näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung von Mehrelektronensystemen im nicht entarteten Grundzustand. SCF- Rechnungen beruhen auf dem Variationsprinzip. Für jede antisymmetrische, nominierte Wellenfunktion eines Moleküls ist der berechnete Energiewert immer höher als die Energie der exakten Wellenfunktion. Es werden immer wieder neue Wellenfunktionen berechnet bis die Energie Konvergenz erreicht.

Somit ermöglicht die Hartree-Fock-Methode es, Orbitalenergien und Wellenfunktionen zu berechnen und ist eine Ab-initio-Methode. Sie ist sehr zeitaufwendig und vernachlässigt die Elektronenkorrelation komplett, stellt aber eine essentielle Grundlage für die Weiterentwicklung genauerer Methoden dar. Normalerweise werden die Molekülorbitale analytisch als Linearkombinationen von Basissätzen angesetzt. Ein Basissatz enthält dabei alle Funktionen aus deren Linearkombinationen die Orbitale beschrieben werden können.

Dies stellt eine Näherung dar, welche umso besser wird, je besser und intelligenter der entsprechende Basissatz gewählt wird. Die mit Hilfe dieser Methode errechnete Energie wird niemals den exakten Wert erreichen, selbst wenn ein unendlich großer Basissatz verwendet wurde. Es wird ein sogenanntes Hartree-Fock-Limit erreicht. Es wurden Erweiterungen entwickelt, die in der Lage sind, zumindest einen Teil der Elektronenkorrelation zu erfassen. Dabei sind die Møller-Plesset-Störungstheorie und die Dichtefunktionaltheorie von besonderer Bedeutung.

Unter der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird ein Verfahren zur Bestimmung des quantenchemischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems verstanden und beruht auf der ortsabhängigen Elektronendichte. Sie wird zur Berechnung grundlegender Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern verwendet. Als Grundlage dient das Hohenberg-Kohn-Theorem welches besagt, dass zu einem Potential $V(\vec{r})$ im Grundzustand eines Systems von N Elektronen es nur eine Elektronendichteverteilung $n(\vec{r})$ gibt. Dieses Theorem gilt nur für einen nicht

entarteten Grundzustand. Es ergibt sich dadurch eine Vereinfachung, da anstelle von $3N$ Variablen nur noch mit 3 Variablen gerechnet werden muss.

In der Dichtefunktionaltheorie wird die Elektronendichte im Grundzustand berechnet, daraus können anschließend alle weiteren Eigenschaften des Grundzustandes bestimmt werden. Somit liefern DFT-Rechnungen unmittelbar die Gesamtenergie der Atomkonfiguration und dienen dazu von mehreren möglichen Anordnungen die energetisch günstigste herauszufinden. Dazu muss die Geometrie jeder Anordnung optimiert werden, das bedeutet, dass die Atome so lange verschoben werden bis die Kräfte verschwinden bzw. ein Minimum der Energie gefunden ist.

Mittels leistungsfähiger Computer können derzeit Systeme von bis zu 1000 Atomen mittels DFT- Rechnungen behandelt werden.

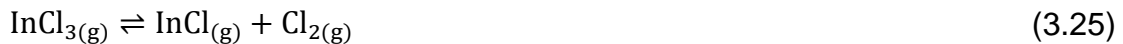
Die Møller-Plesset-Störungstheorie ist ein Spezialfall der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie bei welcher es sich um eine zeitunabhängige Störungstheorie handelt. Unter einer Störungstheorie wird eine mathematische Methode, die den Einfluss einer Störung auf ein analytisch lösbares System untersucht, verstanden. Der Grundgedanke dahinter ist es, den Hamiltonoperator des Systems in zwei Anteile zu zerlegen

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (3.24)$$

wobei der lösbare Anteil durch \hat{H}_0 und die Störung durch $\lambda \hat{H}_1$ gegeben ist. Ist die Störung hinreichend klein, lassen sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen in einer Potenzreihe nach λ entwickeln. Je nachdem wie weit die Potenzreihe entwickelt wird, wird zwischen einer Störungstheorie erster, zweiter oder höherer Ordnung unterschieden.

3.2 Auswertung der quantenchemischen Rechnungen

Am Beispiel der Darstellung von Indium(I)-chlorid wird im Folgenden die Berechnung der Reaktionsenthalpie der Halogenide auf indirekten Weg verdeutlicht, da diese nicht auf direktem Weg berechnet werden kann. Dafür wird zuerst die stöchiometrische Zusammensetzung, Struktur und die entsprechende Punktgruppe der Verbindung festgelegt.



Ausgehend von dieser Reaktionsgleichung wird zuerst die Gesamtenergieänderung ΔE der Reaktion berechnet. Dies geschieht mit Hilfe der von *TURBOMOLE* berechneten totalen Energien ($E_{\text{tot,P}}$, $E_{\text{tot,E}}$) der einzelnen Stoffe.

Es gilt:

$$\Delta E = E_{\text{tot,P}} - E_{\text{tot,E}} \quad (3.26)$$

Wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben, handelt es sich bei der inneren Energie U um eine Zustandsfunktion. Somit kann die Änderung der inneren Energie mit Gleichung (3.14) berechnet werden.

$$\Delta U = \int_A^E dU = U_E - U_A \quad (3.14)$$

Die Beziehung zwischen Innerer Energie und Enthalpie wird durch Kombination der Zustandsgleichung und der Definition von H erhalten. Somit ergibt sich die folgende Gleichung:

$$H = U + p \cdot V = U + n \cdot R \cdot T \quad (3.27)$$

So können mit Hilfe der errechneten Inneren Energie Rückschlüsse auf die Reaktionsenthalpie gezogen werden.

Üblicherweise wird die Enthalpie einer Reaktion über folgende Gleichung

$$\Delta_R H^0(T) = \sum_P \Delta_f H_P^0(T) - \sum_E \Delta_f H_E^0(T) \quad (3.22)$$

berechnet. Um Energien von Systemen bei einer Temperatur über 0 K weitestgehend korrekt vorausszusagen, ist es notwendig, eine thermische Energiekorrektur zu der errechneten Energie einzufügen. Die thermische Korrektur ist gegeben durch:

$$H_{\text{corr}}(T) = U + k_B \cdot T \quad (3.28)$$

Diese Korrektur beinhaltet die Effekte der molekularen Translation, Rotation und Vibration bei gegebener Temperatur. So wird aus Gleichung (3.24) der folgende Ausdruck

$$\Delta_R H^0(T) = \sum (E_{\text{tot}}(T) + H_{\text{corr}}(T))_P - \sum (E_{\text{tot}}(T) + H_{\text{corr}}(T))_E \quad (3.29)$$

Wurde über diesen Weg die Reaktionsenthalpie für die Beispielreaktion berechnet, können nun Rückschlüsse auf die Standardbildungsenthalpien der gesuchten Verbindungen gezogen werden. Durch das Verwenden von Literaturwerten der Standardbildungsenthalpien von Cl_2 und InCl_3 kann die Enthalpie von InCl berechnet werden.

$$\Delta_f H(\text{InCl}) = \Delta_R H + \Delta_f H(\text{InCl}_3) - \Delta_f H(\text{Cl}_2) \quad (3.30)$$

Die hier beschriebenen Rechnungen dienen zur Verdeutlichung der Vorgehensweise zur Berechnungen thermodynamischer Daten von Verbindungen, die in der Literatur bis dato wenig beschrieben sind.

Die Enthalpie eines Stoffes ist temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit wurde bereits im Abschnitt 3.1 thematisiert und soll hier nur noch einmal kurz in Zusammenhang mit den tatsächlich durchgeführten Rechnungen angeführt werden.

Mithilfe der von Turbomole berechneten spezifischen Wärmekapazität c_p kann eine Beziehung zwischen einer Enthalpieänderung und einer Temperaturdifferenz hergestellt werden. Für infinitesimale Temperaturänderungen gilt:

$$dH = c_p \cdot dT \quad (3.31)$$

Eine Erhöhung der Enthalpie kann mit der Zufuhr einer Wärmemenge bei konstantem Druck gleichgesetzt werden.

$$q_p = c_p \cdot \Delta T \quad (3.32)$$

Aus dieser Gleichung ist leicht ersichtlich, dass der Wert für c_p auch experimentell bestimmt werden kann. In einem kleinen Temperaturbereich kann die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität vernachlässigt werden, ansonsten wird sich einer empirischen Näherungsformel bedient:

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^6T^{-2} + d \cdot 10^{-6}T^2 \quad (3.33)$$

Die Variablen a , b , c und d sind dabei stoffspezifische Konstanten. Mit Hilfe von Turbomole wird für vier verschiedenen Temperaturen die Werte der spezifischen Wärmekapazität berechnet und anschließend die Variablen a , b , c und d für die Halogenide bestimmt.

3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der Masse von Atomen oder Molekülen. Es handelt sich dabei um eine destruktive Methode. Das bedeutet, dass der Analyt während der Messung zerstört wird.

Die zu untersuchende Substanz wird als erstes in die Gasphase überführt und ionisiert. Bei den Ionen kann es sich um Cluster, Moleküle oder aber auch um

deren Bruchstücke handeln [8]. Die Trennung der Ionen erfolgt durch statische, dynamische, elektrische oder magnetische Felder. Dort wirken repulsive Kräfte auf die Ionen, deren Ausmaß unter anderem vom Verhältnis der Masse des jeweiligen Teilchens zu dessen Ladung abhängt. Im Anschluss werden die Teilchen nach einer erfolgten Trennung mit Hilfe geeigneter Detektoren registriert.

In Abbildung 3.1 ist das Grundprinzip, nach dem Massenspektrometer in der Regel, aufgebaut sind, gezeigt. Üblicherweise besteht ein Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor. Alle diese Einheiten werden unter Hochvakuumbedingungen betrieben.

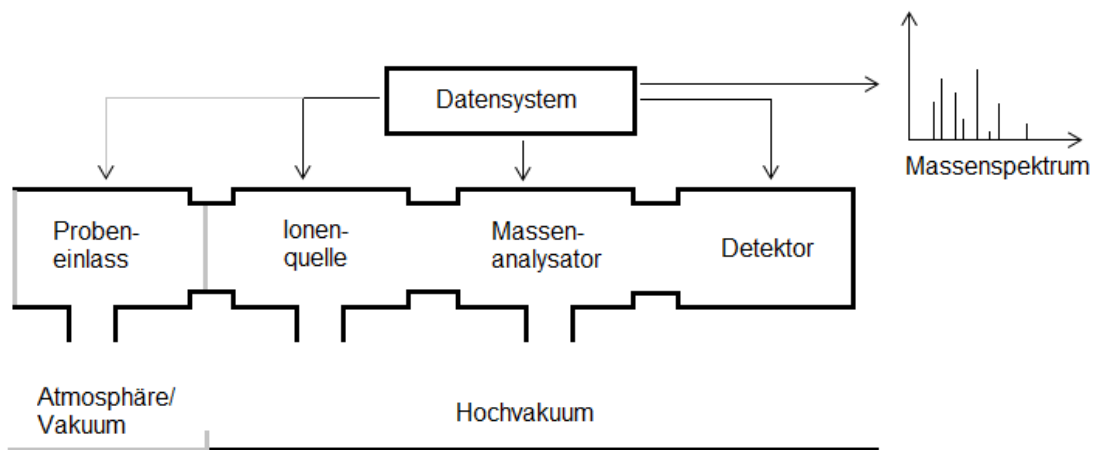


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers.

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Ionisation besteht darin, gasförmige Moleküle mit energiereichen Elektronen zu beschließen (Elektronenstoßionisation, EI). Die Ionisation kann auch thermisch, durch elektrische Felder oder den Beschuss mit Photonen geschehen kann. Bei der Elektronenstoßionisation ist die bei dem Stoß mit dem Elektron übertragene Energie größer als die Ionisierungsenergie des entsprechenden Neutralteilchens.

In der Ionenquelle wird die zu untersuchende Substanz zunächst in eine hochverdünnte Gasphase überführt. Dadurch ist die freie Weglänge der Teilchen groß genug, um Wechselwirkungen nach der Ionisation zwischen den einzelnen Ionen während ihrer Lebensdauer de facto auszuschließen.

In Abhängigkeit vom Analyten und der Energie der Primärelektronen können neben den einfach geladenen Ionen auch mehrfach geladene Ionen auftreten.

Neben den erwünschten Ionen können aus der Wechselwirkung zwischen Elektron und Neutralteilchen noch weitere Ereignisse resultieren. Durch eine schwächere Wechselwirkung wird das Neutralteilchen in einen elektronisch angeregten Zustand überführt, ohne dass dabei eine Ionisation stattfindet. Nimmt die Energie des Primärteilchens zu, so nimmt auch die Häufigkeit und Vielfalt der ionisierten Spezies zu. Es kann auch der seltene Fall auftreten, dass das Elektron von dem Neutralteilchen eingefangen wird, dabei entsteht ein negatives Radikal-Ion. Nur mit Elektronen sehr niedriger Energie würde der Elektroneinfang effektiv ablaufen.

Elektronen benötigen ca. $2 \cdot 10^{-16}$ s, um sich 1 nm durch ein Molekül zu bewegen [18]. Das vom Elektron getroffene Molekül befindet sich in Relation dazu mehr oder weniger in Ruhe, da die thermische Geschwindigkeit von einigen wenigen $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ im Vergleich zu der Geschwindigkeit des hindurchtretenden Elektrons vernachlässigbar ist. Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass bei der Wechselwirkung zwischen einem energiereichen Elektron und einem gasförmigen Molekül die Position der Atome zueinander und damit ihre Bindungslängen während des Ionisationsprozesses unverändert bleiben. Solche Übergänge, bei denen sowohl die Eigenbewegung des Moleküls als auch die Molekülschwingungen vernachlässigt werden können, werden als vertikale Übergänge bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Übergangs aus dem Grundzustand des Neutralteilchens ist dort am höchsten, wo es zur maximalen Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen des Grundzustands und des angeregten Zustands kommt. Beim Schwingungsgrundzustand ist dies die Gleichgewichtsposition und bei höheren Schwingungszuständen haben die Wellenfunktionen ihre Maxima an den Wendepunkten der Bewegung.

Abbildung 3.2 zeigt den Übergang vom neutralen in den ionischen Zustand im Falle eines zweiatomigen Moleküls. Die Elektronenstoßionisation wird als vertikale Linie dargestellt. Ist der Kern-Kern-Abstand des ionischen Zustands, r_1 , größer als der des neutralen Grundzustands, r_0 , werden Ionen in einem schwingungsangeregten Zustand erzeugt.

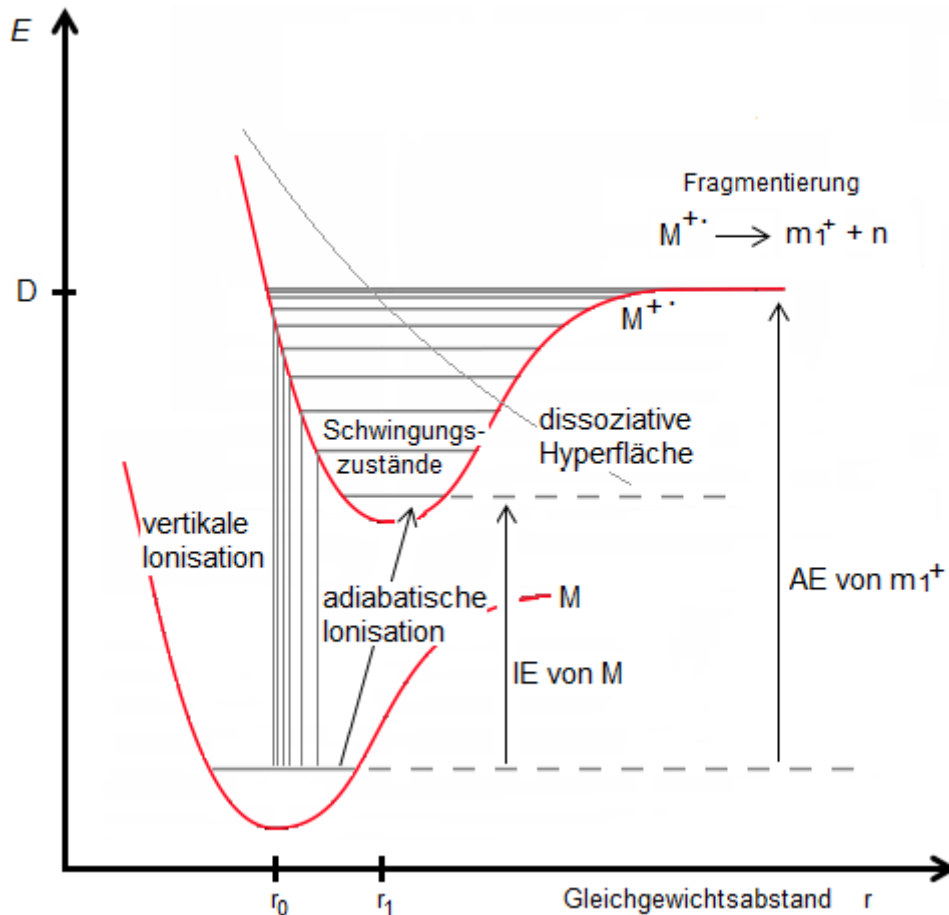


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Übergangs vom neutralen in den ionischen Zustands im Falle eines zweiatomigen Moleküls.

Eine Ionisation führt zu einer Schwächung der Bindung im Ion. In der Regel bedeutet das eine höhere Neigung zur Bindungsdissoziation. Als Gegenstück zur vertikalen Ionisation gilt die adiabatische Ionisation. Diese liefert bei der Ionisation des Neutralteilchens in einem Schwingungsgrundzustand ein Radikal-Ion welches sich ebenfalls in seinem Grundzustand befindet. Das Schicksal des Ions richtet sich nach der Form seiner Energiehyperfläche. Liegt ein Minimum vor und ist das Anregungsniveau unterhalb der Energiebarriere für die Dissoziation, kann das Ion sehr lange existieren. Besitzt ein Ion eine innere Energie oberhalb der Dissoziationsenergie, dissoziiert es an einem bestimmten Punkt und im Massenspektrum werden Fragment-Ionen sichtbar. In einigen Fällen zeigen Ionen auf ihrer Energieoberfläche überhaupt kein Minimum. Die Ionisation hat eine spontane Dissoziation zur Folge und es kann kein Molekül-Ion beobachtet werden.

Die Ionisierungsenergie ist die Mindestenergie, die benötigt wird, um ein Neutralteilchen zu ionisieren. Eine quantitative Übertragung der Energie bei einer Kollision ist gering, somit ist die Ionisationseffizienz bei Elektronen, die nur die Ionisationsenergie des betreffenden Neutralteilchens tragen, nahezu null. Doch schon eine geringe Erhöhung der Elektronenenergie verursacht einen steilen Anstieg der Ionisationseffizienz. Jede Molekülspezies hat ihre eigene Ionisationseffizienzkurve, die vom Ionisationsquerschnitt des betreffenden Moleküls abhängig ist. Der Ionisationsquerschnitt beschreibt die Fläche, die das Elektron durchqueren muss, um in eine effektive Wechselwirkung mit dem Neutralteilchen treten zu können.

Angeregte Schwingungszustände sind bei Raumtemperatur vollständig unbesetzt. Es finden nur die energetisch viel niedriger liegenden internen Rotationen statt. Die Mehrzahl der generierten Ionen ist schwingungsangeregt. Viele dieser Ionen haben eine Energie deutlich oberhalb der Dissoziationsenergie. In der Massenspektrometrie wird die Dissoziation als Fragmentierung bezeichnet, sie kann durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



Gleichung (3.34) beschreibt den Verlust eines Radikals und Gleichung (3.35) stellt den Verlust eines Moleküls dar. Bei einem Bindungsbruch handelt es sich um einen endothermen Prozess. Somit liegt die potenzielle Energie des Fragment-Ions auf einem höheren Energieniveau (vergl. Abbildung 3.3). Die Energie, die mindestens auf das Neutralteilchen übertragen werden muss, damit sich ein Fragment-Ion m_1^+ nachweisen lässt, wird als Auftrittsenergie AE bezeichnet. In der Realität bevölkern die erzeugten Ionen eine breite Energieverteilung $P_{(E)}$.

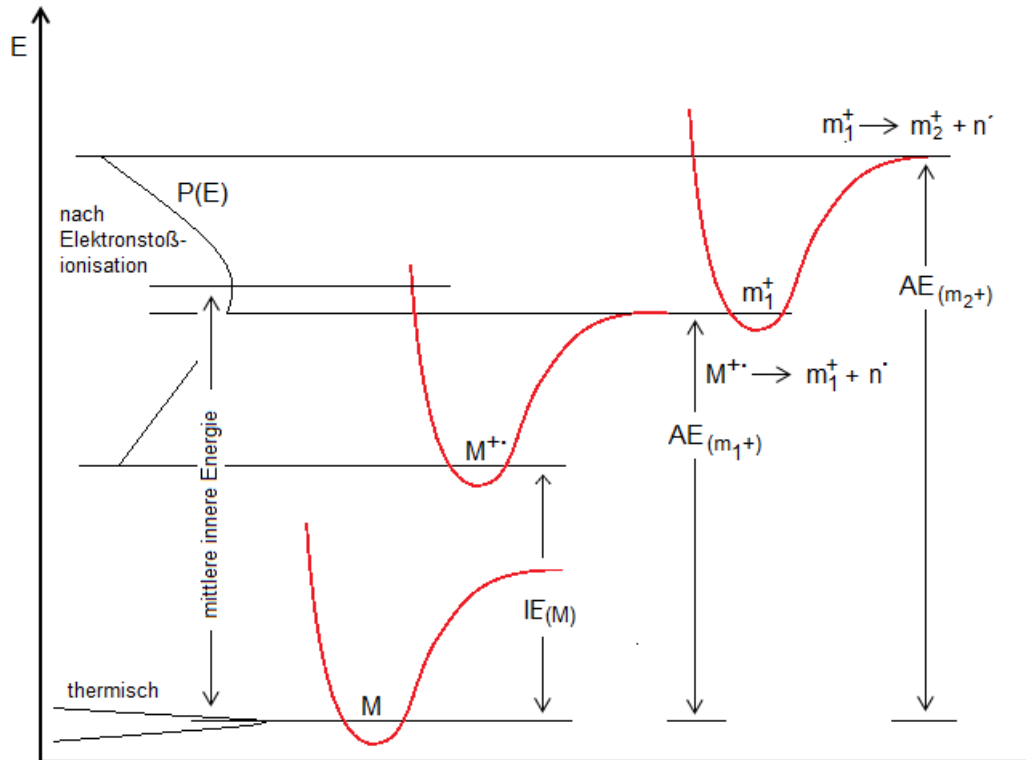


Abbildung 3.3: Definition der Auftrittenergie und Darstellung der Veränderung in den Verteilungen der inneren Energie, $P(E)$, für relevante Spezies bei Elektronenstoßionisation und nachfolgender Fragmentierung.

Eine Fragmentierung hochangeregter Ionen vom Schwanz der $P_{(E)}$ -Kurve liefert Fragment-Ionen. Diese haben genug Energie für einen zweiten, $m_1^+ \rightarrow m_2^+ + n'$, oder sogar dritten Dissoziationsschritt.

Da im Massenspektrometer fast alle Prozesse in hochverdünnter Gasphase ablaufen, sind die einzelnen Ionen quasi voneinander isolierte Teilchen im Hochvakuum. Daher laufen nur sehr selten bimolekulare Reaktionen ab. Die Ionen befinden sich nicht mit ihrer Umgebung im thermischen Gleichgewicht. Ein isoliertes Ion kann somit seine Energie fast ausschließlich intern verteilen und unimolekulare Reaktionen wie Isomerisierung oder Dissoziationen eingehen. Die Quasi-Gleichgewichtstheorie (QET) ist ein theoretischer Ansatz zur Beschreibung des unimolekularen Zerfalls von Ionen und damit ihrer Massenspektren.

Die QET macht folgende grundlegenden Annahmen:

- Die ursprüngliche Ionisation verläuft vertikal. Es findet kein Positionswechsel der Kerne statt. Es gibt keine Änderung der kinetischen

Energie. Jedes Elektron der Valenzschale kann mit der normalen Elektronenenergie entfernt werden.

- Das Molekül-Ion ist von niedriger Symmetrie und verfügt über eine ungerade Zahl von Elektronen. Durch eine hohe Anzahl von niedrig liegenden angeregten elektronischen Zuständen entsteht ein Kontinuum. Strahlungslose Übergänge führen zu einer Umwandlung von elektronischer Energie in Schwingungsenergie.
- Die niedrig liegenden angeregten elektronischen Zustände sind im Allgemeinen nicht repulsiv. Die Molekül-Ionen dissoziieren also auch nicht sofort. Der Überschuss an elektronischer Energie wird in Form von Schwingungsenergie zufällig über das Ion verteilt.
- Die Dissoziationsgeschwindigkeit eines Molekül-Ions wird bestimmt durch die Wahrscheinlichkeit, mit der sich die zufällige Energieverteilung über das Ion konzentriert, wie es für das Erreichen mehrerer Konfigurationen aktivierter Komplexe erforderlich ist.
- Falls das ursprüngliche Molekül-Ion über entsprechend viel Energie verfügt, kann auch das Fragment-Ion ausreichend Energie aufweisen, um weiter zu zerfallen.

Die QET beschreibt die Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation isolierter Ionen als eine Funktion der inneren Energie E_{int} und der Aktivierungsenergie E_0 der Reaktion, wodurch die Schwächen eines rein thermodynamischen Ansatzes kompensiert werden.

Die QET liefert für die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{(E)} = \int_0^{E-E_0} \frac{1}{h} \cdot \frac{\rho_{(E_{int}, E_0, E_t)}^*}{\rho_{(E)}} dE_t \quad (3.36)$$

Die Dichte der Energiezustände wird in Gleichung (3.36) mit $\rho_{(E)}$ bezeichnet und $\rho_{(E, E_0, E_t)}$ gibt die Dichte der Energiezustände im aktivierten Komplex, also im Übergangszustand, mit der Aktivierungsenergie E_0 und der Translationsenergie E_t auf der Reaktionskoordinate wieder. Die brechende Bindung wird durch die Reaktionskoordinate dargestellt. Gleichung (3.36) kann durch Annäherung des

Systems durch so viele harmonische Oszillatoren, wie es Schwingungsfreiheitsgrade gibt, vereinfacht werden:

$$k_{(E)} = \left(\frac{E_{\text{int}} - E_0}{E_{\text{int}}} \right)^{s-1} \frac{\prod_{j=1}^s v_j}{\prod_{i=1}^{s-1} v_i^*} \quad (3.37)$$

Der Exponent ergibt sich als Anzahl der Freiheitsgrade s , minus 1 für die brechende Bindung. Gleichung (3.37) kann weiter vereinfacht werden zu

$$k_{(E)} = v \cdot \left(\frac{E_{\text{int}} - E_0}{E_{\text{int}}} \right)^{s-1} \quad (3.38)$$

v ist dabei ein Frequenzfaktor, der durch die Anzahl und Dichte der Schwingungszustände bestimmt wird. Durch den Frequenzfaktor kann der komplexe Ausdruck der Wahrscheinlichkeitsfunktionen ersetzt werden. Allerdings hat auch diese stark vereinfachte Theorie ihre Grenzen. Doch solange es sich um Ionen handelt, deren innere Energien deutlich oberhalb der Dissoziationsschwelle liegen, sind die oben angegebenen Beziehungen hinreichend. Es kann an dieser Stelle eine weitere Vereinfachung vorgenommen werden:

$$k_{(E)} = v \cdot e^{-(s-1)E_0/E} \quad (3.39)$$

Geschwindigkeitskonstanten von unimolekularen Reaktionen haben die Dimension s^{-1} und sind makroskopischer und statistischer Natur, da sie ihre Bedeutung erst durch Berücksichtigung einer sehr großen Anzahl von reagierenden Teilchen erlangen. Es handelt sich um eine Reaktion nullter Ordnung und somit besteht hier keine Abhängigkeit von der Konzentration, wie es der Fall bei Reaktion höherer Ordnung ist. Grund dafür ist, dass die Ionen in der Gasphase isoliert vorliegen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Massenpektrometrische Untersuchungen

Ziel dieser Arbeit ist es, die Grundlagen für einen effizienten Trennungsprozess für die in der Elektronikindustrie häufig gemeinsam in Verbindungen verwendeten Metalle Gallium und Indium zu entwickeln. In den elektronischen Bauelementen finden dabei häufig die Sulfide und Nitride Anwendung. Auch Oxide werden in dieser Arbeit betrachtet, da diese in der Regel Produkte von Röstprozessen sind; Röstprozesse sind häufig ein Teilschritt bei Aufarbeitungsprozessen.

Angesichts der niedrigen Siedetemperatur des Gallium- (474 K) bzw. Indiumchlorids (779 K) schien es zunächst sinnvoll, die Metalle, ihre Oxide und Nitride in diese leicht flüchtigen Verbindungen zu überführen und ihr komplexes Reaktionsverhalten in der Gasphase massenspektrometrisch zu untersuchen. Hinzukommend wurde das Reaktionsverhalten der Bromide und Iodide nach analoger Überführung in die Halogenide betrachtet.

Die durchgeführten Messungen wurden mit einem Massenspektrometer des Typs 212 der Firma Varian MAT Bremen durchgeführt. Das Gerät wurde um eine Knudsenzelleinrichtung erweitert. Der Knudsenzellenraum ist ein vom Massenspektrometer abgetrennter Bereich, der sich unabhängig vom restlichen System evakuieren lässt. Er enthält einen Ofen, ein mit Wolframdraht umwickeltes Korundrohr, in dessen Inneren sich die eigentliche Knudsenzelle befindet. Die Anordnung ist mechanisch justierbar, so dass der die Knudsenzelle verlassende Molekularstrahl genau auf die Eintrittsöffnung der Ionenquelle ausgerichtet werden kann. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV.

In der aus Quarzglas gefertigten Knudsenzelle wurden die festen Ausgangsstoffe vorgelegt und von außen verschiedene Gase (Cl_2 , Br_2 , I_2 , CCl_4) eingeleitet. Chlorwasserstoff wurde durch thermische Zersetzung von NH_4Cl in einer Knudsendoppelzelle erzeugt. Abb 4.1.1 zeigt die beiden verwendeten Knudsenzellen.



Abbildung 4.1.1: verwendeten Knudsenzellen. a) einfache Zelle, b) Doppelzelle

In Kooperation mit der staatlichen Universität von St. Petersburg wurde zusätzlich der gesättigte Dampf der Halogenide in der Gasphase untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Chloride und Bromide mit Hilfe der in Abbildung 4.1.2 gezeigten Apparatur synthetisiert.

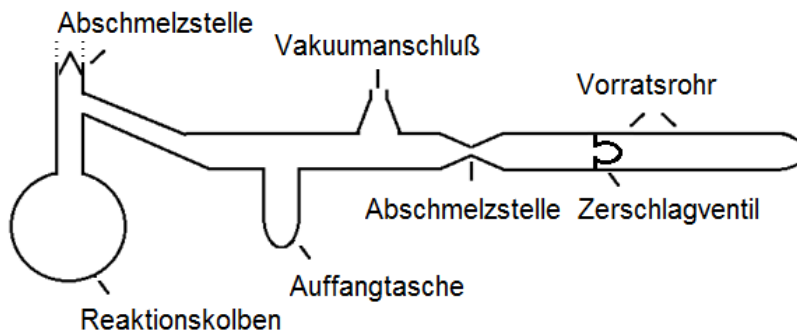


Abbildung 4.1.2: Apparatur zur Darstellung von InCl_3 bzw. GaCl_3

In dem zunächst offenen Reaktionskolben wurden Silberchlorid bzw. –bromid und das Metall vorgelegt. Anschließend wurde der Kolben am oberen Ende abgeschmolzen. Die Apparatur hatte zur Aufnahme des Rohproduktes eine Auffangtasche und einen seitlichen Ansatz, um sie mit einer Hochvakuumapparatur zu verbinden. Nach dem Überdestillieren des Rohproduktes und Abschmelzen des Kolbens von der Apparatur wurde diese samt dem mit Zerschlagventil ausgerüsteten Vorratsrohr evakuiert. Im Anschluss daran wurde an dem Ansatzstück zur Vakuumpumpe abgeschmolzen. Das Endprodukt sublimierte leicht von der Auffangtasche in das Vorratsrohr, woraufhin dieses von der restlichen Apparatur abgetrennt wurde.

In Anschluss an die Synthese wurden die Chloride und Bromide zunächst einzeln massenspektrometrisch untersucht und anschließend wurde eine Mischung der Halogenide analysiert. Um eine vollständige Vermischung sicherzustellen, wurden die Halogenide in einem 1:1-Verhältnis im Vakuum aufgeschmolzen und massenspektrometrisch analysiert. Im Gegensatz zu den Messungen an der Leibniz Universität Hannover war es an der Staatlichen Universität von St. Petersburg möglich, die Temperatur während einer Messung kontinuierlich zu erhöhen. Der untersuchte Bereich lag zwischen 323 K und 573 K bei einer Aufheizrate von 20 K/min (vergl. Abb.4.1.3). Es wurde mit einer Temperatur von 323 K gestartet und schrittweise auf 453 K erhöht. Anschließend wurde bis auf 573 K geheizt. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Galliumchlorid bzw. Galliumbromid ist davon auszugehen, dass die Probe im Verlaufe des Aufheizens vollständig verdampft.

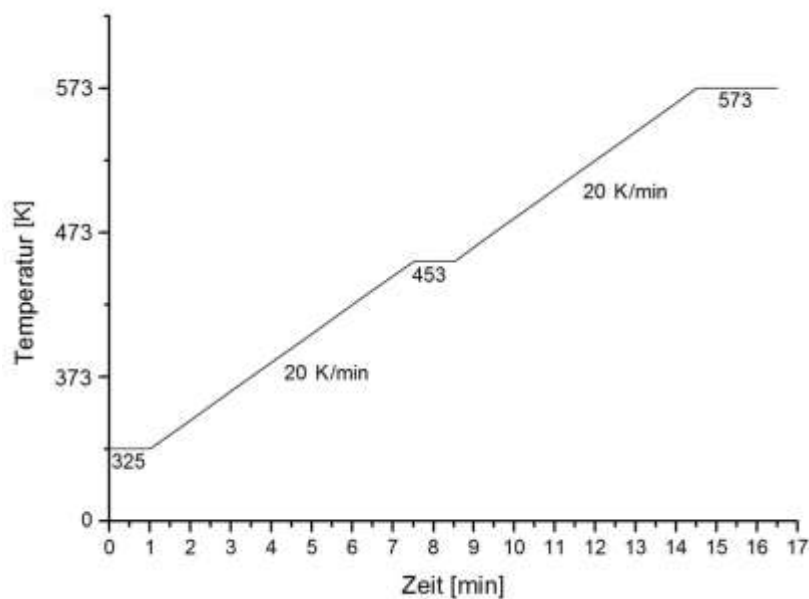


Abbildung 4.1.3: Durchlaufene Temperaturrampe

4.1.1 Umsetzung von Ga, Ga₂O₃ und GaN zu gasförmigem GaCl₃, GaBr₃ und GaI₃

Zunächst wurde das Reaktionsverhalten der Produkte der Umsetzung von Gallium, Galliumnitrid bzw. Galliumoxid mit verschiedenen Reaktionsgasen und anschließend das des Galliumchlorids und –bromids untersucht.

In Tabelle 4.1.1 sind die durchgeführten massenspektrometrischen Analysen zusammengefasst.

Tabelle 4.1.1: Übersicht über die durchgeführten massenspektrometrischen Analysen.

Ausgangssubstanz	verwendetes Gas	Temperatur (K)
	Cl ₂	473 - 573
Ga	Br ₂	499
	I ₂	499
GaN	Cl ₂	673
Ga ₂ O ₃	CCl ₄	673 - 573
GaCl ₃	-	323 - 573
GaBr ₃	-	323 - 573

Die Elektronenstoßionisierung erfolgt mit einer Elektronenenergie von 70 eV. Dies ist weitaus mehr als zu Ionisierung erforderlich. Die Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen liegen im Bereich zwischen 5 und 15 eV. Aufgrund dieser hohen Überschussenergie fragmentieren die gebildeten Molekülionen. In Abbildung 4.1.4 ist eine allgemeine Übersicht über das empirisch an zahlreichen Beispielen beobachtete Fragmentierungsverhalten von Metallhalogeniden gezeigt. Es sind hier die Muttermoleküle und die dazugehörigen Fragmente in der Reihenfolge sinkender Intensitäten angegeben.

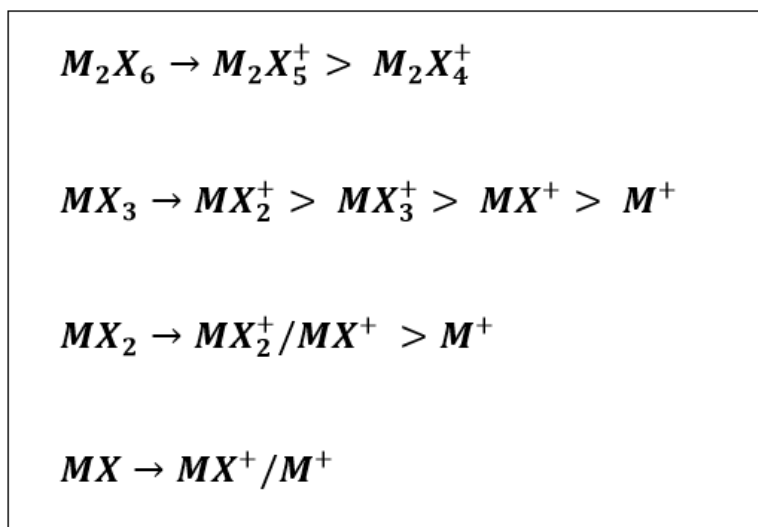


Abbildung 4.1.4: Fragmentierungsverhalten verschiedener Metallhalogenide

Das System Gallium/Chlor

In Abbildung 4.1.5 ist das Massenspektrum der Produkte der Reaktion von metallischem Gallium mit gasförmigem Chlor exemplarisch für eine Temperatur von 498 K dargestellt.

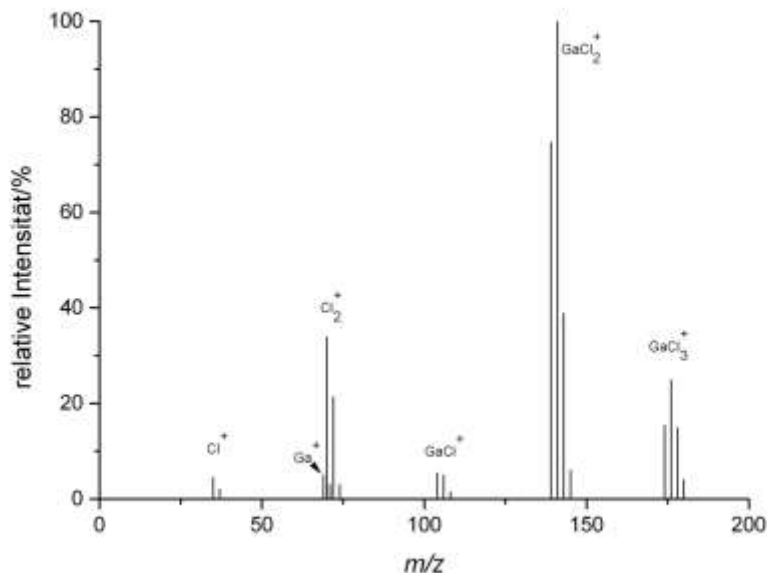


Abbildung 4.1.5: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga mit Cl_2 bei 498 K, relative Intensitäten: Cl^+ (3,0), Ga^+ (3,6), Cl_2^+ (26,5), GaCl^+ (5,4), GaCl_2^+ (100), GaCl_3^+ (27,0)

Mit Hilfe der oben gezeigten Übersicht (Abb. 4.1.4) und einem Vergleich mit massenspektrometrischen Daten aus der Literatur [39, 40], wird das in Abbildung 4.1.5 gezeigte Spektrum zunächst Gallium(III)-chlorid zugeordnet.

Um wirklich sicherzustellen, dass es sich hier um das Trihalogenid handelt und keine Fragmente des Monohalogenids vorhanden sind, wurde die Umsetzung des Metalls mit Chlor für weitere Temperaturen durchgeführt und die Temperaturabhängigkeit des Fragmentierungsverhalten untersucht.

In Tabelle 4.1.2 sind die Intensitäten der gemessenen Fragmente bei den durchgeführten Reaktionen gezeigt. Zunächst sollte die Frage geklärt werden, ob die Ionen Ga^+ und GaCl^+ dem Monohalogenid zuzuordnen ist, oder ob diese Ionen Fragmente von GaCl_3 sind. Sind die genannten Ionen gasförmigen GaCl zuzuordnen, muss der Quotient $[\text{I}(\text{Ga}^+) + \text{I}(\text{GaCl}^+) / [\text{I}(\text{GaCl}_2^+) + \text{I}(\text{GaCl}_3^+)]$ mit steigender Temperatur deutlich zunehmen, da die Bildung von Gallium(I)-chlorid

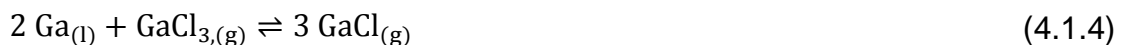
ein endothermer Vorgang ist; Sind diese Ionen hingegen Fragmente aus GaCl_3 wird ein temperaturunabhängiger Wert erwartet, da Fragmentierungsreaktionen bei Elektronenstoßionisierungen praktisch temperaturunabhängig sind.

Tabelle 4.1.2: Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen der Reaktionen $\text{Ga}+\text{Cl}_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (K)	GaCl	GaCl₃	$\frac{I(\text{Ga}^+) + I(\text{GaCl}^+)}{I(\text{GaCl}_2^+) + I(\text{GaCl}_3^+)}$
	(Ga^+ , GaCl^+) ΣI	(GaCl_2^+ , GaCl_3^+) ΣI	
473	7,3	105,1	1:14,4
498	9,0	127,6	1:14,1
523	8,1	125,7	1:15,5
548	8,4	125,7	1:14,9
573	9,8	123,8	1:12,7

Die Zahlenwerte für die Quotienten $[I(\text{Ga}^+)+I(\text{GaCl}^+)]/[I(\text{GaCl}_2^+)+I(\text{GaCl}_3^+)]$ zeigen eindeutig, dass Ga^+ und GaCl^+ Fragmente von GaCl_3 sind.

Die Gleichungen 4.1.1 und 4.1.2 zeigen die möglichen Reaktionen die bei der Umsetzung des Metalls mit Chlor ablaufen können. In Tabelle 4.1.3 sind die zu den Reaktionen zugehörigen Gleichgewichtskonstanten bei den für die Umsetzungen gewählten Temperaturen gezeigt.



4.1.3 und 4.1.4 beschreiben die Dissoziation des Trichlorids in GaCl und Cl_2 bzw. die Bildung von GaCl durch Reduktion des Trichlorids durch metallisches Gallium.

Tabelle 4.1.3: Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

T (K)	$K_{p(4.1.1)} (\text{bar}^{-0,5})$	$K_{p(4.1.2)} (\text{bar}^{0,5})$	$K_{p(4.1.3)} (\text{bar})$	$K_{p(4.1.4)} (\text{bar}^2)$
473	$5,1 \cdot 10^{43}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$3,9 \cdot 10^{-31}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
498	$2,1 \cdot 10^{41}$	$4,3 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{-29}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
523	$1,5 \cdot 10^{39}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{-27}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
548	$1,6 \cdot 10^{37}$	$6,1 \cdot 10^{11}$	$6,5 \cdot 10^{-26}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
573	$2,7 \cdot 10^{35}$	$2,6 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{-24}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$

Die Gleichgewichtskonstanten der exothermen Reaktionen 4.1.1 und 4.1.2 nehmen mit steigender Temperatur ab, wobei die der Reaktion zum Trihalogenid sehr viel stärker abnimmt als die zum Monohalogenid. Die Gleichgewichtskonstante für den Zerfall des Trihalogenids zum Monohalogenid und Chlor ist sehr klein, nimmt aber mit steigender Temperatur stetig zu. Der Zerfall des Gallium(III)-chlorid kann unter diesen Bedingungen also ausgeschlossen werden. Nachfolgende Abschätzung soll zeigen, ob aus thermodynamischer Sicht mit der Bildung von GaCl nach Gl. 4.1.4 gerechnet werden kann.

$$K_{p,4.1.4}(498 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{GaCl})}{p(\text{GaCl}_3)} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^2 \quad (4.1.5)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{GaCl}_3)$ wird ein für unsere Messanordnung typischer Wert von 10^{-5} bar angenommen. Dann ergibt sich folgende Beziehung.

$$p^3(\text{GaCl}) = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-5} \text{ bar}^3 \quad (4.1.6)$$

$$p(\text{GaCl}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad (4.1.7)$$

Diese Abschätzung zeigt, dass der GaCl-Partialdruck unter Messbedingungen zwei Zehnerpotenzen über dem des GaCl_3 liegen sollte. Dies ist in starkem Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen. Auf die möglichen

Ursachen für diesen Widerspruch wird am Ende dieses Abschnitts eingegangen.

Das System Gallium/Brom

Abbildung 4.1.6 zeigt das Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Gallium mit Brom bei 499 K.

In dem Spektrum ist neben den Galliumbromidfragmenten deutlich freies Brom erkennbar.

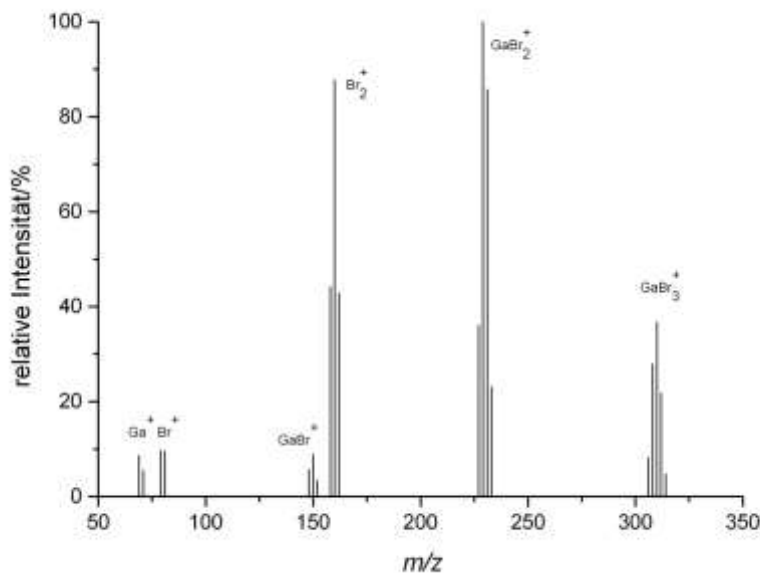
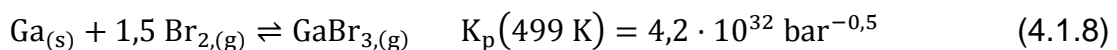
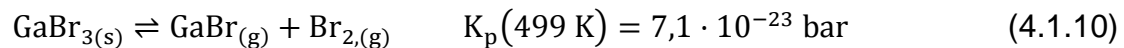
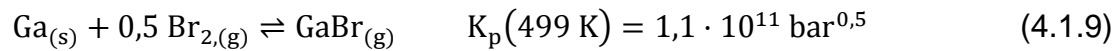


Abbildung 4.1.6: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga mit Br₂ bei 499 K
 relative Intensitäten: Br⁺(7,9), Ga⁺(5,7), Br₂⁺(71,4), GaBr⁺(7,3), GaBr₂⁺(100), GaCl₃⁺(40,6)

Aufgrund des Fragmentierungsmusters wurden die beobachteten Fragmente dem Gallium(III)-bromid zugeordnet. Unerwartet ist hier der sehr hohe Anteil an freiem Brom (Br₂⁺).

In Gleichung 4.1.8 und 4.1.9 sind die möglichen Reaktionen gezeigt, die bei der Umsetzung von Gallium mit Brom ablaufen können und Gleichung 4.1.10 beschreibt die Dissoziation des Tribromids in das Monobromid und Brom. Freies Brom wird aus thermodynamischer Sicht nicht erwartet.





Sowohl sehr hohe Anteil an freiem Brom (Br_2^+) als auch das Fehlen von GaBr stehen im Widerspruch zu den Gleichgewichtslagen der Reaktionen 4.1.8 und 4.1.9.

Nachfolgende Abschätzung soll zeigen, ob aus thermodynamischer Sicht mit der Bildung von GaBr nach Gl. 4.1.11 gerechnet werden kann.

$$K_{p,4.1.11}(499 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{GaBr})}{p(\text{GaBr}_3)} = 3,4 \text{ bar}^2 \quad (4.1.12)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{GaBr}_3)$ wird wieder ein für unsere Messanordnung typischer Wert von 10^{-5} bar angenommen. Dann ergibt sich folgende Beziehung.

$$p^3(\text{GaBr}) = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^3 \quad (4.1.13)$$

$$p(\text{GaBr}) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \quad (4.1.14)$$

Diese Abschätzung zeigt, dass der GaBr-Partialdruck unter Messbedingungen drei Zehnerpotenzen über dem des GaBr_3 liegen sollte. Dieses Ergebnis steht auch wieder im starkem Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen.

Das System Gallium/Iod

Die Reaktion von metallischem Gallium mit Iod wurde bei 499 K untersucht.

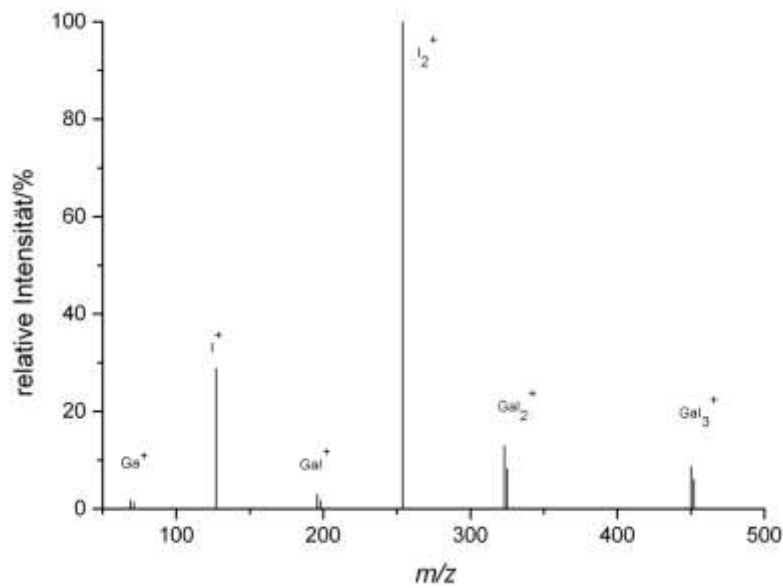
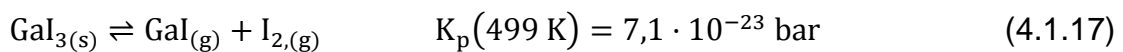
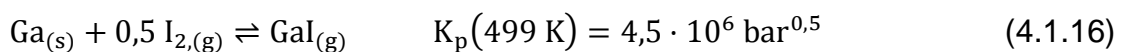
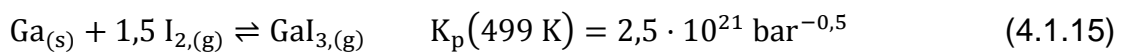
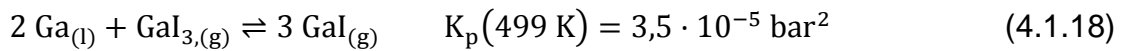


Abbildung 4.1.7: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga mit I₂ bei 499 K
 relative Intensitäten: I⁺(28,8), Ga⁺(3,0), I₂⁺(100), Gal⁺(4,6), Gal₂⁺(21,2), Gal₃⁺(14,7)

Ähnlich wie bei der Reaktion mit Brom, zeigt auch dieses Massenspektrum einen Halogenpeak (I₂⁺) mit einer sehr hohen Intensität. Die Galliumfragmente können wieder dem Trihalogenid zugeordnet werden.





Nachfolgende Abschätzung soll zeigen, ob aus thermodynamischer Sicht mit der Bildung von GaI nach Gl. 4.1.18 gerechnet werden kann.

$$K_{p,4.1.18}(499 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{GaI})}{p(\text{GaI}_3)} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^2 \quad (4.1.19)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{GaI}_3)$ wird ein für unsere Messanordnung typischer Wert von 10^{-5} bar angenommen. Dann ergibt sich folgende Beziehung.

$$p^3(\text{GaI}) = 3,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5} \text{ bar}^3 \quad (4.1.20)$$

$$p(\text{GaI}) = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ bar} \quad (4.1.21)$$

Für die zahlreichen Widersprüche zwischen unseren experimentellen Beobachtungen und der Erwartung aus thermodynamischer Sicht kommen zunächst zwei Ursachen in Betracht. Zum Einen können die thermodynamischen Daten fehlerbehaftet sein. Dies gilt insbesondere für die Daten der gasförmigen Monohalogenide. Tabelle 4.1.4 zeigt eine Übersicht der in der Literatur angegeben thermodynamischen Daten der Galliummono- und trihalogenide.

Tabelle 4.1.4: Literaturwerte der Enthalpien der Galliumhalogenide

	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)			
GaCl _(g)	-79,9 [51],	-80,8 [38],	-81,78 [49],	-82,4 [50]
GaCl _{3(g)}	-422,9 [38],	-445 [49],	-447,7 [51],	-449,8 [50]
GaBr _(g)	-36,5 [49],	-49,8 [38],	-60,9 [50]	
GaBr _{3(g)}	-293 [51],	-307 [38],	-331,5 [50],	
GaI _(g)	5,4 [50],	17,2 [38],	17,3 [49],	28,9 [51]
GaI _{3(g)}	-137,6 [38],	-142,3 [51],	-145 [49],	-164,2 [50]

Die Tabelle zeigt, dass die in der Literatur angegebenen Enthalpien der Mono- aber auch der Trihalogenide teilweise stark variieren besonders auffällig sind dabei die Angaben der Bromide.

Es ist anzunehmen, dass die Stabilität der Monohalogenide vom Chlorid über das Bromid hin zum Iodid abnimmt. Die berechneten Partialdrücke bestätigen diesen Trend allerdings nicht. Nach den Berechnungen mit den Daten aus der angegebenen Literaturquelle ist das GaBr die stabilste Verbindung (vergl. Tabelle 4.1.5).

Tabelle 4.1.5: Vergleich der bei 499 K berechneten Partialdrücke der Gallium(I)-halogenide berechnet mit [42] aus Daten in [38]

p(GaCl) (bar)	p(GaBr) (bar)	p(Gal) (bar)
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$

Werden die Rechnungen 4.1.12 – 4.1.14 mit $\Delta_f H_{298}^0$ (GaBr) = -36,5 (kJ·mol⁻¹) [49] und $\Delta_f H_{298}^0$ (GaBr₃) = -331,5 (kJ·mol⁻¹) [50] durchgeführt, ergibt sich hier p(GaBr) = $2 \cdot 10^{-4}$ bar. Mit diesen Werten ergibt sich der eigentlich erwartete Trend p(GaCl) > p(GaBr) > p(Gal). Das verdeutlicht, wie abhängig die durchgeführten Abschätzungen von der Auswahl der Literaturwerte sind. Doch die zahlreichen Widersprüche zwischen unseren experimentellen Beobachtungen und der Erwartung aus thermodynamischer Sicht können auch nicht mit der Vielzahl der unterschiedlichen Literaturangaben erklärt werden.

Als weitere Ursache für die Widersprüche kommen kinetische Effekte in Betracht. Eine Knudsenzelle wird als abgeschlossener Gleichgewichtsraum betrachtet, in dem nur ein kleiner Bruchteil der gebildeten Moleküle des Gleichgewichtsgases die Effusionsöffnung verlässt. Bildet sich das Gleichgewichtsgas jedoch nur langsam, kann diese Bedingung verletzt werden. Bei unseren Messungen liegt ein Sonderfall vor. Die Oberfläche des flüssigen Galliums in der Knudsenzelle ist sehr gering und man kann vermuten, dass beim Überleiten des Broms ein Teil des Halogens das Massenspektrometer erreicht ohne zuvor mit der Galliumoberfläche in Kontakt gekommen zu sein. Für eine effiziente Gleichgewichtseinstellung in einer Knudsenzelle sollte die Oberfläche der festen oder flüssigen Probe sehr viel größer sein als die Fläche der Effusionsöffnung ($F(\text{Probe}) \gg F(\text{Effusionsöffnung})$). Dieser Quotient sollte nach Möglichkeit den Wert von 1000 überschreiten. Da Gallium bei den Versuchsbedingungen flüssig vorliegt, ist die Probenoberfläche sehr klein. 100 mg flüssiges Gallium in Kugelform hat eine Oberfläche von 32 mm². Dies ist etwa das Zehnfache der

Fläche der Effusionsöffnung ($\varnothing \approx 1 \text{ mm}$), also weitaus weniger als 1000. Diese Abschätzung stützt die Vermutung, dass sich das Gleichgewicht nicht einstellt. Es soll kurz die Bestimmung der Probenoberfläche erläutert werden. Ausgehend von 100 mg Gallium ergibt sich mit der Dichte ($\rho = 5,9 \text{ g/cm}^3$) des Galliums ein Volumen von 0,017 ml. Aus dem Volumen kann zunächst der Radius eines kugelförmigen Metalltröpfchens (Gl. 4.1.22 – 4.1.25) und daraus die Kugeloberfläche (Gl. 4.1.26) berechnet werden.

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (4.1.22)$$

$$r^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{V}{\pi} \quad (4.1.23)$$

$$r^3 = 4,06 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \quad (4.1.24)$$

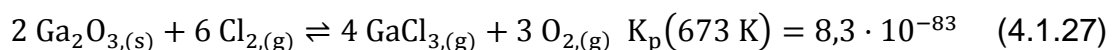
$$r = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ dm} = 1,6 \text{ mm} \quad (4.1.25)$$

$$O = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 32 \text{ mm}^2 \quad (4.1.26)$$

Reaktionen mit Galliumoxid

In Anschluss an die Untersuchungen der Umsetzung des reinen Metalls wurden Messungen mit Galliumoxid als Ausgangsverbindung durchgeführt. Das Oxid ist von besonderem Interesse, da sowohl Gallium als auch Indium häufig in oxidischer Form industriell verwendet werden bzw. durch Abröstprozesse gebildet werden.

Die Umsetzung des Oxids mit Chlor zum Chlorid ist (vergl. Gl. 4.1.27) nicht ohne weiteres möglich. Die berechnete Gleichgewichtskonstante zeigt, dass das Gleichgewicht weit auf Seite der Edukte liegt, bedingt durch den stark endothermen Charakter der Reaktion.



Eine günstigere Gleichgewichtslage ergibt sich, wenn eine Reaktion gewählt wird, bei der ein sehr stabiles, am besten gasförmiges, Nebenprodukt entsteht wie zum Beispiel CO, CO₂ oder SO₂. Tetrachlormethan schien daher für die Umsetzung des Oxids sehr geeignet. Die Gleichungen 4.1.28 und 4.1.29 beschreiben die Reaktionen, die bei der Überführung des Galliumoxids zu Gallium(III)-chlorid ablaufen können. Die sehr großen Gleichgewichtskonstanten beider Reaktionen zeigen, dass die Gleichgewichte der Reaktionen weit auf Produktseite liegen.

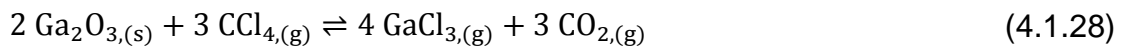


Tabelle 4.1.6: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

Temperatur (K)	$K_{p(4.1.28)}$ (bar ⁴)	$K_{p(4.1.29)}$ (bar ²)
673	$1,9 \cdot 10^{73}$	$2,5 \cdot 10^{33}$
698	$1,4 \cdot 10^{72}$	$1,1 \cdot 10^{33}$
723	$1,3 \cdot 10^{71}$	$5,5 \cdot 10^{32}$
748	$1,3 \cdot 10^{70}$	$2,8 \cdot 10^{32}$
773	$1,6 \cdot 10^{69}$	$1,4 \cdot 10^{32}$

Abbildung 4.1.8 zeigt das Massenspektrum der Umsetzung des Galliumoxids mit Tetrachlormethan (CCl₄) bei 698 K. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht und in allen Spektren konnten die Peaks mit den höchsten Intensitäten Fragmenten des Tetrachlormethans zugeordnet werden. Die gemessenen Galliumfragmente wurden anhand des Fragmentierungsmusters dem Galliumtrihalogenid zugeschrieben.

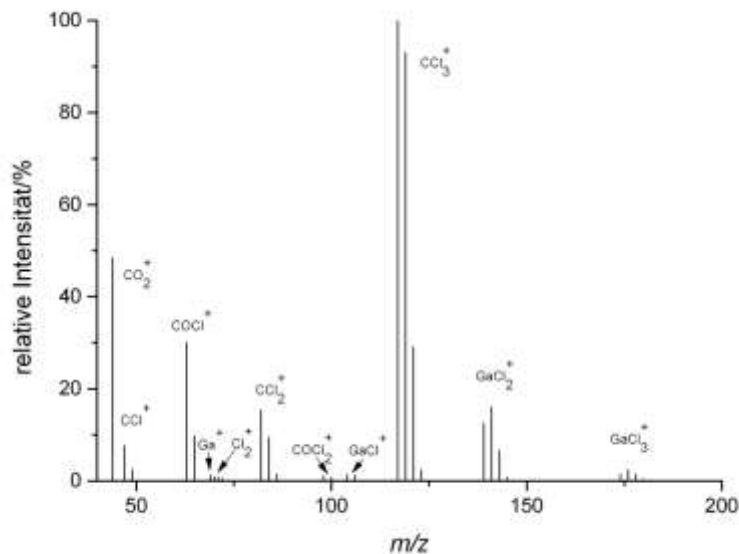


Abbildung 4.1.8: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga_2O_3 mit CCl_4 bei 698 K
 relative Intensitäten: $\text{CO}_2^+(18,7)$, $\text{CCl}^+(5,0)$, $\text{COCl}^+(16,1)$, $\text{Ga}^+(0,6)$, $\text{Cl}_2^+(0,6)$, $\text{CCl}_2^+(13,8)$, $\text{COCl}_2^+(0,8)$,
 $\text{GaCl}^+(0,9)$, $\text{CCl}_3^+(100)$, $\text{GaCl}_2^+(11,8)$, $\text{GaCl}_3^+(1,6)$

Aus thermodynamischer Sicht sollte die Reaktion des Oxids mit Tetrachlormethan zum Gallium(III)-chlorid vollständig ablaufen. Die Erklärung für das Auftreten des Tetrachlormethans im Spektrum kann nicht mit der geringen Oberfläche der Ausgangsverbindung erklärt werden, da es sich im Gegensatz zu dem metallischen Gallium bei dem Galliumoxid um ein Pulver mit relativ großer Oberfläche handelt. Vielmehr liegt die Erklärung hier vermutlich in der Reaktionsträgheit des Tetrachlormethans durch kinetische Hemmung. An diese Stelle sei darauf verwiesen, dass CCl_4 früher als Feuerlöschmittel verwendet wurde, obwohl es sich aus thermodynamischer Sicht stark exergonisch mit Luftsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Chlor umsetzen sollte.

Reaktionen mit Galliumnitrid

Das Nitrid ist genau wie das Oxid für industrielle Anwendungen von Bedeutung, da es zum Beispiel Anwendung in LEDs findet. Erst kürzlich erhielten japanische Forscher den Nobelpreis in Physik für die Entwicklung einer blauen Leuchtdiode, die weißes LED-Licht ermöglicht. Als Material dient der Verbindungshalbleiter Galliumnitrid.

In Abbildung 4.1.9 ist das Massenspektrum der Produkte einer Reaktion von Galliumnitrid mit Chlor bei 678 K dargestellt. Die Umsetzung des Nitrids mit Chlor wurde ausschließlich bei 678 K untersucht.

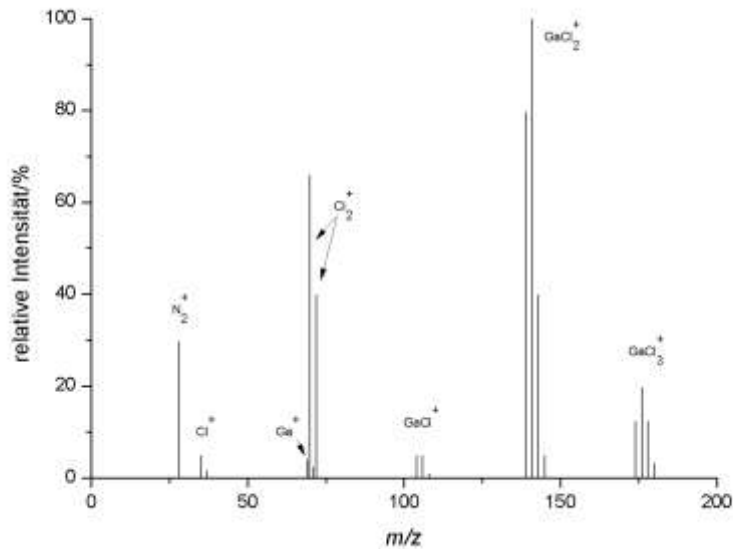
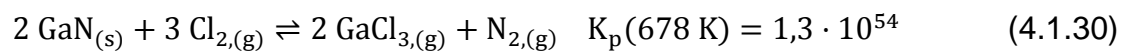


Abbildung: 4.1.9: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von GaN mit Cl₂ bei 678 K
 relative Intensitäten: N₂⁺(13,3), Cl⁺(2,9), Ga⁺(2,9), Cl₂⁺(50,0), GaCl⁺(4,8), GaCl₂⁺(100), GaCl₃⁺(21,3)

Die gemessenen Fragmente können eindeutig dem Gallium(III)-chlorid zugeordnet werden. Gleichung 4.1.30 beschreibt die Umsetzung des Galliumnitrids mit Chlor zum Trichlorid und Stickstoff gezeigt.



Bei diesem Experiment wurden keine Widersprüche zur thermodynamischen Erwartung beobachtet.

Verdampfungsverhalten von Gallium(III)-chlorid und -bromid

In Anschluss an die Messungen in Hannover wurden an der staatlichen Universität von Stankt Petersburg die Trihalogenide untersucht. Dazu wurde zunächst das Galliumtrichlorid GaCl_3 vorgelegt und, anders als bei den voraus gegangenen Analysen, kontinuierlich erhitzt und gleichzeitig massenspektrometrisch analysiert. In Tabelle 4.1.7 sind die relativen Intensitäten der Galliumchloridfragmente bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst.

Tabelle 4.1.7: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T (K)	beobachtete Ionen / Intensität				$\frac{\sum I(\text{Dimer})}{\sum I(\text{Monomer})}$
	Ga^+	GaCl_2^+	GaCl_3^+	Ga_2Cl_5^+	
325	8,5	79,1	23,8	100	0,90
365	9,1	59,6	18,1	100	1,15
405	15,9	100	30,2	96,3	0,66
453	7,7	100	19,9	49,8	0,39
490	-	100	13,9	53,1	0,46
530	16,2	100	33,7	-	-
573	18,9	100	31,4	-	-

Diese Ergebnisse, insbesondere die bei höheren Temperaturen, sind nicht sehr aussagekräftig, da GaCl_3 einen sehr hohen Dampfdruck bei schon relativ geringen Temperaturen aufweist (vergl. Abb. 4.1.10). Schon ab ca. 420 K ist der Dampfdruck des Gallium(III)-chlorids bereits an der oberen Grenze des Messbereichs des verwendeten Geräts. Es ist wahrscheinlich, dass das Chlorid bereits frühzeitig komplett verdampft ist und nicht mehr von einem gesättigten Dampf ausgegangen werden kann.

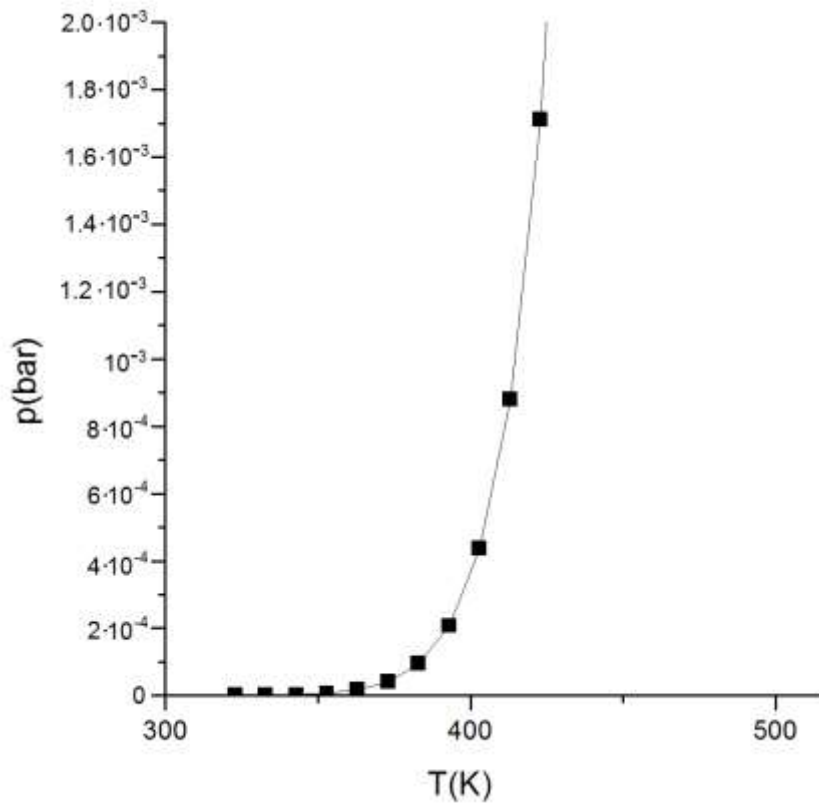


Abbildung: 4.1.10: Dampfdruckkurve von Gallium(III)-chlorid

Neben den Fragmenten des Monomers wurden im gesättigten Dampf (bei den Messungen zwischen 325 K und ca. 420 K) auch Fragmente des Dimers Ga_2Cl_6 beobachtet. Das Gleichgewicht zwischen dem Monomer und Dimer ist in Gleichung 4.1.31 wiedergegeben.



Im Anschluss wurde das Gallium(III)-bromid in analoger Weise untersucht. Neben den Fragmenten des Monomers sind zwischen ca. 340 K - 420 K Dimerfragmente gemessen worden.

Tabelle 4.1.8: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T (K)	beobachtete Ionen / Intensität				$\frac{\sum I(\text{Dimer})}{\sum I(\text{Monomer})}$
	Ga ⁺	GaBr ₂ ⁺	GaBr ₃ ⁺	Ga ₂ Br ₅ ⁺	
325	6,6	79,9	100	-	-
365	1,6	35,3	100	10,1	0,07
405	2,0	32,2	100	6,5	0,05
453	0,6	7,3	100	-	-
490	6,1	47	100	-	-
530	19,3	100	42,0	-	-
573	27,3	100	33,4	-	-

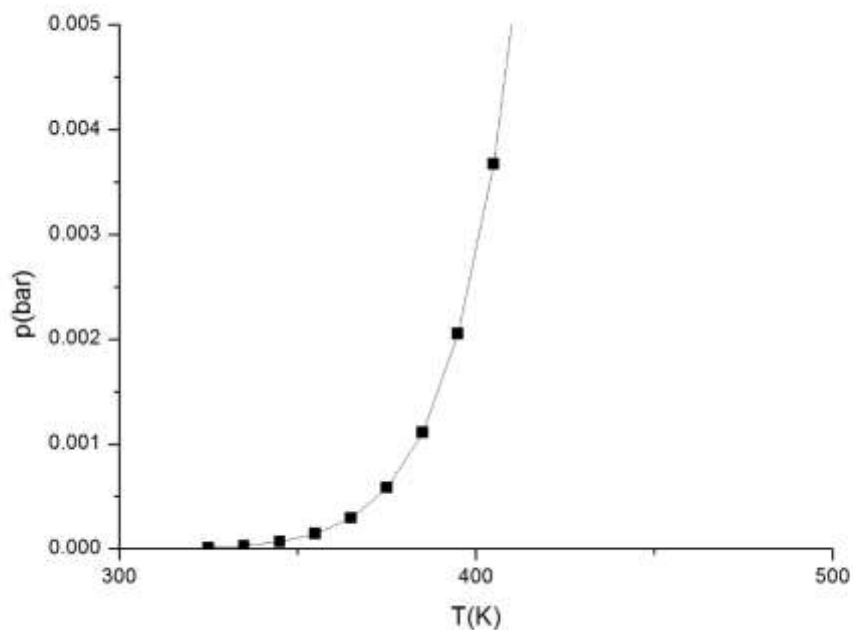


Abbildung: 4.1.11: Dampfdruckkurve von Gallium(III)-bromid

Auch diese Ergebnisse sind von eingeschränkter Aussagekraft, da GaBr₃ ebenfalls einen sehr hohen Dampfdruck bei schon relativ geringen Temperaturen aufweist (vergl. Abb. 4.1.11). Schon unter 400 K ist der Dampfdruck des

Gallium(III)-bromids bereits an der oberen Grenze des Messbereichs des verwendeten Geräts. Es ist wahrscheinlich, dass auch das Bromid bereits frühzeitig komplett verdampft ist und nicht mehr von einem gesättigten Dampf ausgegangen werden kann.

4.1.2 Umsetzung von In, In₂O₃ und InN zu gasförmigem InCl₃, InBr₃ und InI₃

Es wurde das Reaktionsverhalten bei der Umsetzung von Indium, Indiumnitrid bzw. Indiumoxid mit den Halogenen und Tetrachlormethan und anschließend das des Indiumchlorids und –bromids massenspektrometrisch untersucht. In Tabelle 4.1.9 ist eine Übersicht über die durchgeführten Versuche gezeigt.

Tabelle 4.1.9: Übersichtsschema über die durchgeführten massenspektrometrischen Analysen

Ausgangssubstanz	verwendetes Gas	Temperatur (K)
In	Cl ₂	473 - 573
	Br ₂	473 - 573
	I ₂	473 - 573
InN	Cl ₂	691
In ₂ O ₃	CCl ₄	673 - 773
InCl ₃	-	323 - 573
InBr ₃	-	323 - 573

Das System Indium/Chlor

Zuerst wurde die Umsetzung von metallischem Indium mit den Halogenen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In Abbildung 4.1.12 ist das Massenspektrum der Reaktion des Metalls mit Chlor bei 523 K abgebildet.

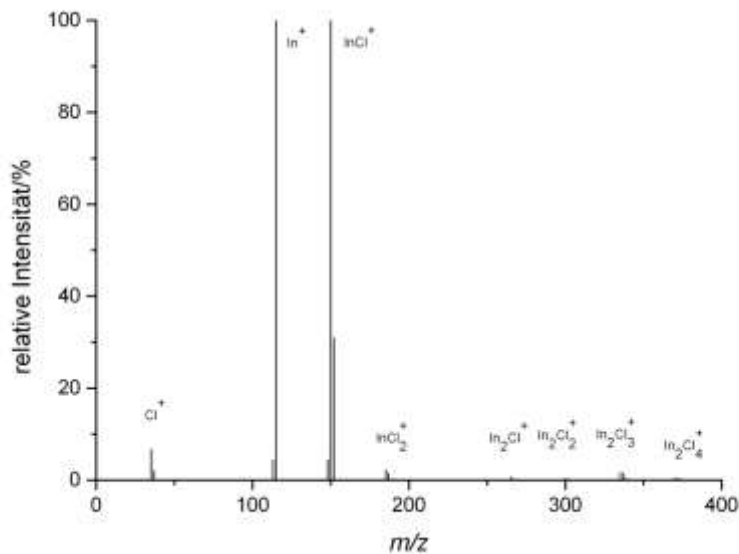


Abbildung 4.1.12: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}+\text{Cl}_2$ bei 523 K
 relative Intensitäten: $\text{Cl}^+(6,4)$, $\text{In}^+(77,2)$, $\text{InCl}^+(100)$, $\text{In}_2\text{Cl}^+(2,9)$, $\text{In}_2\text{Cl}_2^+(0,4)$, $\text{In}_2\text{Cl}_4^+(0,8)$

Aufgrund des Fragmentierungsmusters und einem Vergleich mit massenspektrometrischen Daten aus der Literatur [22, 39,] lassen sich die Hauptfragmente des Spektrum (Abb. 4.1.12) dem Indiummonochlorid zuordnen. Die mit sehr geringer Intensität auftretenden Fragmente In_2Cl^+ , In_2Cl_2^+ , In_2Cl_3^+ und In_2Cl_4^+ werden in der Literatur der gemischtvalenten Verbindung $\text{In}^+(\text{InCl}_4)^-$ zugeordnet [22]. Es wurde außerdem noch auch mit sehr geringen Intensitäten das Fragment InCl_2^+ , das auf das Muttermolekül InCl_3 zurück geht, beobachtet. Tabelle 4.1.10 zeigt die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 4.1.10: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität						
	In^+	InCl^+	InCl_2^+	In_2Cl^+	In_2Cl_2^+	In_2Cl_3^+	In_2Cl_4^+
473	100	97,5	1,8	1,3	0,6	4,6	1,3
498	95,4	100	5,2	1,7	0,6	5,9	1,5
523	77,2	100	-	2,9	0,4	2,7	0,8
548	77,2	100	3,5	0,6	0,3	2,1	0,6
573	76,1	100	5,1	0,3	0,1	1,1	0,3

Um die ablaufenden Vorgänge und das gemessene Massenspektrum besser zu verstehen, sind in den folgenden Gleichungen die möglichen Reaktionen formuliert.



Um die Gleichgewichtslage der aufgeführten Reaktionen beurteilen zu können, sind in Tabelle 4.1.11 die berechneten Gleichgewichtskonstanten aufgeführt.

Tabelle 4.1.11: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

T (K)	$K_{p(4.1.31)}$ (bar ^{-0,5})	$K_{p(4.1.32)}$ (bar ^{0,5})	$K_{p(4.1.33)}$ (bar)	$K_{p(4.1.34)}$ (bar ⁻¹)	$K_{p(4.1.35)}$ (bar ²)
473	$8,1 \cdot 10^{38}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$8,7 \cdot 10^{-27}$	$1,5 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
498	$6,7 \cdot 10^{36}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{-25}$	$2,2 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
523	$8,7 \cdot 10^{34}$	$4,4 \cdot 10^{11}$	$9,6 \cdot 10^{-24}$	$3,8 \cdot 10^7$	$9,5 \cdot 10^{-1}$
548	$1,7 \cdot 10^{33}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{-22}$	$7,6 \cdot 10^6$	4,4
573	$4,6 \cdot 10^{31}$	$9,3 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^{-21}$	$1,8 \cdot 10^6$	1,7

Im Einklang mit der Erwartung aus thermodynamischer Sicht, wird freies Chlor nicht beobachtet. Das Verhältnis $p(\text{InCl})/p(\text{InCl}_3)$ beträgt nach den in Tabelle 4.1.10 angegebenen Intensitäten im untersuchten Temperaturbereich etwa 100:1. Nachfolgend soll abgeschätzt werden, ob dies zumindest grob der Erwartung entspricht.

$$K_{p,4.1.35}(498 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{InCl})}{p(\text{InCl}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ bar}^2 \quad (4.1.36)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Die InCl_3 zugeordneten Ionen sind intensitätsschwach und liegen knapp über der Nachweisgrenze unserer Anordnung von 10^{-8} bar. Wir schätzen den Druck $p(\text{InCl}_3)$ auf etwa 10^{-7} bar. Daraus ergibt sich folgender Druck von InCl :

$$p^3(\text{InCl}) = 1,8 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-7} \text{ bar}^3 \quad (4.1.37)$$

$$p(\text{InCl}) = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad (4.1.38)$$

Dieser Wert liegt etwas oberhalb der oberen Grenze des Messbereichs unserer Anordnung ($10^{-8} \dots 10^{-4}$ bar); da unsere Abschätzung recht grob ist, halten wir diese Messungen für halbwegs konsistent mit Literaturangaben.

Das Indium(III)-chlorid ist bereits in der Literatur umfassend untersucht und charakterisiert worden. Der in der Literatur angegebene Wert der Standardbildungsenthalpie des InCl variiert jedoch zwischen $-68,2 \pm 4,6$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und $-97,5 \pm 9,6$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [22, 24, 25, 26, 27, 28, 38]. Tabelle 4.1.12 zeigt eine Übersicht der Enthalpien. Eine genauere Diskussion dieser Daten erfolgt in Kapitel 4.2.3.

Tabelle 4.1.12: Literaturwerte der Enthalpien der Indiumchloride

	$\Delta_f H_{298}^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{InCl}_{(g)}$	-75 [38], -68,2±4,6 [22], -73,6 [27], -97,5±9,6 [25], -98,3 [26], 69,9±5,4 [24]
$\text{InCl}_{3(g)}$	-376,3 [38], -375,5±5 [22], -371,1±6,7 [24], -385,7 [43], - 381,4 [26]
$\text{In}_2\text{Cl}_{4(g)}$	-605,5 ^{a)} , -573,2 [38], -573,2±12,6 [22], -589,9±12,6 [44], -621,5 [21]

^{a)} für diese Arbeit berechnet mit dem quantenchemischen Rechenprogramm Turbomole

Das System Indium/Brom

In Abbildung 4.1.13 ist das Massenspektrum der Produkte der Reaktion des Metalls mit Brom bei 573 K abgebildet.

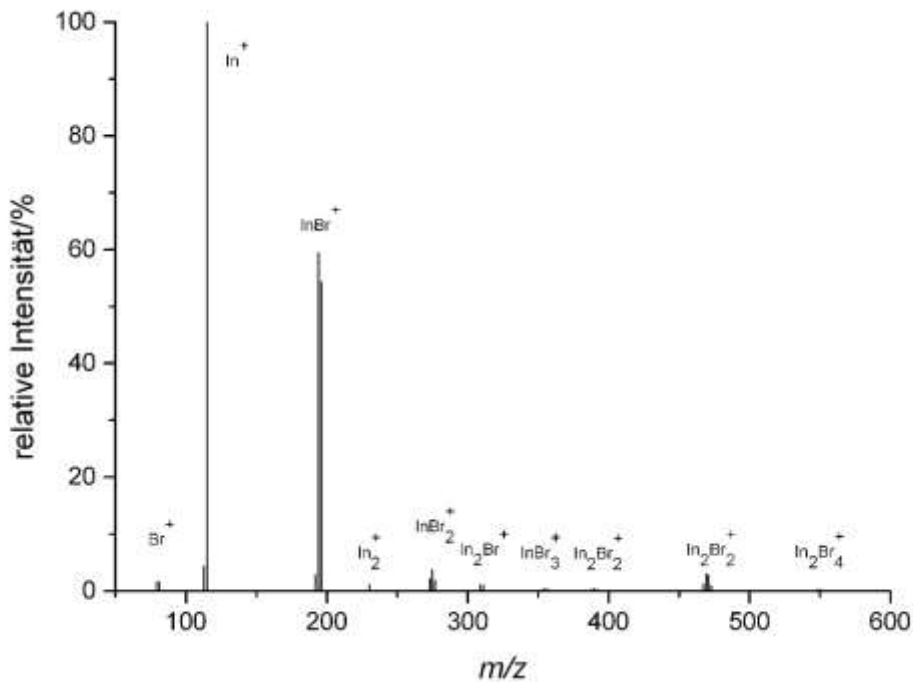


Abbildung 4.1.13: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von In mit Br₂ bei 573 K
relative Intensitäten: Br⁺(6,3), In⁺(100), InBr⁺(100), InBr₂⁺(12,7), In₂Br₂⁺(0,2), In₂Br₄⁺(0,1)

Das hier gezeigte Spektrum ist vergleichbar mit dem Spektrum der Umsetzung des Metalls mit Chlor. In Tabelle 4.1.13 sind die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. Die Hauptfragmente wurden dem Indiummonobromid zugeordnet.

Tabelle 4.1.13: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität							
	In ⁺	InBr ⁺	InBr ₂ ⁺	In ₂ ⁺	In ₂ Br ⁺	In ₂ Br ₂ ⁺	In ₂ Br ₃ ⁺	In ₂ Br ₄ ⁺
473	97,5	100	5,8	1,4	2,9	1,2	11,8	1,2
498	100	91,3	6,2	0,8	2,0	0,8	6,2	0,6
523	89,4	100	6,6	1,0	1,2	0,8	6,8	0,5
548	100	90,4	8,2	0,4	0,6	0,2	1,5	0,2
573	100	97,6	12,7	0,2	0,5	0,2	1,3	0,1

Für die Umsetzung des Indiums mit Brom wurden die Gleichungen 4.1.39 bis 4.1.43 aufgestellt und in Tabelle 4.1.14 sind die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten aufgeführt.



Tabelle 4.1.14: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

T (K)	$K_{p(4.1.39)}$ (bar ^{-0,5})	$K_{p(4.1.40)}$ (bar ^{0,5})	$K_{p(4.1.41)}$ (bar)	$K_{p(4.1.42)}$ (bar ⁻¹) ^{a)}	$K_{p(4.1.43)}$ (bar ²)
473	$5,5 \cdot 10^{33}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{-22}$	$4,0 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^2$
498	$8,3 \cdot 10^{31}$	$5,2 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$
523	$1,8 \cdot 10^{30}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{-19}$	$4,5 \cdot 10^1$	$6,3 \cdot 10^3$
548	$5,9 \cdot 10^{28}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^4$
573	$2,5 \cdot 10^{27}$	$5,3 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$	7,4	$5,7 \cdot 10^4$

a) Berechnet mit $\Delta H_{298}(\text{In}_2\text{Br}_4) = -356,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298}(\text{In}_2\text{Br}_4) = 491 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt aus quantenchemischen Rechnungen mit dem Rechenprogramm Turbomole

Wie aus thermodynamischer Sicht erwartet, wird kein freies Brom beobachtet. Das Verhältnis $p(\text{InBr})/p(\text{InBr}_3)$ beträgt nach den in Tabelle 4.1.13 angegebenen Intensitäten im untersuchten Temperaturbereich etwa 15:1. Nachfolgend soll abgeschätzt werden, ob dies zumindest grob der Erwartung entspricht.

$$K_{p,4.1.43}(498 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{InBr})}{p(\text{InBr}_3)} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ bar}^2 \quad (4.1.44)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{InBr}_3)$ wird ein Wert von 10^{-6} bar angenommen. Dann ergibt sich folgende Beziehung.

$$p^3(\text{InBr}) = 1,8 \cdot 10^3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^3 \quad (4.1.45)$$

$$p(\text{InBr}) = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ bar} \quad (4.1.46)$$

Dieser Wert liegt wesentlich über dem Druck von etwa 10^{-5} bar, der sich aus den gemessenen Intensitäten ableiten lässt. Auch hier kommen als Ursache für die Abweichung entweder mangelnde Gleichgewichtseinstellung oder fehlerhafte thermodynamische Daten in Betracht.

Das System Indium/Iod

Analog zu den Chloriden und Bromiden wurde das Reaktionsverhalten der Iodide bei verschiedenen Temperaturen massenspektrometrisch analysiert. In Abbildung 4.1.14 ist das Spektrum für die Reaktion bei 523 K exemplarisch gezeigt.

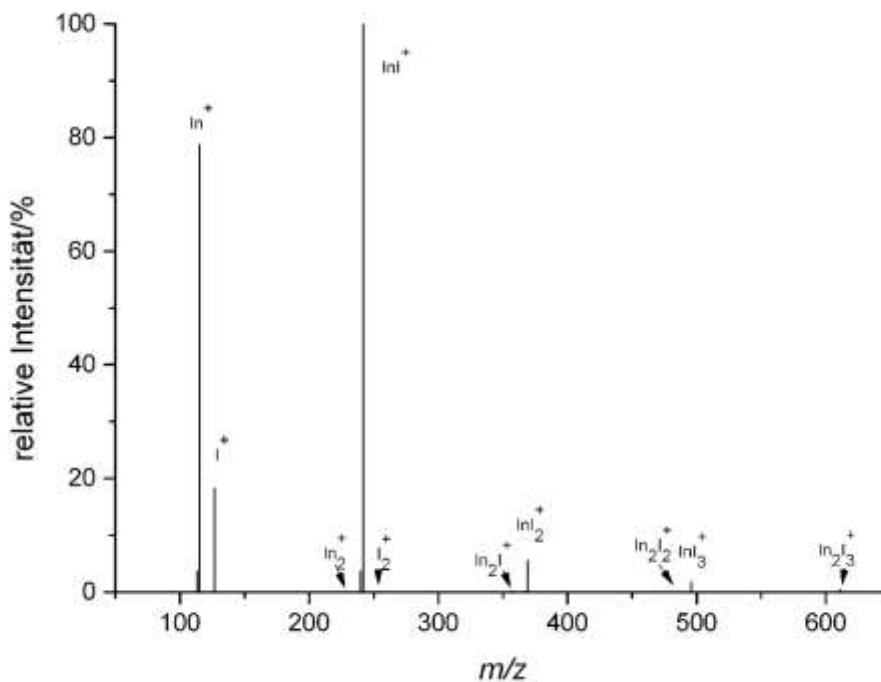


Abbildung 4.1.14: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von In mit I₂ bei 523 K

relative Intensitäten: $I^+(17,6)$, $In^+(95,1)$, $InI^+(100)$, $InI_2^+(4,7)$, $In_2I^+(0,1)$, $In_2I_2^+(0,1)$

In Tabelle 4.1.15 sind die Intensitäten der massenpektrometrisch beobachteten Fragmente bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen gezeigt.

Tabelle 4.1.15: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität								
	In^+	InI^+	InI_2^+	InI_3^+	In_2^+	In_2I^+	$In_2I_2^+$	$In_2I_3^+$	$In_2I_4^+$
473	100	76,9	8,3	2,8	0,2	0,3	-	0,7	-
498	79,5	100	5,6	1,8	0,1	0,3	0,1	0,5	-
523	95,1	100	4,7	1,3	0,1	0,1	0,1	0,2	-
548	67,5	100	4,1	1,1	-	-	-	-	-
573	64,8	100	5,3	1,3	-	-	-	-	-

Genau wie für die Chloride und Bromide wurden auch für die Iodide thermodynamische Rechnungen durchgeführt; die Werte der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsgleichungen 4.1.47 – 4.1.51 sind in Tabelle 4.1.16 aufgeführt.



Tabelle 4.1.16: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

T (K)	$K_{p(4.1.47)}$ (bar ^{-0,5})	$K_{p(4.1.48)}$ (bar ^{0,5})	$K_{p(4.1.49)}$ (bar)	$K_{p(4.1.50)}$ (bar ⁻¹) ^{a)}	$K_{p(4.1.51)}$ (bar ²)
473	$1,3 \cdot 10^{21}$	$4,7 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^1$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
498	$8,6 \cdot 10^{19}$	$3,4 \cdot 10^6$	$9,3 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^{-1}$
523	$7,3 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^6$	$6,9 \cdot 10^{-13}$	9,3	2,4
548	$7,7 \cdot 10^{17}$	$2,0 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	4,3	$1,1 \cdot 10^1$
573	$1,0 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	2,2	$3,9 \cdot 10^1$

a) Berechnet mit $\Delta H_{298}(\text{In}_2\text{I}_4) = -127,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{298}(\text{In}_2\text{I}_4) = 521,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt aus quantenchemischen Rechnungen mit dem Rechenprogramm Turbomole

Analog zu den Chloriden und Bromiden wurde auch für das Indium(I)-iodid eine Abschätzung des Partialdrucks vorgenommen.

$$K_{p,4.1.51}(498 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{InI})}{p(\text{InI}_3)} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ bar}^2 \quad (4.1.52)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{InI}_3)$ wird ein für unsere Messanordnung typischer Wert von 10^{-6} bar angenommen. Dann ergibt sich folgende Beziehung.

$$p^3(\text{InI}) = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-6} \text{ bar}^3 \quad (4.1.53)$$

$$p(\text{InI}) = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad (4.1.54)$$

Dieser Wert liegt deutlich über dem Druck von etwa 10^{-5} bar , der sich aus den gemessenen Intensitäten ableiten lässt. Auch hier kommen als Ursache für die Abweichung entweder mangelnde Gleichgewichtseinstellung oder fehlerhafte thermodynamische Daten in Betracht.

Reaktionen mit Indiumoxid

Da das Indiumoxid, genau wie das Galliumoxid, von großem Interesse für verschiedene Anwendungsgebiete in der Industrie ist, wurde auch die Überführung des Oxids in leicht flüchtige Halogenide untersucht. In Abbildung 4.1.15 ist das Massenspektrum der Umsetzung des Indiumoxids mit Tetrachlormethan gezeigt. Analog zu der Umsetzung des Galliumoxids zeigt auch dieses Spektrum Fragmente des Tetrachlormethans mit sehr hohen Intensitäten. Die Ursache ist hier auch wieder die Reaktionsträgheit des CCl_4 . Die gemessenen Indiumfragmente wurden dem Indium(III)-chlorid zugeordnet.

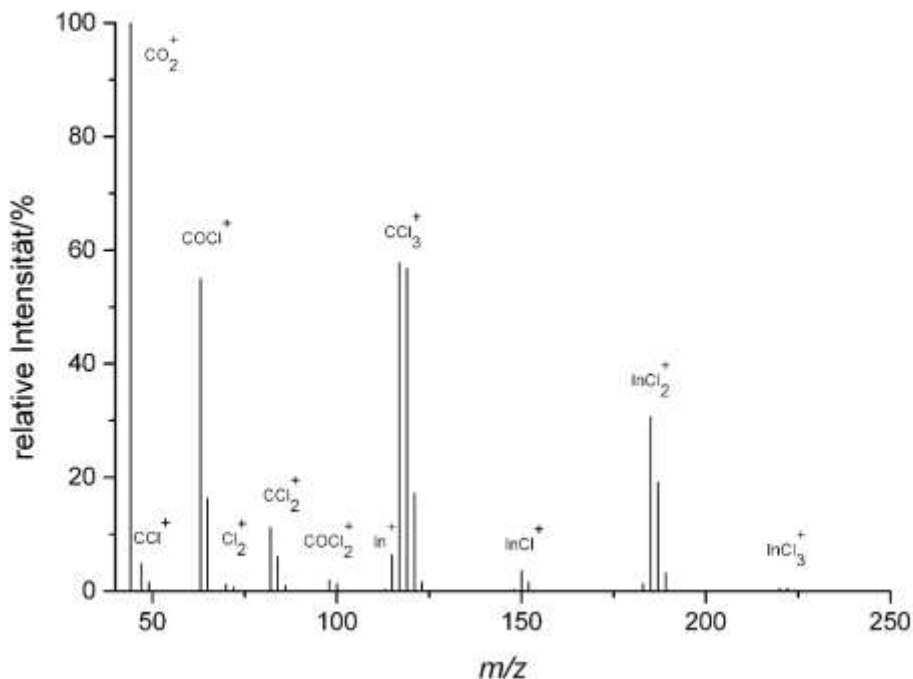
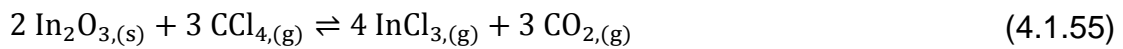


Abbildung 4.1.15: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von In_2O_3 mit CCl_4 bei 723 K
 relative Intensitäten: $\text{CO}_2^+(75,0)$, $\text{CCl}^+(4,8)$, $\text{COCl}^+(50,2)$, $\text{Cl}_2^+(1,5)$, $\text{CCl}_2^+(13,6)$, $\text{COCl}_2^+(2,4)$, $\text{In}^+(4,8)$, $\text{CCl}_3^+(100)$, $\text{InCl}^+(4,1)$, $\text{InI}_2^+(40,7)$, $\text{InCl}_3^+(0,9)$

In Tabelle 4.1.17 sind die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente gezeigt. Fragmente des Dimers oder der gemischtvalenten Verbindungen wurden nicht beobachtet.

Tabelle 4.1.17: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität				
	In ⁺	InCl ⁺	InCl ₂ ⁺	InCl ₃ ⁺	CCl ₄
673	2,0	2,3	18,1	0,5	115,3
698	3,6	4,0	31,8	0,8	119,6
723	4,8	4,1	40,7	0,9	118,4
748	6,4	6,9	52,0	1,2	114,7
773	7,6	6,9	55,6	1,1	91,8



Die in Tabelle 4.1.18 gezeigten Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 4.1.55 und 4.1.56 beschreiben die sehr ausgeprägte kinetische Hemmung des Tetrachlormethans, denn anders als im aufgenommenen Spektrum zu sehen, sollte nach den berechneten Werten keine Anteile an CCl₄ im Spektrum zu sehen sein.

Tabelle 4.1.18: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

Temperatur (K)	K _{p(4.1.55)} (bar)	K _{p(4.1.56)} (bar ²)
673	2,8 · 10 ⁸⁵	3,0 · 10 ³⁹
698	8,5 · 10 ⁸³	8,8 · 10 ³⁸
723	3,2 · 10 ⁸²	2,8 · 10 ³⁸
748	1,5 · 10 ⁸¹	9,3 · 10 ³⁷
773	8,4 · 10 ⁷⁹	3,3 · 10 ³⁷

In Abbildung 4.1.16 ist das Massenspektrum der Reaktion von Indiumnitrid mit Chlor bei 691 K dargestellt. Das Nitrid ist genau wie das Oxid für industrielle Anwendungen von Bedeutung.

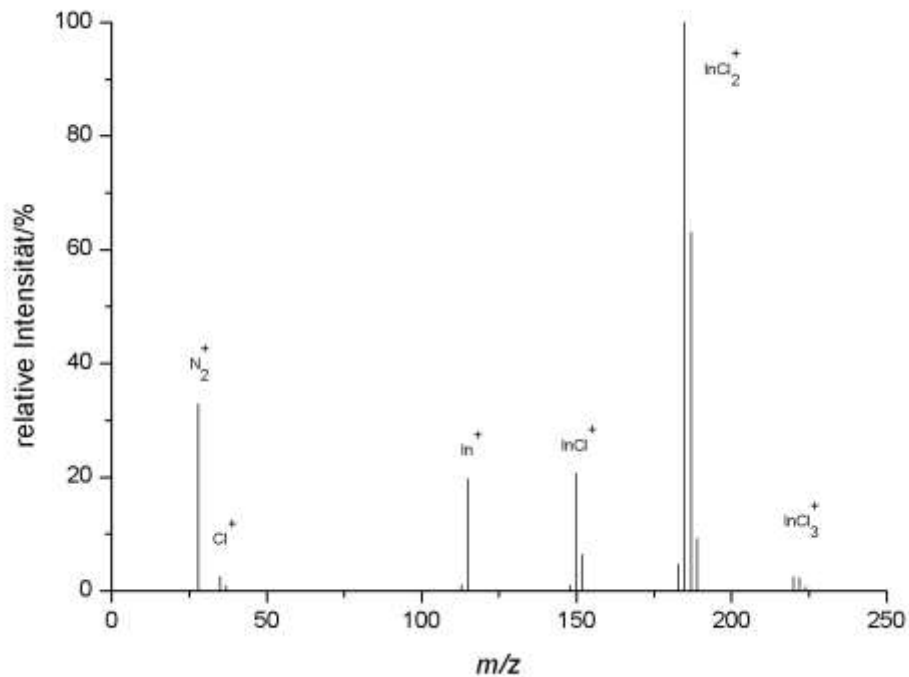
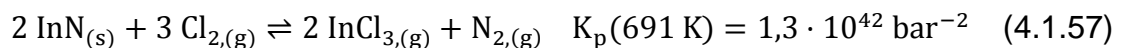


Abbildung 4.1.16: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von InN mit Cl₂ bei 691 K
 relative Intensitäten: N₂⁺(18,6), Cl⁺(2,0), In⁺(95,1), InCl⁺(15,8), InCl₂⁺(100) InCl₃⁺(3,3)

Die beobachteten Fragmentationen konnten eindeutig dem Indium(III)-chlorid zugeordnet werden. Das Gleichgewicht der gezeigten Reaktion (Gl. 4.1.57) liegt weit auf der Seite der Produkte. Dies bestätigt die zuvor gemachte Zuordnung der Fragmente zu dem InCl₃ als Muttermolekül.



Bei diesem Experiment wurden keine Widersprüche zur thermodynamischen Erwartung beobachtet.

Das System Indium(III)-chlorid/-bromid

In Tabelle 4.1.19 sind die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der in St. Petersburg durchgeführten Analyse des Indiumchlorids gezeigt.

Tabelle 4.1.19: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität			
	In ⁺	InCl ₂ ⁺	In ₂ Cl ₃ ⁺	In ₂ Cl ₅ ⁺
553	2,5	-	-	-
563	11,1	27,7	9,7	-
573	24,1	89,3	32,8	20,3

Die gemessenen Intensitäten der Fragmente des Dimers und auch des Monomers stimmen mit Daten aus der Literatur [22, 39] überein obwohl aufgrund thermodynamische Berechnungen (vergl. Tab. 4.1.20) der Anteil an Dimer höher zu erwarten war. Auch von der hier beobachtete Zunahme des Anteils an Dimer wurde bereits in der Literatur berichtet [41].



Tabelle 4.1.20: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet mit [42] aus Daten in [38]

Temperatur (K)	K _{p(4.1.26)} (bar ⁻¹)
553	1,1 · 10 ⁵
563	6,5 · 10 ⁴
573	4,0 · 10 ⁴

Das Indium(III)-chlorid hat einen bei entsprechenden Temperaturen sehr viel geringeren Dampfdruck als das Gallium(III)-chlorid. Dies ist auch der Grund dafür, dass bei der massenspektrometrischen Messung des InCl₃ erst ab einer Temperatur von ca. 553 K Fragmente gemessen werden konnten.

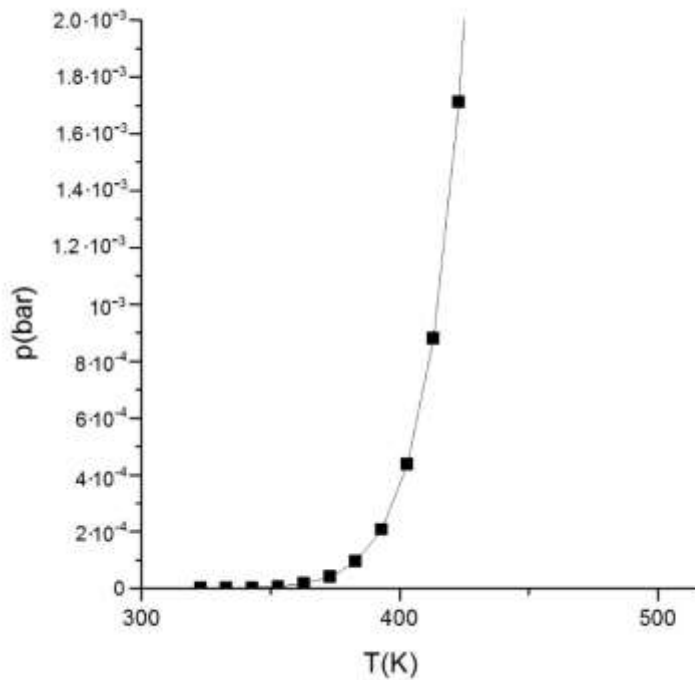


Abbildung: 4.1.17: Dampfdruckkurve von Gallium(III)-chlorid

Anschließend wurde Indium(III)-bromid unter gleichen Bedingungen untersucht. Die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente sind in Tabelle 4.1.21 aufgeführt. Es konnten lediglich bei Temperaturen von 563 K – 573 K Fragmente des Indium(III)-bromids gemessen werden.

Anders als beim Indium(III)-chlorid wurden bei keiner Temperatur Fragmente des Dimers beobachtet. In der Literatur wird für das Bromid von deutlich geringeren Konzentrationen des Dimers als für das Chlorid berichtet. Möglicherweise liegt diese Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze ($< 10^{-8}$ bar) des verwendeten Massenspektrometers.

Tabelle 4.1.21: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität		
	In ⁺	InBr ₂ ⁺	InBr ₃ ⁺
563	8,1	24,8	-
573	10,4	95,4	5,3



Tabelle 4.1.22: Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (K)	$K_{p(4.1.53)}$ (bar^{-1}) ^{a)}
563	$1,0 \cdot 10^2$
573	$5,7 \cdot 10^1$

a) Berechnet mit $\Delta H_{298}(\text{In}_2\text{Br}_6) = -644,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{298}(\text{In}_2\text{Br}_6) = 619 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt aus quantenchemischen Rechnungen mit dem Rechenprogramm Turbomole

4.1.3 Umsetzung von Ga/In-, Ga₂O₃/In₂O₃- und GaN/InN-Mischungen zu den gasförmigen Chloriden, Bromiden und Iodiden

Um einen effizienten Trennungsprozess der Metalle entwickeln zu können, war es wichtig, nach der umfangreichen Charakterisierung des Reaktionsverhaltens der Gallium- und Indiumhalogenide nun Mischungen der Metalle, Oxide und Nitride massenspektrometrisch zu untersuchen. Es wurden jeweils 1:1 Mischungen der jeweiligen Indium- bzw. Galliumspezies vorgelegt und anschließend das entsprechende Reaktionsgas in die Knudsenzelle geleitet. In Tabelle 4.1.23 ist eine kurze Übersicht über die durchgeführten Analysen gegeben.

Tabelle 4.1.23: Übersicht über die durchgeführten massenspektrometrischen Analysen

Ausgangssubstanzen	verwendetes Gas	Temperatur (K)
Ga + In	Cl ₂	473 - 573
	Br ₂	473 - 573
	I ₂	473 - 573
GaN + InN	Cl ₂	698
	Br ₂	625, 788
	I ₂	790
Ga ₂ O ₃ + In ₂ O ₃	CCl ₄	673 - 773
	NH ₄ Cl	693
GaCl ₃ + InCl ₃	-	323 - 573
GaBr ₃ + InBr ₃	-	323 - 573

Das System Gallium/Indium/Chlor

In Abbildung 4.1.18 ist das Spektrum der Produkte der Umsetzung einer Mischung der Metalle mit Chlor bei 523 K gezeigt.

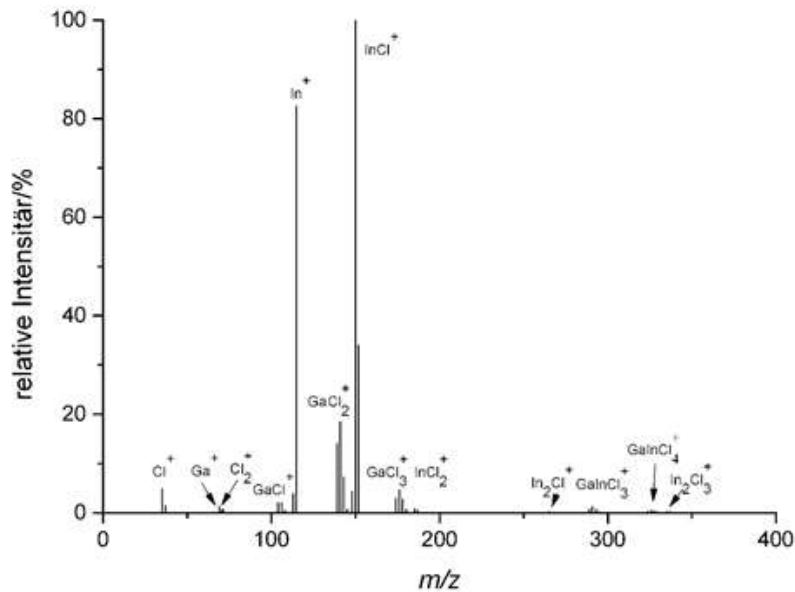


Abbildung 4.1.18: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga/In mit Cl_2 bei 523 K
 relative Intensitäten: Cl^+ (4,5), Ga^+ (1,5), Cl_2^+ (0,4), GaCl^+ (3,3), In^+ (62,5), GaCl_2^+ (29,3), InCl^+ (100),
 GaCl_3^+ (8,1), InCl_2^+ (1,0), In_2Cl^+ (0,2), GaInCl_3^+ (2,1), In_2Cl_2^+ (0,1), GaInCl_4^+ (1,0), In_2Cl_3^+ (0,5), In_2Cl_4^+ (0,1)

In Tabelle 4.1.24 sind die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen der Reaktion der Metalle mit Chlor bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die beobachteten Fragmente wurden den Molekülen InCl , GaCl_3 , In_2Cl_4 und dem gemischten Halogenid GaInCl_4 zugeordnet. Diese Beobachtung ist mit den zuvor beschriebenen Untersuchungen im Einklang. Zusätzlich tritt in sehr geringem Anteil GaInCl_4 auf.

Tabelle 4.1.24: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion von Ga/In mit Cl₂

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität						
	Ga ⁺	GaCl ⁺	GaCl ₂ ⁺	GaCl ₃ ⁺	In ⁺	InCl ⁺	InCl ₂ ⁺
493	0,6	0,9	16,8	4,8	71,3	100	5,9
499	0,9	1,5	19,8	5,6	61,0	100	2,7
523	1,5	3,3	29,3	8,1	62,5	100	1,0
543	5,1	11,4	56,6	13,0	59,9	100	-
	InCl ₃ ⁺	In ₂ Cl ⁺	In ₂ Cl ₂ ⁺	In ₂ Cl ₃ ⁺	In ₂ Cl ₄ ⁺	GaInCl ₃ ⁺	GaInCl ₄ ⁺
493	0,5	0,9	0,6	5,5	1,9	4,4	2,3
499	-	0,8	0,3	3,5	1,1	2,9	1,6
523	-	0,2	0,1	0,5	0,1	2,1	1,0
543	-	-	-	-	-	1,9	0,8

Die Gleichungen 4.1.1, 4.1.32 und 4.1.54 geben die ablaufenden Reaktionen wieder.



Die Messergebnisse zeigen, dass unter den gegebenen Messbedingungen der Anteil an Indium in der Gasphase überwiegt.

In Abbildung 4.1.19 ist das In/Ga-Verhältnis gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist erkennbar, dass mit steigender Temperatur der Anteil an Indiumfragmenten stark abnimmt.

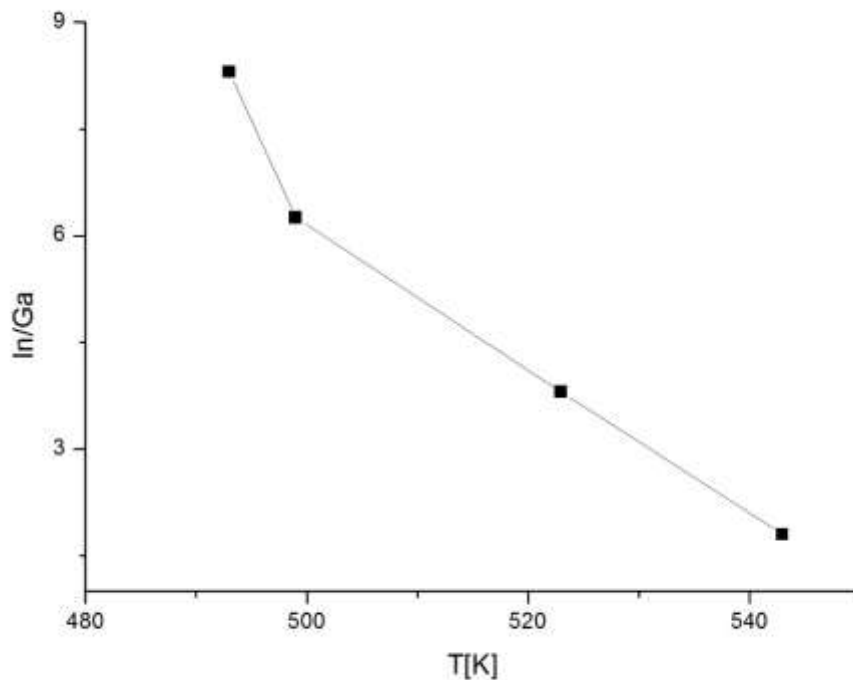


Abbildung 4.1.19: In/Ga Verhältnis der Produkte der Reaktion Ga+In+Cl₂ in Abhängigkeit der Temperatur

An dieser Stelle sei angemerkt, dass das Ga/In-Verhältnis in der Gasphase, welches im Wesentlichen durch die Gleichgewichte 4.1.1 und 4.1.32 bestimmt wird, stark vom Gesamtdruck abhängt. Bei Gleichgewicht 4.1.1 liegt eine Reaktion unter Teilchenzahlverringern vor, bei der die Produktseite durch einen höheren Gesamtdruck begünstigt wird. Bei Gleichgewicht 4.1.32 hingegen wird die Produktseite durch niedrige Gesamtdrücke begünstigt. Bei Atmosphärendruck wird das Ga/In-Verhältnis also ein ganz anderes sein.

Das System Gallium/Indium/Brom

In Abbildung 4.1.20 ist das Spektrum der Produkte der Umsetzung einer Mischung der Metalle mit Brom bei 543 K exemplarisch gezeigt. Die Fragmente mit den höchsten Intensitäten wurden genau wie bei der Umsetzung mit Chlor dem Galliumtribromid und dem Indiummonobromid zugeordnet. Fragmente des In₂Br₄ und GaInBr₄ wurden nur bei 473 K beobachtet und auch mit deutlich

geringer Konzentration als beim Chlor. In Tabelle 4.1.25 sind die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Ionen zusammengefasst.

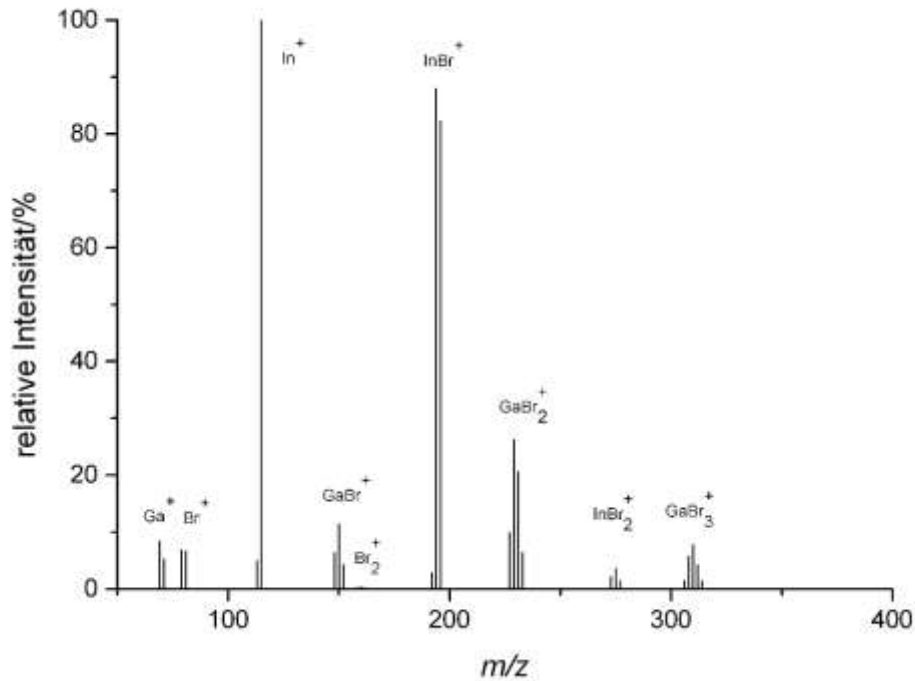


Abbildung 4.1.20: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga/In mit Br_2 bei 543 K
relative Intensitäten: $\text{Br}^+(7,8)$, $\text{Ga}^+(7,9)$, $\text{Br}_2^+(0,5)$, $\text{GaBr}^+(12,7)$, $\text{In}^+(60,7)$, $\text{GaBr}_2^+(32,8)$, $\text{InBr}^+(100)$, $\text{GaBr}_3^+(10,7)$, $\text{InBr}_2^+(4,1)$

Tabelle 4.1.25: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion Ga/In mit Br_2

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität						
	Ga^+	GaBr^+	GaBr_2^+	GaBr_3^+	In^+	InBr^+	InBr_2^+
473	2,9	3,9	25,8	9,9	80,3	100	4,1
523	3,8	5,1	46,8	15,5	59,0	100	37,1
543	7,9	12,7	32,8	10,7	60,7	100	4,1
573	16,2	29,7	13,8	3,9	58,9	100	-
	InBr_3^+	In_2Br^+	In_2Br_2^+	In_2Br_3^+	In_2Br_4^+	GaInBr_3^+	GaInBr_4^+
473	0,7	-	0,2	2,5	0,3	1,3	-
523	4,7	-	-	-	-	-	-
543	-	-	-	-	-	-	-
573	-	-	-	-	-	-	-

Der Anteil an Indiumfragmenten war auch bei der Umsetzung der Metallmischung mit Brom höher als der an Galliumfragmenten. Auch hier nimmt der Anteil an Gallium aber mit steigender Temperatur zu.

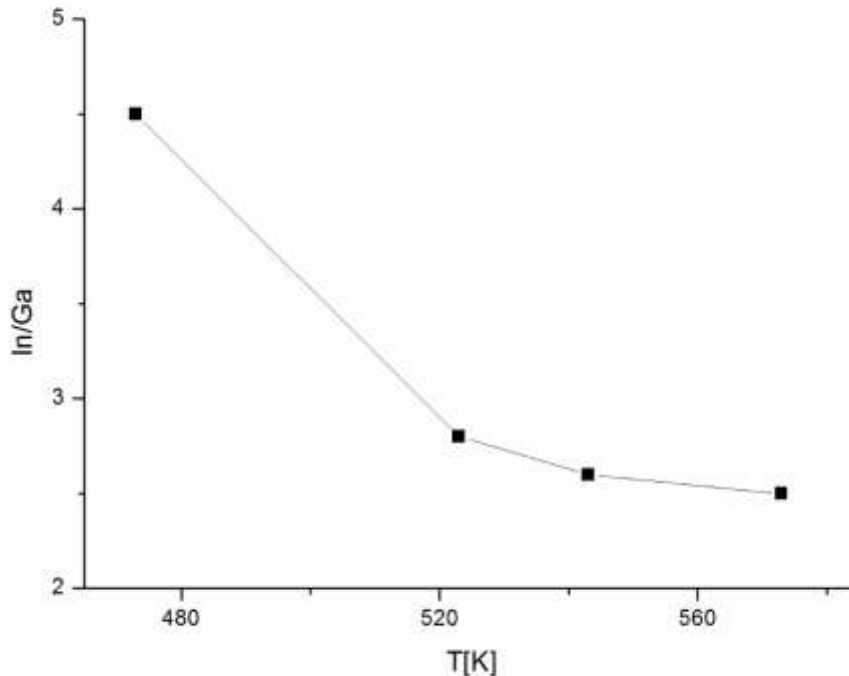


Abbildung 4.1.21: In/Ga Verhältnis der Produkte der Reaktion von Ga/In mit Br₂ in Abhängigkeit der Temperatur

Hinsichtlich der Druckabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung gilt auch hier das im System Ga/In/Cl₂ Gesagte.

Das System Gallium/Indium/Iod

Abbildung 4.1.22 zeigt das Massenspektrum der Umsetzung der Metalle mit Iod. Die gemessenen Fragmente wurden den Molekülen InI₃, InI und GaI₃ zugeordnet. Fragmente des gemischtvalenten Indiumiodids In₂I₄ oder des gemischten Iodids GaInI₄ wurden bei keiner Temperatur detektiert. Ungewöhnlich ist hier die sehr hohe Konzentration an Indiumtriiodid, da bei der Umsetzung von Indium mit Iod das Monoiodid bestimmend war.

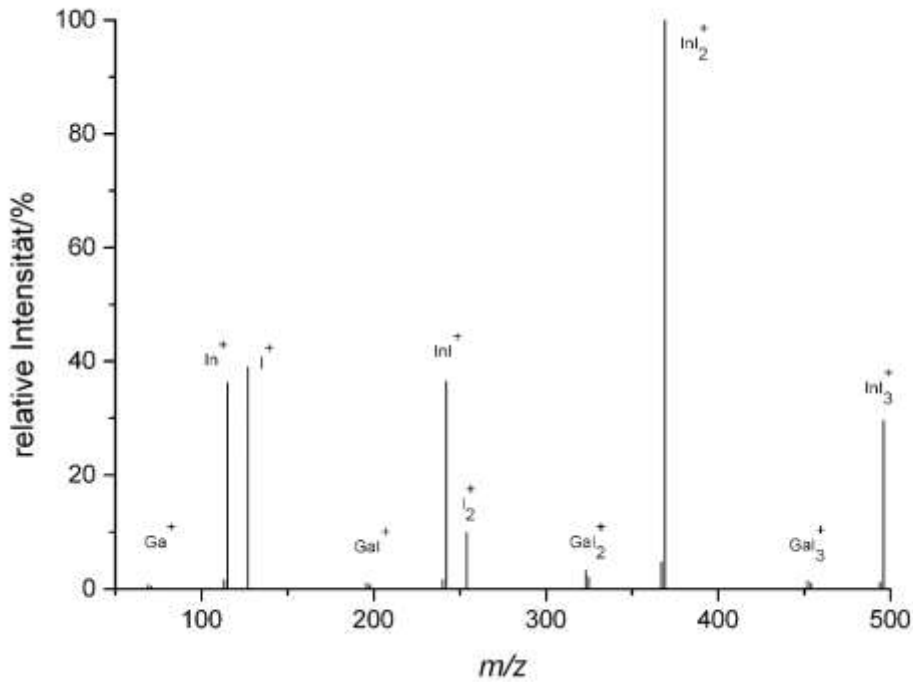


Abbildung 4.1.22: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von Ga/In mit I₂ bei 523 K
relative Intensitäten: I⁺(37,3), Ga⁺(1,0), I₂⁺(9,5), Gal⁺(1,6), In⁺(36,2), Gal₂⁺(5,1), InI⁺(36,5), Gal₃⁺(2,2), InI₂⁺(100), InI₃⁺(29,3)

In Tabelle 4.1.26 sind die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente aufgeführt; in Abbildung 4.1.23 ist das In/Ga-Verhältnis in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

Tabelle 4.1.26: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion von Ga/In mit I₂

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität							
	Ga ⁺	Gal ⁺	Gal ₂ ⁺	Gal ₃ ⁺	In ⁺	InI ⁺	InI ₂ ⁺	InI ₃ ⁺
473	-	-	1,5	-	18,0	17,0	41,9	12,4
498	1,0	1,1	4,1	2,0	25,3	26,1	87,5	26,7
523	1,0	1,6	5,1	2,2	36,2	36,5	100	29,3
548	3,9	5,9	15,9	6,3	70,6	100	18,4	4,8
573	5,5	7,7	17,3	6,5	72,6	100	16,0	4,1

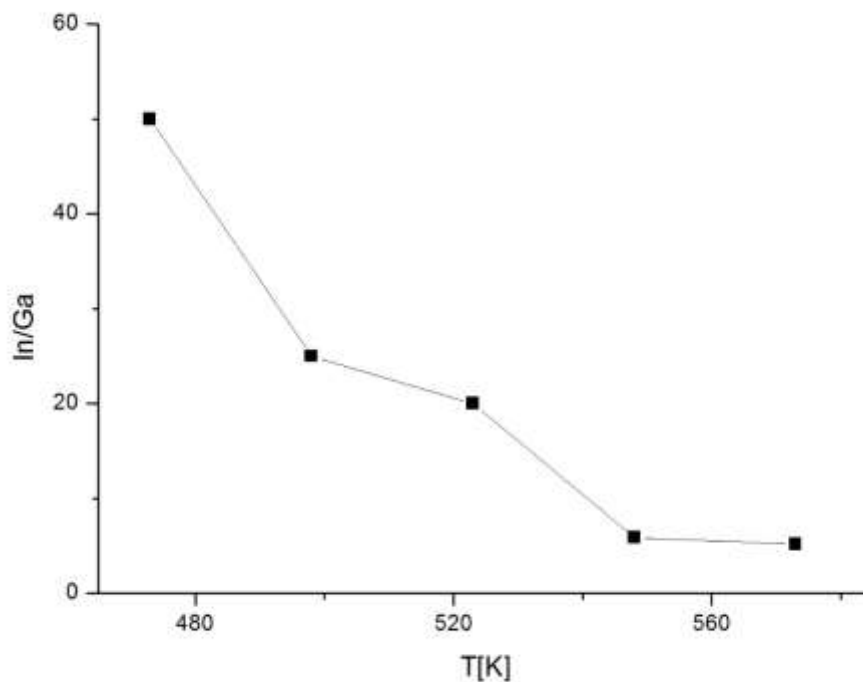


Abbildung 4.1.23: In/Ga Verhältnis der Produkte der Reaktion von Ga/In mit I₂ in Abhängigkeit der Temperatur

Die Dominanz der Indiumfragmente ist noch sehr viel ausgeprägter als bei den Chloriden und Bromiden, nimmt aber auch mit steigender Temperatur deutlich ab. Aus chemischer Sicht unerwartet ist der Trend hinsichtlich des Verhältnisses In(I)/In(III). Dieses nimmt in der Reihe Cl, Br, I signifikant ab. Das starke Oxidationsmittel Chlor begünstigt also In(I) mehr als Brom bzw. Iod.

Reaktionen mit Galliumoxid und Indiumoxid

Nachdem die Umsetzungen der Metallmischungen mit den Halogenen massenspektrometrisch untersucht wurden, soll nun die Überführung einer Mischung der Oxide in die Halogenide und deren Reaktionsverhalten in der Gasphase betrachtet werden. Abbildung 4.1.24 zeigt exemplarisch das Massenspektrum der Umsetzung der Oxide mit Tetrachlormethan bei 723 K. Das Spektrum zeigt wie auch bei den Umsetzungen des Gallium- bzw. Indiumoxids mit CCl₄ einen sehr hohen Anteil an Tetrachlormethanfragmenten. Die übrigen Fragmente wurden GaCl₃ und InCl₃ zugeordnet. Fragmente eines Dimers, einer

gemischtvalenten Verbindung oder eines gemischten Chlorids wurden nicht gemessen.

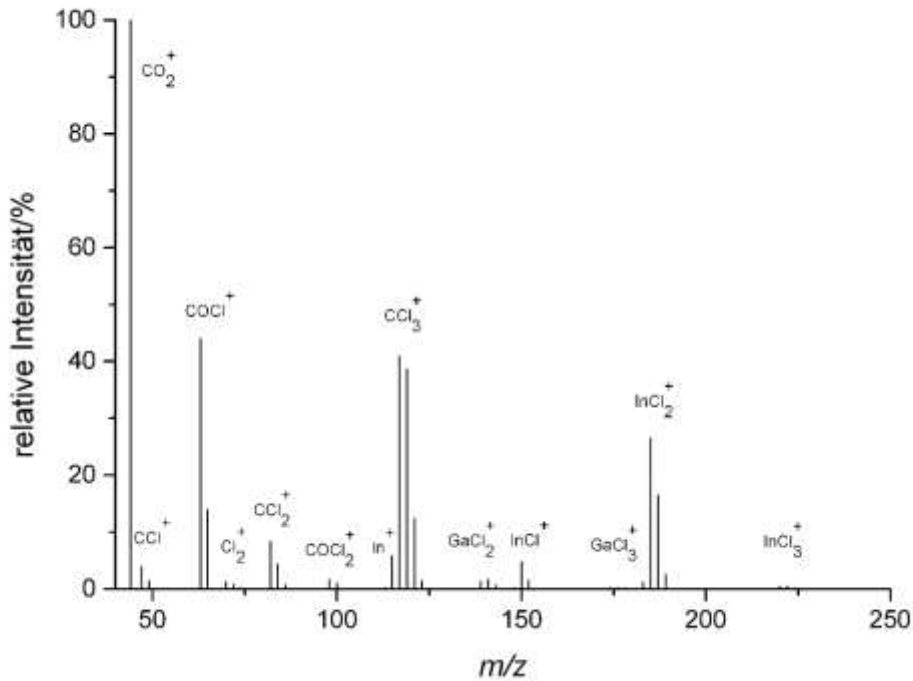


Abbildung 4.1.24: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ mit CCl_4 bei 723 K relative Intensitäten: $\text{CO}_2^+(100)$, $\text{CCl}^+(5,3)$, $\text{COCl}^+(57,9)$, $\text{CCl}_2^+(13,5)$, $\text{COCl}_2^+(2,6)$, $\text{In}^+(6,0)$, $\text{CCl}_3^+(93,3)$, $\text{Ga}^+(1,0)$, $\text{Cl}_2^+(2,2)$, $\text{In}^+(36,2)$, $\text{GaCl}_2^+(3,6)$, $\text{InCl}^+(6,5)$, $\text{GaCl}_3^+(0,6)$, $\text{InCl}_2^+(46,7)$, $\text{InCl}_3^+(1,1)$

In Tabelle 4.1.27 sind die massenspektrometrisch erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.1.27: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ mit CCl_4

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität								
	Ga^+	GaCl^+	GaCl_2^+	GaCl_3^+	In^+	InCl^+	InCl_2^+	InCl_3^+	CCl_4^+
673	-	-	0,9	-	2,6	3,1	24,7	0,6	116,5
698	-	-	1,7	0,3	4,5	4,8	35,4	0,9	120,0
723	-	-	3,6	0,6	6,0	6,5	46,7	1,1	112,1
748	-	0,2	4,5	0,7	5,9	6,2	45,7	1,0	72,9
773	-	0,4	5,7	0,9	6,4	6,2	44,2	0,9	51,4

In Abbildung 4.1 25 ist das In/Ga-Verhältnis gegen die Temperatur aufgetragen. Auch die Überführung der Oxidmischung zeigt eine temperaturabhängige Dominanz an Indiumfragmenten.

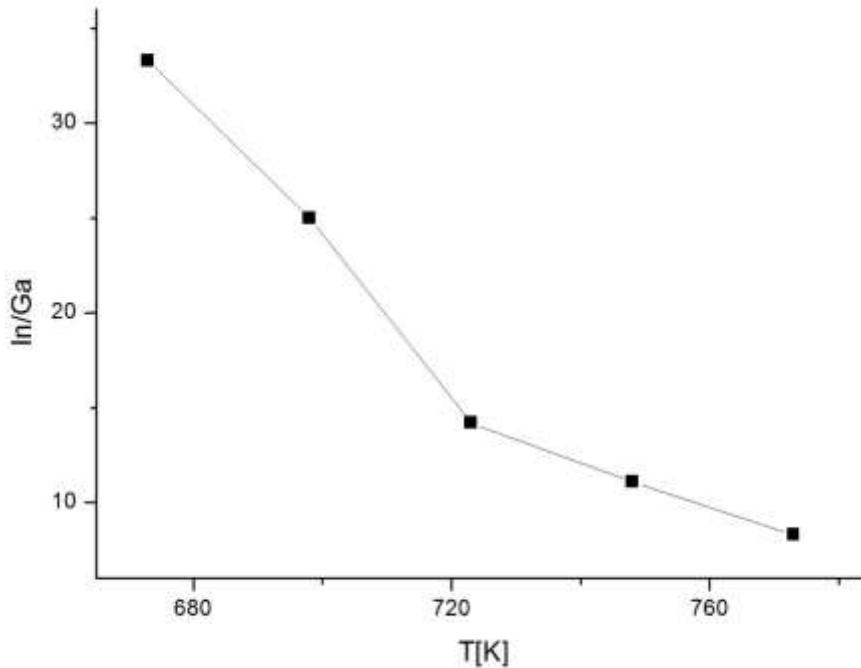


Abbildung 4.1.25: In/Ga Verhältnis der Produkte der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ mit CCl_4 in Abhängigkeit der Temperatur

Ein weiterer Versuch wurde mit Chlorwasserstoff durchgeführt, das thermisch aus Ammoniumchlorid freigesetzt wurde. Abbildung 4.1.26 zeigt das Massenspektrum für die Umsetzung bei 693 K. Das Fragmentierungsmuster der Indiumfragmente ist vergleichbar mit dem der zuvor untersuchten Umsetzung mit CCl_4 . Allerdings ist hier der Anteil an Galliumfragmenten ($\text{In/Ga} = 7,6$) bei einer vergleichbaren Temperatur deutlich höher.

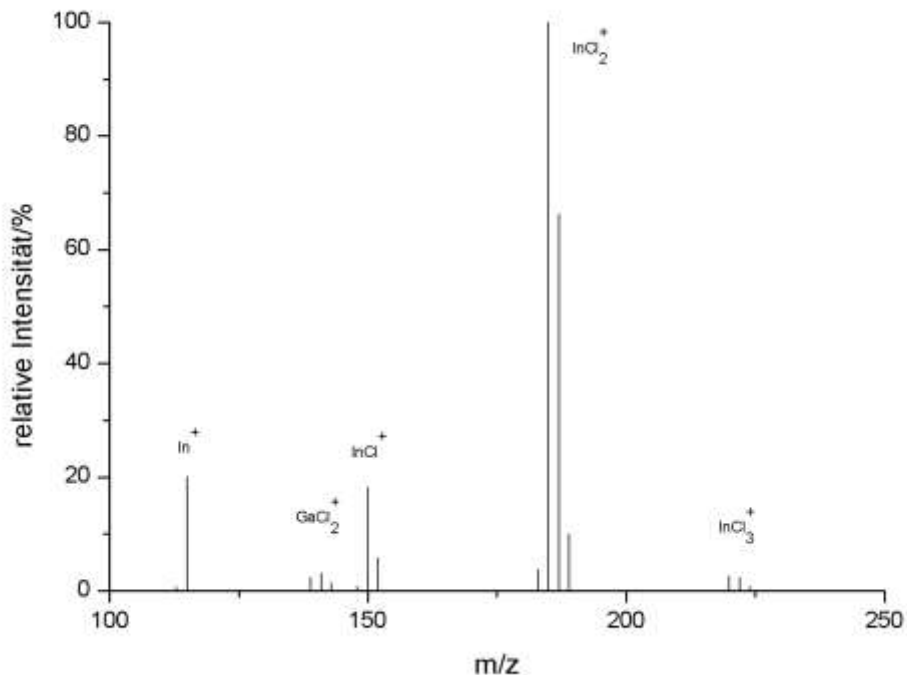


Abbildung 4.1.26: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ mit NH_4Cl bei 693 K relative Intensitäten: $\text{In}^+(11,6)$, $\text{GaCl}_2^+(3,8)$, $\text{InCl}^+(13,9)$, $\text{InCl}_3^+(3,3)$

Reaktionen mit Galliumnitrid und Indiumnitrid

Anschließend wurde eine Mischung der Nitride untersucht. Indium/Galliumnitrid findet als III/V-Halbleiter Anwendung als zum Beispiel Leucht- oder Laserdioden. Die Mischungen wurden mit Chlor, Brom und Iod umgesetzt und massenspektrometrisch untersucht. In Abbildung 4.1.27 ist das Massenspektrum der Umsetzung mit Chlor bei 698 K gezeigt. Die gemessenen Fragmente wurden dem InCl_3 zugeordnet. Mit einer sehr geringen Intensität wurden auch Fragmente des GaCl_3 beobachtet. Die Dominanz des Indiums ist deutlich zu sehen ($\text{In}/\text{Ga} = 50$). Bei der Umsetzung mit Brom und Iod wurden keine Galliumfragmente in den Massenspektren beobachtet. Ungewöhnlich ist bei der Umsetzung der Nitridmischung mit Iod die Dominanz des Indium(I)-iodids gegenüber dem Triiodid (vergl. Abb. 4.1.28). In Tabelle 4.1.28 sind die massenspektrometrischen Ergebnisse zusammengefasst.

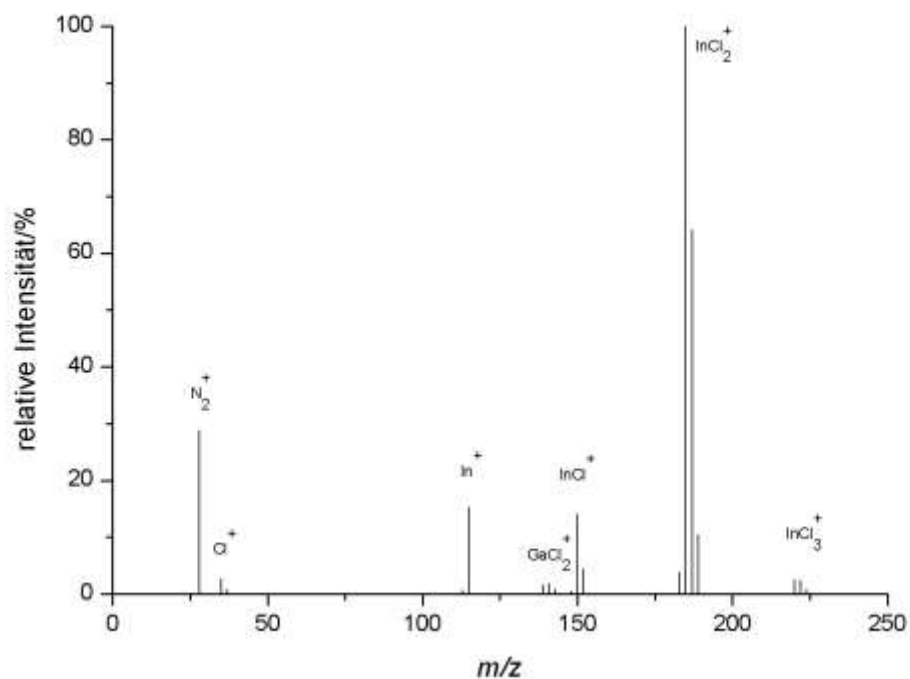


Abbildung 4.1.27: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von GaN/InN mit Cl₂ bei 698 K
relative Intensitäten: N₂⁺(16,2), Cl⁺(2,0), In⁺(9,0), GaCl₂⁺(2,4), InCl⁺(10,8), InCl₂⁺(100), InCl₃⁺(3,3)

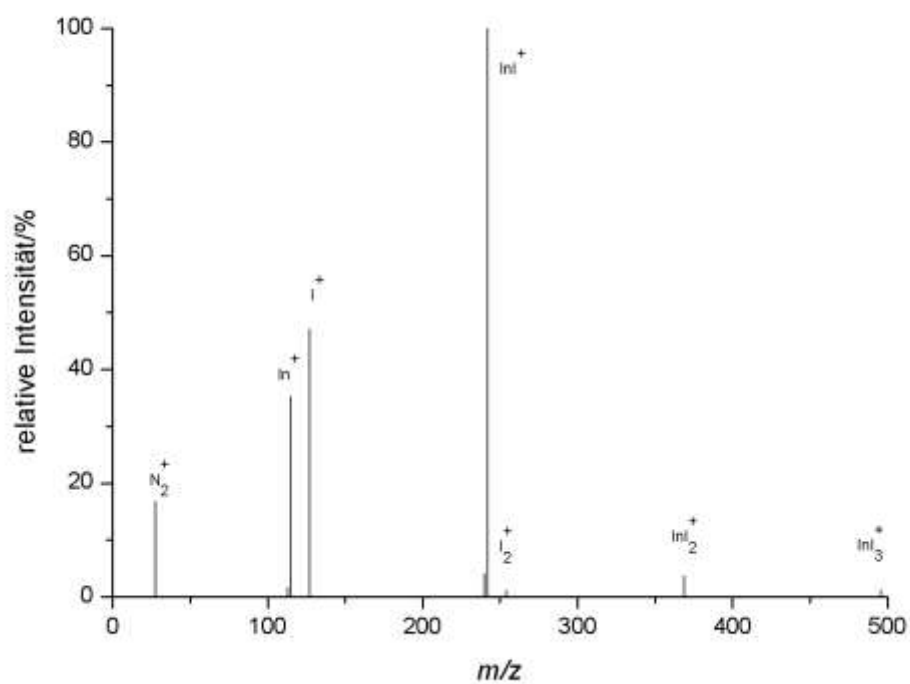


Abbildung 4.1.28: Massenspektrum der Produkte der Reaktion von GaN/InN mit I₂ bei 780 K

relative Intensitäten: $\text{N}_2^+(16,1)$, $\text{I}^+(45,2)$, $\text{In}^+(35,4)$, $\text{InI}^+(100)$, $\text{InI}_2^+(3,7)$, $\text{InI}_3^+(1,2)$

Tabelle 4.1.28: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion von GaN/InN mit X_2

T(K)	X	beobachtete Ionen / Intensität							
		Ga^+	GaCl^+	GaX_2^+	GaX_3^+	In^+	InX^+	InX_2^+	InX_3^+
698	Cl	-	-	2,4	-	9,0	10,8	100	3,3
625	Br	-	-	-	-	16,1	18,2	100	8,9
788	Br	-	-	-	-	11,2	11,6	100	8,4
790	I	-	-	-	-	45,2	100	3,7	1,2

Abbildung 4.1.29 gibt eine Übersicht über die In/Ga-Verhältnisse der verschiedenen Umsetzungsreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

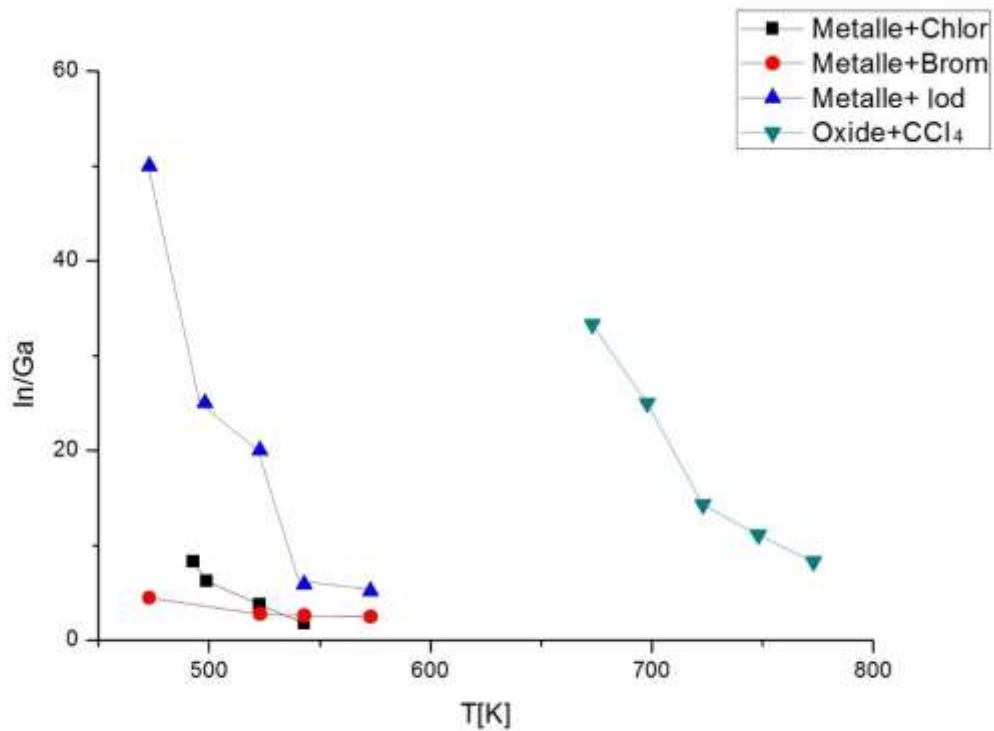


Abbildung 4.1.29: In/Ga-Verhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur

Bei allen durchgeführten Umsetzungen sind die Indiumfragmente dominant doch der Anteil an Indium nimmt mit steigender Temperatur ab. Besonders bemerkenswert ist dabei die Umsetzung der Metalle mit Iod. Hier konnte bei relativ geringen Temperaturen ein besonders großes In/Ga-Verhältnis

beobachtet werden. Bei der Umsetzung der Nitride mit Brom und Iod konnten keine Galliumfragmente beobachtet werden.

Das System Gallium(III)-/Indium(III)-chlorid

In Anschluss an die Messungen der Mischungen in Hannover wurden an der staatlichen Universität von Stankt Petersburg Mischungen der Trihalogenide untersucht. In Tabelle 4.1.29 sind die massenspektrometrischen Ergebnisse der Mischung der Chloride gezeigt. Bis zu einer Temperatur von ca. 553 K ist der Anteil an Indiumfragmenten sehr gering, die Galliumfragmente sind dominant da der Dampfdruck des GaCl_3 deutlich höher ist. Werden zum Vergleich die gemessenen Intensitäten des reinen Indium(III)chlorids herangezogen, konnten auch bei diesen Messungen erst ab einer Temperatur von ca. 553 K Indiumfragmente gemessen werden. Ab 563 K ist der Anteil an Indiumfragmenten bestimmend. Gallium(III)-chlorid ist wahrscheinlich aufgrund seines höheren Dampfdrucks bei dieser Temperatur bereits weitestgehend verdampft (vergl. Abb. 4.1.10 und 4.1.17).

Tabelle 4.1.29: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion $\text{GaCl}_3 + \text{InCl}_3$

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität							
	Ga^+	GaCl^+	GaCl_2^+	GaCl_3^+	In^+	InCl^+	InCl_2^+	In/Ga
325	0,1	-	-	-	-	-	-	-
425	4,2	-	0,2	-	-	-	0,9	0,2
453	4,3	-	0,8	-	-	-	1,2	0,2
533	3,7	-	-	-	0,6	-	0,6	0,3
563	4,0	-	6,9	-	9,1	-	4,1	1,2
573	-	-	8,6	-	36,1	-	47,9	9,7

Das System Gallium(III)-/Indium(III)-bromid

Tabelle 4.1.30 zeigt die Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Bromidmischung bei verschiedenen Temperaturen. Bis 533 K

wurden keine Indiumfragmente beobachtet und bei höheren Temperaturen waren die Indiumfragmente dominant. Bei der Untersuchung des reinen InBr_3 konnten sogar erst Fragmente ab 563 K gemessen werden. Anders als bei den Chloriden wurden ab 563 K auch Fragmente des Indiumchloriddimers und des gemischten Dimers GaInBr_6 beobachtet.

Tabelle 4.1.30: Intensitäten der massenspektrometrisch beobachteten Fragmente der Reaktion $\text{GaBr}_3 + \text{InBr}_3$

T(K)	beobachtete Ionen / Intensität							
	Ga^+	GaBr^+	GaBr_2^+	GaBr_3^+	In^+	InBr_2^+	InBr_3^+	In/Ga
325	16,6	-	129,7	268,2	-	-	-	-
425	27,6	4,2	111,1	50,7	-	-	-	-
453	34,2	4,9	127,9	52,9	-	-	-	-
533	9,8	-	85,7	73,1	10,7	203,2	35,5	1,5
563	-	-	-	14,9	3,5	75,13	264,3	28,4
573	-	-	2,5	12,5	4,7	207,3	228,8	63,5

T(K)	In_2Br_3^+	In_2Br_5^+	GaInBr_5^+
563	4,9	35,3	7,3
573	-	15,8	84,3

Kurzzusammenfassung

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen wurden eine Reihe von Widersprüchen zur Erwartung aus thermodynamischer Sicht beobachtet. Zum Teil konnten diese auf mangelnde Gleichgewichtseinstellung bei den Messbedingungen zurückgeführt werden. In einigen Fällen sind offenbar die den Rechnungen zugrunde liegenden thermodynamischen Daten mit großen Fehlern behaftet. Die Experimente mit Mischungen der Metalle, Oxide und Nitride haben in allen Fällen eine deutliche Anreicherung von Indium in der Gasphase gezeigt. Diese wird mit steigender Temperatur deutlich geringer. Eine vollständige Trennung von Gallium und Indium in *einem* Reaktionsschritt erscheint aufgrund der Experimente nicht möglich. Aufgrund des teilweise recht unsicheren

Datenbestands insbesondere hinsichtlich der Bildungsenthalpien der gasförmigen Monohalogenide sollten thermodynamische Daten mithilfe quantenchemischer Methoden berechnet werden, um einen konsistenten Satz thermodynamischer Daten gasförmiger Gallium- und Indiumhalogenide bereitzustellen.

4.2 Quantenchemische Berechnungen

Im Anschluss an die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Berücksichtigt wurden alle denkbaren Produkte der Reaktionen der Metalle mit den Halogenen. Wie in Tabelle 4.2.1 gezeigt, wird dabei formal in die drei Kategorien Monomere, Homodimere und Heterodimere unterteilt. Die verschiedenen Halogene (Cl, Br und I) sind stellvertretend mit einem X und die Metalle mit M und M' bezeichnet.

Tabelle 4.2.1 Unterteilung der Halogenide

Monomere	$\text{MX}_3, \text{M}'\text{X}_3$
Homodimere	$\text{M}_2\text{X}_6, \text{M}'_2\text{X}_6$
Heterodimere	$\text{M(I)M'(III)X}_4, \text{M(III)M'(I)X}_4, \text{M(II)M'(II)X}_4, \text{MM}'\text{X}_6$

In Abbildung 4.2.1 sind die dafür sinnvollen Strukturen der Heterodimere aufgeführt.

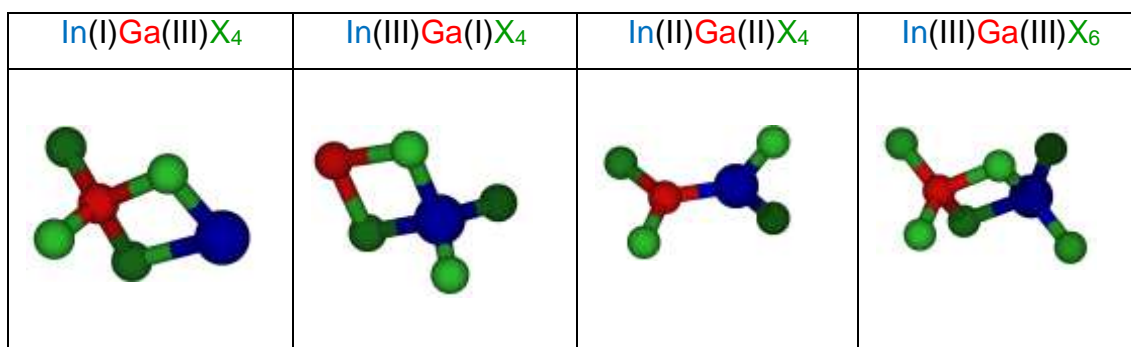


Abbildung 4.2.1: Mögliche Strukturen der Halogenide

Ausgehend von diesen Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des quantenchemischen Rechenprogramms Turbomole unter anderem die totalen Energien, die Bindungslängen und -winkel, die Entropien und die Ionisierungsenergien der Moleküle berechnet.

Innerhalb des Programms wurden die Reaktionskoordinaten, die Symmetrie des zu berechnenden Moleküls festgelegt. Dazu wurden zunächst die gewünschten Atome räumlich angeordnet. Aus der vorgelegten Symmetrie ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade und das Programm war anschließend eigenständig in

der Lage, die Punktgruppe zu bestimmen. Aus der Datenbank des Rechenprogramms konnte ein passender Basissatz und das Rechenverfahren, welches genutzt werden sollte, ausgewählt werden. Nach Eingabe der Ladung wurde mit Hilfe einer Extended Hückel Rechnung die Besetzung der Molekülorbitale und damit der elektronische Zustand des Moleküls festgelegt. Für die gesamten, in dieser Arbeit vorgenommenen, quantenchemischen Rechnungen zur Bestimmung des quantenchemischen Grundzustands der Moleküle wurde das DFT-Verfahren RI-BP86 (Dichtefunktionaltheorie, Kapitel 3.1) verwendet. Für jede Atomsorte wurden Basissätzen von QZVP Qualität verwendet. Über den Ansatz *Resolution of the identity (RI)* kann dieses Verfahren effizienter gestaltet werden. Hierbei werden die Schlüsselgrößen über die Produkte der Basisfunktionen der Einzelteilchen ausgedrückt, welche anschließend mit weiteren geeigneten Funktionen zu einem Set von Hilfs-Basisfunktionen zusammengefasst werden [9]. Das gewählte DFT-Verfahren und die verwendeten Basissätze ist nach unserer Erfahrung geeignet für die Berechnung von Energiedifferenzen mit einer Ungenauigkeit von etwa $\pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [52]. Nun wurde zunächst für eine gegebene Struktur die Gesamtenergie des Moleküls berechnet und danach die Geometrie solange verändert, bis eine Struktur mit minimaler Energie erhalten wurde. Aus diesen Rechnungen wurden die totalen Energien, Bindungswinkel und -längen der Moleküle erhalten. Mit Hilfe des Programms AOFORCE wurden anschließend durch zweite Ableitung der Energie nach den kartesischen Koordinaten die Kraftkonstanten und daraus die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet.

4.2.1 Thermodynamische Daten der Monohalogenide

Aufgrund des teilweise recht unsicheren Datenbestands insbesondere hinsichtlich der Bildungsenthalpien der gasförmigen Monohalogenide in der Literatur war es zunächst notwendig, einen konsistenten Satz thermodynamischer Daten gasförmiger Gallium- und Indiumhalogenide bereitzustellen.

Dafür wurden zunächst mit Hilfe des quantenchemischen Rechenprogramms Turbomole die totalen Energien, thermische Energien, Entropien und die spezifischen Wärmekapazitäten der Mono- und Trihalogenide berechnet. In

Tabelle 4.2.2 sind die totalen Energien, thermische Energien und Entropien der Halogene, der Mono- und Trihalogenide zusammengefasst.

Tabelle 4.2.2: totale Energien, thermische Energien und Entropien der berechneten Moleküle

Molekül	$E_{\text{tot}}/\text{Hartree}$	$E_{298\text{K}}^{\text{therm.}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{298}^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cl ₂	-920,5299	9,89	223,6
Br ₂	-5148,9878	9,12	246,0
I ₂	-595,7381	8,89	260,9
GaCl	-2385,5151	9,22	240,8
GaBr	-4499,7401	8,97	252,5
GaI	-2223,1016	8,88	260,3
GaCl ₃	-3306,1841	24,87	328,0
GaBr ₃	-9648,8547	23,66	362,6
GaI ₃	-2818,9277	23,2	386,0
InCl	-650,6188	9,09	248,9
InBr	-2764,8472	8,88	260,4
InI	-488,2107	8,81	268,0
InCl ₃	-1571,2584	24,16	344,6
InBr ₃	-7913,9379	23,21	378,6
InI ₃	-1084,0198	22,9	397,8

Um anschließend die Standardbildungsenthalpien der Monohalogenide berechnen zu können, wurde zunächst die Reaktionsenthalpie von Gleichung 4.1.2 mit Hilfe der in Tabelle 4.2.2 berechneten Daten bestimmt.



Tabelle 4.2.3: berechnete Reaktionsenthalpien

Reaktion	$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	Cl	Br	I
$\text{GaX}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \text{GaX}_{(\text{g})} + \text{X}_{2(\text{g})}$	364,9	303,5	217,1
$\text{InX}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \text{InX}_{(\text{g})} + \text{X}_{2(\text{g})}$	285,1	241,1	172,4

Unter Verwendung der Literaturwerte der Trihalogenide und der Halogene wurden die Standardbildungsenthalpien der Monohalogenide berechnet, da diese nicht direkt quantenchemisch berechnet werden können (vergl. Kapitel 3.2). Tabelle 4.2.4 zeigt eine Übersicht über die berechneten thermodynamischen Daten der Monochloride.

Tabelle 4.2.4: Thermodynamische Daten der Monochloride: Standardbildungsenthalpie, Entropie und die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	a (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	b (J·K ⁻² ·mol ⁻¹)	c (J·K·mol ⁻¹)	d (J·K ⁻³ ·mol ⁻¹)
	-58,0 ^{a)}					
GaCl	-80,0 ^{b)} -84,9 ^{c)}	240,8	37,1	0,53	-0,13	-0,25
	-61,3 ^{d)}					
InCl	-91,2 ^{e)} -100,6 ^{f)}	248,9	44,7	-13,0	-0,74	6,32

^{a)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaCl}_3) = -422,9(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ [38]. ^{b)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaCl}_3) = -444,9(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ [49].

^{c)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaCl}_3) = -449,8(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ [51]. ^{d)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -364,4(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ [24].

^{e)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -376,3(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ [38]. ^{f)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -385,7(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ [43].

Die relativ großen Differenzen zwischen den berechneten Werten sind durch die Differenzen der verwendeten Literaturwerte der Trichloride bedingt.

Die Literaturwerte der Enthalpie für das GaCl liegen zwischen -79,9 kJ·mol⁻¹ und -82,4 kJ·mol⁻¹ [38, 49, 50, 51] und für das InCl zwischen -63,6 kJ·mol⁻¹ und -107,1 kJ·mol⁻¹ [24, 25, 26, 27, 38]. In Tabelle 4.2.5 sind die berechneten thermodynamischen Daten der Monobromide aufgeführt.

Tabelle 4.2.5: Thermodynamische Daten der Monobromide: Standardbildungsenthalpie, Entropie und die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	a (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	b (J·K ⁻² mol ⁻¹)	c (J·K·mol ⁻¹)	d (J·K ⁻³ mol ⁻¹)
	-20,4 ^{a)}					
GaBr	-34,4 ^{b)} -39,1 ^{c)}	252,5	37,3	0,16	-0,78	-0,72
	-53,4 ^{d)}					
InBr	-75,0 ^{e)} -101,4 ^{f)}	260,4	37,4	0,76	-0,56	-0,35

^{a)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaBr}_3) = -293 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [51]. ^{b)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaBr}_3) = -307 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [38].

^{c)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaBr}_3) = -331,5 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [50]. ^{d)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -268,6 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [49].

^{e)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -285,2 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [38]. ^{f)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -311,6 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [50].

Die Literaturwerte liegen für das GaBr zwischen $-36,5 \text{ kJ·mol}^{-1}$ und $-60,9 \text{ kJ·mol}^{-1}$ [38, 49, 50, 51] und für das InBr zwischen $-37,4 \text{ kJ·mol}^{-1}$ und $68,3 \text{ kJ·mol}^{-1}$ [38, 49, 50, 51].

Tabelle 4.2.6: Thermodynamische Daten der Monoiodide: Standardbildungsenthalpie, Entropie und die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	a (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	b (J·K ⁻² mol ⁻¹)	c (J·K·mol ⁻¹)	d (J·K ⁻³ mol ⁻¹)
	17,3 ^{a)}					
Gal	9,9 ^{b)} -9,3 ^{c)}	260,3	37,4	0,07	-0,06	-0,03
	-6,4 ^{d)}					
InI	-10,3 ^{e)} -34,4 ^{f)}	266,5	37,4	0,51	-0,46	-0,02

^{a)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaI}_3) = -137,6 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [38]. ^{b)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaI}_3) = -144,9 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [49].

^{c)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaI}_3) = -164,2 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [50]. ^{d)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InI}_3) = -116,7 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [49].

^{e)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InI}_3) = -120,5 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [38]. ^{f)}berechnet mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InI}_3) = -144,6 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}$ [50].

Die Literaturwerte liegen für das GaI zwischen $5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $28,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [38, 49, 50, 51] und für das InI zwischen $-3,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $10,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [38, 49, 51].

Die für die Chloride berechneten Werte sind durchaus konsistent mit denen in der Literatur angegebenen. Lediglich der Wert von -58 kJ/mol für die Standardbildungsenthalpie des GaCl weicht von den bisher bekannten Werten ab. Bei den Gallium(I)-bromiden liegen die berechneten Werte minimal und die der Indium(I)-bromide deutlich unterhalb der Literaturwerte. Die berechneten Enthalpien der Gallium(I)-iodide liegen bis auf einen Wert in der von der Literatur angegebenen Spanne. Die mittels des quantenchemischen Rechenprogramms bestimmten Werte für das Indium(I)-iodid liegen deutlich unter den Literaturwerten.

Um die über Turbomole theoretisch berechnete Enthalpie und die in der Literatur angegebenen Werte bewerten zu können, wurden die bereits experimentell bestimmten massenspektrometrischen Daten herangezogen. Über die im Massenspektrometer gemessenen Intensitäten der Metallhalogenide können Rückschlüsse auf deren Anteile im System gezogen werden. Für das Metallchloridsystem können die Reaktionsgleichungen 4.2.2 und 4.2.3 aufgestellt werden.



Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes wurden anschließend die Gleichungen 4.2.4 und 4.2.5 formuliert, um die Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen zu berechnen. Bei Gasreaktionen kann das Massenwirkungsgesetz mittels der Partialdrücke ausgedrückt werden.

$$K_{p(4.2.2)} = \frac{p^3(\text{MCl})}{p(\text{MCl}_3)} \quad (4.2.4)$$

$$K_{p(4.2.3)} = \frac{p(\text{M}_2\text{Cl}_4)}{p(\text{MCl}) \cdot p(\text{MCl}_3)} \quad (4.2.5)$$

Der Gesamtdruck des Systems setzt sich additiv aus den Partialdrücken der einzelnen Chloride zusammen (Gleichung 4.2.6).

$$p_{\text{ges}} = p(\text{MCl}) + p(\text{MCl}_3) + p(\text{M}_2\text{Cl}_4) \quad (4.2.6)$$

Mit Gleichung 3.22 wurden zunächst die Reaktionsenthalpien der Reaktionen 4.2.2 und 4.2.3 für verschiedene Werte der Standardbildungsenthalpie des Monohalogenids berechnet. Anschließend konnten die Gleichgewichtskonstanten $K_{p(4.2.2)}$ und $K_{p(4.2.3)}$ mit Gleichung 4.2.7 berechnet werden. Der Gesamtdruck p_{ges} wurde zunächst mit 10^{-5} mbar festgelegt, da angenommen wurde, dass sich ein vergleichbarer Druck während der massenspektrometrischen Messung einstellt.

$$\Delta_R H^0(T) = \sum_P \Delta_f H_P^0(T) - \sum_E \Delta_f H_E^0(T) \quad (3.22)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_R H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S^0}{R} \quad (4.2.7)$$

Die drei Gleichungen 4.2.4, 4.2.5 und 4.2.6 bilden ein lineares Gleichungssystem, welches mit Hilfe des Computeralgebrasystems MATHEMATICA numerisch gelöst wurde. Somit war es möglich, die Partialdrücke der Metallchloride zu berechnen. Die so berechneten Partialdrücke konnten dann anschließend mit den massenspektrometrisch gemessenen Anteilen verglichen werden. Durch Einsetzen der verschiedenen Werte für die Enthalpie des Monochlorids in Gleichung 3.22 sollte überprüft werden, welcher der Werte Ergebnisse liefert, welche am besten mit den experimentellen übereinstimmen. Abbildung 4.2.2 zeigt die durch das Lösen des linearen Gleichungssystems berechneten Partialdrücke der Galliumchloride in Abhängigkeit der Standardbildungsenthalpie des Monochlorids.

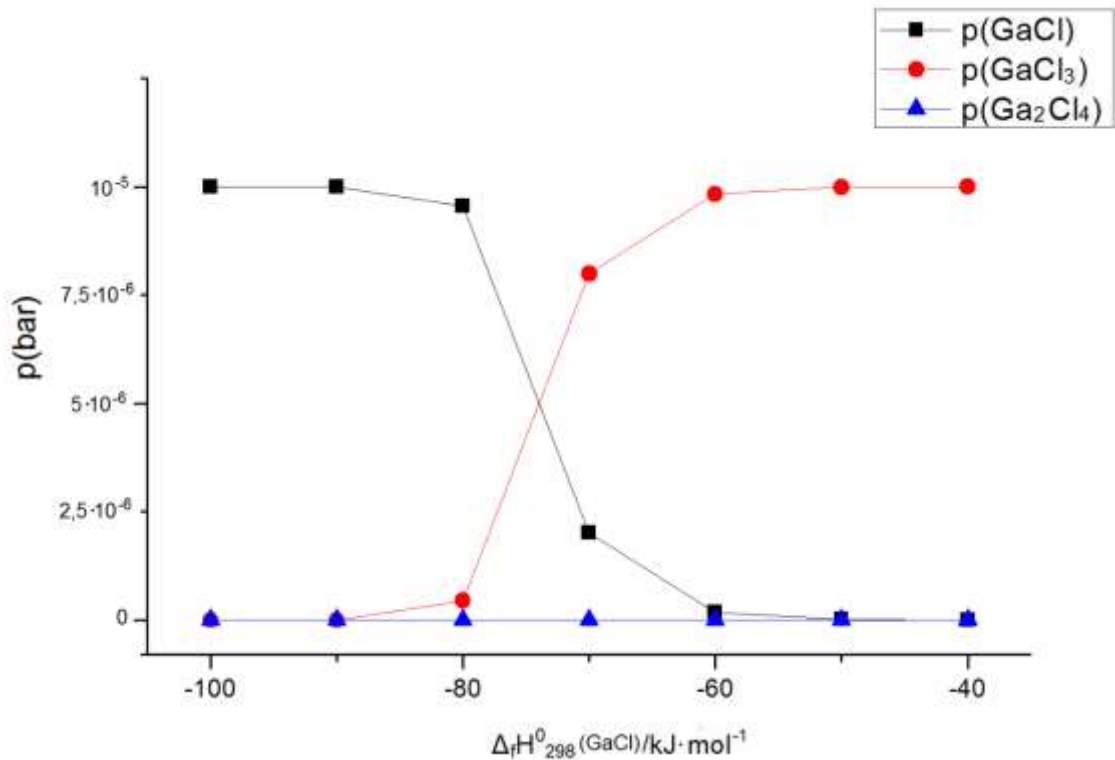


Abbildung 4.2.2: Partialdrücke der Galliumchloride in Abhängigkeit der Standardbildungsenthalpie des Gallium(I)-chlorids und mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{GaCl}_3) = -422,9 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ und $\Delta_f H_{298}^0(\text{Ga}_2\text{Cl}_4) = -570 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ [38].

Die massenspektrometrische Untersuchung der Umsetzung von metallischem Gallium mit Chlor zeigte ausschließlich Fragmente des Gallium(III)-chlorids. Es sollte deswegen davon ausgegangen werden, dass die Partialdrücke $p(\text{GaCl})$ und $p(\text{Ga}_2\text{Cl}_4)$ verschwindend klein sein müssen. Somit ist ein Wert für die Standardbildungsenthalpie $< -60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wahrscheinlich.

Abbildung 4.2.3 zeigt die durch Lösen des linearen Gleichungssystems berechneten Partialdrücke der Indiumchloride in Abhängigkeit von der Standardbildungsenthalpie des Monochlorids.

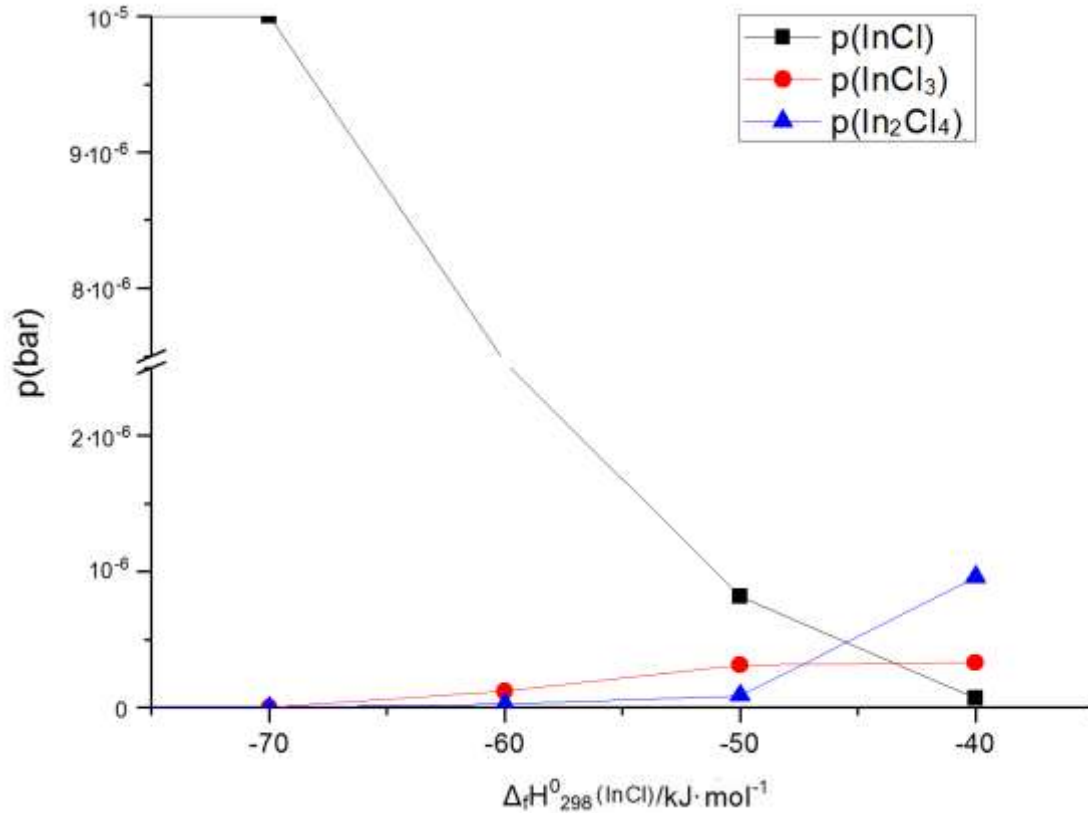


Abbildung 4.2.3: Partialdrücke der Indiumchloride in Abhängigkeit der Standardbildungsenthalpie des Indium(I)-chlorids und mit $\Delta_f H_{298}^0(\text{InCl}_3) = -376,3 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ und $\Delta_f H_{298}^0(\text{In}_2\text{Cl}_4) = -573,2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ [38].

Das Verhältnis $p(\text{InCl})/p(\text{InCl}_3)$ in dem zuvor gemessenen Massenspektrum der Umsetzung von metallischem Indium mit Chlor beträgt etwa 100:1. Durch das Lösen des linearen Gleichungssystems wird bei einer Standardbildungsenthalpie des Monochlorids bei ca. $-65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ein ähnliches Verhältnis (85:1) der Drücke erhalten.

In Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 wurden bereits Abschätzungen durchgeführt, ob aus thermodynamischer Sicht mit der Bildung der Monobromide gerechnet werden kann. Für das Galliumbromidsystem wurden folgende Beziehungen angenommen.



$$K_{p,4.1.11}(499 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{GaBr})}{p(\text{GaBr}_3)} = 3,4 \text{ bar}^2 \quad (4.1.12)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{GaBr}_3)$ wurde ein für die Messanordnung typischer Wert von 10^{-5} bar angenommen.

$$p^3(\text{GaBr}) = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^3 \quad (4.1.13)$$

$$p(\text{GaBr}) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \quad (4.1.14)$$

Dieses Ergebnis stand im starken Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen.

Diese Abschätzung wurde nun mit den quantenchemisch berechneten Enthalpien des Monobromids neu berechnet.

In der Tabelle 4.2.7 sind die verwendeten thermodynamischen Daten und die berechneten Partialdrücke zusammengefasst.

Tabelle 4.2.7: Abschätzung des GaBr-Partialdrucks in Abhängigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten

$\Delta_f H_{298}^0(\text{GaBr}_3)$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_{298}^0(\text{GaBr})$ (kJ·mol ⁻¹)	$K_{p,4.1.11}(499 \text{ K})$ bar ²	$p(\text{GaBr})$ bar
-307[38]	-49,8[38]	3,4	$3,2 \cdot 10^{-2}$
-307[38]	-34,4	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
-331,5[50]	-39,1	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
-293[51]	-20,4	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
-331,5[50]	-20,4	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$

Die mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Enthalpien des Galliummonobromids erhaltenen Partialdrücke des GaBr stimmen sehr viel besser mit den massenspektrometrisch erhaltenen Ergebnissen überein.

Für das Indiumbromidsystem wurden folgende Beziehungen angenommen.

$$K_{p,4.1.43}(498 \text{ K}) = \frac{p^3(\text{InBr})}{p(\text{InBr}_3)} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ bar}^2 \quad (4.1.44)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Für $p(\text{InBr}_3)$ wurde ein Wert von 10^{-6} bar angenommen.

$$p^3(\text{InBr}) = 1,8 \cdot 10^3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^3 \quad (4.1.45)$$

$$p(\text{InBr}) = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ bar} \quad (4.1.46)$$

Dieser Wert lag wesentlich über dem Druck von etwa 10^{-5} bar, der sich aus den gemessenen Intensitäten ableiten ließ. Auch diese Abschätzung wurde mit den quantenchemisch berechneten Enthalpien des Monobromids neu durchgeführt. In der Tabelle 4.2.8 sind die verwendeten thermodynamischen Daten und die berechneten Partialdrücke zusammengefasst.

Tabelle 4.2.8: Abschätzung des InBr-Partialdrucks in Abhängigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten

$\Delta_f H_{298}^0(\text{InBr}_3)$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_{298}^0(\text{InBr})$ (kJ·mol ⁻¹)	$K_{p,4.1.43}(499 \text{ K})$ bar ²	$p(\text{InBr})$ bar
-285,2[38]	-56,9[38]	$1,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
-311,6[50]	-101,4	$3,4 \cdot 10^{14}$	697,9
-285,2[38]	-75,0	$1,1 \cdot 10^9$	1,1
-268,6[49]	-53,4	$8,9 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
-285,2[38]	-53,4	$1,7 \cdot 10^2$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
-311,6[50]	-53,4	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
-311,6[50]	-37,4[49]	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Aus Tabelle 4.2.8 geht hervor, dass unter Verwendung der Literaturwerte für $\Delta_f H_{298}^0(\text{InBr}_3) = -311,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [50] und $\Delta_f H_{298}^0(\text{InBr}) = -37,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [49] sich ein Druck für das Monobromid ergibt, welcher den massenspektromtrischen Ergebnis sehr nahe kommt.

Gleichungen 4.1.21 und 4.1.54 zeigt die zuvor in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 abgeschätzten Partialdrücke der Monoiodide.

$$p(\text{GaI}) = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ bar} \quad (4.1.21)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Der berechnete Partialdruck des GaI stand dabei in starkem Widerspruch zu dem experimentell erhaltenen Ergebnis.

$$p(\text{InI}) = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad (4.1.54)$$

(berechnet mit [42] aus Daten in [38])

Der Wert des InBr lag deutlich über dem Druck von etwa 10^{-5} bar, der sich aus den gemessenen Intensitäten ableiten ließ.

Auch diese Abschätzungen wurden ein weiteres Mal mit den neu berechneten Enthalpien durchgeführt.

Tabellen 4.2.9 und 4.2.10 zeigen die verwendeten thermodynamischen Daten und die berechneten Partialdrücke.

Tabelle 4.2.9: Abschätzung des Gal-Partialdrucks in Abhängigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten

$\Delta_f H_{298}^0(\text{Gal}_3)$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_{298}^0(\text{Gal})$ (kJ·mol ⁻¹)	$K_{p,4.1.18}(498 \text{ K})$ bar ²	$p(\text{Gal})$ bar
-164,2[50]	-9,3	$1,5 \cdot 10^1$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
-144,9[49]	9,9	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
-137,6[38]	17,3	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
-164,2[50]	17,3	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$
-164,2[50]	28,9[51]	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$

Aus Tabelle 4.2.9 geht hervor, dass unter Verwendung der Literaturwerte für $\Delta_f H_{298}^0(\text{Gal}_3) = -164,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [50] und $\Delta_f H_{298}^0(\text{Gal}) = 28,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [51] sich ein Druck für das Monoiodid ergibt, welcher den massenspektromtrischen Ergebnis sehr nahe kommt.

Tabelle 4.2.10: Abschätzung des InI-Partialdrucks in Abhängigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten

$\Delta_f H_{298}^0(\text{InI}_3)$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_{298}^0(\text{InI})$ (kJ·mol ⁻¹)	$K_{p,4.1.51}(498 \text{ K})$ bar ²	$p(\text{InI})$ bar
-144,6[50]	-34,3	$2,2 \cdot 10^{10}$	28
-120,5[38]	-10,3	$2,0 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^{-1}$
-116,7[49]	-6,4	$3,0 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^{-1}$
-144,6[50]	-6,4	$3,6 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
-144,6[50]	10,9[49]	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$

Nach Vergleich der berechneten Partialdrücke mit den entsprechenden massenspektrometrischen Ergebnissen sind in Tabelle 4.2.11 die vermeintlich besten thermodynamischen Daten der Mono- und Trihalogenide zusammenfassend gezeigt. Bei InBr, Gal und InI wurde den in dieser Arbeit quantenchemisch berechneten Werten der Vorzug gegeben, da die auf den ersten Blick besser passenden Literaturwerte dieser Monohalogenide teilweise nicht ganz nachvollziehbar waren oder statistisch berechnet wurden [51].

Tabelle 4.2.11: Für weitere Berechnungen ausgewählte thermodynamische Daten der Mono- und Trihalogenide: Standardbildungsenthalpie, Entropie und die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität $c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	a (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	b (J·K ⁻² mol ⁻¹)	c (J·K·mol ⁻¹)	d (J·K ⁻³ mol ⁻¹)
GaCl	-58,0	240,8	37,1	0,53	-0,13	-0,25
GaCl ₃	-422,9[38]	325,1	82,4	0,44	-0,68	0
InCl	-61,3	248,9	44,7	-13,0	-0,74	6,32
InCl ₃	-376,3[38]	341,4	82,6	0,28	-0,54	0
GaBr	-20,4	252,5	37,3	0,16	-0,78	-0,72
GaBr ₃	-331,5[50]	330,8	81,2	0	0	0
InBr	-53,4	260,4	37,4	0,76	-0,56	-0,35
InBr ₃	-311,6[50]	369,5	82,6	0,28	-0,54	0
Gal	17,3	260,3	37,4	0,07	-0,06	-0,03
Gal ₃	-164,2[50]	386,0	82,8	0,21	-0,57	0
InI	-6,4	266,5	37,4	0,51	-0,46	-0,02
InI ₃	-144,6[50]	400,0	83,1	0,03	-0,18	0

4.2.2 Thermodynamische Daten der Verbindungen des Typs Ga₂X_z, In₂X_z, und GalnX_z

Nach Berechnung und Bewertung der thermodynamischen Daten der Mono- und Trihalogenide wurden mit Hilfe des quantenchemischen Rechenprogramms Turbomole die totalen Energien, Entropie und die spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Verbindungen des Typs Ga₂X_z, In₂X_z und GalnX_z berechnet. In Tabelle 4.2.12 sind zunächst die totalen Energien gezeigt.

Tabelle 4.2.12: Zusammenfassung der totalen Energien der Indium/Galliumhalogenide

Molekül	$E_{\text{tot}}/\text{Hartree}$	$E_{298\text{K}}^{\text{therm.}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{298}^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Ga(III)Ga(I)Cl ₄	-5691,7417	40,0	449,2
Ga(II)Ga(II)Cl ₄	-5691,7189	38,11	421,6
Ga ₂ Cl ₆	-6612,3955	56,98	508,9
Ga(III)Ga(I)Br ₄	-14148,6321	36,21	459,8
Ga(II)Ga(II)Br ₄	-14148,6227	36,68	466,5
Ga ₂ Br ₆	-19297,7324	54,59	579,6
Ga(III)Ga(I)I ₄	-5042,0574	38,15	520,6
Ga(II)Ga(II)I ₄	-5042,0524	36,07	494,1
Ga ₂ I ₆	-5637,8732	53,67	626,5
In(III)In(I)Cl ₄	-2221,9302	36,84	440,2
In(II)In(II)Cl ₄	-2221,8981	39,6	484,1
In ₂ Cl ₆	-3142,5517	55,71	562,3
In(III)In(I)Br ₄	-10678,8303	35,75	485,0
In(II)In(II)Br ₄	-10678,8024	38,49	537,1
In ₂ Br ₆	-15827,9059	53,82	619,0
In(III)In(I)I ₄	-1572,2648	37,85	540,4
In(II)In(II)I ₄	-1572,2425	35,54	518,7
In ₂ I ₆	-2168,0638	53,18	649,0
Ga(III)In(I)Cl ₄	-3956,8537	39,97	450,9
Ga(I)In(III)Cl ₄	-3956,8181	39,39	465,4
GaInCl ₆	-4877,4735	56,34	535,9
Ga(III)In(I)Br ₄	-12413,7444	36,15	465,8
Ga(I)In(III)Br ₄	-12413,7178	35,81	479,4
GaInBr ₆	-17562,8191	54,21	604,8
Ga(III)In(I)I ₄	-3307,1698	38,09	529,3
Ga(I)In(III)I ₄	-3307,1521	37,9	534,5
GaInI ₆	-3902,9684	53,42	643,8

Anschließend konnten die Reaktionsenthalpien für die verschiedenen Reaktionen der Halogenide bestimmt werden. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen dienten dabei als Grundlage der Berechnungen (Gl. 4.2.8 – 4.2.13).



Tabelle 4.2.13: berechnete Reaktionsenthalpien der Gleichungen 4.2.8 – 4.2.13

Reaktion	$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	Cl	Br	I
4.2.8 (M=Ga)	-108,2	-97,2	-70,4
(M=In)	-138,2	-117,6	-86,2
4.2.9 (M=Ga)	-72,9	-68,4	-55,5
(M=In)	-49,3	-40,3	-26,0
4.2.10	-130,1	-110,6	-78,8
4.2.11	-113,6	-100,7	-77,0
4.2.12	-191,4	-178,1	-158,5
4.2.13	-76,8	-64,7	-50,0

Unter Verwendung der zuvor ausgewählten Standardbildungsenthalpien der Mono- und Trihalogenide wurden die Standardbildungsenthalpien der verschiedenen Verbindungen berechnet. In Tabelle 4.1.14 sind die berechneten Werte gezeigt.

Tabelle 4.2.14: Thermodynamische Daten der Gallium/Indiumhalogenide: Standardbildungsenthalpie, Entropie und die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	a (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	b (J·K ⁻² mol ⁻¹)	c (J·K·mol ⁻¹)	d (J·K ⁻³ mol ⁻¹)
Ga(III)Ga(I)Cl ₄	-611,9	449,2	131,5	2,51	-0,71	-1,16
Ga(II)Ga(II)Cl ₄	-576,6	421,6	122,4	3,82	-0,79	-1,77
Ga ₂ Cl ₆	-912,9	508,9	179,8	5,02	-1,18	-2,32
Ga(III)Ga(I)Br ₄	-458,6	459,8	124,3	0,77	-0,4	-0,36
Ga(II)Ga(II)Br ₄	-429,8	466,5	123,9	1,38	-0,51	-0,64
Ga ₂ Br ₆	-678,8	579,6	182,0	1,52	-0,67	-0,7
Ga(III)Ga(I)I ₄	-190,8	520,6	132,8	0,33	-0,27	-0,15
Ga(II)Ga(II)I ₄	-175,9	494,1	124,3	0,69	-0,37	-0,32
Ga ₂ I ₆	-317,6	626,5	182,5	0,65	-0,44	-0,30
In(III)In(I)Cl ₄	-624,3	440,2	123,8	1,51	-0,55	-0,69
In(II)In(II)Cl ₄	-510,5	484,1	131,8	2,12	-0,6	-0,98
In ₂ Cl ₆	-858,1	562,3	181,1	2,97	-0,92	-1,38
In(III)In(I)Br ₄	-486,1	485,0	124,5	0,38	-0,29	-0,18
In(II)In(II)Br ₄	-408,8	537,1	132,6	0,64	-0,35	-0,29
In ₂ Br ₆	-697,5	619,0	182,5	0,74	-0,48	-0,34
In(III)In(I)I ₄	-194,8	540,4	132,9	0,15	-0,19	-0,73
In(II)In(II)I ₄	-134,6	518,7	124,6	0,26	-0,23	-0,12
In ₂ I ₆	-292,3	649,0	182,7	0,31	-0,32	-0,14
Ga(III)In(I)Cl ₄	-579,2	450,9	131,56	2,43	-0,69	-1,12
Ga(I)In(III)Cl ₄	-516,3	465,4	132,08	1,57	-0,57	-0,73
GaInCl ₆	-876,0	535,9	180,51	3,97	-1,05	-1,84
Ga(III)In(I)Br ₄	-469,3	465,8	124,27	0,73	-0,39	-0,34
Ga(I)In(III)Br ₄	-406,2	479,4	124,47	0,41	-0,31	-0,19
GaInBr ₆	-707,8	604,7	182,24	1,21	-0,58	-0,52
Ga(III)In(I)I ₄	-238,4	529,3	132,84	0,31	-0,25	-0,14
Ga(I)In(III)I ₄	-193,4	534,5	132,92	0,17	-0,21	-0,81
GaInI ₆	-358,8	643,7	182,61	0,48	-0,38	-0,22

In Abbildung 4.2.4 sind die berechneten Standardbildungsenthalpien der Gallium/Indiumhalogenide zur Veranschaulichung graphisch dargestellt.

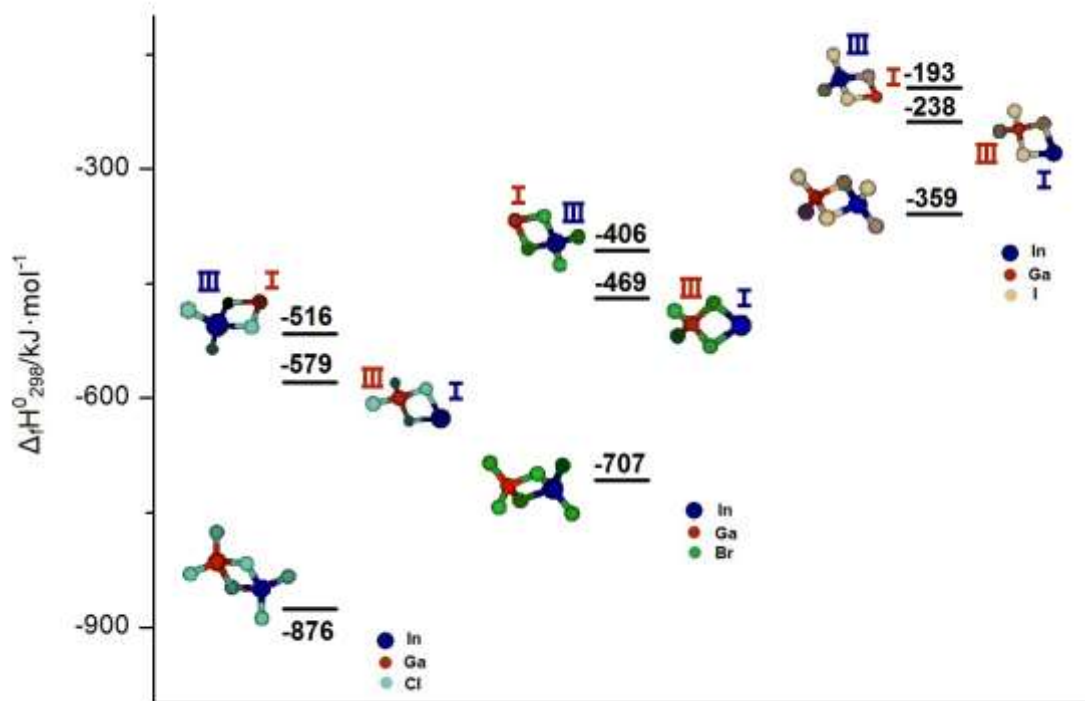


Abbildung 4.2.4: Standardbildungsenthalpien der Indium/Galliumhalogenide

Wie erwartet nimmt die Stabilität der betrachteten Verbindungen in der Reihe Chlorid>Bromid>Iodid ab. Dabei sind die stabilsten die des Typs GaInX_6 und die des Typs Ga(I)In(III)X_4 die instabilsten. Bei den gemischtvalenten Halogeniden bevorzugt das Gallium die Oxidationsstufe (III) und das Indium (I). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den experimentell gemachten massenspektrometrischen Beobachtungen.

Um den Datensatz der berechneten Moleküle zu vervollständigen wurden des Weiteren auch die Strukturdaten dieser Verbindungen bestimmt. Abbildung 4.2.5 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Strukturtypen.

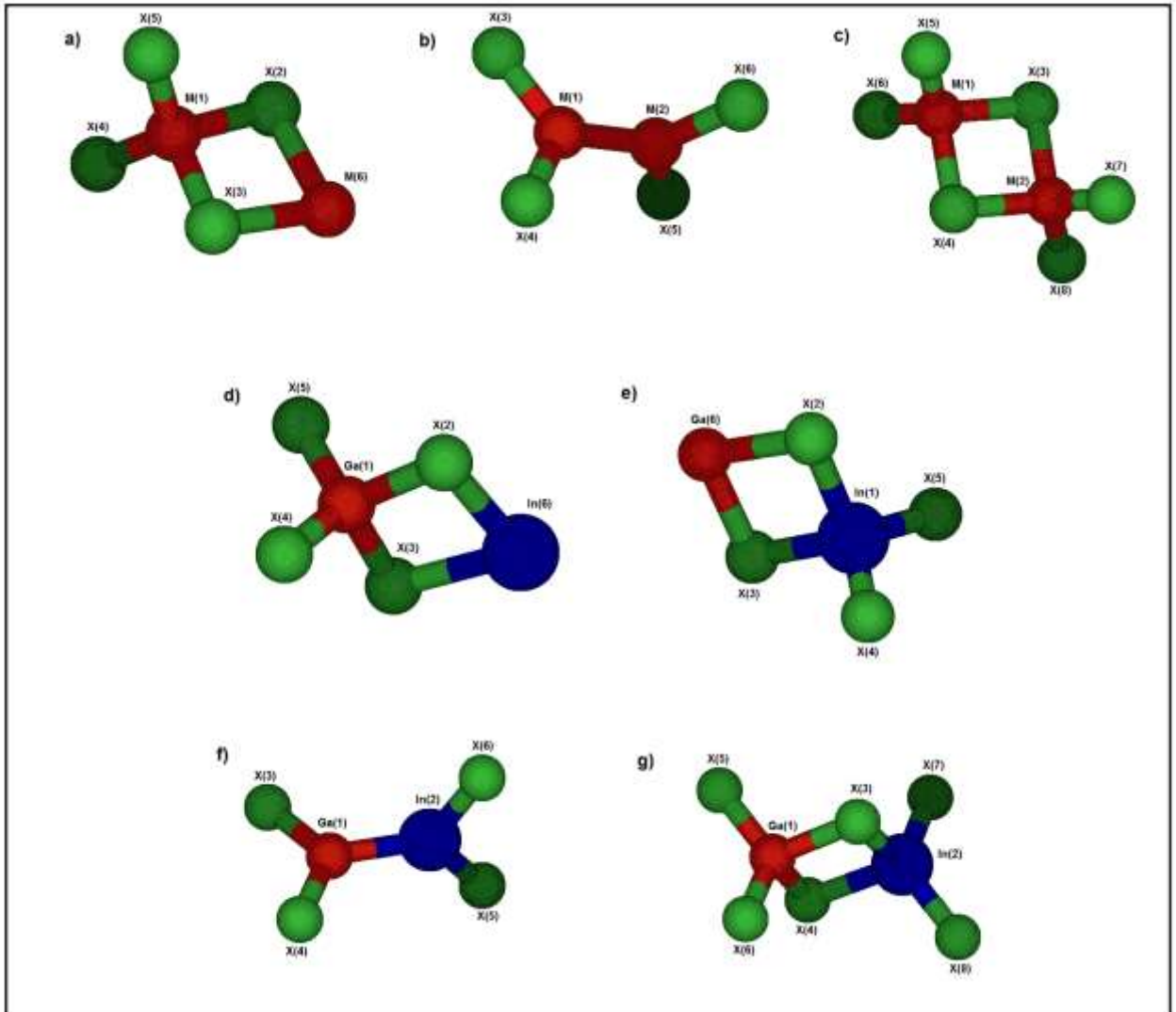


Abbildung 4.2.5: Strukturen der berechneten Moleküle: a) $M(III)M(I)X_4$; b) M_2X_4 ; c) M_2X_6 ; d) $Ga(III)In(I)X_4$; e) $Ga(I)In(III)X_4$; f) $GaInX_4$; g) $GaInX_6$

In den Tabellen 4.2.14 bis 4.2.16 sind die berechneten Bindungslängen und Winkel für die Halogenide zusammengefasst.

Tabelle 4.2.15: Strukturdaten der berechneten Galliumhalogenide

Molekül	r	(pm)	Winkel	(°)
Ga(III)Ga(I)Cl ₄	Ga ₁ -Cl _{2,3}	230,8	Cl ₂ -Ga ₁ -Cl ₃	96,2
	Ga ₁ -Cl _{4,5}	215,2	Cl ₄ -Ga ₁ -Cl ₅	120,1
	Ga ₆ -Cl _{2,3}	258,2	Cl ₂ -Ga ₆ -Cl ₃	78,2
Ga(II)Ga(II)Cl ₄	Ga ₁ -Ga ₂	246,1	Ga ₁ -Ga ₂ -Cl ₅	123,5
	Ga ₁ -Cl _{3,4}	215,1	Cl ₃ -Ga ₁ -Cl ₄	119,5
Ga ₂ Cl ₆	Ga ₁ -Cl _{3,4}	235,1	Cl ₃ -Ga ₁ -Cl ₄	99,5
	Ga ₁ -Cl _{5,6}	213,6	Cl ₅ -Ga ₁ -Cl ₆	118,1
Ga(III)Ga(I)Br ₄	Ga ₁ -Br _{2,3}	246,9	Br ₂ -Ga ₁ -Br ₃	101,1
	Ga ₁ -Br _{4,5}	230,7	Br ₄ -Ga ₁ -Br ₅	118,9
	Ga ₆ -Br _{2,3}	273,3	Br ₂ -Ga ₆ -Br ₃	79,2
Ga(II)Ga(II)Br ₄	Ga ₁ -Ga ₂	247,0	Ga ₁ -Ga ₂ -Br ₅	124,5
	Ga ₁ -Br _{3,4}	230,3	Br ₃ -Ga ₁ -Br ₄	118,7
Ga ₂ Br ₆	Ga ₁ -Br _{3,4}	251,0	Br ₃ -Ga ₁ -Br ₄	98,2
	Ga ₁ -Br _{5,6}	229,3	Br ₅ -Ga ₁ -Br ₆	121,9
Ga(III)Ga(I)I ₄	Ga ₁ -I _{2,3}	268,9	I ₂ -Ga ₁ -I ₃	103,2
	Ga ₁ -I _{4,5}	252,6	I ₄ -Ga ₁ -I ₅	119,2
	Ga ₆ -I _{2,3}	292,7	I ₂ -Ga ₆ -I ₃	83,5
Ga(II)Ga(II)I ₄	Ga ₁ -Ga ₂	247,4	Ga ₁ -Ga ₂ -I ₅	122,0
	Ga ₁ -I _{3,4}	251,2	I ₃ -Ga ₁ -I ₄	120,3
Ga ₂ I ₆	Ga ₁ -I _{3,4}	272,3	I ₃ -Ga ₁ -I ₄	101,5
	Ga ₁ -I _{5,6}	251,1	I ₅ -Ga ₁ -I ₆	122,8

Tabelle 4.2.16: Strukturdaten der berechneten Indiumhalogenide

Molekül	r	(pm)	Winkel	(°)
In(III)In(I)Cl ₄	In ₁ -Cl _{2,3}	249,2	Cl ₂ -In ₁ -Cl ₃	94,2
	In ₁ -Cl _{4,5}	233,6	Cl ₄ -In ₁ -Cl ₅	118,1
	In ₆ -Cl _{2,3}	277,0	Cl ₂ -In ₆ -Cl ₃	74,2
In(II)In(II)Cl ₄	In ₁ -In ₂	277,5	Ga ₁ -In ₂ -Cl ₅	120,5
	In ₁ -Cl _{3,4}	234,1	Cl ₃ -In ₁ -Cl ₄	119,0
In ₂ Cl ₆	In ₁ -Cl _{3,4}	254,0	Cl ₃ -In ₁ -Cl ₄	97,5
	In ₁ -Cl _{5,6}	231,9	Cl ₅ -In ₁ -Cl ₆	117,4
In(III)In(I)Br ₄	In ₁ -Br _{2,3}	264,7	Br ₂ -In ₁ -Br ₃	100,1
	In ₁ -Br _{4,5}	248,4	Br ₄ -In ₁ -Br ₅	118,1
	In ₆ -Br _{2,3}	292,1	Br ₂ -In ₆ -Br ₃	76,2
In(II)In(II)Br ₄	In ₁ -In ₂	279,1	Ga ₁ -In ₂ -Br ₅	121,5
	In ₁ -Br _{3,4}	248,6	Br ₃ -In ₁ -Br ₄	117,7
In ₂ Br ₆	In ₁ -Br _{3,4}	269,4	Br ₃ -In ₁ -Br ₄	98,0
	In ₁ -Br _{5,6}	246,9	Br ₅ -In ₁ -Br ₆	120,9
In(III)In(I)I ₄	In ₁ -I _{2,3}	285,8	I ₂ -In ₁ -I ₃	101,2
	In ₁ -I _{4,5}	269,2	I ₄ -In ₁ -I ₅	117,2
	In ₆ -I _{2,3}	311,1	I ₂ -In ₆ -I ₃	83,0
In(II)In(II)I ₄	In ₁ -In ₂	280,6	In ₁ -In ₂ -I ₅	121,0
	In ₁ -I _{3,4}	269,1	I ₃ -In ₁ -I ₄	120,0
In ₂ I ₆	In ₁ -I _{3,4}	289,7	I ₃ -In ₁ -I ₄	99,5
	In ₁ -I _{5,6}	267,6	I ₅ -In ₁ -I ₆	120,8

Tabelle 4.2.17: Strukturdaten der berechneten Gallium/Indiumhalogenide

Molekül	r	(pm)	Winkel	(°)
Ga(III)In(I)Cl ₄	Ga ₁ -Cl _{2,3}	230,1	Cl ₂ -Ga ₁ -Cl ₃	97,6
	Ga ₁ -Cl _{4,5}	215,6	Cl ₄ -Ga ₁ -Cl ₅	119,0
	In ₆ -Cl _{2,3}	277,0	Cl ₂ -In ₆ -Cl ₃	77,4
Ga(I)In(III)Cl ₄	In ₁ -Cl _{2,3}	250,0	Cl ₂ -In ₁ -Cl ₃	98,1
	In ₁ -Cl _{4,5}	233,0	Cl ₄ -In ₁ -Cl ₅	121,0
	Ga ₆ -Cl _{2,3}	258,1	Cl ₂ -Ga ₆ -Cl ₃	85,6
GaInCl ₆	Ga ₁ -Cl _{3,4}	234,6	Cl ₃ -Ga ₁ -Cl ₄	92,7
	Ga ₁ -Cl _{5,6}	213,9	Cl ₅ -Ga ₁ -Cl ₆	120,1
	In ₂ -Cl _{3,4}	254,5	Cl ₃ -In ₁ -Cl ₄	88,2
	In ₂ -Cl _{7,8}	231,6	Cl ₇ -In ₁ -Cl ₈	119,2
Ga(III)In(I)Br ₄	Ga ₁ -Br _{2,3}	246,0	Br ₂ -Ga ₁ -Br ₃	99,6
	Ga ₁ -Br _{4,5}	231,0	Br ₄ -Ga ₁ -Br ₅	119,0
	In ₆ -Br _{2,3}	291,0	Br ₂ -In ₆ -Br ₃	80,5
Ga(I)In(III)Br ₄	In ₁ -Br _{2,3}	265,0	Br ₂ -In ₁ -Br ₃	92,0
	In ₁ -Br _{4,5}	248,0	Br ₄ -In ₁ -Br ₅	120,0
	Ga ₆ -Br _{2,3}	274,0	Br ₂ -Ga ₆ -Br ₃	88,0
GaInBr ₆	Ga ₁ -Br _{3,4}	250,8	Br ₃ -Ga ₁ -Br ₄	94,2
	Ga ₁ -Br _{5,6}	229,5	Br ₅ -Ga ₁ -Br ₆	121,1
	In ₂ -Br _{3,4}	269,5	Br ₃ -In ₁ -Br ₄	91,2
	In ₂ -Br _{7,8}	246,7	Br ₇ -In ₁ -Br ₈	119,5
Ga(III)In(I)I ₄	Ga ₁ -I _{2,3}	269	I ₂ -Ga ₁ -I ₃	101,0
	Ga ₁ -I _{4,5}	253	I ₄ -Ga ₁ -I ₅	119,0
	In ₆ -I _{2,3}	310	I ₂ -In ₆ -I ₃	84,0
Ga(I)In(III)I ₄	In ₁ -I _{2,3}	286	I ₂ -In ₁ -I ₃	95,0
	In ₁ -I _{4,5}	269	I ₄ -In ₁ -I ₅	122,0
	Ga ₆ -I _{2,3}	294	I ₂ -Ga ₆ -I ₃	91,2
GaInI ₆	Ga ₁ -I _{3,4}	272,5	I ₃ -Ga ₁ -I ₄	100,1
	Ga ₁ -I _{5,6}	251,3	I ₅ -Ga ₁ -I ₆	118,9
	In ₂ -I _{3,4}	289,4	I ₃ -In ₁ -I ₄	94,8
	In ₂ -I _{7,8}	267,4	I ₇ -In ₁ -I ₈	121,2

Des Weiteren wurden noch die totalen Energien der Kationen der Halogenide berechnet, um anschließend die Ionisierungsenergien bestimmen zu können. Dabei wurde die Geometrie des Neutralteilchens herangezogen und es wird von einer vertikalen Ionisierungsenergie gesprochen. Eine gängige theoretische Methode zur Berechnung von Ionisationsenergien / führt über die totale Energie des Neutralteilchens (E_N) und dem ionischen System (E_{N+1} , E_{N-1}) [10],

$$I = E_{N-1} - E_N. \quad (4.2.11)$$

In Tabelle 4.2.18 sind die berechneten Werte der Ionisierungsenergie der Halogenide aufgeführt. Die Chloride weisen die höchsten und die Iodide die niedrigsten Ionisierungsenergien auf.

Tabelle 4.2.18: Zusammenfassung der Ionisierungsenergien der Indium/Galliumhalogenide

Molekül	I(eV)		
	Cl	Br	I
Ga(III)In(I)X ₄	9,77	9,23	8,48
Ga(I)In(III)X ₄	9,74	9,24	8,51
Ga(II)In(II)X ₄	9,71	9,24	8,45
GaInX ₆	10,34	9,48	8,82

Kurzzusammenfassung

Auf der Grundlage der massenspektrometrischen Beobachtungen und den dazu teilweise im starken Widerspruch stehenden thermodynamischen Literaturdaten der Monohalogenide wurde zunächst ein konsistenter Datensatz der Mono- und Trihalogenide des Galliums und Indiums erstellt. Mit diesen Daten wurden anschließend die thermodynamischen Daten der bisher in der Literatur wenig beschriebenen Halogenide des Typs Ga₂X_z, In₂X_z und GaInX_z berechnet. Die Berechnungen haben dabei keine unerwarteten Ergebnisse geliefert. Die Stabilität der betrachteten Verbindungen nimmt in der Reihe Chlorid>Bromid>Iodid ab. Dabei sind die des Typs GaInX₆ die stabilsten und die

des Typs Ga(I)In(III)X₄ die instabilsten. Bei den gemischt valenten Halogeniden bevorzugt das Gallium die Oxidationsstufe (III) und das Indium (I). Zuletzt wurden noch die Ionisierungsenergien der Verbindungen berechnet. In Tabelle 4.1.19 sind ist der komplette Datensatz der Gallium- und Indiumhalogenide zusammengefasst.

Tabelle 4.2.19: Thermodynamischer Datensatz der Gallium- und Indiumhalogenide: Standardbildungsenthalpie, Entropie, die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ und Ionisierungsenergien}$$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ kJ·mol ⁻¹	S_{298}^0 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	a J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	b J·K ⁻² ·mol ⁻¹	c J·K·mol ⁻¹	d J·K ⁻³ ·mol ⁻¹	I (eV)
GaCl	-58,0	240,8	37,1	0,53	-0,13	-0,25	9,96
GaCl ₂	-189,2	298,8	57,4	1,34	-0,31	-0,62	9,27
GaCl ₃	-422,9 ^[38]	325,1	82,4	0,44	-0,68	0	11,26
Ga(III)Ga(I)Cl ₄	-611,9	449,2	131,5	2,51	-0,71	-1,16	9,88
Ga(II)Ga(II)Cl ₄	-576,6	421,6	122,4	3,82	-0,79	-1,77	10,01
Ga ₂ Cl ₆	-912,9	508,9	179,8	5,02	-1,18	-2,32	10,77
InCl	-61,3	248,9	44,7	-13,0	-0,74	6,32	9,61
InCl ₂	-184,4	311,1	57,8	0,68	-0,23	-0,32	9,21
InCl ₃	-376,3 ^[38]	341,4	82,6	0,28	-0,54	0	10,94
In(III)In(I)Cl ₄	-624,3	440,2	123,8	1,51	-0,55	-0,69	9,65
In(II)In(II)Cl ₄	-510,5	484,1	131,8	2,12	-0,6	-0,98	9,76
In ₂ Cl ₆	-858,1	562,3	181,1	2,97	-0,92	-1,38	11,29
Ga(III)In(I)Cl ₄	-579,2	450,9	131,6	2,43	-0,69	-1,12	9,77
Ga(I)In(III)Cl ₄	-516,3	465,4	132,1	1,57	-0,57	-0,73	9,74
GaInCl ₆	-876,0	535,9	180,5	3,97	-1,05	-1,84	10,34
GaBr	-20,4	252,5	37,3	0,16	-0,78	-0,72	9,73
GaBr ₂	-118,9	322,4	57,9	0,38	-0,18	-0,18	8,88
GaBr ₃	-331,5 ^[50]	330,8	81,2	0	0	0	10,19
Ga(III)Ga(I)Br ₄	-458,6	459,8	124,3	0,77	-0,4	-0,36	9,33
Ga(II)Ga(II)Br ₄	-429,8	466,5	123,9	1,38	-0,51	-0,64	9,34
Ga ₂ Br ₆	-678,8	579,6	182,0	1,52	-0,67	-0,7	9,92
InBr	-53,4	260,4	37,4	0,76	-0,56	-0,35	9,37
InBr ₂	-104,8	334,0	58,1	0,17	-0,12	-0,79	8,83
InBr ₃	-311,6 ^[50]	369,5	82,6	0,28	-0,54	0	10,19
In(III)In(I)Br ₄	-486,1	485,0	124,5	0,38	-0,29	-0,18	9,16
In(II)In(II)Br ₄	-408,8	537,1	132,6	0,64	-0,35	-0,29	9,21
In ₂ Br ₆	-697,5	619,0	182,5	0,74	-0,48	-0,34	9,49
Ga(III)In(I)Br ₄	-469,3	465,8	124,3	0,73	-0,39	-0,34	9,23

Experimenteller Teil

Ga(I)In(III)Br ₄	-406,2	479,4	124,5	0,41	-0,31	-0,19	9,24
GaInBr ₆	-707,8	604,7	182,2	1,21	-0,58	-0,52	9,48

Tabelle 4.2.20: Thermodynamischer Datensatz der Gallium- und Indiumiodide: Standardbildungsenthalpie, Entropie, die Koeffizienten a, b, c, d der spezifischen Wärmekapazität

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ und Ionisierungsenergien}$$

Molekül	$\Delta_f H_{298}^0$ kJ·mol ⁻¹	S_{298}^0 J·K ⁻¹ mol ⁻¹	a J·K ⁻¹ mol ⁻¹	b J·K ⁻² mol ⁻¹	c J·K·mol ⁻¹	d J·K ⁻³ mol ⁻¹	I (eV)
Ga	17,3	260,3	37,4	0,07	-0,06	-0,03	9,19
Ga ₂	3,3	338,9	58,1	0,17	-0,12	-0,79	8,3
Ga ₃	-164,2[50]	386,0	82,8	0,21	-0,57	0	9,38
Ga(III)Ga(I)I ₄	-190,8	520,6	132,8	0,33	-0,27	-0,15	8,55
Ga(II)Ga(II)I ₄	-175,9	494,1	124,3	0,69	-0,37	-0,32	8,51
Ga ₂ I ₆	-317,6	626,5	182,5	0,65	-0,44	-0,3	8,87
InI	-6,4	266,5	37,4	0,51	-0,46	-0,02	8,90
InI ₂	9,3	349,4	58,2	0,7	-0,76	-0,03	8,27
InI ₃	-144,6[50]	400,0	83,1	0,03	-0,18	0	9,24
In(III)In(I)I ₄	-194,8	540,4	132,9	0,15	-0,19	-0,73	8,44
In(II)In(II)I ₄	-134,6	518,7	124,6	0,26	-0,23	-0,12	8,41
In ₂ I ₆	-292,3	649,0	182,7	0,31	-0,32	-0,14	8,78
Ga(III)In(I)I ₄	-238,4	529,3	132,8	0,31	-0,25	-0,14	8,48
Ga(I)In(III)I ₄	-193,4	534,5	132,9	0,17	-0,21	-0,81	8,51
GaInI ₆	-358,8	643,7	182,6	0,48	-0,38	-0,22	8,82

5 Fazit

5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Grundlage für einen effizienten Trennungsprozess für die in der Elektronikindustrie häufig gemeinsam in Verbindungen verwendeten Metalle Gallium und Indium zu entwickeln. In vielen elektronischen Bauelementen finden dabei häufig die Sulfide und Nitride Anwendung. Aber auch die Oxide wurden in dieser Arbeit betrachtet, da diese in der Regel Produkte von Röstprozessen sind. Es wurde zunächst die Umsetzung der Metalle, deren Oxide und Nitride mit den Halogenen zu den leicht flüchtigen Metallhalogeniden massenspektrometrisch untersucht. Zusätzlich wurde in Kooperation mit der staatlichen Universität St. Petersburg der gesättigte Dampf der Halogenide in der Gasphase untersucht werden.

Die Massenspektren der Umsetzungen des metallischen Galliums mit den Halogenen zeigten neben Fragmenten des Trihalogenids auch deutliche Peaks der verwendeten Halogene. Monohalogenid wurde bei keiner der Umsetzungen beobachtet. Diese massenspektrometrischen Ergebnisse standen im Widerspruch zur der Erwartung aus thermodynamischer Sicht. Zum Teil konnte diese Diskrepanz auf mangelnde Gleichgewichtseinstellung bei den Messbedingungen zurückgeführt werden. In einigen Fällen waren offenbar die den thermodynamischen Rechnungen zugrunde liegenden thermodynamischen Daten mit großen Fehlern behaftet. Die Umsetzung des Galliumoxids mit CCl_4 lieferten neben dem thermodynamisch erwarteten Gallium(III)-chlorid auch Fragmente des Tetrachlormethans mit unerwartet hohen Intensitäten. Die Erklärung hierfür lag in der Reaktionsträgheit des Tetrachlormethans durch kinetische Hemmung. Die gemessenen Fragmente bei der Umsetzung des Nitrids konnten eindeutig dem Gallium(III)-chlorid zugeordnet werden. Bei diesem Experiment wurden keine Widersprüche zur thermodynamischen Erwartung beobachtet. Die Untersuchungen des gesättigten Dampfs in der Gasphase waren wenig aufschlussreich, da GaCl_3 und auch GaBr einen sehr hohen Dampfdruck bei schon relativ geringen Temperaturen aufweisen. Es war wahrscheinlich, dass das Halogenid bereits frühzeitig komplett verdampft und nicht mehr von einem gesättigten Dampf ausgegangen werden konnte.

Anschließend wurde das Reaktionsverhalten bei der Umsetzung von Indium, Indiumnitrid bzw. Indiumoxid mit den Halogenen und Tetrachlormethan und dann das des Indiumchlorids und –bromids massenspektrometrisch untersucht. Die gemessenen Fragmente mit den höchsten Intensitäten bei der Umsetzung des Indiums mit den Halogenen wurden dem jeweiligen Indiummonohalogenid zugeordnet. Die mit sehr geringer Intensität auftretenden Fragmente In_2X^+ , In_2X_2^+ , In_2X_3^+ und In_2X_4^+ wurden der gemischtvalenten Verbindung $\text{In}^+(\text{InX}_4)^-$ zugeordnet. Es wurde außerdem noch auch mit sehr geringen Intensitäten das Fragment InX_2^+ , das auf das Muttermolekül InX_3 zurück geht, beobachtet. Wie aus thermodynamischer Sicht erwartet wurde kein freies Chlor, Brom oder Iod gemessen. Thermodynamische Abschätzungen hatten gezeigt, dass die massenspektrometrischen Ergebnisse halbwegs konsistent mit den Literaturangaben waren. Die Umsetzung des Indiumoxids und –nitrids zeigten zu den Galliumanalogen sehr ähnliche Ergebnisse. Bei diesen Experimenten wurden keine Widersprüche zur thermodynamischen Erwartung beobachtet. Die in Kooperation mit der staatlichen Universität St. Petersburg durchgeführten Untersuchungen des gesättigten Dampfes der Indiumhalogenide in der Gasphase zeigten Fragmente der Monomere und Dimere. Die gemessenen Intensitäten dieser Fragmente stimmten mit Daten aus der Literatur [22, 39] überein.

Anschließend war es notwendig, Mischungen der Metalle, Oxide und Nitride massenspektrometrisch zu untersuchen. Es wurden jeweils 1:1 Mischungen der jeweiligen Indium- bzw. Galliumspezies vorgelegt und anschließend das entsprechende Reaktionsgas in die Knudsenzelle geleitet. Bei den Umsetzungen der Metallmischungen mit den Halogenen wurden Fragmente der Moleküle InX , GaX_3 , In_2X_4 und dem gemischten Halogenid GaInCl_4 gemessen. Der Anteil an Indium war bei allen Umsetzungen deutlich höher als der an Gallium nahm aber mit steigender Temperatur deutlich ab. Die Dominanz des Indiums war bei der Reaktion der Metallmischung mit Iod am stärksten ausgeprägt. Nachdem die Umsetzungen der Metallmischungen mit den Halogenen massenspektrometrisch untersucht worden war wurde die Überführung einer Mischung der Oxide in die Halogenide und deren Reaktionsverhalten in der Gasphase betrachtet. Auch die Überführung der Oxidmischung zeigt eine temperaturabhängige Dominanz an Indiumfragmenten. Die gemessenen Fragmente bei der Umsetzung der Nitridmischung mit Chlor wurden dem InCl_3 zugeordnet. Mit einer sehr geringen

Intensität wurden auch Fragmente des GaCl_3 beobachtet. Die Dominanz des Indiums war deutlich zu sehen ($\text{In}/\text{Ga} = 50$). Bei der Umsetzung mit Brom und Iod wurden keine Galliumfragmente in den Massenspektren beobachtet. Es sollte allerdings beachtet werden, dass das Ga/In -Verhältnis in der Gasphase stark vom Gesamtdruck abhängt. Bei Atmosphärendruck wird das Ga/In -Verhältnis also ein ganz anderes sein.

Im Anschluss an die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden quantenchemische Berechnungen mit dem Rechenprogramm Turbomole durchgeführt. Aufgrund des teilweise recht unsicheren Datenbestands insbesondere hinsichtlich der Bildungsenthalpien der gasförmigen Monohalogenide in der Literatur wurde zunächst ein konsistenter Satz thermodynamischer Daten gasförmiger Gallium- und Indiumhalogenide zusammengestellt. Dazu wurden die thermodynamischen Daten der Mono- und Trihalogenide berechnet und anschließend durch den Abgleich mit den massenspektrometrisch erhaltenen Ergebnissen sorgfältig ausgewählt. Nach Berechnung und Bewertung der thermodynamischen Daten der Mono- und Trihalogenide wurden mit Hilfe des quantenchemischen Rechenprogramms Turbomole die totalen Energien, Entropie, Bindungslängen, Bindungswinkel und die spezifischen Wärmekapazitäten verschiedener Verbindungen des Typs Ga_2X_z , In_2X_z und GaInX_z berechnet. Anschließend wurde mit Hilfe der zuvor ausgewählten thermodynamischen Daten der Mono- und Trihalogenide die Bildungsenthalpien der Verbindungen Ga_2X_z , In_2X_z und GaInX_z ermittelt. Wie erwartet nahm die Stabilität der betrachteten Verbindungen in der Reihe Chlorid>Bromid>Iodid ab. Dabei sind die Stabilsten die des Typs GaInX_6 und die des Typs Ga(I)In(III)X_4 die Instabilsten. Bei den gemischt valenten Halogeniden bevorzugte das Gallium die Oxidationsstufe (III) und das Indium (I). Dieses Ergebnis stand im Einklang mit den experimentell gemachten massenspektrometrischen Beobachtungen. Des Weiteren wurden noch die totalen Energien der Kationen der Halogenide berechnet, um anschließend die Ionisierungsenergien bestimmen zu können. Dabei wiesen die Chloride die höchsten und die Iodide die niedrigsten Ionisierungsenergien auf.

5.2 Diskussion und Ausblick

Die Experimente der Mischungen der Metalle, Oxide und Nitride haben in allen Fällen eine deutliche Anreicherung von Indium in der Gasphase gezeigt. Diese wird jedoch mit steigender Temperatur deutlich geringer. Zusätzlich hängt das Ga/In-Verhältnis in der Gasphase stark vom Gesamtdruck ab. Bei Atmosphärendruck ist das Ga/In-Verhältnis also ein anderes. Eine Betrachtung unter Atmosphärendruck ist daher für eine Entwicklung eines Recyclingprozess unumgänglich. Auch eine vollständige Trennung von Gallium und Indium in *einem* Reaktionsschritt erscheint aufgrund der Experimente nicht möglich.

Weiterhin haben die massenspektrometrischen Untersuchungen gezeigt, dass die bisher in der Literatur bekannten thermodynamischen Daten der Mono- und Trihalogenide des Galliums und Indiums teilweise fehlerbehaftet sein müssen. Durch die Erstellung eines konsistenten Datensatz der Mono- und Trihalogenide in dieser Arbeit, war es möglich, auch für bisher weniger gut untersuchte Indium/Galliumhalogenide thermodynamische Daten bereit zu stellen. Mit Hilfe dieser zuverlässigen Daten sollte es in Zukunft einfacher sein, experimentelle Ergebnisse mit thermodynamischen Rechnungen in Einklang zu bringen.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] Wochenbericht des DIW Berlin Nr. **38** (2004) 557.
- [2] Wochenbericht des DIW Berlin Nr. **38** (2004) 558.
- [3] Forschung und Technik, Nr. **286** (2005) 61.
- [4] R.J Meyer, E. Pietsch, Gallium: Band 36, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin, (**1936**).
- [5] U.S Geological Survey, *Mineral Commodity Summeries*, (**2009**).
- [6] U.S Geological Survey, *Mineral Commodity Summeries*, (**2010**).
- [7] F. Kessler, D. Herrmann, M. Lammer, M.Powalla: *Monolithically integrated Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar modules on flexible polymer and metal foils in 19th Europ. PV Solar Energy Conf.*, Paris (**2004**).
- [8] J.H. Gross, *Massenspektrometrie, ein Lehrbuch*, Springerverlag Berlin Heidelberg,(**2013**) p.50-54.
- [9] X. Rent, P. Rinke, V. Blum, J. Wieferink, A. Tkatchenko, A. Sanfilippo, K. Reuters, M. Scheffler, *New J. Phys. PACS numbers: 31.15.-p,31.15.E-31.15* (**2013**).
- [10] R. Shankar, K. Senthilkumar, P. Kolandaivel, *International Journal of Quantum Chemistry*, **109**, 4, (2008) 765.
- [13] http://www.desertec.org/fileadmin/downloads/DESERTEC-WhiteBook_en_small.pdf, Version 14.05.2014.
- [14] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, dritte korrigierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [15] Wada, T. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **49** (1997) 249.
- [16] J.F. Greber, Gallium and Gallium Compounds, *In Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH (**2005**).
- [17] <http://desertec.org/fileadmin/downloads/DESERTEC-White Book>, Version 25.04.2014.
- [18] J.H. Gross, *Massenspektrometrie, ein Lehrbuch*, Springerverlag Berlin Heidelberg,(**2013**) 30.
- [19] <http://metal-pages.com/news/story/69093/indium-market-weekly-review-domestic-market-firms-overseas-demand-booms/>, Version 20.02.2014.

-
- [20] J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods Sec. Edition*, Gaussian, Inc. Pittsburgh, (1996).
- [21] Dushman, *Scientific Foundation of Vac. Technique*, New York, (1968).
- [22] J. Defoort, *J. Chem. Thermodynamic*, **20** (1988) 1443.
- [23] Komshilova, *Russ. J. Phys. Chem*, **45** (1988) 1073.
- [24] Polyachenok, O. G; Komshilova, O.N. *Tepl. Vys. Temp.*, **10** (1972), 195.
- [25] Fadeev, V.N; Fedorov, P.I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **9** (1964), 209.
- [26] Kuniya, Y.; Hosada, S.; Hosaka, M. *Denki Kagaku*, **42** (1974), 20.
- [27] Polyachenok, O. G; Komshilova, O.N. *Izv. Akad. Nauk Biel. SSSR ser. Fiz.-Energ.*, **2** (1970), 90.
- [28] F.J. Smith, R.F. Barrow. *Trans. Faraday Soc.*, **54** (1958), 826.
- [29] *Helvetica Chimica Acta* Vol. **33**, Issue 3, (2004).
- [30] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem.*, **7** (2005) 3297-3305.
- [31] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters*, **162** (1989) 165.
- [32] R.F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison Wesley (1996) 2009.
- [33] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, **36** (1926) 902.
- [34] E. Ivers-Tiffée, W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, Vieweg Teubner (2007) 973.
- [35] H. Liang, U. Avachat, W. Liu, J. van Duren, M. Le, *Solid state Electronics* **76** (2012) 95-100.
- [36] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, (2004) 390.
- [37] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books Sausalito, (1999), 120,143.
- [38] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, (2002).
- [39] H. Schäfer, M. Binnewies, *Revue de Chimie menérale*, **13** (1976) 24.
- [40] H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410** (1974) 251.
- [41] M. Schmidt, M. Binnewies, Solv GmbH, Thermodynamik, Version 1.2.3.0 (Max Planck Institut (CPfS)), 2011.
- [43] V.A. Sryvtsev, *Izv. Sib. Od.td. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **6** (1973) 63.

- [44] Polyachenok, O. G; Komshilova, O.N, *Russ. J. Phys. Chem.* **45** (1971) 1073.
- [45] D.W. Shaw, *J. Phys. Chem. Solids*, **36** (1975), 111.
- [46] J. Werner, G. Behr, W. Bieger, G. Krabbes, *Journal of Cristal Growth*, **165** (1996) 258-267.
- [47] W. Klemm, M. Bräutigam, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **163** (1927) 225.
- [48] I. V. Tsirelnikov, P. Melnikov, V.A. Nascimento, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **43** (2013), 1242.
- [49] V.S. Yungman, *Thermal Constants of Substances*, Vol.3, Part 5, John Wiley & Sons (**1999**).
- [50] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin (**1991**).
- [51] D. D. Wagmann, W.H. Evans, V.B. Parker, *J. Physical and Chemical Reference Data*, 11 (**1982**).
- [52] H. Saal, E. Milke, C. Brünig, M. Binnewies, R. Köppe, *Eur. J. Inorg. Chem*, (**2008**) 4146.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

AE	Auftrittsenergie
AZO	Aluminium doped zinc oxide
ca.	circa
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
CIS	Kupfer-Indium-Diselenid
c_p	Spezifische Wärmekapazität
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
eV	Elektronenvolt
h	Plancksches Wirkungsquantum
ITO	Indium tin oxide
k	Wellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
LCD	Liquid Crystal Display
m	Meter
N	Teilchenzahl
n	Stoffmenge
N_A	Avogadro-Konstante
nm	Nanometer
p	Druck
$P_{(E)}$	Energieverteilung
ppm	Parts per million
Q	Zustandssumme
q	Wärmemenge
QET	Quasigleichgewichtstheorie
R	Allgemeine Gaskonstante
s	Sekunde
SCF	self-consistent-field
T	Temperatur
U	innere Energie
V	Volumen

W	Wahrscheinlichkeit
w	Arbeit
μm	Mikrometer

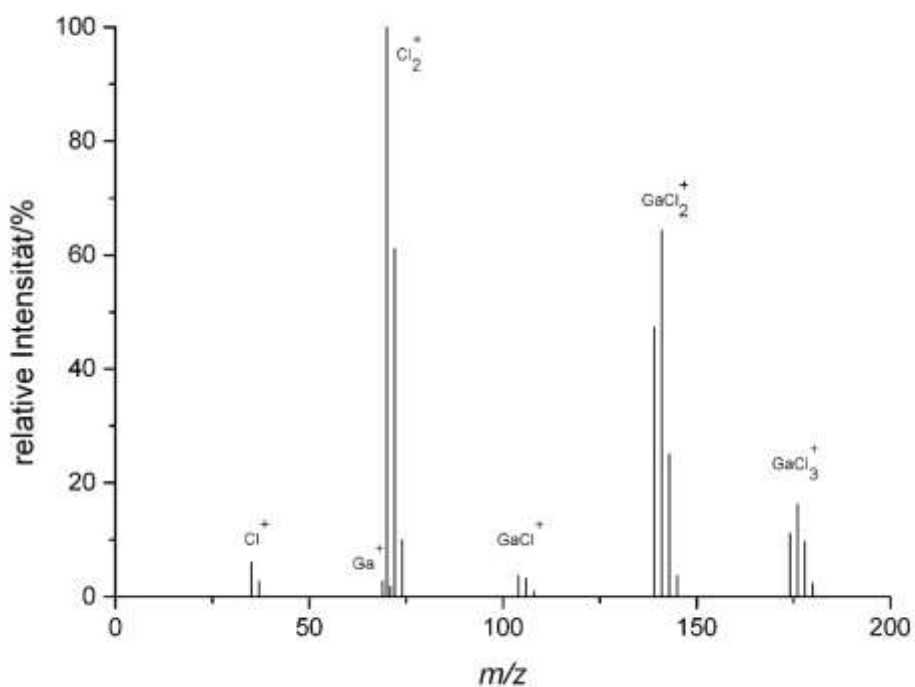
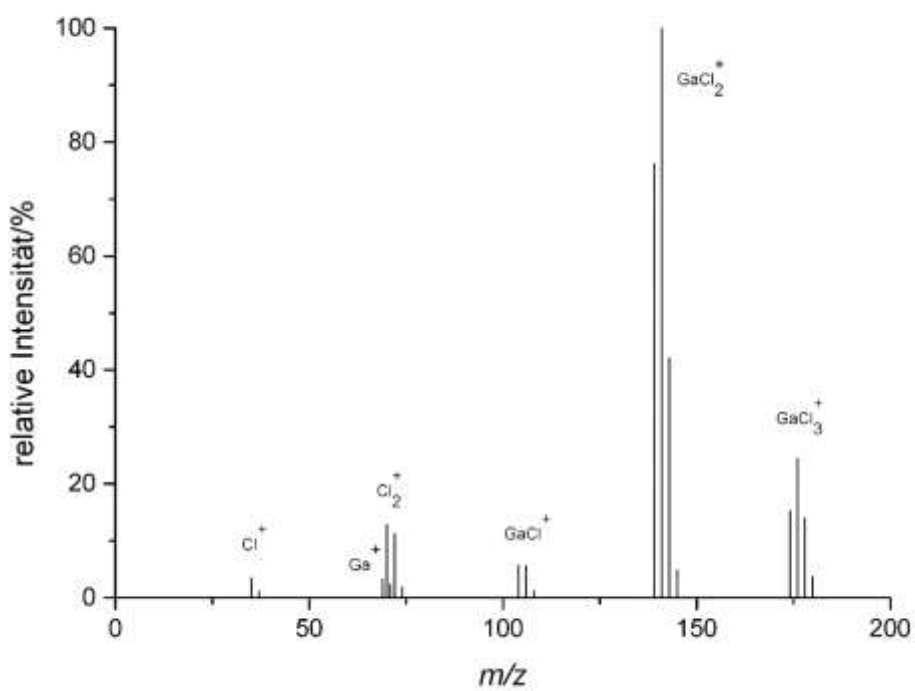
6.3 Verwendete Chemikalien

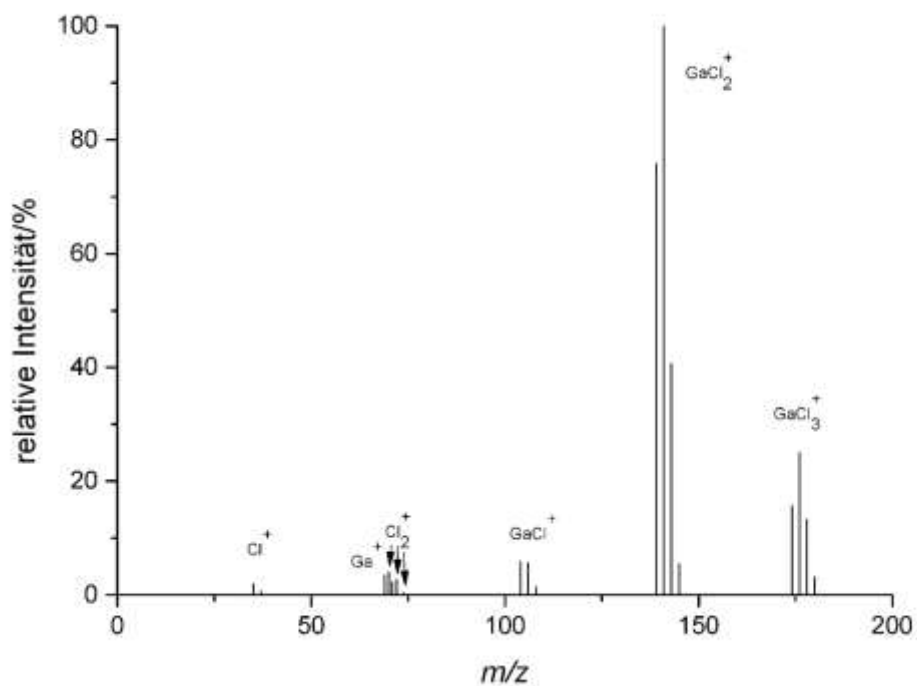
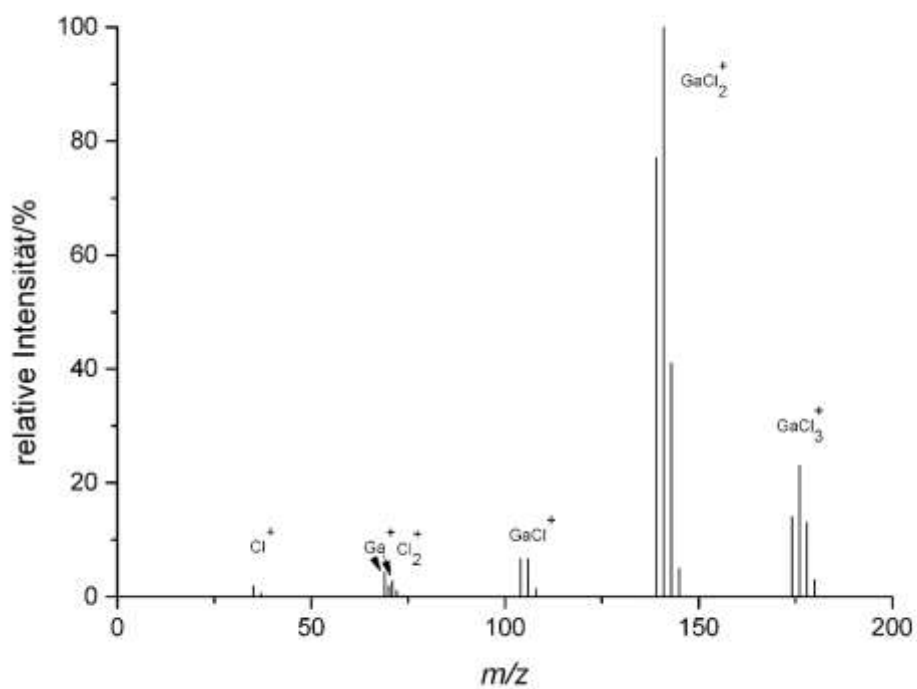
Brom	Aldrich, Trace metals basis, 99,99%
Chlor	Fluka, 99,8%
Gallium	Sigma-Aldrich, 99,99%
Galliumnitrid	Aldrich, Trace metals basis, 99,99%
Gallium(III)-oxid	Aldrich, Trace metals basis, 99,99%
Indium	Sigma-Aldrich, Beads 99,99%
Indiumnitrid	Sigma-Aldrich, 99,9%
Indium(III)-oxid	Sigma-Aldrich, 99,999%
Iod	Sigma-Aldrich, 99,8%
Silberbromid	Sigma-Aldrich, 99%
Silberchlorid	Sigma-Aldrich, purum, 99,5%
Tetrachlormethan	Sigma-Aldrich, anhydrous, 99,5%

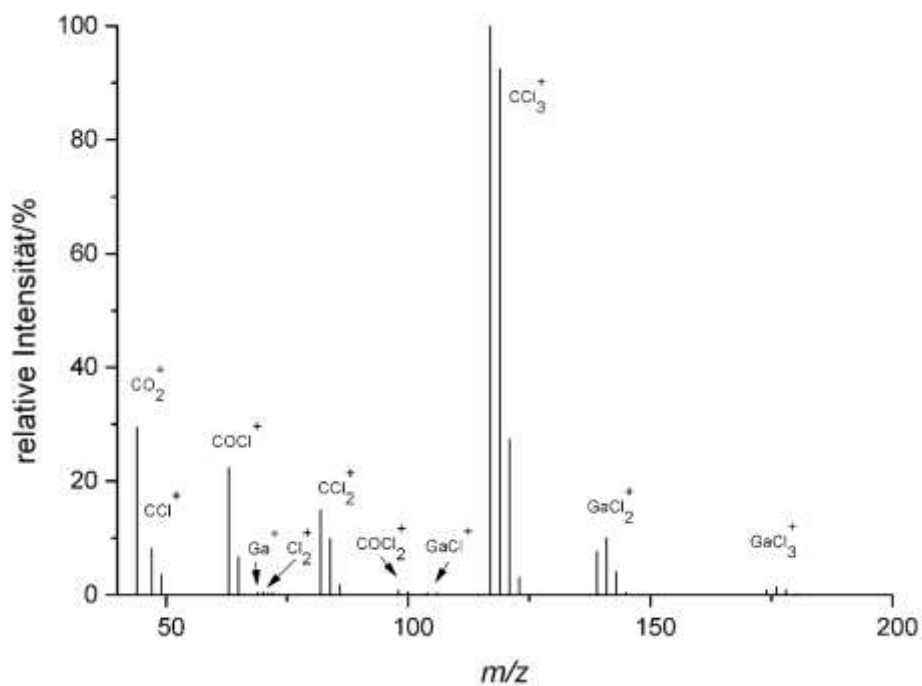
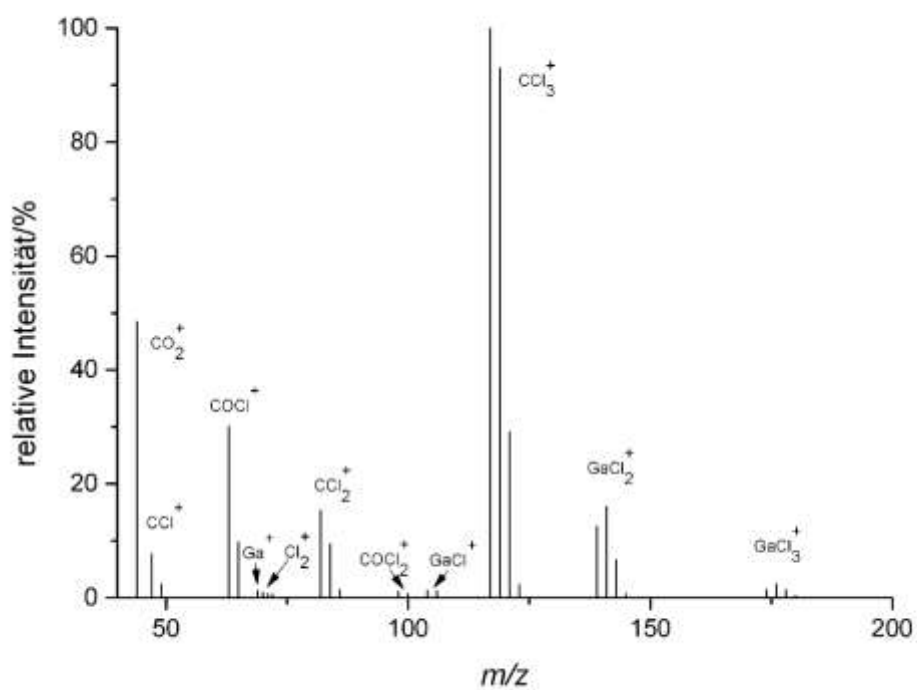
6.4 Verwendete Analysengeräte

Massenspektrometer:	Varian MAT 212 Massentrennung im magnetischen Sektorfeld Probenzufuhr über KNUDSEN-ZELLE EI, 70 kV
	Thermoscientific ISQ Massentrennung im Quadropol-Feld Direkte Probezufuhr EI, 70 kV

6.5 Massenspektren

Abbildung 6.5.1: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga} + \text{Cl}_2$ bei 473 KAbbildung 6.5.2: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga} + \text{Cl}_2$ bei 523 K

Abbildung 6.5.3: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga} + \text{Cl}_2$ bei 548 KAbbildung 6.5.4: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga} + \text{Cl}_2$ bei 573 K

Abbildung 6.5.5: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 673 KAbbildung 6.5.6: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 723 K

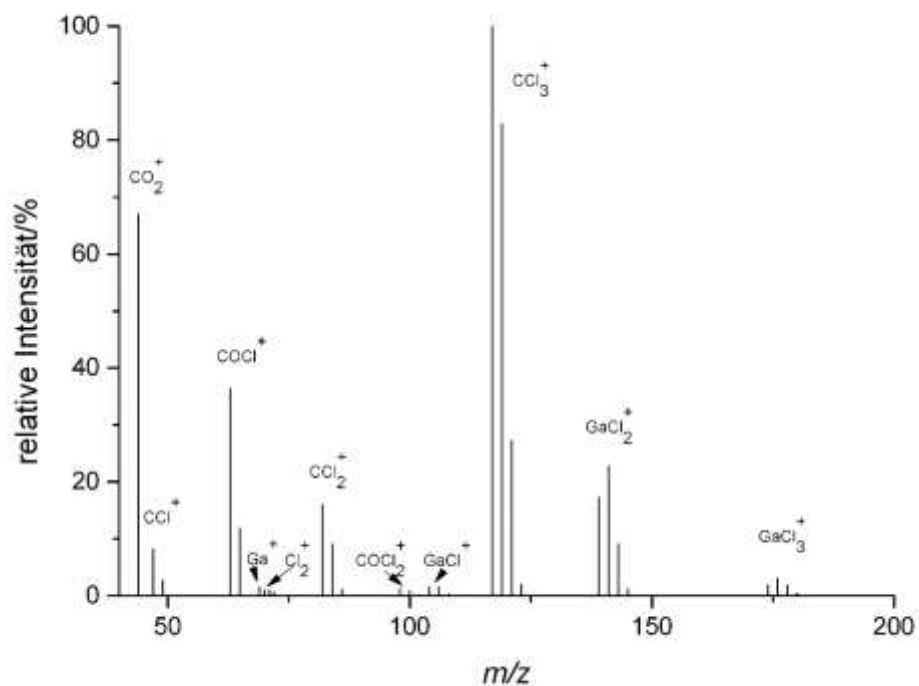


Abbildung 6.5.7: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 748 K

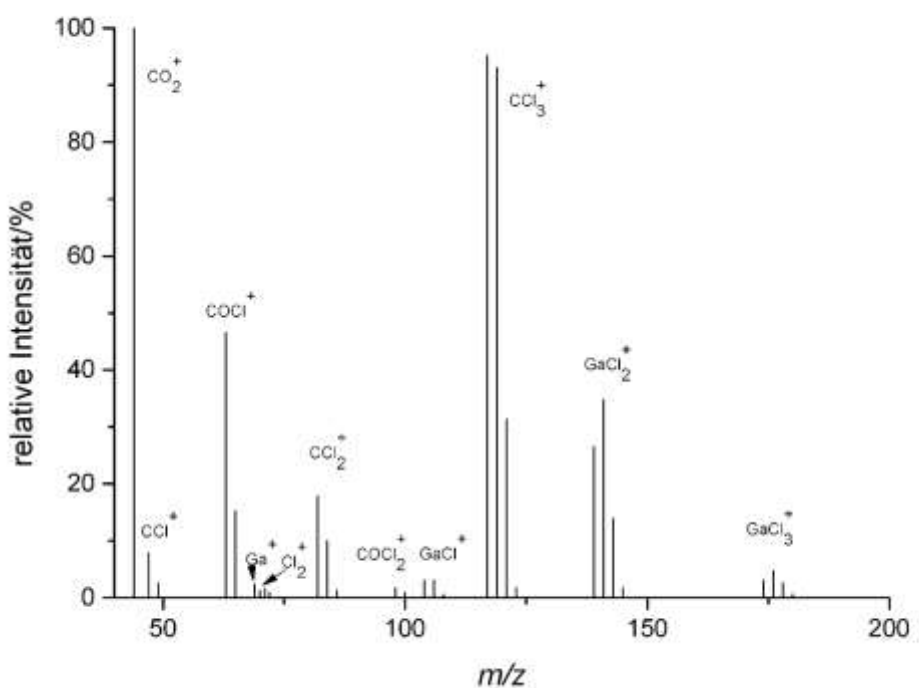
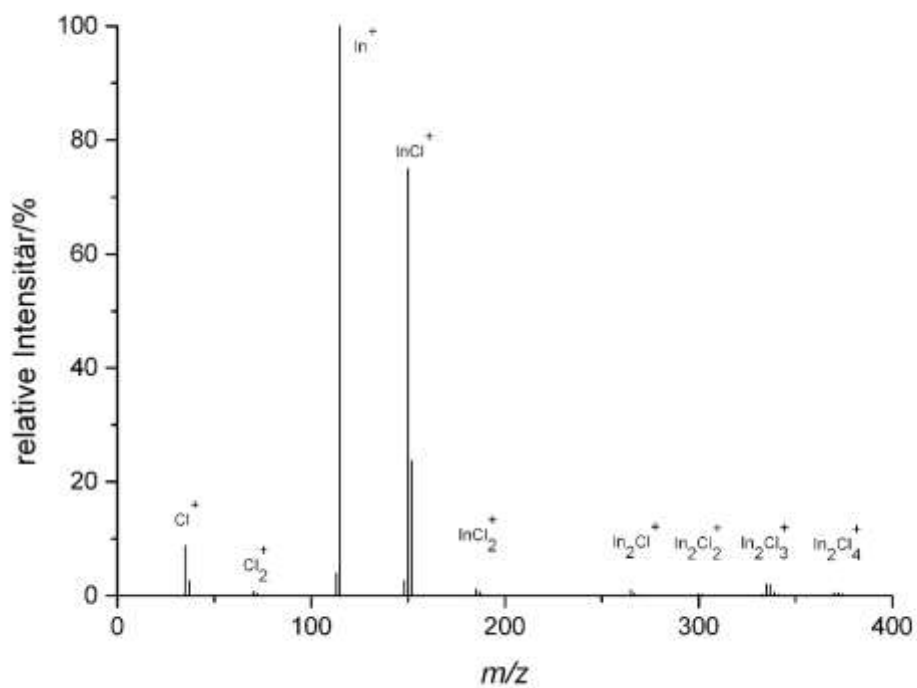
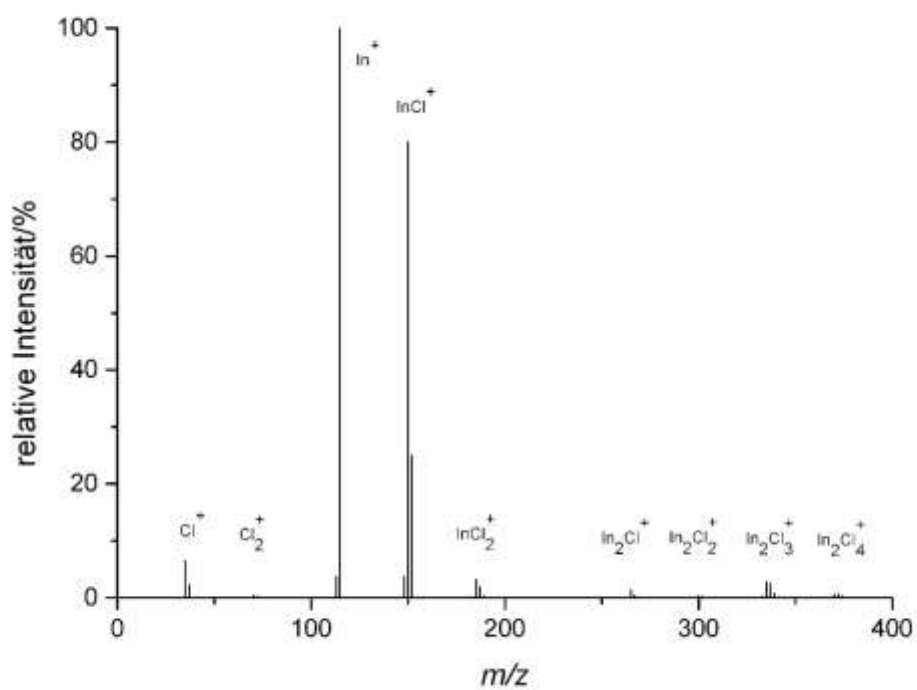
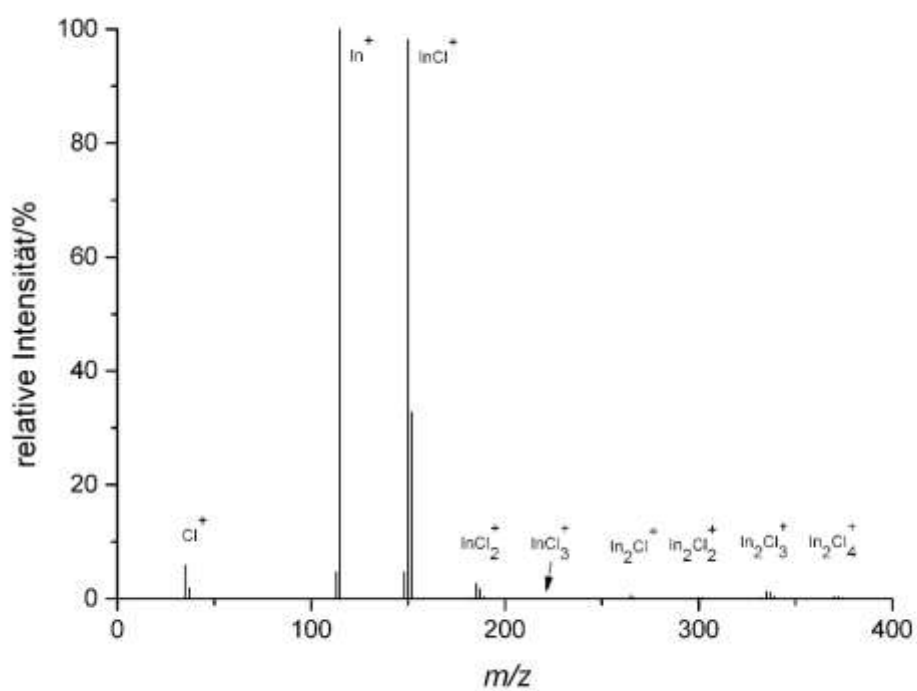
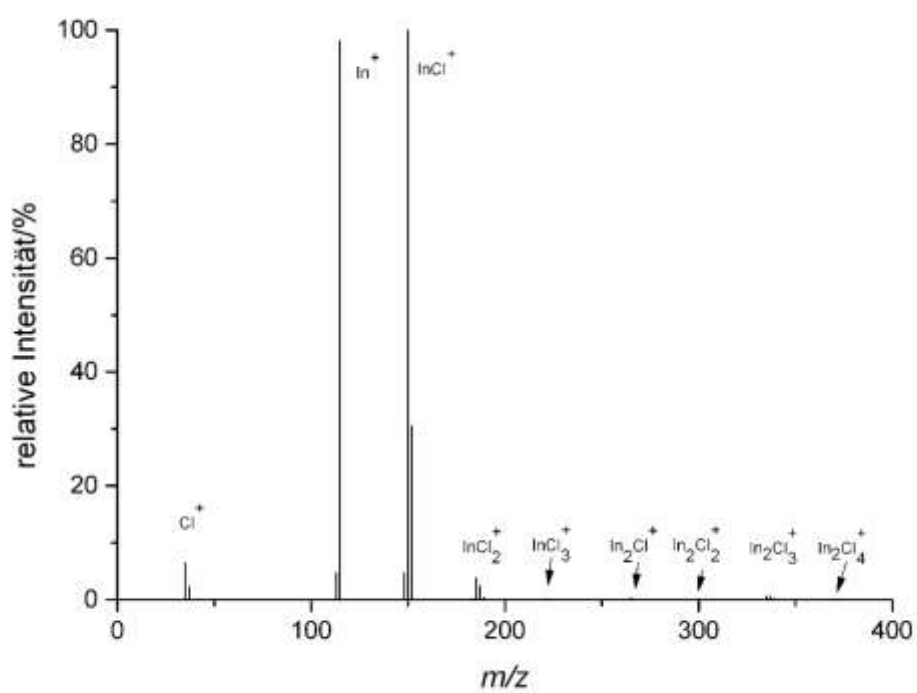
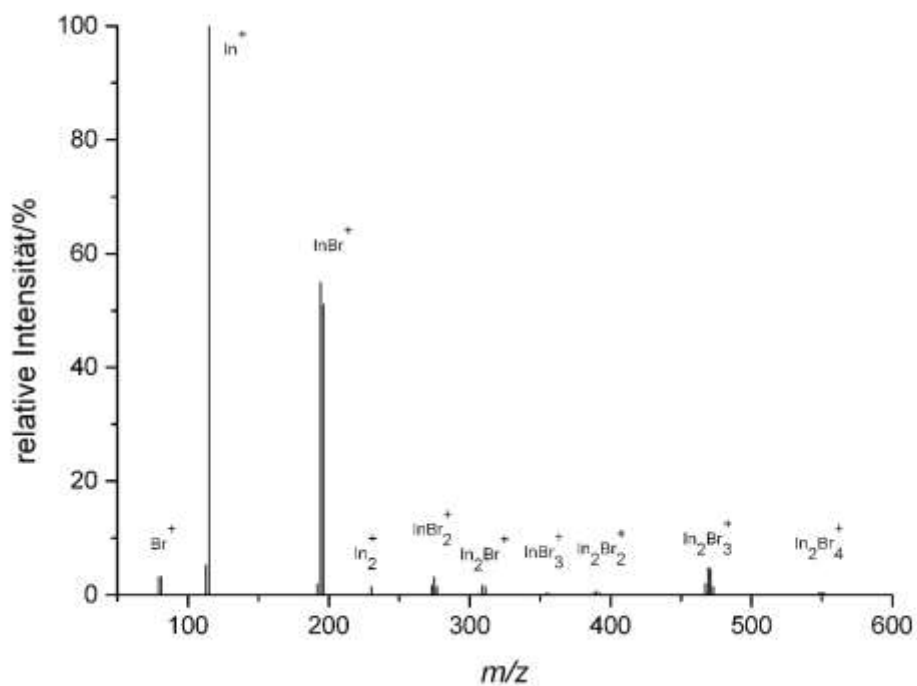
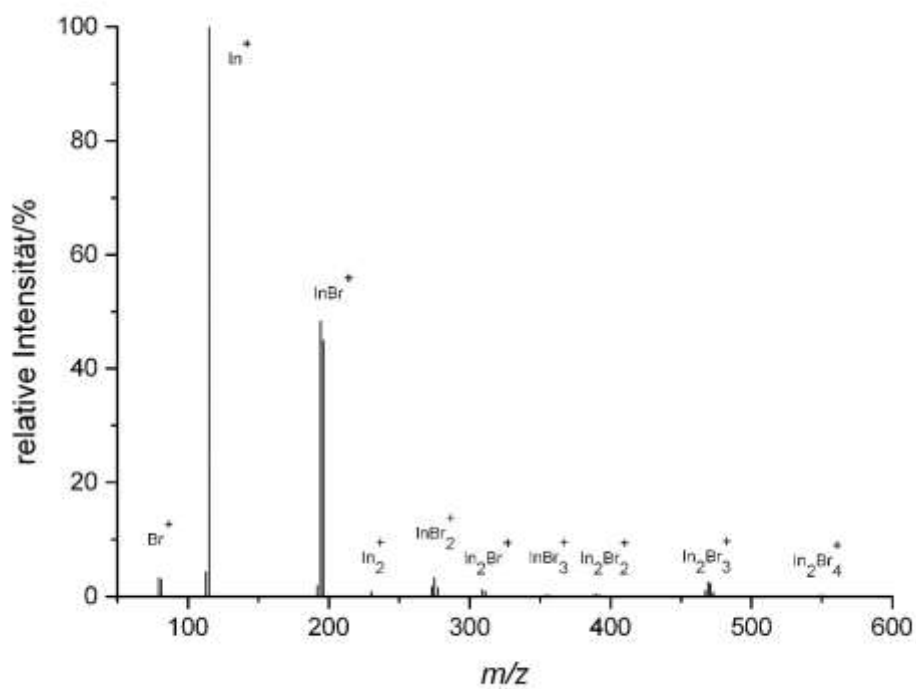
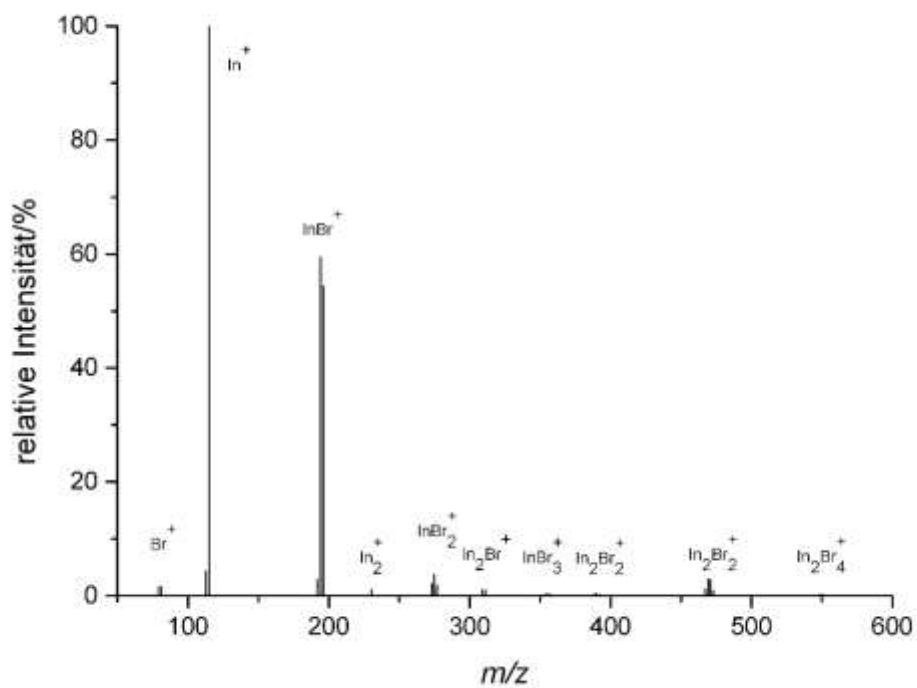
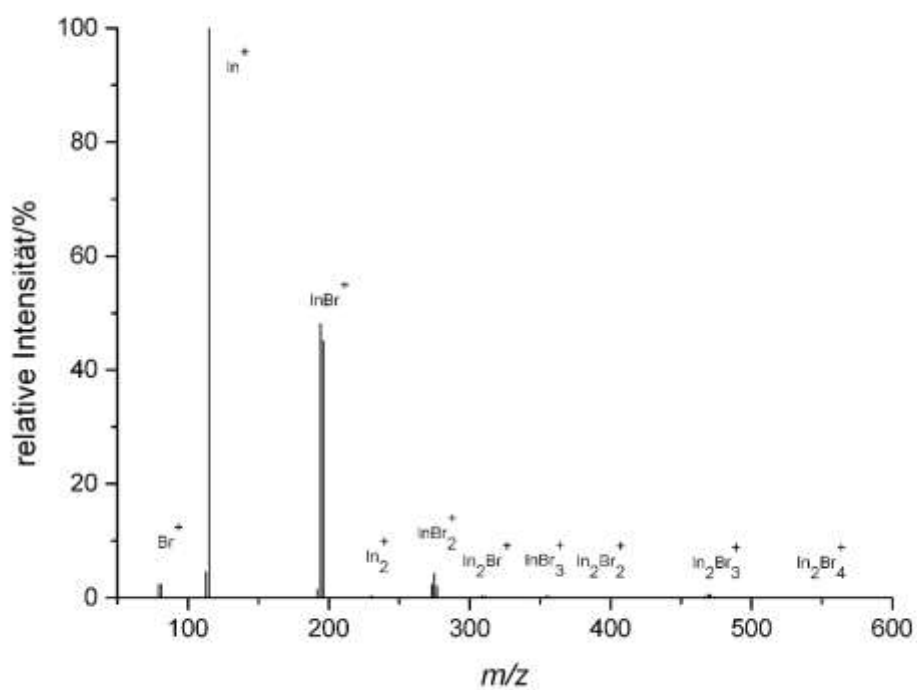


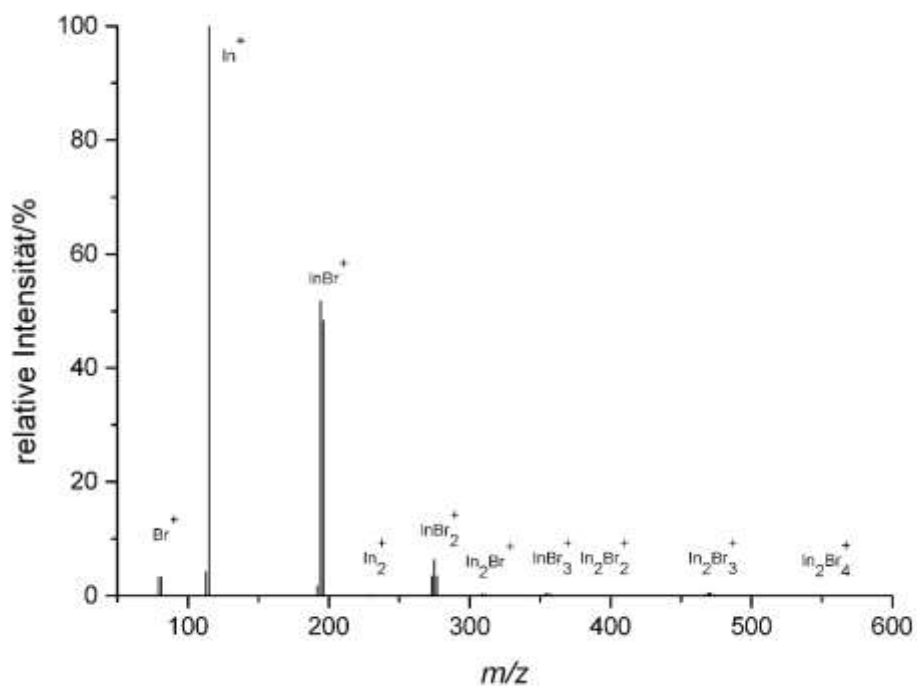
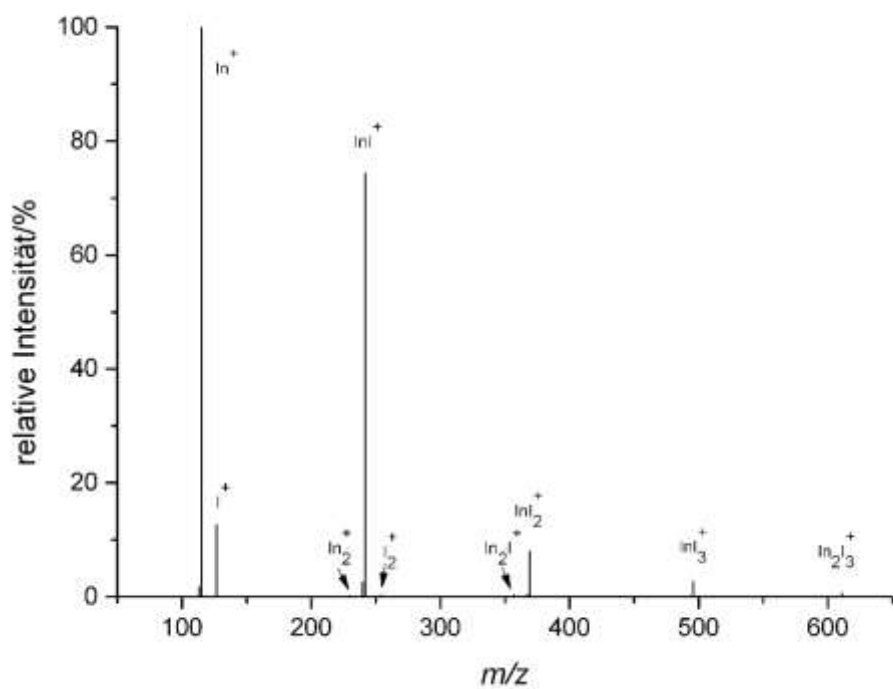
Abbildung 6.5.8: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 773 K

Abbildung 6.5.9: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Cl}_2$ bei 473 KAbbildung 6.5.10: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Cl}_2$ bei 498 K

Abbildung 6.5.11: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Cl}_2$ bei 548 KAbbildung 6.5.12: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Cl}_2$ bei 573 K

Abbildung 6.5.13: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Br}_2$ bei 473 KAbbildung 6.5.14: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Br}_2$ bei 498 K

Abbildung 6.5.15: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Br}_2$ bei 523 KAbbildung 6.5.16: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Br}_2$ bei 548 K

Abbildung 6.5.17: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Br}_2$ bei 573 KAbbildung 6.5.18: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{I}_2$ bei 473 K

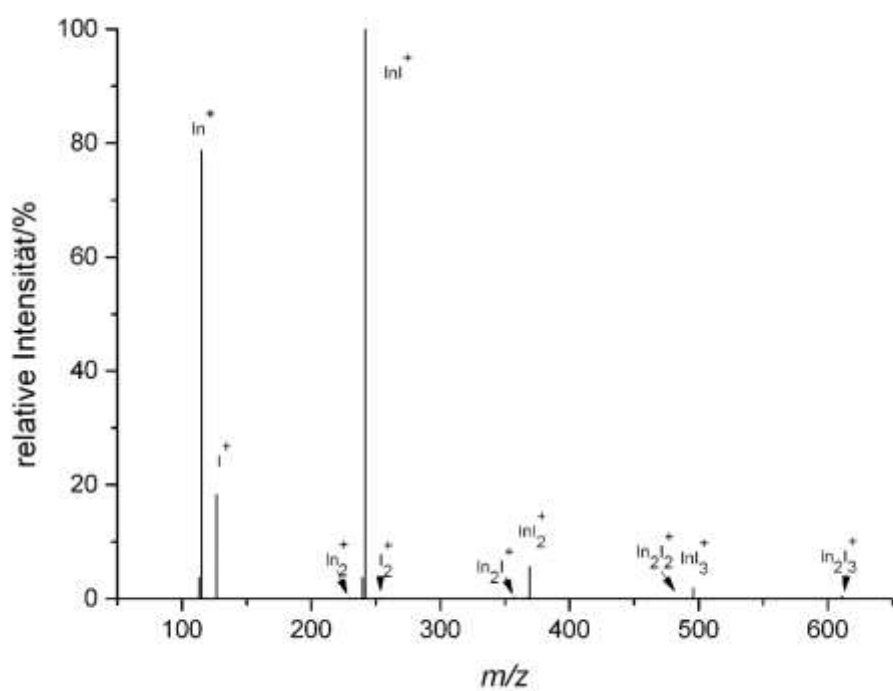


Abbildung 6.5.19: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{I}_2$ bei 498 K

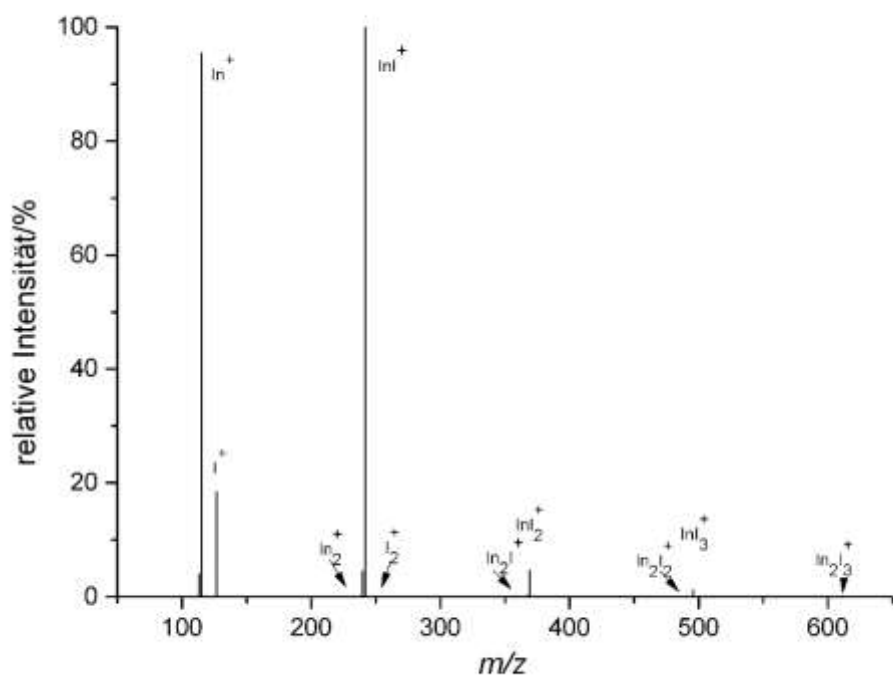
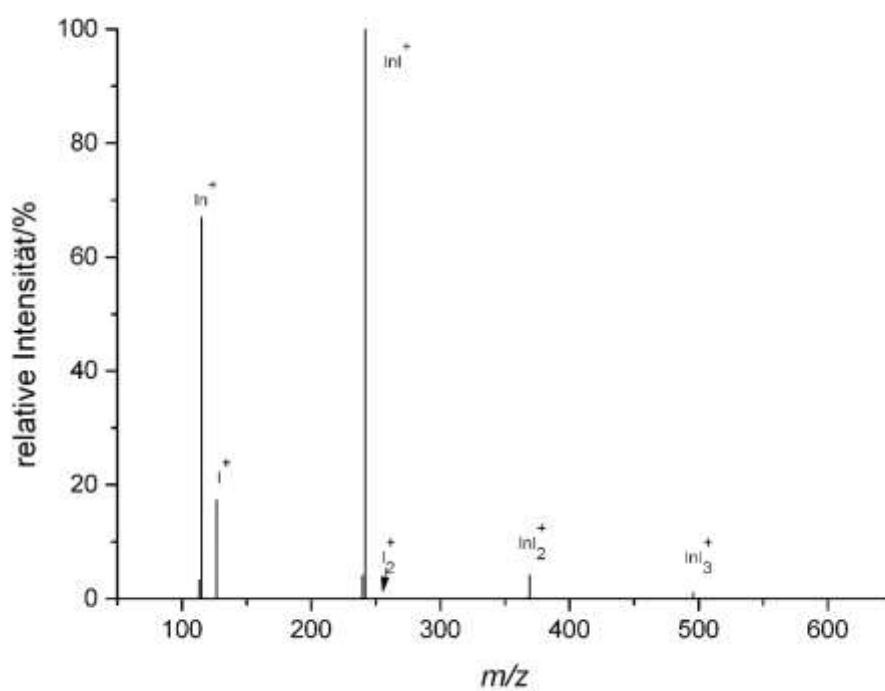
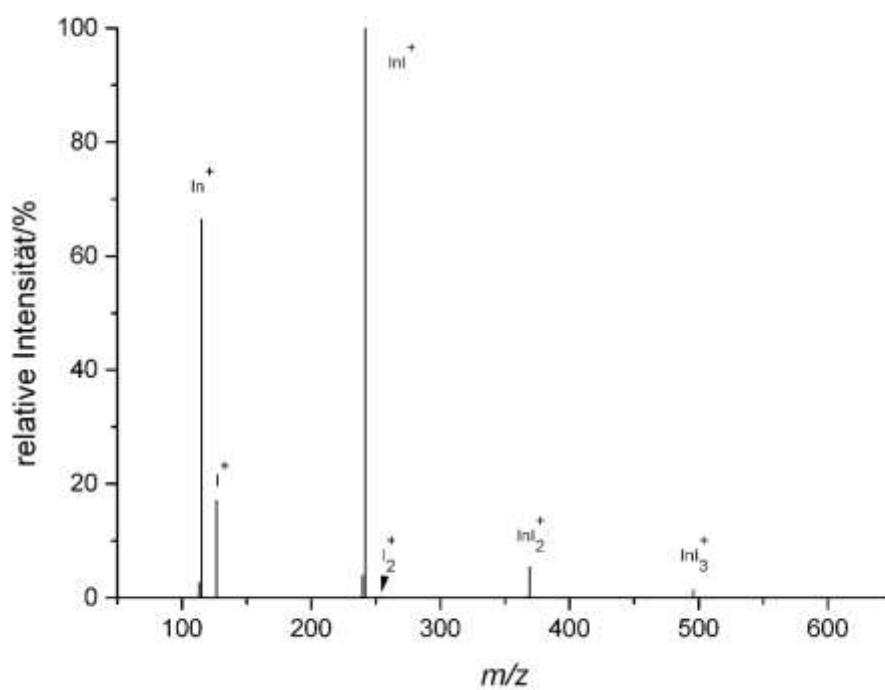
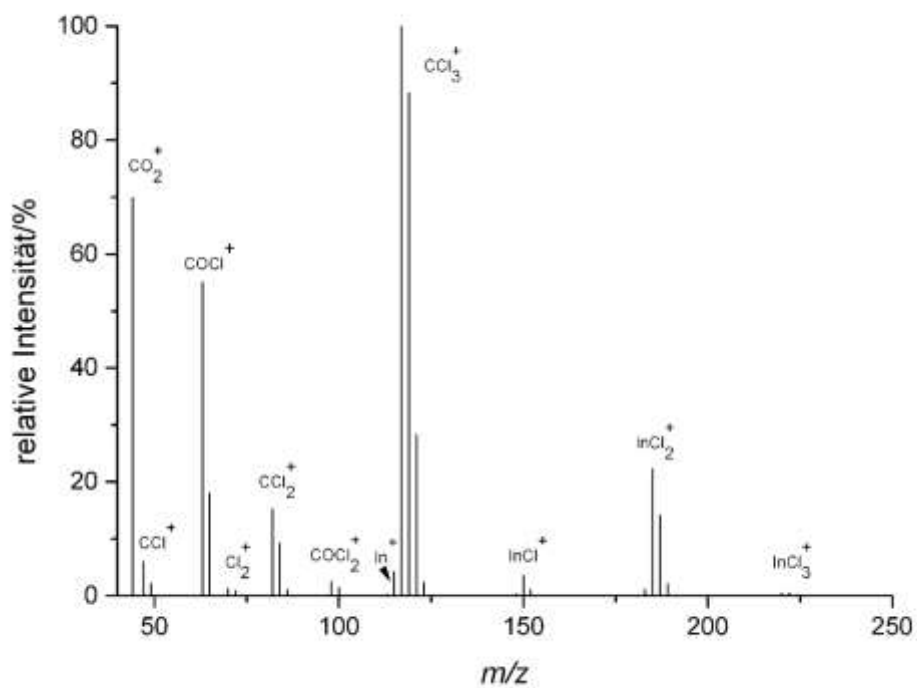
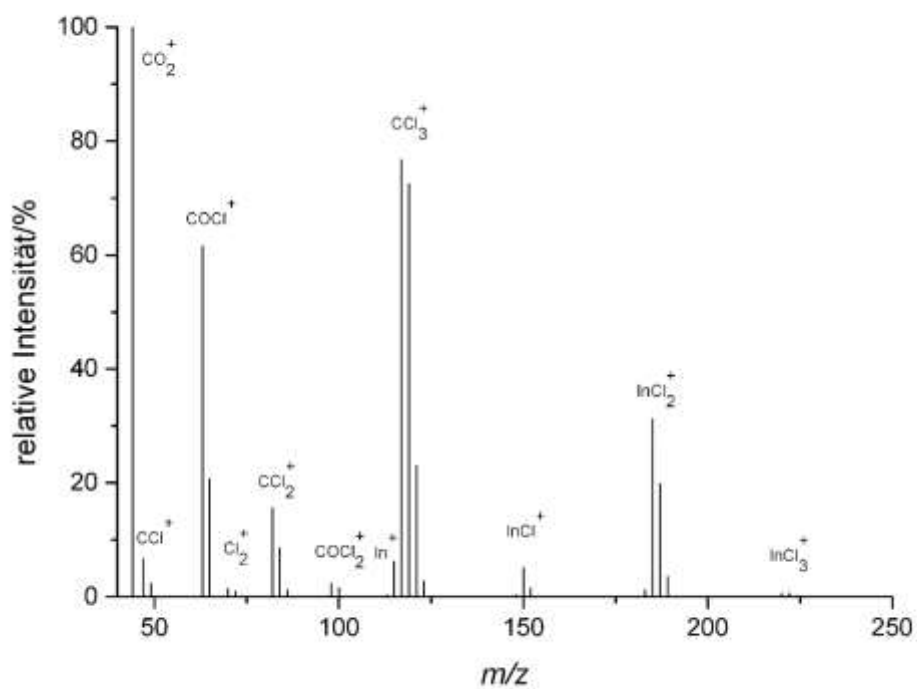
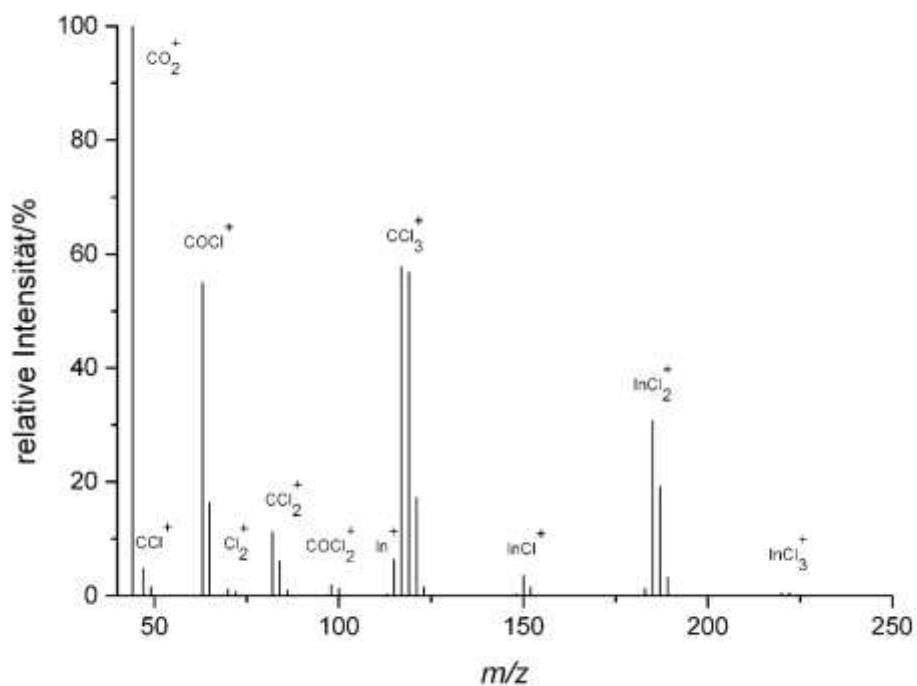
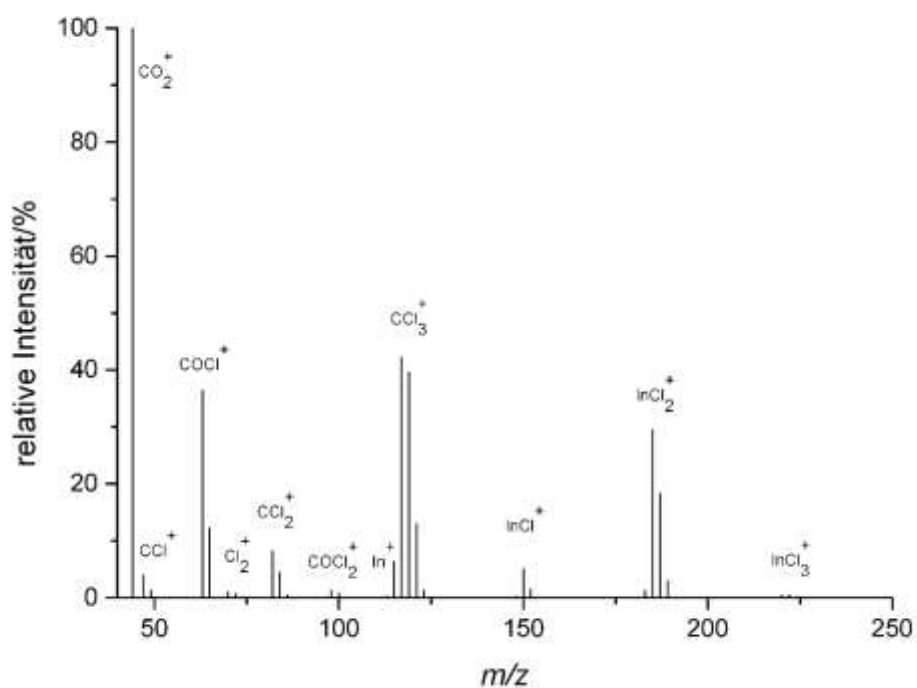
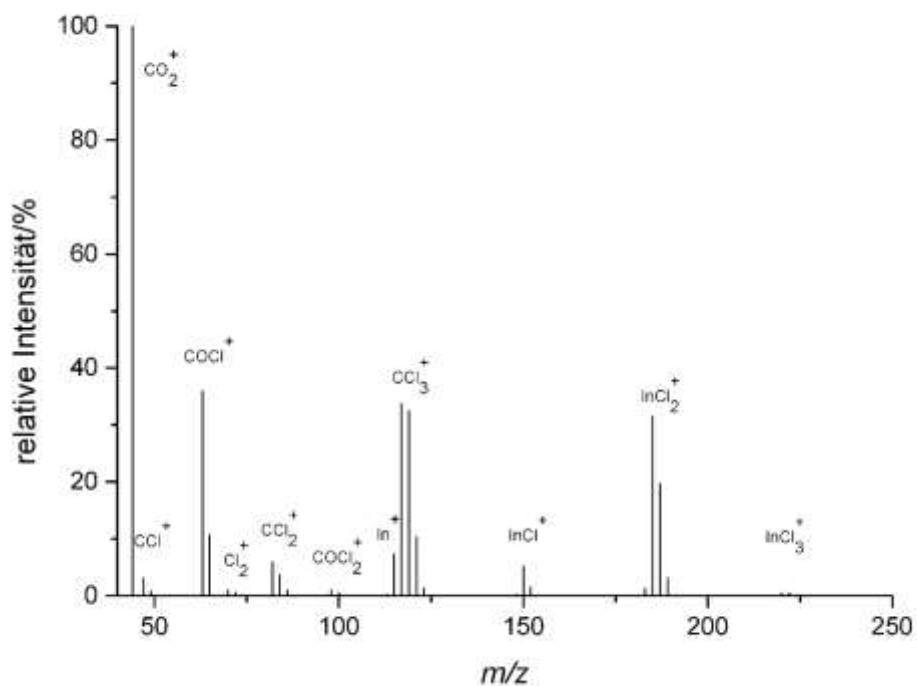
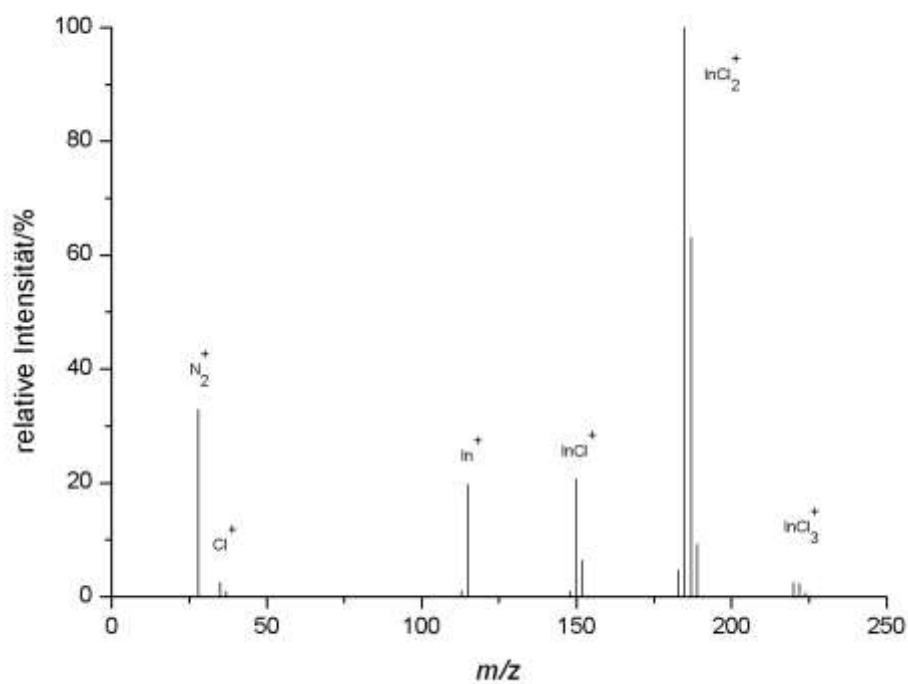


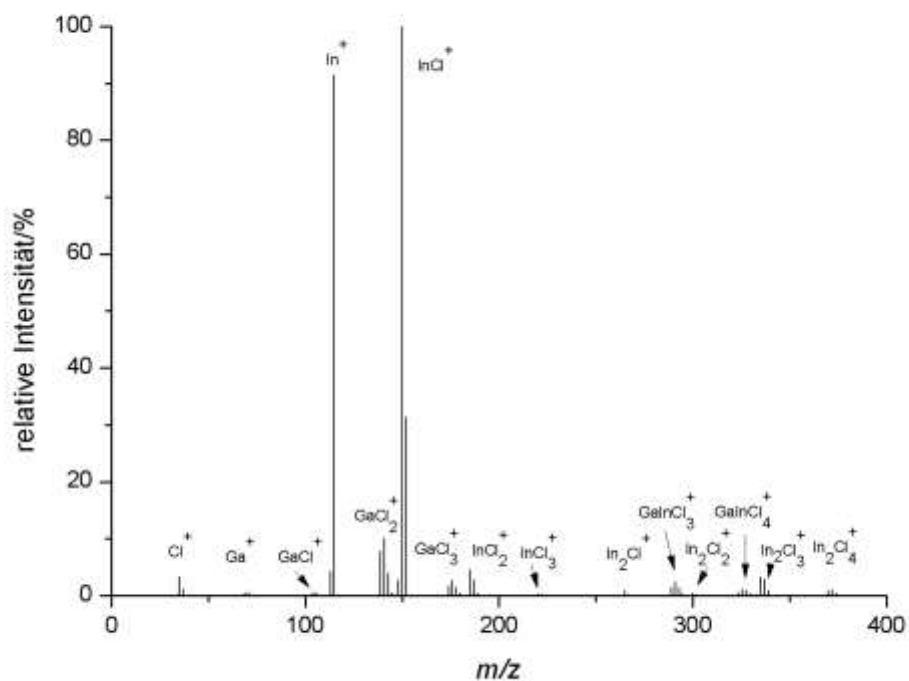
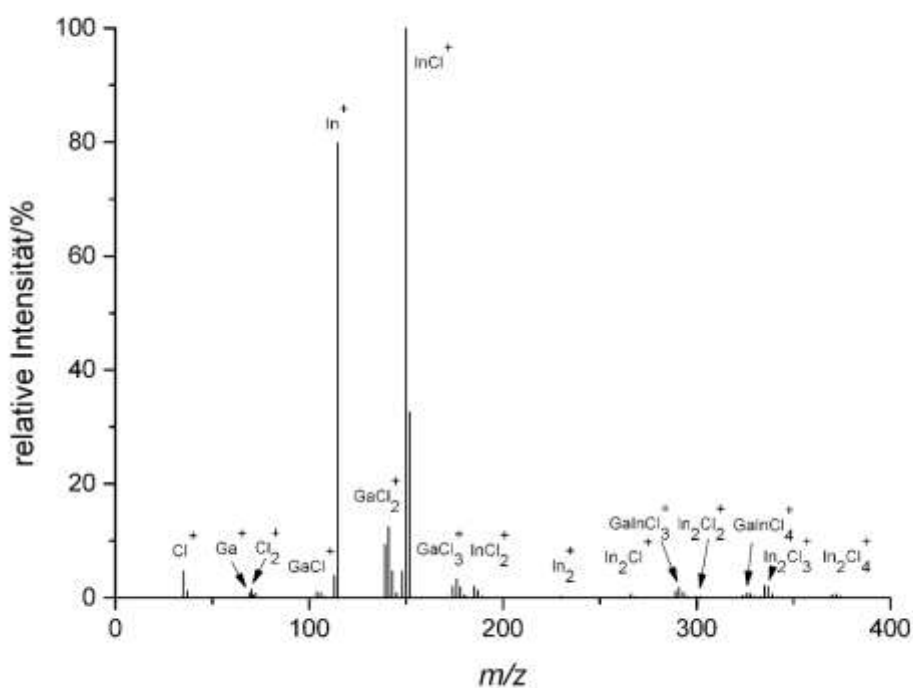
Abbildung 6.5.20: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{I}_2$ bei 523 K

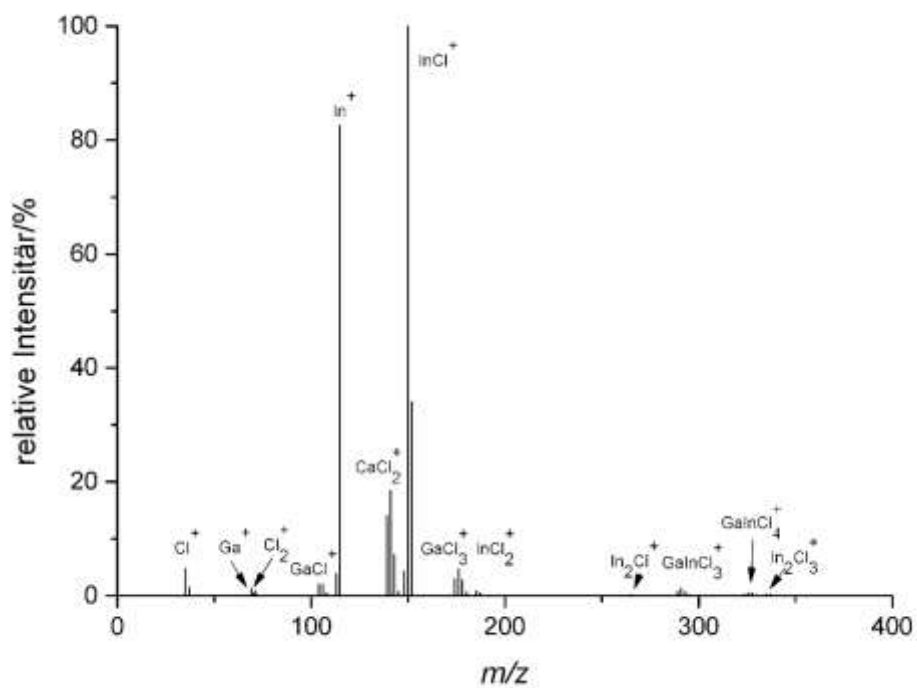
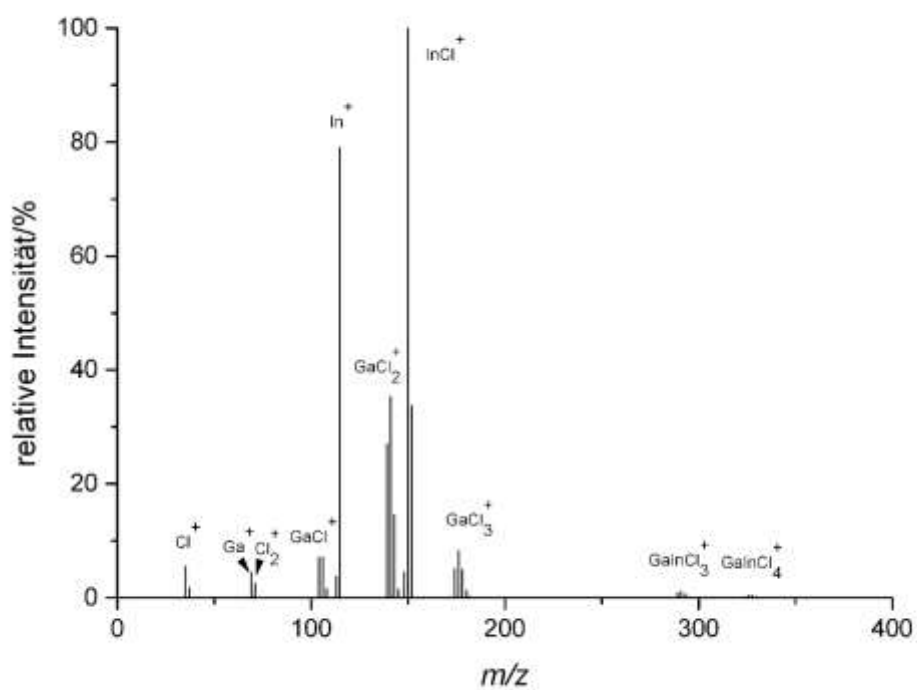
Abbildung 6.5.21: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{I}_2$ bei 548 KAbbildung 6.5.22: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{I}_2$ bei 573 K

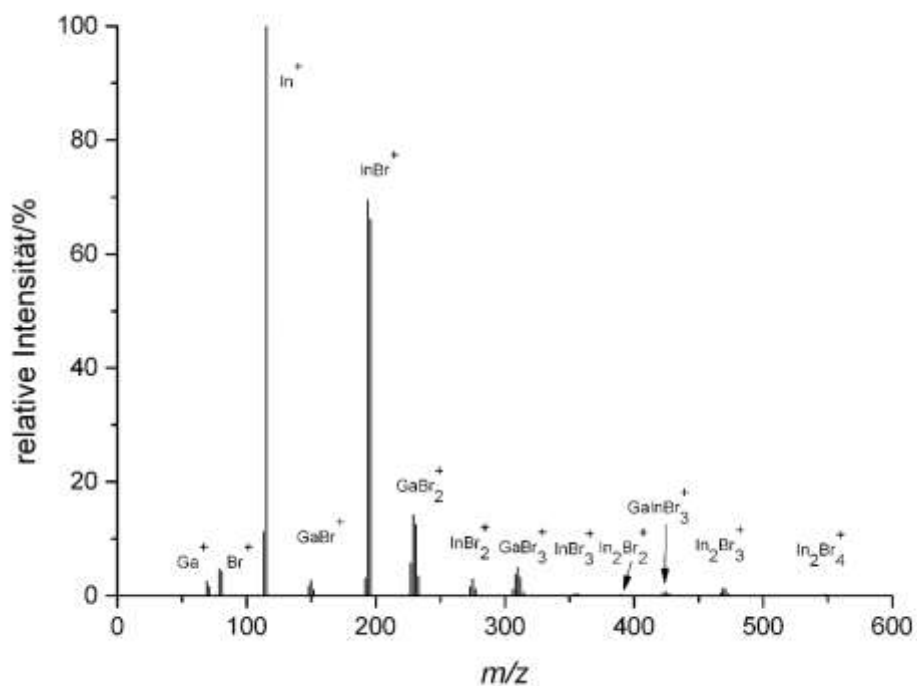
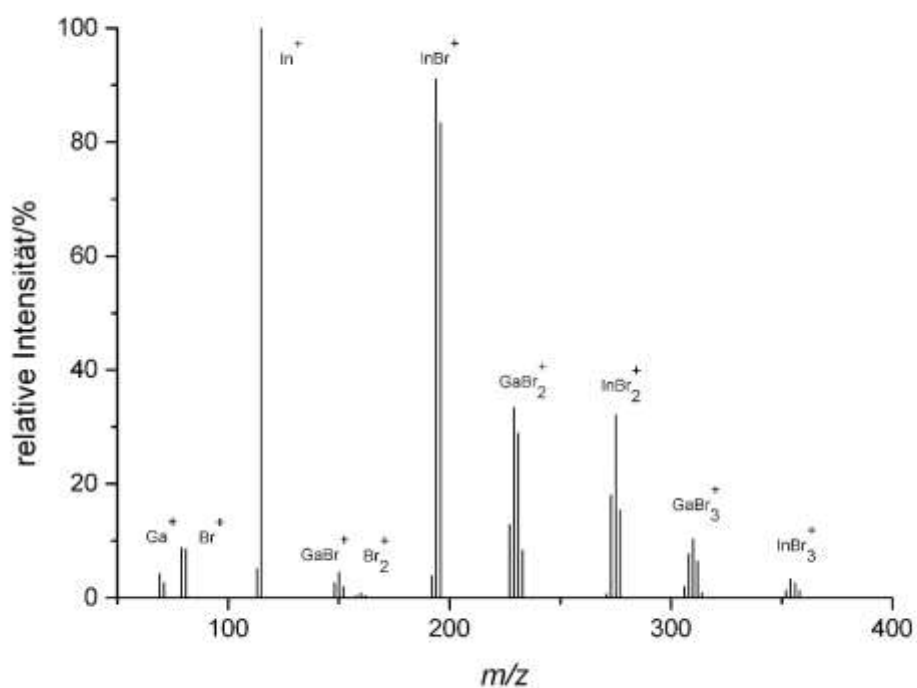
Abbildung 6.5.23: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 673 KAbbildung 6.5.24: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 698 K

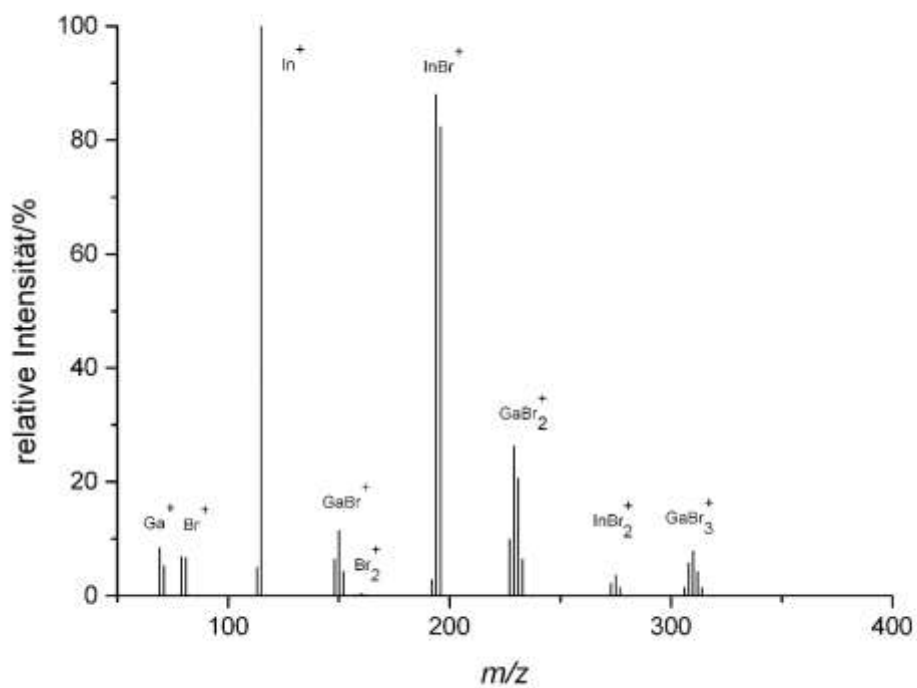
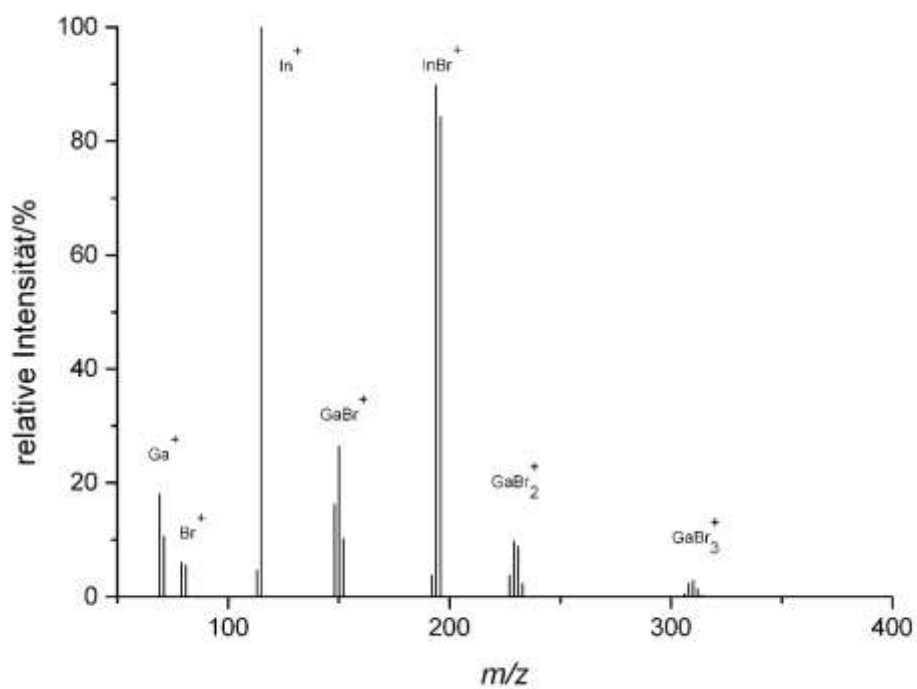
Abbildung 6.5.25: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 723 KAbbildung 6.5.26: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 748 K

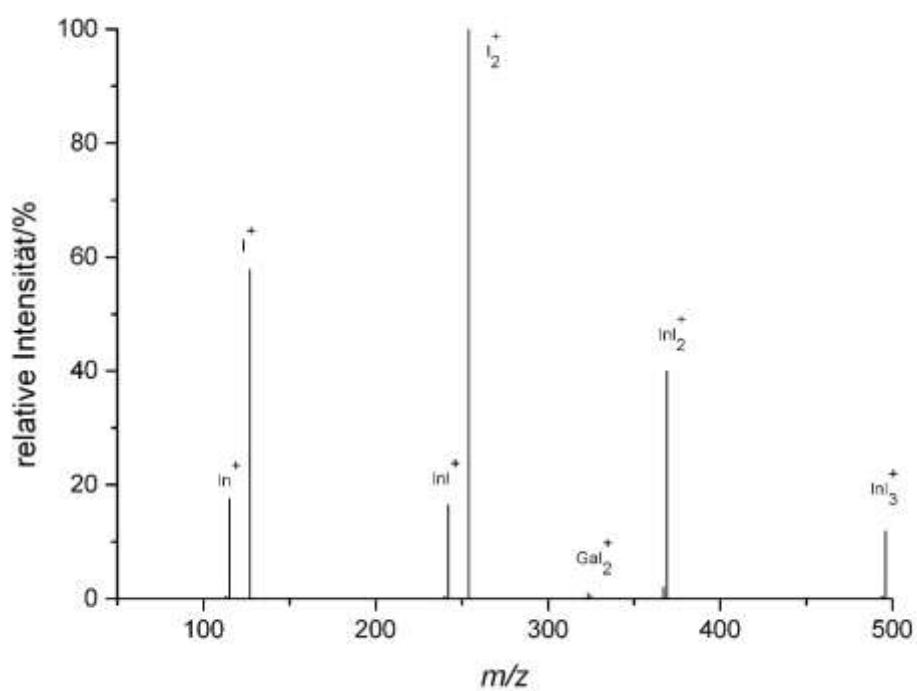
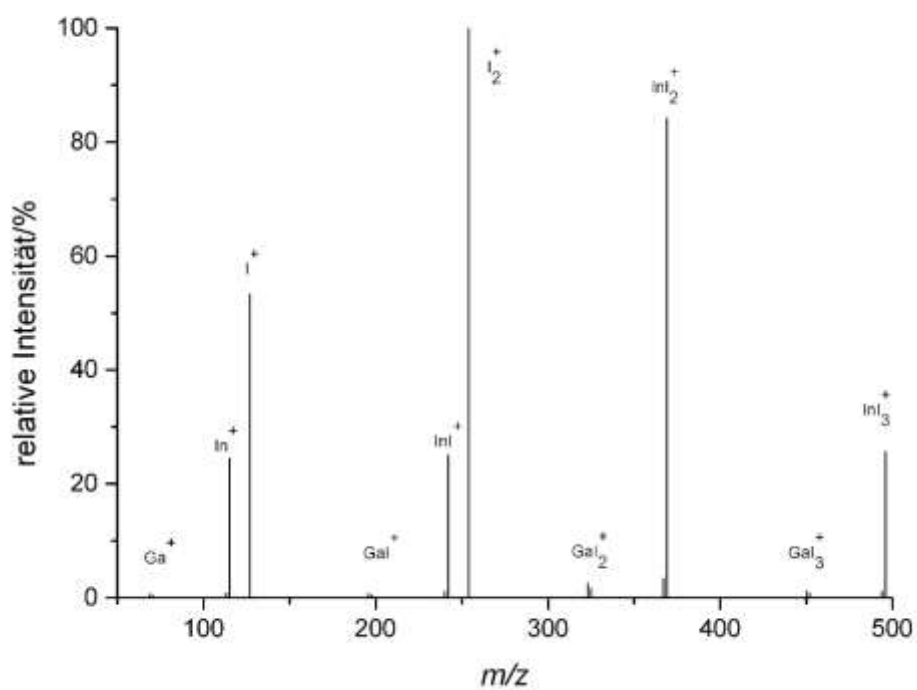
Abbildung 6.5.27: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 773 KAbbildung 6.5.28: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Cl}_2$ bei 691 K

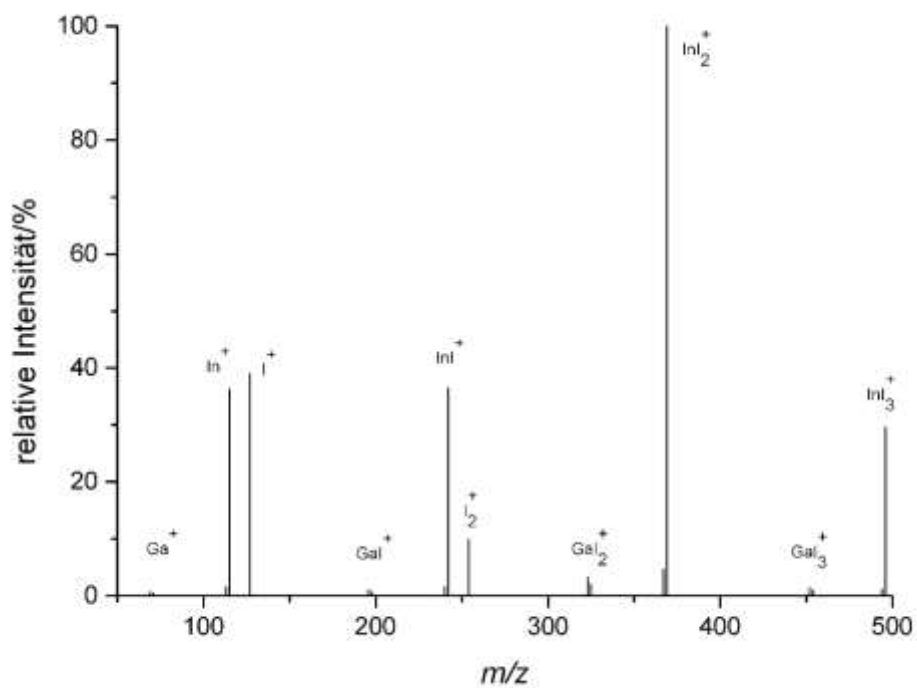
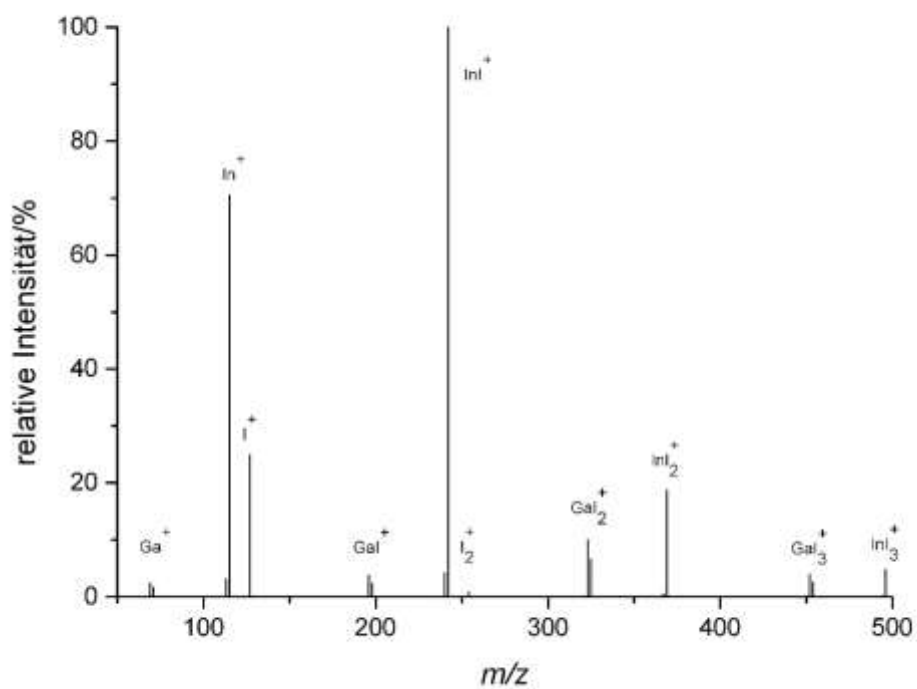
Abbildung 6.5.29: Massenspektrum der Produkte der Reaktion In + Ga + Cl₂ bei 493 KAbbildung 6.5.30: Massenspektrum der Produkte der Reaktion In + Ga + Cl₂ bei 499 K

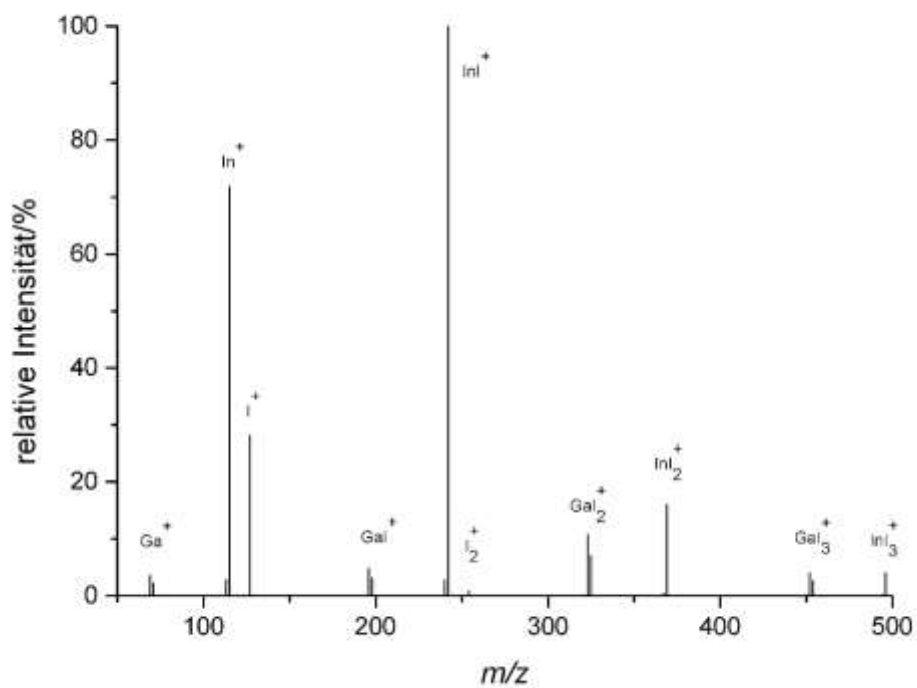
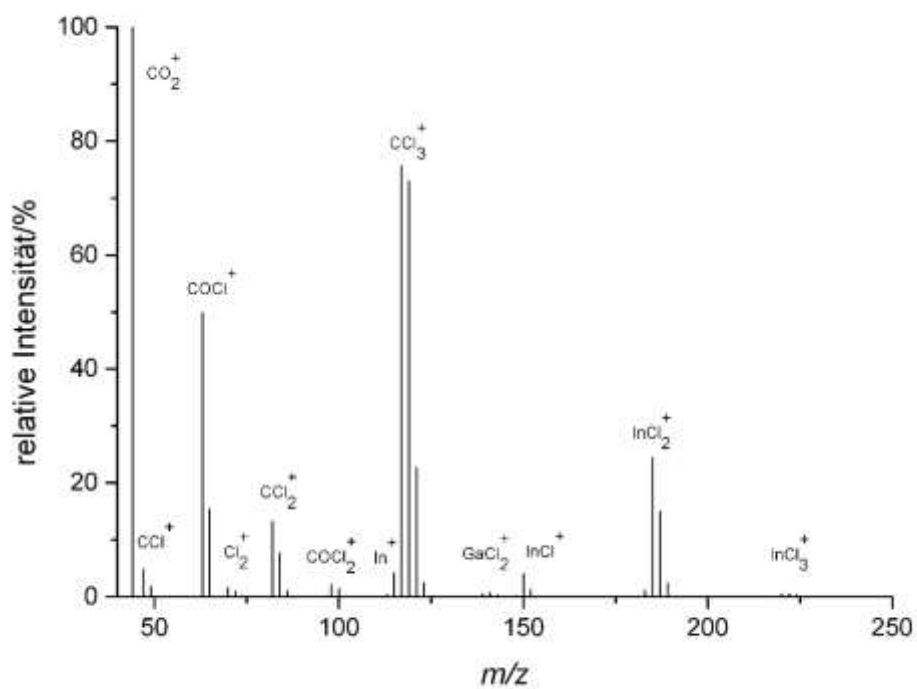
Abbildung 6.5.31: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{Cl}_2$ bei 523 KAbbildung 6.5.32: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{Cl}_2$ bei 543 K

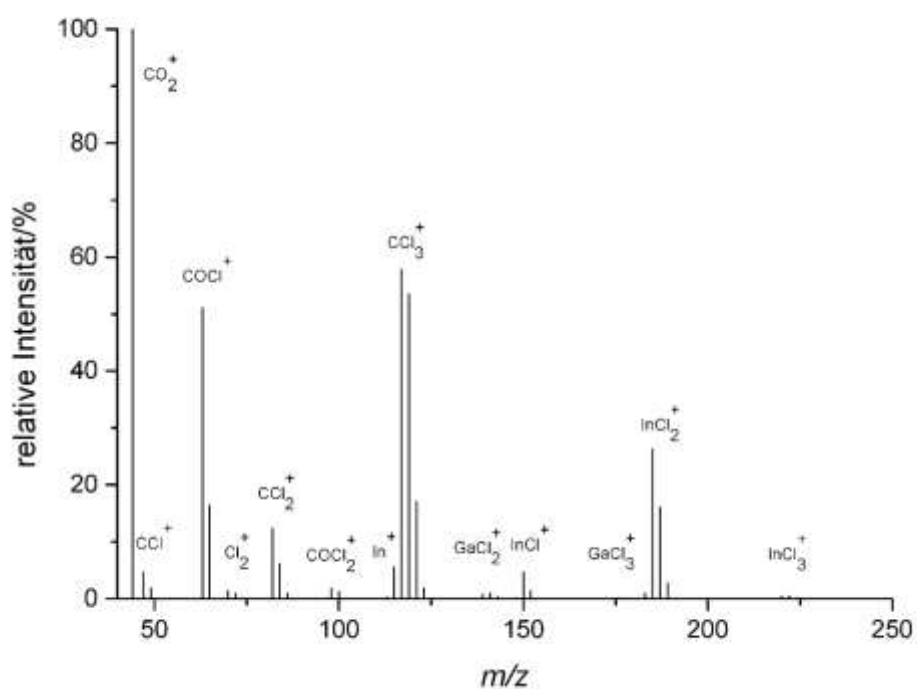
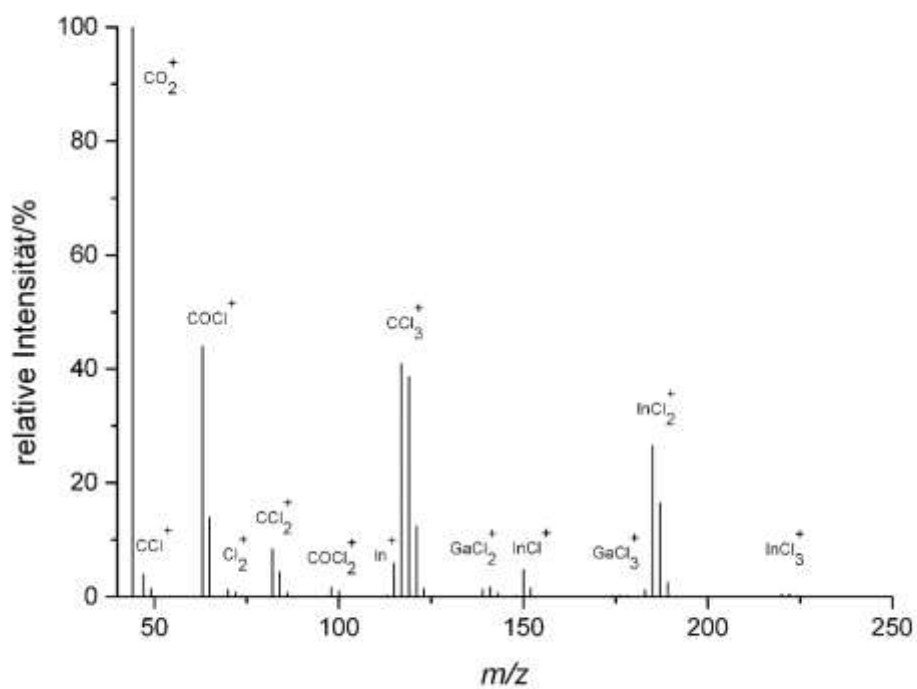
Abbildung 6.5.33: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{Br}_2$ bei 473 KAbbildung 6.5.34: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{Br}_2$ bei 523 K

Abbildung 6.5.35: Massenspektrum der Produkte der Reaktion In + Ga + Br₂ bei 543 KAbbildung 6.5.36: Massenspektrum der Produkte der Reaktion In + Ga + Br₂ bei 573 K

Abbildung 6.5.37: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $In + Ga + I_2$ bei 473 KAbbildung 6.5.38: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $In + Ga + I_2$ bei 498 K

Abbildung 6.5.39: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{I}_2$ bei 523 KAbbildung 6.5.40: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{I}_2$ bei 548 K

Abbildung 6.5.41: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In} + \text{Ga} + \text{I}_2$ bei 573 KAbbildung 6.5.42: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 673 K

Abbildung 6.5.43: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 698 KAbbildung 6.5.44: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 723 K

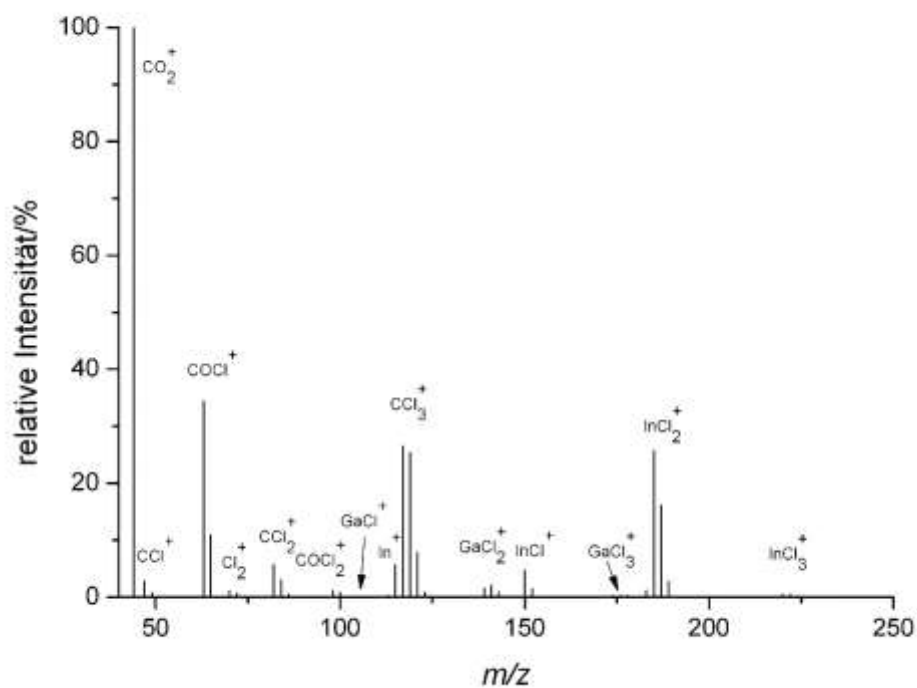


Abbildung 6.5.45: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 748 K

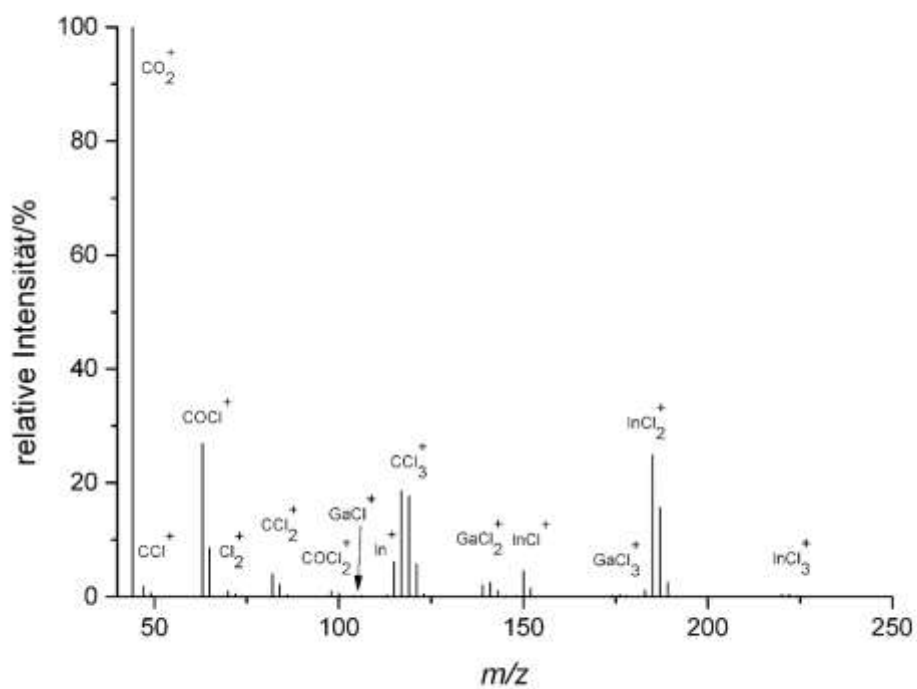
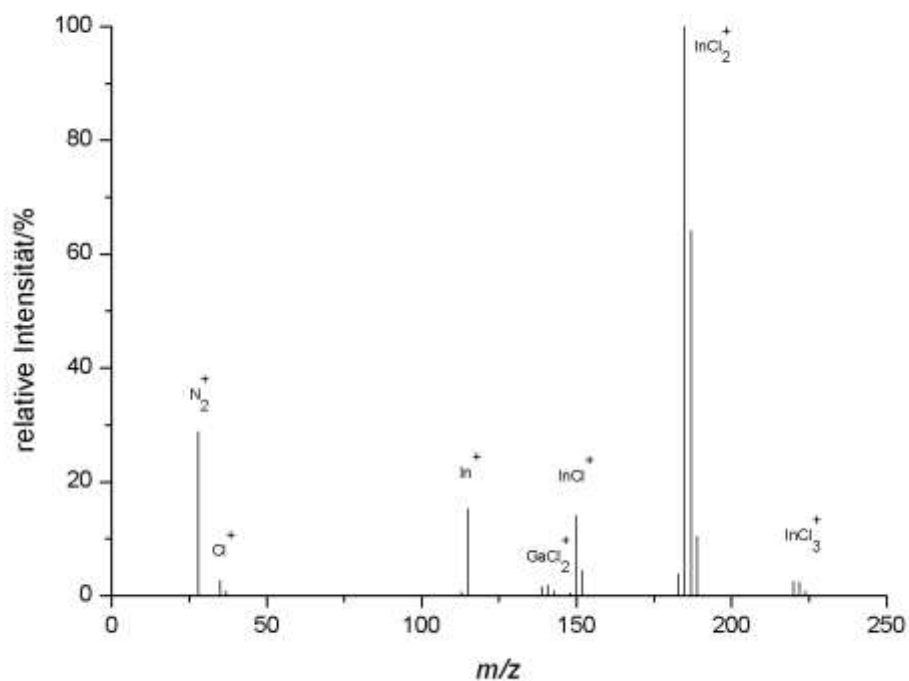
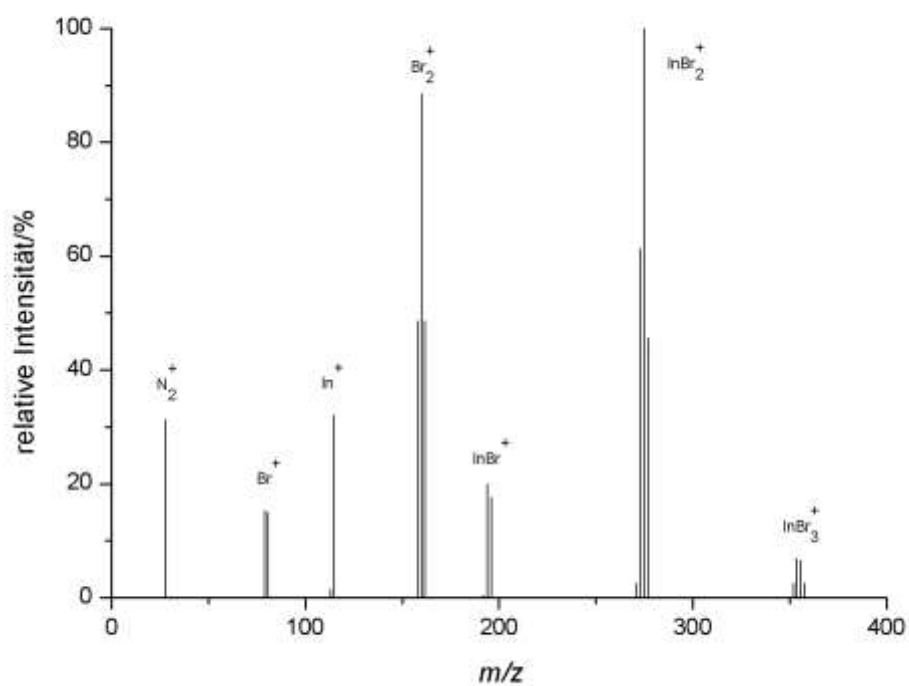
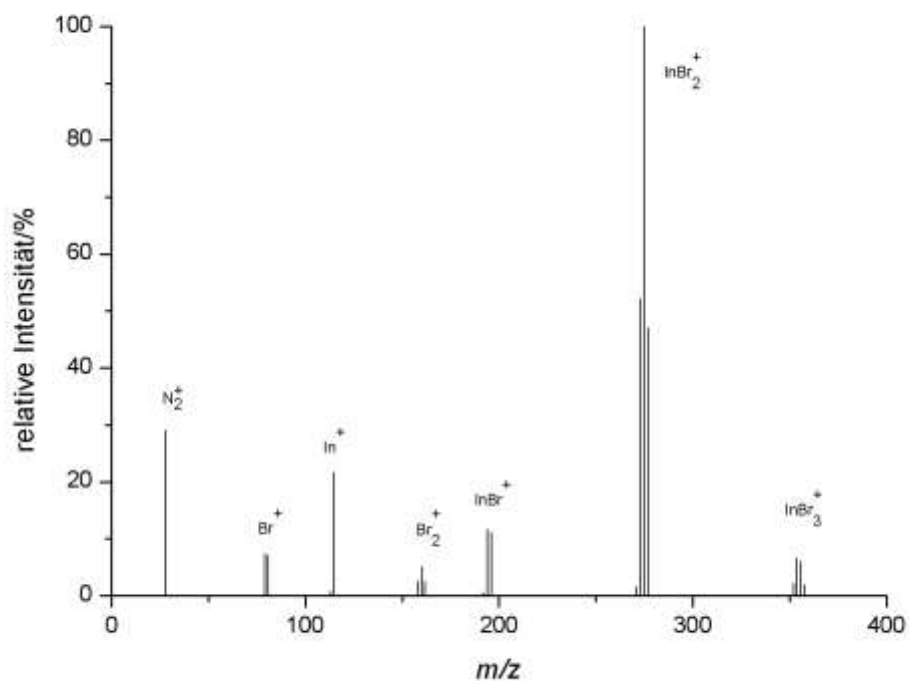
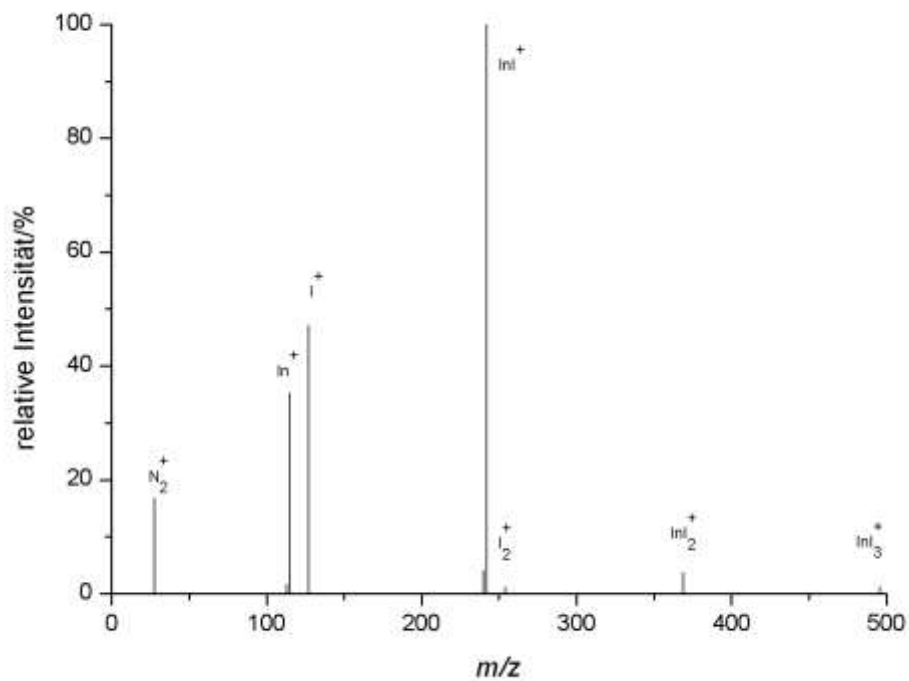


Abbildung 6.5.46: Massenspektrum der Produkte der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ bei 773 K

Abbildung 6.5.47: Massenspektrum der Produkte der Reaktion InN + GaN + Cl₂ bei 698 KAbbildung 6.5.48: Massenspektrum der Produkte der Reaktion InN + GaN + Br₂ bei 625 K

Abbildung 6.5.49: Massenspektrum der Produkte der Reaktion InN + GaN + Br₂ bei 788 KAbbildung 6.5.50: Massenspektrum der Produkte der Reaktion InN + GaN + I₂ bei 790 K

6.6 Berechnete Daten

Tabelle 6.6.1 Thermodynamische Daten der Indium- und Galliumhalogenide

Molekül	E_{tot} (kJ/mol)	E_{tot} (Kation) (kJ/mol)	S (J/mol)	I(eV)
InCl	-1708229	-1691643,6	248,9	9,61
InCl ₂	-2916710	-2887501,99	311,1	9,21
InCl ₃	-4125338	-4084226,85	344,6	10,94
In ₂ Cl ₄	-5833593	-5776002,68	484,1	9,76
In ₂ Cl ₆	-8250771	-8169555	562,2	11,29
GaCl	-6263201	-6201419,38	240,8	9,96
GaCl ₂	-7471701	-7398250,39	298,8	9,27
GaCl ₃	-8680376	-8595002,33	328,0	11,26
Ga ₂ Cl ₄	-14943633	-14797545,5	421,6	9,94
Ga ₂ Cl ₆	-17360845	-17191198,6	508,9	10,78
Ga(III)In(I)Cl ₄	-10388710	-14657622,3	450,9	9,77
Ga(I)In(III)Cl ₄	-10388626	-10286796,6	465,4	9,74
GaInCl ₆	-12805807	-12680442,8	535,9	10,34
InBr	-7258221	-7187732,93	260,4	9,37
InBr ₂	-14018517	-13881519,2	334,0	8,83
InBr ₃	-20778051	-20575265,2	378,6	10,19
In ₂ Br ₄	-28037191	-27764006,1	537,1	9,21
In ₂ Br ₆	-41556155	-41151648,2	619,0	9,49
GaBr	-11814094	-11698420,5	252,5	9,73
GaBr ₂	-18573497	-18392257,4	322,4	8,88
GaBr ₃	-25333057	-25086055,4	362,6	10,12
Ga ₂ Br ₄	-37147209	-36785526,9	466,5	9,34
Ga ₂ Br ₆	-50666194	-50173156	579,6	9,92
Ga(III)In(I)Br ₄	-32592287	-32274853,2	465,8	9,23
Ga(I)In(III)Br ₄	-32592216	-32274783,4	479,4	9,24
GaInBr ₆	-46111184	-45662423,3	604,7	9,48
InI	-1281113	-1268508,4	266,5	8,90

InI ₂	-2063906	-2043052,7	349,4	8,27
InI ₃	-2846095	-2817568,3	397,8	9,24
In ₂ I ₄	-4127916	-4087026,6	518,7	8,41
In ₂ I ₆	-5692347	-5636126,8	649,0	8,78
GaI	-5836749	-5779197,4	260,3	9,18
GaI ₂	-6618859	-6553781,1	338,9	8,30
GaI ₃	-7401093	-7328315,3	386,0	9,38
Ga ₂ I ₄	-13237903	-13108523	494,1	8,51
Ga ₂ I ₆	-14802234	-14657622,3	626,5	8,88
Ga(III)In(I)I ₄	-8682975	-8597831,4	529,3	8,48
Ga(I)In(III)I ₄	-8682928	-8597782,4	534,5	8,51
GaInI ₆	-10247243	-10146874,5	643,7	8,83

Tabelle 6.6.2 Spezifische Wärmekapazitäten der Indium- und Galliumchloride

Molekül	T(K)	c _p (kJ/mol*K)	a	b	c	d
InCl	298,15	0,0361135	44,704	-13,001	-0,735	6,321
	532,10	0,0369770				
	766,05	0,0371998				
	1000,00	0,0372876				
InCl ₂	298,15	0,0554084	57,788	0,683	-0,227	-0,317
	532,10	0,0572599				
	766,05	0,0577387				
	1000,00	0,0579275				
InCl ₃	298,15	0,0774794	82,054	1,801	-0,447	-0,834
	532,10	0,0811953				
	766,05	0,0821820				
	1000,00	0,0825741				
In ₂ Cl ₄	298,15	0,1255516	131,751	2,115	-0,599	-0,980
	532,10	0,1304825				
	766,05	0,1317755				
	1000,00	0,322876				
In ₂ Cl ₆	298,15	0,1715538	181,120	2,971	-0,918	-1,376
	532,10	0,1790686				
	766,05	0,1810242				
	1000,00	0,1817972				
GaCl	298,15	0,0357344	37,094	0,529	-0,133	-0,245
	532,10	0,0368371				
	766,05	0,0371296				
	1000,00	0,0372458				
GaCl ₂	298,15	0,0542964	57,388	1,341	-0,305	-0,620
	532,10	0,0568478				
	766,05	0,0575316				

	1000,00	0,0578041				
	298,15	0,0755310				
GaCl ₃	532,10	0,0804479	81,202	3,199	-0,577	-1,477
	766,05	0,0818028				
	1000,00	0,0823472				
	298,15	0,1144389				
Ga ₂ Cl ₄	532,10	0,1211258	122,400	3,821	-0,795	-1,767
	766,05	0,1229364				
	1000,00	0,1236601				
	298,15	0,1679030				
Ga ₂ Cl ₆	532,10	0,1777252	179,873	5,024	-1,178	-2,323
	766,05	0,1803497				
	1000,00	0,1813951				
	298,15	0,1244040				
Ga(III)In(I)Cl ₄	532,10	0,1300919	131,562	2,425	-0,691	-1,122
	766,05	0,1315828				
	1000,00	0,1321735				
	298,15	0,1260784				
Ga(I)In(III)Cl ₄	532,10	0,1307001	132,084	1,565	-0,569	-0,725
	766,05	0,1318872				
	1000,00	0,1323547				
	298,15	0,1697224				
GaInCl ₆	532,10	0,1783975	180,513	3,969	-1,049	-1,836
	766,05	0,1806875				
	1000,00	0,1815966				
	298,15	0,1815966				

Tabelle 6.6.3 Spezifische Wärmekapazitäten der Indium- und Galliumbromide

Molekül	T(K)	c _p (kJ/mol*K)	a	b	c	d
InBr	298,15	0,0367560	37,368	0,760	-0,561	-0,352
	532,10	0,0372006				
	766,05	0,0373104				
	1000,00	0,0373532				
InBr ₂	298,15	0,0568069	58,098	0,169	-0,118	-0,787
	532,10	0,0577472				
	766,05	0,0579798				
	1000,00	0,0580704				
InBr ₃	298,15	0,0802502	82,861	0,468	-0,242	-0,217
	532,10	0,0821915				
	766,05	0,0826788				
	1000,00	0,0828694				
In ₂ Br ₄	298,15	0,1288417	132,644	0,640	-0,352	-0,298
	532,10	0,1316555				
	766,05	0,1323592				
	1000,00	0,1326343				
In ₂ Br ₆	298,15	0,1772272	182,466	0,744	-0,482	-0,345
	532,10	0,1810599				
	766,05	0,1820115				
	1000,00	0,1820115				

	1000,00	0,1823828				
	298,15	0,0364830				
GaBr	532,10	0,0371075	37,320	0,156	-0,780	-0,724
	766,05	0,0372646				
	1000,00	0,0373261				
	298,15	0,0560987				
GaBr ₂	532,10	0,0575045	57,969	0,383	-0,175	-0,177
	766,05	0,0578601				
	1000,00	0,0579996				
	298,15	0,0789083				
GaBr ₃	532,10	0,0817183	82,531	1,013	-0,345	-0,469
	766,05	0,0824438				
	1000,00	0,0827300				
	298,15	0,1184884				
Ga ₂ Br ₄	532,10	0,1226309	123,883	1,377	-0,511	-0,638
	766,05	0,1236934				
	1000,00	0,1241117				
	298,15	0,1748456				
Ga ₂ Br ₆	532,10	0,1802395	181,999	1,518	-0,670	-0,704
	766,05	0,1816066				
	1000,00	0,1821430				
	298,15	0,1200927				
Ga(III)In(I)Br ₄	532,10	0,1231949	124,271	0,734	-0,388	-0,340
	766,05	0,1239730				
	1000,00	0,1242775				
	298,15	0,1211321				
Ga(I)In(III)Br ₄	532,10	0,1235522	124,469	0,407	-0,306	-0,189
	766,05	0,1241493				
	1000,00	0,1243818				
	298,15	0,1760333				
GaInBr ₆	532,10	0,1806495	182,238	1,121	-0,77	-0,520
	766,05	0,1818090				
	1000,00	0,1822629				

Tabelle 6.6.4 Spezifische Wärmekapazitäten der Indium- und Galliumjodide

Molekül	T(K)	c _p (kJ/mol*K)	a	b	c	d
	298,15	0,0368838				
InI	532,10	0,0372432	37,383	0,514	-0,456	-0,024
	766,05	0,0373313				
	1000,00	0,0373655				
	298,15	0,0573173				
InI ₂	532,10	0,0579166	58,158	0,701	-0,076	-0,032
	766,05	0,0580626				
	1000,00	0,0581192				
	298,15	0,0812175				
InI ₃	532,10	0,0825196	81,341	4,606	-0,108	-3,144
	766,05	0,0828400				
	1000,00	0,0829647				

	298,15	0,1219878				
	532,10	0,1238342				
In ₂ I ₄	766,05	0,1242869	124,557	0,261	-0,234	-0,121
	1000,00	0,1244629				
	298,15	0,1792374				
	532,10	0,1817317				
In ₂ I ₆	766,05	0,1823405	182,730	0,305	-0,317	-0,141
	1000,00	0,1825770				
	298,15	0,0367621				
	532,10	0,0372027				
Gal	766,05	0,0373114	37,369	0,074	-0,055	-0,034
	1000,00	0,0373537				
	298,15	0,0568145				
	532,10	0,0577490				
Gal ₂	766,05	0,0579805	58,096	0,172	-0,117	-0,079
	1000,00	0,0580708				
	298,15	0,0803079				
	532,10	0,0822091				
Gal ₃	766,05	0,0826872	82,858	0,473	-0,237	-0,219
	1000,00	0,0828743				
	298,15	0,1203417				
	532,10	0,1232774				
Ga ₂ I ₄	766,05	0,1240134	124,298	0,690	-0,367	-0,320
	1000,00	0,1243013				
	298,15	0,1777039				
	532,10	0,1812179				
Ga ₂ I ₆	766,05	0,1820887	182,521	0,653	-0,443	-0,303
	1000,00	0,1824283				
	298,15	0,1300894				
	532,10	0,1320773				
Ga(III)In(I)I ₄	766,05	0,1325663	132,842	0,308	-0,251	-0,143
	1000,00	0,1327566				
	298,15	0,1306586				
	532,10	0,1322688				
Ga(I)In(III)I ₄	766,05	0,1326603	132,924	0,173	-0,205	-0,809
	1000,00	0,1328121				

7. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Isabella Laskowski
Geburtsdatum	11.12.1985
Geburtsort	Celle
Familienstand	ledig

Schulbildung

1992 – 1996	Stadtschule Wunstorf
1996 – 1998	Orientierungsstufe Nord Wunstorf
1998 – 2005	Hölty - Gymnasium Wunstorf
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium und Promotion

10/2005 – 08/2010	Chemiestudium an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Diplom
Seit 09/2010	Promotionsstudent an der Leibniz Universität Hannover

Tätigkeiten

09/2010 – 10/2014	wissenschaftliche Mitarbeiterin (AK Prof. M. Binnewies)
04/2007 – 10/2009	studentische Hilfskraft (Institut für anorganische Chemie Hannover)

