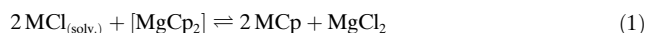


$\text{AlCp}^{[5]}$  und  $\text{GaCp}^{[6]}$  erst vor ca. zehn Jahren der Nachweis von  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Resten [Gl. (1);  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ].



Das zum  $\text{GaCp}$  analoge  $\text{GaP}_5$  haben wir kürzlich als entscheidende Spezies beim chemischen Transport von  $\text{GaP}$  unter hohem Phosphordruck nachweisen können [Gl. (2)].<sup>[7]</sup>



Mit den Ergebnissen zu  $\text{GaP}_5$  und  $\text{InP}_5$ <sup>[7]</sup> stellt sich die Frage, ob  $\text{ME}_5$ -Spezies ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ;  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) ein ausbaubares Konzept zur Reinherstellung von ME-Halbleitern bieten, das alle Elemente der 13. und 15. Gruppe umfasst. Bei III-V-Materialien besteht beim Erhitzen die Gefahr, dass sich etwa unter Abspaltung von Phosphor oder Arsen die Zusammensetzung der festen Phase ändert.<sup>[8]</sup> Zusätzlich legen massenspektrometrische und Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen zur Elektronenstruktur von  $\text{E}_5^-$ -Ionen ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ )<sup>[9]</sup> die Existenz z. B. von molekularem  $\text{GaP}_5$  nahe. Wir berichten hier über den chemischen Transport von  $\text{GaAs}$  und  $\text{InAs}$  mit  $\text{GaAs}_5$  bzw.  $\text{InAs}_5$  und versuchen, die Frage nach der Vergleichbarkeit von molekularen Verbindungen wie  $\text{GaAs}_5$  und  $\text{GaCp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) zu beantworten.

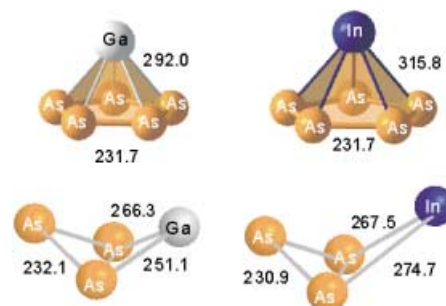
Um die Relevanz von  $\text{GaAs}_5$  und  $\text{InAs}_5$  – zusätzlich werden  $\text{GaAs}_3$  und  $\text{InAs}_3$  berücksichtigt – für den chemischen Transport von  $\text{GaAs}$  und  $\text{InAs}$  beurteilen zu können, wurden zunächst mit quantenchemischen Methoden die Grundzustandsgeometrien und die Energieinhalte dieser Moleküle berechnet, die in Abbildung 1 und Tabelle 1 wiedergegeben

## Chemischer Transport

### Quantenchemische und experimentelle Untersuchungen zur Stabilität und Struktur von $\text{GaAs}_5$ und $\text{InAs}_5$ \*\*

Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel\*

Vor 30 Jahren wurden Fischer und Wilkinson für ihre Pionierarbeiten zu Übergangsmetallcyclopentadienyl-Verbindungen mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>[1]</sup> Eine zur  $[\text{FeCp}_2]$ -Chemie<sup>[2]</sup> analoge Chemie mit  $\text{P}_5$ -Resten ( $\text{P}_5^-$  ist isolobal zu  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ) wurde später von Scherer et al. erschlossen.<sup>[3]</sup> Mit  $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$  wurde vor kurzem das erste rein anorganische  $[\text{FeCp}_2]$ -Analogon beschrieben.<sup>[4]</sup> In der Chemie der leichten Elemente der 13. Gruppe gelang mit



**Abbildung 1.** Berechnete Strukturparameter (in pm) der Moleküle  $\text{GaAs}_5$ ,  $\text{GaAs}_3$ ,  $\text{InAs}_5$  und  $\text{InAs}_3$ .

sind.<sup>[10]</sup> Hierbei zeigte sich, dass frühere Arbeiten zu  $\text{GaAs}_3$ <sup>[11,12]</sup> revidiert werden müssen. Die Beteiligung anderer molekularer Spezies wie  $\text{Ga}_2\text{As}_3$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_2\text{As}$  und  $\text{GaAs}^{[13,14]}$  am chemischen Transport konnte anhand orientierender Rechnungen ausgeschlossen werden, obwohl sie durch ESR<sup>[15]</sup> und IR-Matrixuntersuchungen<sup>[16]</sup> nachgewiesen wurden.<sup>[17]</sup>

Für  $\text{GaAs}_5$  und  $\text{InAs}_5$  werden Strukturen berechnet, in denen das Metallatom  $\eta^5$ -artig an  $\text{As}_5$ -Ringe gebunden ist. In einer qualitativen Beschreibung können diese Moleküle auch

[\*] Dr. R. Köppe, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

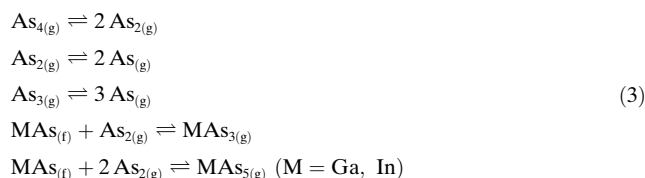
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Halbleiter- und Metallcluster als Bausteine für organisierte Strukturen“) und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. Dr. H. Himmel für die Aufnahme der Raman-Spektren sowie H.-J. Göcke und Prof. R. Pöttgen für die Röntgenfluoreszenzanalysen.

**Tabelle 1:** Mit quantenchemischen Methoden berechnete thermodynamische Daten der Moleküle  $\text{MAS}_3$  und  $\text{MAS}_5$  sowie die der Literatur entnommenen Daten für  $\text{As}_1$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{As}_3$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{MAS}_{(f)}$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ).

	$\Delta_f H_{298\text{K}}^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	$S_{298\text{K}}^\circ [\text{J (mol K)}^{-1}]$	$c_{p,298\text{K}}^\circ [\text{J (mol K)}^{-1}]$
$\text{GaAs}_3$	276.82	360.01	78.6
$\text{GaAs}_5$	220.39	437.15	124.45
$\text{InAs}_3$	290.77	371.51	79.25
$\text{InAs}_5$	218.0	432.27	124.77
$\text{As}_1^{[21]}$	301.8	174.2	24.74
$\text{As}_2^{[21]}$	190.8	240.9	34.99
$\text{As}_3^{[21]}$	261.4	310.2	30.97
$\text{As}_4^{[21]}$	153.3	327.4	77.12
$\text{GaAs}_{(f)}^{[21]}$	−74.1	64.2	47.0
$\text{InAs}_{(f)}^{[21]}$	−58.6	75.7	49.31

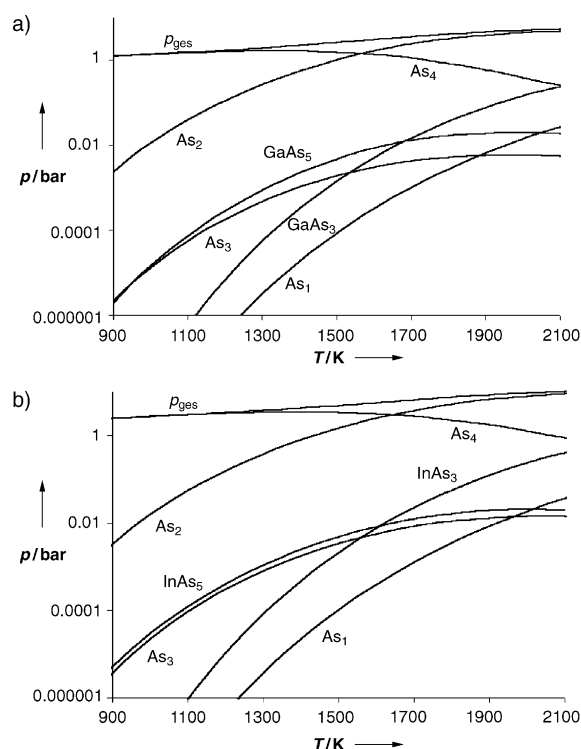
als *nido*-Cluster (mit 16 Gerüstelektronen) bezeichnet werden.<sup>[18]</sup> Die Schmetterlings-ähnlichen  $\text{GaAs}_3$ - und  $\text{InAs}_3$ -Spezies können als verzerrte, substituierte  $\text{As}_4$ -Tetraeder angesehen werden, in denen durch zwei fehlende Elektronen (As wird durch Ga oder In substituiert) eine Kante des Tetraeders aufgebrochen wurde.

Die anschließend durchgeführten Gleichgewichtsrechnungen – hierbei wurden die in Tabelle 1 angegebenen thermodynamischen Daten verwendet – weisen auf hohe Stabilität der Moleküle  $\text{GaAs}_5$ ,  $\text{GaAs}_3$ ,  $\text{InAs}_5$  und  $\text{InAs}_3$  selbst bei Temperaturen oberhalb 1300 K hin. Bei diesen Rechnungen wurden die folgenden fünf Reaktionen berücksichtigt [Gl. (3)].



Um mithilfe dieser Gleichgewichtsbetrachtungen [Gl. (3)] die Möglichkeit des Transports von  $\text{GaAs}$  oder  $\text{InAs}$  über die Partialdruckdifferenzen von z. B.  $\text{MAS}_5$  und  $\text{MAS}_3$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ) beurteilen zu können, wurden für den Temperaturbereich zwischen 900 und 2100 K die Partialdrücke der Spezies  $\text{As}_1$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{As}_3$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{MAS}_3$  und  $\text{MAS}_5$  berechnet (Abbildung 2).<sup>[19]</sup>

Aus diesen Partialdruckdifferenzen errechnete sich im Temperaturgefälle von 940 nach 840 °C bei einem Gesamtdruck von 3.45 bar für  $\text{GaAs}$  und  $\text{InAs}$  eine Transportgeschwindigkeit von 7.5 bzw. 7.4 mg/2 d.<sup>[20]</sup> Um diese erwarteten, geringen Transportgeschwindigkeiten im Experiment nachweisen zu können, haben wir  $\text{GaAs}$  und  $\text{InAs}$  jeweils mit einem Überschuss Arsen in Quarzampullen in einem kalibrierten Ofen dem oben genannten Temperaturgefälle ausgesetzt. Nach neun Tagen wurden die Ampullen geöffnet, und die transportierte Stoffmenge wurde gewogen und analysiert. Die ermittelten Transportgeschwindigkeiten von 3.6 mg  $\text{GaAs}/2 \text{ d}$  und 7.8 mg  $\text{InAs}/2 \text{ d}$  entsprachen den Erwartungen. Ein Transport über den Ga- oder In-Dampf<sup>[21]</sup> kann ausgeschlossen werden, da hier die Rechnungen zur Transportgeschwindigkeit<sup>[20]</sup> einen um zwei bzw. eine Größenordnung kleineren Stofftransport erwarten lassen.



**Abbildung 2.** Berechnete Partialdrücke beim chemischen Transport von a)  $\text{GaAs}$  und b)  $\text{InAs}$  mit Arsen.

Um den Transportmechanismus über Reaktion (4) zu untermauern, wurde der Transport von  $\text{InAs}$  zusätzlich bei



unterschiedlichen Arsendrücken (0.88 bis 5.3 bar) durchgeführt. Dass sich die transportierten Stoffmengen an  $\text{InAs}$  bei den genannten Arsendrücken unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen nicht signifikant unterschieden, bestätigt den vorgeschlagenen Mechanismus, denn der Partialdruck von  $\text{InAs}_5$  verläuft einerseits proportional zum Druck von  $\text{As}_4$  (Massenwirkungsgesetz), andererseits ist die Transportgeschwindigkeit proportional zu  $\Delta p(\text{InAs}_5)/p_{\text{ges}}^{[20]}$

Die transportierten Substanzen wurden mit EDX-Messungen analysiert ( $\text{Ga}:\text{As} = 49.6:50.4$ ,  $\text{In}:\text{As} = 50.7:49.3$ ). Außerdem wurden Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie als Analysenmethoden eingesetzt. Raman-spektroskopisch wurden die longitudinaloptischen (LO) und transversaloptischen (TO) Moden ( $\text{GaAs}$ : 289.2 und 267.0  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>[22]</sup>  $\text{InAs}$ : 235.2 und 215.5  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>[23]</sup> Laseranregung 514 nm) gemessen, die auf hohe Reinheit der transportierten Verbindungen schließen lassen.

Die experimentellen Ergebnisse liefern indirekte, aber eindeutige Beweise für die Existenz von  $\text{GaAs}_5$  und  $\text{InAs}_5$  bei Temperaturen um 900 °C. Aufgrund der analogen Bindungsverhältnisse zum  $\text{GaCp}$ , z. B. kann  $\text{GaCp}^*$  ohne Zersetzung auf über 600 °C erwärmt werden,<sup>[24]</sup> erscheint die beobachtete Stabilität von  $\text{GaAs}_5$  und  $\text{InAs}_5$  plausibel. Um die Analogie zwischen  $\text{GaCp}$ ,  $\text{GaP}_5$  und  $\text{GaAs}_5$  zu untermauern, haben wir mit den quantenchemisch ermittelten Frequenzen die Kraftkonstanten für die Schwingungsbewegungen der Metallatome

gegen die jeweilige Fünfringeneinheit (Cp, As<sub>5</sub>, P<sub>5</sub>) berechnet. Die Ergebnisse für GaP<sub>5</sub>, InP<sub>5</sub>, GaAs<sub>5</sub>, InAs<sub>5</sub>, [Ti(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> und GaCp (Tabelle 2) zeigen, dass die Kraftkonstanten der Metall-Ring-Schwingungen mit 0.25 bis 0.47 mdyn Å<sup>-1</sup> für

**Tabelle 2:** Mit quantenchemischen Methoden ermittelte Symmetriekraftkonstanten (in mdyn Å<sup>-1</sup>) von ME<sub>5</sub>- bzw. MCp-Einheiten<sup>[a]</sup> und die Ladung *Q* am Metallatom M.<sup>[b]</sup>

Molekül	<i>F</i> (M-E <sub>5</sub> ) (M = Ga, In, Ti)	<i>F</i> <sub>sym</sub> (E <sub>5</sub> ) (E = P, As, CH)	<i>F</i> (M-E <sub>5</sub> /E <sub>5</sub> )	<i>Q</i> (M)
GaP <sub>5</sub>	0.349	2.987	-0.085	0.10
InP <sub>5</sub>	0.270	2.979	-0.06	0.23
GaAs <sub>5</sub>	0.329	2.374	-0.074	0.32
InAs <sub>5</sub>	0.253	2.361	-0.054	0.27
[Ti(P <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	1.098	2.654	0.4026	
GaCp	0.473	7.850	-0.154	0.22

[a] In der totalsymmetrischen Rasse der ME<sub>5</sub>- und MCp-Einheiten gibt es zwei Gerüstschwingungen: die Bewegung der Metallatome gegen den E<sub>5</sub>-Ring und die Atmungsschwingung des E<sub>5</sub>-Restes. *F*(M-E<sub>5</sub>) und *F*<sub>sym</sub>(E<sub>5</sub>) sind die zu diesen Schwingungen zugehörigen symmetrieadaptierten Kraftkonstanten, *F*(M-Ring/E<sub>5</sub>) ist die entsprechende Wechselwirkungskraftkonstante. [b] Aus den Mulliken-Populationsanalysen.

die Ga- und In-haltigen Spezies mit η<sup>5</sup>-gebundenen P<sub>5</sub><sup>-</sup>, As<sub>5</sub>- und Cp-Einheiten sehr ähnlich sind. Die Kraftkonstante für [Ti(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> ist etwa doppelt so groß (1.10 mdyn Å<sup>-1</sup>), womit die deutlich stärkeren Metall-P<sub>5</sub>-Wechselwirkungen der erwähnten Übergangsmetall-P<sub>5</sub>-Verbindungen bestätigt werden.

Die Ergebnisse erlauben es, die Entstehung nanoskaliger GaAs- und InAs-Spezies<sup>[25]</sup> aufgrund der Bildung von Molekülen wie GaAs<sub>5</sub> und GaAs<sub>3</sub> bzw. InAs<sub>5</sub> und InAs<sub>3</sub> zu verstehen. Dabei ist es nicht verwunderlich, dass die Existenz solcher Moleküle bei hohen Temperaturen bisher nicht in Betracht gezogen wurde. Die Hinweise auf derartige molekulare Spezies lassen sich weniger aus der Festkörperchemie, sondern eher aus der Grundlagenforschung zur modernen metallorganischen Chemie (z. B. GaCp) ableiten. Die quantenchemischen Rechnungen zeigen, wie durch das Zusammenwirken fachfremder Arbeitstechniken aus der Grundlagenforschung einem zentralen Problem der angewandten Chemie neue Impulse gegeben werden.

## Experimentelles

In den Transportversuchen wurden GaAs oder metallisches Indium und Arsen vorgelegt. Um einen hohen As<sub>2</sub>-Druck zu erhalten, wurden die Experimente in kleinen Quarzampullen (12 cm lang, Ø16 mm, Arsendruck etwa 0.9 bis 5.3 bar) durchgeführt,<sup>[26]</sup> die vor und nach dem Befüllen in einer Inertgasbox unter Vakuumbedingungen ausgeheizt wurden. In Kontrollversuchen, die die gleichen Ergebnisse lieferten, wurden die mit GaAs oder Indium gefüllten Ampullen unter Hochvakuumbedingungen mit einem Gebläsebrenner ausgeheizt, und anschließend wurde Arsen einkondensiert. Um die abgeschiedenen MAS-Phasen für die Charakterisierung auf möglichst kleiner Fläche zu sammeln, wurden horizontale Einzonöfen mit kalibrierten Temperaturgradienten verwendet. GaAs und InAs wurde von 940 nach 840 °C transportiert. Die Transportge-

schwindigkeit über MAS<sub>x</sub> (M = Ga, In; x = 3, 5) wurde unter Annahme des Transports durch Diffusion<sup>[20]</sup> zu 7.5 mg GaAs/2 d und 7.4 mg InAs/2 d berechnet. Der Transportmechanismus durch Konvektion kann ausgeschlossen werden, da in einem Kontrollversuch mit geringem Arsendruck und 2 bar Argondruck kein Transport von InAs beobachtet wurde.

Die Rechnung der Elektronenstrukturen zu den Molekülen MAS<sub>3</sub> und MAS<sub>5</sub> (M = Ga, In) wurde mit der RI-MP2-Methode bei Nichtberücksichtigung der Kernorbitale zur Korrelation mit TZVPP-Basisätzen durchgeführt. Die Gesamtenergien der Grundzustände wurden mit der RI-CC2-Methode berechnet, die SCF-Schwingungsfrequenzen mit TZVP-Basisätzen bestimmt.<sup>[27]</sup> Die Partialladungen wurden mit der Methode von Mulliken bestimmt. Die Entropien *S*<sub>298K</sub><sup>o</sup> und die Nullpunktsenergien der Moleküle wurden mit dem Modul FREEH des TURBOMOLE-Programmpakets erhalten. Die Standardbildungsenthalpien Δ<sub>f</sub>*H*<sub>298K</sub><sup>o</sup> von MAS<sub>x</sub> (M = Ga, In; x = 3, 5) wurden durch mit oben genannten quantenchemischen Verfahren berechnete Reaktionsenergien der Gasphasenreaktionen M<sub>(g)</sub> + x/4 As<sub>4(g)</sub> → MAS<sub>x(g)</sub> (x = 3, 5), anschließende Korrekturen der Nullpunktsenergien (ZPE) und Addition der Sublimationsenthalpien<sup>[21]</sup> von M und As<sub>4</sub> erhalten [Gl. (5)].

$$\Delta_f H_{298K}^o(MAS_x) = E_{tot}(MAS_x) - x/4 E_{tot}(As_4) - E_{tot}(M) + \Delta ZPE + \Delta_{subl} H(M) + x/4 \Delta_{subl} H(As_4) \quad (5)$$

Mit Ausnahme der Daten von MAS<sub>x</sub> entstammen alle thermodynamischen Werte experimentellen Untersuchungen.<sup>[21]</sup> Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Daten wurde durch die zweite Ulichische Näherung<sup>[19]</sup> [Gl. (6),(7)] berücksichtigt:

$$\Delta_f H_T^o = \Delta_f H_{298K}^o + c_p^{298K} \ln(T/298 K) \quad (6)$$

$$S_T^o = S_{298K}^o + c_p^{298K} \ln(T/298 K) \quad (7)$$

Die Partialdrücke der Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht wurden nach einem von Binnewies beschriebenen Verfahren iterativ bestimmt.<sup>[19]</sup> Dabei müssen alle denkbaren Reaktionen berücksichtigt werden. Dies sind die Gleichgewichte zwischen As<sub>4</sub>, As<sub>3</sub>, As<sub>2</sub> und As sowie die Bildung von MAS<sub>5</sub> und MAS<sub>3</sub> aus festem MAS und Arsen. Auch ein denkbarer Transportmechanismus über die Gasphasenspezies Ga<sub>2</sub>O oder In<sub>2</sub>O (4 MAS<sub>(f)</sub> + M<sub>2</sub>O<sub>(f)</sub> = 3 M<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> + As<sub>4(g)</sub> oder 2 MAS<sub>(f)</sub> + SiO<sub>2(f)</sub> = SiO<sub>(g)</sub> + M<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> + 0.5 As<sub>4(g)</sub>) konnte aufgrund der um zwei Größenordnungen niedrigeren Partialdrücke der M<sub>2</sub>O-Suboxide ausgeschlossen werden. Eine Beteiligung wasserstoffhaltiger Spezies am Transportmechanismus kann wegen der geringen thermischen Stabilität beispielsweise von GaH<sub>3</sub> ebenfalls ausgeschlossen werden.<sup>[28]</sup> Da sich die Abscheidungs-geschwindigkeit beim hypothetischen Transport über gasförmiges Ga oder In zu 0.08 mg GaAs/2 d bzw. 0.46 mg InAs/2 d abschätzen lässt, scheidet dieser Mechanismus aus. Da die berechneten und die tatsächlichen Transportgeschwindigkeiten sowohl für die 4.5 als auch 9 Tage dauernden Versuche übereinstimmen,<sup>[26]</sup> kann ein Wechsel des Transportmechanismus innerhalb dieses Zeitintervalls ausgeschlossen werden.

Die Raman-Spektren wurden mit einem DILOR-XY800-Dreifachmonochromator mit CCD-Kamera, kombiniert mit einem Argonionenlaser (Coherent Innova 90-5; Auflösung 1 cm<sup>-1</sup>, Anregungswellenlänge 514 nm, Leistung 300 mW) aufgenommen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der polykristallinen Produkte wurden mit einem Stoe-IPDS-Röntgendiffraktometer erhalten. Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden mit einem Elektronenmikroskop LEO Stereoscan 420i (Leica) und einem Analysesystem INCA (Oxford Instruments) durchgeführt.

Eingegangen am 28. Juli 2003,  
veränderte Fassung am 19. November 2003 [Z52499]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Arsen · Gallium · Halbleiter · Indium

- [1] Sonderheft „50 Jahre Metallorganik“: *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 1–875.
- [2] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377.
- [3] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59.
- [4] E. Urnezis, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832.
- [5] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564; C. Dohmeier, Dissertation, Universität München, **1994**.
- [6] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1362; D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 37; A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 172; D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 860.
- [7] R. Köppe, J. Steiner, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2168.
- [8] J. J. Zuckerman, A. D. Norman, *Inorganic Reaction and Methods*, Vol. 8, VCH, Weinheim, **1995**, S. 203–206.
- [9] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5600.
- [10] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 331; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143; C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5254; A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [11] K. Balasubramanian, X. Zhu, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 8858.
- [12] L. Lou, P. Nordlander, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 1858.
- [13] A. Costales, A. K. Kandalam, R. France, R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1940.
- [14] K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1969.
- [15] R. J. Van Zee, S. Li, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4335.
- [16] S. Li, R. J. Van Zee, W. Weltner, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11393.
- [17] In den Matrixexperimenten traten diese Moleküle nicht als Gasphasenspezies auf, die direkt in den festen Edelgasmatrices abgeschieden wurden. Sie entstanden erst aus anderen reaktiven Molekülen oder Molekülen, die sich nach der Laserverdampfung von festem GaAs gebildet hatten und dadurch in der Matrix ausgefroren wurden.
- [18] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **2003**.
- [19] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH, Weinheim, **1996**; R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 692.
- [20] Die Transportgeschwindigkeiten wurde mithilfe vereinfachender Annahmen (Transport durch Diffusion, einheitliche Diffusionskoeffizienten für die transportrelevanten Gasphasenspezies) berechnet: H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, VCH, Weinheim, **1962**.
- [21] M. Binnewies, E. Mielke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [22] P. Puech, G. Landa, R. Carles, C. Fontaine, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 4493.
- [23] F. Frost, G. Lippold, A. Schindler, F. Bigl, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 8378.
- [24] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- [25] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435; X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 298; X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, 409, 66.
- [26] In Transportversuchen (von 940 nach 840 °C in 4.5 d) wurden bei Arsendrücken von 0.88, 2.8 und 5.3 bar Transportgeschwindigkeiten von 19, 17.4 und 21.5 mg InAs beobachtet (berechnet: jeweils 16.7 mg). Bei neuntägiger Versuchsdauer (3.45 bar, 940 nach 840 °C) wurden 35 mg InAs (berechnet: 33.4 mg) transportiert, in 4.5 Tagen bei 2.03 bar im Temperaturintervall von 920 nach 850 °C wurden 9 mg InAs (berechnet: 11.1 mg) transportiert.
- [27] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143; C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5154; C. Hättig, K. Hald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2111; A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571; R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [28] A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie, London, **1993**, S. 118–128.