

# **Heterogene Gleichgewichte und Thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Ga-Li und Ga-Li-Sn**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von

M.Sc. Joel Fels

Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.2025  
Hauptreferent: Prof. Dr. Andreas Leineweber  
Korreferent: Prof. Dr. Hans Flandorfer



# Kurzfassung

Bei der Entwicklung neuartiger Materialien für die Energiespeicherung spielt das Verständnis von Phasendiagrammen und deren thermodynamischen Größen eine wichtige Rolle. Als potenzielle Anodenmaterialien für zukünftige Li-Ionen-Batterien eignen sich Gallium-Legierungen. In dieser Arbeit wurden dazu das binäre Ga-Li- und das ternäre Ga-Li-Sn-System experimentell untersucht.

Für das binäre Ga-Li-System erfolgte eine Weiterentwicklung des thermodynamischen Datensatzes. Dazu fand zunächst eine kritische Evaluierung der Literatur statt, woraus sich zur weiteren experimentellen Untersuchung Schlüsselexperimente ableiten ließen. Zur Aufklärung der Liquidustemperaturen und des Homogenitätsbereiches der  $\beta$ LiGa-Phase wurden die invarianten Reaktionen und Phasenübergangstemperaturen der Legierungen mithilfe der Differenz-Thermoanalyse (DTA) gemessen. Mit einer mehrstufigen Wärmebehandlung konnte die  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase synthetisiert werden. Damit konnte erstmals die Temperatur der invarianten Reaktion der sich peritektoid bildenden Phase  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  durch thermische Analyse bestimmt werden. Neben thermoanalytischen Experimenten wurden die partiellen molaren Mischungsenthalpien der Schmelze durch Einwurf-Kalorimetrie gemessen. Generell war eine hohe Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit denen der Literatur festzustellen. Basierend auf der Literaturevaluierung und den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit ließ sich der bestehende thermodynamische Datensatz des Ga-Li-Systems mithilfe der CALPHAD-Methode verbessern. Das experimentell bestimmte Ga-Li-Phasendiagramm sowie die thermodynamischen Aktivitäten, Mischungs- und Bildungsenthalpien konnten mit dem entwickelten thermodynamischen Modell wiedergegeben werden.

Im Gegensatz zum Ga-Li-System ist das ternäre Ga-Li-Sn-System bisher wenig untersucht worden. DTA- und Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen trugen zur Aufklärung der Phasengleichgewichte zwischen Schmelz- und Festphase bei. Mit thermoanalytisch untersuchten Proben konnten sowohl eine Schmelzflächenprojektion und das Reaktionsschema als auch Temperatur-Konzentrations-Schnitte zum Erhalt von Informationen über die invarianten Reaktionen erlangt werden.

Mithilfe der experimentell bestimmten molaren Mischungsenthalpien der Schmelze

wurden die ternären Wechselwirkungsparameter durch den Vergleich mit dem Redlich-Kister-Muggianu- und dem Toop-Modell abgeschätzt. Die integralen molaren Mischungsenthalpien der Schmelze waren stark exotherm, jedoch mit vernachlässigbaren ternären Wechselwirkungsparametern. In Analogie entsprach das Maximum der Schmelztemperatur dem Minimum der Mischungsenthalpie.

Zur Aufklärung von ternären Phasen im Ga-Li-Sn-System wurden die Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht und mithilfe der Phasenanalyse ausgewertet. Neben der Bestätigung der ternären Phasen  $\text{LiGaSn}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  und  $\beta\text{LiSn}$  konnten Hinweise auf eine weitere ternäre Phase gefunden werden.

# Abstract

Development of novel materials for energy storage requires a definitive understanding of phase diagrams and thermodynamic properties of materials. Gallium alloys have advantageous properties for potentially used anode materials in future Li-ion batteries. The binary Ga-Li and ternary Ga-Li-Sn systems were investigated in this study.

A thermodynamic data set was further developed for the binary Ga-Li system. Therefore, a critical evaluation of relevant literature was carried out, from which key experiments were derived for further experimental investigation. To clarify the melting temperatures and the homogeneity range of the  $\beta$ LiGa phase, invariant reactions and phase transition temperatures of the alloys are measured using differential thermal analysis (DTA). Using a multistage temperature program, the  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  phase can be synthesized. Thus, the reaction temperature of the peritectoid phase  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  could be determined. In addition to the thermoanalytical experiments, partial molar enthalpies of the liquid were measured by drop calorimetry. A good agreement of the experimental results from this work with those of the literature can be observed. Based on the critical evaluation and experimental results of this work, the thermodynamic model of the Ga-Li system could be revised using the CALPHAD method. The Ga-Li phase diagram and the activities, integral enthalpies of mixing, and formation enthalpies can be reproduced with the new thermodynamic model.

In contrast to the Ga-Li system, the ternary Ga-Li-Sn system has not been widely investigated. Samples were measured by DTA to obtain a liquidus surface, reaction scheme as well as isopleth sections. Using the experimentally determined molar enthalpies of mixing of the melt, the ternary interaction parameters are estimated by comparison with the Redlich-Kister-Muggianu and Toop model. The integral molar enthalpies of mixing of the melt is strongly exothermic, but with negligible ternary interaction parameters. Analogous to the melting temperature, the maximum of the melting temperature is the minimum of the enthalpy of mixing. To elucidate ternary phases in the Ga-Li-Sn system, the samples are measured by X-ray diffraction and evaluated by qualitative phase analysis. Besides the confirmation of the ternary phases  $\text{LiGaSn}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  and  $\beta\text{LiSn}$ , indications of another ternary phase could be found.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	i
<b>Abstract</b> . . . . .	iii
<b>1 Einleitung und Motivation</b> . . . . .	1
<b>2 Stand der Forschung und Zielsetzung</b> . . . . .	3
2.1 Das binäre Gallium-Zinn-System . . . . .	3
2.1.1 Thermodynamische Untersuchungen . . . . .	5
2.1.2 Thermodynamische Modellierungen . . . . .	6
2.2 Das binäre Lithium-Zinn-System . . . . .	6
2.2.1 Thermodynamische Untersuchungen . . . . .	8
2.2.2 Thermodynamische Modellierungen . . . . .	9
2.3 Das binäre Gallium-Lithium-System . . . . .	9
2.3.1 Thermodynamische Untersuchungen . . . . .	14
2.3.2 Thermodynamische Modellierungen . . . . .	16
2.4 Das ternäre Gallium-Lithium-Zinn-System . . . . .	17
2.5 Zielsetzung . . . . .	21
<b>3 Experimentelle Methoden</b> . . . . .	23
3.1 Probenherstellung . . . . .	23
3.1.1 Die Tiegelauswahl . . . . .	23
3.1.2 Herstellung der Legierungen . . . . .	27
3.2 Kalorimetrische und thermische Analyse . . . . .	30
3.2.1 Thermische Analyse . . . . .	30
3.2.2 Einwurf-Kalorimetrie . . . . .	35
3.3 Röntgendiffraktometrie . . . . .	43
3.3.1 Pulverdiffraktometrie . . . . .	44
3.3.2 Phasenanalyse . . . . .	44
3.4 Messunsicherheiten . . . . .	46

3.4.1	Messunsicherheit der thermischen Analyse . . . . .	47
3.4.2	Messunsicherheit der Einwurf-Kalorimetrie . . . . .	48
3.5	Computergestützte Thermodynamik . . . . .	49
3.5.1	Die CALPHAD-Methode . . . . .	49
3.5.2	Modelle für die freie-Enthalpie-Beschreibung . . . . .	50
3.5.3	Thermodynamische Optimierung . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion . . . . .</b>	<b>55</b>
4.1	Das binäre Gallium-Zinn-System . . . . .	55
4.2	Das binäre Gallium-Lithium-System . . . . .	58
4.2.1	Thermische Analysen . . . . .	58
4.2.2	Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen . . . . .	64
4.2.3	Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen . . . . .	67
4.2.4	Thermodynamische Modellierung . . . . .	69
4.3	Das ternäre Gallium-Lithium-Zinn-System . . . . .	79
4.3.1	Thermische Analysen . . . . .	79
4.3.2	Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen . . . . .	96
4.3.3	Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>	<b>111</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	111
5.2	Ausblick . . . . .	114
<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>117</b>	
<b>Eigene Veröffentlichungen . . . . .</b>	<b>133</b>	
<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>135</b>	
<b>Tabellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>139</b>	
<b>Abkürzungen und Symbole . . . . .</b>	<b>141</b>	
<b>A Tabellen . . . . .</b>	<b>143</b>	

# 1 Einleitung und Motivation

Aktuelle gesellschaftspolitische Ziele, wie die Umsetzung des Pariser Klimaschutzabkommens [1] oder des European Green Deals [2], unterstreichen die Bedeutung, neue Lösungsstrategien zur Speicherung erneuerbarer Energien zu erarbeiten. Gegenstand der aktuellen Forschung und Entwicklung ist es daher, neuartige Batteriematerialien zu entwickeln, um eine Erhöhung elektrischer Speicherkapazitäten zu erlangen [3, 4, 5]. Einen großen Einfluss auf die Speicherkapazitäten von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) hat die Auswahl des Anodenmaterials. Eine wesentliche Herausforderung dabei stellt die Erhöhung der Lebensdauer, insbesondere der Zyklusfestigkeit dar [6].

Als potenzielle Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien gelten Gallium, Zinn und deren Legierungen. Gallium [7, 8], Gallium-Legierungen [9, 10], -oxide [11, 12], -sulfide [13, 14], -selenide [14, 15], -nitride [16, 17] und Zinn [18, 19] sind als Anodenmaterialien für LIB bereits untersucht worden. Ein Ansatz, um die theoretische Kapazität von LIB zu erhöhen, liegt in der Substitution von Graphit durch Zinn. Durch die Verwendung von Zinn kann die theoretische spezifische Kapazität von 372 mA h/g ( $\text{LiC}_6$ ) mit Graphit auf 993 mA h/g ( $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ) mit Zinn als Anodenmaterial erhöht werden [18]. Der Gebrauch von metallischen Anodenmaterialien geht, basierend auf den in der Literatur beschriebenen Volumenänderungen, mit einer verringerten Zyklusfestigkeit einher. Bei der Verwendung von Gallium beträgt die Volumenänderung beispielsweise etwa 160 % [20], während für Zinn sogar Volumenänderungen von 260–300 % für die  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ -Phase auftreten können [18, 21]. Dabei können Gallium-Legierungen mit ihrer „Selbstheilungsfähigkeit“ die Degradation von Anodenmaterialien hemmen. Der Mechanismus der Selbstheilung basiert auf dem niedrigen Schmelzpunkt von Gallium (302,9 K). Reines Gallium oder niedrig schmelzende Gallium-Legierungen können als Matrix verwendet werden, um Volumenschwankungen des Aktivmaterials in LIB auszugleichen und gleichzeitig die Ionendiffusion verbessern [9]. Allerdings ist Gallium auf der Liste der kritischen Rohstoffe der Europäischen Union [22], wodurch ein wirtschaftlicher Einsatz in der breiten Anwendung nicht infrage kommt.

Die Idee, die Selbstheilungseigenschaften des Galliums und die hohe theoretische spezifische Kapazität des Zinns zu kombinieren, führte zu dieser vorliegenden Arbeit. Dabei sollte die niedrige eutektische Temperatur im binären Ga-Sn-System (294 K)

genutzt werden, um eine bei Raumtemperatur vollständig flüssige Elektrode zu erhalten, die die Selbstheilungsfähigkeit ermöglicht. Als Batterie mit Lithium als Kathode ergibt sich als Resultat der Lithiierung eine Ga-Li-Sn-Legierung. Blase et al. [23] zeigten in konstitutionellen Untersuchungen einen quasibinären Schnitt im ternären Ga-Li-Sn-System. Die Bildung der Phase  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  mit der maximalen theoretischen Kapazität ist daher thermodynamisch nicht möglich. Damit geht eine verringerte theoretische Kapazität von 795 mA h/g für die eutektische Ga-Sn-Legierung einher [10]. Unabhängig davon zeigten Wu et al. [10] und Wang et al. [24] mit einer eutektischen Legierung die Selbstheilungsfähigkeit einer Ga-Sn-Legierung mit Lithium als Kathode. Dadurch waren Zyklusfestigkeiten von 4000 Zyklen realisierbar.

In der aktuellen Literatur fehlen zusätzliche grundlegende Experimente zum Verständnis der Reaktionsmechanismen von Ga-Sn als Anodenmaterial in LIB. Für das ternäre Ga-Li-Sn-System bilden die binären Phasendiagramme Gallium-Zinn (Ga-Sn), Lithium-Zinn (Li-Sn) und Gallium-Lithium (Ga-Li) eine wesentliche Grundlage. Die binären Systeme Ga-Sn und Li-Sn sind inzwischen umfangreich untersucht worden [25, 26]. Daher werden in der vorliegenden Arbeit grundlegende experimentelle Untersuchungen zu den Gallium-Lithium (Ga-Li)- und Gallium-Lithium-Zinn (Ga-Li-Sn)-Systemen zum Verständnis der jeweiligen Phasenbeziehungen durchgeführt. Dafür werden binäre und ternäre Legierungen synthetisiert und thermoanalytisch sowie röntgenographisch untersucht. Ergänzend werden mithilfe von Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen die molaren Mischungsenthalpien der Schmelzphase bestimmt. Darauf aufbauend wird für das Ga-Li-System ein verbesserter thermodynamischer Datensatz entwickelt. Die erlangten thermodynamischen und konstitutionellen Eigenschaften der Systeme können zum erweiterten Wissen wichtiger Batterieeigenschaften, wie der Leerlaufspannung, beitragen [27, 28].

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 wird der Stand der Forschung zu den binären und ternären Systemen dargestellt. Abweichende Untersuchungen, die sich beim Vergleich der Literatur zeigen, werden in die Zielsetzung dieser Arbeit aufgenommen. Kapitel 3 umfasst die verwendeten Methoden zur Untersuchung der Phasendiagramme des Ga-Li- und Ga-Li-Sn-Systems. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Probenherstellung sowie der kalorimetrischen und thermoanalytischen Untersuchung der Legierungen. Die Ergebnisse und zugehörigen Diskussionen sind in Kapitel 4 dargestellt; unterteilt in das binäre Ga-Li- und das ternäre Ga-Li-Sn-System. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse sowie einem kurzen Ausblick.

## 2 Stand der Forschung und Zielsetzung

Im vorliegenden Kapitel wird anhand einer Literaturoauswertung der aktuelle Stand der Forschung zum ternären System Gallium-Lithium-Zinn (Ga-Li-Sn) und den dazugehörigen binären Subsystemen dargestellt. Zunächst werden die binären Systeme Gallium-Zinn (Ga-Sn) (Abschn. 2.1) und Lithium-Zinn (Li-Sn) (Abschn. 2.2) kurz erläutert. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der detaillierten Betrachtung des binären Systems Gallium-Lithium (Ga-Li) (Abschn. 2.3) und des ternären Systems Ga-Li-Sn (Abschn. 2.4). Nach kritischer Auswertung der Literatur werden offene Fragestellungen analysiert und daraus die Zielsetzung und die Forschungsschwerpunkte abgeleitet (Abschn. 2.5). Die Abschnitte 2.1 und 2.3 sind hierbei in überarbeiteter Form aus den Veröffentlichungen [29] bzw. [30] des Autors entnommen, publiziert in *Materials Science International*.

### 2.1 Das binäre Gallium-Zinn-System

Das binäre Gallium-Zinn-System stellt ein Subsystem des Ga-Li-Sn-Systems dar und enthält ein Eutektikum. Es umfasst die vier Phasen: Schmelze (L), ( $\beta$ Sn), ( $\alpha$ Sn) Mischkristalle und ( $\alpha$ Ga). Im Rahmen dieser Arbeit wird die Notation der Mischkristalle mit Klammern verwendet. Zinn zeigt eine allotrope Umwandlung von tetragonalem  $\beta$ Sn in kubisches  $\alpha$ Sn bei 286,4 K. Gallium besitzt sieben Modifikationen (z. B.  $\alpha$ Ga,  $\beta$ Ga,  $\gamma$ Ga), wobei  $\alpha$ Ga die stabile Modifikation im betrachteten Temperatur- und Druckbereich darstellt. In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind die kristallographischen Eigenschaften und das invariante Gleichgewicht ( $e_i$  eutektisch/ eutektoid,  $p_i$  peritektisch/ peritektoid, Index  $i$ , mit aufsteigender Temperatur im System Ga-Li-Sn) aufgeführt. Erste experimentelle Untersuchungen des binären Systems wurden von W. Kroll [32] mit drei Ga-reichen Proben durchgeführt. Arbeiten, die mittels thermischer Analysen

**Tabelle 2.1:** Kristallographische Eigenschaften der Phasen im Ga-Sn-System nach J.Fels [29].

Phase	Strukturtyp	Pearson-Symbol	Raumgruppe	Nr.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Quelle
( $\alpha$ Ga)	$\alpha$ Ga	oC8	<i>Cmce</i>	64	4,5186	7,6570	4,5258	[31]
( $\beta$ Sn)	$\beta$ Sn	tI4	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	141	5,8318		3,1818	[31]
( $\alpha$ Sn)	C (Diamant)	cF8	<i>Fd\bar{3}m</i>	227	6,4892			[31]

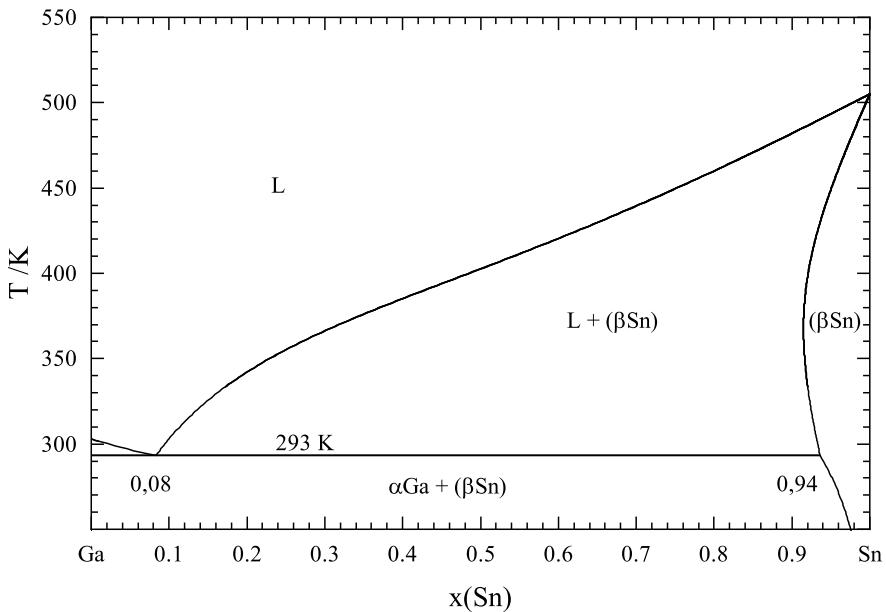
das Abkühlverhalten der Legierungen bestimmt haben, führten aufgrund der Unterkühlung übereinstimmend zu niedrigeren Umwandlungstemperaturen gegenüber Ergebnissen aus dem Aufheizverhalten [32, 33]. Ga-reiche Legierungen zeigen analog zu reinem Gallium die Tendenz zur Unterkühlung. Für die eutektische Zusammensetzung ermittelten Aleksandrov et al. [34] eine maximale Unterkühlung von bis zu 26 K, welche mit zunehmendem Sn-Gehalt abnimmt und eine Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte der Probe aufweist [33].

**Tabelle 2.2:** Invariantes Gleichgewicht im Ga-Sn-System nach J.Fels [29].

Reaktionsgleichung	$T/\text{K}$	Reaktionstyp	Phasen	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Sn})$
$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ga}) + (\beta\text{Sn})$	294	e <sub>7</sub> , eutektisch	L ( $\alpha$ Ga) ( $\beta$ Sn)	0,925 1,000 0,071	0,085 0,000 0,929

Die Liquidus- und die eutektische Reaktionstemperatur im Ga-Sn-System, bestimmt mittels thermischer Analysen, publiziert von Puschin et al. [35], B. Predel [36], Shuari et al. [37] und Trebukov et al. [38] stimmen über den gesamten Konzentrationsbereich überein. Aufgrund der konsistenten Ergebnisse und der sorgfältigen experimentellen Arbeit gelten ihre Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit als akzeptiert. Davon abweichend zeigen die Untersuchungsresultate von Delcroix et al. [39], Danilin und Yatsenko [40], Koshitov et al. [41], Živković et al. [42] sowie Aleksandrov et al. [33] niedrigere Liquidustemperaturen.

Die maximale Löslichkeit von  $\beta$ Sn in ( $\alpha$ Ga) wurde anhand von elektrischen Widerstandsmessungen von Bosio et al. [43] und Audit et al. [44] mit  $x(\text{Sn}) = 0,000\,016$  bzw.  $x(\text{Sn}) = 0,000\,027$  bestimmt und ist damit vernachlässigbar. B. Predel [36] kombinierte die thermischen Analysen mit Röntgenbeugungsmessungen und ermittelte eine maximale Löslichkeit von  $\alpha$ Ga in ( $\beta$ Sn) mit  $x(\text{Ga}) = 0,071$  bei 294 K. Danilin und Yatsenko [40] wiesen mit Elektromotorische-Kraft (EMK)-Messungen eine maximale Löslichkeit von  $x(\text{Ga}) = 0,09$  nach. Im Vergleich zur Methode der Röntgenbeugungsmessungen weisen



**Abbildung 2.1:** Binäres Ga-Sn-Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Kulawik et al. [25].

EMK-Messungen aufgrund der indirekten Methode höhere Messunsicherheiten in Bezug auf die Bestimmung der Löslichkeiten auf.

Die eutektische Reaktion ( $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ga}) + (\beta\text{Sn})$ ) wurde von vielen Forschungsgruppen experimentell untersucht [35, 36, 37, 38, 39, 40, 44]. Aufgrund übereinstimmender Ergebnisse von B. Predel [36] und Shuari et al. [37], wird im Rahmen dieser Arbeit die eutektische Reaktion bei  $x(\text{Sn}) = 0,085$  und  $T = 293,75\text{ K}$  verwendet. Das Ga-Sn-Phasendiagramm, berechnet mit dem thermodynamischen Datensatz von Kulawik et al. [25] (Tab. A.5), ist in Abbildung 2.1 dargestellt und in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

### 2.1.1 Thermodynamische Untersuchungen

Die Mischungsenthalpien der Schmelze im Ga-Sn-System wurden unter anderem mittels Einwurf-Kalorimetrie bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Bros et al. [45, 46], Laffitte et al. [47] und Li et al. [48] zeigen im Temperaturintervall von 513–803 K eine hohe Übereinstimmung. Skoropanov et al. [49] und Živković et al. [42] bestimmten Mischungsenthalpien mittels DSC-Messungen. Dabei wurde die Messzelle so aufgebaut, dass das höher schmelzende Zinn erst bei Erreichen der Schmelztemperatur

in die Gallium-Schmelze fällt, analog zu einem Einwurf-Kalorimeter. Die Ergebnisse decken sich mit den Daten aus den Untersuchungen mittels Einwurf-Kalorimetrie. Predel et al. [50] bestimmten durch Hochtemperatur-Kalorimetrie Messungen die Mischungsenthalpien bei 623 K, die im Betrag höher sind als die von Danilin und Yatsenko [40] sowie Živković et al. [51] publizierten Werte. Die molaren Mischungsenthalpien in der Schmelze zeigen ein endothermes, nahezu ideales Verhalten mit einer vernachlässigbaren Temperaturabhängigkeit.

Die partiellen Lösungsenthalpien bei unendlicher Verdünnung wurden in einem Temperaturintervall von 513–923 K gemessen [46, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Dabei zeigt die partielle Lösungsenthalpie von Ga in Sn eine lineare Temperaturabhängigkeit [58]. Die Aktivitäten der Elemente Gallium und Zinn in der Schmelze wurden bereits mehrfach bestimmt [40, 59, 60]. Danilin und Yatsenko [40] und Katayama et al. [60] nutzten EMK-Messungen, während C. Bergmann-Desnuelle [59] die Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie (KEMS) verwendete. Die Aktivitäten der Elemente in der Schmelze weichen jeweils leicht vom Raoult'schen Gesetz ab.

### 2.1.2 Thermodynamische Modellierungen

Ansara et al. [61] veröffentlichten die erste thermodynamische Modellierung des Ga-Sn-Phasendiagramms. Später wurde diese von Anderson und Ansara [62] und kürzlich von Kulawik et al. [25] aktualisiert. Die berechneten Werte aus der thermodynamischen Modellierung sind übereinstimmend mit dem experimentell ermittelten Phasendiagramm und den thermodynamischen Eigenschaften wie der Mischungsenthalpie und den Aktivitäten der Elemente Gallium und Zinn in der Schmelze.

Somit ist das binäre Ga-Sn-System zusammen mit einer thermodynamischen Beschreibung umfangreich experimentell untersucht worden.

## 2.2 Das binäre Lithium-Zinn-System

Das binäre Lithium-Zinn-System stellt ein weiteres Subsystem des Ga-Li-Sn-Systems dar und enthält sieben intermetallische Verbindungen. Lithium zeigt eine allotrope Umwandlung vom kubisch-raumzentrierten  $\beta$ Li in hexagonales  $\alpha$ Li bei 74 K. In den Tabellen 2.3 und 2.4 werden die invarianten Gleichgewichte und die kristallographischen Eigenschaften im binären Li-Sn-System aufgelistet.

Erste thermische Analysen und metallographische Untersuchungen im binären Li-Sn-System wurden bereits im Jahr 1910 von Masing und Tammann [71] und später von

**Tabelle 2.3:** Invariante Gleichgewichte im Li-Sn-System nach Lippmann et al. [63].

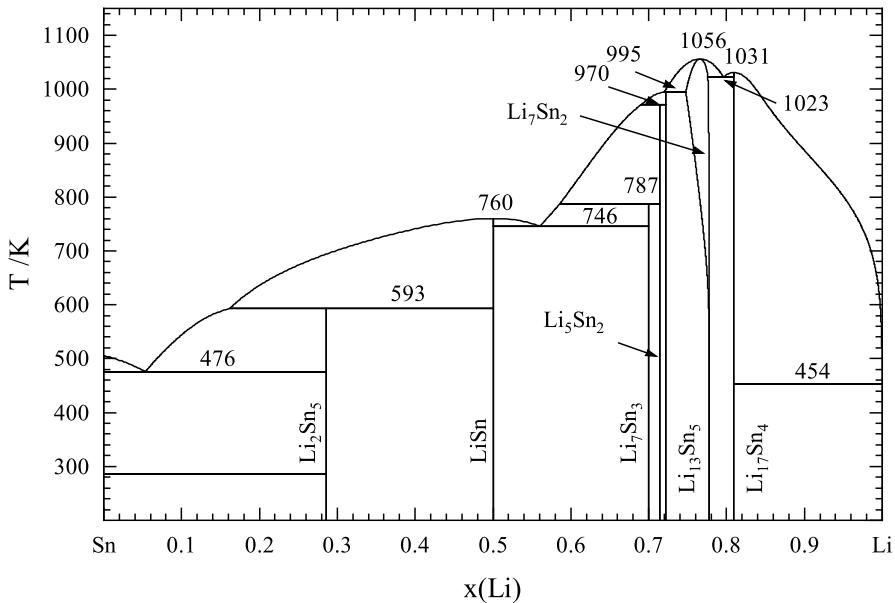
Reaktionsgleichung	$T/K$	Reaktionstyp	Phasen	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_7\text{Sn}_2$	1056	kongruent	$\text{L}, \text{Li}_7\text{Sn}_2$	0,778	0,222
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	1031	kongruent	$\text{L}, \text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	0,810	0,190
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_{17}\text{Sn}_4 + \text{Li}_7\text{Sn}_2$	1025	$e_1$ , eutektisch	$\text{L}$ $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ $\text{Li}_7\text{Sn}_2$	0,796 0,810 0,776	0,204 0,190 0,224
$\text{L} + \text{Li}_7\text{Sn}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	997	$p_1$ , peritektisch	$\text{L}$ $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	0,705 0,760 0,722	0,295 0,240 0,278
$\text{L} + \text{Li}_{13}\text{Sn}_5 \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Sn}_2$	971	$p_2$ , peritektisch	$\text{L}$ $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ $\text{Li}_5\text{Sn}_2$	0,689 0,722 0,714	0,311 0,278 0,286
$\text{L} + \text{Li}_5\text{Sn}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_7\text{Sn}_3$	782	$p_4$ , peritektisch	$\text{L}$ $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ $\text{Li}_7\text{Sn}_3$	0,586 0,714 0,700	0,414 0,286 0,300
$\text{L} \rightleftharpoons \text{LiSn}$	759	kongruent	$\text{L}, \text{LiSn}$	0,500	0,500
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_7\text{Sn}_3 + \text{LiSn}$	746	$e_2$ , eutektisch	$\text{L}$ $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ $\text{LiSn}$	0,570 0,700 0,500	0,430 0,300 0,500
$\text{L} + \text{LiSn} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Sn}_5$	600	$p_{13}$ , peritektisch	$\text{L}$ $\text{LiSn}$ $\text{Li}_2\text{Sn}_5$	0,197 0,500 0,286	0,803 0,500 0,714
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Sn}_5 + (\beta\text{Sn})$	487	$e_3$ , eutektisch	$\text{L}$ $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ $(\beta\text{Sn})$	0,050 0,286 ~0	0,950 0,714 ~1
$\text{L} \rightleftharpoons (\beta\text{Li}) + \text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	454	d, degeneriert	$\text{L}$ $(\beta\text{Li})$ $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	~1 ~1 0,810	~0 ~0 0,190

A. Baroni [72] durchgeführt. Nachfolgend wurden Phasendiagramm-Untersuchungen mithilfe von Leitfähigkeitsmessungen [73], thermischen Analysen [73, 74, 75] sowie thermochemischen und thermophysikalischen Experimenten [76, 77, 78, 79] durchgeführt. Thermochemische und elektrochemische Untersuchungen zur Messung des Homogenitätsbereiches der  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ -Phase wurden kürzlich von Reichmann et al. [80] publiziert. Die Löslichkeit von  $\beta\text{Li}$  in  $(\beta\text{Sn})$  wurde von Jenckel und Roth [81] sowie Dadd et al. [82] auf etwa  $x(\text{Li}) = 0,000\,04$  ermittelt.

Das binäre Li-Sn-Phasendiagramm, berechnet mithilfe des thermodynamischen Datensatzes von Li et al. [75] (Tab. A.6), ist in Abbildung 2.2 dargestellt, zeigt jedoch Abweichungen im Vergleich zu den in Tabelle 2.3 angegebenen Umwandlungstemperaturen.

**Tabelle 2.4:** Kristallographische Eigenschaften der Phasen im Li-Sn-System nach Lippmann et al. [63].

Phase	Strukturtyp	Pearson-Symbol	Raumgruppe	Nr.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Winkel/ $^\circ$	Quelle
( $\beta$ Li)	W	cI2	$Im\bar{3}m$	229	3,5093				[31]
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$		cF420	$F\bar{4}3m$	216	19,6907				[64]
$\text{Li}_7\text{Sn}_2$	$\text{Li}_7\text{Ge}_2$	oC36	$Cmmm$	65	9,80	13,80	4,75	$\beta = 90$	[65]
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	hP18	$P\bar{3}m1$	164	4,70		17,12	$\beta = 90$	[66]
$\text{Li}_5\text{Sn}_2$	$\text{B}_5\text{Mo}_2$	hR7	$R\bar{3}m$	166	4,74		19,83	$\beta = 90$	[67]
$\text{Li}_7\text{Sn}_3$	$\text{Li}_7\text{Sn}_3$	mP20	$P\bar{2}_1/m$	11	9,45	8,56	4,72	$\gamma = 105,95$	[68]
LiSn	LiSn	mP6	$P\bar{2}/m$	10	5,17	7,74	3,18	$\gamma = 104,5$	[69]
$\text{Li}_2\text{Sn}_5$	$\text{Mn}_2\text{Hg}_5$	tP14	$P\bar{4}/mbm$	127	10,274		3,125	$\beta = 90$	[70]
( $\beta$ Sn)	$\beta$ Sn	tI4	$I\bar{4}_1/amd$	141	5,8318		3,1818		[31]

**Abbildung 2.2:** Binäres Li-Sn-Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Li et al. [75].

## 2.2.1 Thermodynamische Untersuchungen

Die Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften der Schmelzphase ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Der Dampfdruck der Schmelze wurde mehrfach experimentell bestimmt [83, 84, 85, 86]. Die Aktivitäten von Li und Sn in der Schmelze zeigen eine negative Abweichung zur Raoult'schen Geraden [76, 77, 79, 84, 85, 87, 88, 89, 90].

Mittels Neutronenbeugung konnte das  $\text{Li}_4\text{Sn}$ -Assoziat bestätigt werden [91]. Dies spiegelt sich in der asymmetrischen Form der exothermen Mischungsenthalpiekurve der Schmelze ( $\Delta_{\text{mix}}H = -36,82 \text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Li}) = 0,7$ ) wider, die von Moser et al. [90] und Fürtauer et al. [92] ermittelt wurde.

Die Bildungsenthalpien der intermetallischen Verbindungen konnten mittels Reaktionskalorimetrie von Kubaschewski und Seith [93, 94] und Lösungs-Kalorimetrie von Sommer et al. [95] sowie Li et al. [75] bestimmt werden. Singh und Sommer [96] bestimmten die Wärmekapazität der  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ -Schmelze mit der Methode der Einwurf-Kalorimetrie. Die Wärmekapazitäten der Phasen  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  und  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$  wurden mittels DSC von Reichmann et al. [26] und Taubert et al. [97] gemessen.

## 2.2.2 Thermodynamische Modellierungen

Die erste thermodynamische Modellierung des Li-Sn-Systems von Gąsior et al. [78] wurde häufig überarbeitet und aktualisiert [75, 98, 99, 100]. Reichmann et al. [26] publizierten kürzlich eine verbesserte thermodynamische Modellierung. Basierend auf dem thermodynamischen Modell von Li et al. [75] wurden neue Beschreibungen der festen Phasen  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  und  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$  entwickelt. Die berechneten Werte stimmen gemäß der Publikation von Reichmann et al. [26] gut mit dem experimentellen Phasendiagramm und den thermodynamischen Eigenschaften überein.

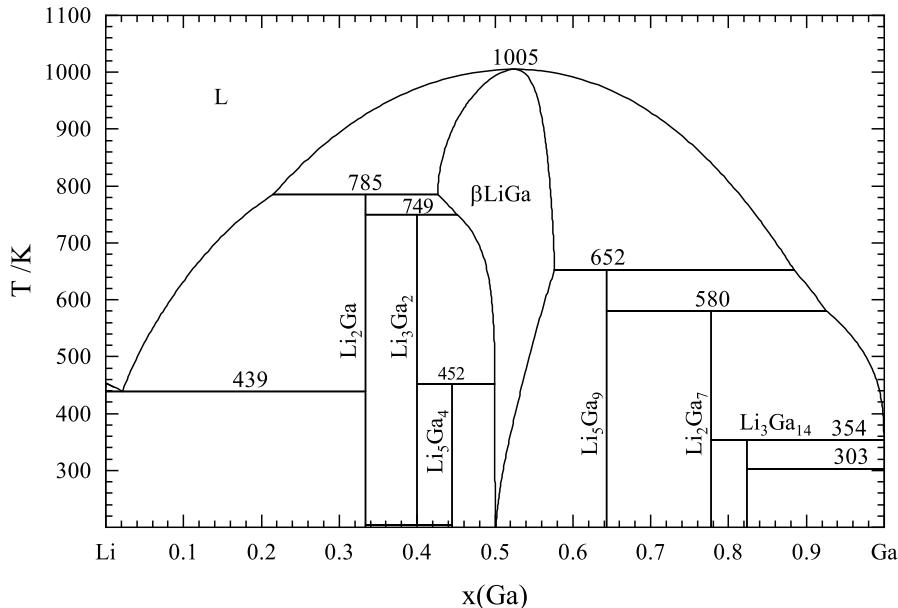
Damit ist neben dem binären Ga-Sn- auch das Li-Sn-System umfangreich experimentell untersucht und thermochemisch ausgewertet worden.

## 2.3 Das binäre Gallium-Lithium-System

Das binäre Ga-Li-System enthält acht intermediäre Verbindungen, die in der Literatur beschrieben wurden. Sappl und Hoch [101] klärten mit neuen röntgenographischen Untersuchungen die Kristallstrukturen der Ga-reichen Phasen auf und benannten die Phasen  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  zu  $\text{LiGa}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$  zu  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$  und  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  zu  $\text{LiGa}_2$  um. In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind die kristallographischen Eigenschaften und die invarianten Gleichgewichte aufgelistet. In Abbildung 2.3 ist das binäre Ga-Li-Phasendiagramm, das mit dem thermodynamischen Datensatz von Yuan et al. [102] berechnet wurde, dargestellt. Dieser Datensatz entspricht nicht dem aktuellen Stand der Forschung. In Abschnitt 2.3.1 wird eine umfassendere Betrachtung des thermodynamischen Datensatzes durchgeführt.

**Tabelle 2.5:** Kristallographische Eigenschaften der Verbindungen im Ga-Li-System.

Phase	Strukturtyp	Pearson-Symbol	Raumgruppe	Nr.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Quelle
( $\alpha$ Ga)	$\alpha$ Ga	oC8	$Cmce$	64	4,5186	7,6570	4,5258	[31]
$\text{Li}_6\text{Ga}_6^a$			$R\bar{3}c$	167	6,1874		23,4704	[101]
$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	hR60	$R\bar{3}m$	160	8,4626	16,8470		[103]
$\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}^b$			$P6_3mc$	186	13,770		23,250	[101]
$\text{Li}_2\text{Ga}_2^c$			$Cmce$	64	8,5167	14,4826	15,2959	[101]
$\beta\text{LiGa}$	NaTl	cF16	$Fd\bar{3}m$	227	6,195			[104]
$\text{Li}_5\text{Ga}_4$	$\text{Li}_5\text{Ga}_4$	hP9	$P\bar{3}m1$	156	4,375		8,257	[105]
$\text{Li}_3\text{Ga}_2$	$\text{Li}_3\text{Ga}_2$	hR15	$R\bar{3}m$	160	4,367		13,896	[106]
$\text{Li}_2\text{Ga}$	ZrSi <sub>2</sub>	oS12	$Cmcm$	63	4,562	9,542	4,364	[106]
( $\beta$ Li)	W	ci2	$I\bar{m}\bar{3}m$	229	3,5093			[31]

a - ehemals  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ , b - ehemals  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ , c - ehemals  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ **Abbildung 2.3:** Binäres Ga-Li-Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Yuan et al. [102].

Erste röntgenographische Untersuchungen von Proben des Ga-Li-Systems wurden mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens bereits im Jahr 1933 von Zintl und Brauer [104] durchgeführt. Das erste vollständige Phasendiagramm wurde von Thümmel und Klemm [109] erarbeitet.

Die Liquidustemperatur im Ga-Li-System wurde von verschiedenen Forschungsgruppen experimentell bestimmt [107, 108, 109, 110]. Thümmel und Klemm [109] stellten circa

**Tabelle 2.6:** Invariante Gleichgewichte im Ga-Li-System.

Reaktionsgleichung	<i>T</i> /K	Reaktionstyp	Phasen	<i>x</i> (Ga)	<i>x</i> (Li)
$L \rightleftharpoons \beta\text{LiGa}$	1012 [107]	kongruent	$L, \beta\text{LiGa}$	0,529	0,471
$L + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}$	796 [107]	$p_3$ , peritektisch	$L$	0,298	0,702
			$\beta\text{LiGa}$	0,417	0,583
			$\text{Li}_2\text{Ga}$	0,333	0,667
$\text{Li}_2\text{Ga} + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Ga}_2$	765 [107]	$p_6$ , peritektoid	$\beta\text{LiGa}$	0,430	0,570
			$\text{Li}_2\text{Ga}$	0,333	0,667
			$\text{Li}_3\text{Ga}_2$	0,400	0,600
$L + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{LiGa}_2^a$	654 [108]	$p_{11}$ , peritektisch	$L$	0,889	0,111
			$\beta\text{LiGa}$	0,570	0,430
			$\text{LiGa}_2$	0,667	0,333
$L + \text{LiGa}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}^b$	614 [108]	$p_{12}$ , peritektisch	$L$	0,919	0,081
			$\text{LiGa}_2$	0,667	0,333
			$\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$	0,686	0,314
$L + \text{Li}_{11}\text{Ga}_{24} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}_7^c$	575 [108]	$p_{15}$ , peritektisch	$L$	0,940	0,060
			$\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$	0,686	0,314
			$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	0,778	0,222
$\beta\text{LiGa} + \text{Li}_3\text{Ga}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_4$	475 [102]	$p_9$ , peritektoid	$\beta\text{LiGa}$	0,472	0,528
			$\text{Li}_3\text{Ga}_2$	0,400	0,600
			$\text{Li}_5\text{Ga}_4$	0,444	0,556
$L \rightleftharpoons (\beta\text{Li}) + \text{Li}_2\text{Ga}$	444 [107]	$e_5$ , eutektisch	$L$	0,030	0,970
			$(\beta\text{Li})$	1	0
			$\text{Li}_2\text{Ga}$	0,333	0,667
$L + \text{Li}_2\text{Ga}_7 \rightleftharpoons \text{LiGa}_6$	347 [108]	$p_{16}$ , peritektisch	$L$	1	0
			$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	0,778	0,222
			$\text{LiGa}_6$	0,857	0,143
$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ga}) + \text{LiGa}_6$	302 [108]	$e_6$ , eutektisch	$L$	1	0
			$(\alpha\text{Ga})$	1	0
			$\text{LiGa}_6$	0,857	0,143

a - ehemals  $L + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_9$ , b - ehemals  $L + \text{Li}_5\text{Ga}_9 \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Ga}_8$ ,c - ehemals  $L + \text{Li}_3\text{Ga}_8 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}_7$ 

80 Proben in Tantal-Tiegeln im gesamten Konzentrationsbereich her und untersuchten diese thermoanalytisch. Eine Darstellung der Temperbedingungen und der Kalibrierung fehlen. Zusätzlich wurde die Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Li-Konzentration in der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase röntgenographisch ermittelt, nachdem die Proben bei 673 K getempert und anschließend abgeschreckt wurden. Im Jahr 1973 veröffentlichten Yatsenko et al. [110] die DTA Ergebnisse für 40 Legierungen im gesamten Konzentrationsbereich. Die Proben wurden dazu in verschlossenen Tantal- und Niob-Tiegeln unter Inertgas hergestellt und anschließend auf ihre chemische Zusammensetzung hin überprüft. Auch hier fehlen Informationen zur Herstellung der Proben und der Kalibrierung. Tillard-Charbonnel und Belin [108] untersuchten 35 Legierungen thermoanalytisch im Konzentrationsbereich  $x(\text{Ga}) < 0,5$  in Molybdän-Tiegeln.

Für die verwendete DSC wurde eine sorgfältige Temperaturkalibrierung durchgeführt. Itami et al. [107] untersuchten an 54 Legierungen über den gesamten Konzentrationsbereich des binären Ga-Li-Systems die Liquidustemperatur mittels DTA. Dazu wurden die Proben in Wolfram-Tiegeln auf eine Temperatur von etwa 100 K oberhalb der erwarteten Liquidustemperatur aufgeschmolzen und anschließend auf einer Kupferplatte abgeschreckt. Für die thermische Analyse in der DSC 111 (SETARAM, Frankreich) wurden Wolfram-Tiegel in Standard Eisen-Tiegel gestellt. Eine sorgfältige Temperaturkalibrierung wurde für das Messgerät durchgeführt. Sappl und Hoch [101] führten zusätzlich zu röntgenographischen Untersuchungen noch thermische Analysen an fünf Proben im Konzentrationsbereich  $x(\text{Ga}) < 0,5$  durch. Messbedingungen und Kalibrierung der DSC sind nicht angegeben. Die Autoren verwendeten für die Probenherstellung Tantal-Tiegel, beschreiben allerdings nicht die Herstellung der Legierungen für die thermische Analyse und deren Temperbedingungen. Die Ergebnisse dieser thermischen Analysen lassen sich nicht mit den bestehenden Literaturdaten über das Phasendiagramm erklären und weichen erheblich von diesen ab. Aufgrund der fehlenden Informationen und den erheblichen Abweichungen können metastabile Phasen nicht ausgeschlossen werden. Daher werden diese in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

Es zeigt sich auf der Li-armen Seite des Ga-Li-Systems, dass die Liquidustemperaturen um bis zu 40 K voneinander abweichen. Die von Thümmel und Klemm [109] sowie von Tillard-Charbonnel und Belin [108] ermittelten Liquidustemperaturen sind niedriger als die von Itami et al. [107] sowie Yatsenko et al. [110]. Ein möglicher Erklärungsansatz für niedrigere Liquidustemperaturen könnten Verunreinigungen mit Tantal oder Molybdän sein, die zu einem Absinken der Liquidustemperatur führen. Die gemessenen Liquidustemperaturen der Li-reichen Legierungen sind dahingegen übereinstimmend. Die genauen experimentellen Methoden zur Herstellung der Legierung und die Kalibrierung der Messgeräte sind teilweise unzureichend beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Daten in Tabelle 2.6 wurden daher durch Vergleiche und Gegenüberstellungen ausgewählt. Dazu wurden jeweils, sofern vorhanden, das experimentelle Vorgehen, eine ausreichende Kalibrierung der Messgeräte sowie die Beschreibung der Messunsicherheit analysiert und bewertet. Hinsichtlich der experimentell bestimmten Temperaturen der invarianten Reaktionen (Tab. 2.6) decken sich die Ergebnisse der Autoren [107, 108, 109, 110] weitestgehend. Einzig die  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase konnte bisher nicht in thermoanalytischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Temperaturen der invarianten Reaktionen aus Tabelle 2.6 für die Ga-reichen Phasen  $\text{LiGa}_2$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  und  $\text{LiGa}_6$  entstammen der Arbeit von Tillard-Charbonnel und Belin [108], während die Temperaturen der  $\beta\text{LiGa}-$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}-$  und  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ -Phase aus der Arbeit von

Itami et al. [107] übernommen worden sind. Diese Arbeiten zeigten das bis dato vollständigste Bild des Phasendiagramms im jeweiligen Konzentrationsbereich mit den geringsten Standardabweichungen.

Nach der Beschreibung der konstitutionellen Daten werden im Folgenden die intermediären Verbindungen detaillierter erläutert. Insgesamt treten im Ga-Li-System acht intermediäre Phasen auf. Die sich peritektisch und peritektoid bildenden Phasen  $\text{Li}_2\text{Ga}$  und  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  wurden von Müller und Stöhr [106] kristallographisch untersucht. Die beiden Phasen weisen einen schmalen Homogenitätsbereich von ca.  $x(\text{Ga}) = 0,02$  beziehungsweise  $x(\text{Ga}) = 0,01$  auf [107, 110, 111]. Stöhr und Schäfer [105] publizierten die Kristallstruktur der sich peritektoid bildenden  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase. Allerdings konnte auch nach dreiwöchiger Auslagerung keine Probe mit ausreichender Phasenmenge erhalten werden, sodass die Struktur an einkristallinen Bruchstücken bestimmt wurde. Die  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase konnte in thermoanalytischen Untersuchungen bisher nicht gefunden werden.

Die kongruent schmelzende kubische  $\beta\text{LiGa}$ -Phase wurde erstmals von Zintl und Brauer [104] beschrieben. Yatsenko et al. [110], Thümmel und Klemm [109] sowie Schneider et al. [112] ermittelten den kongruenten Schmelzpunkt bei  $x(\text{Ga}) = 0,5$  zu 1013 K, 1003 K bzw. 1033 K. Einen von  $x(\text{Ga}) = 0,5$  abweichenden kongruenten Schmelzpunkt fanden Itami et al. [107] bei  $x(\text{Ga}) = 0,53$  und 1012 K. Mehrere Forschungsgruppen zeigten einen breiten Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase [54, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114]. Yatsenko et al. [110] sowie Tillard-Charbonnel und Belin [108] fanden keine Löslichkeit von Gallium in der stöchiometrischen  $\beta\text{LiGa}$ -Phase. Dies kann zum einen daran liegen, dass in diesem Konzentrationsbereich keine Proben vorlagen, oder daran, dass die geringe endotherme Reaktionsenergie dieser Phasenumwandlung zu klein war, um diese mittels Thermoanalyse aufzulösen. Die thermoanalytischen Ergebnisse aus den Arbeiten von Thümmel und Klemm [109] ( $0,46 < x(\text{Ga}) < 0,54$  bei 673 K), Itami et al. [107] ( $0,43 < x(\text{Ga}) < 0,55$  bei 844 K) sowie Wen und Huggins [111] ( $0,44 < x(\text{Ga}) < 0,55$  bei 688 K) zeigten eine gute Löslichkeit von Lithium und eine geringere Löslichkeit von Gallium in der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase. Kuriyama et al. [114] und Jeong et al. [113] ermittelten aus röntgenographischen Untersuchungen und elektrischen Widerstandsmessungen einen Löslichkeitsbereich von  $0,46 < x(\text{Ga}) < 0,56$  bei Raumtemperatur bzw.  $0,46 < x(\text{Ga}) < 0,57$  bei nicht benannter Temperatur. Dębski et al. [54] berechneten mittels ab initio einen deutlich schmaleren Löslichkeitsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase von  $0,52 < x(\text{Ga}) < 0,55$  bei unbekannter Temperatur. Die Löslichkeit von Gallium in  $\beta\text{LiGa}$  wird unter den Autoren widersprüchlich beurteilt. Im Gegensatz dazu stimmen sie hinsichtlich der Löslichkeit von Lithium überein. Im Grundsatz sind sich die Autoren über einen ausgeprägten Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase einig,

der genaue Verlauf ist jedoch weiterhin unklar.

Die sich peritektisch bildende  $\text{LiGa}_2$ -Phase wurde zuerst von Yatsenko et al. [110] in thermoanalytischen Versuchen gefunden und später von anderen Arbeitsgruppen bestätigt [101, 107]. Die  $\text{LiGa}_2$ -Phase wurde zwischenzeitlich von C. Belin [115] als  $\text{LiGa}_{3.42}$  formuliert und von Tillard-Charbonnel und Belin [103] in  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  umbenannt. Neueste sorgfältige Einkristalluntersuchungen an getemperten Proben von Sappl und Hoch [101] bestätigten die Stöchiometrie gemäß  $\text{LiGa}_2$  für diese Phase.

Tillard-Charbonnel und Belin [108] postulierten die sich peritektisch bildende  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ -Phase mithilfe des Tammann-Diagramms [116, 117]. Jüngste Einkristalluntersuchungen von getemperten Proben ergaben die Phase  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$  [101], von der angenommen wird, dass sie der  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ -Phase entspricht.

Die  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ -Phase wurde zuerst von Belin und Ling [118] sowie Stöhr und Schäfer [119] als  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ -Phase bezeichnet und später von Tillard-Charbonnel und Belin [103] aufgrund von Atomabsorptionsanalysen zu  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  ersetzt.

Die galliumreichste Phase  $\text{LiGa}_6$  wurde ebenfalls mittels eines Tammann-Diagramms [116, 117] von Tillard-Charbonnel und Belin [108] postuliert. In dem Report von H. Okamoto [120] ist die  $\text{LiGa}_6$ - als  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ -Phase eingezeichnet. Kürzlich konnten Sappl und Hoch [101] die Kristallstruktur der  $\text{LiGa}_6$ -Phase durch Einkristalluntersuchungen in nicht getemperten Proben erstmals bestimmen.

### 2.3.1 Thermodynamische Untersuchungen

Die thermodynamischen Eigenschaften des Ga-Li-Systems wurden mit verschiedenen Methoden untersucht [54, 111, 112, 121, 122, 123, 124, 125]. Mittels Einwurf-Kalorimetrie wurden die Mischungsenthalpien der Schmelze von Dębski et al. [122] sowie von Terlicka und Dębski [124] in einem Temperaturintervall von 873–1044 K über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt. Dazu wurde die Startlegierung in Wolfram-Tiegeln unter Argonatmosphäre für die Messung vorbereitet. Jede Messreihe wurde zu Beginn mit den reinen Elementen kalibriert. Die molare Mischungsenthalpie der Schmelze weist ein stark exothermes symmetrisches Verhalten mit einer geringen Temperaturabhängigkeit auf. Terlicka und Dębski [124] bestimmten die molaren Mischungsenthalpien der Schmelze durch das Einwerfen einer einzelnen Probe. Unter der Annahme, dass die eingeworfene Probenmasse im Vergleich zur Schmelzbadmasse kleiner ist, gilt Gleichung 3.7 zur Korrelation der Reaktionsenthalpie mit der partiellen Mischungsenthalpie (Abschn. 3.2.2.2). Dies ist in der Arbeit von Terlicka und Dębski [124] nicht erfüllt, da hier die Proben- und Schmelzbadmasse in der gleichen Größenordnung lagen. Dennoch weisen die Arbeiten von Dębski et al. [122] sowie

Terlicka und Dębski [124] innerhalb der Messunsicherheit von  $\leq 2\%$  eine gute Übereinstimmung auf (Abb. 4.6).

Die Bildungsenthalpien der intermediären Verbindungen  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  (in dieser Arbeit  $\text{LiGa}_2$ ),  $\beta\text{LiGa}$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Ga}$  wurden mittels Einwurf-Kalorimetrie [123], Lösungs-Kalorimetrie [54] und EMK-Messungen [111] bestimmt (Abb. 4.8). Die Ergebnisse der ab initio Rechnungen von Dębski et al. [54] sind mit experimentellen Ergebnissen vergleichbar. Dębski [123] ermittelte die Bildungsenthalpien mittels Einwurf-Kalorimetrie durch Einwurf der entsprechenden Menge Ga bzw. Li in das Schmelzbad. Die jeweilige Bildungsenthalpie ist die Differenz aus der Gesamtenthalpie und den Beiträgen durch die Erwärmung der Probe. In anschließenden röntgenographischen Untersuchungen an den Reaktionsprodukten zeigten sich Fremdphasen von bis zu 5 %. Darauf aufbauend führten Dębski et al. [54] Lösungs-Kalorimetrie-Messungen durch. Dazu wurden die Phasen zunächst in Wolfram-Tiegeln hergestellt, getempert und vor der Messung röntgenographisch verifiziert. Nach der Kalibrierung des Kalorimeters wurden die Proben in das Zinn-Bad eingeworfen. Wen und Huggins [111] berechneten aus EMK-Messungen mit einer Al, "LiAl" | LiCl-KCl (eut.) |  $\text{Li}_y\text{Ga}$  Zelle mittels graphischer Integration die freien Bildungsenthalpien ( $\Delta G_f$ ). Die experimentell ermittelten Bildungsenthalpien weisen eine Streubreite innerhalb der in der Literatur angegebenen Werte von bis zu 10 kJ/mol im Li-reichen Bereich auf.

Die Aktivitäten in der Schmelze wurden aus EMK-Messungen unter Hinzunahme der Gibbs-Duhem Gleichung von Yatsenko et al. [125] bei 1023 K abgeleitet. Schneider und Hilmer [112] bestimmten die spezifische Schmelzenthalpie für die intermediäre Verbindung  $\beta\text{LiGa}$  unter Verwendung eines Erwärmungskalorimeters. Die Proben wurden in Eisen-Tiegeln auf Temperatur gebracht und anschließend in ein Wasserbad eingeworfen. Dabei wurde die Temperaturänderung des Wassers aufgezeichnet und eine spezifische Schmelzenthalpie von 16,7 kJ/mol ermittelt. Allerdings enthielten die Proben deutliche Eisenverunreinigungen, die aus dem verwendeten Tiegelmaterial stammten. Bushmanov und Yatsenko [121] nutzten die Dynamische Differenzkalorimetrie zur Bestimmung der spezifische Schmelzenthalpie der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase. Dazu wurden die reinen Elemente im Verhältnis 1:1, getrennt durch eine dünne Tantalfolie, auf die Reaktionstemperatur gebracht. Anschließend wurde die Folie durchstochen und die spezifische Schmelzenthalpie zu 15,9 kJ/mol berechnet. Eine anschließende chemische Analyse und XRD-Untersuchungen bestätigten die Bildung der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase. Neben der spezifischen Schmelzenthalpie berechneten Schneider und Hilmer [112] zusätzlich die Molare Wärmekapazität der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase zwischen 823–923 K zu 27 J/(mol K). Hamanaka et al. [126] bestimmten kalorimetrisch die spezifische Wärmekapazität der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase an drei Legierungen im Temperaturbereich von 180–290 K zu 0,6 J/(g K). Die für die Wärmekapazitätsmessung in der Arbeit von Hamanaka et al. [126] verwendeten Proben

zeigten nach dem Temperiern weiterhin Segregation. Der dadurch entstandene Messfehler konnte durch den Einsatz dünner Scheiben minimiert werden. Die Messgenauigkeit der Ergebnisse ist durch Vergleich mit Silizium als Standardmaterial mit  $\pm 15\%$  angegeben.

### 2.3.2 Thermodynamische Modellierungen

Die erste thermodynamische Modellierung des Systems Ga-Li wurde von Yuan et al. [102] erstellt. Sie verwendeten Phasendiagrammdaten von Thümmel und Klemm [109], Yatsenko et al. [110], Wen und Huggins [111] und Tillard-Charbonnel und Belin [108] sowie thermodynamischer Aktivitätsdaten der Schmelze von Yatsenko et al. [125]. Thermoanalytische Daten von Itami et al. [107] und die molare Mischungsenthalpie der Schmelze von Yatsenko et al. [125] sind hingegen nicht in diese Modellierung aufgenommen worden. Eine Begründung der Autoren, warum eine Aufnahme der experimentellen Daten nicht erfolgt ist, blieb aus. Die von Tillard-Charbonnel und Belin [108] mittels des Tammann-Diagrams postulierten Phasen  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$  und  $\text{LiGa}_6$  wurden aufgrund fehlender experimenteller Bestätigung nicht einbezogen. In Analogie zur  $\text{AlLi}$ -Phase ist die  $\beta\text{LiGa}$ -Phase mit dem Untergittermodell  $(\text{Li},\text{Va})_{0,5}(\text{Ga},\text{Li})_{0,5}$  modelliert worden. Die mit dem thermodynamischen Datensatz berechneten Werte zeigen sowohl Abweichungen zu den experimentellen Daten im Li-reichen Liquidusverlauf als auch zur experimentell bestimmten molaren Mischungsenthalpie der Schmelze [127].

Später fand eine Überarbeitung und Aktualisierung der Modellierung von Azza et al. [128] statt. Dabei wurden aktuelle Daten zu den molaren Mischungsenthalpien der Schmelze von Dębski et al. [129] und Terlicka und Dębski [124], Bildungsenthalpie-Daten von Dębski [123] sowie die Homogenitätsbereiche der  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ - und  $\text{Li}_2\text{Ga}$ -Phasen ergänzt. Auch Azza et al. [128] haben die experimentellen Daten von Itami et al. [107] und Yatsenko et al. [125] nicht aufgenommen, jedoch wurde die von Tillard-Charbonnel und Belin [108] postulierte stöchiometrische Phase  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$  berücksichtigt. Das Untergittermodell für die  $\beta\text{LiGa}$ -Phase wurde hingegen zu  $(\text{Ga})_{0,5}(\text{Li},\text{Ga})_{0,5}$  verändert. Ergebnisse der Widerstandsmessungen von Kuriyama et al. [114, 130] zeigten ein verstärktes Auftreten von Leerstellen auf dem Li-Untergitter, während auf dem Ga-Untergitter verstärkt Li-Atome vorzufinden waren. Das von Azza et al. [128] verwendete Modell zur Beschreibung des Homogenitätsbereichs der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase entspricht nicht den Erkenntnissen experimenteller Arbeiten [114, 130].

Insgesamt gibt die Literaturevaluierung des binären Ga-Li-Systems Anlass zu weiterführenden experimentellen Untersuchungen und einer Überarbeitung der thermodynamischen Modellierung.

## 2.4 Das ternäre Gallium-Lithium-Zinn-System

Das ternäre System Gallium-Lithium-Zinn wurde erstmals von J. Blessing [131] untersucht. Blase und Cordier [132] sowie Blase et al. [23] lieferten weitere experimentelle Ergebnisse. In den Tabellen 2.7 und 2.8 werden die kristallographischen Eigenschaften nach J. Blessing [131], Blase und Cordier [132] sowie Blase et al. [23] und die invarianten Gleichgewichte nach Blase et al. [23] aufgelistet. In Abbildung 2.4 sind die in der Literatur genannten binären und ternären Phasen im Konzentrationsdreieck des Systems Ga-Li-Sn dargestellt.

**Tabelle 2.7:** Invariante Gleichgewichte im quasibinären Schnitt des Li-Ga-Sn-Systems.

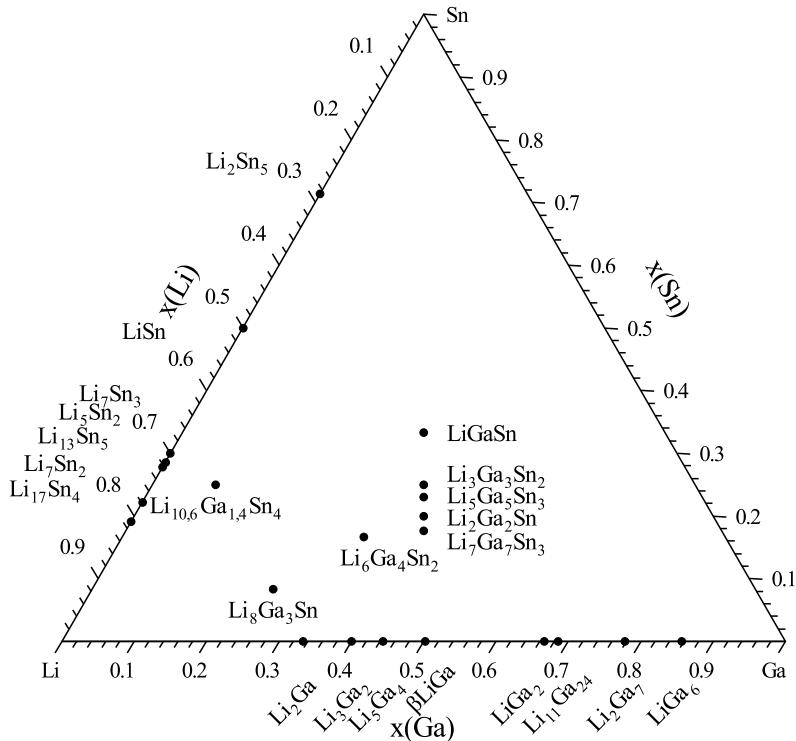
Reaktionsgleichung	T/K	Reaktionstyp	Phasen	x(Ga)	x(Li)	x(Sn)
L + $\beta$ LiGa	773	p <sub>5</sub> , peritektisch	L	0,351	0,351	0,298
$\rightleftharpoons$ Li <sub>7</sub> Ga <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>			$\beta$ LiGa	0,428	0,428	0,144
			Li <sub>7</sub> Ga <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	0,412	0,412	0,176
L + Li <sub>7</sub> Ga <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	742	p <sub>7</sub> , peritektisch	L	0,318	0,318	0,364
$\rightleftharpoons$ Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn			Li <sub>7</sub> Ga <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	0,412	0,412	0,176
			Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	0,400	0,400	0,200
L + Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	693	p <sub>8</sub> , peritektisch	L	0,266	0,266	0,468
$\rightleftharpoons$ Li <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>			Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	0,400	0,400	0,200
			Li <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	0,385	0,385	0,230
L + Li <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	656	p <sub>10</sub> , peritektisch	L	0,232	0,232	0,536
$\rightleftharpoons$ Li <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>			Li <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	0,385	0,385	0,230
			Li <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	0,375	0,375	0,250
L + Li <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	583	p <sub>14</sub> , peritektisch	L	0,160	0,160	0,680
$\rightleftharpoons$ LiGaSn			Li <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	0,375	0,375	0,25
			LiGaSn	0,333	0,333	0,333
L $\rightleftharpoons$ LiGaSn + ( $\beta$ Sn)	473	e <sub>4</sub> , eutektisch	L	0,043	0,043	0,914
			LiGaSn	0,333	0,333	0,333
			( $\beta$ Sn)	0	0	1

J. Blessing [131] untersuchte mit 53 Proben erstmals das Li-reiche Gebiet  $x(\text{Ga};\text{Sn}) < 0,5$  des Ga-Li-Sn-Systems mittels Röntgendiffraktometrie. Er fand die drei kubischen intermediären Phasen Li<sub>10,6</sub>Ga<sub>1,4</sub>Sn<sub>4</sub>, Li<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>Sn und Li<sub>6</sub>Ga<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> mit teils ausgeprägten Homogenitätsbereichen. Bislang wurden lediglich Kristallsymmetrien mit Gitterparametern für diese Phasen publiziert. Zur Herstellung der Legierungen wurden die Proben für 24–48 h bei 923 K in Tantal-Tiegeln getempert und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die verwendete Aufschmelztemperatur von 923 K lag bei vielen Proben unterhalb der in dieser Arbeit ermittelten Liquidustemperatur. Dies wirft die Frage auf, ob sich die Proben im thermodynamischen Gleichgewicht

**Tabelle 2.8:** Kristallographische Eigenschaften der Phasen im Ga-Li-Sn-System.

Phase	Struktur- typ	Pearson- Symbol	Raum- gruppe	Nr.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Winkel/ $^\circ$	Quelle
$\beta\text{LiSn}^a$			$I_{41}/amd$	141	4,387		25,511		[132]
$\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3$									[23]
$\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$	$\text{Na}_3\text{As}$	$\text{hP8}$	$P6_3/mmc$	194	4,411		21,645		[23]
$\text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$			$\text{hP-}$		4,470		42,200		[23]
$\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$			$\text{hP-}$		4,454		10,900		[23]
$\text{LiGaSn}$	$\text{NaTl}$	$\text{cF16}$	$Fd\bar{3}m$	227	6,329				[23]
$\text{Li}_{1.5}\text{Ga}_{6.5}\text{Sn}_{0.5}$	$\text{B}_5\text{Mo}_2$	$\text{hR7}$	$R\bar{3}m$	166	8,4539	8,4539	16,8236	$\gamma = 120$	[133]
$\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$			$\text{cF12}$		6,17				[131]
$\text{Li}_8\text{Ga}_3\text{Sn}$			$\text{cF12}$		6,26				[131]
$\text{Li}_{10.6}\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_4$			$\text{cF16}$		6,58				[131]

- vollständiges Pearson-Symbol nicht bekannt, a metastabil [63]

**Abbildung 2.4:** Ternäres Ga-Li-Sn-System mit acht bisher in der Literatur dokumentierten ternären intermediären Phasen [23, 131].

befanden. Im MSI-Report [134] wurde geschlussfolgert, dass die Phasen  $\text{Li}_8\text{Ga}_3\text{Sn}$  und

$\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  aufgrund der gleichen Kristallsymmetrie und ähnlichen Gitterparametern dieselbe Phase mit ausgeprägtem Homogenitätsbereich bilden. Die Röntgendiffraktogramme der Phasen unterschieden sich jedoch. Die Reflexlagen der Phase  $\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  zeigten allerdings deutliche Übereinstimmungen mit denen der von Blase et al. [23] beschriebenen  $\text{LiGaSn}$ -Phase.

Bei Untersuchungen im Li-Ga-Sn-System identifizierten Blase und Cordier [132] die tetragonale Phase  $\beta\text{LiSn}$ . Die Phasen  $\beta\text{LiSn}$  und  $\beta\text{LiGa}$  entstanden beim Abkühlen der Legierung Li-14Ga-29Sn ( $x(\text{Li}) = 0,57$ ,  $x(\text{Ga}) = 0,14$  und  $x(\text{Sn}) = 0,29$ ) aus der Schmelze von 970 K mit 50 K/h. Die Autoren gingen von einer binären Verbindung aus, während Lippmann et al. [63] diese als metastabile binäre Phase annahmen. Im Vergleich mit der Arbeit von J. Blessing [131] liegt die Zusammensetzung der Probe im Konzentrationsbereich der  $\text{Li}_{10.6}\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_4$ -Phase. Wiedererwartens ließen sich jedoch keine Gemeinsamkeiten der Reflexlagen zwischen der  $\beta\text{LiSn}$ - und  $\text{Li}_{10.6}\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_4$ -Phase feststellen.

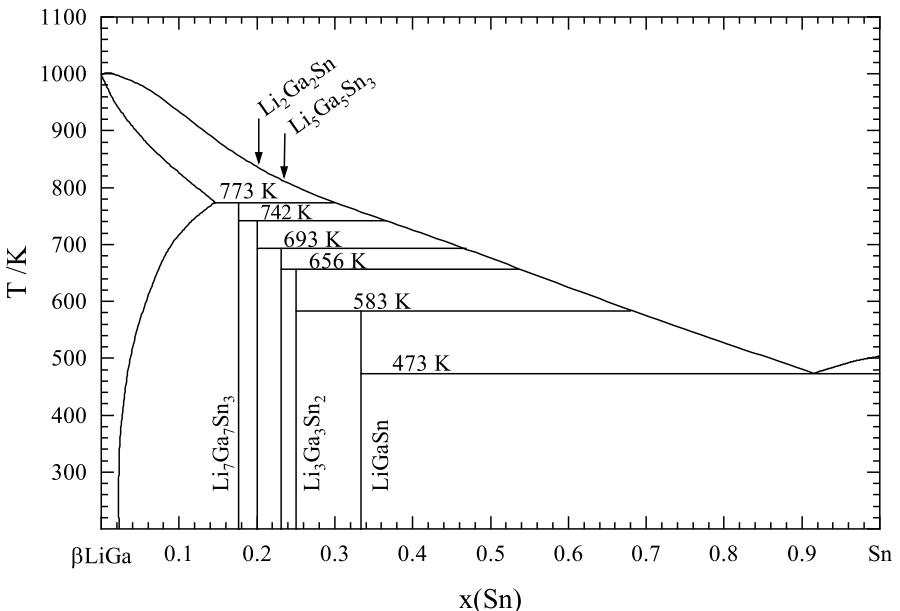


Abbildung 2.5: Quasibinäres  $\beta\text{LiGa-Sn}$ -Phasendiagramm. Eigene Darstellung nach [23].

Blase et al. [23] fanden fünf weitere intermetallische Verbindungen, die auf dem quasibinären Schnitt  $\beta\text{LiGa-Sn}$  liegen (Abb. 2.5). Dazu wurde zunächst die binäre  $\beta\text{LiGa}$ -Phase mit entsprechendem Gemenge als Startlegierung in Tantal-Tiegeln hergestellt

und mittels thermischer Analyse und Röntgendiffraktometrie überprüft. Die gemessene Liquidustemperatur der Ausgangslegierung mit 1001 K lag dabei unterhalb des kongruenten Schmelzpunktes von  $\beta$ LiGa (1012 K [107]). Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen waren übereinstimmend mit den berechneten Strukturdaten aus der Arbeit von Zintl und Brauer [104]. Eine genaue chemische Analyse der Ausgangslegierung führten die Autoren allerdings nicht durch. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die Ausgangslegierung nicht im Verhältnis 1:1 vorlag und damit der Verlauf des quasibinären Schnittes entsprechend verschoben ist. Zu der  $\beta$ LiGa-Phase wurde anschließend Zinn legiert und die Probe bei 1273 K geschmolzen. Nach dem Abschrecken wurden die Proben für vier bis sechs Wochen bei 435 K oder 723 K ausgelagert. Mittels thermischer Analysen wurden die Temperaturen der invarianten Reaktionen der Verbindungen  $\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$  und  $\text{LiGaSn}$  zu 773 K, 742 K, 693 K, 656 K und 583 K ermittelt. Neben den intermediären Phasen fanden Blase et al. [23] eine eutektische Reaktion  $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiGaSn} + \text{Sn} (\text{e}_4)$  bei  $x(\text{Ga},\text{Li}) = 0,045$ ,  $x(\text{Sn}) = 0,91$  und 473 K. Durch Kühlungskristallisation entstanden Einkristalle, die mittels Einkristall-Röntgenbeugung zu einer vollständigen Kristallstrukturbeschreibung der  $\text{LiGaSn}$ - und  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$ -Phase führten. Aufgrund geringer Intensitäten konnten lediglich die Gitterkonstanten der  $\text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$ - und  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$ -Phase bestimmt werden (Tab. 2.8). Die intermediäre Phase  $\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3$  konnte aufgrund starker Textureffekte in den Pulver-Röntgenaufnahmen nur durch thermoanalytische Experimente bestätigt werden. Eine Überprüfung der Summenformel mittels chemischer Analysemethoden war aufgrund der mehrphasigen Proben nicht möglich.

Tambornino et al. [133] fanden Einschlüsse von Sn in der  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ -Phase (in dieser Arbeit  $\text{LiGa}_6$ ) bei Röntgenbeugungsuntersuchungen nach Elektrokristallisationsexperimenten im quaternären Ga-Li-In-Sn-System. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine Löslichkeit von Sn in der Ga-reichsten Phase  $\text{LiGa}_6$  ableiten.

Kürzlich publizierten Ding et al. [135] thermodynamische-, thermophysikalische- und Strukturdaten basierend auf ab initio molecular dynamics (AIMD) Berechnungen, um einen Beitrag zur Aufklärung der Lithiierung einer eutektischen Ga-Sn-Anode in LIB zu leisten. Für vier Konzentrationen  $x(\text{Li}) = 0,10, 0,20, 0,35$  und  $0,50$  mit konstantem Ga:Sn-Verhältnis (91,6:8,4) bei den Temperaturen 300 K, 423 K und 623 K wurden unter anderem die Mischungsenthalpie, Selbstdiffusionskoeffizienten und Viskositäten berechnet. Aus den Strukturberechnungen ließ sich schließen, dass mit der Lithiierung zunächst  $\text{LiSn}$ -Verbindungen auftreten, gefolgt von  $\text{LiGa}$ -Verbindungen. Die Auswertung der mean-square displacement (MSD) Kurven und dem Diffusionskoeffizienten zeigten, dass ein Übergang von der Schmelze zum Feststoff bei  $x(\text{Li}) = 0,5$  auftritt. Eine Diskussion über ternäre Phasen und den quasibinären Schnitt findet in Ding et al. [135] jedoch nicht statt.

Die Ausführungen in Abschnitt 2.4 haben gezeigt, dass im ternären Ga-Li-Sn-System erst wenige experimentelle Untersuchungen in ausgewählten Konzentrationsbereichen durchgeführt worden sind. Zum tiefergehenden Verständnis dieses Systems sind noch weitere Experimente über den gesamten Konzentrationsbereich notwendig. In diesem Zusammenhang bilden der quasibinäre Schnitt sowie die acht intermediären Verbindungen den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dieser Arbeit.

## 2.5 Zielsetzung

Die Kenntnisse über Phasendiagramme haben eine entscheidende Bedeutung für die Entwicklung neuartiger metallischer Materialien im Bereich der Energiespeicherung. Für das Verständnis des ternären Ga-Li-Sn-Systems bilden die binären Phasendiagramme Gallium-Zinn (Ga-Sn), Lithium-Zinn (Li-Sn) und Gallium-Lithium (Ga-Li) eine wesentliche Grundlage. Die binären Systeme Ga-Sn und Li-Sn sind inzwischen experimentell umfangreich untersucht worden und mit konsistenten thermodynamischen Modellierungen publiziert [25, 26]. Das binäre System Ga-Li war bereits Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Allerdings zeigten sich beim Vergleich der Ergebnisse Unklarheiten im Hinblick auf die Liquidustemperaturen, den Homogenitätsbereich der  $\beta$ LiGa-Phase, die Ga-reichen Phasen, die Temperatur der invarianten Reaktion zur Bildung der  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase und eine unabhängige Validierung der molaren Mischungsenthalpien der Schmelzphase.

Dahingegen existieren für das ternäre Ga-Li-Sn-System nur wenige experimentelle Untersuchungen. Um ein fundiertes Verständnis des ternären Ga-Li-Sn-Systems zu erlangen, müssen thermodynamische Kenngrößen der Schmelzphase, eine Verifizierung der intermediären Phasen, der Verlauf der Liquidustemperatur sowie ein Reaktionsschema aus unterschiedlichen Untersuchungsmethoden abgeleitet werden.

In dieser Arbeit sollen daher die Systeme Ga-Li und Ga-Li-Sn experimentell tiefgehend untersucht werden. Dafür werden zunächst binäre Legierungen synthetisiert und thermoanalytisch sowie röntgenographisch untersucht. Ergänzend werden mithilfe von Einwurf-Kalorimetrie die molaren Mischungsenthalpien der Schmelzphase gemessen. Darauf aufbauend wird für das Ga-Li-System ein verbesserter thermodynamischer Datensatz entwickelt.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen im System Ga-Li-Sn geben Aufschluss über die Existenz der intermediären Phasen. Ferner leisten thermoanalytische Messungen im System Ga-Li-Sn einen Beitrag dazu, die Liquidustemperatur und Temperaturen der

invarianten Reaktionen im ternären System zu bestimmen. Zur Untersuchung des ternären Ga-Li-Sn-Systems wird ein umfangreicher und gezielter Prüfumfang festgelegt. Die Proben werden systematisch auf zwei unterschiedlichen Routen – Route A und Route B – hergestellt. Zur Validierung der experimentellen Ergebnisse werden Proben gleicher Zusammensetzung verglichen. Die auf Route A hergestellten Legierungen geben einen Überblick über das ternäre Phasendiagramm. Darauf basierend werden weitere Proben aus den binären Ga-Sn-Startlegierungen mit einer Schrittweite von  $x(\text{Li}) = 0,05$  hergestellt, um das Reaktionsgeschehen aufzuklären. Diese Proben werden im Folgenden als Herstellungsroute B bezeichnet. Zur Aufklärung des quasibinären Schnittes  $\beta\text{LiGa-Sn}$  werden Proben, deren Zusammensetzung auf dem Schnitt liegen, mittels der Herstellungsroute A und B legiert. Mit den Ergebnissen der thermischen Analyse können neben dem Reaktionsschema auch der quasibinäre Schnitt  $\beta\text{LiGa-Sn}$  und die Schmelzflächenprojektion abgeleitet werden. Zusätzliche Informationen zu den thermodynamischen Eigenschaften im Ga-Li-Sn-System werden durch umfangreiche Einwurf-Kalorimetrie-Daten zur Bestimmung der molaren Mischungsenthalpien in der Schmelzphase erzeugt.

Die Informationen über das Phasendiagramm und die thermodynamischen Eigenschaften des binären Ga-Li- und ternären Ga-Li-Sn-Systems ermöglichen die Charakterisierung elektrochemischer Prozesse in Ga-Sn-Anodenmaterialien in LIB. Diese Ergebnisse bilden den Ausgangspunkt für die Entwicklung von Materialien und für Konzepte von neuen Elektrodenmaterialien.

# **3 Experimentelle Methoden**

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden im nachfolgenden Kapitel erläutert. Die Darstellung umfasst Techniken, beginnend mit der Auswahl eines geeigneten Tiegelmaterials (Abschn. 3.1.1) über die Herstellung der Legierungen aus den Reinsubstanzen (Abschn. 3.1.2) bis hin zur Wärmebehandlung der Legierungen (Abschn. 3.1.2.1). Abschnitt 3.1.2.2 beschreibt die Versuchsbedingungen für die chemische Analyse aller hergestellten Legierungen. Zur experimentellen Charakterisierung werden die Legierungen thermoanalytisch (Abschn. 3.2.1), kalorimetrisch (Abschn. 3.2.2) sowie röntgendiffraktometrisch (Abschn. 3.3) untersucht. Die verwendeten Messgeräte, die Kalibrierung und die Messbedingungen werden zusammen mit der Auswertung näher beleuchtet. Zur Beurteilung der thermischen und kalorimetrischen Untersuchungen werden die Messunsicherheiten in Abschnitt 3.4 betrachtet. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse dienen gemeinsam mit ausgewählten Literaturdaten als Eingangsgrößen zur thermodynamischen Modellierung (Abschn. 3.5) des Ga-Li-Systems.

## **3.1 Probenherstellung**

Grundlage für die experimentellen Untersuchungen sind Proben mit definierter Stöchiometrie, die durch eine hohe Reinheit sowie den thermodynamischen Gleichgewichtszustand gekennzeichnet sind. Dazu sind das Verdampfen der Elemente und eine Kontamination der Proben mit dem Tiegelmaterial zu vermeiden. Die richtige Auswahl der Tiegelmaterialien ist daher entscheidend.

### **3.1.1 Die Tiegelauswahl**

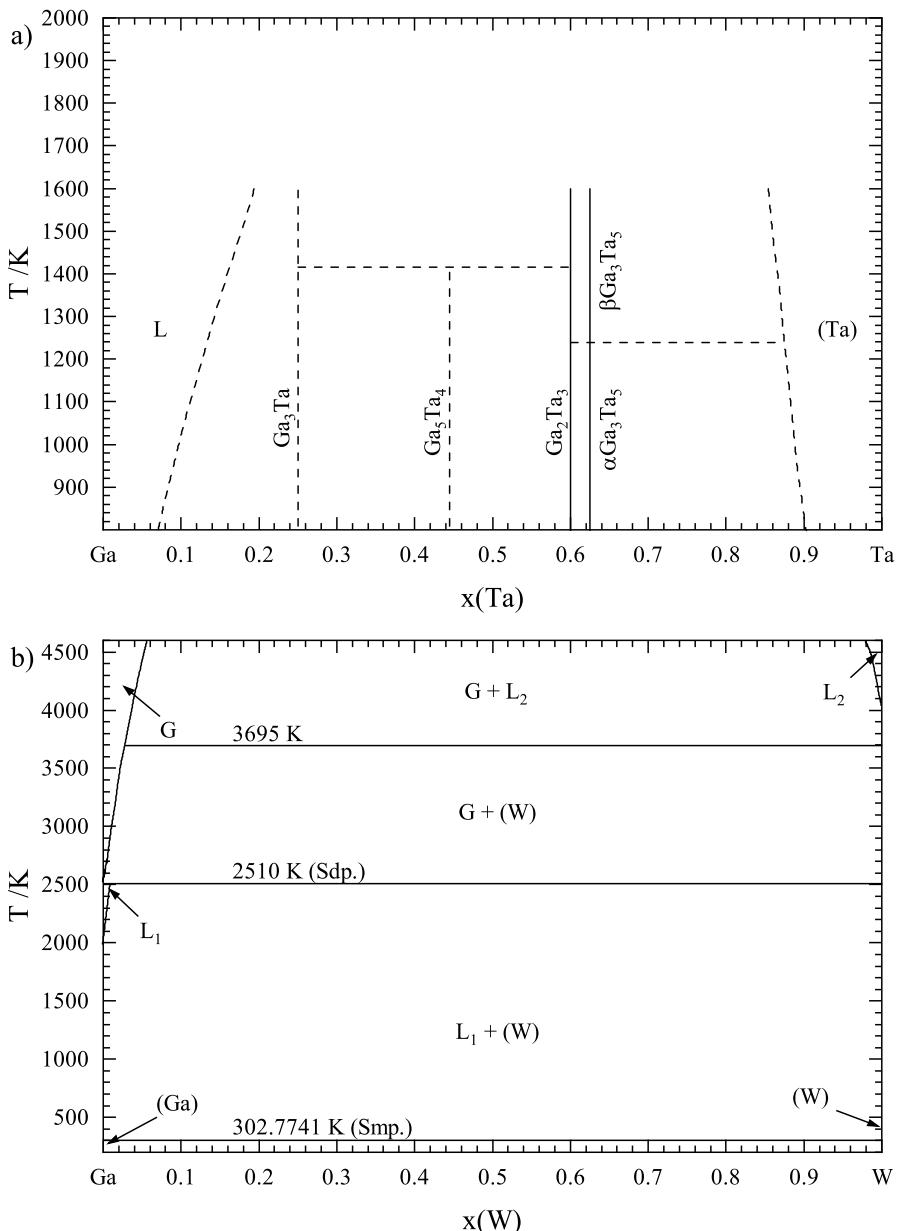
Zur Auswahl eines geeigneten Tiegelmaterial ist es erforderlich, dass dieses inert gegenüber den Proben ist und sein Schmelzpunkt oberhalb der Liquidustemperatur der

Proben liegt. Ebenso ist für Hydrolyse-empfindliche Proben, die in dieser Arbeit untersucht werden, ein hermetischer Verschluss des Tiegels notwendig. Für die Auswahl eines inerten Materials ist eine vernachlässigbare Löslichkeit und das Nichtexistieren intermetallischer und intermediärer Verbindungen zwischen Proben- und Tiegelmaterial maßgeblich. Dies wird durch die Kenntnisse der Phasendiagramme und thermodynamischer Berechnungen ersichtlich. Fehlen die Kenntnisse zu den ternären und quaternären Phasendiagrammen, können die Subsysteme zur Überprüfung der Eignung verwendet werden. Dazu werden die binären Systeme aus den Elementen der Probe und dem Tiegelmaterial zur Beurteilung herangezogen. Für keramische Materialien können alternativ thermodynamische Berechnungen genutzt werden.

Zur Herstellung von Proben in den Systemen Ga-Li und Ga-Li-Sn muss das Tiegelmaterial unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Hierzu zählt die thermische Stabilität, die bis oberhalb der höchst Schmelzenden Phase (1056 K) reicht und das inerte Verhalten gegenüber den Elementen Ga, Li und Sn. Der Tiegel muss außerdem hermetisch verschließbar sein. Dieser Verschluss ist für diese Arbeit aufgrund des Hydrolyse-empfindlichen Lithiums und dessen hohen Dampfdruck (165 Pa bei 1023 K) notwendig. Tiegelmaterialien für die Differenz-Thermoanalyse (DTA) müssen darüber hinaus eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

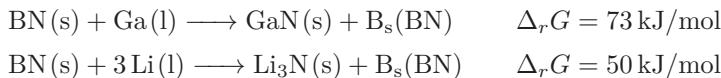
In der Literatur wurden verschiedenste Tiegelmaterialien zur Legierungsherstellung im System Ga-Li verwendet. Dazu zählen unter anderem Eisen [112], Wolfram [107], Tantal [110], Molybdän [108, 111], Berylliumoxid [125] und Bornitrid [136]. Die Refraktärmetalle Wolfram (W) und Tantal (Ta) sind inert gegenüber Lithium und Zinn und weisen hohe Schmelzpunkte auf [137, 138, 139, 140]. Thümmel und Klemm [109] berichteten über einen merklichen Angriff von Ga und Ta bei Temperaturen von 973–1173 K. Dies ergibt sich aufgrund der auftretenden intermediären Phasen und der Löslichkeit mit Gallium. Damit ist Tantal für die Verwendung als Tiegelmaterial ungeeignet, wie sich aus dem partiell bekannten binären Ga-Ta-Phasendiagramm, Abbildung 3.1a, ergibt [141]. In Abbildung 3.1b wird das binäre Ga-W-Phasendiagramm [142] gezeigt. Darin ist erkennbar, dass weder intermetallische/intermediäre Phasen noch Randlöslichkeiten in dem System auftreten. Zudem betragen die experimentell bestimmten Löslichkeiten von Wolfram in Lithium und Zinn nur  $x(W) = 0,005$  bei 1473 K [143] bzw.  $x(W) = 0,00001$  bei 2273 K [144] und sind damit vernachlässigbar. Wolfram besitzt zusätzlich eine hohe Wärmeleitfähigkeit ( $173 \text{ W}/(\text{m K})$ ) und kann geschweißt werden.

Neben metallischen Tiegelmaterialien wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Eignung keramischer Materialien betrachtet. Für keramische Materialien kann die freie Reaktionsenthalpie aus thermodynamischen Datenbanken berechnet werden, um



**Abbildung 3.1:** Phasendiagramme von Tantal und Wolfram mit dem Element Gallium. a) Ga-Ta-Phasendiagramm b) Ga-W-Phasendiagramm. Eigene Darstellung nach [141, 142].

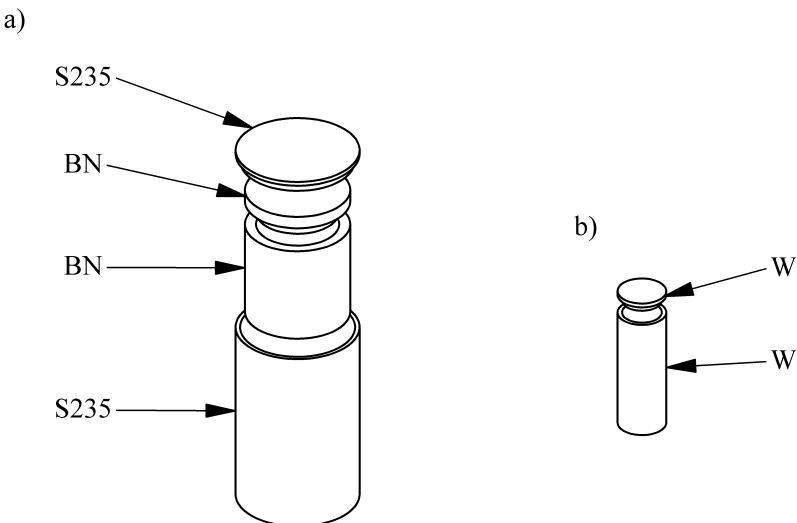
eine Abschätzung über die Reaktivität mit der Legierung zu erhalten. Nicht-oxidische Keramik wie Bornitrid (BN) ist als Tiegelmaterial für Lithium-Legierungen potenziell geeignet. Am Beispiel BN zeigt sich, dass die freien Reaktionsenthalpien der möglichen Gallium- und Lithiumnitride bei 1073 K positiv sind und damit folgende Reaktionen nicht stattfinden:



Damit sind Wolfram und Bornitrid geeignete Tiegelmaterialien für die Herstellung der Legierungen in den Systemen Ga-Li und Ga-Li-Sn. Bornitrid lässt sich gut mechanisch verarbeiten und wurde daher für die Legierungsherstellung und die Einwurf-Kalorimetrie verwendet. Für die thermischen Analysen wurden aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit W-Tiegel eingesetzt.

Für die Herstellung geeigneter Probenmengen ( $\geq 1000$  mg) wurden Tiegel aus hexagonalem Bornitrid (hex-BN) (BN > 98,8 %, Boroxid < 0,19 %, Henze BNP AG) nach technischer Zeichnung ( $d = 11,9$  mm,  $h = 13,0$  mm) des Autors dieser Arbeit angefertigt (Abb. 3.2a). Um einen hermetischen Verschluss zu ermöglichen wurde der BN-Tiegel in einen Stahl-Tiegel (S235 Stahl) in der Handschuhbox eingebracht, und anschließend durch Lichtbogenschweißen verschlossen. Aufgrund der hygrokopischen Eigenschaften des hex-BN wurden die Tiegel vor Gebrauch nach der Methode von Shrestha et al. [145] gereinigt. Dazu lagerten die Tiegel zunächst 24 h in Methanol, um Borate zu lösen. Anschließend wurden die Tiegel in einem Vakuumofen bei 373 K für 12 h getrocknet. Um die restlichen Borat-Verunreinigungen zu entfernen, mussten die Tiegel anschließend bei 1173 K für 24 h unter Vakuum (< 1 mPa) ausgeheizt werden. Die Stahl-Tiegel wurden chemisch (Volumenanteile  $\varphi = 0,6$  Salzsäure,  $\varphi = 0,2$  Salpetersäure und  $\varphi = 0,2$  Wasser) von Fetten und der Oxidschicht gereinigt.

Aufgrund fehlender kommerziell erhältlicher W-Tiegel für das Messgerät SENSYS evo DSC (SETARAM, Frankreich) wurden diese speziell entworfen. Die Tiegel wurden aus reinem Wolfram (99,95 %) nach Skizze ( $d = 5,5$  mm,  $h = 15,0$  mm) gefertigt (Hupp Micro Engineering, Deutschland). Diese sind maßstabsgetreu dargestellt in Abbildung 3.2b. Vor der Verwendung wurden sie im Ultraschallbad in Aceton gereinigt und bei 333 K im Vakuumofen getrocknet.



**Abbildung 3.2:** Explosionszeichnung der Tiegel für a) die Probenherstellung bestehend aus einem inneren BN-Tiegel und einem äußeren Stahl-Tiegel (S235 Stahl) und b) aus Wolfram gefertigte Tiegel für die thermische Analyse in Maßstab 1:1.

### 3.1.2 Herstellung der Legierungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 16 binäre Ga-Li-, 9 binäre Ga-Sn- und 213 ternäre Ga-Li-Sn-Legierungen hergestellt, die in den Tabellen A.1 bis A.3 zusammengefasst sind. Gallium (99,999 99 %, Alfa Aesar), Lithium (99,989 %, Alfa Aesar) und Zinn (99,9999 %, Alfa Aesar) wurden für die Zielzusammensetzung eingewogen. Alle Proben wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox ( $O_2$  und  $H_2O < 0,1 \text{ ppm}$ ) präpariert.

Die ternären Li-Ga-Sn-Legierungen wurden auf zwei unterschiedlichen Routen – Route A und Route B – hergestellt, um jeweils genau definierte chemische Zusammensetzungen zu erhalten. Die Proben sind mit dem entsprechenden Buchstaben der Route und der chemischen Zusammensetzung in Atomprozent bezeichnet. Auf der Route A wurden die Legierungen aus den einzelnen Elementen Ga, Li und Sn eingewogen, während auf Route B Li bzw. Sn zu binären Ga-Sn-/Ga-Li-Startlegierungen hinzugegeben wurde. Die neun Startlegierungen aus dem Ga-Sn-System ( $\text{Ga}-y\text{Sn}$  mit  $y = 8, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  und  $90$  in Atomprozent) wurden in offenen Quarzampullen mit dem Gasbrenner mehrmals geschmolzen, während die binäre  $\text{Ga}-50\text{Li}$ -Startlegierung im BN-Tiegel legiert wurde.

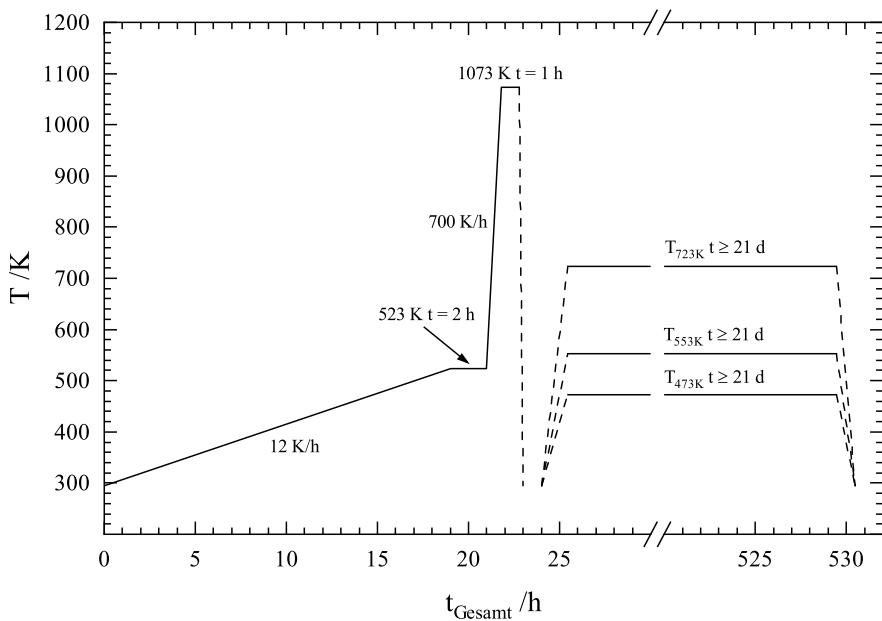
Die Ga-Li- und Ga-Li-Sn-Proben wurden in die BN-Tiegel gegeben und verschlossen, anschließend in den Stahl-Tiegel eingebracht und im Lichtbogenofen (MAM-1 Glovebox, Edmund Buehler, Deutschland) unter Verwendung eines passenden Deckels in Argon-Atmosphäre zugeschweißt. Um eine Diffusion des Sauerstoffs durch den Stahl-Tiegel zu verhindern, wurde die Anordnung für die Wärmebehandlung (Abschn. 3.1.2.1) in Quarzampullen unter Argon-Atmosphäre eingekapselt.

Die tatsächliche Zusammensetzung aller Legierungen wurde nach der Wärmebehandlung mittels ICP-OES (Abschn. 3.1.2.2) gemessen. Es zeigte sich, dass die Zusammensetzung sehr gut mit den Einwaagen übereinstimmte. Deutliche Abweichungen traten lediglich in den Probenreihen mit den Startlegierungen Ga-20Sn und Ga-30Sn auf, die bei Probenentnahme aufgrund der niedrigen Solidustemperatur zweiphasig vorlagen. Mit der Kenntnis über die tatsächliche Zusammensetzung sind die Ergebnisse der Proben aus den zwei Messreihen weiterhin aussagekräftig.

### 3.1.2.1 Wärmebehandlung der Legierungen

Zur Wärmebehandlung der Legierungen wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm, bestehend aus der Abfolge Schmelzen und Temperiern, durchgeführt (Abb. 3.3). In einem ersten Schritt wurden die Quarzampullen in einem Muffelofen mit 12 K/h auf 523 K aufgeheizt. Hieran anschließend wurde die Temperatur für 2 h konstant gehalten. Bei dieser Temperatur sind Ga, Li und Sn flüssig und die Elemente beginnen, sich zu mischen. Eine Reaktion zu hochschmelzenden intermediären Verbindungen kann nicht ausgeschlossen werden. Daher wurden zum Aufschmelzen der hochschmelzenden intermediären Verbindungen die Proben anschließend mit 700 K/h auf 1073 K aufgeheizt. Den Aufschmelzprozess abschließend folgte ein zweiter isothermer Schritt für 1 h bei 1073 K. Die Temperatur lag damit knapp oberhalb des Schmelzpunktes der binären  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ -Phase, der Phase mit dem höchsten Schmelzpunkt. Durch schütteln der Quarzampullen während der Isotherme bei 1073 K wurde eine homogene Mischung erreicht, wie chemische Analysen zeigten. Nach dem Schmelzen wurden die Quarzampullen in Eiwasser abgeschreckt.

Um das thermodynamische Gleichgewicht zu erhalten, wurden die Proben in einem Muffelofen für 21 bis 77 Tage getempert und anschließend unter fließendem Wasser abgeschreckt. Zum Temperiern wurden die Proben in Analogie zu Itami et al. [107] bei  $T_A = 553$  K getempert. Davon abweichend wurden Proben mit hochschmelzenden Phasen entsprechend des Vorgehens von Wen et al. [111] bei 723 K und stark Li- und Ga-reiche Proben mit niedrig schmelzenden Phasen bei 433–473 K geglättet, knapp unterhalb der eutektischen Reaktion  $\text{L} \rightleftharpoons (\beta\text{Li}) + \text{Li}_2\text{Ga}$  ( $e_5$ , 444 K).



**Abbildung 3.3:** Zweistufiges Temperaturprogramm zur Probenherstellung mit Schmelzen und anschließendem Tempern.

### 3.1.2.2 Chemische Analyse der Legierungen

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde mittels optischer Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectroscopy“, ICP-OES) mit dem iCAP 7600 (Thermo Scientific, USA) bestimmt. Dazu wurden die Proben ( $m = 4\text{--}72\text{ mg}$ ) in 10 mL Salzsäure für 4 h bei 353 K aufgelöst. Der Anteil der Hauptelemente Ga, Li und Sn wurde in den Legierungen bestimmt. Die Homogenität der Proben wurde stichprobenartig durch Mehrfachbestimmungen bestätigt. Um eine Querkontamination von Tiegel und Probe auszuschließen, wurden die Proben stichprobenartig auf Verunreinigungen mit Bor und Eisen untersucht. Die Menge an Verunreinigungen belief sich auf weniger als  $w_i = 0,0001$ . In wenigen Proben waren BN-Rückstände in den Aufschlüssen vorzufinden, die sich vom Tiegel gelöst hatten. Die Proben einer Messreihe wiesen Verunreinigungen der Startlegierung mit Eisen auf ( $w_{Fe} < 0,0125$ ), die mit dem Index \* gekennzeichnet sind. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich auf die Elemente Na, Mg, Al, Si und Ca untersucht. Diese bilden die häufigsten Verunreinigungen in BN. Damit konnte eine Reaktion mit dem BN-Tiegel überprüft und ausgeschlossen werden. Die Messunsicherheiten konnten nach

DIN 32632 [146] durch Mehrfachbestimmungen von Stichproben für die Hauptelemente zu  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$  und  $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$  angegeben werden.

## 3.2 Kalorimetrische und thermische Analyse

Zur Bestimmung der Phasendiagramme sind sowohl thermoanalytische als auch thermochemische Daten wichtige experimentelle Kenngrößen. Mittels der Differenz-Thermoanalyse-(DTA)-Messungen (Abschn. 3.2.1) können Phasenumwandlungstemperaturen im binären und ternären System bestimmt werden. Über thermochemisch ermittelte Daten, wie durch Einwurf-Kalorimetrie, können die molaren Mischungsenthalpien der Schmelzphase (Abschn. 3.2.2) bestimmt werden.

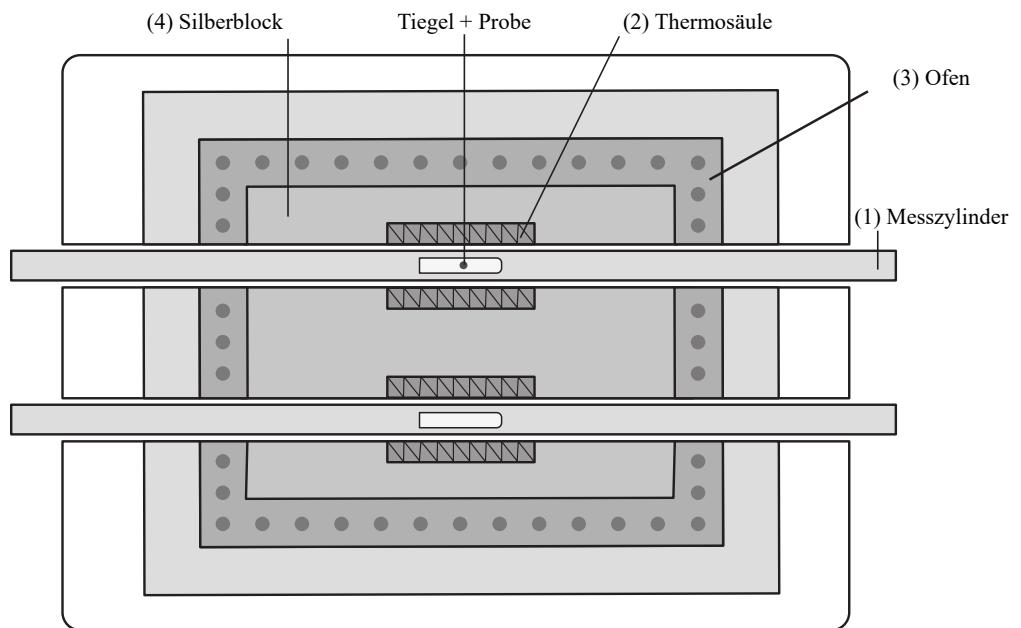
### 3.2.1 Thermische Analyse

In dieser Arbeit wurden zwei SENSYS evo DSC-Geräte (SETARAM, Frankreich) für die thermischen Analysen verwendet. Das Tian-Calvet-Kalorimeter basiert auf dem Messprinzip von E. Calvet [147] und ist in Abbildung 3.4 skizziert. Das Kalorimeter besitzt zwei zylindrische Messzellen (1) für Probe und Referenz, die mit 120 in Serie geschalteten Thermoelementen zu zwei Thermosäulen (2) umschlossen sind. Die beiden in Differenz geschalteten Thermosäulen und der zylindrische Ofen (3) sind in einem Silberblock (4) zur thermischen Stabilisierung eingebettet. Der Wärmetransport zwischen Ofen und Probe findet dabei hauptsächlich über die Thermoelemente statt. Die ausgegebene Spannungsdifferenz der Thermosäulen, der Mittelwert über die gesamte Oberfläche der Thermosäulen, kann mithilfe des Seebeck-Effekts in eine Temperaturdifferenz umgerechnet werden.

Mit diesem Aufbau lässt sich die Temperaturdifferenz aus der Probe und Referenz  $\Delta T = \Delta T_{\text{PR}}$ , aus den Differenzen aus Ofen und Probe  $\Delta T_{\text{OP}}$  sowie Ofen und Referenz  $\Delta T_{\text{OR}}$  ableiten [148]:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{OP}} - \Delta T_{\text{OR}} = \Delta T_{\text{PR}} \quad (3.1)$$

Tian-Calvet-Kalorimeter zeigen ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis (SENSYS evo DSC:  $0,2 \mu\text{W}$ ) und besitzen damit eine hohe Sensitivität. Da der Wärmestrom von der Probe durch die umschlossene Thermosäule nahezu vollständig ( $\approx 95\%$ ) erfasst wird, ist die Messung weitestgehend unabhängig von den Tiegeln und der Probenmasse. Das Tian-Calvet-Kalorimeter ist damit für die geringen Probenmassen ( $m_{\text{Probe}} = 4\text{--}50 \text{ mg}$ ) in den dickwandigen W-Tiegeln ( $m_{\text{Tiegel}} \approx 3100 \text{ mg}$ ) gut geeignet. Allerdings sind für



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau der SENSYS evo DSC (SETARAM, Frankreich). Maße der Thermosäule  $l = 20 \text{ mm}$ ,  $d = 7 \text{ mm}$ , nicht maßstabsgetreu.

Messungen mit hoher Sensitivität aufgrund der vergleichsweise großen Volumina nur geringe Heizraten möglich. Überdies ist für Tian-Calvet-Kalorimeter eine sorgfältige Kalibrierung notwendig (Abschn. 3.2.1.2), um systematische Fehler wie asymmetrische Messzellen, nicht ideale Betriebsbedingungen und den Wärmeübergang zwischen Ofen und Probe sowie statistische Fehler wie die Auflösungsgrenze des Messgerätes analytisch auszugleichen.

Nachdem das generelle Messprinzip des Tian-Calvet-Kalorimeters erläutert wurde, folgt eine Beschreibung der verwendeten Messgeräte und der Probenpräparation für die in dieser Arbeit durchgeführten thermischen Analysen. Der Aufbau der verwendeten SENSYS evo DSC-Geräte sieht eine horizontale Ausrichtung der Thermosäule und damit der Tiegel vor. Die Messzylinder können zudem verschlossen werden, um Messungen sowohl unter Luft- als auch unter Argon-Fluss durchführen zu können. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Wolframs fanden die Messungen unter konstantem Argon-Fluss ( $50 \text{ mL/min}$ ,  $99,9999\%$ ) mit vorgesetzter Gasreinigung statt. Dennoch war eine Oxidation der Tiegel bei Temperaturen über  $773 \text{ K}$  nicht vermeidbar. Dies zeigte sich in Verfärbungen des Tiegels und im Drift der Basislinie. Eine Abschätzung der Oxidschichtdicke wurde mittels Auger-Elektronen-Messungen (AES) vorgenommen und auf

kleiner 5 µm bestimmt. Damit ist die Oxidation der W-Tiegel für die thermische Analyse zu vernachlässigen. Der Drift der Basislinie in den kalorimetrischen Untersuchungen (z. B. Wärmekapazitätsmessungen) führte zu unverhältnismäßig großen Messunsicherheiten. Infolgedessen wurden die SENSYS evo DSC-Geräte nicht als Kalorimeter eingesetzt, sondern lediglich als DTA verwendet. Daher wurde auf die Bestimmung von Wärmekapazitäten und Umwandlungsenthalpien verzichtet. Der Sensor der SENSYS evo TG-DSC zeigt einen ausgeprägten Verlauf der Basislinie aufgrund der hohen Nutzungsdauer. Bei kleinen Umwandlungsenergien war zu beobachten, dass der exotherme Verlauf beim Aufheizen auf die Basislinie des Sensors zurückzuführen ist. Daher sind in den Tabellen 4.1, 4.2 und A.9 das jeweils verwendete Gerät mit tabelliert.

Aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Gallium, Lithium und Zinn wurde in dieser Arbeit anstelle konstanter Masse die thermische Masse für die Proben herangezogen. Die thermische Masse beschreibt die Wärmespeicherkapazität der Probe und kann bei bekannten Wärmekapazitäten der Elemente nach Neumann-Kopp (Gl. 3.18) abgeschätzt werden. Die Proben wurden vorab in W-Tiegeln in der Handschuhbox mit einem Lichtbogenofen zugeschweißt.

Aufgrund der verschweißten Tiegel war eine Begutachtung der Proben hinsichtlich der Benetzbartkeit nach der Messung nicht möglich. Durch den konstruktiven Aufbau des Tian-Calvet-Kalorimeters mit der um den befüllten Tiegel angeordneten 3D-Thermosäule spielt die Benetzbartkeit zwischen Probe und Tiegel eine untergeordnete Rolle. Es ist jedoch anzunehmen, dass es aufgrund der guten Benetzbartkeit zu einem guten Wärmeübergang zwischen Probe und W-Tiegel gekommen ist. Flüssige und feste Metalle besitzen aufgrund der hohen kohäsiven Kräfte in der Regel hohe Oberflächenenergien ( $0,5\text{--}2 \text{ J/m}^2$ ), womit eine gute Benetzbartkeit zu erwarten ist [149].

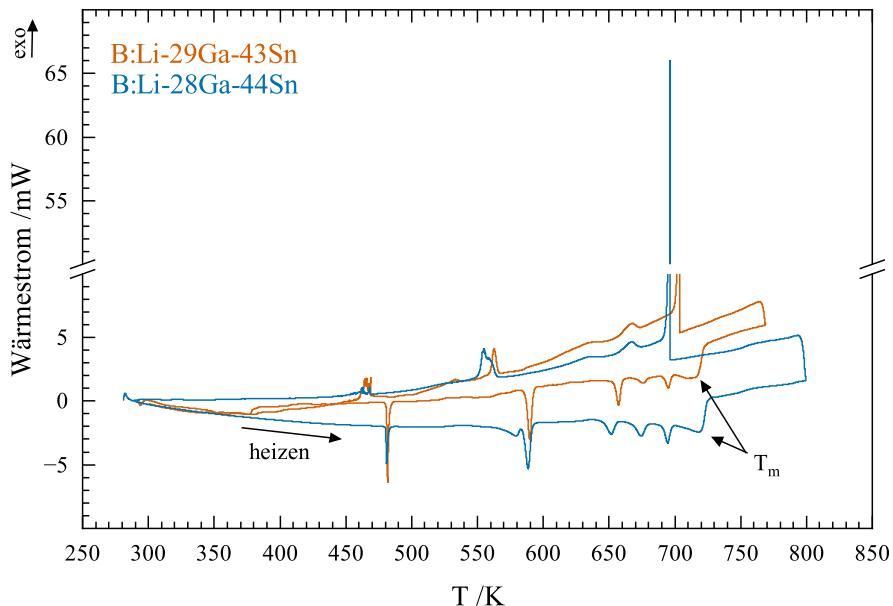
### 3.2.1.1 Bestimmung von Umwandlungstemperaturen

Die Phasenumwandlungstemperaturen lassen sich während eines kontrollierten Temperaturprogramms aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmen. Weiterführende Details zur Methode und den Einflussfaktoren werden ausführlich in Höhne et al. [148] erläutert.

Das Temperaturprogramm der DTA-Messungen setzte sich aus zwei oder mehr Zyklen zusammen, die jeweils ein Aufheiz- und Abkühlsegment besaßen. Die Heiz- und Kühlraten betrugen in allen Messungen  $\beta = 2 \text{ K/min}$ . Die maximal einzustellende Temperatur wurde mithilfe von Literaturdaten und Interpolation aus den binären Randsystemen abgeschätzt. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse erfolgte unter Verwendung des extrapolierten Onset  $T_e$  des Messpeaks nach DIN 51007:2019 [150].

Dieser wurde aus dem zweiten Aufheizzyklus bestimmt. Die Liquidustemperatur ließ sich im Aufheizsegment aus dem Maximum im Messsignal bestimmen, bevor dieses auf die Basislinie zurückfiel [151]. Die Onset Temperatur konnte in den meisten Thermo-grammen nicht bestimmt werden.

Die Wiederholbarkeit der charakteristischen thermischen Effekte in der Messkurve zeigte sich durch die wiederkehrenden Aufheizzyklen. Lediglich in Ga-reichen Proben wichen die thermischen Effekte zwischen den Zyklen voneinander ab. Dies ließ sich darauf zurückführen, dass in den benannten Proben starke Unterkühlungseffekte auftraten, weshalb der erste Aufheizzyklus ausgewertet wurde. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Messungen thermischer Effekte unterhalb der Raumtemperatur nur eingeschränkt möglich waren. Ausschlaggebend dafür war die Kühlwasser-Temperatur der SENSYS evo DSC-Geräte (SETARAM, Frankreich), die vom Taupunkt im Labor abhängig war.



**Abbildung 3.5:** Thermogramme der DTA-Messungen der Proben B:Li-29Ga-43Sn (orange) und B:Li-28Ga-44Ga (blau).

Im folgenden Abschnitt wird anhand eines Beispiels auf die Auswertung und Bestimmung der Umwandlungstemperaturen näher eingegangen. In Abbildung 3.5 sind exemplarisch die Thermogramme zweier ternärer Legierungen ähnlicher Zusammensetzung

dargestellt. Zu Beginn der Messung war ein Einschwingen des Signals zu beobachten, das durch das Einschalten des Heizsegmentes verursacht wurde. Mit steigender Temperatur traten sechs endotherme Peaks auf, denen jeweils Phasenumwandlungen zugeordnet wurden. Die Temperaturen der invarianten Phasenumwandlungen wurden mit dem extrapolierten Onset bestimmt. Aus dem Maximum des Messsignals konnte die Liquidustemperatur  $T_m$  bestimmt werden, bevor das Signal zur Basislinie hin abknickte [151]. Die Messkurven der beiden fast identischen Legierungen waren aufgrund unterschiedlicher Tiegel- und Probenmassen zueinander verschoben.

### 3.2.1.2 Temperaturkalibrierung der DTA

In realen Messsystemen weichen die gemessene und wahre Temperatur voneinander ab. Gründe dafür finden sich unter anderem im Wärmeübergang des Tiegels, in der Heizrate und dem thermischen Widerstand des verwendeten Messgerätes. Mittels einer Temperaturkalibrierung werden diese Einflussfaktoren erfasst und ermöglichen die Korrektur von gemessener Temperatur und tatsächlicher Probentemperatur. Mit geeigneten Kalibriersubstanzen (Della Gatta et al. [152]) und deren Fixpunkten lässt sich eine analytische Korrekturfunktion ermitteln. Die Phasenumwandlungstemperaturen stellen die jeweiligen Fixpunkte dar und beziehen sich auf eine Heizrate von  $\beta = 0 \text{ K/min}$ .

Im nachfolgenden Absatz wird die in dieser Arbeit angewandte Methode der Temperaturkalibrierung im Detail erläutert und anschließend das Ergebnis der Temperaturkalibrierung vorgestellt. Das Temperaturintervall von 290–933 K wurde mittels der Kalibriersubstanzen (Ga, In, Sn, Bi, Pb, Zn, Sb und Al) abgedeckt. Dazu wurden jeweils zwei Proben (ein- und dreifache Masse) unter Schutzatmosphäre in Wolfram-Tiegeln eingeschweißt. Die einfache Masse entsprach dabei der thermischen Masse der zu messenden Proben. Für die Extrapolation auf  $\beta = 0 \text{ K/min}$  wurden die Proben mit sechs Heizraten  $\beta = 5, 3, 2, 1, 0,3$  und  $0,1 \text{ K/min}$  mit je drei Zyklen gemessen. Der erste Aufheizzyklus, der für den erforderlichen thermischen Kontakt der Probe zum Tiegel sorgte, wurde verworfen. Da lediglich die Liquidustemperatur aus dem Maximum des Messsignals bestimmt und die Temperaturen der invarianten Phasenumwandlungen mittels des extrapolierten Onsets ermittelt wurden, wird für die Temperaturkalibrierung die Methode nach DIN 51007:2019 [150] verwendet. Die Schmelzpunkttemperatur wurde mithilfe des extrapolierten Onsets  $T_e$  ermittelt und graphisch gegen die Heizrate aufgetragen (Abb. 3.6a und 3.7a). Aus  $T_e$  der sechs Heizraten konnte anschließend  $T_e(\beta \rightarrow 0)$  analytisch durch eine Geradengleichung bestimmt werden (Abb. 3.6a und 3.7a). Aus

der Geradengleichung ergab sich die Steigung  $\Delta T_e / \Delta \beta$ . Aus der Differenz von Fixpunkt ( $T_{\text{lit}}$ ) und  $T_e(\beta \rightarrow 0)$  resultierte  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0)$  (Gl. 3.2):

$$\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0) = T_{\text{lit}} - T_e(\beta \rightarrow 0) \quad (3.2)$$

Damit konnte das Diagramm  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0)$  gegen  $T_e(\beta \rightarrow 0)$  erstellt werden. Aus den im Diagramm ermittelten Punkten wurde abschließend mit einem Polynom 2. Ordnung die Temperaturkorrekturfunktion  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) = A + BT + CT^2$  analytisch bestimmt (Abb. 3.6b und 3.7b). Daraus ließ sich die wahre Probentemperatur  $T_w$  mit (Gl. 3.3) ableiten:

$$\begin{aligned} T_w &= T_{\text{exp}} + \Delta T_{\text{korr}}(\beta) \\ &= T_m + \Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) - \beta \cdot \frac{\Delta T_e}{\Delta \beta} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$T_{\text{exp}}$  ist die gemessene Temperatur und  $\Delta T_e / \Delta \beta$  der Mittelwert der Steigungen  $\Delta T_e / \Delta \beta$  der verwendeten Kalibriersubstanzen. In Tabelle 3.1 werden die Temperaturkorrekturfunktionen  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T)$  und  $\Delta T_e / \Delta \beta$  für die verwendeten Geräte aufgelistet.

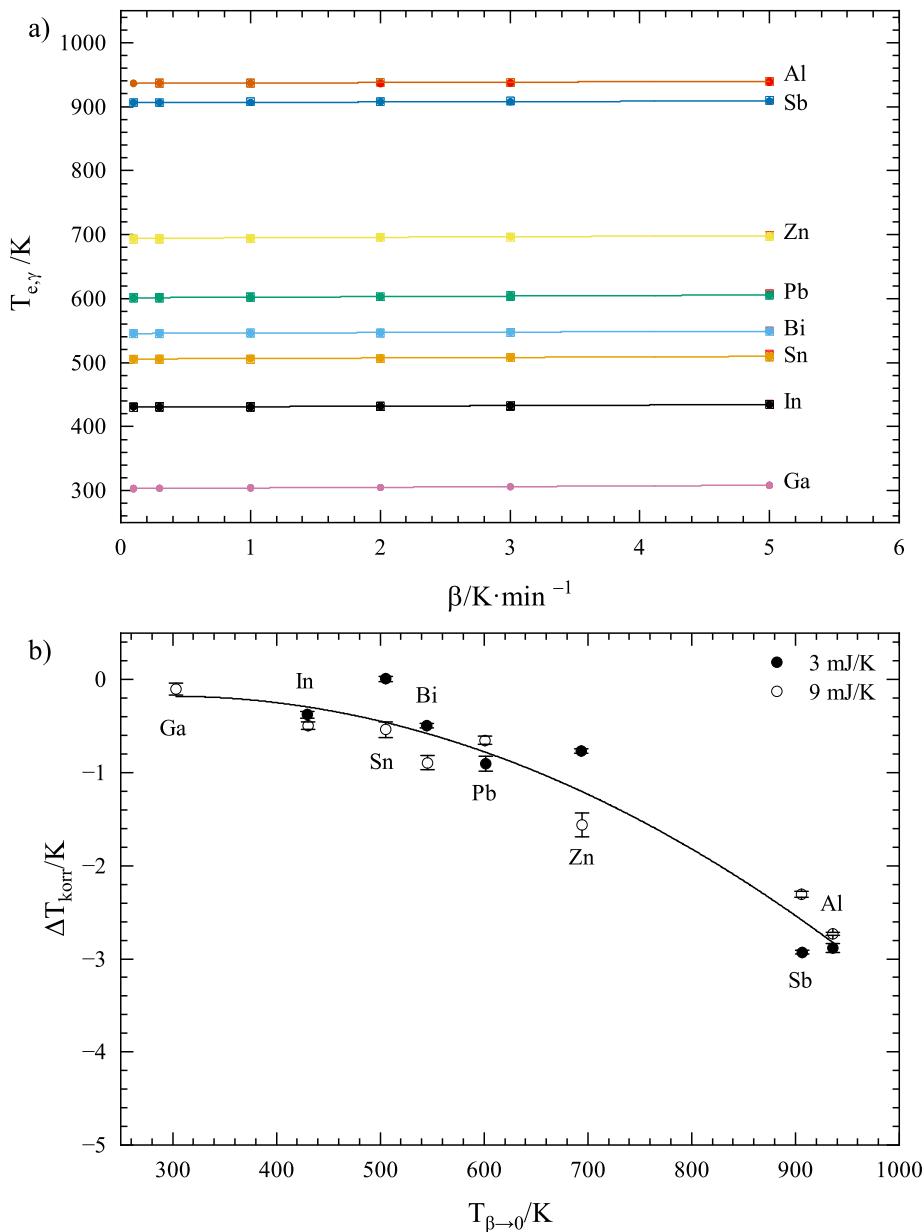
Mit der in dieser Arbeit ermittelten Temperaturkalibrierung konnten die gemessenen Temperaturen den wahren Probentemperaturen zugeordnet werden.

**Tabelle 3.1:** Temperaturkorrekturfunktion  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T)$  und  $\Delta T_e / \Delta \beta$  für a) SENSYS evo DSC und b) SENSYS evo TG-DSC.

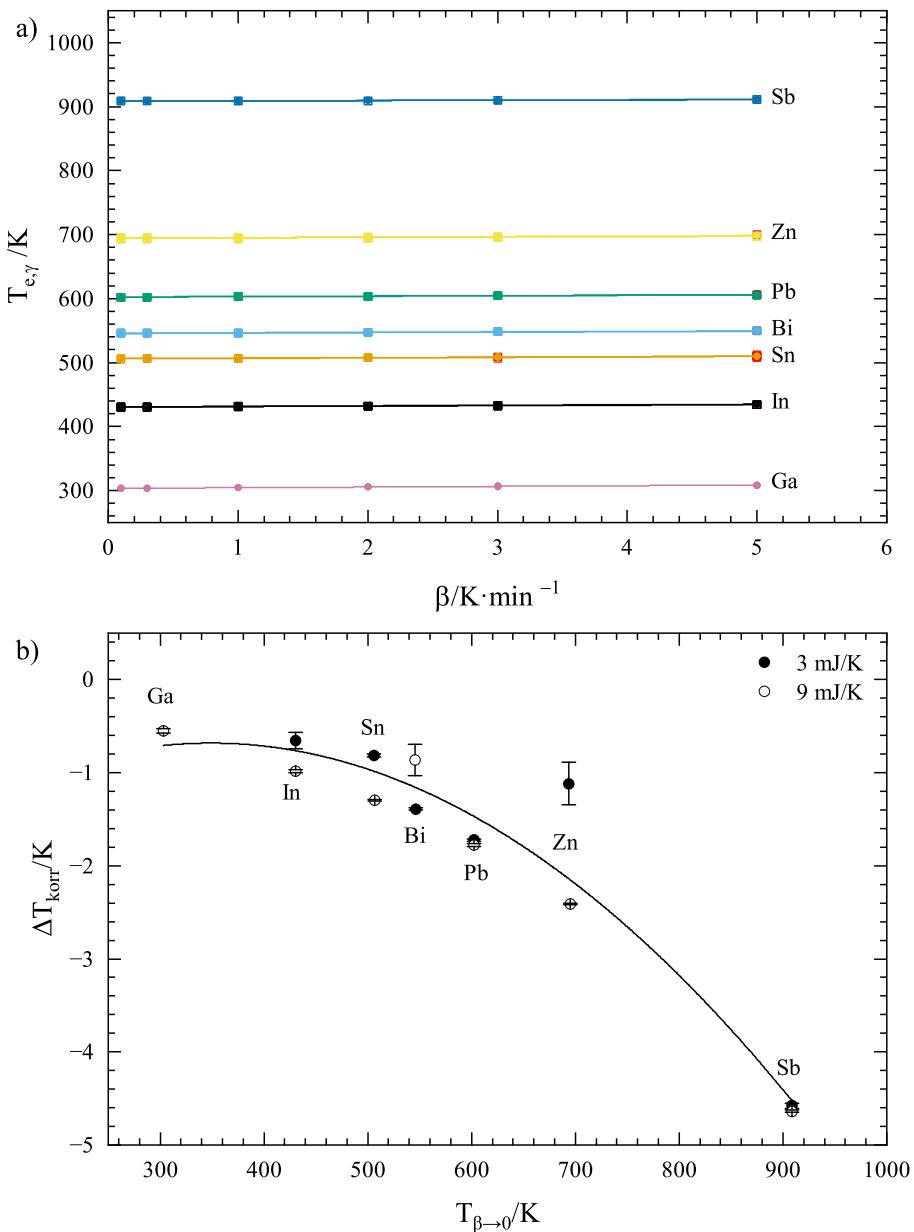
Instrument	$\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) / \text{K}$	$\Delta T_e / \Delta \beta / \text{min}$
a) SENSYS evo DSC	$-0,745 + 0,00383 \cdot T - 6,467 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	0,785
b) SENSYS evo TG-DSC	$-2,176 + 0,00856 \cdot T - 1,227 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,732

### 3.2.2 Einwurf-Kalorimetrie

Die Einwurf-Kalorimetrie Messungen wurden während eines Gastaufenthaltes an der Universität Wien bei ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Hans Flandorfer durchgeführt und vorab in Fels et al. [30] veröffentlicht. Mittels Einwurf-Kalorimetrie lassen sich thermodynamische Größen wie die Mischungsenthalpien oder Bildungsenthalpien experimentell bestimmen. Für die Messung der Mischungsenthalpien werden im folgenden Abschnitt das verwendete Messgerät, die Kalibrierung und die Messbedingungen zusammen mit der Auswertung dargestellt. Die partiellen molaren Mischungsenthalpien

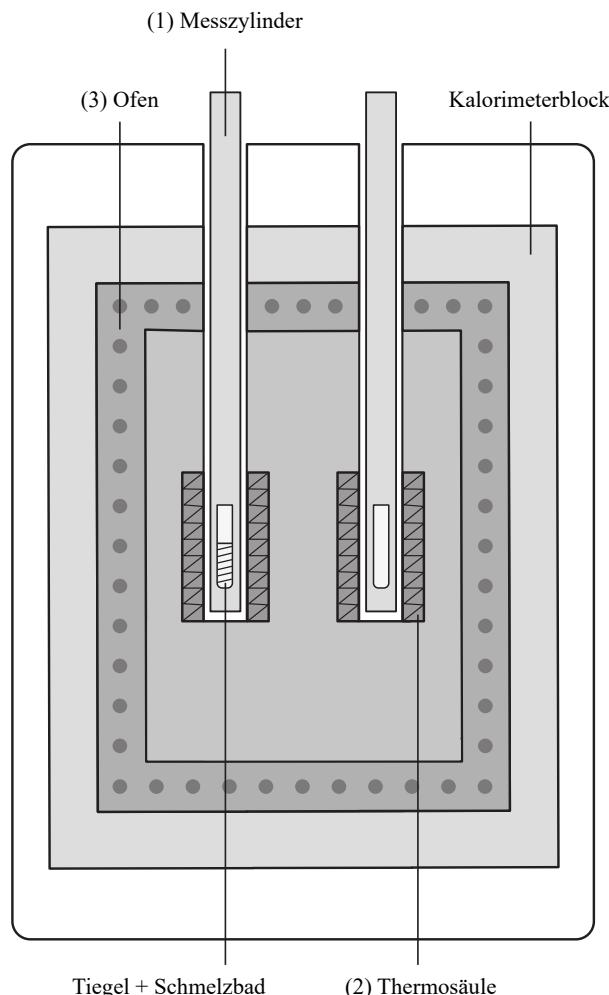


**Abbildung 3.6:** Temperaturkalibrierung der SENSYS evo DSC a) die extrapolierte Onset-Temperatur  $T_e$  aufgetragen gegen die Heizrate  $\beta$  für die Kalibriersubstanzen Ga, In, Sn, Bi, Pb, Zn, Sb und Al; b)  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0)$  aufgetragen gegen  $T_e(\beta \rightarrow 0)$  mit der Regression 2. Ordnung  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) = A + BT + CT^2$ .



**Abbildung 3.7:** Temperaturkalibrierung der SENSYS evo TG-DSC a) die extrapolierte Onset-Temperatur  $T_e$  aufgetragen gegen die Heizrate  $\beta$  für die Kalibriersubstanzen Ga, In, Sn, Bi, Pb, Zn und Sb; b)  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0)$  aufgetragen gegen  $T_e(\beta \rightarrow 0)$  mit der Regression 2. Ordnung  $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) = A + BT + CT^2$ .

im binären Ga-Li- und ternären Ga-Li-Sn-System wurden mittels Hochtemperatur-Einwurf-Kalorimetrie bestimmt. Diese Messungen wurden an dem isoperibolen Tian-Calvet-Mikrokalorimeter HT-1000 (SETARAM, Frankreich) durchgeführt, skizziert in Abbildung 3.8. Die zwei Messzyylinder (1) sind umgeben von den jeweiligen Thermosäulen (2). Diese Anordnung wird von einem Ofen (3) umschlossen. Im HT-1000 sind die zwei Thermosäulen aus 210 Typ-S-Thermoelementen aufgebaut. Das Messprinzip funktioniert analog dem Tian-Calvet-Kalorimeter SENSYS evo DSC (SETARAM, Frankreich), dargestellt in Abschnitt 3.2.1.



**Abbildung 3.8:** Schematischer Aufbau des HT-1000 (SETARAM, Frankreich). Maße der Thermosäule  $l = 70 \text{ mm}$ ,  $d = 14 \text{ mm}$ , nicht maßstabsgetreu.

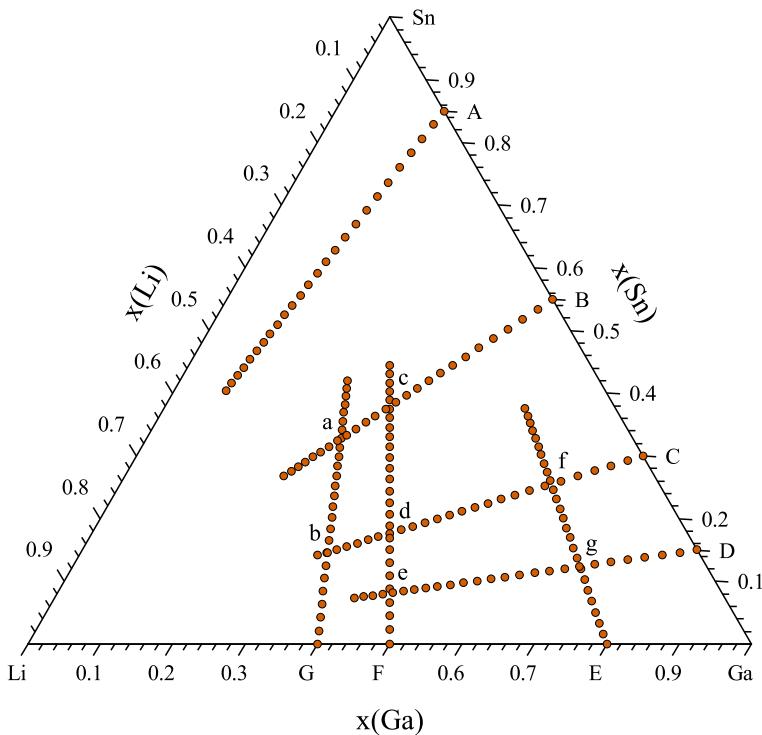
Eine detaillierte Erläuterung des Messgerätes findet sich in Flandorfer et al. [153]. Um ein besseres Verständnis von den Messergebnissen zu erlangen, erfolgt eine kurze Beschreibung der für die vorliegende Arbeit relevanten Merkmale. In die Proben-Messzelle wurde ein Quarzrohr, das mit einem automatischen Probengeber und einem Anschluss für Vakuum und Inertgas verbunden war, eingelassen. Die Ansteuerung des automatischen Probengebers mit seinen 30 Tiegeln sowie die Erfassung der Messdaten erfolgte mit einem Programm auf Basis der Software LabVIEW (National Instruments, USA) [153]. Zum thermischen Ausgleich war die Referenz-Messzelle konstant mit Aluminiumoxid beladen.

Die verwendeten Versuchspараметer für die Einwurf-Kalorimetrie-Messungen werden im anschließenden Absatz vorgestellt. Für die Messungen betrug die Kalorimetertemperatur  $T_c = 1081\text{ K}$  und die Einwurftemperatur  $T_d = 305\text{ K}$ . Vor Beginn der Messungen wurde der BN-Tiegel (Innendurchmesser 11 mm, Höhe 70 mm) mit der Schmelzbadlegierung gefüllt und in das Kalorimeter eingelassen. Das thermische Gleichgewicht und eine stabile Basislinie wurden nach ca. 16 h erreicht.

Für die Messung im Ga-Li-System wurde ca. 2 g Gallium vorgelegt und es wurden 25 kleine Stücke Lithium ( $m = 8\text{--}30\text{ mg}$ ) über den automatischen Probengeber eingeschüttet. Der Einwurf von festem Ga in das Li-Bad war aufgrund des Schmelzpunktes von reinem Gallium ( $T_d = 303\text{ K}$ ), der nur knapp unterhalb der Einwurftemperatur von  $T_d = 305\text{ K}$  lag, nicht realisierbar. Daher wurden die Daten im Li-reichen Bereich interpoliert. Im ternären Ga-Li-Sn-System wurden sieben Konzentrationsschritte A bis G mit den Stoffmengenverhältnissen  $r_{\text{Ga;Sn}} = 0,15, 0,45, 0,70, 0,85$  sowie  $r_{\text{Ga;Li}} = 0,80, 0,50, 0,40$  untersucht (Abb. 3.9). Die jeweils dritte Komponente Li ( $m = 6\text{--}15\text{ mg}$ ) oder Sn ( $m = 67\text{--}133\text{ mg}$ ) wurde über den automatischen Probengeber eingeschüttet. Das Einwurintervall betrug für alle Messungen 40 min und die Aufzeichnungsrate 0,5 s.

Einwurf Nr. 13 aus dem Konzentrationsschnitt B wies eine Anomalie auf. Das endotherme Signal in der Messkurve deutete auf ein Aufheizen und Schmelzen des Sn hin, allerdings fehlte die exotherme Mischungsreaktion. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Zinntröpfchen am Rand des Tiegels hängen blieb und nicht in das Schmelzbad fiel. Um dennoch die integrale Mischungsenthalpie berechnen zu können, wurde die Peakfläche mit einer linearen Funktion interpoliert, wie in Abbildung 3.10 veranschaulicht.

Nach jeder Messung wurden fünf Stücke Saphir (NIST SRM 720, National Institute of Standards and Technology, USA) als Standard-Kalibriermaterial in das Schmelzbad eingeschüttet (Abschn. 3.2.2.1).



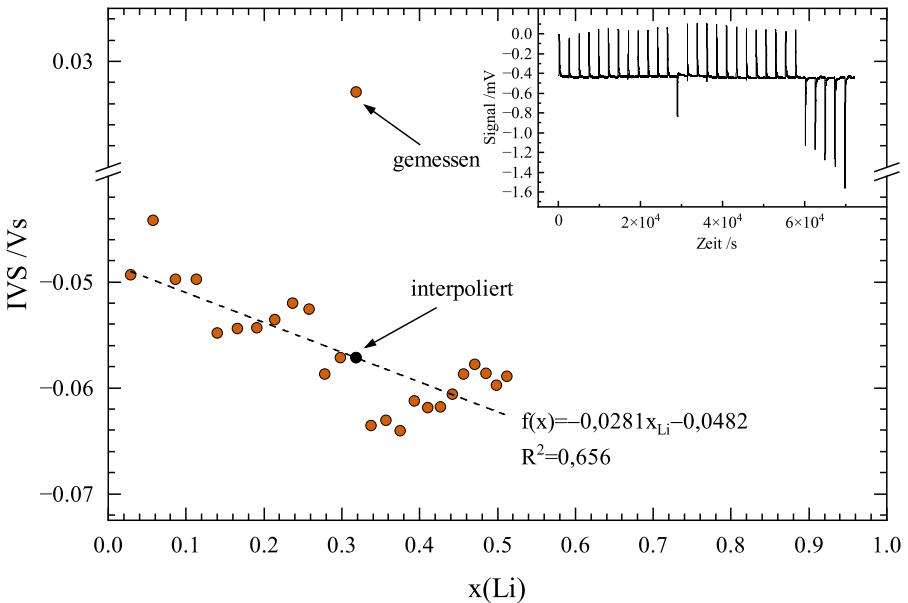
**Abbildung 3.9:** Sieben Konzentrationsschnitte im Ga-Li-Sn-System zur Bestimmung der integralen molaren Mischungsenthalpien. Eigene Darstellung aus [154].

### 3.2.2.1 Kalorimetrische Kalibrierung des Einwurf-Kalorimeters

Die individuell ermittelte Kalorimeterkonstante  $k$  wurde aus den Einwürfen des Standard-Kalibriermaterials mit Gleichung 3.4 bestimmt. Dabei wurde das integrierte Spannungssignal (engl. „Integrated Voltage Signal“,  $IVS$ ) mit dem integrierten Wärmestrom  $\Delta H_{\text{signal}}^{ij}$  korreliert:

$$k = \frac{\Delta_{T_d \rightarrow T_c} H_{\text{ref}} \cdot n_{\text{ref}}}{IVS} \quad (3.4)$$

$\Delta_{T_d \rightarrow T_c} H_{\text{ref}}$  ist die molare Enthalpiezunahme von der Einwurftemperatur  $T_d$  zur Kalorimetertemperatur  $T_c$  und  $n_{\text{ref}}$  die molare Menge des Referenzmaterials. Die mittlere Kalorimeterkonstante wurde aus dem Mittelwert der fünf Einwürfe berechnet.



**Abbildung 3.10:** Interpolation des Einwurfs Nr.13 durch lineare Regression der Peakflächen auf dem Konzentrationschnitt B. Eigene Darstellung aus [154].

### 3.2.2.2 Die partiellen und integralen molaren Mischungsenthalpien

Nachdem der Aufbau, die Versuchsbedingungen und die Kalibrierung der Einwurf-Kalorimetrie dargestellt worden sind, wird im folgenden Absatz die Auswertung der Daten näher erläutert. Die Mischungsenthalpie der Schmelze ist eine wichtige experimentelle Größe für thermodynamische Modellierungen und kann aus dem Messsignal jedes Einwurfs bestimmt werden. In einem ersten Schritt wird der integrierte Wärmestrom  $\Delta H_{\text{signal}}^{ij}$  berechnet. Dazu wird die für jede Messung bestimmte Kalorimeterkonstante  $k$  (Abschn. 3.2.2.1) mit dem integrierten Spannungssignal ( $\text{IVS}$ ) multipliziert:

$$\Delta H_{\text{signal}}^{ij} = \text{IVS} \cdot k \quad (3.5)$$

Der integrierte Wärmestrom setzt sich aus erstens der molaren Enthalpie der eingeworfenen Probe ab der Einwurftemperatur ( $T_d$ ) bis zur Kalorimetertemperatur ( $T_c$ ) und zweitens der Lösungsenthalpie  $\Delta H_{\text{reaction}}^{ij}$  der Probe im Schmelzbad bei konstantem Druck zusammen:

$$\Delta H_{\text{signal}}^{ij} = n_i \cdot [H_{(l),c}^i - H_{(s),d}^i] + \Delta H_{\text{reaction}}^{ij} \quad (3.6)$$

Die Enthalpie durch Erwärmung wird anhand der numerischen Beschreibung des Enthalpieverlaufs aus der SGTE-Unary-Datenbank [155] berechnet. Die partielle Mischungsenthalpie ( $\Delta_{mix}\bar{H}^{ij}$ ) kann unter der Bedingung, dass die eingeworfene Probenmenge  $n_i$  im Vergleich zur Schmelzbadmenge  $n_j$  sehr gering ist ( $n \ll 1$ ), berechnet werden:

$$\Delta_{mix}\bar{H}^{ij} = \frac{\Delta H_{\text{reaction}}^{ij}}{n_i} \quad (3.7)$$

Mit bekannter Mischungsenthalpie der vorgelegten Schmelzbadlegierung  $H_0$  kann die Gleichung zur Berechnung der integralen molaren Mischungsenthalpie  $\Delta_{mix}H^{ij}$  formuliert werden zu:

$$\Delta_{mix}H^{ij} = \frac{H_0 + \sum_{ij} \Delta H_{\text{reaction}}^{ij}}{n_j + \sum_i n_i} \quad (3.8)$$

Zur Beschreibung der Mischungsenthalpie in binären Systemen wird im Regelfall das empirische Redlich-Kister-Modell verwendet. Für die Extrapolation in höherkomponentige Systeme werden Extrapolationsmethoden wie z. B. Muggianu und Toop bevorzugt. Im Folgenden wird auf die in dieser Arbeit relevanten Modelle Redlich-Kister, Redlich-Kister-Muggianu und Toop eingegangen. Das Redlich-Kister-Modell für ein binäres System wird in Gleichung 3.9 dargestellt, bezogen auf reines Ga und Li ( $\Delta_{mix}H = 0$ ) [156].

$$\Delta_{mix}H^{ij} = x_i x_j \cdot \sum_{\nu=0}^{\nu} {}^{\nu}L_{ij}(x_i - x_j)^{\nu} \quad (3.9)$$

Die Indizes  $i$  und  $j$  entsprechen Ga und Li,  $L$  ist der binäre Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter,  $\nu$  die Ordnung der Wechselwirkungsparameter.

Zur Extrapolation der integralen molaren Mischungsenthalpien in das ternäre System wird zumeist das Redlich-Kister-Muggianu-Modell (Gl. 3.10) mit den empirisch bestimmten ternären Redlich-Kister-Muggianu-Wechselwirkungsparametern verwendet [156]:

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}H^{\text{RKM}} = & \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{ij}(x_i - x_j)^{\nu} + \\ & x_i x_j x_k (x_i {}^{\nu}M_{ijk} + x_j {}^{\nu}M_{ijk} + x_k {}^{\nu}M_{ijk}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dabei entsprechen  $i$ ,  $j$  und  $k$  jeweils Ga, Li und Sn während,  ${}^{\nu}L_{ij}$  die binären Redlich-Kister- und  ${}^{\nu}M_{ijk}$  die ternären Redlich-Kister-Muggianu-Wechselwirkungsparameter sind. Die zur Berechnung des Redlich-Kister-Muggianu-Modells notwendigen binären Wechselwirkungsparameter  ${}^{\nu}L_{ij}$  der Randsysteme sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Die

ternären Wechselwirkungsparameter  $M$  werden mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Daten angepasst.

Das Redlich-Kister-Muggianu-Modell ist ein symmetrisches Extrapolationsmodell, das für ternäre Systeme, in deren Randsystemen ähnliche Mischungsverhalten auftreten, geeignet ist. Im ternären Ga-Li-Sn-System zeigen die Randsysteme Ga-Li und Li-Sn jeweils stark exotherme Mischungsenthalpien, wohingegen das Ga-Sn-System eine leicht endotherme Mischungsenthalpie besitzt. Damit kann das asymmetrische Extrapolationsmodell von Toop (Gl. 3.11) [157] zur numerischen Beschreibung der Mischungsenthalpie verwendet werden. Der letzte Term in Gleichung 3.11 beschreibt den asymmetrischen Beitrag:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}H^{\text{Toop}} = & \frac{x_i}{1-x_j} \Delta_{\text{mix}}H_{i,j}(x_j, 1-x_j) \\ & + \frac{x_k}{1-x_j} \Delta_{\text{mix}}H_{j,k}(x_j, 1-x_j) \\ & + (x_i + x_k)^2 \Delta_{\text{mix}}H_{i,k}\left(\frac{x_j}{x_i + x_k}, \frac{x_k}{x_i + x_k}\right)\end{aligned}\quad (3.11)$$

Hierbei stehen  $i$ ,  $j$  und  $k$  für Ga, Li und Sn.

Die durch Einwurf-Kalorimetrie gewonnenen partiellen und integralen molaren Mischungsenthalpien leisten neben der thermischen Analyse einen Beitrag zur thermodynamischen Beschreibung der Schmelzphase. Für ein breites Wissen zum ternären Ga-Li-Sn-System liefern weitere experimentelle Methoden wie die Röntgendiffraktometrie zusätzliche Erkenntnisse.

### 3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Kenntnis über Kristallstrukturen ist für das Verständnis von Phasendiagrammen sowie thermodynamischen Modellierungen essenziell. Mithilfe von Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge im Ångström-Bereich liegt, kann die Kristallstruktur der Festkörper untersucht werden. Dazu eignen sich Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen (Abschn. 3.3.1), an die sich qualitative und quantitative Phasenanalysen (Abschn. 3.3.2) anschließen lassen. Aus diesen Kenntnissen lassen sich sowohl Modelle für thermodynamische Optimierungen als auch isotherme Schnitte ableiten.

### 3.3.1 Pulverdiffraktometrie

Das für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD)-Untersuchungen genutzte Messgerät, die Probenpräparation und die Messbedingungen werden im folgenden Absatz vorgestellt. Die Messungen wurden mit dem Panalytical Empyrean (Malvern Panalytical, Niederlande) Röntgendiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Dieses war mit einer Kupfer-Röntgenröhre sowie dem iCore und dCore zur Automatisierung der Primär- und Sekundäroptiken ausgestattet. Durch die einstellbaren automatischen Divergenzschlitze war eine konstant bestrahlte Fläche ( $10 \times 10$  mm) der Probe bis  $2\theta \leq 74^\circ$  realisierbar. Damit wurden höhere Intensitäten bei hohem Einfallswinkel gegenüber konstanten Divergenzschlitzen gemessen. Der PIXcel3D-Detektor verfügte über ein Messfeld von  $256 \times 256$  Pixeln. Dies ermöglichte Messungen mit hoher Auflösung in kurzer Zeit.

Die Probenpräparation für die XRPD-Messungen erfolgte ausschließlich in der Handschuhbox. Die Proben wurden dazu zunächst in einem Hartmetallmörser fein gerieben und duktile Proben (Sn- und Li-reich) zu einem flachen Blech gewalzt. Um Reflexe vom Untergrund zu vermeiden, wurden die Proben anschließend auf einem Si(510)-Einkristall präpariert. Auch für die röntgenographischen Untersuchungen war eine inerte Atmosphäre erforderlich. Dies wurde durch einen Polycarbonat (PC)-Dom, der über der Pulverprobe platziert wurde, erzielt.

Bei Versuchen mit reinem Lithium waren erste Oxidationsprodukte nach 90 min nachweisbar. Daraufhin wurde das Messprogramm so ausgelegt, dass die gesamte Messdauer eine Stunde nicht überschritt. Dazu wurden die Proben im  $2\theta$ -Bereich von  $10$ – $110^\circ$  mit Schrittweiten von  $0,0131^\circ/\text{step}$  und Belichtungszeiten von 50 s zweimal gemessen. Die Messsignale aus den zwei Wiederholungen wurden anschließend addiert.

Das amorphe Polycarbonat des PC-Doms und die Röntgenstrahlen absorbierende Argon-Atmosphäre (Massenschwächungskoeffizient  $(\mu/\rho)_{Ar} = 118,0 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $(\mu/\rho)_{Luft} = 9,865 \text{ cm}^2/\text{g}$  für CuK $\alpha$  [158]) verursachten einen charakteristischen Verlauf des Untergrundes, der zu einer Reduzierung der Gesamtintensitäten führte. Das spiegelte sich in einem starken Signalrauschen und schlechtem Intensitäts-Untergrund-Verhältnis wider.

### 3.3.2 Phasenanalyse

Aus XRPD-Untersuchungen resultieren Röntgendiffraktogramme mit charakteristischen Reflexen (Abb. 4.5). Die Darstellung und Auswertung der Röntgendiffraktogramme fanden mit der Software HighScore Plus (Malvern Panalytical, Niederlande) statt.

Dabei werden die Reflexlagen den Phasen in der Probe zugeordnet. Die Intensitätsverhältnisse der Reflexe ermöglichen quantitative Aussagen zu den Phasenanteilen. Im Folgenden werden die Methoden der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse kurz beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Methoden und Auswertungen erfolgt in Spieß et al. [158]. Zur qualitativen Phasenanalyse der Proben wurden die Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm mit der Datenbank PDF4+ 2021 [159] verglichen. Anschließend konnten die Reflexe einzelnen Phasen zugeordnet werden und ergeben die in der Probe vorliegenden Phasen.

Um eine quantitative Aussage über die Phasenanteile treffen zu können, wurde das Verhältnis der Reflexintensitäten zwischen den Phasen ausgewertet. Dazu eignet sich die Rietveld-Methode [160, 161]. Die gemessene Intensität ist proportional zum Phasenanteil  $\phi$  in einer Mischung aus  $j$  verschiedenen Phasen. Der Phasenanteil ist nur indirekt bestimmbar, da dieser mit dem Absorptionskoeffizienten der Mischung  $\mu_m$  nicht linear verknüpft ist. Die Rietveld-Methode basiert auf einer analytischen Funktion, die alle Reflexionspunkte  $i$  des Röntgendiffraktogramms beschreibt. Diese Methode minimiert Fehler, die beispielsweise durch Einflüsse von Vorzugsorientierungen der Proben entstehen. Um symmetrische Reflexe analytisch abzubilden, werden hauptsächlich Gauß- und Lorentz-Funktionen verwendet. Asymmetrische Reflexe lassen sich beispielsweise mit einer Kombination aus Gauß- und Lorentz-Funktionen beschreiben (z. B. Pseudo-Voigt-Funktion). Dabei werden zusätzliche Koeffizienten zur Beschreibung von Winkeleigenschaften und asymmetrischen Reflexformen für die jeweiligen  $h, k, l$  eines Bragg-Reflexes berücksichtigt. Die berechnete Intensität  $y_{ic}$  am  $i$ -ten Messpunkt ist definiert als:

$$y_{ic} = \sum_p S_\phi \sum_{hkl} H_{hkl} \cdot L_{hkl} \cdot P_{hkl} \cdot A \cdot S_r \cdot E_X \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Psi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + y_{ib} \quad (3.12)$$

$S_\phi$	Skalierungsfaktor der Phase $\phi$	$H$	Flächenhäufigkeitsfaktor
$L$	Lorentz- & Polarisationsfaktor	$P$	Texturfaktor
$A$	Absorptionsfaktor	$S_r$	Oberflächenrauigkeitsfaktor
$E_X$	Extinktionsfaktor	$F$	Strukturfaktor
$\Psi$	Reflexprofilfunktion	$2\theta_i$	Glanzwinkel
$2\theta_{hkl}$	Berechnete Bragg-Position	$y_{ib}$	Untergrundintensität

Der Phasenanteil  $w_\phi$  der Phase  $\phi$  ist proportional zum Skalierungsfaktor  $S_\phi$  [162, 163]. Mit der Dichte  $\rho$  der Phasen lässt sich der Phasenanteil mit der Gleichung 3.13 bestimmen zu:

$$w_\phi = \frac{S_\phi \rho_\phi}{\sum_i S_{\phi,i} \rho_{\phi,i}} \quad (3.13)$$

Abschließend werden wesentliche begrenzende Faktoren kurz erläutert, die eine qualitative und quantitative Phasenanalyse erschweren. Dazu zählt die Überlappung von Reflexen, die sich auf kristallographisch verwandte Phasen und niedrig symmetrische Kristallstrukturen zurückführen lässt. Infolgedessen kann die qualitative Phasenzuordnung, die Voraussetzung für die quantitative Phasenanalyse ist, unzureichend sein. Ansonsten ist eine quantitative Bestimmung der Schmelzphase ausschließlich mit internen Standards möglich [158]. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher auf die quantitative Phasenanalyse weitestgehend verzichtet.

Hiermit sind alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Methoden kurz erläutert worden. Bevor die Ergebnisse der Methoden zur thermodynamischen Modellierung verwendet werden können, ist eine Betrachtung der Messunsicherheiten notwendig.

## 3.4 Messunsicherheiten

Der Messwert ist lediglich ein Näherungswert des wahren Wertes und wird im Allgemeinen mit der Messunsicherheit dargestellt. Dabei kann die Messunsicherheit nach dem Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (engl. „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM)“) [164] abgeschätzt werden. Die Streubreite der Werte um den wahren Wert kann mit der Standardunsicherheit  $u$  ausgedrückt werden. Zur Ermittlung der Standardunsicherheit können die Typ-A-Auswertung mithilfe der statistischen Analyse oder Typ-B-Auswertung mittels nicht statistischer Analyse verwendet werden [164]. Durch die geringe Anzahl an Messreihen wird in dieser Arbeit die Unsicherheit hauptsächlich nach Typ B abschätzen. Dabei werden Herstellerangaben zu

den Instrumenten, Kalibrierdaten, Abschätzungen oder Ober- und Untergrenzen hinzugezogen. Mit diesen Informationen lässt sich die kombinierte Standardunsicherheit  $u_k(y)$  mit Gleichung 3.14 berechnen [164].

$$\begin{aligned} u_k^2(y) &= \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \\ u_i(y) &= \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Unter der Annahme, dass die Messwerte einer Normalverteilung unterliegen, kann die erweiterte Unsicherheit  $U$  (Gl. 3.15) mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  multipliziert werden, um insgesamt 95,4 % der Werte abzudecken [164].

$$U(y) = k \cdot u_k(y) \quad (3.15)$$

Zu Beginn der Bestimmung der Messunsicherheiten wird eine der experimentellen Messmethode entsprechende Modellgleichung ausgewählt, die die Einflussgrößen definiert. Die Standardunsicherheiten der Einflussgrößen werden anschließend zu einem Messunsicherheitsbudget zusammengetragen. Abschließend können die Messunsicherheiten mit der Software „GUM Workbench“ (Metrodata GmbH, Deutschland) berechnet werden. In den folgenden zwei Abschnitten werden die Berechnungen der Messunsicherheiten für die thermische Analyse und die Einwurf-Kalorimetrie im Detail erläutert.

### 3.4.1 Messunsicherheit der thermischen Analyse

Zur Ermittlung der Messunsicherheit in der thermischen Analyse ist ein genaues Wissen über die Einflussfaktoren von Bedeutung. Aufgrund der baulichen Konstruktion der SENSYS evo DSC (SETARAM, Frankreich) mit den Thermosäulen und dem Silberblock sind die Probenplatzierung und die Temperaturgradienten in der Messzelle zu vernachlässigen. Einflussgrößen sind insbesondere das Signal-Rausch-Verhältnis, unterschiedlich beschaffene Tiegel und die Wahl des Spülgases. Massenunterschiede der Tiegel führen zu unterschiedlichen thermischen Massen und einem asymmetrischen Messsystem. Die Messunsicherheiten in dieser Arbeit ließen sich durch die regelmäßige Wiederholung der Temperaturkalibrierung und Proben-Messungen nach der Typ-B-Methode abschätzen. Dazu wurde das Modell nach Gleichung 3.3 für die Berechnung verwendet.

In Tabelle 3.2 sind die Einflussgrößen und Standardunsicherheiten für die thermische Analyse am Beispiel eines thermischen Effektes in der Probe B:Li-16Ga-68Sn aufgelistet.

**Tabelle 3.2:** Messunsicherheitsbudget für die thermische Analyse am Beispiel der Probe B:Li-16Ga-68Sn.

Modell: $T_w = T_{\text{exp}} + A + BT_{\text{exp}} + CT_{\text{exp}}^2 - \beta \cdot \frac{\Delta T_e}{\Delta \beta}$					
Größe $X_i$	Schätzwert $x_i$	$u(x_i)$	Verteilung	$S_k$	Index/%
$T_{\text{exp}}$	483,171 K	0,232 K	Normal	1,0	2,0
$A$	-0,745	0,847	Normal	1,0	26,5
$B$	$3,83 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	Normal	480	63,2
$C$	$-6,467 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	Normal	$230 \cdot 10^3$	8,2
$\beta$	2,0 K/min	-	-	-	-
$\frac{\Delta T_e}{\Delta \beta}$	0,785 min	0,0310 min	Normal	-2,0	0,1

$T_w = (481,20 \pm 1,65) \text{ K mit } k = 1$

Die Standardunsicherheit der Temperatur  $T$  berechnete sich aus Mehrfachmessungen der Umwandlungstemperatur. Die Größen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $\frac{\Delta T_e}{\Delta \beta}$  mit deren Standardunsicherheiten entstammten der Temperaturkalibrierung (Abschn. 3.2.1.2). Damit kann die kombinierte Unsicherheit für die Temperatur mit  $\pm 2 \text{ K}$  angegeben werden. Diese vergleichsweise hohe Messunsicherheit ist bedingt durch den experimentellen Aufbau sowie den Proben selbst und stellt damit eine konservative Abschätzung dar.

### 3.4.2 Messunsicherheit der Einwurf-Kalorimetrie

Die Einflussfaktoren, die zur Messunsicherheit der Einwurf-Kalorimetrie beitragen, sind Verunreinigungen, Nebenreaktionen mit dem Tiegel, Verdampfen der Probe und unvollständige Reaktionen. Auch systematische Fehler wie der Aufbau des Kalorimeters, die Kalibrierung und die Signalauswertung tragen zu den Messunsicherheiten bei. Für die Betrachtung der Messunsicherheit der Mischungsenthalpie wurden die wichtigsten Einflussgrößen berücksichtigt: statistische Fehler aus der Peak-Integration ( $IVS$ ) und der Kalibrierung ( $k$ ), zusammengefasst in  $\Delta H_{\text{reaction}}^{ij}$ , sowie Fehler beim Wiegen ( $n$ ). Diese sind zusammen mit der Modellgleichung (Gl. 3.8) in Tabelle 3.3 aufgelistet. Am Beispiel des ersten Einwurfs ( $i=1$ ) der Messung im binären Ga-Li-System ist die kombinierte Messunsicherheit der integralen molaren Mischungsenthalpie zu  $\pm 41,9 \text{ J/mol}$  berechnet worden.

Nachdem die Messunsicherheiten der experimentell ermittelten Daten betrachtet wurden, ist eine wissenschaftliche Einordnung der Ergebnisse möglich. Somit können die experimentellen Daten in die thermodynamische Modellierung einfließen.

**Tabelle 3.3:** Messunsicherheitsbudget für die Einwurf-Kalorimetrie, beispielhaft für die Messung im binären Ga-Li-System.

Modell: $\Delta_{mix}H^{ij} = \frac{H_0 + \sum_{ij} \Delta H_{\text{reaction}}^{ij}}{n_j + \sum_i n_i}, i=1$					
Größe $X_i$	Schätzwert $x_i$	$u(x_i)$	Verteilung	$S_k$	Index/%
$H_0$	0,00 J	1,00 J	Normal	$32 \cdot 10^3$	0,0
$\Delta H_{\text{reaction}}^{ij}$	-64,25 J	1,31 J	Normal	42	100,0
$n_j$	30,14 mmol	1,00 $\mu\text{mol}$	Normal	$66 \cdot 10^3$	0,0
$n_1$	1,15 mmol	1,00 $\mu\text{mol}$	Normal	$66 \cdot 10^3$	0,0
$\Delta_{mix}H^{ij} = (-2053,2 \pm 41,9) \text{ J/mol mit } k = 1$					

## 3.5 Computergestützte Thermodynamik

Mithilfe eines thermodynamischen Datensatzes können neben Phasendiagrammen auch direkt und indirekt bestimmte thermodynamische Größen berechnet werden. Zur Ermittlung dieses Datensatzes werden experimentelle Daten und ab initio Ergebnisse herangezogen. Damit kann unter Zuhilfenahme der CALPHAD-Methode (Abschn. 3.5.1) und geeigneter Modelle (Abschn. 3.5.2) eine thermodynamische Modellierung durchgeführt werden (Abschn. 3.5.3).

### 3.5.1 Die CALPHAD-Methode

Die CALPHAD-Methode (engl., „computer coupling of phase diagrams and thermochemistry“) verknüpft Thermodynamik und Konstitution mittels computergestützter Modelle [165]. Mit dem thermodynamischen Datensatz, bestehend aus den freien Enthalpien  $G$  aller im System vorhandenen Phasen, lassen sich die im Gleichgewicht vorkommenden Phasen und deren Mengen bei gegebener Zusammensetzung, Temperatur und Druck berechnen. Infolgedessen können thermodynamische Größen über die experimentellen Daten hinaus berechnet werden. Dazu ist die Parametrisierung der freien Enthalpie notwendig, die für jede Phase im System eingeführt wird. Das Modell wird auf Basis der chemischen, physikalischen und kristallographischen Eigenschaften ausgewählt. Mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden die Parameter der Modelle an die zuverlässigsten experimentellen oder ab initio Daten angepasst.

### 3.5.2 Modelle für die freie-Enthalpie-Beschreibung

Die freie Enthalpie  $G(T, n_i, p)$  ist eine Funktion der Temperatur  $T$ , der Stoffmenge  $n_i$  der Komponente  $i$  und des Druckes  $p$ . Allgemein kann die molare freie Enthalpie einer Phase  $\phi$  mit Gleichung 3.16 ausgedrückt werden [166]:

$$G^\phi = {}^{\text{srf}}G^\phi + {}^{\text{id}}G^\phi + {}^{\text{E}}G^\phi \quad (3.16)$$

${}^{\text{srf}}G^\phi$  Freie Enthalpie des mechanischen Gemenges

${}^{\text{id}}G^\phi$  Freie Enthalpie der idealen Mischung

${}^{\text{E}}G^\phi$  Freie Exzess-Enthalpie

Diese lässt sich mit verschiedenen Modellen beschreiben. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Modelle, die relevant für die Ga-Li-Modellierung sind, wird in den folgenden Unterkapiteln kurz eingegangen. Weitere Modelle und deren Auswahlkriterien sind in Lukas et al. [166], U.R. Kattner [167] sowie Schmid-Fetzer et al. [168] näher erläutert.

#### 3.5.2.1 Stöchiometrische Phasen

Das binäre Ga-Li-System besitzt eine Vielzahl von intermediären Verbindungen, die als stöchiometrische Phasen modelliert wurden. Die freie Enthalpie für stöchiometrische Phasen ist bei konstantem Druck lediglich von der Temperatur abhängig. Damit kann die freie Enthalpie  $G^\phi(T)$  der Phase  $\phi$  durch eine oder mehrere Potenzreihen angenähert werden [166] (Gl. 3.17):

$$G^\phi(T) - \sum_i b_i H_i^{\text{SER}} = a_0 + a_1 T + a_2 T \ln(T) + \dots \quad (3.17)$$

$b_i$  ist der stöchiometrische Koeffizient des Elements  $i$  der Verbindung und  $H_i^{\text{SER}}$  die Enthalpie des Elements  $i$  bei Standardbedingungen (engl. „Standard Element Reference“ (SER) bei 298,15 K und  $1 \cdot 10^5$  Pa). Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität  $c_p$  wird mit den Parametern  $a_i$ ,  $i > 1$  beschrieben. Für Phasen, für die keine experimentell bestimmten Wärmekapazitäten vorliegen, werden diese nach Neumann-Kopp [169] abgeschätzt:

$$c_p(\phi) = \sum_i x_i \cdot c_p(i) \quad (3.18)$$

Damit kann Gleichung 3.17 vereinfacht werden zu [166]:

$$G^\phi(T) - \sum_i b_i H_i^{\text{SER}} = a_0 + a_1 T \quad (3.19)$$

Die Parameter  $a_0$  und  $a_1$  sind unter der Vereinfachung direkt proportional zu der Bildungsenthalpie ( $H_f$ ) und -entropie ( $S_f$ ) der Phase bei Standardbedingungen.

### 3.5.2.2 Mischkristalle

Die  $\beta\text{LiGa}$ -Phase im binären Ga-Li-System zeigt einen ausgeprägten Homogenitätsbereich. Dieser wurde analog zur Schmelzphase als Mischkristall modelliert. Gegenüber stöchiometrischen Phasen ist die freie Enthalpie bei konstantem Druck zusätzlich zur Temperatur von der Zusammensetzung abhängig. Die Anteile aus Gleichung 3.16 werden im Folgenden näher beschrieben. Die freie Enthalpie des mechanischen Gemenges  ${}^{\text{srf}}G^\phi$  unter isothermen und isobaren Bedingungen lässt sich mit Gleichung 3.20 beschreiben [166]:

$${}^{\text{srf}}G^\phi = \sum_{i=1}^n x_i {}^\circ G_i^\phi \quad (3.20)$$

Dabei entspricht  $x_i$  dem Molenbruch und  ${}^\circ G_i^\phi$  der freien Enthalpie der Komponente  $i$ . Die freie Enthalpie der idealen Mischung  ${}^{\text{id}}G^\phi$  kann mit der Konfigurationsentropie  ${}^{\text{cnf}}S^\phi$  und der Temperatur mit Gleichung 3.21 ausgedrückt werden [166]:

$${}^{\text{id}}G^\phi = -T \cdot {}^{\text{cnf}}S^\phi = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (3.21)$$

Die freie Exzess-Enthalpie  ${}^E G^\phi$  beschreibt die Abweichung vom idealen Mischungsverhalten der Komponenten. Diese wird zumeist mithilfe des Redlich-Kister-Modells [156] dargestellt:

$${}^E G^\phi = x_i x_j \cdot \sum L_{ij} \quad (3.22)$$

$$L_{ij} = \sum_{\nu=0}^k (x_i - x_j)^\nu L_{ij}^\phi \quad (3.23)$$

In den Gleichungen 3.22 und 3.23 entsprechen  ${}^\nu L_{ij}^\phi$  den Redlich-Kister-Wechselwirkungsparametern mit der Ordnung  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ . Dabei kann mit Gleichung 3.24 eine lineare Temperaturabhängigkeit der Parameter beschrieben werden [166]:

$${}^\nu L_{ij} = a_{ij}^\nu + b_{ij}^\nu T \quad (3.24)$$

Die  $\beta$ -LiGa-Phase besitzt mehrere kristallographische Punktlagen. Dies spiegelt sich im ausgeprägten Homogenitätsbereich wider. Damit sind die Besetzungen der Atome auf den Untergittern von Bedeutung, sodass sich das Modell des Mischkristalls erweitern lässt. Das Untergittermodell von Hillert und Staffanson [170] wird für feste Phasen mit Homogenitätsbereich verwendet und im anschließenden Abschnitt dargestellt. In einem System mit zwei Untergittern und den Komponenten A, B, C und D (Atome, Ionen oder Leerstellen) kann das Modell wie folgt aufgestellt werden:

$$(A,B)_m(C,D)_n \quad (3.25)$$

$m$  und  $n$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten des Mischkristalls. Die freien Enthalpiebeiträge aus den Gleichungen 3.20 bis 3.22 können unter Berücksichtigung des Besetzungsanteils (engl. „site-fraction“) der Komponente  $i$  auf dem Untergitter  $s$  mit  $y_i^s$  formuliert werden zu:

$${}^{sr}G = y_A^1 y_C^2 {}^\circ G_{A:C} + y_A^1 y_D^2 {}^\circ G_{A:D} + y_B^1 y_C^2 {}^\circ G_{B:C} + y_B^1 y_D^2 {}^\circ G_{B:D} \quad (3.26)$$

$${}^{id}G = -RT \cdot [m(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + n(y_C^2 \ln y_C^2 + y_D^2 \ln y_D^2)] \quad (3.27)$$

$${}^E G = y_A^1 y_B^1 [y_C^2 L_{A,B:C} + y_D^2 L_{A,B:D}] + y_C^2 y_D^2 [y_A^1 L_{C,D:A} + y_B^1 L_{C,D:B}] \quad (3.28)$$

Die Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter aus Gleichung 3.24 können unter Berücksichtigung des Besetzungsanteils formuliert werden zu:

$$L_{i,j:k} = \sum_\nu (y_i^1 - y_j^1)^\nu \cdot {}^\nu L_{i,j:k} \quad (3.29)$$

Weiterführende Details und Anwendungen zu dem Untergittermodell sind in M. Hillert [171] und Lukas et al. [166] zu finden.

### 3.5.3 Thermodynamische Optimierung

Nachdem die Modelle zur Beschreibung der freien Enthalpie dargestellt worden sind, werden im folgenden Absatz die experimentellen Größen und die Methodik der thermodynamischen Optimierung erläutert. Die Grundlage der Optimierung bildet eine kritische Evaluierung der verfügbaren Literatur im zu betrachtenden System. Dabei können Daten aus einer Vielzahl experimenteller Methoden für die thermodynamische Optimierung genutzt werden. Kristallographische Daten aus röntgenographischen Untersuchungen können zum Beispiel zur Bestimmung geeigneter Modelle beitragen. Thermische Analysen (DTA, Abschn. 3.2.1) wiederum liefern Informationen zu Umwandlungstemperaturen, wohingegen aus kalorimetrischen Messungen (z. B. Einwurf-Kalorimetrie, Abschn. 3.2.2) Umwandlungs-, Bildungs- und Reaktionsenthalpien ermittelt werden können. Auch die aus EMK- und KEMS-Messungen bestimmten chemischen Potenziale sind für die Berechnung der parametrisierten freien-Enthalpie-Beschreibungen hilfreich. Dabei sind die Primärdaten stets zu bevorzugen [167, 168]. Neben experimentellen Daten können auch Daten aus ab initio Rechnungen oder anderen Modellen einfließen [166].

Für jede Phase wird zu Beginn ein geeignetes thermodynamisches Modell auf Basis der Daten ausgewählt. Um die Komplexität des Systems zu reduzieren, können dabei Vereinfachungen vorgenommen werden. Phasen mit sehr geringer Löslichkeit können vereinfacht als stöchiometrische Phasen behandelt werden, deren Modell damit nur noch von der Temperatur abhängig ist [168]. Außerdem kann für Mischkristalle das Untergittermodell auf die wesentlichen Punktlagen beschränkt werden [166]. Die unbekannten Modellparameter (bspw.  $a_{0,1,2,\dots}$ , Gl. 3.17) werden abschließend mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so angepasst, dass die Abweichung zwischen den experimentellen Daten und berechneten Werten möglichst klein ist. Dazu wurde das Modul PARROT [172] der Software Thermo-Calc [173] für die thermodynamische Modellierung des Ga-Li-Systems verwendet.

In Kapitel 3 sind die für diese Arbeit verwendeten Bausteine, von der Legierungs-herstellung über die experimentelle Bestimmung bis hin zur thermodynamischen Modellierung, dargestellt worden. Darauf aufbauend werden im folgenden Kapitel 4 die Untersuchungsergebnisse vorgestellt und in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet.



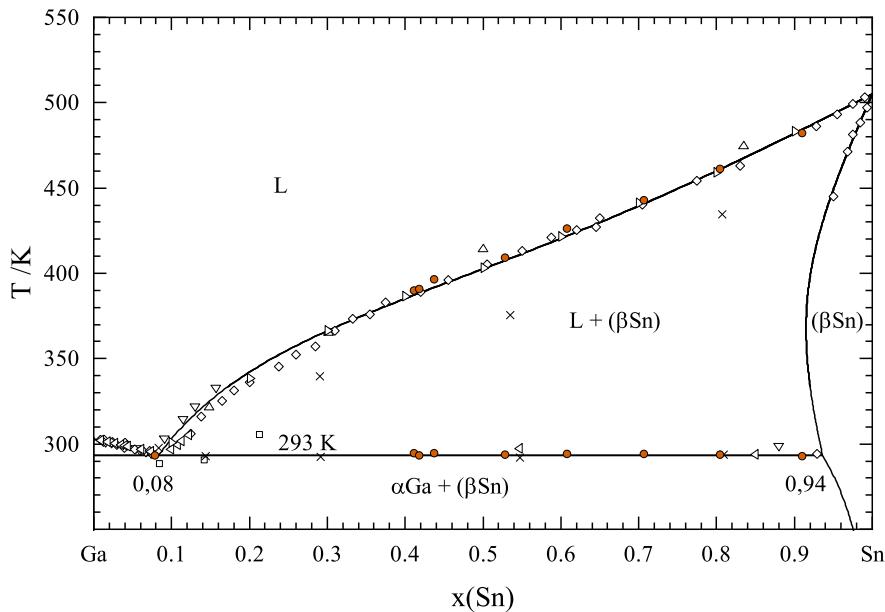
# 4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zu den Systemen Gallium-Zinn (Ga-Sn) (Abschn. 4.1), Gallium-Lithium (Ga-Li) (Abschn. 4.2) und Gallium-Lithium-Zinn (Ga-Li-Sn) (Abschn. 4.3) vorgestellt und diskutiert. Die binären Ga-Sn-Startlegierungen für die ternären Proben wurden thermoanalytisch untersucht und mittels der einschlägigen Literatur verifiziert. Im Gegensatz zu den bereits umfangreich untersuchten binären Ga-Sn- und Li-Sn-Systemen waren weitere experimentelle Arbeiten zu den Systemen Ga-Li und Ga-Li-Sn erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden. Die experimentellen Ergebnisse der thermischen Analysen, Röntgendiffraktometrie und Einwurf-Kalorimetrie werden dargelegt und in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet. Die Abschnitte 4.2.3 und 4.3.3 sind hierbei in überarbeiteter Form aus der Veröffentlichung [154] des Autors entnommen, publiziert im *Journal of Molecular Liquids*.

## 4.1 Das binäre Gallium-Zinn-System

In dieser Arbeit wurden neun binäre Ga-Sn-Startlegierungen ( $\text{Ga}_y\text{Sn}$  mit  $y = 8, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  und  $90$  in Atomprozent) für das ternäre System Ga-Li-Sn hergestellt. Zur Verifizierung der Legierungen wurden die Phasenumwandlungstemperaturen aus thermischen Analysen mit den experimentellen Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Die damit bestimmten Umwandlungstemperaturen der Legierungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und in Abbildung 4.1 dargestellt.

Das Messergebnis zur Bestimmung der Liquidustemperatur ( $T_m$ ) war in aufeinanderfolgenden Aufheizzyklen wiederholbar, jedoch erstarre die Legierung beim Abkühlen nicht mehr vollständig. Die Legierung Ga-8Sn zeigte einzig ein starkes und plötzliches Abknicken des Signals. Dieser endotherme Effekt im Thermogramm ist charakteristisch für eine eutektische Reaktion. Aus dem Mittelwert der Phasenumwandlungstemperaturen aller neun Legierungen konnte die eutektische Temperatur bestimmt werden. Als



**Abbildung 4.1:** Ga-Sn-Phasendiagramm mit Umwandlungstemperaturen der Startlegierungen: ● (diese Arbeit), □ [32], △ [35], ◇ [36], ◄ [37], ► [38], ▽ [39], × [42], — Berechnung [25].

**Tabelle 4.1:** Legierungen und deren thermische Effekte der DTA-Messungen im Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tab. A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	DTA Typ	Thermische Effekte/K		
		$T_{\text{Eutektisch}}$	$T_m$	[25]
Ga-8Sn	a	293	293	
Ga-41Sn	b	295	390	387
Ga-42Sn	a	293	391	389
Ga-44Sn	b	295	396	392
Ga-53Sn	a	294	409	408
Ga-61Sn	a	294	426	422
Ga-71Sn	a	294	443	442
Ga-80Sn	a	294	461	460
Ga-91Sn	a	293	482	484

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$ ,  $u(T) = \pm 2\text{ K}$

a - SENSYS evo DSC, b - SENSYS evo TG-DSC

Ergebnis wurde der eutektische Punkt in dieser Arbeit zu  $x(\text{Sn}) = 0,08$  bei  $T = 294\text{ K}$  bestimmt.

Das eutektische Ga-Sn-System ist bereits umfangreich untersucht worden (Abschn. 2.1). Dabei zeigten sich in den Arbeiten von Aleksandrov et al. [33, 34] starke Unterkühlungseffekte Ga-reicher Legierungen, die das Ausbleiben der Erstarrung beim Abkühlen erklären. Daher wurde für die Ga-Sn-Legierungen die eutektische Umwandlungstemperatur aus dem ersten Aufheizzyklus ausgewertet. Die Liquidustemperaturen entsprechen den Ergebnissen aus der Literatur [25, 35, 36, 37, 38]. Der in dieser Arbeit gemessene eutektische Punkt stimmt mit dem Ergebnis aus der Arbeit von B. Predel [36] überein. Durch die Ergebnisse der thermischen Analyse der neun Startlegierungen lässt sich deren Eignung für weiterführende Untersuchungen im ternären Ga-Li-Sn-System feststellen.

## 4.2 Das binäre Gallium-Lithium-System

Das binäre Ga-Li-System ist in früheren Arbeiten bereits mehrfach untersucht worden. Darin zeigten sich verbleibende Unklarheiten über die Liquidustemperaturen, den Heterogenitätsbereich der  $\beta$ LiGa-Phase, die Ga-reichen Phasen und die Temperatur der invarianten Reaktion zur Bildung der Li<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>-Phase. Um diese Punkte weiter aufzuarbeiten, wurden in der vorliegenden Arbeit thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Zusätzlich sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit die molaren Mischungsenthalpien der Schmelzphase zur Verifizierung der Literaturwerte gemessen worden. Mit den neu gewonnenen experimentellen Ergebnissen konnte damit eine neue thermodynamische Optimierung vorgenommen werden.

### 4.2.1 Thermische Analysen

Im System Ga-Li wurden 16 Proben hergestellt (Abschn. 3.1), die den gesamten Konzentrationsbereich umfassen. Die Zusammensetzungen der Legierungen sowie Temperaturen und Zeiten des Temperns sind detailliert in Tabelle A.2 zusammengefasst. In Tabelle 4.2 sind zusätzlich die in dieser Arbeit mittels DTA gemessenen Temperaturen der Festphasenumwandlungen und der Liquidustemperatur ( $T_m$ ) erfasst. Die Wiederholbarkeit der charakteristischen Effekte in der Messkurve war zwischen den zwei Aufheizzyklen für die Phasenumwandlungstemperaturen und besonders für die Liquidustemperatur deutlich gegeben. Abweichungen waren lediglich in den Ga-reichen Proben zu beobachten. Diese sind exemplarisch in Abbildung 4.2 gezeigt. Der endotherme Effekt bei 302 K in den Proben Li-85Ga und Li-81Ga zeigt sich ausschließlich im ersten Aufheizzyklus. Daher wurde für die Proben im Ga-Li-System der erste Aufheizzyklus ausgewertet.

Durch die Messungen der Festphasenumwandlung in Li-reichen Legierungen wurde eine gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse bestätigt. Dahingegen zeigten vereinzelte Festphasenumwandlungen im Ga-reichen Bereich Temperaturabweichungen größer als die Messunsicherheit. Dennoch zeigt der Vergleich des DTA-Signals der Probe Li-75Ga mit einer Ga-reichen Probe unbekannter Zusammensetzung aus der Arbeit von Itami et al. [107] in Abbildung 4.3 eine gute Übereinstimmung. Das in der Arbeit von Itami et al. [107] gefundene Plateau bei 558 K zeigt sich in dieser Arbeit als ausgeprägter Peak. Der endotherme Peak bei 573 K [107] ist dahingegen nur schwach ausgeprägt. Im Rahmen der Diskussion wird auf die Abweichungen Ga-reicher Proben weiter eingegangen.

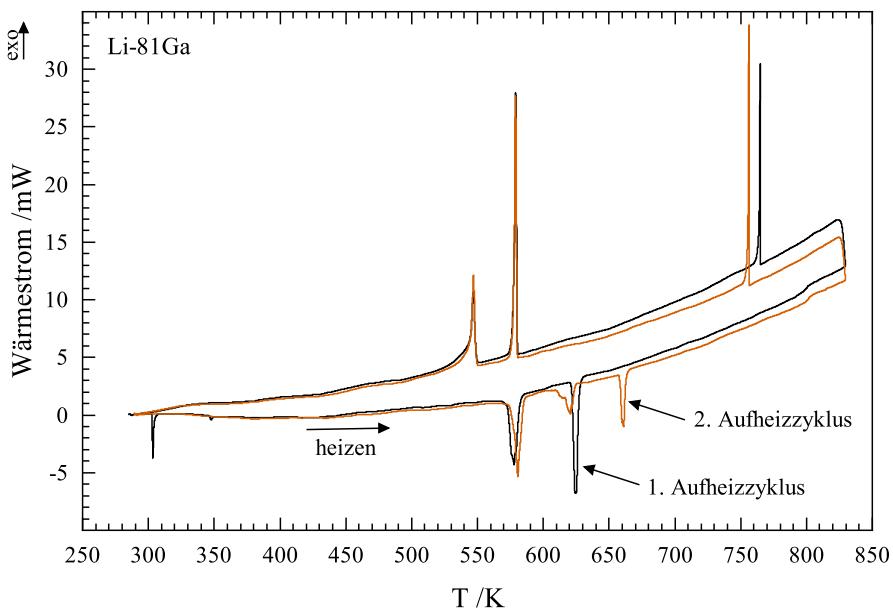


Abbildung 4.2: Thermogramm der Probe Li-81Ga.

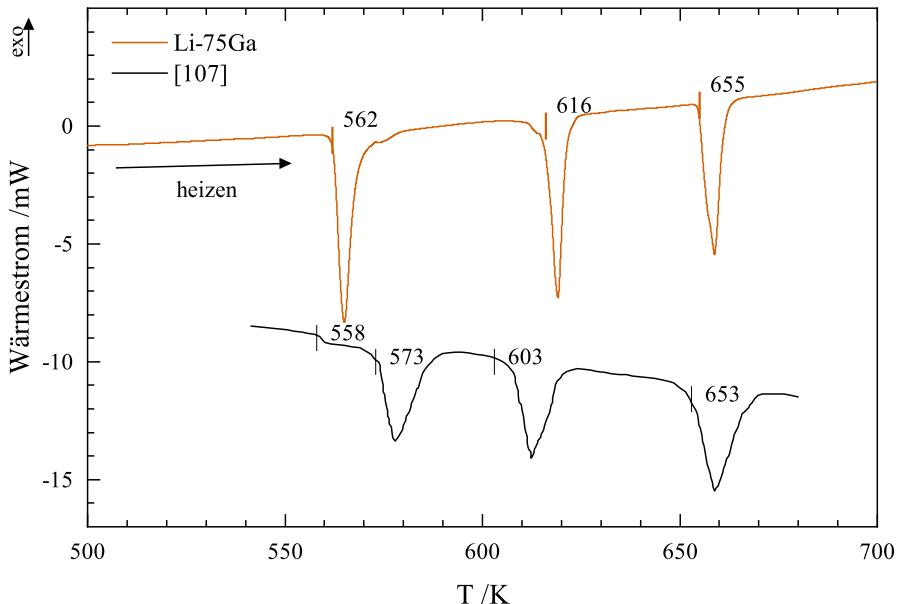


Abbildung 4.3: Thermogramm der Legierung Li-75Ga im Vergleich mit Itami et al. [107].

**Tabelle 4.2:** Legierungen und deren Phasenumwandlungstemperaturen bestimmt mittels DTA-Messungen im Ga-Li-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tab. A.2 aufgeführt.

Probenbezeichnung	Tempern		Phasenumwandlungstemperaturen/K Festphasenumwandlungen	$T_m$	DTA Typ
	T/K	t/d			
Li-85Ga	553	21	303, 582, 621, 660	*	a
Li-81Ga	553	21	303, 346, 573, 622, 658 **	799	a
Li-75Ga	553	77	562, 616, 655	851	a
Li-70Ga	553	21	562, 602, 656	926	a
Li-60Ga	723	51	647	991	a
Li-53Ga	553	21	*	1008	a
Li-51Ga	553	21	985	1008	a
Li-49Ga	723	51	935	1002	b
Li-47Ga	553	21	905	991	a
Li-46Ga	553	21	884	979	b
Li-44Ga	553/438	21/21	671, 859	966	b
Li-36Ga	553	21	766, 795	877	a
Li-24Ga	553	21	444	736	a
Li-15Ga	433	21	444	633	a
Li-10Ga	433	21	445	568	a
Li-3Ga	433	21		444	a

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$ ,  $u(T) = \pm 2\text{ K}$

a - SENSYS evo DSC, b - SENSYS evo TG-DSC, \* - nicht bestimmbar, \*\* - 2. Aufheizzyklus

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden aus dem Mittelwert der Ergebnisse derer Proben ermittelt, welche die entsprechende Phasenumwandlung zeigten. Die Legierung Li-85Ga zeigt eine endotherme Reaktion bei 303 K, wohingegen der endotherme Effekt bei 346 K nicht auftritt. Ebenso konnte die Liquidustemperatur nicht von der peritektischen Reaktion  $\text{L} + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{LiGa}_2$  ( $p_{11}$ ) unterschieden werden, daher musste auf die Angabe der Liquidustemperatur für die Probe Li-81Ga verzichtet werden. Eine Zuordnung der gemessenen thermischen Effekte zu den Temperaturen der invarianten Phasenumwandlungen fand durch Vergleich mit den Ergebnissen aus den Arbeiten von Tillard-Charbonnel und Belin [108] sowie Itami et al. [107] statt. Eine Auflistung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 4.3.

Zur Untersuchung des Homogenitätsbereiches und des Schmelzpunktes der kongruent schmelzenden  $\beta\text{LiGa}$ -Phase wurden sechs Legierungen im Bereich  $0,44 \leq x(\text{Ga}) \leq 0,53$  hergestellt (Proben Li-44Ga – Li53-Ga). Bei Betrachtung und Auswertung der thermischen Ergebnisse der Proben fiel auf, dass die Legierungen Li-51Ga und Li-53Ga einzig einen endothermen Effekt beim Aufheizen zeigten. Allerdings wies lediglich die Legierung Li-53Ga die Charakteristik eines kongruenten Schmelzpunktes auf, indem ein scharfes Abknicken des Messsignals auftrat. Dennoch wurde für beide Proben der höchste Schmelzpunkt im Li-Ga-System mit 1008 K gemessen. Mit steigendem Li-Gehalt

**Tabelle 4.3:** Experimentell ermittelte Temperaturen für invariante Reaktionen im Ga-Li-System im Vergleich mit der Evaluierung aus Abschnitt 2.3.

Invariante Reaktion	Reaktionstyp	$T/K$	$T/K$
$L \rightleftharpoons (\beta\text{LiGa})$	c <sub>3</sub> , kongruent	1012 [107]	1008(2)
$L + (\beta\text{LiGa}) \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}$	p <sub>3</sub> , peritektisch	796 [107]	795(2)
$\text{Li}_2\text{Ga} + (\beta\text{LiGa}) \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Ga}_2$	p <sub>6</sub> , peritektoid	765 [107]	766(2)
$\text{Li}_3\text{Ga}_2 + (\beta\text{LiGa}) \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_4$	p <sub>9</sub> , peritektoid	475 [102]	671(2)
$L + (\beta\text{LiGa}) \rightleftharpoons \text{LiGa}_2^a$	p <sub>11</sub> , peritektisch	654 [108]	655(2)
$L + \text{LiGa}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}^b$	p <sub>12</sub> , peritektisch	614 [108]	615(2)
$L + \text{Li}_{11}\text{Ga}_{24} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}_7^c$	p <sub>15</sub> , peritektisch	575 [108]	570(2)
$L \rightleftharpoons \beta\text{Li} + \text{Li}_2\text{Ga}$	e <sub>5</sub> , eutektisch	444 [107]	444(2)
$L + \text{Li}_2\text{Ga}_7 \rightleftharpoons \text{LiGa}_6$	p <sub>16</sub> , peritektisch	347 [108]	346(2)
$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ga}) + \text{LiGa}_6$	e <sub>6</sub> , eutektisch	302 [108]	303(2)

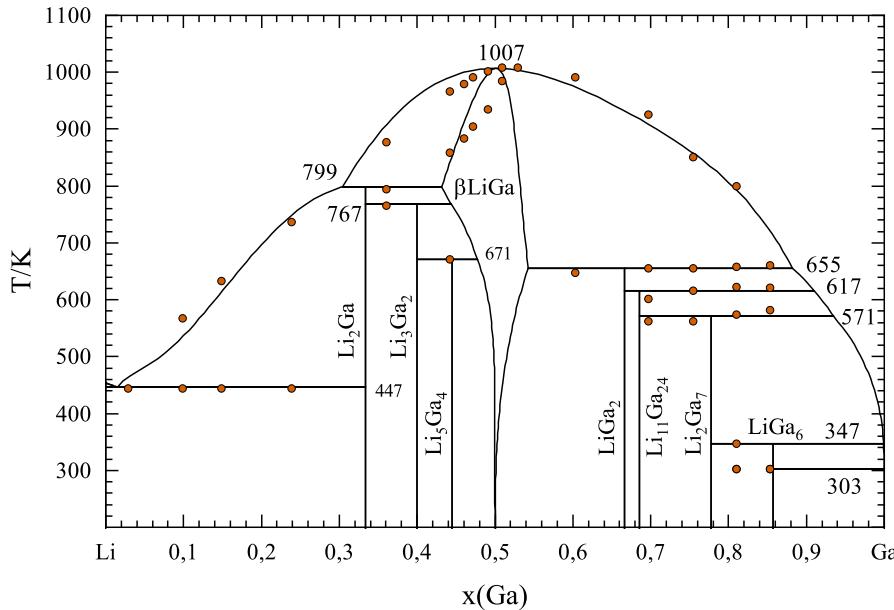
a - ehemals  $L + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_9$ , b - ehemals  $L + \text{Li}_5\text{Ga}_9 \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Ga}_8$ ,c - ehemals  $L + \text{Li}_3\text{Ga}_8 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}_7$ 

zeigten die Messkurven der Proben Li-49Ga, Li-47Ga, Li-46Ga und Li-44Ga zunehmend ein Abweichen von der Basislinie vor der Liquidustemperatur, ein Indiz für die Soliduslinie und damit den Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase.

Die eutektische Temperatur der Reaktion  $L \rightleftharpoons \beta\text{Li} + \text{Li}_2\text{Ga}$  (e<sub>5</sub>) konnte mithilfe der Proben Li-24Ga, Li-15Ga, Li-10Ga und Li-3Ga bestimmt werden. Lediglich das Messsignal der Legierung Li-3Ga zeigte ausschließlich eine plötzliches abknickendes endothermes Signal. Dieser endotherme Effekt im Thermogramm ist charakteristisch für eine eutektische Reaktion.

Im folgenden Absatz werden die Ergebnisse der thermischen Analyse der 16 Legierungen mit den experimentellen Arbeiten aus der Literatur verglichen und im wissenschaftlichen Kontext diskutiert. Die Ergebnisse zeigen insgesamt eine hohe Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur [107, 108, 109, 110, 111]. In Tabelle 4.3 sind die experimentell in dieser Arbeit bestimmten Temperaturen der invarianten Reaktionen den Temperaturen aus der Literaturevaluierung des Ga-Li-Systems (Abschn. 2.3) gegenüber gestellt. Zusätzlich werden in Abbildung 4.4 die experimentellen Ergebnisse zusammen mit dem berechneten Phasendiagramm und die daraus resultierenden Temperaturen aus dieser Arbeit dargestellt.

Die experimentell ermittelten Liquidustemperaturen decken sich über den gesamten Konzentrationsbereich mit den Ergebnissen von Yatsenko et al. [110] und Itami et al. [107]. Im Ga-reichen Bereich lässt sich eine Abweichung zu den experimentell von Tillard-Charbonnel und Belin [108] sowie Thümmel und Klemm [109] ermittelten Liquidustemperaturen feststellen. Diese Beobachtung legt für diese Arbeiten [108, 109] nahe,



**Abbildung 4.4:** Das experimentell bestimmte Ga-Li-Phasendiagramm: ● DTA (diese Arbeit), —— Berechnung (diese Arbeit), Temperaturen aus der Berechnung (diese Arbeit).

dass mögliche Verunreinigungen durch Tantal beziehungsweise Molybdän aus den Tiegeln zu niedrigeren Liquidustemperaturen führten. Tantal- und Molybdän-Tiegel, wie sie von Tillard-Charbonnel und Belin [108] sowie Thümmel und Klemm [109] genutzt wurden, wechselwirken mit Gallium. Im System Gallium-Tantal (Ga-Ta) beispielsweise kommt es sowohl zur Bildung von intermediären Phasen als auch zu Randlöslichkeiten (Abb. 3.1) [141]. Yatsenko et al. [110] und Itami et al. [107] nutzten hingegen das inerte Refraktärmetall Wolfram als Tiegelmaterial, wie es auch in dieser vorgelegten Arbeit verwendet wurde.

Die konstante Liquidustemperatur von 1008 K im Bereich  $x(\text{Ga}) \approx 0,50$  beobachteten bereits Itami et al. [107] in ihrer Arbeit. Mit dem charakteristischen Verlauf des endothermen Peaks, sichtbar durch das plötzliche Abknicken des Signals im Thermogramm der Li-53Ga-Legierung, lässt sich der kongruente Schmelzpunkt der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase zu  $T = 1008(2)$  K und  $x(\text{Ga}) = 0,53$  bestimmen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus den DTA-Untersuchungen von Itami et al. [107], die den kongruenten Schmelzpunkt mit  $T = 1012$  K bei  $x(\text{Ga}) = 0,529$  angeben. Zudem lässt sich aus dem Ergebnis der Legierung Li-53Ga die Löslichkeit von  $\alpha\text{Ga}$  in der kubischen  $\beta\text{LiGa}$ -Phase abschätzen zu  $x(\text{Ga}) \geq 0,53$ , da kein Hinweis auf die Solidustemperatur im Thermogramm sichtbar war. Eine derartige Löslichkeit bei Raumtemperatur ist

nicht anzunehmen, vielmehr konnte aufgrund der steilen Phasengrenze und der damit einhergehenden geringen Energieumsetzung kein Effekt in der DTA ermittelt werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Arbeiten von Thümmel und Klemm [109] sowie Wen und Huggins [111] überein und steht im Widerspruch zu den Untersuchungen von Tillard-Charbonnel und Belin [108] und Yatsenko et al. [110], die keine Ausdehnung des Homogenitätsbereiches über  $x(\text{Ga}) \geq 0,50$  nachweisen konnten.

Die Löslichkeit von Lithium in  $\beta\text{LiGa}$  lässt sich anhand der Solidustemperatur in den Proben Li-49Ga, Li-47Ga, Li-46Ga und Li-44Ga abschätzen. Der damit nachgewiesene Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase im Li-reichen Bereich stimmt folglich, unter Hinzunahme der Messunsicherheiten der Zusammensetzung, mit den Arbeiten von Thümmel und Klemm [109], Yatsenko et al. [110] und Itami et al. [107] überein. Die Arbeiten von Kuriyama et al. [114], Jeong et al. [113] und Dębski et al. [54] wiesen eine minimale Löslichkeit von Lithium bei nicht genannter Temperatur in der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase von  $x(\text{Ga}) \geq 0,46$  nach, welche sehr nahe an die Zusammensetzung der  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase reicht. Im Rahmen der Messreihe dieser Arbeit konnten die Ergebnisse nicht verifiziert werden und bedürfen weiterer Untersuchungen. Insgesamt belegen die Ergebnisse der DTA-Messungen einen Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase von  $0,44 \leq x(\text{Ga}) \leq 0,53$  bei circa 850 K, unter Annahme einer steilen Phasengrenze mit geringer Temperaturabhängigkeit für die Löslichkeit von Gallium in  $\beta\text{LiGa}$ .

In den DTA-Messungen Ga-reicher Legierungen dieser Arbeit zeigten sich teilweise Abweichungen von 20 K für die Temperatur der peritektischen Reaktion  $\text{L} + \text{Li}_{11}\text{Ga}_{24} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}_7$  ( $p_{15}$ ) (Probe Li-85Ga und Li-75Ga). Bereits Itami et al. [107] beobachteten dieses Phänomen in Ga-reichen Proben zwischen den Heizzyklen und vermuteten aufgrund der Abkühlvorgänge Inhomogenitäten in der Probe. Dies könnte auch in den Ga-reichen Proben dieser Arbeit der Fall sein. Ein Grund dafür ist die Temper-Temperatur von 553 K. Diese liegt im Zweiphasengebiet fest/flüssig und kann beim Abkühlen der Proben zu Seigerungen der Restschmelze führen. Analog kann dieser Effekt auch beim Abkühlen der Proben in der DTA auftreten. Schlussfolgernd können der thermische Effekt beim Schmelzpunkt von Gallium (302 K) in der Legierung Li-81Ga und die Abweichung zwischen erstem und zweitem Aufheizzysklus mit Seigerungseffekten erklärt werden. Das Fehlen des endothermen Effektes in der Legierung Li-85Ga könnte mit einer langsamen Umwandlungsreaktionen zusammenhängen.

Die Temperaturen der peritektischen Reaktionen der Phasen  $\text{LiGa}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$  und  $\text{LiGa}_2$  können auf Grundlage der in dieser Arbeit gemessenen Phasenumwandlungstemperaturen zu 346 K, 570 K, 615 K und 655 K bestimmt werden und stimmen gut mit den Ergebnissen von Tillard-Charbonnel und Belin [108] überein, zusammengefasst in Tabelle 4.3. Neueste Einkristall-Röntgenuntersuchungen von Sappl und Hoch [101]

beschreiben die sich peritektisch bildende  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ -Phase anstelle der von Tillard-Charbonnel und Belin [108] postulierten  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ -Phase. Die Ergebnisse der thermischen Analyse der Proben Li-75Ga und Li-70Ga deuten auf eine sich peritektisch bildende Verbindung zwischen  $0,67 < x(\text{Ga}) < 0,70$  hin, siehe Abbildung 4.4. Die Existenz der Phase  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$  mit einer Zusammensetzung von  $x(\text{Ga}) = 0,73$  befindet sich damit im Widerspruch zu den experimentellen Daten dieser Arbeit, wodurch die  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ -Phase indirekt bestätigt wird.

Im Li-reichen Bereich des Li-Ga-Systems sind die Ergebnisse von Thümmel und Klemm [109] sowie Yatsenko et al. [110] für die Reaktionstemperaturen der sich peritektoid und peritektisch bildenden Phasen  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Ga}$  vergleichbar, zeigen jedoch Abweichungen mit den in dieser Arbeit gemessenen Temperaturen von 766 K und 795 K. Die von Itami et al. [107] gemessenen Reaktionstemperaturen (765 K und 796 K) stimmen jedoch gut mit den in dieser Arbeit gemessenen Temperaturen überein. Die  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase wurde bisher lediglich röntgenographisch von Stöhr und Schäfer [105] untersucht, thermoanalytische Untersuchungen stehen noch aus. So haben Yuan et al. [102] und Azza et al. [128] die Temperatur der invarianten Reaktion mit 475 K lediglich angenommen. Mit der Probe Li-44Ga und einer angepassten mehrstufigen Wärmebehandlung (Tab. 4.2) konnte eine ausreichende Menge der  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase gebildet werden (Abschn. 4.2.2). Die hohe Sensitivität von Tian-Calvet-Kalorimetern ermöglichte die Messung kleiner Wärmeeffekte. Somit ließ sich erstmals die invariante Temperatur von 671 K der peritektoiden Reaktion  $\text{Li}_3\text{Ga}_2 + \beta\text{LiGa} \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_4$  ( $p_9$ ) zuordnen.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Thümmel und Klemm [109], Itami et al. [107] und der Berechnung von Sangster und Pelton [174] kann der eutektische Punkt der Reaktion  $\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{Li} + \text{Li}_2\text{Ga}$  ( $e_5$ ) zu  $T = 444$  K und  $x(\text{Ga}) = 0,03$  anhand der Li-3Ga Probe bestimmt werden.

## 4.2.2 Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen

Zusätzlich zu den thermischen Analysen wurden die 16 Proben aus dem binären Ga-Li-System röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Phasen wurden qualitativ durch Abgleichen der Reflexlagen mit der Datenbank PDF4+ 2021 [159] zugewiesen und in Tabelle 4.4 erfasst. Für die Phasenanalysen wurden die kristallographischen Beschreibungen aus der Literatur verwendet [101, 103, 104, 105, 106, 175]. In Abbildung 4.5 ist exemplarisch das Röntgendiffraktogramm der Probe Li-44Ga dargestellt. Die Hauptreflexe der dominierenden Phasen heben sich deutlich vom Untergrund ab. Phasen mit geringen

**Tabelle 4.4:** Legierungen im Ga-Li-System mit den Bedingungen des Temperns und Ergebnissen der qualitativen Phasenanalysen durch röntgenographische Messungen. Exakte Zusammensetzungen sind in Tab. A.2 aufgeführt.

Probenbezeichnung	Tempern		Phasen	Phasenanalyse PDF4+ 2021 [159]	Quelle
	$T_A/K$	$t_A/d$			
Li-85Ga	553	21	LiGa <sub>6</sub> Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	04-007-0673	[101] [103]
Li-81Ga <sup>a</sup>	553	21	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub> LiGa <sub>6</sub>	04-007-0673	[103] [101]
Li-75Ga	553	77	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub> LiGa <sub>2</sub>	04-007-0673	[103] [101]
Li-70Ga <sup>b</sup>	553	21	LiGa <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	04-007-0673	[101] [103]
Li-60Ga	723	51	$\beta$ LiGa Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	04-003-6870 04-007-0673	[104] [103]
Li-53Ga	553	21	$\beta$ LiGa	04-003-6870	[104]
Li-51Ga <sup>b</sup>	553	21	$\beta$ LiGa	04-003-6870	[104]
Li-49Ga <sup>c</sup>	723	51	$\beta$ LiGa	04-003-6870	[104]
Li-47Ga	553	21	$\beta$ LiGa	04-003-6870	[104]
Li-46Ga	553	21	$\beta$ LiGa	04-003-6870	[104]
Li-44Ga	553/438	21/21	$\beta$ LiGa Li <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub>	04-003-6870 04-004-2847	[104] [105]
Li-36Ga	553	21	Li <sub>2</sub> Ga Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	04-004-2841 04-004-2845	[106] [106]
Li-24Ga	553	21	Li <sub>2</sub> Ga $\beta$ Li	04-004-2841 04-007-3240	[106] [175]
Li-15Ga <sup>c</sup>	433	21	Li <sub>2</sub> Ga $\beta$ Li	04-004-2841 04-007-3240	[106] [175]
Li-10Ga <sup>c</sup>	433	21	Li <sub>2</sub> Ga $\beta$ Li	04-004-2841 04-007-3240	[106] [175]
Li-3Ga <sup>c,d</sup>	433	21	Li <sub>2</sub> Ga $\beta$ Li	04-004-2841 04-007-3240	[106] [175]

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$

a - zusätzliche Reflexe bei  $2\theta = 30,3^\circ$  und  $39,9^\circ$ , b - mögliche zusätzliche Phase

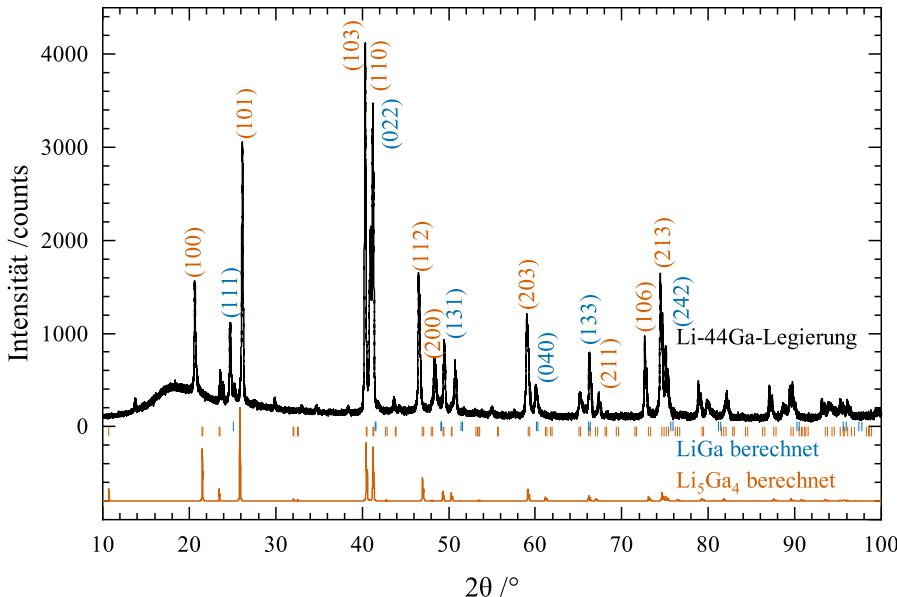
c - zusätzlicher Reflex bei  $2\theta = 26,77^\circ$ , d - zusätzlicher Reflex bei  $2\theta = 23,32^\circ$

Anteilen waren dahingegen aufgrund geringer Reflexintensitäten nur schwer zu identifizieren. Die entsprechend dem Phasendiagramm zu erwartenden Phasen konnten in den meisten Proben dieser Arbeit röntgenographisch bestätigt werden. In den Proben Li-75Ga und Li-70Ga konnte die Phase Li<sub>11</sub>Ga<sub>24</sub> nicht nachgewiesen werden. Ebenso zeigte die Probe Li-60Ga, anstelle der zu erwartenden LiGa<sub>2</sub>-Phase, Reflexe, die der Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>-Phase zuzuordnen sind.

Eine quantitative Phasenanalyse des Röntgendiffraktogramms der Li-44Ga-Probe war aufgrund der Separation der Hauptreflexe beider Phasen möglich (Abb. 4.5). Somit

konnten unter Verwendung der Rietveld-Methode (Abschn. 3.3.2) die Phasenanteile der  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ - und der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase zu  $w_{\text{Li}_5\text{Ga}_4} = 29\%$  und  $w_{\beta\text{LiGa}} = 71\%$  berechnet werden. Dieses Ergebnis ist innerhalb der Messunsicherheiten der chemischen Analyse plausibel.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der 16 Legierungen werden mit den kristallographischen Daten aus der Literatur unter Berücksichtigung des Phasendiagramms im folgenden Abschnitt diskutiert. Es zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den in dieser Arbeit gemessenen und den in der Literatur angegebenen Reflexlagen. Dies bestätigt, dass die Phasen durch einen schmalen Homogenitätsbereich gekennzeichnet sind und es nicht zu einer Verschiebung der Reflexlagen aufgrund von Mischkristallbildungen kommt. Thermische Analysen [107, 108, 109, 110] stützen diese Beobachtung zusätzlich.



**Abbildung 4.5:** Röntgenpulverdiffraktogramm der Li-44Ga-Legierung (schwarz) mit den berechneten Bragg-Reflexen der  $\beta\text{LiGa}$ - (blau) und  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase (orange) [104, 105].

Die nach dem Phasendiagramm zu erwartenden Phasen stimmen weitestgehend mit den identifizierten Phasen in den Proben überein. Auffällig ist, dass die röntgendiffraktometrischen Ergebnisse der Proben aus dem Ga-reichen Bereich teilweise von den zu erwartenden Phasen aus dem Phasendiagramm abweichen. Folgende Beobachtungen

können damit im Zusammenhang stehen: Zum einen lag die Temper-Temperatur im Zweiphasengebiet zwischen Fest- und Schmelzphase. Es ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht gelungen, das Gefüge bei der Temper-Temperatur einzufrieren, wodurch Seigerungen auftraten. Des Weiteren sind Phasenanteile größer 5 % für den Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie notwendig. Geringe Phasenanteile und verwandte niedrigsymmetrische Kristallstrukturen, deren Reflexe sich teilweise überlagern, führen zu erhöhten Nachweisgrenzen. Diese Rahmenbedingungen erschweren die Zuordnung der Phasen und führen zu Abweichungen von den thermodynamisch zu erwartenden Phasen. Dennoch lässt sich aus den Ergebnissen als Schlussfolgerung ableiten, dass sich die Li-reichen Proben im thermodynamischen Gleichgewicht befanden.

### 4.2.3 Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen

Der folgende Abschnitt wurde vorab in Fels et al. [154] veröffentlicht. Die molaren Mischungsenthalpien bei 1081 K im binären Ga-Li-System wurden mittels Hochtemperatur-Einwurf-Kalorimetrie gemessen (Abschn. 3.2.2). Die experimentellen Daten der Messung, die Versuchsbedingungen und die Standardunsicherheiten sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Mit Gleichung 3.7 ließen sich die partiellen molaren Enthalpien aus den Energiebeiträgen bestimmen, woraus mit Gleichung 3.8 die integralen molaren Enthalpien berechnet wurden. Die experimentell bestimmten integralen Mischungsenthalpien mit einem exothermen Verlauf und einem Minimum von  $\Delta_{\text{mix}}H = -22,4 \text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Ga}) = 0,42$  sind in Abbildung 4.6 gezeigt, zusammen mit dem mittels Origin (OriginLab Corporation, USA) bestimmten Redlich-Kister-Fit und der in dieser Arbeit weiterentwickelten thermodynamischen Modellierung (Abschn. 4.2.4).

Die mittels nichtlinearer Kurvenanpassung in Origin (OriginLab Corporation, USA) angepassten Redlich-Kister-Koeffizienten  ${}^vL_{ij}$  (Gl. 3.9) basieren auf den in dieser Arbeit gemessenen Daten. Der daraus berechnete Verlauf der Mischungsenthalpie über die Konzentration deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen. Die entsprechenden Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter sind  ${}^0L_{\text{Ga},\text{Li}} = -86\,559,52$  und  ${}^1L_{\text{Ga},\text{Li}} = 33\,479,52$  in J/mol, gelistet in Tabelle 4.10.

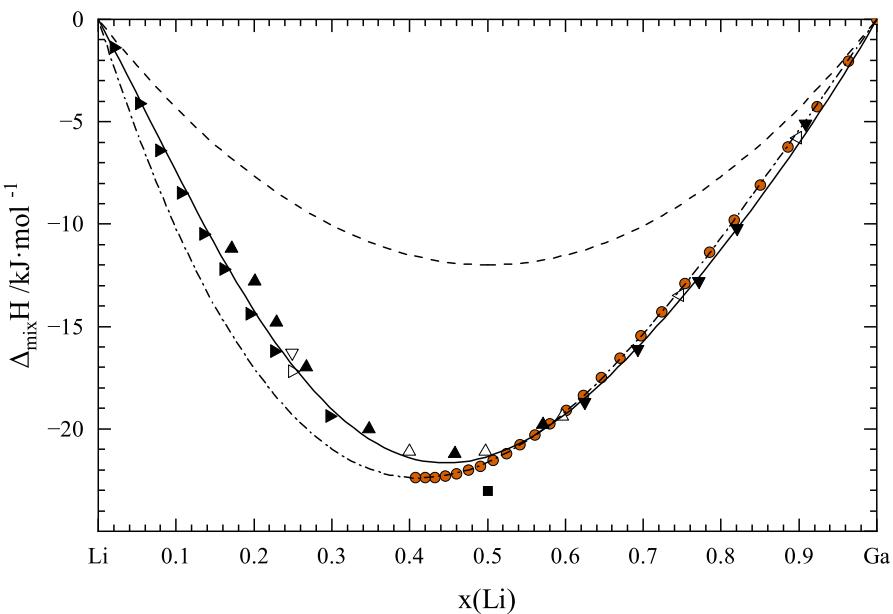
Die in dieser Arbeit ermittelten Mischungsenthalpie-Daten decken sich mit den Literaturdaten von Dębski et al. [122] sowie Terlicka und Dębski [124]. Das in dieser Arbeit experimentell bestimmte Minimum  $\Delta_{\text{mix}}H = -22,4 \text{ kJ/mol}$  weist im Vergleich zur Literatur [122, 124] eine im Betrag höhere exotherme Reaktion der Elemente in der Schmelze auf. Das Minimum ist zudem in Richtung niedrigerer Ga-Gehalte verschoben.

**Tabelle 4.5:** Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze) und Li (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Li})$	avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Li})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Ga}} = 30,144 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d = 305$ K, $T_c = 1081,25$ K, $k = 574,6$ J/(V s)									
0,00114681	-32,560	1,309	0,0183	-56 025	1142	0,0366	-2053	42	
0,00136868	-37,011	1,324	0,0568	-54 674	967	0,0770	-4259	81	
0,00137732	-35,097	1,317	0,0957	-53 114	957	0,1144	-6235	116	
0,00141334	-34,957	1,317	0,1320	-52 366	932	0,1497	-8075	149	
0,00146809	-35,162	1,317	0,1666	-51 584	898	0,1835	-9805	178	
0,00148538	-34,099	1,314	0,1993	-50 589	885	0,2151	-11 382	206	
0,00160496	-34,143	1,314	0,2308	-48 906	819	0,2466	-12 888	230	
0,00161360	-33,712	1,313	0,2612	-48 525	814	0,2758	-14 269	253	
0,00161504	-29,697	1,301	0,2893	-46 021	806	0,3028	-15 455	274	
0,00171157	-28,308	1,297	0,3161	-44 172	758	0,3294	-16 549	292	
0,00171301	-25,502	1,290	0,3417	-42 520	754	0,3540	-17 502	309	
0,00173750	-24,203	1,287	0,3656	-41 562	741	0,3772	-18 366	324	
0,00176343	-20,796	1,280	0,3881	-39 425	726	0,3991	-19 106	338	
0,00179081	-18,727	1,276	0,4094	-38 090	713	0,4198	-19 760	351	
0,00182683	-15,226	1,271	0,4296	-35 967	696	0,4395	-20 311	363	
0,00183259	-12,654	1,267	0,4487	-34 537	692	0,4580	-20 780	373	
0,00188878	-12,317	1,267	0,4669	-34 154	671	0,4758	-21 219	383	
0,00195937	-7,039	1,262	0,4844	-31 225	644	0,4930	-21 549	391	
0,00196658	-5,061	1,261	0,5012	-30 206	641	0,5093	-21 826	399	
0,00198242	-1,346	1,260	0,5169	-28 312	636	0,5246	-22 029	406	
0,00206598	1,027	1,260	0,5321	-27 136	610	0,5396	-22 190	412	
0,00209624	4,168	1,260	0,5468	-25 644	602	0,5539	-22 297	417	
0,00209912	6,134	1,261	0,5606	-24 710	601	0,5673	-22 370	422	
0,00210344	9,584	1,264	0,5737	-23 076	601	0,5800	-22 390	427	
0,00215099	12,931	1,268	0,5861	-21 621	590	0,5922	-22 368	431	

Standardunsicherheiten:  $u(T_d) = u(T_c) = 0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS) = 0,002$  19 V s,  $u(k) = 4,3$  J/(V s).

In Kombination mit den Arbeiten aus der Literatur [122, 124] wurden die Mischungsenthalpien der Schmelze im gesamten Konzentrationsbereich über ein Temperaturintervall von 873–1081 K gemessen. Dabei ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Die Extrapolation, die mithilfe des Redlich-Kister-Modells berechnet worden ist, weicht im Li-reichen Teil marginal von den Literaturdaten [122, 124] ab. Der Grund dafür besteht darin, dass diese Messdaten nicht in die Modellierung mit eingeflossen sind. Eine Modellbeschreibung unter Hinzunahme aller experimenteller Daten ist im Rahmen der thermodynamischen Modellierung in Abschn. 4.2.4 durchgeführt worden.



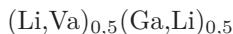
**Abbildung 4.6:** Integrale Mischungsenthalpie der Schmelze bei 1081 K im Vergleich mit experimentellen Daten: ● 1081 K (diese Arbeit), ■ 1073 K [125], ▲ 1039 K [122], ▼ 992 K [122], ▲ 993 K [122], ▶ 873 K [122], △ 1044 K [124], ▽ 1018 K [124], ▲ 993 K [124], ▷ 891 K [124], - - - [102], - - - - Redlich-Kister-Fit [154], — neue thermodynamische Modellierung (diese Arbeit).

#### 4.2.4 Thermodynamische Modellierung

Nachdem eine kritische Literaturevaluierung in Abschnitt 2.3 erfolgt ist und ergänzende experimentelle Untersuchungen durchgeführt worden sind, wurde darauf aufbauend ein neuer thermodynamischer Datensatz des Ga-Li-Systems entwickelt. Als Grundlage für die Überarbeitung des in dieser Arbeit weiterentwickelten thermodynamischen Datensatzes diente die Modellierung von Yuan et al. [102]. Im folgenden Absatz werden die verwendeten Modelle für die Phasen und eine kurze Zusammenfassung der verwendeten Literaturdaten beschrieben. Die experimentell verifizierten Phasen  $\text{Li}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ ,  $\beta\text{LiGa}$ ,  $\text{LiGa}_2$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ , und  $\text{LiGa}_6$  werden in dieser überarbeiteten thermodynamischen Beschreibung des binären Ga-Li-Systems integriert. Die peritektischen und peritektoiden Temperaturen der invarianten Reaktionen der Phasen  $\text{Li}_2\text{Ga}$  und  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  wurden in dieser Arbeit zu 795 K und 766 K bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Itami et al. [107] steht. Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die beiden Phasen einen schmalen Homogenitätsbereich von ca.  $x(\text{Ga}) = 0,02$  beziehungsweise  $x(\text{Ga}) = 0,01$  aufweisen [107, 110, 111]. In dieser Arbeit

wurde die peritektoide Umwandlungstemperatur der von Stöhr und Schäfer [105] beschriebenen  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase zu 671 K ermittelt. Die peritektische Temperatur der  $\text{LiGa}_2$ -Phase, zwischenzeitlich von C. Belin [115] als  $\text{LiGa}_{3.42}$  und von Tillard-Charbonnel und Belin [103] als  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  benannt, wurde zu 655 K bestimmt. Mittels Einkristalluntersuchungen von Sappl und Hoch [101] konnte die Phase  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$  kristallographisch aufgeklärt werden. In dieser Arbeit wird angenommen, dass die  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ -Phase der von Tillard-Charbonnel und Belin [108] postulierten  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ -Phase entspricht. Deren peritektische Umwandlungstemperatur konnte in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tillard-Charbonnel und Belin [108] zu 615 K ermittelt werden. Die stöchiometrische  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ -Phase, zwischenzeitlich als  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ -Phase [118, 119] benannt, bildet sich peritektisch bei einer invarianten Temperatur von 570 K. Die von Tillard-Charbonnel und Belin [108] postulierte und von Sappl und Hoch [101] bestätigte Phase  $\text{LiGa}_6$  wurde zwischenzeitlich als  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ -Phase [120] geführt. In dieser Arbeit ist die Temperatur der peritektischen Reaktion der  $\text{LiGa}_6$ -Phasen zu 346 K bestimmt worden. Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen stützen die Ergebnisse der Literatur, wonach die Phasen im System Ga-Li keine oder lediglich sehr schmale Homogenitätsbereiche aufzeigen. Daher werden sie in dieser Arbeit als stöchiometrische Phasen modelliert.

Die kongruent schmelzende kubische  $\beta\text{LiGa}$ -Phase weist dagegen einen ausgeprägten Homogenitätsbereich auf, für dessen Modellierung das Untergittermodell [170] Anwendung findet. Kuriyama et al. [114, 130] belegten anhand von Widerstandsmessungen, dass auf dem Li-Untergitter der B32-Struktur vermehrt Leerstellen auftraten. Außerdem zeigten sie, dass auf dem Ga-Untergitter ein vermehrtes Auftreten von Li-Atomen zu beobachten war. Damit kann das Untergittermodell für die  $\beta\text{LiGa}$ -Phase angepasst werden zu:



Für die Modellierung der Schmelzphase wird die Redlich-Kister-Beschreibung (Gl. 3.22) verwendet. Zusammenfassend sind in Tabelle 4.6 die verwendeten thermodynamischen Modelle aufgelistet.

Bildungsenthalpie-Daten von Dębski et al. [54] und in dieser Arbeit experimentell bestimmte Umwandlungstemperaturen (Abschn. 4.2.1) wurden zur Modellierung der invarianten Phasengleichgewichte genutzt. Bei den Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen von Dębski [123] zeigten sich in röntgenographischen Untersuchungen an den Reaktionsprodukten Fremdphasen von bis zu 5 % und wurden daher nicht in die Optimierung einzbezogen. Die aus EMK-Messungen abgeleiteten freien Bildungsenthalpien ( $\Delta G_f$ ) sind aufgrund der indirekten Messmethode nicht in die Modellierung eingeflossen [111]. Die

Wärmekapazitätsdaten der Phase  $\beta$ LiGa von Schneider und Hilmer [112] sowie Hamanaka et al. [126] wurden aufgrund der hohen Messunsicherheiten nicht zur Modellierung herangezogen. Die Optimierung der Schmelzphase basiert auf den in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten der thermischen Analyse und Einwurf-Kalorimetrie (Abschn. 4.2.1 und 4.2.3). Über den gesamten Konzentrationsbereich und in einem Temperaturintervall von 873–1081 K existieren Mischungsenthalpie-Daten aus der Literatur [122] und eigene Messungen (Abschn. 4.2.3), die für die Optimierung verwendet wurden. Terlicka und Dębski [124] bestimmten die molaren Mischungsenthalpien der Schmelze durch das Einwerfen einer einzelnen Probe. Da hier die Bedingung der unendlichen Verdünnung nicht erfüllt ist, werden die Messdaten nicht für die Modellierung herangezogen, sondern dienen lediglich als Vergleich. Ebenso sind Aktivitätsdaten der Elemente in der Schmelze von Yatsenko et al. [125] bei der Überarbeitung der Modellgleichung eingeflossen. Die aus Mischungsenthalpie Messungen abgeleiteten Aktivitäten von Dębski et al. [122] sind aufgrund der unvollständigen Dokumentation nicht für die Optimierung verwendet worden. Zusammenfassend sind die verfügbaren Veröffentlichungen für konstitutionelle und thermodynamische Arbeiten im Ga-Li-System in Tabelle A.4 aufgelistet.

Zu Beginn der im folgenden Absatz beschriebenen Optimierung fand eine Anpassung der Modellparameter der Schmelzphase auf Grundlage neuer experimenteller Daten statt. Als Startwerte für das Modell dienten die analytisch bestimmten Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter der Schmelzphase aus Tabelle 4.10. Es war notwendig, den Parameter  ${}^3L_{\text{Ga},\text{Li}}^{\text{liq}}$  einzuführen, um den asymmetrischen Verlauf der Liquidustemperatur und die symmetrische molare Mischungsenthalpie anzupassen. Damit waren sieben Koeffizienten zur Beschreibung der Schmelzphase notwendig (Tab. A.7). Die Existenz einer Assoziation in der Schmelze ist experimentell nicht eindeutig aufgeklärt. Um eine Extrapolation in Systemen höherer Ordnung zu erlauben, wurde auf die Einführung einer Assoziation in den Datensatz verzichtet. Anschließend flossen die Gleichgewichte von Fest- und Schmelzphase (Abschn. 4.2.1) in die Optimierung ein.

Nachdem die Modellparameter für die Schmelzphase analytisch angepasst worden sind, folgte die Optimierung der Modellparameter der stöchiometrischen Phasen. Die Bildungsenthalpien aus Kalorimetrie-Messungen dienten dabei als Startwerte. Ausgehend von den unären Rändern wurden die Modellparameter der stöchiometrischen Phasen hin zur  $\beta$ LiGa-Phase nacheinander angepasst. Dazu dienten experimentelle Bildungsenthalpie-Daten und die Temperaturen der invarianten Reaktionen. Fehlende Wärmekapazitätsmessungen führten dazu, dass die Wärmekapazität mit der Neumann-Kopp-Annahme beschrieben wird.

**Tabelle 4.6:** Optimierte Modellparameter der Phasen im Ga-Li-System. In /J/mol, /J/(mol K).

Schmelze: Modell (Ga,Li)

$${}^0L_{\text{Ga},\text{Li}}^{\text{liq}} = -85\,402,88 + 33,18T$$

$${}^1L_{\text{Ga},\text{Li}}^{\text{liq}} = 23\,122,22 - 0,38T$$

$${}^2L_{\text{Ga},\text{Li}}^{\text{liq}} = 16\,457,85 - 8,76T$$

$${}^3L_{\text{Ga},\text{Li}}^{\text{liq}} = -21\,126,33$$

LiGa<sub>6</sub>: Modell (Li)<sub>0,142 857</sub>(Ga)<sub>0,857 413</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -12\,639,93$$

$$S_f^{\text{SER}} = 2,39$$

Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>: Modell (Li)<sub>0,222 222</sub>(Ga)<sub>0,777 778</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -18\,845,35$$

$$S_f^{\text{SER}} = 2,68$$

Li<sub>11</sub>Ga<sub>24</sub>: Modell (Li)<sub>0,314 286</sub>(Ga)<sub>0,685 714</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -25\,807,61$$

$$S_f^{\text{SER}} = 6,37$$

LiGa<sub>2</sub>: Modell (Li)<sub>0,333 333</sub>(Ga)<sub>0,666 667</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -27\,014,99$$

$$S_f^{\text{SER}} = 6,84$$

LiGa: Modell (Li,Va)<sub>0,5</sub>(Ga,Li)<sub>0,5</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -33\,870,66$$

$$S_f^{\text{SER}} = 6,84$$

$${}^0G_{\text{Va:Ga}}^{\text{LiGa}} - 0,5H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = 1100$$

$${}^0G_{\text{Va:Li}}^{\text{LiGa}} - 0,5H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = 5000$$

$${}^0G_{\text{Li:Li}}^{\text{LiGa}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = 600$$

$${}^0L_{\text{Li:Ga,Li}}^{\text{LiGa}} = -2000 - 3,8T$$

$${}^1L_{\text{Li:Ga,Li}}^{\text{LiGa}} = -2000 - 3,8T$$

Li<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>: Modell (Li)<sub>0,555 556</sub>(Ga)<sub>0,444 444</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -33\,073,39$$

$$S_f^{\text{SER}} = 7,70$$

Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>: Modell (Li)<sub>0,6</sub>(Ga)<sub>0,4</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -32\,292,57$$

$$S_f^{\text{SER}} = 8,39$$

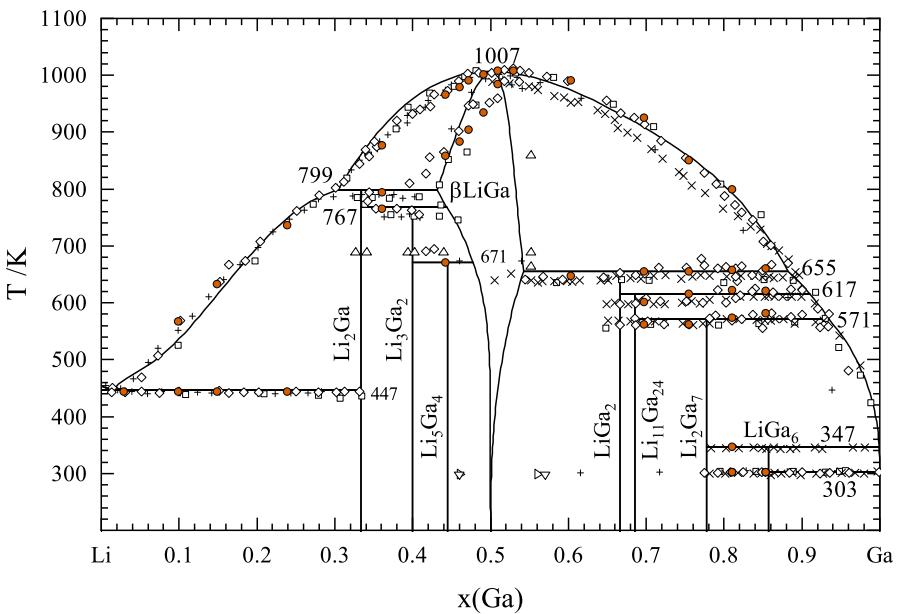
Li<sub>2</sub>Ga: Modell (Li)<sub>0,666 667</sub>(Ga)<sub>0,333 333</sub>

$$\Delta H_f^{\text{SER}} = -30\,887,09$$

$$S_f^{\text{SER}} = 9,49$$

Die Endglieder der  $\beta$ LiGa-Phase wurden durch das trial-and-error-Verfahren an die Ergebnisse der thermischen Analyse angepasst. Aus dem Untergittermodell (Abschn. 4.2.4) ergeben sich die Endglieder zu  ${}^0G_{\text{Li:Ga}}^{\text{LiGa}}$ ,  ${}^0G_{\text{Va:Ga}}^{\text{LiGa}}$ ,  ${}^0G_{\text{Va:Li}}^{\text{LiGa}}$  und  ${}^0G_{\text{Li:Li}}^{\text{LiGa}}$ . Um die Anzahl der zu optimierenden Parameter möglichst gering zu halten, wurde folgende Annahme aus der Arbeit von Yuan et al. [102] übernommen:  ${}^0L_{\text{Li:Ga,Li}}^{\text{LiGa}} = {}^1L_{\text{Li:Ga,Li}}^{\text{LiGa}}$ . In einem letzten Schritt wurden die mittels EMK-Messungen von Yatsenko et al. [125] berechneten Aktivitätsdaten der Schmelze berücksichtigt. Die aus den EMK-Messungen abgeleiteten Aktivitäten unterliegen einer größeren Messunsicherheit als kalorimetrisch bestimmte thermodynamische Kenngrößen, unter anderem aufgrund der indirekt über die Zellspannung ermittelten Kennwerte. Daher wurden diese Messdaten in der Optimierung nur gering gewichtet. Abschließend wurden die Modellparameter mit allen experimentellen Daten gleichzeitig optimiert. Die Modellparameter des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Datensatzes sind in Tabelle 4.6, der vollständige thermodynamische Datensatz ist in Tabelle A.7 gelistet.

Die aus dem Datensatz abgeleiteten Informationen, wie z. B. das Phasendiagramm, die Mischungs- und Bildungsenthalpien sowie die Aktivität der Elemente in der Schmelze, werden im folgenden Abschnitt dargestellt. Die Ergebnisse werden sowohl mit den experimentellen Daten aus der Literatur, als auch mit ab initio- und CALPHAD-Rechnungen verglichen. Der Datensatz von Azza et al. [128] konnte nicht rekonstruiert werden, daher werden im folgenden lediglich tabellierte Werte aus der Publikation zum Vergleich herangezogen.



**Abbildung 4.7:** Ga-Li-Phasendiagramm, berechnet mit dem in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modell im Vergleich mit DTA-Werten und Literaturdaten: ● (diese Arbeit), △ [107], + [109], × [108], □ [110], ▲ [111], ▽ [113], ▷ [114], — thermodynamische Berechnung (diese Arbeit).

In Abbildung 4.7 ist das berechnete Ga-Li-Phasendiagramm gezeigt. Eine hohe Übereinstimmung zwischen den experimentellen Phasenumwandlungstemperaturen und den berechneten Ergebnissen ist zu erkennen. Die Abweichung zwischen berechneter und experimenteller Liquidustemperatur beträgt über den gesamten Konzentrationsbereich  $\leq 5$  K. In Tabelle 4.7 sind die Temperaturen und invarianten Phasengleichgewichte, die den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt werden, erfasst.

In Abbildung 4.6 sind die experimentellen und berechneten molaren Mischungsenthalpien der Schmelze bei 1081 K dargestellt. Im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen aus der Literatur [102, 122, 124, 125] ist eine hohe Deckung festzustellen.

**Tabelle 4.7:** Berechnete und experimentelle invariante Phasengleichgewichte im Ga-Li-System.

Invariante Reaktion	Exp. T/K	Berechnung		x(Ga)
		T/K	x(Ga)	
L $\rightleftharpoons$ ( $\beta$ LiGa)	1008(2)	1007		0,499
L + ( $\beta$ LiGa) $\rightleftharpoons$ Li <sub>2</sub> Ga	795(2)	799	0,307	0,432
Li <sub>2</sub> Ga + ( $\beta$ LiGa) $\rightleftharpoons$ Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	766(2)	767	0,333	0,444
( $\beta$ LiGa) + Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ Li <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub>	671(2)	671	0,477	0,400
L + ( $\beta$ LiGa) $\rightleftharpoons$ LiGa <sub>2</sub> <sup>a</sup>	655(2)	655	0,883	0,543
L + LiGa <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ Li <sub>11</sub> Ga <sub>24</sub> <sup>b</sup>	615(2)	617	0,906	0,667
L + Li <sub>11</sub> Ga <sub>24</sub> $\rightleftharpoons$ Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub> <sup>c</sup>	570(2)	571	0,934	0,686
L $\rightleftharpoons$ $\beta$ Li + Li <sub>2</sub> Ga	444(2)	447	0,019	1
L + Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub> $\rightleftharpoons$ LiGa <sub>6</sub>	346(2)	347	1	0,778
L $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Ga) + LiGa <sub>6</sub>	303(2)	303	1	0,857

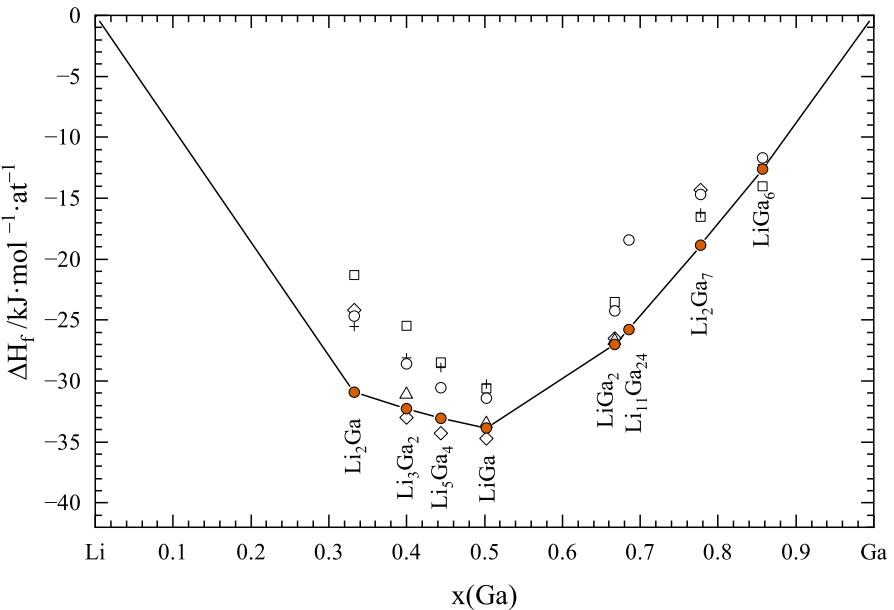
a - ehemals L +  $\beta$ LiGa  $\rightleftharpoons$  Li<sub>5</sub>Ga<sub>9</sub>, b - ehemals L + Li<sub>5</sub>Ga<sub>9</sub>  $\rightleftharpoons$  Li<sub>3</sub>Ga<sub>8</sub>,c - ehemals L + Li<sub>3</sub>Ga<sub>8</sub>  $\rightleftharpoons$  Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>

Das Minimum der Mischungsenthalpie bei 1081 K lässt sich zu  $\Delta_{mix}H = -21,7 \text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Ga}) = 0,45$  berechnen.

Die berechneten exothermen Bildungsenthalpien der Ga-Li-Verbindungen sind zusammen mit experimentellen Literaturdaten [54, 102, 123] in Abbildung 4.8 grafisch erfasst. Die  $\beta$ LiGa-Phase zeigt die betragsmäßig höchste Bildungsenthalpie mit  $\Delta H_f = -33,9 \text{ kJ/mol}$  im Ga-Li-System.

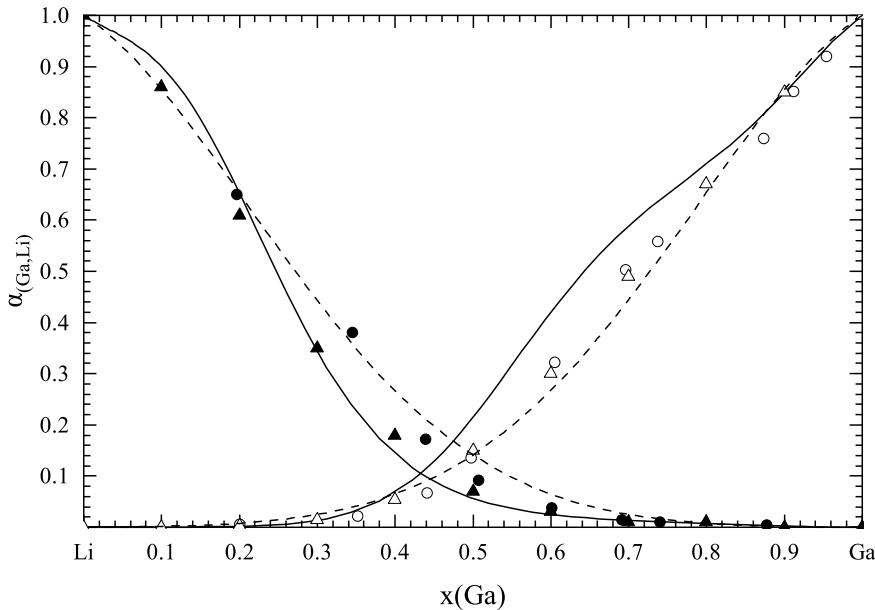
Die berechneten Aktivitätsdaten der Elemente in der Schmelze bei 1023 K weisen eine negative Abweichung zur Raoult'schen Gerade auf (Abb. 4.9). In Abbildung 4.10 ist der Verlauf des chemischen Potentials der Komponenten Gallium und Lithium bei der Zusammensetzung  $x(\text{Ga}) = 0,5$  im Temperaturbereich 273,15–1500 K dargestellt. Ein stetiger Verlauf mit einem Knick bei der Liquidustemperatur der  $\beta$ LiGa-Phase ist zu beobachten.

Im anschließenden Absatz werden die Ergebnisse aus dem weiterentwickelten thermodynamischen Datensatz in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet. Der Liquidusverlauf im System Ga-Li lässt sich mit der überarbeiteten Beschreibung der Schmelze berechnen. Dieser deckt sich über den gesamten Konzentrationsbereich mit den experimentellen Daten aus den DTA-Messungen (Abschn. 4.2.1) und den Ergebnissen der Literatur [107, 110]. Die eingangs in Abschnitt 2.3 angesprochene Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Liquidustemperaturen Li-reicher Legierungen im Modell von Yuan et al. [102] ist damit behoben worden (Abb. 4.7). An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Liquiduslinie im Bereich  $0,02 < x(\text{Ga}) < 0,18$  einen Wechsel in der Steigung aufzeigt. Dies kann auf die oben erwähnte Schwierigkeit der



**Abbildung 4.8:** Berechnete und gemessene Bildungsenthalpien der Ga-Li-Verbindungen. Referenzzustand:  $T = 298\text{ K}$ , Ga-, Li-fest: ● berechnet (diese Arbeit), △ Lösungs-Kalorimetrie [54], + ab initio Berechnungen [54], □ CALPHAD [102], ○ CALPHAD [128], ◇ Einwurf-Kalorimetrie [123].

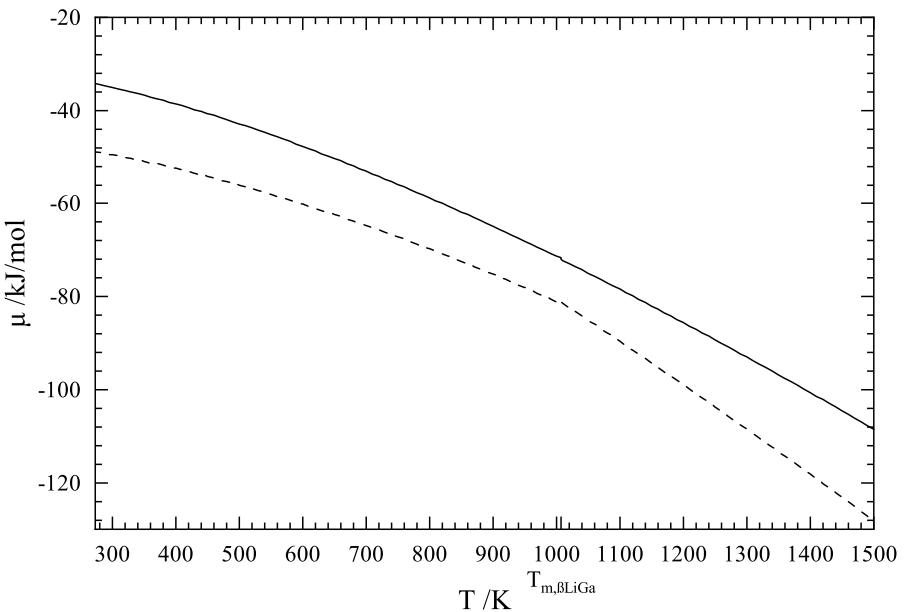
Schmelzphasenmodellierung zurückgeführt werden. Ferner sorgt die lineare Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Schmelzphase bei unendlich hohen Temperaturen zu einer Mischungsenthalpie und -entropie abweichend von Null [168]. Diese starke Vereinfachung des Modells führt zu einer unrealistischen inversen Mischungslücke der Schmelzphase bei über  $3000\text{ K}$ , einem mathematischen Artefakt. Da die inverse Mischungslücke bereits über dem Siedepunkt der Elemente liegt und die Gasphase nicht im Datensatz enthalten ist, wird die inverse Mischungslücke entsprechend akzeptiert. Um den thermodynamischen Datensatz weiter zu verifizieren, sind in Tabelle 4.7 die experimentell ermittelten Temperaturen invarianter Phasenumwandlungen den berechneten Temperaturen gegenübergestellt. Mit einer geringen Temperaturabweichung von  $\leq 4\text{ K}$  ist eine hohe Übereinstimmung erzielt worden. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Datensatz konnte die peritektoide Reaktion  $\beta\text{LiGa} + \text{Li}_3\text{Ga}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_4$  ( $p_9$ ) erstmals an experimentelle Daten angepasst werden. Das berechnete Minimum der Mischungsenthalpie liegt zwischen den experimentellen Daten von Dębski et al. [129], Terlicka und Dębski [124] ( $\Delta_{mix}H = -21,2\text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Ga}) = 0,5$ ) und den Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen aus der vorliegenden Arbeit ( $\Delta_{mix}H = -22,4\text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Ga}) = 0,42$ ).



**Abbildung 4.9:** Berechnete Aktivität der Komponenten Li, Ga bei 1023 K (Referenzzustand: Li (Schmelze) und Ga (Schmelze)): ○ & ● EMK [125], △ & ▲ berechnet [122], - - - CALPHAD [102], — berechnet (diese Arbeit).

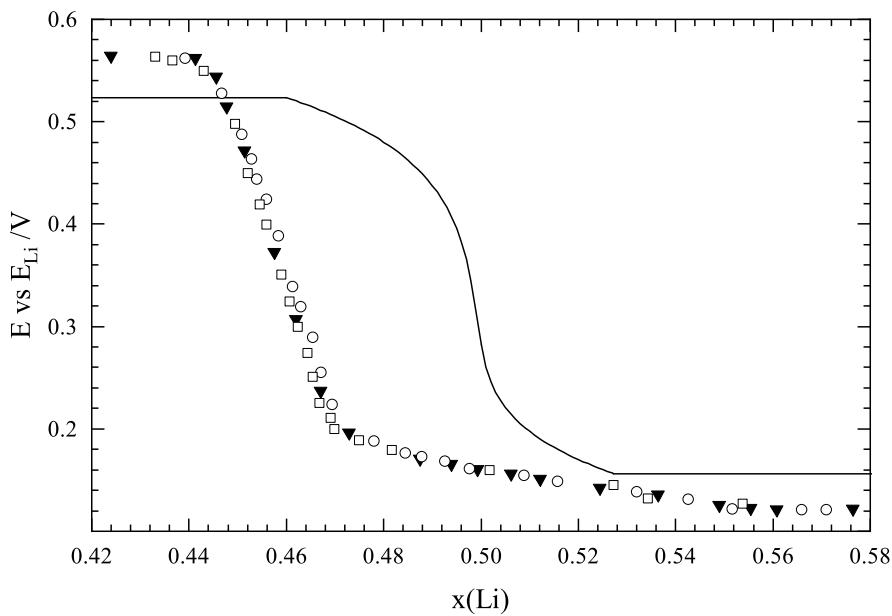
Die mit dem thermodynamischen Datensatz ermittelten Bildungsenthalpien der Ga-Li-Verbindungen (Abb. 4.8) decken sich mit den experimentellen Ergebnissen von A. Dębski [123] und Dębski et al. [54]. Lediglich die  $\text{Li}_2\text{Ga}$ -Phase weicht von den Literaturwerten ab. Die berechneten Bildungsenthalpien von Yuan et al. [102], Azza et al. [128] und Dębski et al. [54] zeigen allgemein geringere Bildungsenthalpien im Betrag als kalorimetrisch ermittelte Werte. Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits dargestellt, weisen die Literaturwerte insgesamt eine hohe Streubreite auf. Daher befinden sich die mithilfe des Datensatzes berechneten Bildungsenthalpien innerhalb der Standardabweichung der Messwerte von  $\pm 10 \text{ kJ}$ .

In Abbildung 4.11 sind die berechneten EMK-Daten mit den experimentellen Daten von Wen und Huggins [111] bei 688 K gegenübergestellt. Der charakteristische Verlauf wird dabei gut wiedergegeben. Wen und Huggings [111] ermittelten einen größeren Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase bei 688 K als die thermischen Analysen dieser Arbeit (Abschn. 4.2.1) gezeigt haben. Dies kann zum einen in der Messmethode begründet sein, als auch in der Beobachtung, dass die Streubreite der Ergebnisse zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches groß ist. Aus diesen EMK-Messungen wurden neben den freien Bildungsenthalpien zusätzlich die Aktivitäten von Lithium bei 688 K zwischen



**Abbildung 4.10:** Berechnetes chemisches Potential der Komponenten Gallium und Lithium bei der Zusammensetzung  $x(\text{Ga}) = 0,5$ : — Lithium - - - Gallium.

0,126 und  $7,26 \cdot 10^{-5}$  über den Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$  Phase ermittelt. Es zeigt sich, dass sich die berechneten Aktivitäten dieser Arbeit ( $0,064$ – $27,4 \cdot 10^{-5}$ ) in der gleichen Größenordnung befinden. Die berechneten Aktivitätsdaten der Elemente in der Schmelze bei 1023 K (Abb. 4.9) zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen aus EMK-Messungen von Yatsenko et al. [125] für Lithium geringe Werte und für Gallium höhere Werte. Aktivitätsdaten aus der parametrisierten freien Exzess-Enthalpie abgeleitet von Dębski et al. [122] stimmen dahingegen besser mit dem in dieser Arbeit berechneten Verlauf überein. In Abbildung 4.9 ist ebenfalls eine Änderung in der Steigung des Ga-Aktivitätsverlaufs zu beobachten. Der thermodynamische Datensatz kann die Aktivität der Elemente in der Schmelze nicht zufriedenstellend wiedergeben. Dies kann darin begründet sein, dass EMK-Daten nur mit einer geringen Gewichtung in die Optimierung eingeflossen sind. Außerdem ist die Modellbeschreibung für die Schmelzphase stark vereinfacht. G. Kaptay [176] schlägt, anstelle des linearen Modells, ein exponentielles oder kombiniertes Modell zur Beschreibung der Exzess-Gibbs-Energie vor. Für eine einfache Extrapolation in Systemen höherer Ordnung wurde das lineare Modell verwendet. Die Ergebnisse der berechneten thermodynamischen Größen und des resultierenden Phasendiagramms aus dem thermodynamischen Datensatz decken sich überwiegend



**Abbildung 4.11:** EMK-Messungen der  $\beta$ LiGa-Phase bei 688 K: — berechnet (diese Arbeit)  $\square$ ,  $\circ$ ,  $\blacktriangledown$  Messung 1, 2 und 3 [111].

mit den experimentellen Daten aus dieser Arbeit sowie der Literatur. Durch die überarbeitete Modellierung des Ga-Li-Systems ist ein konsistenter thermodynamischer Datensatz erstellt worden (Tab. A.7). Nachdem neben den binären Ga-Sn- und Li-Sn-Systemen auch das Ga-Li-System modelliert wurde, wird nachfolgend das ternäre Ga-Li-Sn-System betrachtet.

## 4.3 Das ternäre Gallium-Lithium-Zinn-System

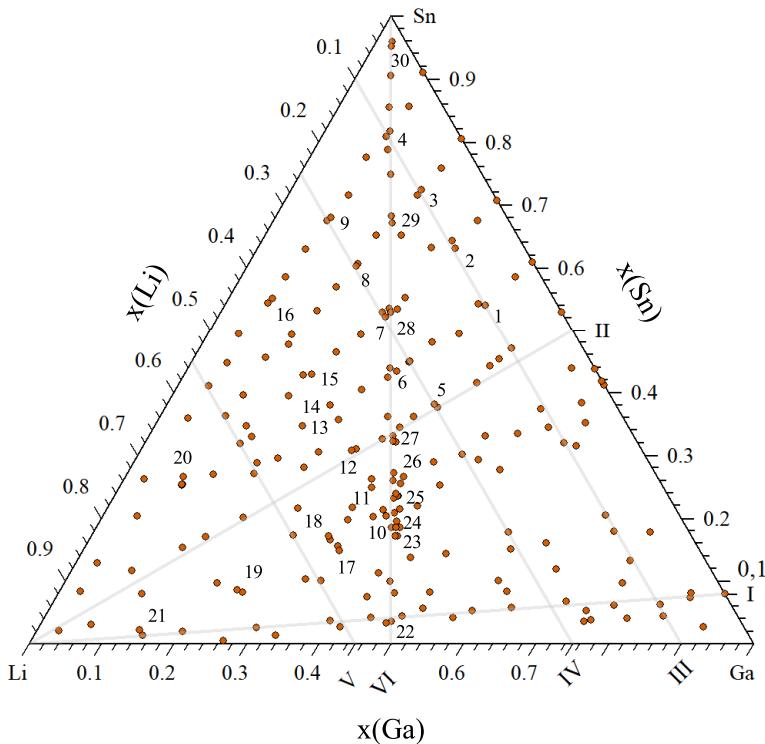
Das ternäre Ga-Li-Sn-System wurde in der Literatur bisher wenig erforscht. Um ein fundiertes Verständnis über die Existenz intermediärer Phasen, den Verlauf der Liquidustemperatur und über das Reaktionsschema des Systems zu erlangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Legierungen synthetisiert und mittels thermischer Analyse, Röntgendiffraktometrie und Einwurf-Kalorimetrie untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und mit den Erkenntnissen aus der Literatur verglichen.

### 4.3.1 Thermische Analysen

#### 4.3.1.1 Probenauswahl und Validierung der Ergebnisse

Zur Bestimmung des Liquidusverlaufs und des Reaktionsgeschehens im Ga-Li-Sn-System wurden die Proben mithilfe der thermischen Analyse untersucht. Die Zusammensetzung der Proben aus den Herstellungs Routen A und B sind im Gibbs'schen Konzentrationsdreieck in Abbildung 4.12 gezeigt und in Tabelle A.3 gelistet. Die Proben auf Route A gaben zunächst einen Überblick über das ternäre Phasendiagramm und zeigten die Komplexität des Systems. Darauf basierend wurden weitere Proben aus den binären Ga-Sn-Startlegierungen mit einer Schrittweite von  $x(\text{Li}) = 0,05$  hergestellt, um das Reaktionsgeschehen im  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$ -System aufzuklären. Im Folgenden wird dieses Vorgehen als Herstellungsroute B bezeichnet. Zur Aufklärung des publizierten quasibinären Schnittes von Blase et al. [23] wurden Proben über beide Herstellungs routen legiert, entsprechend der Ziel-Zusammensetzungen. Insgesamt konnten neben dem Reaktionsschema auch der quasibinäre Schnitt und der Liquidusverlauf aus den thermischen Analysen der Proben abgeleitet werden. Die thermischen Effekte und die Liquidustemperatur der Proben sind in Tabelle A.9 aufgelistet.

Zur Validierung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse wurden 64 Proben gleicher Zusammensetzung auf den beiden beschriebenen Herstellungs Routen legiert und anschließend verglichen. Diese bilden die im Folgenden genannten 30 Schnittpunkte. In Tabelle A.8 sind die thermischen Effekte ( $T_i$ ) und Liquidustemperaturen ( $T_m$ ) an den 30 Schnittpunkten erfasst. Exemplarisch werden die zwei Schnittpunkte 5 und 20 näher beschrieben und verglichen, dargestellt in Abbildung 4.12. Die dazu gehörenden Thermogramme aus den DTA-Messungen sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Festphasenumwandlungen und Liquidustemperaturen der Proben mit gleicher Zusammensetzung aus unterschiedlichen Herstellungs Routen decken. Die in den Thermogrammen zu sehende Verschiebung der Messkurven ist auf unterschiedliche



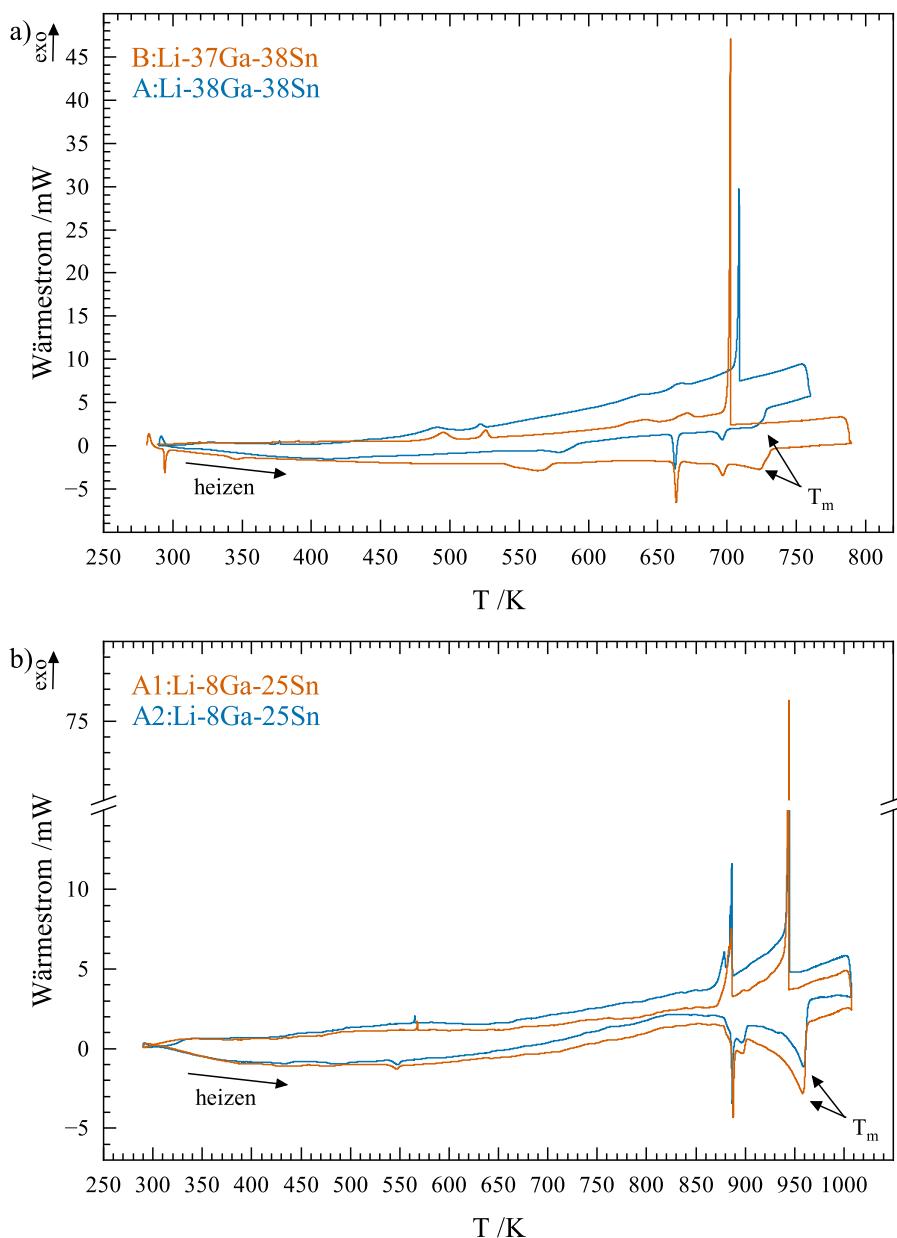
**Abbildung 4.12:** Ternäre Legierungen im Ga-Li-Sn-System und die Temperatur-Konzentrations-Schnitte I–VI mit den Schnittpunkten 1–30. Zusammensetzung in Tabelle A.3.

Proben- und Tiegelmassen zurückzuführen.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Ergebnisse der thermischen Effekte und Liquidustemperaturen mit einer Abweichung von  $\leq 3\text{ K}$  wiederholbar waren. Die Legierungen auf den Schnittpunkten 1, 2 und 21 wiesen Abweichungen in den Liquidustemperaturen größer  $3\text{ K}$  auf. Es ist anzumerken, dass der endotherme Messeffekt bei  $293\text{ K}$  aufgrund der herrschenden Laborbedingungen in der Regel nicht wiederholbar zu ermitteln war (Abschn. 3.2.1.1). Der Vergleich der thermischen Effekte an den Schnittpunkten lässt auf eine gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse schließen.

#### 4.3.1.2 Die Schmelzflächenprojektion des Ga-Li-Sn-Systems

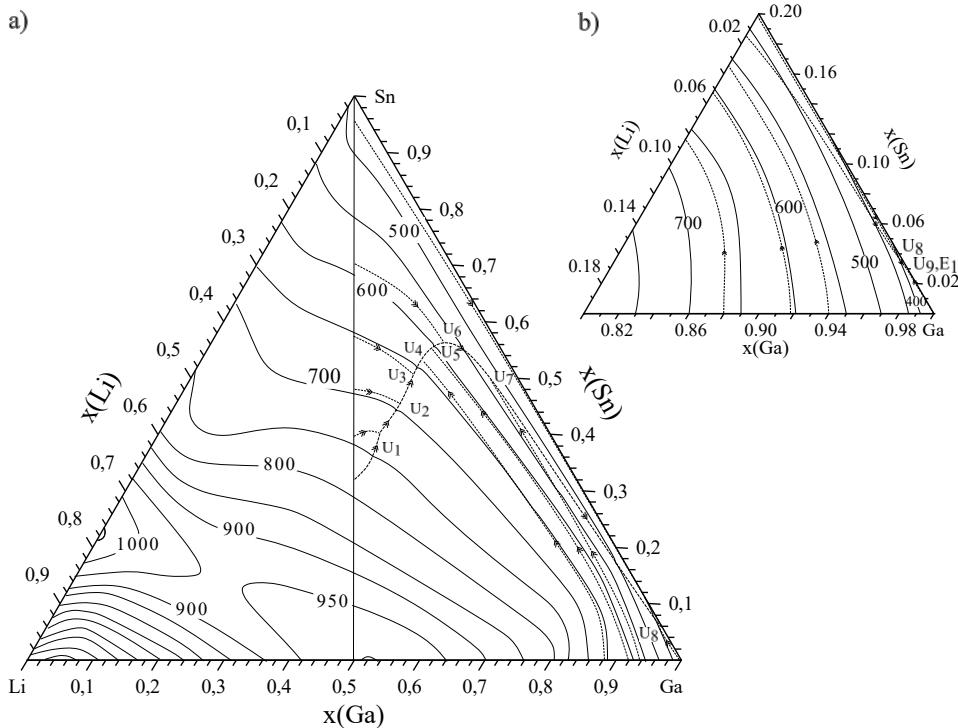
Die Liquidustemperaturen der Legierungen ließen sich anhand des charakteristischen Verlaufs der Messkurve eindeutig bestimmen (Abschn. 3.2.1.1). Daher konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Schmelzflächenprojektion des ternären Systems Ga-Li-Sn erstellt



**Abbildung 4.13:** Thermogramme der DTA-Messungen der Proben a) am Schnittpunkt 5 B:Li-37Ga-38Sn (orange) & A:Li-38Ga-38Sn (blau) und b) am Schnittpunkt 20 A1:Li-8Ga-25Sn (orange) & A2:Li-8Ga-25Sn (blau).

werden, die in Abbildung 4.14 mit den Isothermen in  $\Delta T = 50$  K-Schritten dargestellt ist.

Die kongruenten Schmelzpunkte der  $\beta\text{LiGa}$ - und  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ -Phasen aus den binären Randsystemen bilden mit jeweils 1008 K und 1056 K die Maxima in den Randsystemen. Zwischen den Maxima fällt die Liquidustemperatur im ternären System auf circa 940 K ab. Der kongruente Schmelzpunkt der binären  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ -Phase entspricht der maximalen Liquidustemperatur im ternären Ga-Li-Sn-System mit 1056 K. Es konnten keine Hinweise zu kongruent schmelzenden ternären Phasen gefunden werden. Ausgehend vom binären Ga-Sn-System ist eine Erhöhung der Liquidustemperatur bei Zugabe von Li bis zur Achse zwischen den binären kongruent schmelzenden Phasen  $\beta\text{LiGa}$ - und  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  zu beobachten. Hinter dieser fällt die Liquidustemperatur zur Schmelzpunkttemperatur von Lithium (453,65 K) ab.



**Abbildung 4.14:** Schmelzflächenprojektion des Ga-Li-Sn-Systems mit den Isothermen in  $\Delta T = 50$  K-Schritten (a) und der Vergrößerung (b).

Erstmals wurden in dieser Arbeit Legierungen über den gesamten Konzentrationsbereich des Ga-Li-Sn-Systems hergestellt und thermoanalytisch untersucht. Abbildung 4.14 zeigt die Schmelzflächenprojektion im ternären System Ga-Li-Sn. Die Liquidustemperaturen einzelner ternärer Legierungen wurden mit den DTA-Ergebnissen von Blase et al. [23] verglichen. Dabei zeigte sich, dass die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Liquidustemperaturen um  $T \leq 10$  K höher liegen als von Blase et al. [23] publiziert (Abb. 4.20). Wie bereits im binären Ga-Li-System beobachtet, kann dies auf eine Absenkung der Liquidustemperatur durch die Verwendung von Tantal als Tiegelmaterial zurückgeführt werden, welches in der Arbeit von Blase et al. [23] genutzt wurde. Entgegen den ab initio Rechnungen von Ding et al. [135] zeigen die experimentellen Daten aus dieser Arbeit einen steilen Anstieg der Schmelztemperatur mit steigendem Lithium-Gehalt. Die postulierte flüssig-fest Umwandlung bei  $x(\text{Li}) = 0,5$  auf dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt I kann damit nicht bestätigt werden.

#### 4.3.1.3 Reaktionsschema des Ga-Li-Sn-Systems

Um die invarianten Reaktionen im ternären System Ga-Li-Sn zu beschreiben, wurden die für die Auswertung repräsentativen sechs Temperatur-Konzentrations-Schnitte I–VI ausgewählt (Abb. 4.18 bis 4.21). Aus der Herstellungsroute B ergeben sich die Schnitte I und II, während die Schnitte III bis V sich aus der Herstellungsroute A ergeben. Der Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI entspricht dem quasibinären Schnitt  $\beta\text{LiGa} - \text{Sn}$  aus der Arbeit von Blase et al. [23]. Mithilfe der Temperatur-Konzentrations-Schnitte kann neben dem Verlauf der Liquidustemperatur das Reaktionsschema im ternären  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$ -System aufgeklärt werden (Abb. 4.15). Es wird deutlich, dass das System Ga-Li-Sn ein komplexes Reaktionsschema aufweist. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit folgende vereinfachende Annahmen getroffen: i) Die Phasen  $\text{LiGa}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ ,  $\text{LiGa}_2$ ,  $\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{LiGaSn}$  und  $\beta\text{Sn}$  werden als stöchiometrische Phasen ohne Homogenitätsbereich dargestellt und ii) der quasibinäre Schnitt  $\beta\text{LiGa} - \text{Sn}$  beginnt bei  $x(\text{Ga}) = 0,5$  mit konstantem Li-Ga-Verhältnis von 1:1. In Abschnitt 4.2 zeigte sich, dass der kongruente Schmelzpunkt der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase zu  $x(\text{Ga}) = 0,53$  verschoben ist und damit der tatsächliche quasibinäre Schnitt. Der Homogenitätsbereich der  $\beta\text{LiGa}$ -Phase wird auf Grundlage der Arbeit von Blase et al. [23] und den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2 abgeschätzt. Aufgrund des quasibinären Schnittes kann das ternäre Ga-Li-Sn-System in die zwei unabhängigen Systeme  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$  und  $\beta\text{LiGa-Sn-Li}$  geteilt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das System  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$  genauer analysiert.

## Das $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System

Mithilfe der bekannten binären und ternären Phasenumwandlungen aus der Literatur kann das Reaktionsschema im ternären  $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System aufgeklärt werden, dargestellt mittels des Scheil-Reaktionsschemas (Abb. 4.15). Die Reaktionstemperaturen können mithilfe der thermischen Analyse bestimmt und den invarianten Reaktionen zugeordnet werden. Exemplarisch sind dazu die isothermen Schnitte bei 290 K, 535 K, 575 K und 720 K in den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt. Aus dem Reaktionsschema, der Liquidusprojektion sowie den isothermen Schnitten können die Temperatur-Konzentrationsschnitte I-IV (Abb. 4.18 und 4.19) konstruiert und mit den experimentellen Daten aus der thermischen Analyse dargestellt werden.

Proben auf dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt III (Abb. 4.19) zeigen einen thermischen Effekt bei 293 K mit geringer Streubreite. Dieser wird der ternären eutektischen Reaktion  $L \rightleftharpoons LiGa_6 + (\alpha Ga) + (\beta Sn)$  ( $E_1$ , 293 K) zugeordnet. Der eutektische Punkt wird nahe dem binären Ga-Sn-System vermutet, da sich die ternäre eutektische und die binäre eutektische Temperatur lediglich um 1 K unterscheiden. Unter Annahme der vernachlässigbaren Löslichkeiten der Phasen ist die ternäre Reaktion  $E_1$  nur rechts der Verbindungslinie LiGa<sub>6</sub>-Sn möglich (Abb. 4.16), daher sind alle darüber hinaus auftretenden thermischen Effekte in den Temperatur-Konzentrations-Schnitten entsprechend gekennzeichnet (○).

Mithilfe der Temperatur-Konzentrations-Schnitte I (Abb. 4.18) und III kann den Übergangsreaktionen  $\ddot{U}_9$  und  $\ddot{U}_8$  eine Reaktionstemperatur zugeordnet werden. Die thermischen Effekte bei 340 K sowie 400 K werden jeweils den Reaktionen  $Li_2Ga_7 + L \rightleftharpoons LiGa_6 + (\beta Sn)$  ( $\ddot{U}_9$ ) und  $LiGaSn + L \rightleftharpoons Li_2Ga_7 + (\beta Sn)$  ( $\ddot{U}_8$ ) zugeordnet. Die auf dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt II (Abb. 4.18) zu sehenden thermischen Effekten bei 540 K und 580 K entsprechen jeweils den Reaktionstemperaturen der Reaktionen  $Li_{11}Ga_{24} + L \rightleftharpoons LiGaSn + Li_2Ga_7$  ( $\ddot{U}_7$ ) und  $Li_3Ga_3Sn_2 + L \rightleftharpoons LiGaSn + Li_{11}Ga_{24}$  ( $\ddot{U}_6$ ). Die Übergangsreaktion  $LiGa_2 + L \rightleftharpoons Li_3Ga_3Sn_2 + Li_{11}Ga_{24}$  ( $\ddot{U}_5$ ) konnte experimentell nicht aufgelöst werden und wird folglich abgeschätzt. Die Proben B:Li-45Ga-30Sn, B:Li-42Ga-29Sn und B:Li-34Ga-34Sn auf dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt II (Abb. 4.18) zeigen thermische Effekte bei 640 K hervorgehend aus der Übergangsreaktion  $\beta LiGa + L \rightleftharpoons Li_3Ga_3Sn_2 + LiGa_2$  ( $\ddot{U}_4$ ). Die Proben B:Li-37Ga-38Sn und A:Li-38Ga-38Sn auf dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt IV zeigen neben den Übergangsreaktionen  $\ddot{U}_6$  und  $\ddot{U}_7$  thermische Effekte bei 690 K und 661 K, die den Reaktionen  $Li_2Ga_2Sn + L \rightleftharpoons Li_5Ga_5Sn_3 + \beta LiGa$  ( $\ddot{U}_2$ ) sowie  $Li_5Ga_5Sn_3 + L \rightleftharpoons Li_3Ga_3Sn_2 + \beta LiGa$  ( $\ddot{U}_3$ ) zugeordnet werden. Ein thermischer Effekt bei den Übergangsreaktionen  $\ddot{U}_4$ ,  $\ddot{U}_5$  und  $\ddot{U}_8$  ist in den beiden Proben nicht zu beobachten gewesen. Aufgrund der großen Streubreite der Messergebnisse bei den

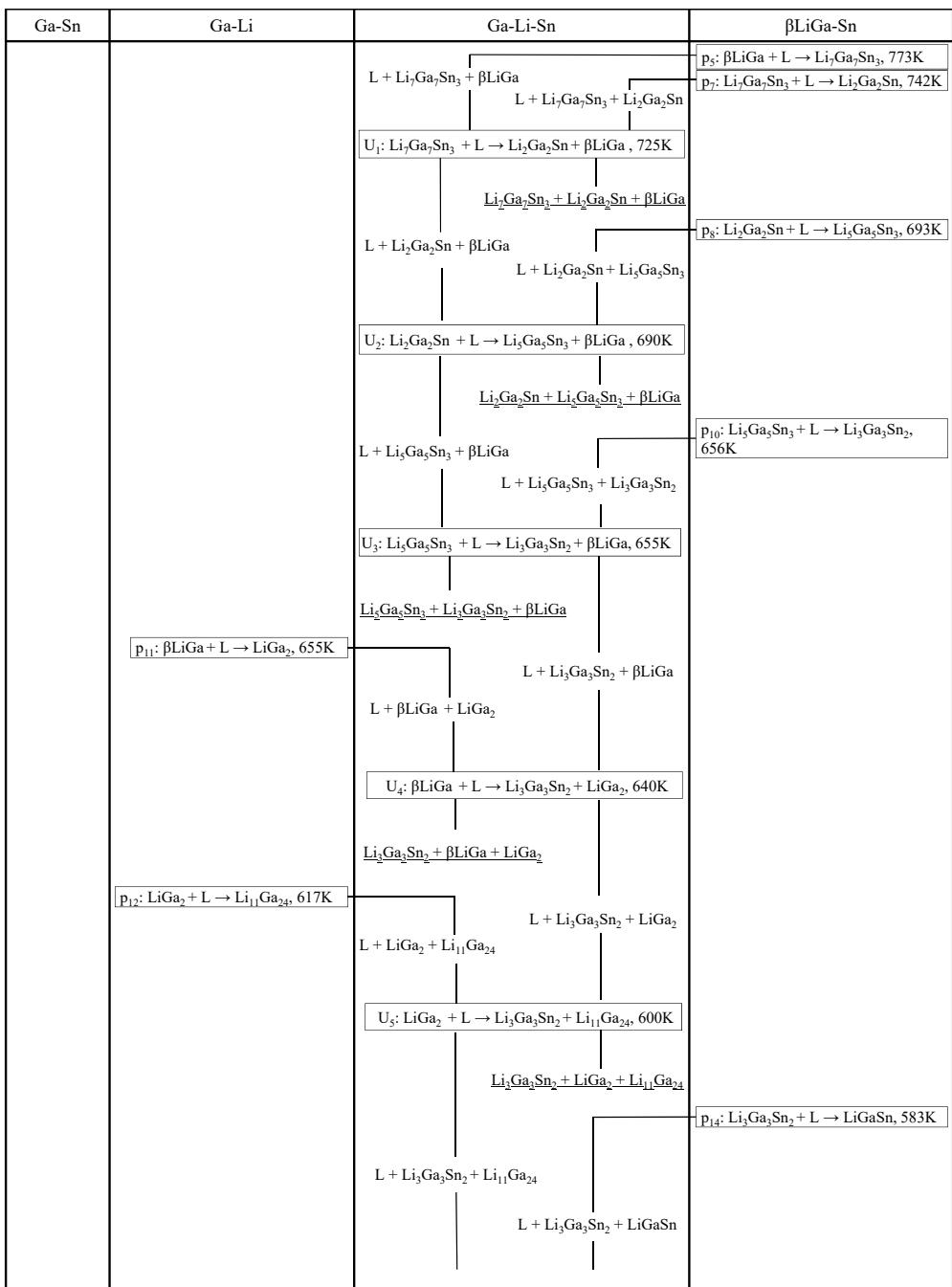
Temperaturen wurde die Reaktionstemperatur der Übergangsreaktion  $\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3 + \text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn} + \beta\text{LiGa}$  ( $\dot{U}_1$ ) lediglich abgeschätzt. Dazu wurde der thermische Effekt bei 725 K in Probe B:Li-35Ga-36Sn, zu sehen im Temperatur-Konzentrations-Schnitt II, verwendet.

Nachdem die gemessenen thermischen Effekte invarianten Reaktionen zugeordnet wurden, ist eine kritische Betrachtung der Ergebnisse notwendig. Das häufige Auftreten der ternären eutektischen Reaktion in Ga-reichen Proben außerhalb des Stabilitätsgebietes, zu sehen in Abbildungen 4.18 und 4.19, kann, wie in Abschnitt 4.2.1 diskutiert, auf Seigerungen zurückgeführt werden. Das führt dazu, dass sich die Schmelzphase nach dem Abkühlen mit Gallium anreichert und nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erstarrt. Dies verursacht beim Aufheizen einen thermischen Effekt bei etwa 293 K nahe der binären eutektischen Temperatur im Ga-Sn-System. Den thermischen Effekt bei 303 K, dem Schmelzpunkt von Gallium, wurde in den ternären Proben nicht beobachtet. Entmischungen in der Schmelzphase sowie Oxidation und Zersetzungreaktionen während der thermischen Analyse können, aufgrund kalorimetrischer Untersuchungen der Schmelzphase und verschweißten W-Tiegel, ausgeschlossen werden.

Durch die intermediären Phasen ähnlicher Zusammensetzung ist der jeweilige Stabilitätsbereich sehr begrenzt. Daher zeigen Proben, die zwar innerhalb der Phasengrenzen, aber nicht auf den Innenkonoden liegen, lediglich geringe thermische Effekte. Diese sind messtechnisch, trotz der hohen Empfindlichkeit des Tian-Calvet Messgerätes, nicht aufzulösen.

Dennoch ist es in dieser Arbeit gelungen, ein Scheil-Reaktionsschema (Abb. 4.15) für das  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$ -System auf Basis der Randsysteme aufzustellen. Den invarianten Reaktionen konnten mithilfe der thermischen Analyse Reaktionstemperaturen zugeordnet werden. Der thermische Effekt der  $\dot{U}_3$ -Reaktion wurde in den Proben zu 661 K gemessen. Allerdings muss die Temperatur der Übergangsreaktion zwischen den peritektischen Reaktionen  $p_{10}$  (656 K) und  $p_{11}$  (655 K) liegen und wird daher zu 655 K festgelegt. Die invarianten Reaktionstemperaturen  $\dot{U}_{2,3,6,9}$  und  $E_1$  sind innerhalb der Messunsicherheit gleich zu den Temperaturen invariater Reaktionen im binären und quasibinären System. Dies deutet zum einen auf einen flachen Verlauf der Kante-doppelter-Sättigung mit der Schmelze hin zum anderen auf mögliche degenerierte invariante Reaktionen. Tamborino et al. [133] und Ding et al. [135] publizierten experimentelle und ab initio Arbeiten im  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$ -System, deren Ergebnisse im Folgenden eingeordnet werden. Die Löslichkeit von Sn in der  $\text{LiGa}_6$ -Phase (ehmals  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ) konnte in dieser Arbeit mittels thermoanalytischer und röntgenographischer Untersuchungen nicht bestimmt werden. Damit bleibt eine Bestätigung der von Tamborino et al. [133] ermittelten

Löslichkeit aus. Ab initio Rechnungen von Ding et al. [135] entlang des  $\text{Ga}_{91,6}\text{Sn}_{8,4}$ -Li-Schnittes (entspricht dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt I in dieser Arbeit) vermuteten mit zunehmendem Li-Gehalt die Bildung von Li-Sn- und Li-Ga-Verbindungen. Das Ergebnis steht im Widerspruch zu der Arbeit von Blase et al. [23] und dieser Arbeit, die einen quasibinären Schnitt im System experimentell bestätigen. Damit ist die Bildung von Li-Sn-Verbindungen im Teilsystem  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$  nicht möglich. Ab initio Rechnungen basieren auf Modellrechnungen unter Annahme von Randbedingungen und Vereinfachungen. Diese können Ursache für die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten sein. Hinweise auf ternäre Phasen oder den quasibinären Schnitt sind in der Arbeit von Ding et al. [135] nicht diskutiert worden.

Abbildung 4.15: Scheil-Reaktionsschema des ternären  $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System.

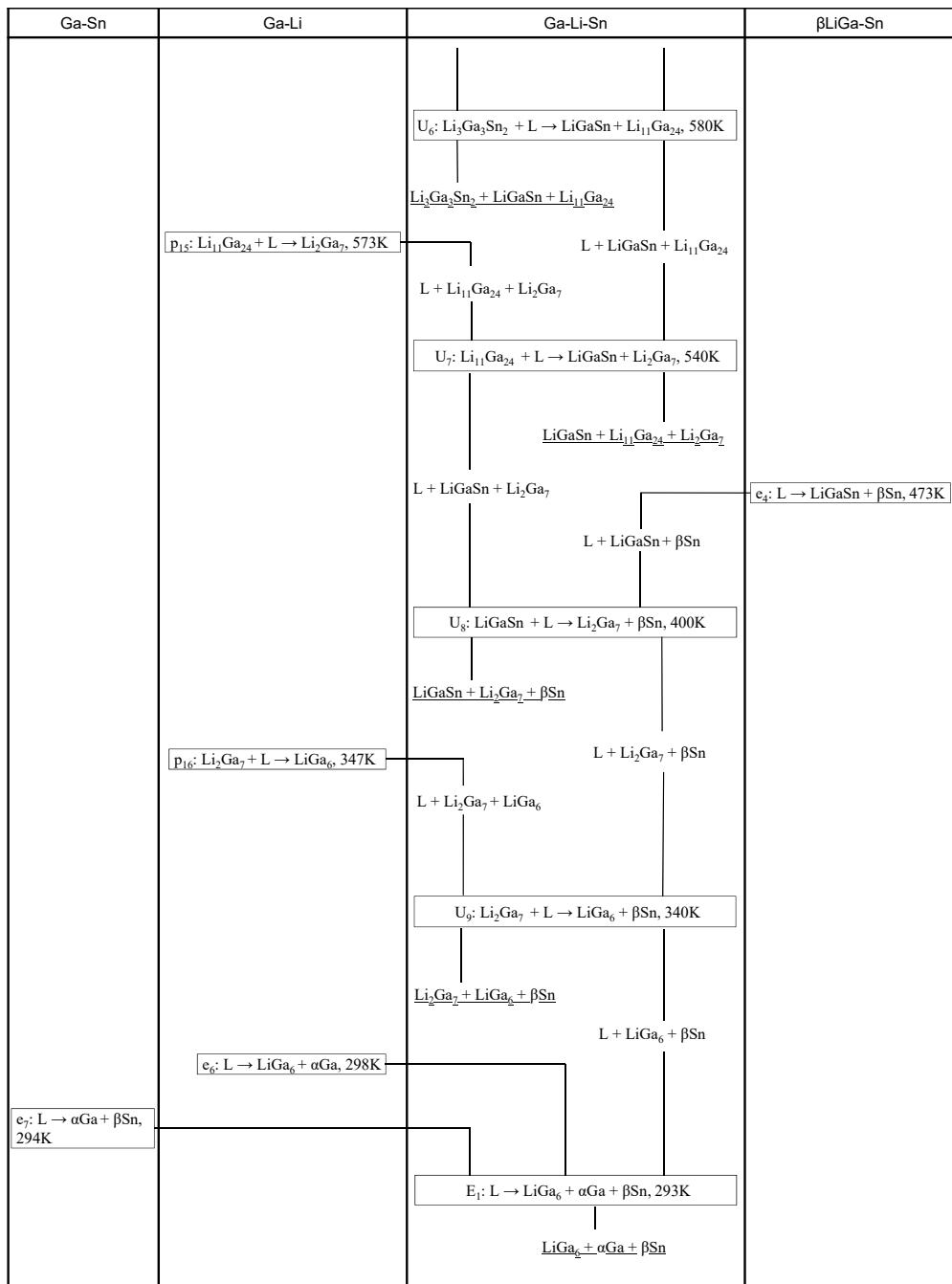


Abbildung 4.15: Fortsetzung: Scheil-Reaktionsschema des ternären  $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System.

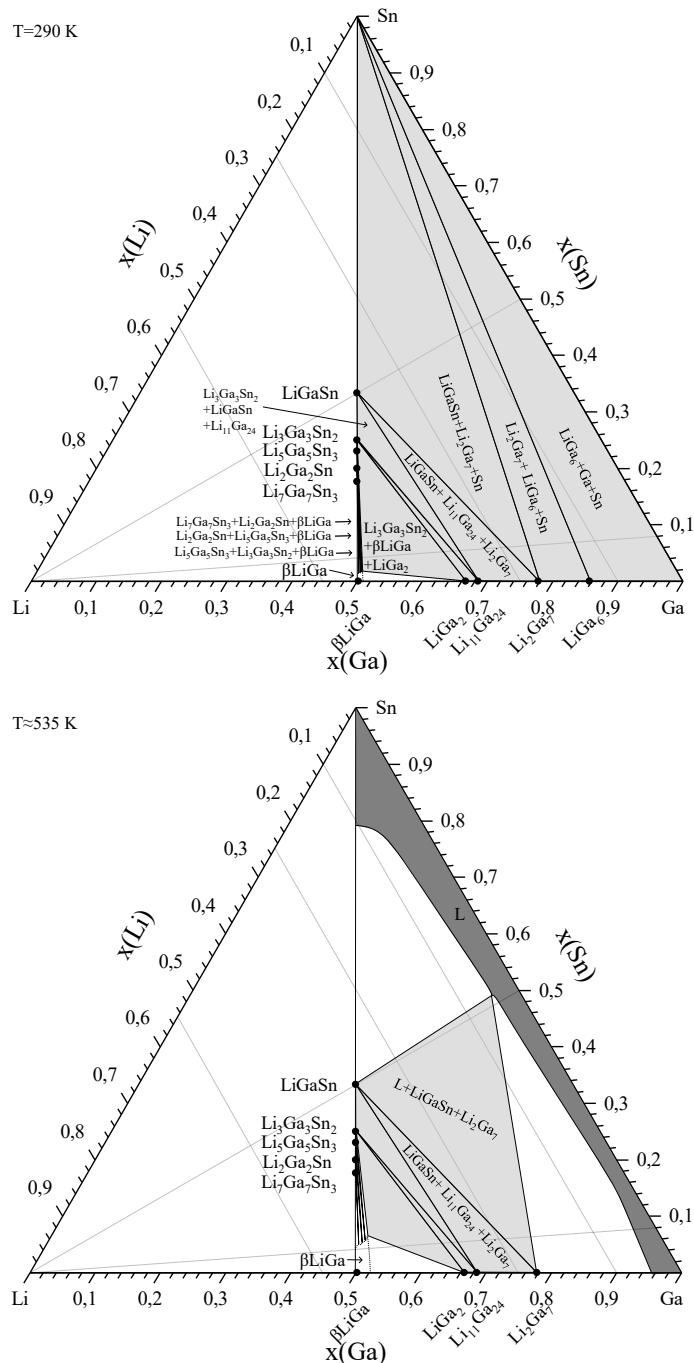


Abbildung 4.16: Isotherme-Schnitte bei 290 K und 535 K.

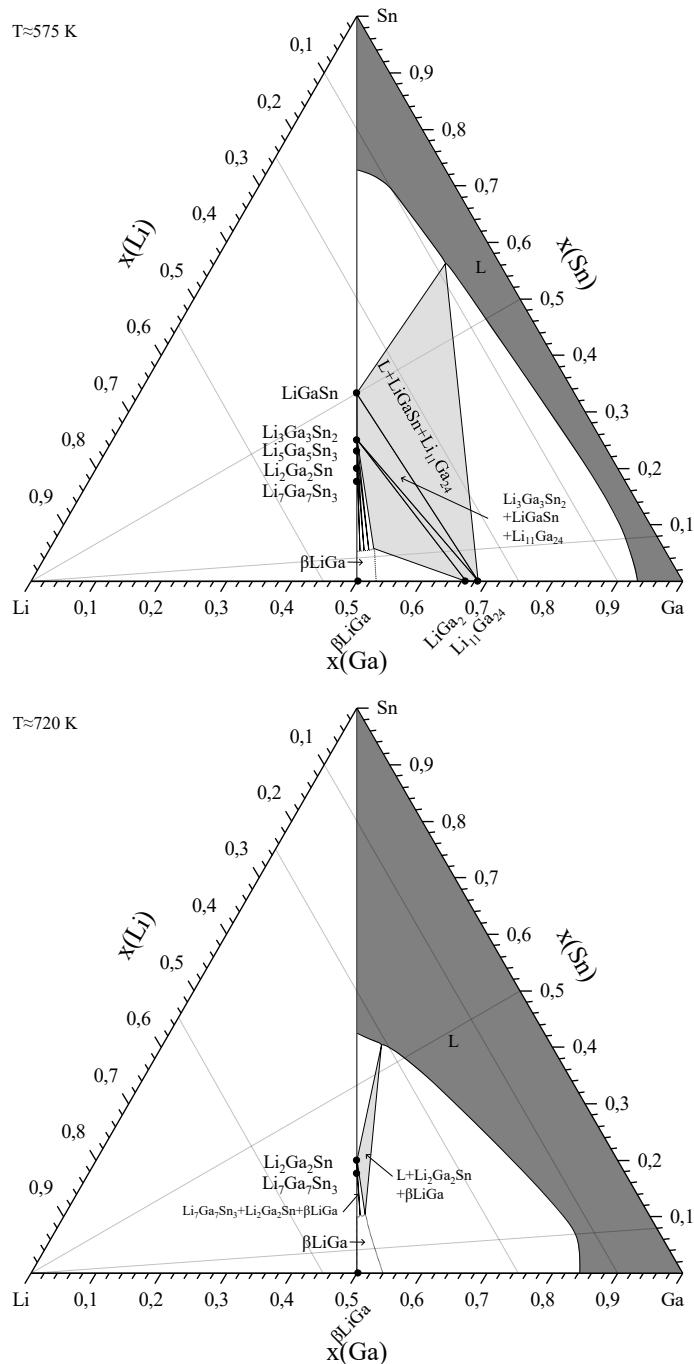
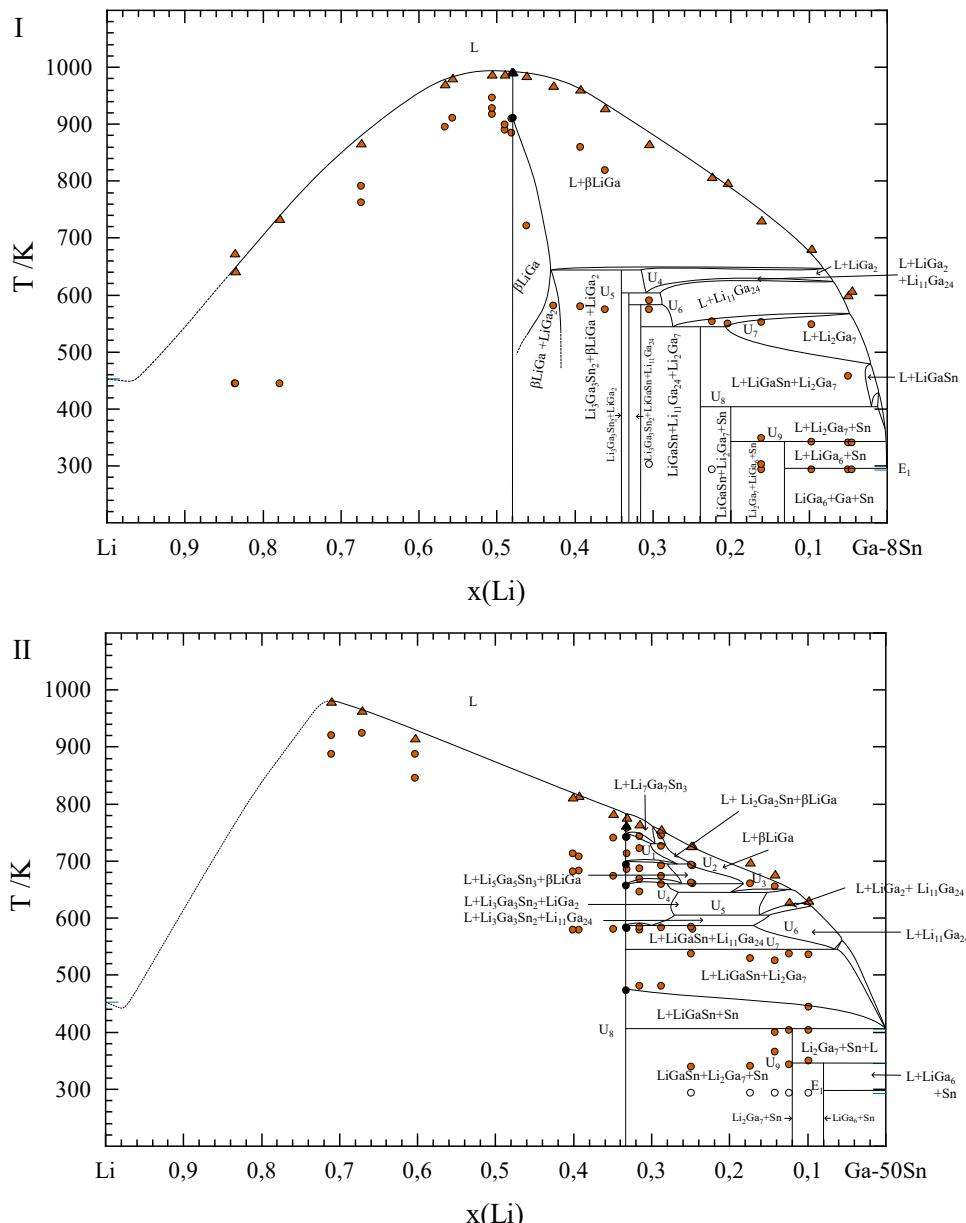
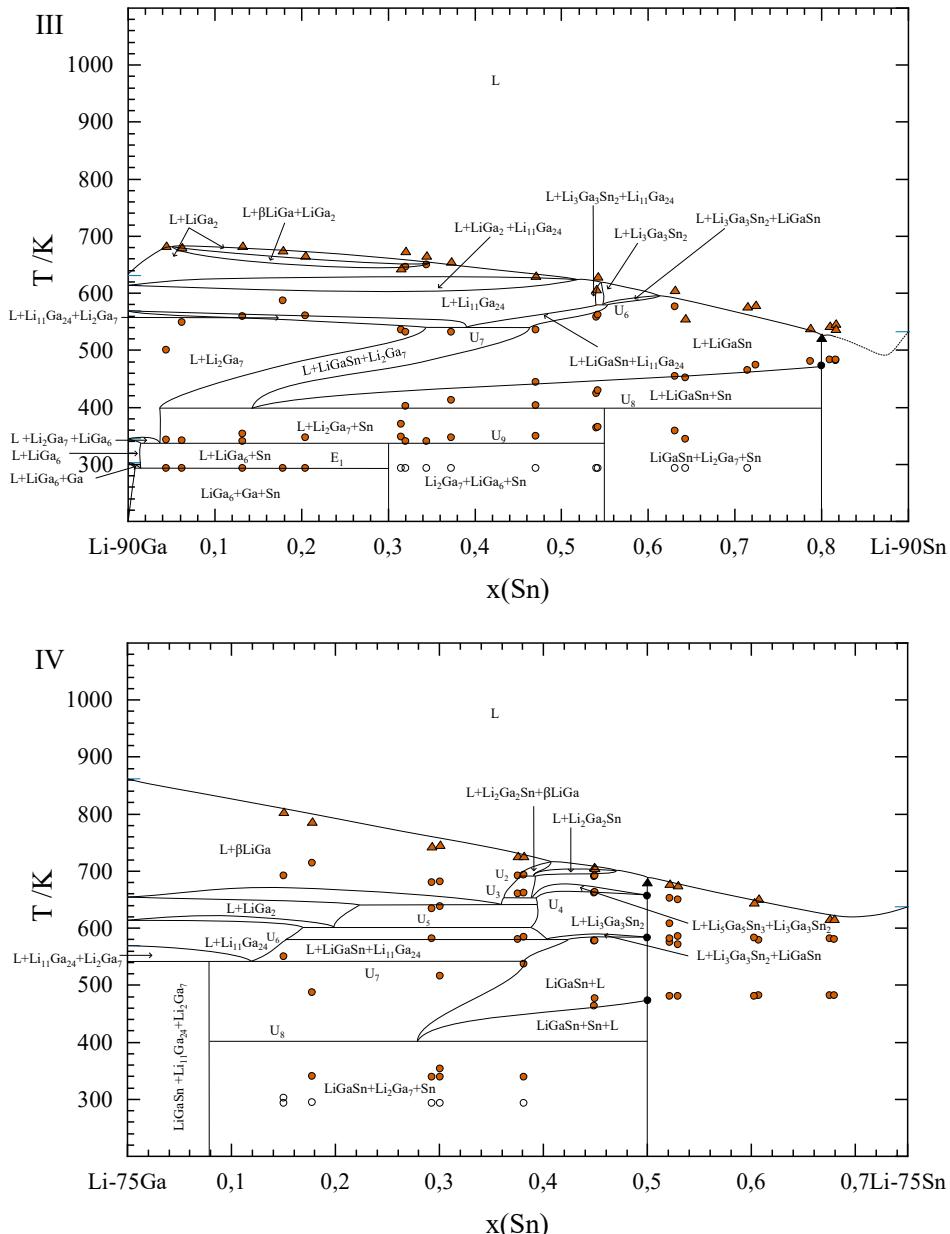


Abbildung 4.17: Isotherme-Schnitte bei 575 K und 720 K.



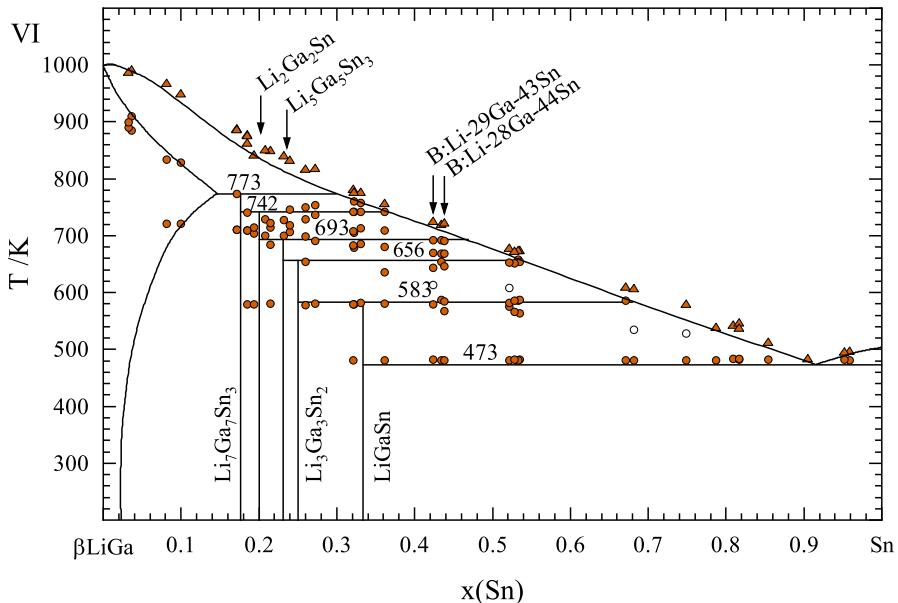
**Abbildung 4.18:** Temperatur-Konzentrations-Schnitte I und II mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten: (●) (diese Arbeit), (▲) Liquidustemperatur (diese Arbeit) und (●, ▲) [23].



**Abbildung 4.19:** Temperatur-Konzentrations-Schnitte III und IV mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten: (●) (diese Arbeit), (▲) Liquidustemperatur (diese Arbeit) und (•, ▲) [23].

### Das $\beta$ LiGa-Sn-System

Ausgehend von der Arbeit von Blase et al. [23] wurden Proben, deren Konzentration auf dem quasibinären Schnitt liegen, hergestellt und untersucht. Die gemessenen thermischen Effekte dieser Proben sind in Abb. 4.20 unter Hinzunahme des Homogenitätsbereiches der  $\beta$ LiGa-Phase graphisch dargestellt.



**Abbildung 4.20:** Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI ( $\beta$ LiGa – Sn) mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten: (●) (diese Arbeit), (▲) Liquidustemperatur (diese Arbeit) und — [23].

Die exemplarisch in Abbildung 3.5 gezeigten Proben B:Li-28Ga-44Sn und B:Li-29Ga-43Sn liegen auf dem Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI. Dabei sind eindeutige thermische Effekte bei den Temperaturen 480 K, 580 K, 650 K und 700 K zu beobachten. Die Liquidustemperatur fällt vom Schmelzpunkt der  $\beta$ LiGa-Phase mit steigendem Zinn-Gehalt auf unterhalb des Schmelzpunktes von Zinn. Im Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI treten vereinzelt zusätzliche thermische Effekte auf, deren Temperaturen innerhalb der Messunsicherheit gleich sind (gekennzeichnet mit (○) in Abbildung 4.20). Bei höheren Temperaturen sind die gemessenen Effekte den Phasenumwandlungen nicht mehr eindeutig zuzuordnen, was durch die große Streubreite der thermischen Effekte sichtbar wird.

Proben auf dem Konzentrationsschnitt  $\beta$ LiGa-Sn (Abb. 4.20) zeigen thermische Effekte, die durch Vergleich mit der Arbeit von Blase et al. [23], der eutektischen Reaktion  $L \rightleftharpoons LiGaSn + (Sn)$  ( $e_4$ , 473 K) und den peritektischen Reaktionen  $L + Li_3Ga_3Sn_2 \rightleftharpoons LiGaSn$  ( $p_{14}$ , 583 K),  $L + Li_5Ga_5Sn_3 \rightleftharpoons Li_3Ga_3Sn_2$  ( $p_{10}$ , 656 K) und  $L + Li_2Ga_2Sn \rightleftharpoons Li_5Ga_5Sn_3$  ( $p_8$ , 693 K) zugeordnet werden konnten (Abb. 3.5). Die Streubreite der ermittelten thermischen Effekte nimmt bei Temperaturen  $\geq 700$  K zu. Mögliche Gründe für die ansteigende Streuung liegen in Basislinienschwankungen des Messgerätes, der Oxidation des Wolfram-Tiegels bei hohen Temperaturen sowie kinetischen Effekten der Probe. Daher können die thermischen Effekte bei hohen Temperaturen den Phasenumwandlungen  $L + (\beta\text{LiGa}) \rightleftharpoons Li_7Ga_7Sn_3$  ( $p_5$ , 773 K) und  $L + Li_7Ga_7Sn_3 \rightleftharpoons Li_2Ga_2Sn$  ( $p_7$ , 742 K) [23] nicht zugeordnet werden. Dennoch konnte die Liquidustemperatur eindeutig ermittelt werden. Der Vergleich der Liquidustemperaturen dieser Arbeit mit denen von Blase et al. [23] zeigt über den gesamten Konzentrationsbereich höhere Temperaturen. Dies kann auf mögliche Verunreinigungen durch die verwendeten Tantal-Tiegel in der Arbeit von Blase et al. [23] zurückzuführen sein, wie bereits für das binären Ga-Li-System in Abschnitt 4.2.1 erläutert. Die in Abbildung 4.20 gekennzeichneten ( $\circ$ ) zusätzlichen thermischen Effekte können von Proben stammen, deren Zusammensetzung vom quasibinären Schnitt abweichen. Sie stellen damit Artefakte dar. Damit bestätigen die thermischen Analysen den quasibinären Schnitt aus der Arbeit von Blase et al. [23].

### **Das $\beta$ LiGa-Sn-Li-System**

In vorhergehenden Arbeiten wurden in diesem System weitere drei intermediäre Phasen gefunden, siehe Abschnitt 2.4. Aufgrund fehlender experimenteller Informationen über die bisher unzureichend beschriebenen intermediären Phasen in der Literatur und dem Fokus dieser Arbeit auf der Aufklärung des  $\beta$ LiGa-Sn-Ga-Systems, konnte kein Reaktionsschema für dieses System erstellt werden. Daher sind im folgenden Abschnitt die durch thermische Analyse erlangten Informationen zusammengetragen und werden im wissenschaftlichen Kontext diskutiert.

Ein thermischer Effekt bei 444 K ist in Legierungen auf dem Schnitt I und weiteren nicht dargestellten Proben zu sehen. Darüber hinaus zeigen Proben auf diesem Temperatur-Konzentrations-Schnitt weitere thermische Effekte bei größer 850 K. Dieser Effekt ist bis weit in das ternäre System hinein zu beobachten. Aus den Temperatur-Konzentrations-Schnitten II bis IV und V sind thermische Effekte bei 480 K, 580 K, 665 K und 725 K zu erkennen. Die entsprechenden thermischen Effekte sind erst ab dem

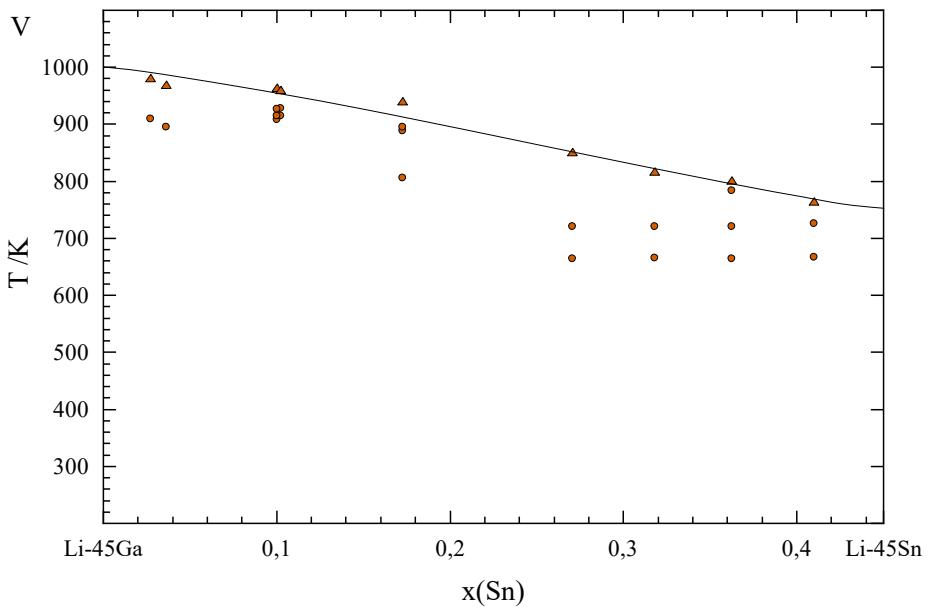


Abbildung 4.21: Temperatur-Konzentrations-Schnitt V mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten: (●) (diese Arbeit) und (▲) Liquidustemperatur (diese Arbeit).

Temperatur-Konzentrations-Schnitt II zu beobachten. Dabei wird deutlich, dass die ermittelte Temperatur eine sehr geringe Streubreite aufweist. Dies deutet wiederum auf invariante Reaktionsebenen hin. In der Lithiumreichen Ecke ist die Anzahl an Proben limitiert. Daher ergibt sich kein vollständiges Bild.

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, alle notwendigen experimentellen Informationen zum  $\beta$ LiGa-Sn-Li-System zu erlangen. Insbesondere Einkristalluntersuchungen zur Aufklärung der Stöchiometrie der unbekannten intermediären Phasen fehlen weiterhin. Daher konnte für dieses Teilsystem kein vollständiges Reaktionsschema erarbeitet werden.

Für die Temperaturen der invarianten Reaktionen ist, anders als im  $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System, eine geringe Streubreite zu beobachten. Die Temperatur des thermischen Effektes bei 444 K ist identisch mit der binären eutektischen Reaktion  $L \rightleftharpoons (\beta\text{Li}) + \text{Li}_2\text{Ga}$  ( $e_5$ , 444 K) und deutet auf eine degenerierte Reaktion hin. Analog können die invarianten Reaktionen bei 480 K und 580 K auf Reaktionen unweit des quasibinären Schnittes hinweisen, in denen die eutektische Reaktion  $L \rightleftharpoons \text{LiGaSn} + \text{Sn}$  ( $e_4$ , 473 K) und peritektische Reaktion  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2 + L \rightleftharpoons \text{LiGaSn}$  ( $p_{14}$ , 583 K) teilnehmen. Thermische Effekte, die zu den Reaktionsebenen gehören, in denen die peritektischen Reaktionen  $L + \text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$  ( $p_{10}$ , 656 K),  $L + \text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$  ( $p_8$ , 693 K),

$L + Li_7Ga_7Sn_3 \rightleftharpoons Li_2Ga_2Sn$  ( $p_7$ , 742 K) und  $L + \beta LiGa \rightleftharpoons Li_7Ga_7Sn_3$  ( $p_5$ , 773 K) teilhaben, konnten nicht identifiziert werden.

Proben, die die Temperaturen der invarianten Reaktionen bei 665 K und 725 K in den thermischen Analysen zeigten, wiesen in röntgenographischen Untersuchungen zusätzliche Reflexe einer unbekannten Phase auf. Im Rahmen der Literaturevaluierung wurden neben den fünf intermediären Phasen, publiziert von Blase et al. [23], zusätzliche Hinweise auf intermetallische Phasen von J. Blessing [131] sowie Blase und Cordier [132] gefunden (Tab. 2.8 und Abb. 2.4). Eigene röntgenographischen Untersuchungen an abgeschreckten Proben zeigten die ternäre Phase „ $\beta LiSn$ “ sowie eine weitere Phase mit tetragonaler Struktur. Eine tiefergehende Diskussion der röntgenographischen Ergebnisse findet in Abschnitt 4.3.2 statt. Daher ist anzunehmen, dass die thermischen Effekte den invarianten Reaktionen der  $\beta LiSn$ - und der unbekannten tetragonalen Phase zuzuordnen sind. Weiterführende Untersuchungen, wie in-situ-Hochtemperatur-Synchrotron-Messungen, sind notwendig, um das Reaktionsschema im  $\beta LiGa$ -Sn-Li-System aufzustellen zu können. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit auf ein mögliches Scheil-Reaktionsschema und isotherme Schnitte verzichtet.

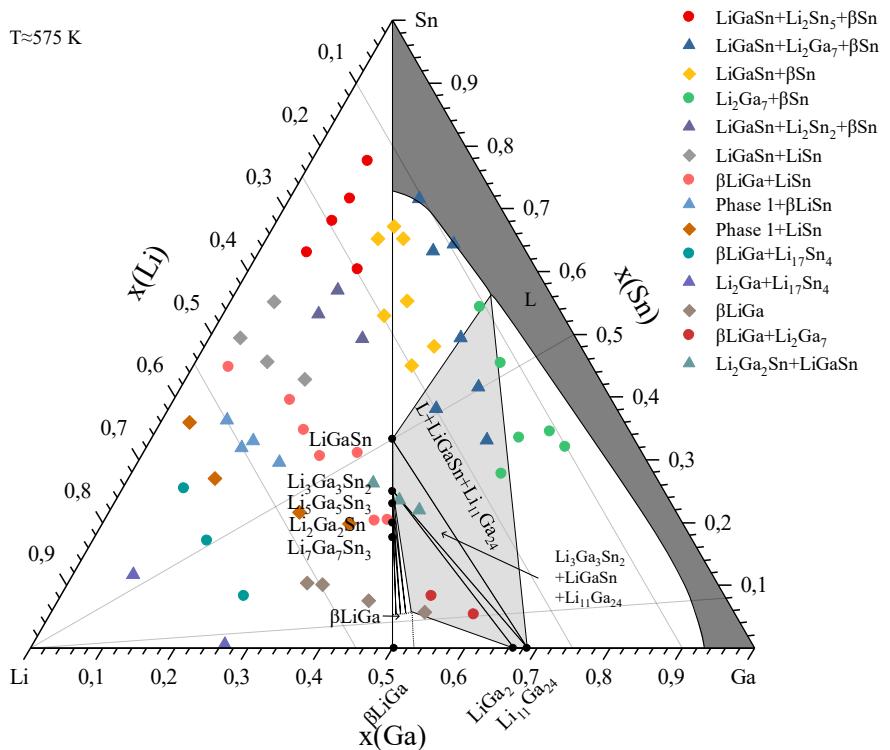
### 4.3.2 Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen

Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen geben Aufschluss über intermetallische/ intermediäre Phasen und deren Phasenbeziehungen im ternären Ga-Li-Sn-System. Die Ergebnisse der Phasenanalyse werden in der Tabelle A.10 aufgeführt. Darüber hinaus sind repräsentative Proben in dem isothermen Schnitt (Abb. 4.22) visuell dargestellt. Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen fanden bei 298 K an den abgeschreckten Proben statt, deren Temper-Temperatur und -Zeit in Tabelle A.3 detailliert aufgelistet sind. Alle Messungen fanden unter inerer Atmosphäre statt. Dazu diente ein Polycarbonat (PC)-Dom über der Pulverprobe (Abschn. 3.3).

Im folgenden Absatz werden die experimentellen Ergebnisse anhand der Abbildung 4.22 erläutert. Anschließend findet eine kritische Auseinandersetzung mit der Auswertung und den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen statt, bevor diese in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet werden. Aufgrund des Vorhandenseins des quasibinären Schnittes können auch hier das  $\beta LiGa$ -Sn-Ga-System und das  $\beta LiGa$ -Sn-Li-System unabhängig voneinander betrachtet werden.

### Das $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System

Aus dem isothermen Schnitt bei 575 K (Abb. 4.17) ist ersichtlich, dass eine Vielzahl der Proben im Zweiphasengebiet im Gleichgewicht mit der Schmelzphase liegen. Überdies sind die Schmelztemperaturen der Phasen  $\alpha$ Ga, ( $\beta$ Sn) und die peritektische Reaktionstemperatur der LiGa<sub>6</sub>-Phase unterhalb der Temper-Temperatur ( $T_A = 553$  K). Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass diese Phasen aus der abgekühlten Schmelze entstanden sind und nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen.



**Abbildung 4.22:** Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse im ternären Ga-Li-Sn-System von Proben, getempert bei  $T_A = 553$  K zusammen mit dem isothermen Schnitt bei 575 K.

In den Proben im  $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System konnten die Phasen ( $\beta$ Sn), Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>,  $\beta$ LiGa, LiGaSn und Li<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn röntgenographisch nachgewiesen werden. Entgegen der Erwartung konnten die Phasen Li<sub>11</sub>Ga<sub>24</sub>, LiGa<sub>2</sub>, Li<sub>7</sub>Ga<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> und Li<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> in den Proben nicht röntgenographisch identifiziert werden. In Abbildung 4.22 sind die

röntgenographischen Ergebnisse zusammen mit dem isothermen Schnitt bei 575 K dargestellt. Beim Vergleich werden Abweichungen zwischen den röntgenographischen Ergebnissen und den Phasenbeziehungen basierend auf den thermischen Analysen ersichtlich. Die Phase ( $\beta$ Sn) ist als Produkt des Erstarrens der Schmelze in den Proben wiederzufinden. Darüber hinaus kann die Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>-Phase, die sowohl in Sn-armen und -reichen Proben nachgewiesen worden ist, als Produkt aus der Erstarrung der Schmelzphase stammen und ist über die Phasengrenzen hinweg vorzufinden. Die ternäre LiGaSn-Phase ist in den Proben  $x(\text{Li}) \geq 0,4$  nachweisbar. Die Schmelzphase ist in Form von ( $\beta$ Sn)- und/ oder Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>-Phase nachzuweisen. Proben, die die binäre  $\beta$ LiGa-Phase in den Röntgendiffraktogrammen zeigten, liegen im erwarteten Phasengebiet. Allerdings waren die Phasen LiGa<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> in den Proben nicht nachweisbar. Die ternäre Li<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn-Phase war nur im unmittelbaren Umfeld der stöchiometrischen Verbindung und zumeist zusammen mit der LiGaSn-Phase nachweisbar.

Die im Rahmen der experimentellen Untersuchungen gewählte Temper-Temperatur lag oberhalb der ternären eutektischen Reaktion (Abschn. 4.3.1). Daraus resultierend standen Fest- und Schmelzphase für viele Proben bei der Temper-Temperatur im Gleichgewicht. Daher ist anzunehmen, dass die qualitative und quantitative Phasenanalyse durch die erstarrte Schmelze verfälscht wurden. Schlussfolgernd wurde eine quantitative Phasenanalyse nicht durchgeführt. Der erläuterte Sachverhalt führte dazu, dass sowohl die ( $\beta$ Sn)-Phase als auch die Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>-Phase in den Proben aus der Schmelzphase entstanden. Es ist damit analog zum binären Ga-Li-System nicht gelungen, das Gefüge bei der Temper-Temperatur einzufrieren. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse der thermischen Analyse (Abschn. 4.3.1) gestützt. Damit sind die Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen aufgrund der niedrigen Solidustemperatur nur bedingt aussagekräftig. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind dahingegen wiederholbar und konsistent unter Proben ähnlicher Zusammensetzung. Daher eigneten sich im Rahmen dieser Arbeit ermittelten röntgenographischen Ergebnisse nicht für die Konstruktion der isothermen Schnitte.

### Das $\beta$ LiGa-Sn-System

Von den fünf ternären Phasen auf dem quasibinären Schnitt wurden in der vorliegenden Arbeit die ternären Phasen Li<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn und LiGaSn röntgendiffraktometrisch verifiziert. Röntgendiffraktogramme der Proben entlang des quasibinären Schnittes enthielten zusätzliche Reflexe, die weder zugeordnet werden konnten noch auf eine gemeinsame Phase hindeuteten. Daher blieb der röntgendiffraktometrische Nachweis der Phasen

$\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$  und  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$  in dieser Arbeit aus. Lediglich thermische Analysen haben die Phasen  $\text{LiGaSn}$  und  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$  bestätigt. Blase et al. [23] berichteten bereits über Schwierigkeiten, die ternären Phasen röntgendiffraktometrisch zu messen und deren Kristallsysteme abzuleiten.

### Das $\beta\text{LiGa-Sn-Li-System}$

In der Sn-reichen Ecke wurde die  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ -Phase nachgewiesen. Mit zunehmendem Li-Gehalt wurde anstelle der  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ - die  $\text{LiSn}$ -Phase identifiziert. Es zeigte sich, dass die Phasen  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  und  $\text{LiGaSn}$  überwiegend gemeinsam in den Proben auftraten. Mit der Zugabe von Gallium findet sich anstelle der monoklinen binären  $\text{LiSn}$ - die tetragonale binäre  $\beta\text{LiSn}$ -Phase. Zusätzlich fanden sich zwei weitere, bisher unbekannte, Phasen in den ternären Proben. Die  $\beta\text{LiSn}$ -Phase zusammen mit den zwei unbekannten Phasen trat dabei nicht regelmäßig auf und bilden kein eindeutiges Phasengebiet. In Proben mit Li-Gehalt  $x(\text{Li}) > 0,65$  wurden die  $\beta\text{LiGa}$ - und  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ -Phase nachgewiesen. Die binäre  $\text{Li}_2\text{Ga}$ -Phase war auch noch in der Probe B:Li-8Ga-12Sn vorzufinden. Dahingegen wurde die binäre  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ -Phase nur in Proben im nahen Umfeld der stöchiometrischen Phase bestimmt. Die Verbindungen  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  und  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  wurden in keiner Probe experimentell nachgewiesen.

Allgemein traten in einer Vielzahl von Proben zusätzliche Reflexe auf, die keiner bekannten Phasen zugeordnet werden konnten. Aus den zusätzlichen Reflexen ging hervor, dass weitere unbekannte ternäre Phasen im  $\beta\text{LiGa-Sn-Li-System}$  existieren. Durch Vergleich der Röntgendiffraktogramme konnten zwei bisher unbekannte ternäre Phasen abgeleitet werden. Dabei war das Phasengebiet der Phase #1 deutlich und konnte in vielen Proben nachgewiesen werden, wohingegen Phase #2 seltener, allerdings in der gleichen Umgebung auftrat. Die zusätzlichen Reflexlagen der zwei bisher unbekannten ternären Phasen sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

**Tabelle 4.8:** Zusätzliche Reflexlagen möglicher ternärer Phasen in XRPD-Messungen im Ga-Li-Sn-System.

	Zusätzliche Reflexe $2\theta/^\circ$							
Phase #1	21,5	23,2	27,3	38,3	45,1	69,3	73,9	79,8
	Tetragonal primitiv $a = b \approx 11,68 \text{ \AA}$ $c \approx 4,19 \text{ \AA}$							
Phase #2	23,2	27,3	40,9	48,3	65,1			

Annahme, dass die Phasen #1 & #2 dieselben sind.

Das Kristallsystem der Phase #1 konnte einem primitiven tetragonalen Gitter zugeordnet werden. Für Phase #2 war die Anzahl der spezifischen Reflexe zu gering, um eine Aufklärung der Kristallstruktur vorzunehmen. Hinweise auf die ternären Phasen  $\text{Li}_7\text{Ga}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_5\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_8\text{Ga}_3\text{Sn}$  und  $\text{Li}_{10.6}\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_4$  konnten dabei nicht gefunden werden.

Nach der Beschreibung der röntgenographischen Ergebnisse, werden diese im Folgenden diskutiert und mit der Literatur verglichen. Die  $\beta\text{LiSn}$ -Phase, von Lippmann et al. [63] als metastabile binäre Phase eingestuft, tritt in ternären Proben auf, deren Zusammensetzung der von Blase et al. [132] untersuchten Legierung ähnelten. Zusätzlich wurden im Rahmen der Untersuchungen Hinweise auf zwei bisher unbekannte ternäre Phasen im Ga-Li-Sn-System gefunden. Experimentell war es nicht möglich, die unbekannten Phasen einphasig herzustellen. Durch die Überlagerung der Reflexe unterschiedlicher Phasen konnte keine Strukturaufklärung durchgeführt werden. Die Reflexe der Phasen #1 und #2 weisen Gemeinsamkeiten auf. Die Hauptreflexlagen beider Phasen sind nahezu identisch. Mit steigendem  $2\theta$ -Winkel nimmt die Differenz zwischen den Reflexlagen der beiden Phasen jedoch zu (Tab. 4.8). Die Beobachtungen legen nahe, dass es sich um dieselben Phasen mit ausgeprägtem Homogenitätsbereich handelt. Untersuchungen von J. Blessing [131] ergaben im benannten Bereich zwei kubische Verbindungen ( $\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  und  $\text{Li}_{10.6}\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_4$ ). Die Reflexlagen, der in dieser Arbeit untersuchten Phase, deuteten jedoch auf eine primitive tetragonale Kristallstruktur hin, was im Widerspruch zu den Ergebnissen aus der Arbeit von J. Blessing [131] steht. Phase #1 zeigt Übereinstimmungen mit den Reflexen der tetragonalen Phase  $\text{Li}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{Sn}_4$  [131] im ternären Al-Li-Sn-System. Die in der Arbeit von J. Blessing [131] verwendete Aufschmelztemperatur der Legierungen lag bei vielen Proben unterhalb der Liquidustemperatur. Diese experimentelle Methode wirft die Frage auf, ob sich die Proben im thermodynamischen Gleichgewicht befanden. Bei den Reflexlagen der Phasen  $\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  [131] und  $\text{LiGaSn}$  [23] lassen sich deutliche Gemeinsamkeiten feststellen. Dies lässt die Vermutung zu, dass  $\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  [131] und  $\text{LiGaSn}$  [23] dieselbe Phase sind. Dagegen sprechen jedoch die Phasenanalysen dieser Arbeit, die in der Umgebung der  $\text{Li}_6\text{Ga}_4\text{Sn}_2$ -Phase keine Hinweise auf die  $\text{LiGaSn}$ -Phase zeigten. Für eine Veri- oder Falsifizierung dieser Ergebnisse sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des zur Verfügung stehenden Equipments nicht weiter betrachtet werden konnten.

Jedoch konnte mit Hilfe thermoanalytischer Messungen die Existenz weiterer intermetallischer Phasen bestätigt werden. Im Vergleich der Ergebnisse der thermischen Analyse mit den röntgenographischen Untersuchungen wurde deutlich, dass Proben,

die thermische Effekte bei den Temperaturen 665 K und 725 K zeigten, in den röntgenographischen Untersuchungen die  $\beta$ LiSn- und die tetragonale-Phase (Phase #1) aufwiesen. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Umwandlungstemperaturen der  $\beta$ LiSn- und der tetragonalen-Phase (Phase #1) den thermischen Effekten 665 K und 725 K entsprechen. Eine genaue Zuordnung der jeweiligen thermischen Effekte zu den Phasenumwandlungen ist mit den verwendeten Methoden in dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Diesbezüglich können in-situ-Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen Aufschluss geben.

In den Untersuchungen konnten die binären Phasen  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ,  $\beta\text{LiGa}$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Ga}$  sowie die ternären Phasen  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$ ,  $\text{LiGaSn}$ ,  $\beta\text{LiSn}$  und die bisher unbekannte tetragonale Phase experimentell gezeigt werden. In Abschnitt 2.4 wurde erläutert, dass die  $\beta$ LiSn-Phase als binäre metastabile Li-Sn-Phase auftritt [63]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Phase in ternären Proben verifiziert werden. Die Ergebnisse deuten, gestützt von den thermischen Analysen, darauf hin dass es sich bei der  $\beta$ LiSn-Phase um eine ternäre Phase handelt. Es gelang jedoch nicht, die stöchiometrischen Koeffizienten der  $\beta$ LiSn- und der unbekannten Phase zu bestimmen. Hierzu sind XRD-Untersuchungen an einphasigen Proben oder Einkristalluntersuchungen notwendig. Damit ist die Lage beider Phasen nicht eindeutig bestimmbar.

Generell waren die röntgenographischen Untersuchungen sehr aufwendig und stießen an experimentelle Grenzen, welche mit dem zur Verfügung stehendem Equipment nicht zu bewältigen waren. Werden die identifizierten Phasen der Proben im isothermen Schnitt (Abb. 4.22) genauer betrachtet, ist zu erkennen, dass diese nur teilweise mit den jeweiligen Phasengebieten übereinstimmen. Die Konsequenzen aus der Temper-Temperatur, die im Fest- und Schmelzphasen Gleichgewicht lag, wurde bereits oben erläutert. Des Weiteren kann dies darin begründet sein, dass die Bestimmungsgrenze der röntgenographischen Methode bei  $w_i > 0,05$  liegt. Zum anderen ist die hygrokopische Neigung der Proben eine mögliche Ursache, da diese eine aufwendige und komplexe Probenherstellung bedingt. Dadurch war eine Durchführung der röntgenographischen Messungen unter inerter Atmosphäre notwendig, was zu einer verringerten Intensität und damit zu einer erschwertes Zuordnung von verwandten und niedrig-symmetrischen Kristallstrukturen führte (Abschn. 3.3). Ein Beispiel dafür bilden die sich nur geringfügig unterscheidenden Reflexlagen der  $\beta$ LiGa- und LiGaSn-Phase.

Das ternäre System mit seiner Vielzahl an intermediären Phasen und den niedrigen Solidustemperaturen konnte nicht gänzlich entschlüsselt werden und bietet daher die

Grundlage für weitere Forschungsarbeiten. Diesbezüglich können neben Synchrotron-Messungen auch Röntgenuntersuchungen an Proben in Glaskapillaren Verbesserungen im Signal-Rausch-Verhältnis bieten, die eine präzisere Phasenzuordnung ermöglichen. Nachdem mittels Röntgendiffraktometrie die Festphasen im Ga-Li-Sn-System untersucht wurden, können Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen Aufschluss über die Schmelzphase geben.

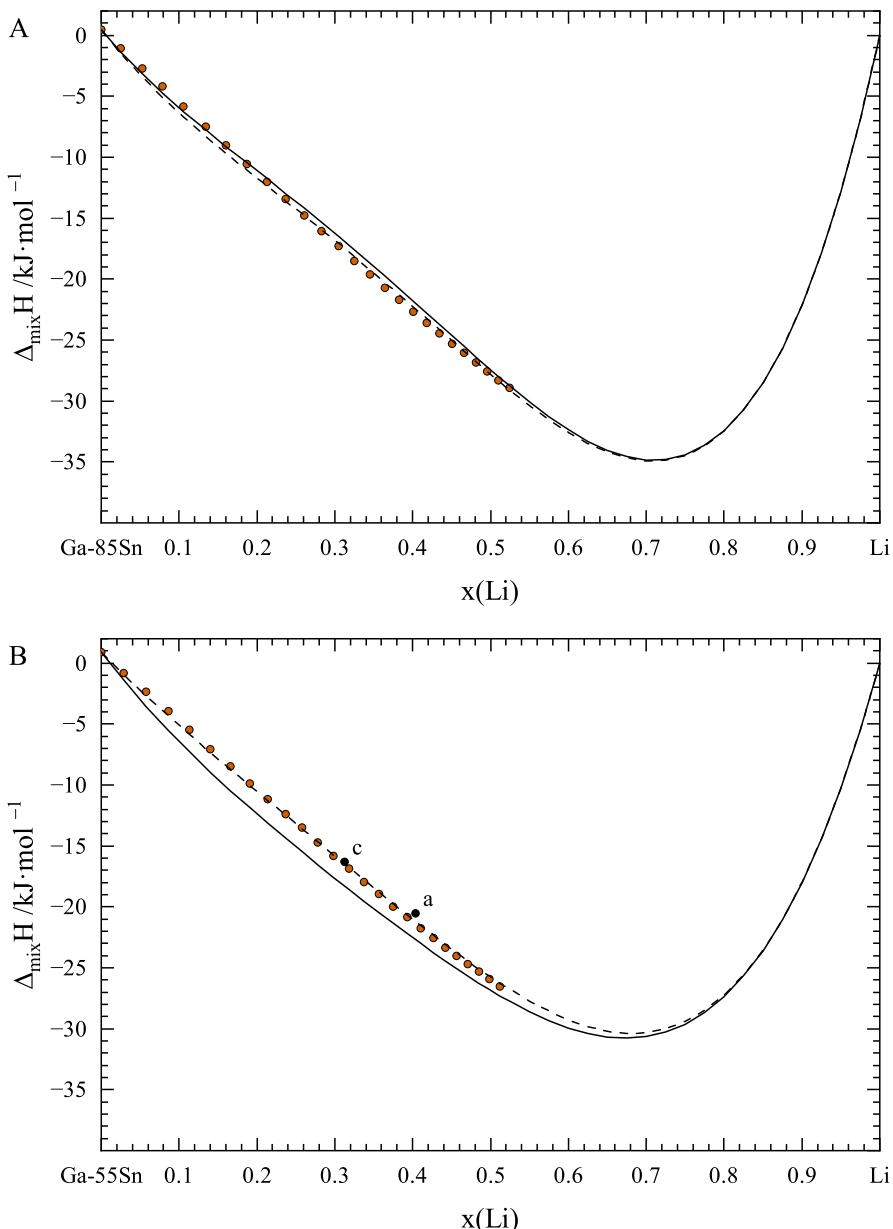
### 4.3.3 Einwurf-Kalorimetrie-Untersuchungen

Der folgende Abschnitt wurde vorab in Fels et al. [154] veröffentlicht. Zur Bestimmung der molaren Mischungsenthalpien der Schmelze im Ga-Li-Sn-System wurden analog zum binären Ga-Li-System (Abschn. 4.2.3) thermodynamische Untersuchungen mittels Einwurf-Kalorimetrie (Abschn. 3.2.2) durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen auf den sieben Konzentrationsschnitten A bis G (Abb. 3.9), einschließlich der Versuchsbedingungen und der partiellen und integralen molaren Mischungsenthalpien, sind in den Tabellen A.11 bis A.17 aufgeführt. Die integralen molaren Mischungsenthalpien als Funktion von  $x(\text{Li})$  bzw.  $x(\text{Sn})$  sind in den Abbildungen 4.23 bis 4.26 dargestellt.

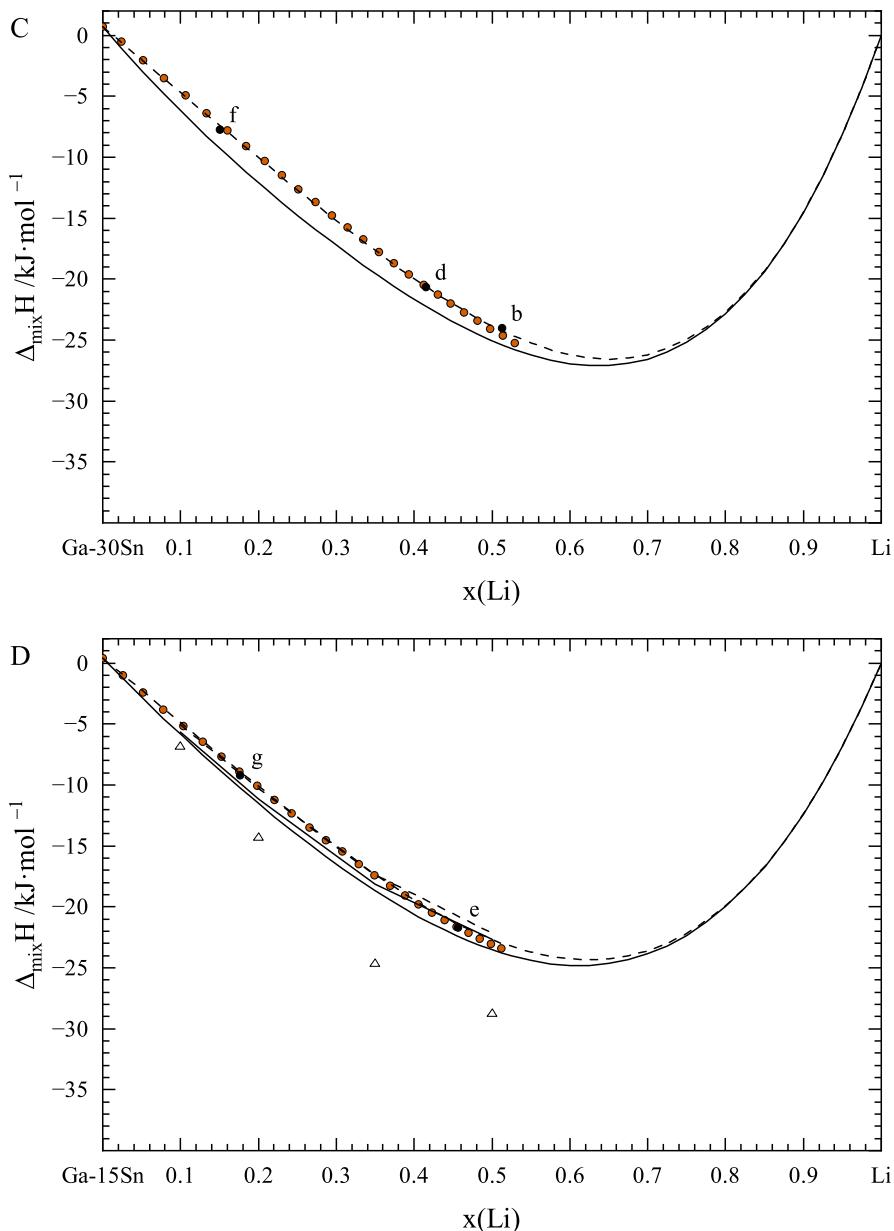
Die Mischungsenthalpien zeigen einen exothermen Verlauf, der sein Minimum im binären Li-Sn-System mit  $\Delta_{\text{mix}}H = -36,82 \text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Li}) = 0,7$  hat [92]. Im Bereich der ternären Verbindungen [23, 131, 132] im Li-reichen Teil ist ein exothermes Verhalten zu erkennen. Bei der Zugabe von Li aus dem endothermen Ga-Sn-System tritt ein stark exothermes Mischungsverhalten auf. Die Zugabe von Sn zum exothermen Ga-Li-System führt je nach Ausgangspunkt zu einer Zu- oder Abnahme der integralen Mischungsenthalpie. Die attraktive Wechselwirkung von Li sowohl mit Ga als auch mit Sn dominiert das ternäre Mischungsverhalten im Ga-Li-Sn-System.

Zur Validierung der experimentellen Daten wurden die integralen Enthalpiewerte an den Schnittpunkten der Konzentrationsabschnitte (Abb. 3.9) verglichen. In Tabelle 4.9 sind die integralen molaren Mischungsenthalpien an den Schnittpunkten a–g der Konzentrationsschnitte B–G aufgeführt. Die Abweichungen zwischen den Mischungsenthalpien an den Schnittpunkten liegen zwischen 175–500 J/mol und sind damit kleiner als der gesamte experimentelle Fehler von 1 kJ/mol (Abschn. 3.4.2).

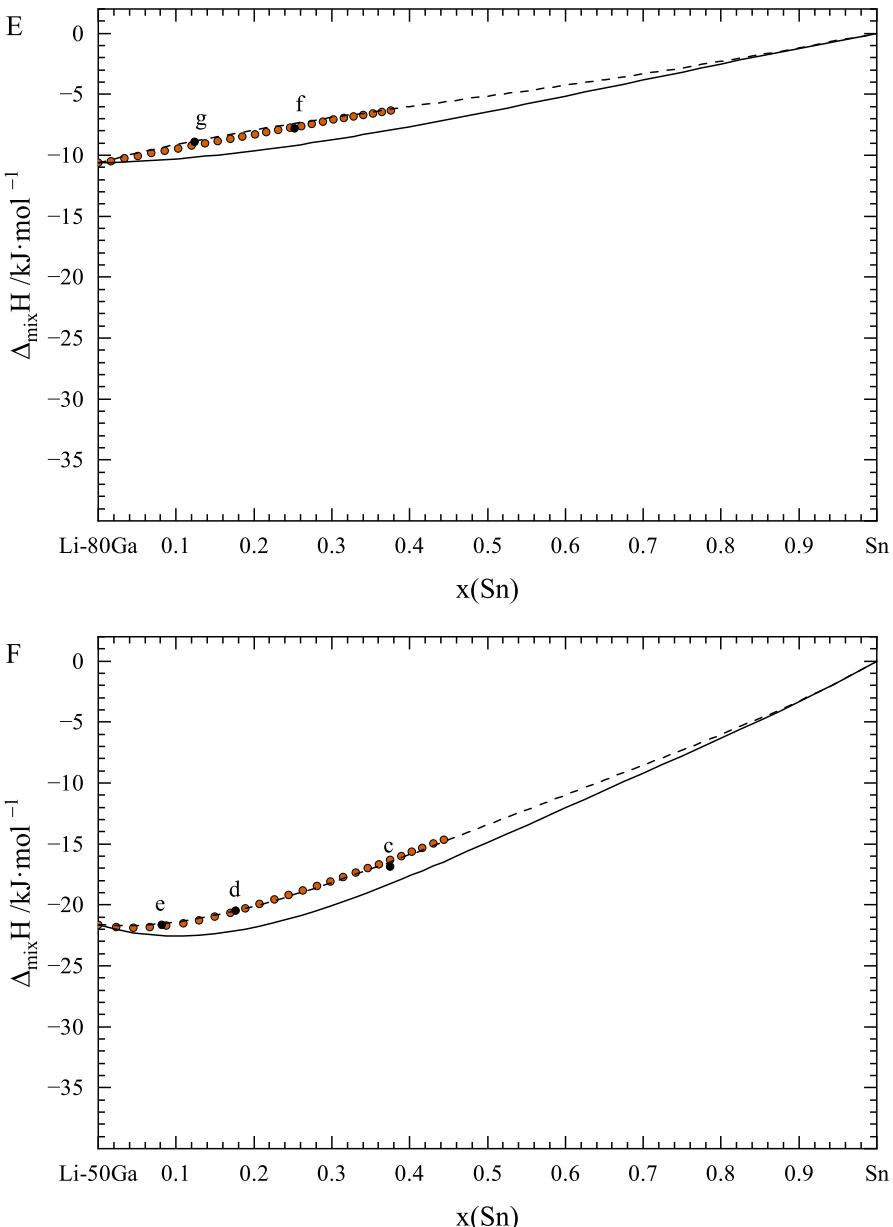
Integrale molare Mischungsenthalpien im ternären System werden in der Literatur häufig durch ein empirisches Redlich-Kister-Muggianu-Polynom (Gl. 3.10) [156] beschrieben. Die mittels nichtlinearer Kurvenanpassung in Origin (OriginLab Corporation, USA) bestimmten  ${}^vM_{ijk}$ -Koeffizienten sind zusammen mit den Parametern der binären Randsysteme in Tabelle 4.10 erfasst.



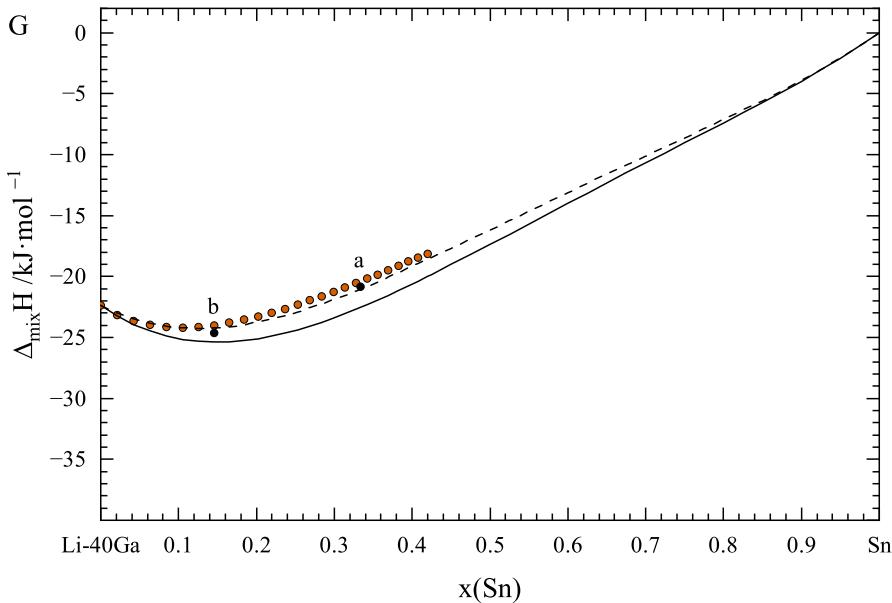
**Abbildung 4.23:** Integrale molare Mischungsenthalpie der Konzentrationsschnitte A und B mit: ● (diese Arbeit), • Kreuzungspunkte, - - - Redlich-Kister-Muggianu-Fit, — Toop-Modell. Eigene Darstellung aus [154].



**Abbildung 4.24:** Integrale molare Mischungsenthalpie der Konzentrationsschnitte C und D mit:  
 ● (diese Arbeit), • Kreuzungspunkte, △ ab initio (623 K) [135] - - - Redlich-Kister-Muggianu-Fit, — Toop-Modell. Eigene Darstellung aus [154].



**Abbildung 4.25:** Integrale molare Mischungsenthalpie der Konzentrationsschnitte E und F mit:  
 • (diese Arbeit), ● Kreuzungspunkte, - - - Redlich-Kister-Muggianu-Fit,  
 — Toop-Modell. Eigene Darstellung aus [154].



**Abbildung 4.26:** Integrale molare Mischungsenthalpie des Konzentrationsschnitts G mit:  
 ● (diese Arbeit), • Kreuzungspunkte, - - - Redlich-Kister-Muggianu-Fit,  
 — Toop-Modell. Eigene Darstellung aus [154].

**Tabelle 4.9:** Vergleich der integralen Mischungsenthalpie an den Kreuzungspunkten a–g entlang der Konzentrationsschnitte B–G im Ga-Li-Sn-System. Eigene Darstellung aus [154].

	Zusammensetzung			$\Delta_{\text{mix}}H / \text{kJ/mol}$				
	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	B	C	D	E	F
a	0,27	0,40	0,33	-20,9(5)				-20,5(5)
b	0,34	0,51	0,15		-24,7(5)			-24,0(2)
c	0,31	0,31	0,38	-16,8(4)			-16,3(6)	
d	0,41	0,41	0,18		-20,5(4)		-20,3(4)	
e	0,46	0,46	0,08			-21,6(4)		-21,7(2)
f	0,59	0,15	0,26		-7,8(2)		-7,6(5)	
g	0,70	0,18	0,12			-8,9(2)	-9,2(2)	

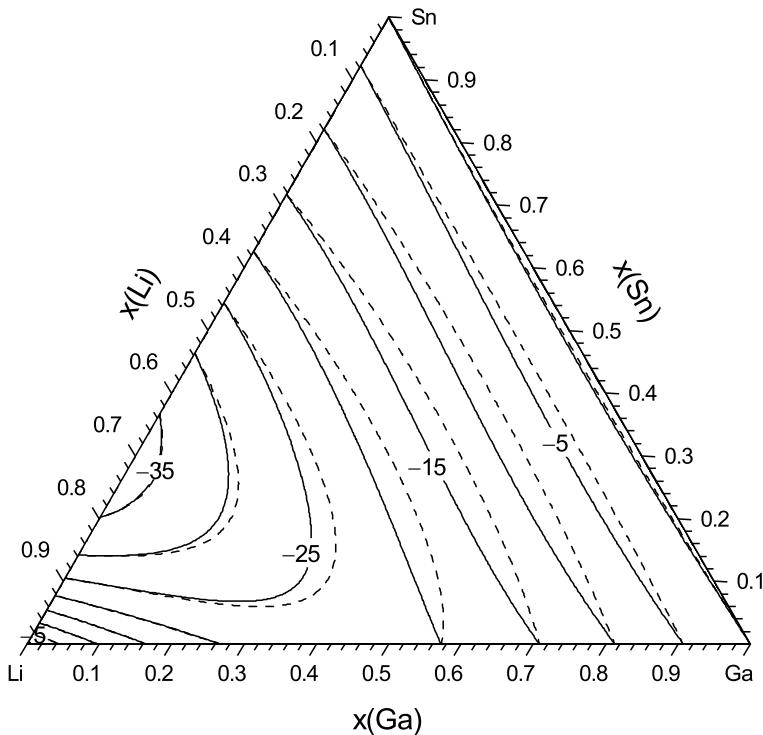
Die ternären Wechselwirkungsparameter aus dem Redlich-Kister-Muggianu-Polynom lassen eine signifikante ternäre Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elementen vermuten. Allerdings kann die Extrapolation von binären Wechselwirkungen nach dem Muggianu-Modell unzureichend sein. Dies ist der Fall, wenn das Mischungsverhalten der drei binären Systeme nicht gleichartig ist. Im Gegensatz zu dem stark exothermen Mischungsverhalten der Ga-Li- und Li-Sn-Systeme weist das Ga-Sn-System ein schwach endothermes Mischungsverhalten der Schmelze auf. Schlussfolgernd kann das

**Tabelle 4.10:** Wechselwirkungsparameter (Redlich-Kister und Redlich-Kister-Muggianu) für die Schmelze in den binären Li-Sn-, Ga-Li- und Ga-Sn-Systemen sowie dem ternären Ga-Li-Sn-System nach [154].

System	Quelle	Wechselwirkungsparameter/J/mol	
Li–Sn	[92]	${}^0L_{\text{Li},\text{Sn}}$	= -111 137
		${}^1L_{\text{Li},\text{Sn}}$	= -124 601
		${}^2L_{\text{Li},\text{Sn}}$	= -89 726
Ga–Li	[154]	${}^0L_{\text{Ga},\text{Li}}$	= -86 559,52
		${}^1L_{\text{Ga},\text{Li}}$	= 33 479,52
Ga–Sn	basierend auf [48]	${}^0L_{\text{Ga},\text{Sn}}$	= 3636,91
		${}^1L_{\text{Ga},\text{Sn}}$	= -394,31
Ga–Li–Sn	[154]	${}^0M_{\text{Ga},\text{Li},\text{Sn}}$	= 121 494,31
		${}^1M_{\text{Ga},\text{Li},\text{Sn}}$	= 269 475,45
		${}^2M_{\text{Ga},\text{Li},\text{Sn}}$	= -55 145,96

asymmetrische Extrapolationsmodell von Toop (Gl. 3.11) [157] verwendet werden. In Abbildungen 4.23 bis 4.26 sind neben den experimentellen Datenpunkten die Extrapolationen beigefügt. Bei den genannten Extrapolationen handelt es sich um das symmetrische Redlich-Kister-Muggianu-Polynom und das asymmetrische Extrapolationsmodell von Toop. Es ist erkennbar, dass die Beschreibung der ternären Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System unter Verwendung des asymmetrischen Extrapolationsmodells von Toop eine Näherung darstellt. Daher dienen die ternären  ${}^vM_{ijk}$ -Parameter (Tab. 4.10) eher zur Korrektur des Extrapolationsmodells von Muggianu als zur Beschreibung der realen ternären Wechselwirkung. Dies führt zu dem Schluss, dass im ternären Ga-Li-Sn-System keine signifikanten Wechselwirkungen nachzuweisen sind. Das Muggianu-Modell wird üblicherweise zur Beschreibung der Exzess-Energien in thermodynamischen Modellierungen herangezogen und ist daher in Tabelle 4.10 mit angegeben. In Abbildung 4.27 ist der Isoenthalpie-Plot für das ternäre System sowohl mit dem Redlich-Kister-Muggianu- als auch dem Toop-Modell gezeigt. Das Minimum der integralen molaren Mischungsenthalpie der Schmelze deckt sich mit dem Maximum der Schmelzflächenprojektion (Abb. 4.14) aus den thermischen Analysen.

Die Ergebnisse der Einwurf-Kalorimetrie werden im anschließenden Abschnitt mit den aus der Literatur verfügbaren ab initio Daten verglichen und in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet. Ding et al. [135] bestätigten in ab initio Rechnungen den exothermen Verlauf der Mischungsenthalpie für vier Zusammensetzungen in unmittelbarer Umgebung des Konzentrationsschnitts D. Ein Vergleich der ab initio Daten von Ding et al. [135] mit den mittels Toop- und Redlich-Kister-Muggianu Modell berechneten Werten ist in Tabelle 4.11 zusammengetragen. Dabei sind Abweichungen von bis



**Abbildung 4.27:** Isoenthalpie im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K in /kJ/mol: - - - Redlich-Kister-Muggianu-Fit, —— Toop-Modell nach [154].

**Tabelle 4.11:** Vergleich zwischen ab initio Daten [135] und den Werten aus dem Toop- und Redlich-Kister-Muggianu Modell.

Zusammensetzung			$\Delta_{\text{mix}}H/\text{kJ/mol}$		
$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	623 K [135]	1081 K Toop	1081 K RKM
0,83	0,10	0,07	-6,87	-5,65	-5,04
0,74	0,20	0,06	-14,36	-11,14	-10,29
0,60	0,35	0,05	-24,70	-18,13	-17,33
0,46	0,50	0,04	-28,77	-22,69	-22,17

zu 30 % zu beobachten. Dies lässt sich zum einen auf die niedrigere Temperatur, zum anderen auf vereinfachte Annahmen im verwendeten Modell zurückführen.

Die Grundlagenforschung gilt als Fundament für Fortschritt sowie Innovation und ist daher unerlässlich. Die Motivation für diese Arbeit bestand in der Grundlagenforschung zu selbstheilenden Li-Ionen-Batterien. Dafür wurden das binäre Ga-Li- und das ternäre Ga-Li-Sn-System experimentell untersucht und weiterentwickelt. Die Untersuchungen sind umfangreich verifiziert und in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet worden. Somit leisten die Ergebnisse dieser Arbeit einen Beitrag zum tiefergehenden Verständnis der Phasenbeziehungen in den Systemen Gallium-Lithium und Gallium-Lithium-Zinn.



# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

Das Verständnis für Phasendiagramme und thermodynamische Größen spielt bei der Entwicklung neuartiger Materialien für die Energiespeicherung eine entscheidende Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gallium-Legierungen für die nächste Generation von Li-Ionen-Batterien als mögliches Anodenmaterial tiefergehend betrachtet. Dabei wurden das binäre Ga-Li- und das ternäre Ga-Li-Sn-System experimentell untersucht. Bei der Literaturevaluierung des binären Ga-Li-Systems haben sich Unklarheiten im Hinblick auf die Liquidustemperaturen, den Homogenitätsbereich der  $\beta$ LiGa-Phase, die Temperatur der invarianten Reaktion der  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase und den Ga-reichen Phasen ergeben. Weiterhin hat sich gezeigt, dass eine unabhängige Validierung der molaren Mischungsenthalpien der Schmelzphase erforderlich ist.

Mithilfe von 16 Schlüssellegierungen über den gesamten Konzentrationsbereich wurde das binäre Ga-Li-System experimentell umfangreich untersucht. Die invarianten Reaktionen und Phasenübergangstemperaturen der unterschiedlichen Legierungen wurden mittels der Differenz-Thermoanalyse (DTA) gemessen und ausgewertet. Neben der Aufklärung des Liquidusverlaufs wurde der Homogenitätsbereich der  $\beta$ LiGa-Phase zu  $0,44 < x(\text{Ga}) < 0,53$  und der kongruente Schmelzpunkt zu  $T = 1008 \text{ K}$  bei  $x(\text{Ga}) = 0,53$  bestimmt. Innerhalb der experimentellen Untersuchungen gelang es, eine signifikante Menge an  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase in den Proben über eine mehrstufige Wärmebehandlung zu synthetisieren. Damit ließ sich durch thermische Analyse erstmals die invariante Temperatur der sich peritektoid bildenden Phase  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  zu 675 K bestimmen.

Mit Proben im Ga-reichen Bereich konnten durch röntgenographische Untersuchungen die Phasen im Ga-Li-System verifiziert werden. Die von Sappl und Hoch [101] gefundene  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ -Phase konnte nur durch thermische Analysen bestätigt werden. Lediglich Ga-reiche Proben wiesen Abweichungen zu den in der Literatur genannten Arbeiten auf, die auf die niedrigen Solidustemperaturen des Ga-Li-Systems zurückzuführen sind.

Die partiellen molaren Mischungsenthalpien der Schmelze wurden bei 1081 K im binären Ga-Li-System mittels Einwurf-Kalorimetrie gemessen. Dabei wurde ein stark exothermes Mischungsverhalten mit einem Minimum von  $\Delta_{\text{mix}}H = -22,4 \text{ kJ/mol}$  bei  $x(\text{Ga}) = 0,42$  beobachtet. Diese Ergebnisse gleichen den Forschungsresultaten einschlägiger experimenteller Untersuchungen [122, 124] und dienen als Grundlage für eine neue thermodynamische Optimierung.

Die thermodynamische Modellierung des binären Ga-Li-Systems ist die Voraussetzung für eine analytische Beschreibung der freien Enthalpie des ternären Ga-Li-Sn-Systems. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte durch die Entwicklung eines verbesserten thermodynamischen Datensatzes unter Berücksichtigung neuer experimenteller Ergebnisse aus thermischen Analysen und der Einwurf-Kalorimetrie das Modell von Azza et al. [128] verbessert werden. Die hier experimentell verifizierten Phasen  $\text{Li}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ ,  $\beta\text{LiGa}$ ,  $\text{LiGa}_2$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ , und  $\text{LiGa}_6$  wurden in die thermodynamische Beschreibung des binären Ga-Li-Systems integriert. Die Ergebnisse der berechneten thermodynamischen Größen und des berechneten Phasendiagramms aus dem thermodynamischen Datensatz decken sich mit den experimentellen Daten aus dieser Arbeit sowie der Literatur [107, 122, 125].

Ausgehend von den Ergebnissen und der Diskussion zum binären Ga-Li-System wurde das ternäre Ga-Li-Sn-System näher untersucht. Zur Überprüfung der Existenz bereits experimentell untersuchter ternärer intermediärer Phasen [23, 131, 132] wurden thermodynamische, thermoanalytische sowie röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Zusätzlich konnte der Verlauf der Liquidustemperatur im ternären System und das Reaktionsschema im Teilsystem  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$  durch thermoanalytische Untersuchungen ermittelt werden. Dazu erfolgte eine Auswahl und anschließende Synthesierung von 213 Proben über den gesamten Konzentrationsbereich. Darüber hinaus wurden Informationen zu den thermodynamischen Eigenschaften der Schmelze im Ga-Li-Sn-System mithilfe der Einwurf-Kalorimetrie bestimmt.

Mit zunehmendem Li-Gehalt zeigte sich vom binären Ga-Sn-System ausgehend eine starke Zunahme der Liquidustemperatur bis zum Maximum von 1056 K im binären Li-Sn-System. Durch die skizzierten Temperatur-Konzentrations-Schnitte konnten neben dem Verlauf der Liquidustemperatur die invarianten Reaktionen im Teilsystem  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$  thermischen Effekten zugeordnet werden. Proben auf dem quasibinären Schnitt  $\beta\text{LiGa} - \text{Sn}$  bestätigten die Ergebnisse von Blase et al. [23].

Im  $\beta\text{LiGa-Sn-Li}$ -System wurden bei der thermischen Analyse fünf mögliche Temperaturen von invarianten Reaktionen gemessen, die über große Konzentrationsbereiche auftraten. Anders als im  $\beta\text{LiGa-Sn-Ga}$ -System wurden in der Literatur im  $\beta\text{LiGa-Sn-Li}$ -System weitere intermediäre Phasen postuliert. Mithilfe von röntgenographischen

Untersuchungen und der qualitativen Phasenanalyse ließen sich die ternären Phasen LiGaSn und  $\text{Li}_4\text{Ga}_4\text{Sn}_2$  bestätigen. In dieser Arbeit wurde die Hypothese aufgestellt, dass die von Blase et al. [132] gefundene  $\beta\text{LiSn}$ -Phase eine ternäre Phase unbekannter Stöchiometrie ist. Diese Hypothese wird von den thermischen Analysen gestützt. Hinweise auf eine weitere ternäre Phase wurden gefunden.

Die bisher noch unbekannte Phase zeigte in Röntgendiffraktogrammen Merkmale eines primitiven tetragonalen Kristallsystems und steht damit im Widerspruch zu der Arbeit von J. Blessing [131]. Aufgrund der fehlenden experimentellen Informationen über die Anzahl und Zusammensetzung der intermediären Phasen ist eine vollständige Beschreibung des Reaktionsschemas und der kristallographischen Eigenschaften im  $\beta\text{LiGa-Sn-Li}$ -System nicht möglich. Dazu sind weitere experimentelle Arbeiten notwendig, die über den gesetzten Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Die thermodynamischen Eigenschaften der Schmelze im Ga-Li-Sn-System wurden durch die Ermittlung der molaren Mischungsenthalpien mittels Einwurf-Kalorimetrie bestimmt. Dabei sind die molaren Mischungsenthalpien im ternären Ga-Li-Sn-System für zukünftige thermodynamische Modellierungen und das Verständnis der Schmelzphase von entscheidender Bedeutung. Die partiellen molaren Mischungsenthalpien der Schmelze bei 1081 K, entlang von sieben Konzentrationsschnitten im ternären System Ga-Li-Sn, wurden mittels Einwurf-Kalorimetrie gemessen. Die Mischungsenthalpien wurden nach dem asymmetrischen Toop-Modell aus den binären Randsystemen extrapoliert. Durch den Vergleich experimenteller und extrapoliierter Ergebnisse der Mischungsenthalpien zeigte sich eine hohe Übereinstimmung. Die experimentell bestimmten Mischungsenthalpien der Schmelze dienten als Eingangsgrößen zur Modellierung der ternären Wechselwirkungsparameter nach dem Redlich-Kister-Muggianu-Modell. Aus dem Vergleich der Modelle lässt sich schlussfolgern, dass die realen ternären Wechselwirkungen der drei Elemente vernachlässigbar gering sind.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Forschungsergebnisse in den Ga-Li- und Ga-Li-Sn-Systemen sowie deren thermodynamische Eigenschaften können einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Phasenbeziehungen in Hinblick auf das Verständnis von Gallium-Legierungen als Anodenmaterial leisten.

## 5.2 Ausblick

Zur Erweiterung der Kenntnisse über das Phasendiagramm und deren thermodynamische Eigenschaften, die in die thermodynamische Modellierung des ternären Ga-Li-Sn-Systems mündet, sind über die in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse hinaus weitere Untersuchungen erforderlich. Zur vollständigen Beschreibung des Reaktionsschemas im  $\beta$ GaLi-Sn-Li-System sind zusätzliche experimentelle Erkenntnisse über die intermedien Phasen und die ternären invarianten Reaktionen unerlässlich. Die hohe Reaktivität der Legierungen und die Schwierigkeit, Lithium aufgrund der niedrigen Ordnungszahl quantitativ zu bestimmen, stellen experimentelle Herausforderungen dar.

Zur Aufklärung des Reaktionsschemas können metallographisch bearbeitete Legierungen unter inerer Atmosphäre neue Erkenntnisse liefern. Mit neuartigen, energiedispersiven-Röntgenspektroskopie (EDX)-Geräten kann Lithium quantitativ detektiert werden. Durch die Anwendung dieser Methoden lassen sich Informationen über die Phasenzusammensetzung und jeweiligen Konoden gewinnen. Ferner können in-situ-Hochtemperatur-Synchrotron-Messungen zu einer Bestimmung des Reaktionsschemas und der kristallographischen Eigenschaften im ternären Ga-Li-Sn-System beitragen.

Neben der experimentellen Beschreibung des Phasendiagramms ist für eine Anwendung von Gallium als Anodenmaterial in LIB eine ganzheitliche Betrachtung des Batteriesystems notwendig. Dazu gehört das Verständnis über das Zusammenspiel des neuartigen Anodenmaterials mit der Kathode und des Elektrolyten sowie die Untersuchung der elektrochemischen Prozesse in der Batteriezelle.

Das abschließende Zitat gibt Motivation für die Fortsetzung der Phasendiagramm-Untersuchungen im Ga-Li-Sn-System über die vorliegende Arbeit hinaus:

*„Europe needs to increase its strategic capacity in new and enabling technologies, such as batteries, that are essential for our industrial competitiveness and to fulfil our green ambitions [...].“*

- Thierry Breton, European Commissioner for Internal Market



# Literaturverzeichnis

1. UNITED NATIONS /FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. *Adoption of the Paris Agreement, 21st Conference of the Parties* [online]. 2015. [Zugriff am: 8. Okt. 2023]. Verfügbar unter: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>.
2. EUROPÄISCHE KOMMISSION. *The european green deal* [online]. 2019. [Zugriff am: 8. Okt. 2023]. Verfügbar unter: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en).
3. BORAH, R. et al. On battery materials and methods. *Materials Today Advances*. 2020, **6**, 100046. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.mtadv.2019.100046](https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046).
4. LARCHER, D.; TARASCON, J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*. 2015, **7**(1), 19–29. Verfügbar unter: DOI: [10.1038/nchem.2085](https://doi.org/10.1038/nchem.2085).
5. TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001, **414**(6861), 359–367. Verfügbar unter: DOI: [10.1038/35104644](https://doi.org/10.1038/35104644).
6. MASIAS, A.; MARCICKI, J.; PAXTON, W. A. Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications. *ACS Energy Letters*. 2021, **6**(2), 621–630. Verfügbar unter: DOI: [10.1021/acsenergylett.0c02584](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02584).
7. FEI, L. et al. Self-healing behavior of high capacity metal gallium thin film and powder as anode material for Li-ion battery. *Acta Chimica Sinica*. 2015, **73**, 808–814.
8. SAINT, J. et al. Exploring the Li-Ga room temperature phase diagram and the electrochemical performances of the  $\text{Li}_x\text{Ga}_y$  alloys vs. Li. *Solid State Ionics*. 2005, **176**(1-2), 189–197. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.ssi.2004.05.021](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.05.021).
9. GUO, X. et al. A self-healing room-temperature liquid-metal anode for alkali-ion batteries. *Advanced Functional Materials*. 2018, **28**(46), 1804649. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/adfm.201804649](https://doi.org/10.1002/adfm.201804649).

10. WU, Y. et al. A room-temperature liquid metal-based self-healing anode for lithium-ion batteries with an ultra-long cycle life. *Energy & Environmental Science*. 2017, **10**(8), 1854–1861. Verfügbar unter: DOI: 10.1039/C7EE01798G.
11. MELIGRANA, G. et al. Gallium oxide nanorods as novel, safe and durable anode material for Li- and Na-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2017, **235**, 143–149. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.047.
12. TANG, X. et al. High-performance  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  anode for lithium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2018, **10**(6), 5519–5526. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/acsami.7b16127.
13. WANG, K. et al. A novel carbon-coated  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  anode material derived from post-synthesis modified MOF for high performance lithium ion and sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2019, **322**, 134790. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134790.
14. ZHANG, C. J. et al. Enabling flexible heterostructures for Li-ion battery anodes based on nanotube and liquid-phase exfoliated 2D gallium chalcogenide nanosheet colloidal solutions. *Small*. 2017, **13**(34), 1701677. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/smll.201701677.
15. JEONG, J.-H.; JUNG, D.-W.; OH, E.-S. Lithium storage characteristics of a new promising gallium selenide anodic material. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **613**, 42–45. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.017.
16. SUN, C. et al. Graphene-oxide-assisted synthesis of GaN nanosheets as a new anode material for lithium-ion battery. *ACS applied materials & interfaces*. 2017, **9**(32), 26631–26636. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/acsami.7b07277.
17. SUN, C. et al. Stable and reversible lithium storage with high pseudocapacitance in GaN nanowires. *ACS applied materials & interfaces*. 2018, **10**(3), 2574–2580. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/acsami.7b16416.
18. HUANG, X. et al. A hierarchical tin/carbon composite as an anode for lithium-ion batteries with a long cycle life. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2015, **54**(5), 1490–1493. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/anie.201409530.
19. XUE, K. et al. Sn foil as the cathode for a reversible 2.8 V Sn-Li battery. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023, **11**(3), 1482–1490. Verfügbar unter: DOI: 10.1039/D2TA05305E.
20. LIANG, W. et al. Nanovoid formation and annihilation in gallium nanodroplets under lithiation-delithiation cycling. *Nano letters*. 2013, **13**(11), 5212–5217. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/nl402644w.

21. CHOI, W.; LEE, J. Y.; LIM, H. S. Electrochemical lithiation reactions of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and their reaction products. *Electrochemistry Communications*. 2004, **6**(8), 816–820. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.elecom.2004.05.018.
22. EUROPÄISCHE KOMMISSION. *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability* [52020DC0474]. 2020.
23. BLASE, W.; CORDIER, G.; KNIEP, R. Phasenbeziehungen im System LiGa-Sn und die Kristallstrukturen der intermediären Phasen LiGaSn und Li<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn. *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie*. 1993, **619**, 1161–1166. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/zaac.19936190703.
24. WANG, K. et al. A high-performance room-temperature Li||Ga–Sn liquid metal battery for grid energy storage. *Energy Technology*. 2021, **9**(9), 2100330. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/ente.202100330.
25. KULAWIK, S. et al. Thermodynamic assessment of the Ga-Sn-Zn system. *Calphad*. 2020, **69**, 101765. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.calphad.2020.101765.
26. REICHMANN, T. L.; LI, D.; CUPID, D. M. Heat capacities and an updated thermodynamic model for the Li-Sn system. *Physical chemistry chemical physics*. 2018, **20**(35), 22856–22866. Verfügbar unter: DOI: 10.1039/c8cp04205e.
27. CHEN, A.; ZHANG, X.; ZHOU, Z. Machine learning: Accelerating materials development for energy storage and conversion. *InfoMat*. 2020, **2**(3), 553–576. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/inf2.12094.
28. YANG, W. et al. Gallium-based anodes for alkali metal ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*. 2021, **55**, 557–571. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.jec.2020.07.035.
29. FELS, J. Ga-Sn binary phase diagram evaluation. In: WATSON, A. (Hrsg.). *Binary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2021.
30. FELS, J. Ga-Li binary phase diagram evaluation. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.). *Binary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2019.
31. MASSALSKI, T. B. (Hrsg.). *Binary alloys phase diagrams*. 2. Aufl. Metals Park, Ohio: ASM International, 1990.
32. KROLL, W. Legierungen des Galliums. *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*. 1932, **2**, 435–437.

33. ALEKSANDROV, V. D.; ZOZULIA, A. P.; FROLOVA, S. A. Construction of gallium–tin nonequilibrium state diagram and its analysis. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020, **61**(2), 172–178. Verfügbar unter: DOI: 10.3103/S1067821220020029.
34. ALEKSANDROV, V. D.; FROLOVA, S. A.; AMERKHANOVA, S. K. Solidification of the eutectic Ga–Sn alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, **2016**(5), 437–442. Verfügbar unter: DOI: 10.1134/S0036029516050025.
35. PUSCHIN, N. A.; STEPANOVICIĆ, S.; STAJIĆ, V. Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium. *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie*. 1932, **209**(3), 329–334. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/zaac.19322090318.
36. PREDEL, B. Zustandsdiagramm und Eigenschaften von Gallium-Zinn Legierungen. *Journal of the Less-Common Materials*. 1964, **7**(5), 347–355. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/0022-5088(64)90079-7.
37. SHURAI, P. E. et al. Quantitative DTA study of the phase diagrams of the Ga-In and Ga-Sn systems. *Trudy / Krasnodarskij Politehniceskij Institut*. 1974, **63**, 128–131.
38. TREBUKHOV, A. A.; SARMURZINA, R. G.; SOKOL'SKII, D. V. Physicochemical properties of the gallium-tin system. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 1985, **59**(8), 1225–1226.
39. DELCROIX, S.; DEFRAIN, A.; EPELBOIN, I. Sur les diagrammes d'alliages du gallium I ou II avec l'étain, le zinc ou l'indium. *Journal de Physique et le Radium*. 1963, **24**(1), 17–20. Verfügbar unter: DOI: 10.1051/jphysrad:0196300240101700.
40. DANILIN, V. N.; YATSENKO, S. P. Use of the emf method to improve the accuracy of the Ga-Sn phase diagram. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1968, **5**, 137–139.
41. KOZHITOVA, L. V. et al. Construction of the liquidus surface of the silicon-tin-gallium system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1986, **31**(2), 252–254.
42. ŽIVKOVIĆ, D.; MANASIJEVIĆ, D.; ŽIVKOVIĆ, Z. Thermodynamic study of Ga-Sn and Ga-Zn systems using quantitative differential thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003, **74**, 85–96. Verfügbar unter: DOI: 10.1023/A:1026373602352.

43. BOSIO, L. et al. Influence des impuretés sur la surfusion, la cristallisation et la fusion du gallium. *Memoires Scientifiques Revue de métallurgie*. 1961, **58**(1), 43–51.
44. AUDIT, P.; EPELBOIN, I.; ERNY, M. Détermination de la solubilité de l'étain dans le gallium par des mesures de résistance électrique. *Memoires Scientifiques Revue de métallurgie*. 1962, **59**(3), 233–239.
45. BROS, J.-P.; CASTANET, R.; LAFFITTE, M. Enthalpie de mélange des alliages liquides gallium-indium et allium-étain à 469 °C. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. 1967, **264**, 1804–1806.
46. BROS, J.-P.; LAFFITTE, M.; LEFEVRE, M. Étude thermodynamique des alliages gallium-étain: A thermodynamic study of gallium-tin alloys. *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique: JCP*. 1970, **67**(9), 1636–1642. Verfügbar unter: DOI: [10.1051/jcp/1970671636](https://doi.org/10.1051/jcp/1970671636).
47. LAFFITTE, M.; BROS, J.-P.; BERGMAN, C. Enthalpies de formation des alliages ternaires liquides étain-gallium-indium. *Bulletin des sociétés chimiques belges*. 1972, **81**, 163–169.
48. LI, D. et al. Partial and integral enthalpies of mixing of Ag–Ga–Sn liquid alloys. *Thermochimica Acta*. 2011, **523**(1-2), 51–62. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.tca.2011.04.032](https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.032).
49. SKOROPANOV, A. S. et al. Measurement of the enthalpie of mixing in the gallium-indium-tin system by quantitative differential thermal analysis. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 1973, **43**(3), 426–427.
50. PREDEL, B.; FREBEL, M.; GUST, W. Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Gallium-Zinn- und Gallium-Wismut-Legierungen. *Journal of the Less Common Metals*. 1969, **17**(4), 391–402. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0022-5088\(69\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90065-4).
51. ŽIVKOVIĆ, D. et al. Calorimetric investigations of liquid Ga-Me (Me=Sn, Zn) alloys using Oelsen method. *Metalurgija*. 2004, **43**(2), 71–75.
52. BOOM, R. Heat of solution of metals in liquid tin. *Scripta Metallurgica*. 1974, **8**(11), 1277–1281. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0036-9748\(74\)90345-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(74)90345-7).
53. COHEN, J. B.; HOWLETT, B. W.; BEVER, M. B. The heats of solution in liquid tin of the group 3 elements Al, Ga, In, and Th. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1961, **221**, 683–686.
54. DĘBSKI, A. et al. Formation enthalpy of Ga-Li intermetallic phases. Experiment vs. calculations. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018, **124**, 101–106. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.jct.2018.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.05.009).

55. KLEPPA, O. J.; KING, R. C. Heats of formation of the solutions of zinc, gallium, and germanium in copper. *Acta Metallurgica*. 1962, **10**(12), 1183–1186. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0001-6160\(62\)90171-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90171-2).
56. POOL, M. J.; LUNDIN, C. E. Heats of solution of the group 3 elements aluminum, gallium, and indium in liquid tin at 750 K. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1964, **230**, 589–591.
57. VECHER, A. A.; MECHKOVSKII, L. A.; SKOROPANOV, A. S. Determination of the heats of formation of certain tellurides. *Inorganic Materials*. 1974, **10**(12), 1837–1839.
58. YASSIN, A.; CASTANET, R. Enthalpies of dissolution of elements in liquid tin. A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, **320**(1), 80–86. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/S0925-8388\(00\)01486-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01486-9).
59. BERGMANN-DESNUELLE, C. *Étude thermochimique par spectrométrie de masse des interactions en phases gazeuse et liquide*. Aix-Marseille, 1972. Thèse. Sc. phys. Université de Provence.
60. KATAYAMA, I. et al. Thermodynamic activity in liquid Ga-Sn alloys studied by emf method. *Materials Transactions*. 1996, **37**(5), 988–990. Verfügbar unter: DOI: [10.2320/matertrans1989.37.988](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.988).
61. ANSARA, I.; BROS, J.-P.; GAMBINO, M. Thermodynamic analysis of the germanium-based ternary systems (Al-Ga-Ge, Al-Ge-Sn, Ga-Ge-Sn). *Calphad*. 1979, **3**(3), 225–233. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0364-5916\(79\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0364-5916(79)90006-3).
62. ANDERSON, T. J.; ANSARA, I. The Ga-Sn (gallium-tin) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1992, **13**(2), 181–189. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/BF02667485](https://doi.org/10.1007/BF02667485).
63. LIPPmann, S. et al. Li-Sn binary phase diagram evaluation. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.). *Binary Evaluations*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2016.
64. LUPU, C. et al. X-ray and neutron diffraction studies on "Li<sub>4.4</sub>Sn". *Inorganic Chemistry*. 2003, **42**(12), 3765–3771. Verfügbar unter: DOI: [10.1021/ic026235o](https://doi.org/10.1021/ic026235o).
65. FRANK, U.; MÜLLER, W. Die Struktur der Phase Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1975, **30**(1), 6–9. Verfügbar unter: DOI: [10.1515/znb-1975-1-203](https://doi.org/10.1515/znb-1975-1-203).
66. FRANK, U.; MÜLLER, W. Darstellung und Struktur der Phase Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub> und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li-Sn und Li-Pb. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1975, **30**(5-6), 316–322. Verfügbar unter: DOI: [10.1515/znb-1975-5-605](https://doi.org/10.1515/znb-1975-5-605).

67. FRANK, U.; MÜLLER, W.; SCHÄFER, H. Die Struktur der Phase Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1975, **30**(1), 1–5. Verfügbar unter: DOI: 10.1515/znb-1975-1-202.
68. MÜLLER, W. Darstellung und Struktur der Phase Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1974, **29**(5-6), 304–311. Verfügbar unter: DOI: 10.1515/znb-1974-5-602.
69. MÜLLER, W.; SCHÄFER, H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1973, **28**(5-6). Verfügbar unter: DOI: 10.1515/znb-1973-5-604.
70. HANSEN, D. A.; CHANG, L. J. Crystal structure of Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969, **25**(11), 2392–2395. Verfügbar unter: DOI: 10.1107/S0567740869005760.
71. MASING, G.; TAMMANN, G. Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. LXV. Über das Verhalten von Lithium zu Natrium, Kalium, Zinn, Cadmium und Magnesium. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1910, **67**(1), 183–199. Verfügbar unter: DOI: 10.1002/zaac.19100670114.
72. BARONI, A. Alloys of Li, thermal and X-ray analysis of the system Li-Sn. *Atti della R. Accademia dei Lincei*. 1932, **16**(6), 153–158.
73. GRUBE, O.; MEYER, E. Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. 1934, **40**(11), 771–777.
74. BAILEY, D. M.; SKELTON, W. H.; SMITH, J. F. Lithium-tin phase relationships between Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> and LiSn. *Journal of the Less Common Metals*. 1979, **64**(2), 233–239. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/0022-5088(79)90174-7.
75. LI, D. et al. Thermodynamic assessment and experimental investigation of the Li-Sn system. *Calphad*. 2014, **47**, 181–195. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.calphad.2014.09.002.
76. BARSOUM, M. W.; TULLER, H. L. Thermodynamics of molten Li-Sn alloys. *Metallurgical Transactions A*. 1988, **19**(3), 637–644. Verfügbar unter: DOI: 10.1007/BF02649277.
77. FOSTER, M. S.; CROUTHAMEL, C. E.; WOOD, S. E. Thermodynamics of binary alloys. II. the lithium—tin system 1. *The Journal of Physical Chemistry*. 1966, **70**(10), 3042–3045. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/j100882a004.

78. GĄSIOR, W.; MOSER, Z.; ZAKULSKI, W. Thermodynamic studies and the phase diagram of the Li-Sn system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, **205-207**, 379–382. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/S0022-3093(96)00446-2.
79. WEN, C. J.; HUGGINS, R. A. Thermodynamic study of the lithium-tin system. *Journal of The Electrochemical Society*. 1981, (128 (6)), 1181–1187. Verfügbar unter: DOI: 10.1149/1.2127590.
80. REICHMANN, T. L.; GEBERT, C.; CUPID, D. M. Investigation of the Li solubility in the intermediate phase  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  relevant to understanding lithiation mechanisms in Sn-based anode materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **714**, 593–602. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.232.
81. JENCKEL, E.; ROTH, L. The solubility of some metals in tin and their influences on the recovery temperature. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1938, **30**(4), 135–144. Verfügbar unter: DOI: 10.1515/ijmr-1938-300404.
82. DADD, A. T.; HUBBERSTEY, P.; ROBERTS, P. G. Solutions of group IV elements in liquid lithium. Solubilities, enthalpies of solution and solvation enthalpies. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1982, **78**(9), 2735–2741. Verfügbar unter: DOI: 10.1039/f19827802735.
83. ANDERL, R. A.; JENSON, D. D.; KESSINGER, G. F. Vaporization properties of the Sn–25 at.% Li alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2002, **307-311**, 739–742. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/S0022-3115(02)00975-3.
84. BARADEL, P. et al. Thermodynamic investigation of liquid Li-Sn alloys. *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*. 1971, **8**(3-4), 201–204.
85. FISCHER, A. K.; JOHNSON, S. A. Liquid-vapor equilibria and thermodynamics of lithium-tin system. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1972, **17**(3), 280–283. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/je60054a030.
86. HENRIQUES, D. et al. Experimental thermodynamics of the Li–Sn system by Knudsen effusion mass spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **585**, 299–306. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.010.
87. GĄSIOR, W.; MOSER, Z. Thermodynamic properties of Li-Sn (lithium-tin) liquid solutions. *Archives of Metallurgy and Materials*. 1999, **44**(1), 83–92.
88. HENRIQUES, D. et al. Experimental thermodynamics of new electrode materials for Li-ion batteries. *ECS Transactions*. 2013, **46**(1), 303–312. Verfügbar unter: DOI: 10.1149/04601.0303ecst.
89. MORACHEVSKII, A. G. et al. Thermodynamic properties of molten Li-Sn alloys. *Sovjet Electrochemistry*. 1972, **8**(11), 1578–1580.

90. MOSER, Z. et al. Calorimetric and emf studies on liquid Li-Sn alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1986, **17**(4), 791–796. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/BF02657142](https://doi.org/10.1007/BF02657142).
91. ALBLAS, B. P. et al. Structure of liquid Li-Sn alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1984, **14**(9), 1995–2006. Verfügbar unter: DOI: [10.1088/0305-4608/14/9/006](https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/9/006).
92. FÜRTAUER, S. et al. Calorimetric studies of Cu-Li, Li-Sn, and Cu-Li-Sn. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013, **61**(100), 105–116. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.jct.2013.01.030](https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.030).
93. KUBASCHEWSKI, O.; SEITH, W. Bildungswärmen von Nichteisen Metall-Legierungen. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1938, **30**(1), 7–9.
94. KUBASCHEWSKI, O.; CATTERALL, J. A. *Thermochemical data of alloys*. London: Pergamon Press, 1956.
95. SOMMER, F.; FISCHER, B.; PREDEL, B. Determination of the formation enthalpies of sodium alloys of lithium with In, Tl, Sn, Pb and Bi. In: BORG-STEDT, H. U. (Hrsg.). *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*. Boston, MA: Springer US, 1982, S. 395–400. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/978-1-4684-8366-6\\_40](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8366-6_40).
96. SINGH, R. N.; SOMMER, F. Temperature dependence of the thermodynamic functions of strongly interacting liquid alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1992, **4**(24), 5345–5358. Verfügbar unter: DOI: [10.1088/0953-8984/4/24/004](https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/24/004).
97. TAUBERT, F. et al. The heat capacity and entropy of the four lithium stannides  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  and  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$  in the temperature range (2 to 865) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019, **130**, 119–128. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.jct.2018.09.035](https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.035).
98. BENCZE, L. et al. Thermodynamic modelling of Li–Sn liquid alloy based on Knudsen effusion mass spectrometric measurements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **607**, 183–192. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.03.166](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.166).
99. DU, Z.; ZHENQUAN, J.; CUIPING, G. Thermodynamic optimizing of the Li–Sn system. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2006, **97**(1), 10–16.
100. YIN, F. et al. Thermodynamic assessment of the Li–Sn (lithium–tin) system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, **393**(1-2), 105–108. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.jallcom.2004.09.047](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.047).

101. SAPPL, J.; HOCH, C. Synthesis and crystal structure of three Ga-rich lithium gallides,  $\text{LiGa}_6$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}$ , and  $\text{LiGa}_2$ . *Inorganic Chemistry*. 2020, **59**(9), 6566–6580. Verfügbar unter: DOI: [10.1021/acs.inorgchem.0c00674](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00674).
102. YUAN, W. X. et al. Thermodynamic descriptions of the Ga–Li system. *Scripta Materialia*. 2003, **48**(8), 1053–1059. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/S1359-6462\(02\)00634-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00634-6).
103. TILLARD-CHARBONNEL, M.; BELIN, C.; SOUBEYROUX, J. L. The lithium-gallium intermetallic system: electrochemical and neutron powder diffraction study of the lithium deficient phase  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ . *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1990, **27**, 759–769.
104. ZINTL, E.; BRAUER G. Über die Valenzelektronenregel und die Atomradien unedler Metalle in Legierungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1933, **20B**(1), 245–271. Verfügbar unter: DOI: [10.1515/zpch-1933-2023](https://doi.org/10.1515/zpch-1933-2023).
105. STÖHR, J.; SCHÄFER, H. Darstellung und Struktur von  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ . *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie*. 1981, **474**, 221–225. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/zaac.19814740323](https://doi.org/10.1002/zaac.19814740323).
106. MÜLLER, W.; STÖHR, J. Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Ga}$  und  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ : The crystal structure of  $\text{Li}_2\text{Ga}$  and  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ . *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1977, **32**, 631–636. Verfügbar unter: DOI: [10.1515/znb-1977-0607](https://doi.org/10.1515/znb-1977-0607).
107. ITAMI, T.; SHIMOJI, M.; VAN DER LUGT, W. Study of the Li-Ga system by differential scanning calorimetry. *Journal of the Less-Common Materials*. 1989, **152**, 75–86. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0022-5088\(89\)90073-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90073-8).
108. TILLARD-CHARBONNEL, M.; BELIN, C. The lithium-gallium system. Re-determination of phase equilibrium diagram in the range Ga-LiGa. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II*. 1988, **306**(2), 1161–1164.
109. THÜMMEL, R.; KLEMM, W. Das Verhalten der Alkalimetalle zu den Metallen der Gruppe 3B. *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie*. 1970, **367**(1), 44–63. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/zaac.19703760107](https://doi.org/10.1002/zaac.19703760107).
110. YATSENKO, S. P. et al. The Ga-Li phase diagramm. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1973, **1**, 131–133.
111. WEN, C. J.; HUGGINS, R. A. Electrochemical investigation of the lithium-gallium system. *Journal of The Electrochemical Society*. 1981, **128**(8), 1636–1641. Verfügbar unter: DOI: [10.1149/1.2127701](https://doi.org/10.1149/1.2127701).
112. SCHNEIDER, A.; HILMER, O. Wärmeinhalte und Schmelzentropien von NaTl-Phasen. *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie*. 1956, **286**(3-4), 97–117. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/zaac.19562860302](https://doi.org/10.1002/zaac.19562860302).

113. JEONG, S.-C. et al. Abnormal Li diffusion in  $\beta$ -LiGa by the formation of defect complex. *Solid State Ionics*. 2009, **180**(6-8), 626–630. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.ssi.2008.09.004](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.004).
114. KURIYAMA, K. et al. Defect structure and Li-vacancy ordering in  $\beta$ -LiGa. *Physical Review B*. 1996, **54**(9), 6015–6018. Verfügbar unter: DOI: [10.1103/PhysRevB.54.6015](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.6015).
115. BELIN, C. Synthesis and crystal structure of the nonstoichiometric phase LiGa<sub>3.42</sub>. *Revue de chimie minérale*. 1984, **21**(3), 263–271.
116. TAMMANN, G. Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1903, **37**(1), 303–313. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/zaac.19030370121](https://doi.org/10.1002/zaac.19030370121).
117. TAMMANN, G. Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1905, **45**(1), 24–30. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/zaac.19050450104](https://doi.org/10.1002/zaac.19050450104).
118. BELIN, C.; LING, R. G. The unexpected lithium deficient phase Li<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>: Synthesis and X-ray crystal structure of Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 1982, **45**(2), 290–292. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0022-4596\(82\)90285-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90285-7).
119. STÖHR, J.; SCHÄFER, H. Ga Clusterverbände im Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub>. *Revue de chimie minérale*. 1982, **10**(2), 122–124. Verfügbar unter: DOI: [10.1002/chin.198238033](https://doi.org/10.1002/chin.198238033).
120. OKAMOTO, H. Ga-Li (gallium-lithium). *Journal of Phase Equilibria*. 1999, **20**(1), 92. Verfügbar unter: DOI: [10.1361/105497199770336036](https://doi.org/10.1361/105497199770336036).
121. BUSHMANOV, V. D.; YATSENKO, S. P. Thermodynamic properties of the binary systems formed by Li, Na and K with Al, Ga, In and Tl. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 1981, **55**(11), 1680–1681.
122. DEBSKI, A.; GAŚIOR, W.; DEBSKI, R. Thermodynamic properties of liquid Ga–Li alloys: Experiment vs. modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016, **97**, 348–353. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.jct.2016.02.015](https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.02.015).
123. DEBSKI, A. Calorimetric measurements of Ga-Li system by direct reaction method. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2017, **62**(2), 916–926. Verfügbar unter: DOI: [10.1515/amm-2017-0135](https://doi.org/10.1515/amm-2017-0135).
124. TERLICKA, S.; DEBSKI, A. Mixing enthalpy of liquid Ga–Li–Zn alloys. *Thermochimica Acta*. 2016, **625**, 3–8. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.tca.2015.12.011](https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.12.011).

125. YATSENKO, S. P. et al. Thermodynamic properties of liquid metallic lithium-gallium alloys. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 1973, **47**(9), 1365–1366.
126. HAMANAKA, H. et al. Anomalous heat capacity and defect structure in  $\beta$ -LiGa. *Solid State Ionics*. 1998, **113-115**, 69–72. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00276-8.
127. OKAMOTO, H. Ga-Li (gallium-lithium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2006, **27**(2), 200. Verfügbar unter: DOI: 10.1007/s11669-006-0061-8.
128. AZZA, H. et al. Thermodynamic reassessment of the gallium–lithium phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017, **38**(5), 788–795. Verfügbar unter: DOI: 10.1007/s11669-017-0567-2.
129. DĘBSKI, A.; GĄSIOR, W. Calorimetric measurements of the Li–Zn system. Direct reaction method and mixing enthalpy. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016, **98**, 111–117. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.jct.2016.03.017.
130. KURIYAMA, K. et al. Electrical-transport properties in the semimetallic compound LiGa. *Physical Review B*. 1986, **33**(10), 7291–7923. Verfügbar unter: DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7291.
131. BLESSING, J. *Synthese und Untersuchungen ternärer Phasen des Lithiums mit Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe*. Köln: Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, 1978. PhD Thesis. Universität zu Köln.
132. BLASE, W.; CORDIER, G. Crystal structure of  $\beta$ -lithium stannide,  $\beta$ -LiSn. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1990, **193**(3-4), 317–318. Verfügbar unter: DOI: 10.1524/zkri.1990.193.3-4.317.
133. TAMBORNINO, F. et al. Electrococrystallization: A synthetic method for intermetallic phases with polar metal-metal bonding. *Inorganic Chemistry*. 2016, **55**(21), 11551–11559. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02068.
134. EFFENBERG, G. (Hrsg.). Ga-Li-Sn ternary phase diagram evaluation. In: *Ternary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 1995.
135. DING, A. et al. Ab initio molecular dynamics study on the disordered Li-Ga-Sn system. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022, **24**(17), 10537–10547. Verfügbar unter: DOI: 10.1039/D2CP00618A.
136. VOLLMAR, E. *Strukturelle Phasenübergänge und physikalische Eigenschaften von Zintl-Phasen des NaTl-Strukturtyps*. Shaker Verlag, 2006.

137. PREDEL, B. Li-Ta (lithium-tantalum). In: MADELUNG, O. (Hrsg.). *Li-Mg – Nd-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1997, Bd. H, S. 1. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/10522884\\_1929](https://doi.org/10.1007/10522884_1929).
138. PREDEL, B. Sn-Ta (tin-tantalum). In: MADELUNG, O. (Hrsg.). *Pu-Re – Zn-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, Bd. 5 J, S. 1. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/10551312\\_2761](https://doi.org/10.1007/10551312_2761).
139. PREDEL, B. Sn-W (tin-tungsten). In: MADELUNG, O. (Hrsg.). *Pu-Re – Zn-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, Bd. 5 J, S. 1. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/10551312\\_2771](https://doi.org/10.1007/10551312_2771).
140. SANGSTER, J.; PELTON, A. The Li-W (lithium-tungsten) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991, **12**(2), 203. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/BF02645715](https://doi.org/10.1007/BF02645715).
141. PREDEL, B. Ga-Ta (gallium-tantalum). In: MADELUNG, O. (Hrsg.). *Ga-Gd – Hf-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1996, Bd. 5F. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/10501684\\_1404](https://doi.org/10.1007/10501684_1404).
142. PREDEL, B. Ga-W (gallium-tungsten). In: MADELUNG, O. (Hrsg.). *Ga-Gd – Hf-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1996, Bd. 5F. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/10501684\\_1413](https://doi.org/10.1007/10501684_1413).
143. EICHELBERGER, R. L.; JOHNSON, B. G.; MC KISSON, R. L. Solubility of refractory metals and alloys in potassium and in lithium. *NASA Contract Report*. 1969, (NASA-CR-1371).
144. ALLEN, B. C. Solubility of chromium in liquid silver and molybdenum and tungsten in liquid tin. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1967, **239**, 1062–1069.
145. SHRESTHA, P. et al. Adsorption studies on boron nitride substrates. *Langmuir*. 1994, **10**(9), 3244–3249. Verfügbar unter: DOI: [10.1021/la00021a056](https://doi.org/10.1021/la00021a056).
146. DIN 32632. *Chemische Analytik – Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen – Begriffe und Strategien*. Beuth Verlag GmbH, 2019. Nr. 32632.
147. CALVET, E.; PRAT, H.; SKINNER, H. A. *Recent progress in microcalorimetry*. Burlington: Elsevier Science, 1963.
148. HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. *Differential scanning calorimetry*. 2nd. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. Verfügbar unter: DOI: [10.1007/978-3-662-06710-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9).

149. EUSTATHOPOULOS, N. Wetting by liquid metals—application in materials processing: The contribution of the Grenoble group. *Metals*. 2015, **5**(1), 350–370. Verfügbar unter: DOI: [10.3390/met5010350](https://doi.org/10.3390/met5010350).
150. DIN 51007. *Thermische Analyse (TA)- Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)- Allgemeine Grundlagen*. Beuth Verlag GmbH, 2019. Nr. 51007. Verfügbar unter: DOI: [10.31030/3025544](https://doi.org/10.31030/3025544).
151. BOETTINGER, W. et al. *NIST recommended practice guide: DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing: NIST recommended practical guide - special publication 960-15*. Elsevier, 2006.
152. DELLA GATTA, G. et al. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. calibration standards for differential scanning calorimetry\* (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2006, **78**(7), 1455–1476. Verfügbar unter: DOI: [10.1351/pac200678071455](https://doi.org/10.1351/pac200678071455).
153. FLANDORFER, H.; GEHRINGER, F.; HAYER, E. Individual solutions for control and data acquisition with the PC. *Thermochimica Acta*. 2002, **382**(1-2), 77–87. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/S0040-6031\(01\)00739-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00739-0).
154. FELS, J. et al. Calorimetric studies of mixing enthalpy in the liquid system Ga-Li, and Ga-Li-Sn. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, **295**, 111578. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.molliq.2019.111578](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111578).
155. DINSDALE, A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991, **15**(4), 317–425. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
156. REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1948, **40**(2), 345–348. Verfügbar unter: DOI: [10.1021/ie50458a036](https://doi.org/10.1021/ie50458a036).
157. TOOP, G. W. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965, **233**, 850–855.
158. SPIEß, L. et al. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 3., überarb. Aufl. Wiesbaden: Vieweg & Teubner, 2018.
159. GATES-RECTOR, S.; BLANTON, T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction*. 2019, **34**(4), 352–360. Verfügbar unter: DOI: [10.1017/S0885715619000812](https://doi.org/10.1017/S0885715619000812).
160. RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*. 1967, **22**(1), 151–152. Verfügbar unter: DOI: [10.1107/S0365110X67000234](https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234).

161. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969, **2**(2), 65–71. Verfügbar unter: DOI: 10.1107/S0021889869006558.
162. BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*. 1988, **21**(2), 86–91. Verfügbar unter: DOI: 10.1107/S0021889887009415.
163. HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*. 1987, **20**(6), 467–474. Verfügbar unter: DOI: 10.1107/S0021889887086199.
164. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO/IEC Guide 98-3:2008: Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*. Switzerland: International Organization for Standardization, 2008. Nr. 98-3.
165. SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. *CALPHAD (calculation of phase diagrams): A comprehensive guide*. Bd. 1. Oxford und New York: Pergamon, 1998. Pergamon materials series.
166. LUKAS, H. L.; SUNDMAN, B.; FRIES, S. G. *Computational thermodynamics: The CALPHAD method*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. Verfügbar unter: DOI: 10.1017/CBO9780511804137.
167. KATTNER, U. R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *JOM*. 1997, **49**(12), 14–19. Verfügbar unter: DOI: 10.1007/s11837-997-0024-5.
168. SCHMID-FETZER, R. et al. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *Calphad*. 2007, **31**(1), 38–52. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.calphad.2006.02.007.
169. KOPP, H. III. Investigations of the specific heat of solid bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1865, **155**, 71–202. Verfügbar unter: DOI: 10.1098/rstl.1865.0003.
170. HILLERT, M.; STAFFANSSON, L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, **24**, 3618–3626. Verfügbar unter: DOI: 10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.24-3618.
171. HILLERT, M. The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, **320**(2), 161–176. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01481-X.

172. SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; ANDERSSON, J.-O. The Thermo-Calc databank system. *Calphad.* 1985, **9**(2), 153–190. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/0364-5916(85)90021-5.
173. ANDERSSON, J.-O. et al. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad.* 2002, **26**(2), 273–312. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
174. SANGSTER, J.; PELTON, A. The Ga-Li (gallium-lithium) system. *Journal of Phase Equilibria.* 1991, **12**(1), 33–36. Verfügbar unter: DOI: 10.1007/BF02663670.
175. NADLER, M. R.; KEMPIER, C. P. Crystallographic data 186. Lithium. *Analytical Chemistry.* 1959, **31**(12), 2109. Verfügbar unter: DOI: 10.1021/ac60156a007.
176. KAPTAY, G. On the abilities and limitations of the linear, exponential and combined models to describe the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solutions. *Calphad.* 2014, **44**, 81–94. Verfügbar unter: DOI: 10.1016/j.calphad.2013.08.007.

# Eigene Veröffentlichungen

29. FELS, J. Ga-Sn binary phase diagram evaluation. In: WATSON, A. (Hrsg.). *Binary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2021.
30. FELS, J. Ga-Li binary phase diagram evaluation. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.). *Binary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2019.
154. FELS, J. et al. Calorimetric studies of mixing enthalpy in the liquid system Ga-Li, and Ga-Li-Sn. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, **295**, 111578. Verfügbar unter: DOI: [10.1016/j.molliq.2019.111578](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111578).
177. FELS, J. et al. Co-Nb-V ternary phase diagram evaluation. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.). *Ternary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2018.
178. LIPPMANN, S.; FELS, J.; CORNISH, L. Cu-In-Zn ternary phase diagram evaluation. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.). *Ternary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2020.
179. KRIEGEL, J. M.; FELS, J.; STEIN, F. Fe-Nb-Ti ternary phase diagram evaluation. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.). *Ternary Evaluation*. Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2019.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Binäres Ga-Sn-Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Kulawik et al. [25]. . . . .	5
2.2	Binäres Li-Sn-Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Li et al. [75]. . . . .	8
2.3	Binäres Ga-Li-Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Yuan et al. [102]. . . . .	10
2.4	Ternäres Ga-Li-Sn-System mit acht bisher in der Literatur dokumentierten ternären intermediären Phasen [23, 131, 132]. . . . .	18
2.5	Quasibinäres $\beta$ LiGa-Sn-Phasendiagramm. Eigene Darstellung nach [23]. . . . .	19
3.1	Phasendiagramme von Tantal und Wolfram mit dem Element Gallium. a) Ga-Ta-Phasendiagramm b) Ga-W-Phasendiagramm. Eigene Darstellung nach [141, 142]. . . . .	25
3.2	Explosionszeichnung der Tiegel für a) die Probenherstellung bestehend aus einem inneren BN-Tiegel und einem äußeren Stahl-Tiegel (S235 Stahl) und b) aus Wolfram gefertigte Tiegel für die thermische Analyse in Maßstab 1:1. . . . .	27
3.3	Zweistufiges Temperaturprogramm zur Probenherstellung mit Schmelzen und anschließendem Tempern. . . . .	29
3.4	Schematischer Aufbau der SENSYS evo DSC (SETARAM, Frankreich). . . . .	31
3.5	Thermogramme der DTA-Messungen der Proben B:Li-29Ga-43Sn und B:Li-28Ga-44Ga. . . . .	33
3.6	Temperaturkalibrierung der SENSYS evo DSC a) die extrapolierte Onset-Temperatur $T_e$ aufgetragen gegen die Heizrate $\beta$ für die Kalibriersubstanzen Ga, In, Sn, Bi, Pb, Zn, Sb und Al; b) $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0)$ aufgetragen gegen $T_e(\beta \rightarrow 0)$ mit der Regression 2. Ordnung $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) = A + BT + CT^2$ . . . . .	36

3.7 Temperaturkalibrierung der SENSYS evo TG-DSC a) die extrapolierte Onset-Temperatur $T_e$ aufgetragen gegen die Heizrate $\beta$ für die Kalibrier-substanzen Ga, In, Sn, Bi, Pb, Zn und Sb; b) $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0)$ aufgetragen gegen $T_e(\beta \rightarrow 0)$ mit der Regression 2. Ordnung $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T) = A + BT + CT^2$ . . . . .	37
3.8 Schematischer Aufbau des HT-1000 (SETARAM, Frankreich). . . . .	38
3.9 Sieben Konzentrationsschnitte im Ga-Li-Sn-System zur Bestimmung der integralen molaren Mischungsenthalpien. Eigene Darstellung aus [154]. . . . .	40
3.10 Interpolation des Einwurfs Nr.13 durch lineare Regression der Peakflächen auf dem Konzentrationsschnitt B. Eigene Darstellung aus [154] . . . . .	41
4.1 Ga-Sn-Phasendiagramm mit Umwandlungstemperaturen der Startlegierungen. . . . .	56
4.2 Thermogramm der Probe Li-81Ga. . . . .	59
4.3 Thermogramm der Legierung Li-75Ga im Vergleich mit Itami et al. [107]. . . . .	59
4.4 Experimentell bestimmte Ga-Li-Phasendiagramm. . . . .	62
4.5 Röntgenpulverdiffraktogramm der Li-44Ga-Legierung (schwarz) mit den berechneten Bragg-Reflexen der (blau) $\beta$ LiGa- und (orange) $\text{Li}_5\text{Ga}_4$ -Phase [104, 105]. . . . .	66
4.6 Integrale Mischungsenthalpie der Schmelze bei 1081 K im Vergleich mit experimentellen Daten. . . . .	69
4.7 Ga-Li-Phasendiagramm, berechnet mit dem in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modell im Vergleich mit DTA-Werten und Literaturdaten. . . . .	73
4.8 Berechnete und gemessene Bildungsenthalpien der Ga-Li-Verbindungen. . . . .	75
4.9 Berechnete Aktivität der Komponenten Li, Ga bei 1023 K. . . . .	76
4.10 Berechnetes chemisches Potential der Komponenten Gallium und Lithium bei der Zusammensetzung $x(\text{Ga}) = 0,5$ . . . . .	77
4.11 EMK-Messungen der $\beta$ LiGa-Phase 688 K. . . . .	78
4.12 Ternäre Legierungen im Ga-Li-Sn-System und die Temperatur-Konzentrations-Schnitte I-VI mit den Schnittpunkten 1-30. . . . .	80
4.13 Thermogramme der DTA-Messungen der Proben a) am Schnittpunkt 5 B:Li-37Ga-38Sn (orange) & A:Li-38Ga-38Sn (blau) und b) am Schnittpunkt 20 A1:Li-8Ga-25Sn (orange) & A2:Li-8Ga-25Sn (blau). . . . .	81
4.14 Schmelzflächenprojektion des Ga-Li-Sn-Systems mit den Isothermen in $\Delta T = 50$ K-Schritten. . . . .	82
4.15 Scheil-Reaktionsschema des ternären $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System. . . . .	87
4.15 Fortsetzung: Scheil-Reaktionsschema des ternären $\beta$ LiGa-Sn-Ga-System.	88

4.16 Isotherme-Schnitte bei 290 K und 535 K. . . . .	89
4.17 Isotherme-Schnitte bei 575 K und 720 K. . . . .	90
4.18 Temperatur-Konzentrations-Schnitte I und II mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten. . . . .	91
4.19 Temperatur-Konzentrations-Schnitte III und IV mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten. . . . .	92
4.20 Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI ( $\beta$ LiGa – Sn) mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten. . . . .	93
4.21 Temperatur-Konzentrations-Schnitt V mit den durch DTA gemessenen thermischen Effekten. . . . .	95
4.22 Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse im ternären Ga-Li-Sn-System von Proben, getempert bei $T_A = 553$ K zusammen mit dem isothermen Schnitt bei 575 K. . . . .	97
4.23 Integrale molare Mischungsenthalpie der Konzentrationsschnitte A und B. Eigene Darstellung aus [154]. . . . .	103
4.24 Integrale molare Mischungsenthalpie der Konzentrationsschnitte C und D. Eigene Darstellung aus [154]. . . . .	104
4.25 Integrale molare Mischungsenthalpie der Konzentrationsschnitte E und F. Eigene Darstellung aus [154]. . . . .	105
4.26 Integrale molare Mischungsenthalpie des Konzentrationsschnitts G. Eigene Darstellung aus [154]. . . . .	106
4.27 Isoenthalpie im Ga-Li-Sn-System nach [154]. . . . .	108



# Tabellenverzeichnis

2.1	Kristallographische Eigenschaften der Phasen im Ga-Sn-System nach J.Fels [29]. . . . .	4
2.2	Invariantes Gleichgewicht im Ga-Sn-System nach J.Fels [29]. . . . .	4
2.3	Invariante Gleichgewichte im Li-Sn-System nach Lippmann et al. [63]. . .	7
2.4	Kristallographische Eigenschaften der Phasen im Li-Sn-System nach Lippmann et al. [63]. . . . .	8
2.5	Kristallographische Eigenschaften der Verbindungen im Ga-Li-System. .	10
2.6	Invariante Gleichgewichte im Ga-Li-System. . . . .	11
2.7	Invariante Reaktionen im quasibinären Schnitt des Li-Ga-Sn-Systems. .	17
2.8	Kristallographische Eigenschaften der Phasen im Ga-Li-Sn-System. . . .	18
3.1	Temperaturkorrekturfunktion $\Delta T_{\text{korr}}(\beta = 0, T)$ und $\Delta T_e/\Delta\beta$ für a) SENSYS evo DSC und b) SENSYS evo TG-DSC. . . . .	35
3.2	Messunsicherheitsbudget für die thermische Analyse am Beispiel der Probe B:Li-16Ga-68Sn. . . . .	48
3.3	Messunsicherheitsbudget für die Einwurf-Kalorimetrie, beispielhaft für die Messung im binären Ga-Li-System. . . . .	49
4.1	Legierungen und deren thermische Effekte der DTA-Messungen im Ga-Sn-System. . . . .	56
4.2	Legierungen und deren Phasenumwandlungstemperaturen bestimmt mittels DTA-Messungen im Ga-Li-System. . . . .	60
4.3	Experimentell ermittelte Temperaturen für invariante Reaktionen im Ga-Li-System im Vergleich mit der Evaluierung aus Abschnitt 2.3. . . .	61
4.4	Legierungen im Ga-Li-System mit den Bedingungen des Temperns und Ergebnissen der qualitativen Phasenanalysen durch röntgenographische Messungen. . . . .	65
4.5	Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-System bei 1081 K nach Fels et al. [154]. . . . .	68
4.6	Optimierte Modellparameter der Phasen im Ga-Li-System. . . . .	72
4.7	Berechnete und experimentelle invariante Phasengleichgewichte im Ga-Li-System. . . . .	74

4.8 Zusätzliche Reflexlagen möglicher ternärer Phasen in XRPD-Messungen im Ga-Li-Sn-System. . . . .	99
4.9 Vergleich der integralen Mischungsenthalpie an den Kreuzungspunkten a–g entlang der Konzentrationsschnitte B–G im Ga-Li-Sn-System. Eigene Darstellung aus [154]. . . . .	106
4.10 Wechselwirkungsparameter (Redlich-Kister und Redlich-Kister-Muggianu) für die Schmelze in den binären Li-Sn-, Ga-Li- und Ga-Sn-Systemen sowie dem ternären Ga-Li-Sn-System nach [154]. . . . .	107
4.11 Vergleich zwischen ab initio Daten [135] und den Werten aus dem Toop- und Redlich-Kister-Muggianu Modell. . . . .	108
A.1 Proben und deren Zusammensetzung im Ga-Sn-System. . . . .	143
A.2 Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-System. . . . .	143
A.3 Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System. . . . .	144
A.4 Experimentelle und ab initio Daten zum Ga-Li-System. . . . .	150
A.5 Thermodynamische Modellparameter für das Ga-Sn-System nach Kulawik et al. [25]. . . . .	151
A.6 Thermodynamische Modellparameter für das Li-Sn-System nach Li et al. [75]. . . . .	152
A.7 Thermodynamische Modellparameter für das Ga-Li-System. . . . .	154
A.8 Thermische Effekte ( $T_i$ ), Solidus- ( $T_s$ ) und Liquidustemperatur ( $T_m$ ) der Legierungen an den Schnittpunkten. . . . .	156
A.9 DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. . . . .	158
A.10 Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. . . . .	165
A.11 Konzentrationsschnitt A: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	172
A.12 Konzentrationsschnitt B: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	173
A.13 Konzentrationsschnitt C: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	174
A.14 Konzentrationsschnitt D: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	175
A.15 Konzentrationsschnitt E: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	176
A.16 Konzentrationsschnitt F: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	177
A.17 Konzentrationsschnitt G: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System nach Fels et al. [154]. . . . .	178

# Abkürzungen und Symbole

<b>AES</b>	Auger-Elektronen-Spektroskopie
<b>AIMD</b>	Ab initio molecular dynamics
<b>BN</b>	Bornitrid
<b>CALPHAD</b>	Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry
<b>DIN</b>	Deutsches Institut für Normung
<b>DSC</b>	Dynamische Differenzkalorimetrie
<b>DTA</b>	Differenz-Thermoanalyse
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EMK</b>	Elektromotorische Kraft
<b>GUM</b>	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements
<b>ICP-OES</b>	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
<b>KEMS</b>	Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie
<b>LIB</b>	Lithium-Ionen-Batterie
<b>MSD</b>	Mean-square displacement
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>PC</b>	Polycarbonat
<b>SGTE</b>	Scientific Group Thermodata Europe
<b>SRM</b>	Standard reference material
<b>XRPD</b>	Röntgen-Pulverdiffraktometrie

**Lateinische Symbole und Variablen**

$A$	Absorptionsfaktor	$T_c$	Kalorimetertemperatur
$C, c$	Wärmekapazität, spezifische Wärmekapazität	$T_d$	Einwurftemperatur
$d$	Durchmesser	$T_e$	Extrapolierte Temperatur
$E_X$	Extinktionsfaktor	$T_{\text{exp}}$	Gemessene Temperatur
$F$	Strukturfaktor	$\Delta T_{\text{korr}}$	Temperaturkorrekturfunktion
$G$	freie Enthalpie	$T_{\text{lit}}$	Fixpunkt Temperatur
$\Delta_r G$	freie Reaktionsenthalpie	$T_m$	Liquidustemperatur
$H$	Enthalpie	$T_w$	Wahre Temperatur
$\Delta_{\text{mix}} H$	Mischungsenthalpie	$t$	Zeit
$\Delta H_{\text{reaction}}$	Lösungsenthalpie	$t_A$	Temper-Zeit
$\Delta H_{\text{signal}}$	Integrierte Wärmestrom	$u, U$	Standardunsicherheit, Erweiterte Standardunsicherheit
$H_{hkl}$	Flächenhäufigkeitsfaktor	$w_i$	Masseanteil
$h$	Höhe	$x_i$	Molanteil
$IVS$	integriertes Spannungssignal	$y_{ic}$	Berechnete Intensität
$k$	Kalorimeterkonstante	$y_{ib}$	Untergrundintensität
$L$	Lorentz- und Polarisationsfaktor	$y_i^s$	Besetzungsanteil
$L_{ij}$	Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter		
$M_{ijk}$	Redlich-Kister-Muggianu-Wechselwirkungsparameter		
$m_i$	Masse	$\alpha_i$	Aktivität
$n_i$	Stoffmenge	$\beta$	Heizrate
$P$	Texturfaktor	$2\theta$	Beugungswinkel
$S$	Entropie	$\mu$	Chemisches Potential
$S_\phi$	Skalierungsfaktor der Phase $\phi$	$\nu$	Ordnung
$S_r$	Oberflächenrauhigkeitsfaktor	$\rho$	Dichte
$T$	Absolute Temperatur	$\phi$	Phase
$T_A$	Temper-Temperatur	$\varphi_i$	Volumenanteil
		$\Psi$	Reflexprofilfunktion

**Griechische Symbole und Variablen**

# A Tabellen

**Tabelle A.1:** Proben und deren Zusammensetzung im Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
Ga-8Sn	0,921	0	0,079	–	–
Ga-41Sn	0,589	0	0,411	–	–
Ga-42Sn	0,582	0	0,418	–	–
Ga-44Sn	0,563	0	0,437	–	–
Ga-53Sn	0,472	0	0,528	–	–
Ga-61Sn	0,392	0	0,608	–	–
Ga-71Sn	0,293	0	0,707	–	–
Ga-80Sn	0,196	0	0,804	–	–
Ga-91Sn	0,090	0	0,910	–	–

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$

**Tabelle A.2:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
Li-3Ga	0,029	0,971	0	433	21
Li-10Ga	0,099	0,901	0	433	21
Li-15Ga	0,149	0,851	0	433	21
Li-24Ga	0,238	0,762	0	553	21
Li-36Ga	0,360	0,640	0	553	21
Li-44Ga	0,442	0,558	0	553/438	21/21
Li-46Ga	0,461	0,539	0	553	21
Li-47Ga	0,471	0,529	0	553	21
Li-49Ga	0,491	0,509	0	723	51
Li-51Ga	0,510	0,490	0	553	21
Li-53Ga	0,530	0,470	0	553	21
Li-60Ga	0,603	0,397	0	723	51
Li-70Ga	0,697	0,303	0	553	21
Li-75Ga	0,755	0,245	0	553	77
Li-81Ga	0,810	0,190	0	553	21
Li-85Ga	0,853	0,147	0	553	21

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$

**Tabelle A.3:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
Temperatur-Konzentrations-Schnitt I					
A:Li-84Ga-6Sn	0,84088	0,09695	0,06216	453	77
A:Li-56Ga-4Sn	0,5646	0,39349	0,04191	473	21
A:Li-42Ga-3Sn	0,41607	0,5569	0,02703	553	77
A:Li-48Ga-4Sn	0,48308	0,48096	0,03596	723	47
A:Li-74Ga-5Sn	0,74379	0,20377	0,05244	553	21
B:Li-88Ga-7Sn	0,87695	0,04999	0,07307	438	70
B:Li-78Ga-6Sn	0,77747	0,16142	0,0611	438	70
B:Li-71Ga-7Sn	0,70798	0,22477	0,06725	553	51
B:Li-64Ga-6Sn	0,63724	0,30489	0,05787	553	51
B:Li-59Ga-5Sn	0,58609	0,36122	0,05269	553	51
B:Li-49Ga-4Sn	0,49397	0,46182	0,04421	723	51
B:Li-48Ga-3Sn	0,47685	0,49035	0,0328	723	51
B:Li-45Ga-4Sn	0,4522	0,50649	0,04131	723	51
B:Li-30Ga-3Sn	0,30113	0,6736	0,02527	553	51
B:Li-87Ga-8Sn	0,87398	0,04522	0,0808	553	54
B:Li-52Ga-6Sn	0,51615	0,42743	0,05642	553	54
B:Li-20Ga-2Sn	0,20215	0,77851	0,01935	438	70
B:Li-14Ga-2Sn	0,1418	0,83635	0,02185	438	70
B:Li-40Ga-4Sn	0,39766	0,5662	0,03614	553	70
B:Li-15Ga-1Sn	0,15043	0,83552	0,01404	438	70
Ga-30Sn-Lithium-Schnitt					
A:Li-35Ga-10Sn	0,35299	0,54713	0,09989	553	77
A:Li-77Ga-18Sn	0,76903	0,053	0,17797	433	60
A:Li-72Ga-18Sn	0,71875	0,10276	0,17848	433	60
A:Li-63Ga-16Sn	0,63435	0,20464	0,16101	433	60
A:Li-59Ga-16Sn	0,58998	0,25973	0,1503	433	60
B:Li-43Ga-11Sn	0,42706	0,46056	0,11237	553	54
A:Li-7Ga-3Sn	0,07068	0,89856	0,03076		
Ga-40Sn-Lithium-Schnitt					
A:Li-35Ga-25Sn	0,34942	0,40335	0,24823	473	21
A:Li-28Ga-17Sn	0,27876	0,54854	0,1727	553	77
A:Li-39Ga-25Sn	0,38617	0,35951	0,25432	473	21
B:Li-51Ga-33Sn	0,5077	0,15835	0,33395	553	51
B:Li-57Ga-38Sn	0,5719	0,04541	0,38269	553	50
B:Li-54Ga-34Sn	0,54571	0,10975	0,34454	553	50
B:Li-47Ga-33Sn	0,46511	0,2042	0,33069	553	51
B:Li-45Ga-30Sn	0,44781	0,25126	0,30093	553	51
B:Li-42Ga-29Sn	0,41517	0,29544	0,28939	553	51
B:Li-39Ga-27Sn	0,38553	0,34934	0,26513	553	51
B:Li-34Ga-22Sn	0,33872	0,44453	0,21675	553	22
B:Li-12Ga-8Sn	0,11646	0,80404	0,0795	438	70
A:Li-3Ga-2Sn	0,03132	0,9478	0,02088		
B:Li-37Ga-26Sn*	0,37328	0,3671	0,25962	553	54
Temperatur-Konzentrations-Schnitt II					
A:Li-43Ga-47Sn	0,43113	0,09861	0,47026	453	77
A:Li-38Ga-38Sn	0,37722	0,24732	0,37545	473	21

**Tabelle A.3:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
A:Li-29Ga-31Sn	0,29689	0,393	0,31011	553	51
A:Li-34Ga-33Sn	0,33755	0,33147	0,33098	553	77
A:Li-16Ga-17Sn	0,15906	0,67129	0,16965	553	51
B:Li-42Ga-45Sn	0,42314	0,12336	0,45349	553	50
B:Li-42Ga-44Sn	0,41617	0,14216	0,44167	553	50
B:Li-41Ga-42Sn	0,41171	0,17316	0,41514	553	51
B:Li-37Ga-38Sn	0,36967	0,24897	0,38136	553	51
B:Li-35Ga-36Sn	0,35073	0,28789	0,36138	553	51
B:Li-34Ga-34Sn	0,34015	0,31525	0,34461	553	51
B:Li-32Ga-33Sn	0,32497	0,34876	0,32627	553	22
B:Li-29Ga-31Sn	0,29167	0,40079	0,30754	553	22
A:Li-20Ga-20Sn	0,19549	0,60329	0,20122	553	60
B:Li-14Ga-15Sn	0,13634	0,71066	0,153	438	70
Ga-60Sn-Lithium-Schnitt					
A:Li-36Ga-54Sn	0,36019	0,09959	0,54023	453	77
A:Li-30Ga-45Sn	0,3017	0,24978	0,44852	473	21
A:Li-25Ga-36Sn	0,24906	0,39407	0,35687	553	51
B:Li-38Ga-58Sn	0,37944	0,03575	0,58481	553	50
B:Li-35Ga-54Sn	0,35058	0,10748	0,54194	553	50
B:Li-35Ga-49Sn	0,34695	0,15897	0,49407	553	50
B:Li-32Ga-48Sn	0,31733	0,20243	0,48024	553	51
B:Li-30Ga-45Sn	0,30199	0,24871	0,4493	553	51
B:Li-29Ga-43Sn	0,29164	0,27437	0,43398	553	51
B:Li-28Ga-42Sn	0,28411	0,29183	0,42407	553	51
B:Li-26Ga-40Sn	0,25802	0,33824	0,40373	553	22
B:Li-20Ga-35Sn	0,20474	0,44903	0,34623	553	22
B:Li-20Ga-30Sn	0,19669	0,50804	0,29527	553	70
B:Li-18Ga-27Sn	0,17616	0,55343	0,27041	553	70
B:Li-8Ga-12Sn	0,08373	0,80025	0,11602	553	70
B:Li-28Ga-44Sn	0,2799	0,28199	0,43811	433	60
Ga-70Sn-Lithium-Schnitt					
A:Li-27Ga-63Sn	0,27427	0,09493	0,6308	433	51
A:Li-22Ga-53Sn	0,22325	0,2475	0,52925	553	77
A:Li-16Ga-43Sn	0,16482	0,40768	0,4275	553	51
A:Li-13Ga-32Sn	0,13266	0,54932	0,31802	553	77
A:Li-23Ga-54Sn	0,22984	0,23493	0,53524	553	21
B:Li-28Ga-68Sn	0,28262	0,04222	0,67516	553	50
B:Li-26Ga-64Sn	0,26318	0,09411	0,64271	553	50
B:Li-24Ga-55Sn	0,2438	0,20429	0,55191	553	51
B:Li-24Ga-53Sn	0,24286	0,22363	0,53351	553	51
B:Li-23Ga-52Sn	0,2324	0,24642	0,52118	553	51
B:Li-21Ga-49Sn	0,21275	0,29454	0,49271	553	51
B:Li-19Ga-46Sn	0,19294	0,34281	0,46425	553	22
B:Li-18Ga-43Sn	0,17677	0,39448	0,42876	553	22
B:Li-16Ga-39Sn	0,16245	0,44383	0,39372	553	22
B:Li-14Ga-33Sn	0,14329	0,52726	0,32944	553	70
B:Li-12Ga-27Sn	0,12009	0,61023	0,26968	553	70
B:Li-3Ga-8Sn	0,02923	0,88798	0,08279	438	70

**Tabelle A.3:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
B1:Li-24Ga-53Sn*	0,23571	0,23558	0,52871	553	54
Ga-80Sn-Lithium-Schnitt					
A:Li-18Ga-72Sn	0,18046	0,09542	0,72412	553	77
A:Li-15Ga-61Sn	0,15136	0,24209	0,60655	433	51
A:Li-12Ga-48Sn	0,12047	0,40269	0,47685	553	51
A:Li-9Ga-36Sn	0,09062	0,54704	0,36234	553	77
B:Li-19Ga-76Sn	0,19049	0,05118	0,75833	553	50
B:Li-18Ga-71Sn	0,17996	0,10531	0,71473	553	50
B:Li-17Ga-67Sn	0,16698	0,16232	0,6707	553	51
B:Li-15Ga-65Sn	0,15406	0,19507	0,65088	553	51
B:Li-15Ga-60Sn	0,15032	0,24675	0,60294	553	51
B:Li-14Ga-57Sn	0,14019	0,29087	0,56894	553	51
B:Li-13Ga-53Sn	0,13229	0,33657	0,53115	553	22
B:Li-12Ga-49Sn	0,11712	0,39016	0,49271	553	22
B:Li-10Ga-46Sn	0,0989	0,44565	0,45546	553	22
B:Li-10Ga-40Sn	0,09831	0,50631	0,39538	553	70
B:Li-8Ga-27Sn	0,08027	0,65363	0,2661	553	70
B:Li-5Ga-20Sn	0,04782	0,74872	0,20347	553	70
B:Li-3Ga-13Sn	0,0305	0,84135	0,12815	438	70
B:Li-16Ga-68Sn	0,15981	0,15869	0,6815	433	60
Ga-90Sn-Lithium-Schnitt					
A:Li-9Ga-81Sn	0,08989	0,10235	0,80911	433	51
A:Li-7Ga-67Sn	0,07465	0,25046	0,67489	553	77
A:Li-6Ga-55Sn	0,06058	0,38812	0,5513	553	51
A:Li-4Ga-41Sn	0,04402	0,54614	0,40984	553	77
B:Li-10Ga-86Sn	0,09733	0,0462	0,85648	438	54
B1:Li-9Ga-82Sn	0,0904	0,0931	0,8165	438	54
B2:Li-9Ga-82Sn	0,09089	0,09257	0,81654	438	54
B:Li-8Ga-76Sn	0,07814	0,1468	0,77506	553	54
B:Li-8Ga-72Sn	0,08367	0,20062	0,71571	553	54
B:Li-8Ga-68Sn	0,07719	0,24317	0,67964	553	54
B:Li-7Ga-63Sn	0,06767	0,30263	0,6297	553	54
B:Li-6Ga-59Sn	0,06244	0,35242	0,58514	553	51
B:Li-6Ga-54Sn	0,05795	0,39836	0,54369	553	51
B:Li-4Ga-49Sn	0,04326	0,46296	0,49378	553	51
B:Li-5Ga-45Sn	0,05079	0,50228	0,44693	553	51
B:Li-4Ga-36Sn	0,04079	0,60048	0,35873	553	51
B:Li-3Ga-26Sn	0,0287	0,70976	0,26154	553	51
Temperatur-Konzentrations-Schnitt III					
A:Li-84Ga-6Sn	0,84088	0,09695	0,06216	453	77
A:Li-69Ga-20Sn	0,69375	0,10152	0,20473	453	77
A:Li-52Ga-37Sn	0,52087	0,10606	0,37307	453	77
A:Li-43Ga-47Sn	0,43113	0,09861	0,47026	453	77
A:Li-36Ga-54Sn	0,36019	0,09959	0,54023	453	77
A:Li-27Ga-63Sn	0,27427	0,09493	0,6308	433	51
A:Li-18Ga-72Sn	0,18046	0,09542	0,72412	553	77
A:Li-9Ga-81Sn	0,08989	0,10235	0,80911	433	51

**Tabelle A.3:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
A:Li-85Ga-4Sn	0,85393	0,10246	0,04361	433	60
A:Li-76Ga-13Sn	0,76354	0,10424	0,13222	433	60
A:Li-72Ga-18Sn	0,71875	0,10276	0,17848	433	60
B:Li-60Ga-32Sn	0,59811	0,0868	0,31509	438	70
B:Li-54Ga-34Sn	0,54571	0,10975	0,34454	553	50
B:Li-35Ga-54Sn	0,35058	0,10748	0,54194	553	50
B:Li-26Ga-64Sn	0,26318	0,09411	0,64271	553	50
B:Li-18Ga-71Sn	0,17996	0,10531	0,71473	553	50
B1:Li-9Ga-82Sn	0,0904	0,0931	0,8165	438	54
B2:Li-9Ga-82Sn	0,09089	0,09257	0,81654	438	54
Temperatur-Konzentrations-Schnitt IV					
A:Li-57Ga-18Sn	0,57326	0,24907	0,17767	473	21
A:Li-47Ga-29Sn	0,47488	0,23277	0,29234	473	21
A:Li-38Ga-38Sn	0,37722	0,24732	0,37545	473	21
A:Li-30Ga-45Sn	0,3017	0,24978	0,44852	473	21
A:Li-22Ga-53Sn	0,22325	0,2475	0,52925	553	77
A:Li-15Ga-61Sn	0,15136	0,24209	0,60655	433	51
A:Li-7Ga-67Sn	0,07465	0,25046	0,67489	553	77
A:Li-59Ga-16Sn	0,58998	0,25973	0,1503	433	60
B:Li-45Ga-30Sn	0,44781	0,25126	0,30093	553	51
B:Li-37Ga-38Sn	0,36967	0,24897	0,38136	553	51
B:Li-30Ga-45Sn	0,30199	0,24871	0,4493	553	51
B:Li-23Ga-52Sn	0,2324	0,24642	0,52118	553	51
B:Li-15Ga-60Sn	0,15032	0,24675	0,60294	553	51
B:Li-8Ga-68Sn	0,07719	0,24317	0,67964	553	54
Temperatur-Konzentrations-Schnitt V					
A:Li-56Ga-4Sn	0,5646	0,39349	0,04191	473	21
A:Li-46Ga-14Sn	0,45921	0,40411	0,13668	473	21
A:Li-35Ga-25Sn	0,34942	0,40335	0,24823	473	21
A:Li-29Ga-31Sn	0,29689	0,393	0,31011	553	51
A:Li-25Ga-36Sn	0,24906	0,39407	0,35687	553	51
A:Li-16Ga-43Sn	0,16482	0,40768	0,4275	553	51
A:Li-12Ga-48Sn	0,12047	0,40269	0,47685	553	51
A:Li-6Ga-55Sn	0,06058	0,38812	0,5513	553	51
A:Li-42Ga-17Sn	0,42397	0,40466	0,17137	553	77
A:Li-39Ga-20Sn	0,3915	0,40498	0,20352	553	51
A:Li-41Ga-19Sn	0,40877	0,40596	0,18527	553	77
A:Li-51Ga-8Sn	0,51336	0,40417	0,08248	553	60
B:Li-38Ga-21Sn	0,3834	0,40366	0,21294	553	51
B:Li-34Ga-26Sn	0,3429	0,39529	0,26181	553	22
B:Li-29Ga-31Sn	0,29167	0,40079	0,30754	553	22
B:Li-23Ga-38Sn	0,22576	0,39431	0,37993	553	22
B:Li-18Ga-43Sn	0,17677	0,39448	0,42876	553	22
B:Li-12Ga-49Sn	0,11712	0,39016	0,49271	553	22
B:Li-6Ga-54Sn	0,05795	0,39836	0,54369	553	51
B:Li-41Ga-19Sn*	0,41464	0,39994	0,18542	553	54
B:Li-42Ga-17Sn	0,42118	0,40766	0,17116	553	60

**Tabelle A.3:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
Li-40Ga-Zinn-Schnitt					
A:Li-42Ga-3Sn	0,41607	0,5569	0,02703	553	77
A:Li-35Ga-10Sn	0,35299	0,54713	0,09989	553	77
A:Li-28Ga-17Sn	0,27876	0,54854	0,1727	553	77
A:Li-13Ga-32Sn	0,13266	0,54932	0,31802	553	77
A:Li-9Ga-36Sn	0,09062	0,54704	0,36234	553	77
A:Li-4Ga-41Sn	0,04402	0,54614	0,40984	553	77
B:Li-33Ga-10Sn	0,33102	0,56658	0,1024	553	54
B:Li-40Ga-4Sn	0,39766	0,5662	0,03614	553	70
B:Li-18Ga-27Sn	0,17616	0,55343	0,27041	553	70
Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI					
A:Li-9Ga-81Sn	0,08989	0,10235	0,80911	433	51
A:Li-42Ga-17Sn	0,42397	0,40466	0,17137	553	77
A:Li-42Ga-19Sn	0,42015	0,39465	0,1852	553	77
A:Li-35Ga-32Sn	0,34624	0,33234	0,32142	553	51
A:Li-2Ga-95Sn	0,02288	0,01832	0,95881	453	77
A:Li-41Ga-19Sn	0,40877	0,40596	0,18527	553	77
A:Li-41Ga-19Sn	0,41194	0,39394	0,19412	553	77
A:Li-41Ga-21Sn	0,40535	0,38009	0,21456	553	77
A:Li-34Ga-33Sn	0,33755	0,33147	0,33098	553	77
A:Li-48Ga-4Sn	0,48308	0,48096	0,03596	723	47
A:Li-47Ga-8Sn	0,46528	0,45366	0,08106	723	47
A:Li-23Ga-54Sn	0,22984	0,23493	0,53524	553	21
A:Li-10Ga-79Sn	0,10233	0,1106	0,78707	553	21
B:Li-48Ga-3Sn	0,47685	0,49035	0,0328	723	51
B:Li-37Ga-27Sn	0,36851	0,35965	0,27184	553	22
B:Li-29Ga-43Sn	0,29164	0,27437	0,43398	553	51
B:Li-28Ga-42Sn	0,28411	0,29183	0,42407	553	51
B2:Li-24Ga-53Sn	0,24286	0,22363	0,53351	553	51
B:Li-23Ga-52Sn	0,2324	0,24642	0,52118	553	51
B:Li-17Ga-67Sn	0,16698	0,16232	0,6707	553	51
B1:Li-9Ga-82Sn	0,0904	0,0931	0,8165	438	54
B2:Li-9Ga-82Sn	0,09089	0,09257	0,81654	438	54
B:Li-41Ga-19Sn*	0,41464	0,39994	0,18542	553	54
B:Li-40Ga-21Sn*	0,40116	0,39078	0,20806	553	54
B:Li-39Ga-23Sn*	0,38819	0,3799	0,23191	553	54
B:Li-39Ga-24Sn*	0,38766	0,37311	0,23922	553	54
B:Li-37Ga-26Sn*	0,37328	0,3671	0,25962	553	54
B:Li-32Ga-36Sn*	0,31509	0,32337	0,36154	553	54
B1:Li-24Ga-53Sn*	0,23571	0,23558	0,52871	553	54
B:Li-7Ga-85Sn*	0,07025	0,07526	0,85449	553	54
B:Li-3Ga-95Sn*	0,02553	0,02261	0,95187	438	54
B:Li-45Ga-10Sn	0,44936	0,45116	0,09947	553	60
B:Li-42Ga-17Sn	0,42118	0,40766	0,17116	553	60
B:Li-34Ga-32Sn	0,34246	0,33568	0,32187	433	60
B:Li-28Ga-44Sn	0,2799	0,28199	0,43811	433	60
B:Li-16Ga-68Sn	0,15981	0,15869	0,6815	433	60
B:Li-13Ga-75Sn	0,12589	0,12572	0,74839	433	60

**Tabelle A.3:** Proben und deren Zusammensetzung im Li-Ga-Sn-System.

Probenbezeichnung	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Li})$	$x(\text{Sn})$	$T_A/\text{K}$	$t_A/\text{d}$
B:Li-5Ga-90Sn	0,04709	0,04813	0,90478	433	60
		Weitere Proben			
A:Li-75Ga-4Sn	0,74791	0,21599	0,03609	473	21
A:Li-57Ga-18Sn	0,57326	0,24907	0,17767	473	21
A:Li-47Ga-29Sn	0,47488	0,23277	0,29234	473	21
A:Li-46Ga-14Sn	0,45921	0,40411	0,13668	473	21
A:Li-17Ga-29Sn	0,17111	0,54091	0,28798	553	77
A:Li-13Ga-35Sn	0,12689	0,52657	0,34655	553	77
A:Li-42Ga-19Sn	0,42015	0,39465	0,1852	553	77
A:Li-39Ga-23Sn	0,39171	0,3733	0,23498	553	77
A:Li-9Ga-25Sn	0,08577	0,66233	0,25189	553	77
A2:Li-25Ga-8Sn	0,25454	0,66365	0,08182	553	77
A2:Li-33Ga-17Sn	0,33319	0,50135	0,16546	553	51
A2:Li-8Ga-25Sn	0,08489	0,66114	0,25398	553	77
A1:Li-25Ga-8Sn	0,2452	0,66921	0,08559	553	77
A1:Li-33Ga-17Sn	0,3286	0,5002	0,1712	553	77
A1:Li-8Ga-25Sn	0,08421	0,66203	0,25376	923	1,5
A:Li-21Ga-10Sn	0,21112	0,69186	0,09703	923	1,5
A:Li-35Ga-16Sn	0,34878	0,49576	0,15546	923	1,5
A:Li-92Ga-3Sn	0,91772	0,05523	0,02705	433	60
A:Li-81Ga-4Sn	0,80553	0,1545	0,03997	433	60
A:Li-76Ga-4Sn	0,75739	0,20498	0,03763	433	60
B:Li-27Ga-1Sn	0,26648	0,72888	0,00464	553	51
A:Li-67Ga-12Sn	0,6687	0,21208	0,11922	433	60
A:Li-60Ga-10Sn	0,59774	0,30133	0,10093	433	60
B:Li-77Ga-10Sn	0,77122	0,13193	0,09686	553	54
B:Li-62Ga-8Sn	0,61793	0,2982	0,08386	553	54
B:Li-50Ga-14Sn	0,50492	0,35126	0,14382	553	54
B:Li-43Ga-7Sn	0,43016	0,49525	0,07459	553	54
B:Li-33Ga-1Sn	0,33424	0,65284	0,01292	553	70
B:Li-59Ga-35Sn	0,59303	0,05585	0,35111	438	70
B:Li-51Ga-28Sn	0,51252	0,2102	0,27728	553	51
B:Li-44Ga-25Sn	0,44181	0,30607	0,25212	553	51
B:Li-43Ga-22Sn	0,42778	0,35295	0,21927	553	51
B:Li-37Ga-20Sn	0,3749	0,42348	0,20162	553	51
B:Li-34Ga-20Sn	0,34214	0,46117	0,19669	553	51
B:Li-35Ga-15Sn	0,35469	0,49707	0,14824	553	51
B:Li-26Ga-22Sn	0,26362	0,52044	0,21594	553	70
B:Li-53Ga-44Sn	0,53024	0,03158	0,43818	553	50
B:Li-25Ga-30Sn	0,24746	0,44794	0,3046	553	22
B:Li-24Ga-28Sn	0,23954	0,48046	0,28	553	70
B:Li-23Ga-38Sn	0,22576	0,39431	0,37993	553	22
B:Li-24Ga-63Sn	0,24078	0,12792	0,6313	553	50
B:Li-19Ga-65Sn	0,18885	0,15961	0,65154	553	50

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$ ,  $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$ 

\* Ausgangslegierung mit Eisen verunreinigt

**Tabelle A.4:** Experimentelle und ab initio Daten zum Ga-Li-System.

Quelle	$x(\text{Ga})$	Methode	Typ	Index	Bemerkung
Thümmel und Klemm [109]	0–1	DTA	Konstitutionell	A	Homogenitätsbereich der $\beta\text{LiGa}$ -Phase
Yatsenko et al. [110]	0–0,90	DTA	Konstitutionell	A	Homogenitätsbereich der $\beta\text{LiGa}$ -Phase
Wen und Huggins [111]	0–0,70	EMK	Konstitutionell	B	
Tillard-Charbonnel und Belin [108]	0–0,5	DSC	Konstitutionell	B	
Itami et al. [107]	0–1	DSC	Konstitutionell	B	
Sappl und Hoch [101]	0–0,50	DSC	Konstitutionell	C	Unbekannte Probenherstellung
Kuriyama et al. [114]	0,44–0,54	XRD	Konstitutionell	C	Inkonsistent
Jeong et al. [113]	0,44–0,54	Tracer Diffusion	Konstitutionell	C	Inkonsistent
Schneider und Hilmer [112]	0,50	Kalorimeter	Wärmekapazität	C	$x(\text{Fe}) = 3,5$
Hamanaka et al. [126]	0,44, 0,46, 0,48	Kalorimeter	Wärmekapazität	C	Messungenauigkeit $\pm 15\%$
Yatsenko et al. [125]	0–1	EMK	Mischungsenthalpie	B	
Dębski et al. [129]	0,01–0,98	Einwurfkalorimetrie	Mischungsenthalpie	A	
Terlicka und Dębski [124]	0,10–0,75	Einwurfkalorimetrie	Mischungsenthalpie	B	
Schneider und Hilmer [112]	0,50	Kalorimeter	Schmelzenthalpie	C	$x(\text{Fe}) = 3,5$
Bushmanov und Yatsenko [121]	0,50	DSC	Schmelzenthalpie	C	
Wen und Huggins [111]	0–0,70	EMK	freie Bildungsenthalpie	C	Fehlender Entropie Term
Dębski [123]	0,22, 0,36, 0,50, 0,56, 0,60, 0,67	Einwurfkalorimetrie	Bildungsenthalpie	B	
Dębski et al. [54]	0,36, 0,50, 0,60	Lösungskalorimetrie	Bildungsenthalpie	A	
Dębski [123]		Ab initio-Rechnungen	Bildungsenthalpie	A	
Yatsenko et al. [125]	0–1	EMK	Aktivitäten	A	
Dębski et al. [129]	0,01–0,98	Einwurfkalorimetrie	Aktivitäten	B	Berechnet

A - Verwendet, B - zusätzlicher Abgleich, C - nicht akzeptiert

**Tabelle A.5:** Thermodynamische Modellparameter für das Ga-Sn-System nach Kulawik et al. [25].  
In /J/mol, /J/(mol K).

Schmelze: Modell (Ga,Sn)

$$\circ G_{\text{Ga}}^{\text{liq}} - H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = GLIQGA$$

$$\circ G_{\text{Sn}}^{\text{liq}} - H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = GLIQUA$$

$${}^0 L_{\text{Ga,Sn}}^{\text{liq}} = 3386,7479 \cdot \exp(-1,912\,154\,4 \cdot 10^{-4}T)$$

$${}^0 L_{\text{Ga,Sn}}^{\text{liq}} = 347,005\,29 \cdot \exp(-0,001\,042\,152\,1T)$$

Ga(ORTHO): Modell (Ga)

$$\circ G_{\text{Ga}}^{\text{ORTHO}} - H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = GHSEGA$$

Sn(BCT\_A5): Modell (Sn)

$$\circ G_{\text{Sn}}^{\text{BCT\_A5}} - H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = GHSESN$$

$$\circ G_{\text{Ga}}^{\text{BCT\_A5}} - H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = GHSEGA + 3846 - 9,8T$$

Funktionen

$$200\,\text{K} \leq T < 302,91\,\text{K}$$

$$GHSEGA = -21\,312,331 + 585,263\,691T - 108,228\,783T\ln(T) + 0,227\,155\,636T^2 \\ -1,185\,752\,57 \cdot 10^{-4}T^3 + 439\,954T^{-1}$$

$$302,91\,\text{K} \leq T < 4000\,\text{K}$$

$$GHSEGA = -7055,643 + 132,730\,19T - 26,069\,290\,6T\ln(T) + 1,506 \cdot 10^{-4}T^2 - 4,0173 \cdot 10^{-8}T^3 \\ -118\,332T^{-1} + 1,645\,47 \cdot 10^{23}T^{-9}$$

$$100\,\text{K} \leq T < 250\,\text{K}$$

$$GHSESN = -7958,517 + 122,765\,451T - 25,858T\ln(T) + 5,1185 \cdot 10^{-4}T^2 \\ -3,192\,767 \cdot 10^{-6}T^3 + 18\,440T^{-1}$$

$$250\,\text{K} \leq T < 505,08\,\text{K}$$

$$GHSESN = -5855,135 + 65,443\,315T - 15,961T\ln(T) - 0,018\,870\,2T^2 \\ +3,121\,167 \cdot 10^{-6}T^3 - 61\,960T^{-1}$$

$$505,08\,\text{K} \leq T < 800\,\text{K}$$

$$GHSESN = 2524,724 + 4,005\,269T - 8,259\,048\,6T\ln(T) - 0,016\,814\,429T^2 + 2,623\,131T^3 \\ -1\,081\,244T^{-1} - 1,2307 \cdot 10^{25}T^{-9}$$

$$800\,\text{K} \leq T < 3000\,\text{K}$$

$$GHSESN = -8256,959 + 138,996\,88T - 28,4512T\ln(T) - 1,2307 \cdot 10^{25}T^{-9}$$

$$200\,\text{K} \leq T < 302,91\,\text{K}$$

$$GLIQGA = GHSEGA + 5491,298 - 18,073\,995T - 7,0171 \cdot 10^{-17}T^7$$

$$302,91\,\text{K} \leq T < 4000\,\text{K}$$

$$GLIQGA = -1389,188 + 114,049\,043T - 26,069\,290\,6T\ln(T) + 1,506 \cdot 10^{-4}T^2 \\ -4,0173 \cdot 10^{-8}T^3 - 118\,332T^{-1}$$

$$100\,\text{K} \leq T < 250\,\text{K}$$

$$GLIQSN = -855,425 + 108,677\,684T - 25,858T\ln(T) + 5,1185 \cdot 10^{-4}T^2 - 3,192\,767 \cdot 10^{-6}T^3 \\ +18\,440T^{-1} + 1,470\,31 \cdot 10^{-18}T^7$$

$$250\,\text{K} \leq T < 505,08\,\text{K}$$

$$GLIQSN = 1247,957 + 51,355\,548T - 15,961T\ln(T) - 0,018\,870\,2T^2 + 3,121\,167 \cdot 10^{-6}T^3 \\ -61\,960T^{-1} + 1,470\,31 \cdot 10^{-18}T^7$$

$$505,08\,\text{K} \leq T < 800\,\text{K}$$

$$GLIQSN = 9496,31 - 9,809\,114T - 8,259\,048\,6T\ln(T) - 0,016\,814\,429T^2 + 2,623\,13T^3 - 1\,081\,244T^{-1} \\ 800\,\text{K} \leq T < 3000\,\text{K}$$

$$GLIQSN = -1285,372 + 125,182\,498T - 28,4512T\ln(T) + 2,633\,221 \cdot 10^{-3}T^2 \\ -4,380\,58 \cdot 10^{-7}T^3 - 102\,387T^{-1}$$

**Tabelle A.6:** Thermodynamische Modellparameter für das Li-Sn-System nach Li et al. [75]. In  $\text{J/mol}$ ,  $\text{J}/(\text{mol K})$ .

Schmelze: Modell (Li,Li<sub>4</sub>Sn,Sn)

$$\circ G_{\text{Li}}^{\text{liq}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = GLIQLI$$

$$\circ G_{\text{Li}_4\text{Sn}}^{\text{liq}} - 4H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -205\,264,343 + 187,457\,195T - 16,705\,587\,6T\ln(T)$$

$$\circ G_{\text{Sn}}^{\text{liq}} - H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = GLIQS$$

$$^0L_{\text{Li},\text{Sn}}^{\text{liq}} = -64\,124,4038 - 15,962\,676\,3T + 2,041\,644\,13T\ln(T)$$

$$^0L_{\text{Li},\text{Li}_4\text{Sn}}^{\text{liq}} = 30\,074,1641 - 19,003\,135\,1T - 1,460\,941\,82T\ln(T)$$

$$^0L_{\text{Li}_4\text{Sn},\text{Sn}}^{\text{liq}} = -24\,652,1452 - 15,962\,676\,3T + 28,469\,044\,1T\ln(T)$$

Li(BCC): Modell (Li)

$$\circ G_{\text{Li}}^{\text{BCC}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = GHSERLI$$

Sn(BCT\_A5): Modell (Sn)

$$\circ G_{\text{Sn}}^{\text{BCT\_A5}} - H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = GHRSN$$

Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub>: Modell (Li)<sub>0,809524</sub>(Sn)<sub>0,190476</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{Li}_7\text{Sn}_4} - 0,809\,524H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,190\,476H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -47\,307,6838 + 168,904\,051T - 29T\ln(T)$$

Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>: Modell (Li,Sn)<sub>0,777778</sub>(Sn)<sub>0,222222</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{Li}_7\text{Sn}_2} - 0,777\,778H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,222\,222H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -48\,940 + 167,201\,982\,9T - 29T\ln(T)$$

$$\circ G_{\text{Sn:Sn}}^{\text{Li}_7\text{Sn}_2} - 0,777\,778H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,222\,222H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = 5000$$

$$\circ G_{\text{Li:Sn:Sn}}^{\text{Li}_7\text{Sn}_2} - 0,777\,778H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,222\,222H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -130T$$

Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>: Modell (Li)<sub>0,722222</sub>(Sn)<sub>0,277778</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{Li}_{13}\text{Sn}_5} - 0,722\,222H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,277\,778H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -51\,045 + 166,043\,370\,9T - 29T\ln(T)$$

Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>: Modell (Li)<sub>0,714286</sub>(Sn)<sub>0,285714</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{Li}_5\text{Sn}_2} - 0,714\,286H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,285\,714H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -50\,890 + 165,654\,838T - 29T\ln(T)$$

Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>: Modell (Li)<sub>0,7</sub>(Sn)<sub>0,3</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{Li}_7\text{Sn}_3} - 0,7H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,3H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -50\,500 + 165,335\,223\,9T - 29T\ln(T)$$

LiSn: Modell (Li)<sub>0,5</sub>(Sn)<sub>0,5</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{LiSn}} - 0,5H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,5H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -41\,200 + 156,993\,388T - 29T\ln(T)$$

Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>: Modell (Li)<sub>0,285714</sub>(Sn)<sub>0,714286</sub>

$$\circ G_{\text{Li:Sn}}^{\text{Li}_2\text{Sn}_5} - 0,285\,714H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,714\,286H_{\text{Sn}}^{\text{SER}} = -33\,000 + 158,281\,465\,2T - 29T\ln(T)$$

Funktionen

$$200\,\text{K} \leq T < 453,6\,\text{K}$$

$$GHSERLI = -10\,583,817 + 217,637\,482T - 38,940\,488T\ln(T) + 0,035\,466\,931T^2$$

$$-1,986\,981\,6 \cdot 10^{-5}T^3 + 159\,994T^{-1}$$

$$453,6\,\text{K} \leq T < 500\,\text{K}$$

$$GHSERLI = -559\,579,123 + 10\,547,8799T - 1702,888\,65T\ln(T) + 2,258\,329\,44T^2$$

$$-5,710\,660\,77 \cdot 10^{-4}T^3 + 33\,885\,874T^{-1}$$

$$500\,\text{K} \leq T < 3000\,\text{K}$$

$$GHSERLI = -9062,994 + 179,278\,285T - 31,228\,371\,8T\ln(T) + 0,002\,633\,221T^2$$

$$-4,380\,58 \cdot 10^{-7}T^3 - 102\,387T^{-1}$$

$$100\,\text{K} \leq T < 250\,\text{K}$$

$$GHSERLI = -7958,517 + 122,765\,451T - 25,858T\ln(T) + 5,1185 \cdot 10^{-4}T^2$$

$$-3,192\,767 \cdot 10^{-6}T^3 + 18\,440T^{-1}$$

$$250\,\text{K} \leq T < 505,08\,\text{K}$$

$$GHRSN = -5855,135 + 65,443\,315T - 15,961T\ln(T) - 0,018\,870\,2T^2$$

**Tabelle A.6:** Thermodynamische Modellparameter für das Li-Sn-System nach [75]. In /J/mol, /J/(mol K).

---

+3,121 167 · 10 <sup>-6</sup> $T^3$ – 61 960 $T^{-1}$
505,08 K ≤ $T < 800$ K
$GHSERSN = 2524,724 + 4,005\,269T - 8,259\,048\,6T\ln(T) - 0,016\,814\,429T^2$
+2,623 131 $T^3$ – 1 081 244 $T^{-1}$ – 1,2307 · 10 <sup>25</sup> $T^{-9}$
800 K ≤ $T < 3000$ K
$GHSERSN = -8256,959 + 138,996\,88T - 28,4512T\ln(T) - 1,2307 \cdot 10^{25}T^{-9}$
200 K ≤ $T < 250$ K
$GLIQLI = -7883,612 + 211,841\,861T - 38,940\,488T\ln(T) + 0,035\,466\,931T^2$
–1,986 981 6 · 10 <sup>-5</sup> $T^3$ + 159 994 $T^{-1}$
250 K ≤ $T < 453,6$ K
$GLIQLI = 12\,015,027 - 362,187\,078T + 61,610\,442\,4T\ln(T) - 0,182\,426\,463T^2$
+6,395 567 1 · 10 <sup>-5</sup> $T^3$ – 559 968 $T^{-1}$
453,6 K ≤ $T < 3000$ K
$GLIQLI = -6057,31 + 172,652\,183T - 31,228\,371\,8T\ln(T) + 2,633\,221 \cdot 10^{-3}T^2$
–4,380 58 · 10 <sup>-7</sup> $T^3$ – 102 387 $T^{-1}$
100 K ≤ $T < 250$ K
$GLIQSN = -855,425 + 108,677\,684T - 25,858T\ln(T) + 5,1185 \cdot 10^{-4}T^2 - 3,192\,767 \cdot 10^{-6}T^3$
+18 440 $T^{-1}$ + 1,470 31 · 10 <sup>-18</sup> $T^7$
250 K ≤ $T < 505,08$ K
$GLIQSN = 1247,957 + 51,355\,548T - 15,961T\ln(T) - 0,018\,870\,2T^2 + 3,121\,167 \cdot 10^{-6}T^3$
–61 960 $T^{-1}$ + 1,470 31 · 10 <sup>-18</sup> $T^7$
505,08 K ≤ $T < 800$ K
$GLIQSN = 9496,31 - 9,809\,114T - 8,259\,048\,6T\ln(T) - 0,016\,814\,429T^2$
+2,623 13 $T^3$ – 1 081 244 $T^{-1}$
800 K ≤ $T < 3000$ K
$GLIQSN = -1285,372 + 125,182\,498T - 28,4512T\ln(T) + 2,633\,221 \cdot 10^{-3}T^2$
–4,380 58 · 10 <sup>-7</sup> $T^3$ – 102 387 $T^{-1}$

---

**Tabelle A.7:** Thermodynamische Modellparameter für das Ga-Li-System. In /J/mol, /J/(mol K).

---

Schmelze: Modell (Ga,Li)

$$^{\circ}G_{\text{Ga}}^{\text{liq}} - H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = GLIQGA$$

$$^{\circ}G_{\text{Li}}^{\text{liq}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = GLIQLI$$

$$^0L_{\text{Ga,Li}}^{\text{liq}} = -85\,402,88 + 33,18T$$

$$^1L_{\text{Ga,Li}}^{\text{liq}} = 23\,122,22 - 0,38T$$

$$^2L_{\text{Ga,Li}}^{\text{liq}} = 16\,457,85 - 8,76T$$

$$^3L_{\text{Ga,Li}}^{\text{liq}} = -21\,126,33$$

Ga(ORTHO): Modell (Ga)

$$^{\circ}G_{\text{Ga}}^{\text{ORTHO}} - H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = GHSERGA$$

Li(BCC): Modell (Li)

$$^{\circ}G_{\text{Li}}^{\text{BCC}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = GHSERLI$$

LiGa<sub>6</sub>: Modell (Li)<sub>0,142 857</sub>(Ga)<sub>0,857 413</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{LiGa}_6} - 0,142\,857H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,857\,413H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -12\,639,93 + 2,39T$$

Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>: Modell (Li)<sub>0,222 222</sub>(Ga)<sub>0,777 778</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{Li}_2\text{Ga}_7} - 0,222\,222H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,777\,778H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -18\,845,35 + 2,68T$$

Li<sub>11</sub>Ga<sub>24</sub>: Modell (Li)<sub>0,314 286</sub>(Ga)<sub>0,685 714</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{Li}_{11}\text{Ga}_{24}} - 0,314\,286H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,685\,714H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -25\,807,61 + 6,37T$$

LiGa<sub>2</sub>: Modell (Li)<sub>0,333 333</sub>(Ga)<sub>0,666 667</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{LiGa}_2} - 0,333\,333H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,666\,667H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -27\,014,99 + 6,84T$$

LiGa: Modell (Li,Va)<sub>0,5</sub>(Ga,Li)<sub>0,5</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{LiGa}} - 0,5H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,5H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -33\,870,66 + 6,84T$$

$$^{\circ}G_{\text{Va:Ga}}^{\text{LiGa}} - 0,5H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = 1100$$

$$^{\circ}G_{\text{Va:Li}}^{\text{LiGa}} - 0,5H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = 5000$$

$$^0G_{\text{Li:Li}}^{\text{LiGa}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = 600$$

$$^0L_{\text{Li:Ga,Li}}^{\text{LiGa}} = -2000 - 3,8T$$

$$^1L_{\text{Li:Ga,Li}}^{\text{LiGa}} = -2000 - 3,8T$$

Li<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>: Modell (Li)<sub>0,555 556</sub>(Ga)<sub>0,444 444</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{Li}_5\text{Ga}_4} - 0,555\,556H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,444\,444H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -33\,073,39 + 7,70T$$

Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>: Modell (Li)<sub>0,6</sub>(Ga)<sub>0,4</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{Li}_3\text{Ga}_2} - 0,6H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,4H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -32\,292,57 + 8,39T$$

Li<sub>2</sub>Ga: Modell (Li)<sub>0,666 667</sub>(Ga)<sub>0,333 333</sub>

$$^{\circ}G_{\text{Li:Ga}}^{\text{Li}_2\text{Ga}} - 0,666\,667H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 0,333\,333H_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -30\,887,09 + 9,49T$$

Funktionen

200 K  $\leq T < 302,91$  K

$$GHSERGA = -21\,312,331 + 585,263\,691T - 108,228\,783T \ln(T) + 0,227\,155\,636T^2 \\ - 1,185\,752\,57 \cdot 10^{-4}T^3 + 439\,954T^{-1}$$

302,91 K  $\leq T < 4000$  K

$$GHSERGA = -7055,643 + 132,730\,19T - 26,069\,290\,6T \ln(T) + 1,506 \cdot 10^{-4}T^2 \\ - 4,0173 \cdot 10^{-8}T^3 - 118\,332T^{-1} + 1,645\,47 \cdot 10^{23}T^{-9}$$

200 K  $\leq T < 453,6$  K

$$GHSERLI = -10\,583,817 + 217,637\,482T - 38,940\,488T \ln(T) + 0,035\,466\,931T^2 \\ - 1,986\,981\,6 \cdot 10^{-5}T^3 + 159\,994T^{-1}$$

453,6 K  $\leq T < 500$  K

---

**Tabelle A.7:** Thermodynamische Modellparameter für das Ga-Li-System. In /J/mol, /J/(mol K).

---

$GHSERLI = -559\,579,123 + 10\,547,8799T - 1702,888\,65T \ln(T) + 2,258\,329\,44T^2 - 5,710\,660\,77 \cdot 10^{-4}T^3 + 33\,885\,874T^{-1}$
$500 \text{ K} \leq T < 3000 \text{ K}$
$GHSERLI = -9062,994 + 179,278\,285T - 31,228\,371\,8T \ln(T) + 0,002\,633\,221T^2 - 4,380\,58 \cdot 10^{-7}T^3 - 102\,387T^{-1}$
$200 \text{ K} \leq T < 302,91 \text{ K}$
$GLIQGA = GHSERGA + 5491,298 - 18,073\,995T - 7,0171 \cdot 10^{-17}T^7$
$302,91 \text{ K} \leq T < 4000 \text{ K}$
$GLIQGA = -1389,188 + 114,049\,043T - 26,069\,290\,6T \ln(T) + 1,506 \cdot 10^{-4}T^2 - 4,0173 \cdot 10^{-8}T^3 - 118\,332T^{-1}$
$200 \text{ K} \leq T < 250 \text{ K}$
$GLIQLI = -7883,612 + 211,841\,861T - 38,940\,488T \ln(T) + 0,035\,466\,931T^2 - 1,986\,981\,6 \cdot 10^{-5}T^3 + 159\,994T^{-1}$
$250 \text{ K} \leq T < 453,6 \text{ K}$
$GLIQLI = 12\,015,027 - 362,187\,078T + 61,610\,442\,4T \ln(T) - 0,182\,426\,463T^2 + 6,395\,567\,1 \cdot 10^{-5}T^3 - 559\,968T^{-1}$
$453,6 \text{ K} \leq T < 3000 \text{ K}$
$GLIQLI = -6057,31 + 172,652\,183T - 31,228\,371\,8T \ln(T) + 2,633\,221 \cdot 10^{-3}T^2 - 4,380\,58 \cdot 10^{-7}T^3 - 102\,387T^{-1}$

---

**Tabelle A.8:** Thermische Effekte ( $T_i$ ), Solidus- ( $T_s$ ) und Liquidustemperatur ( $T_m$ ) der Legierungen an den Schnittpunkten. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Temperaturen in /K.

	Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_s$	$T_m$
1	A:Li-36Ga-54Sn	293	364	424	558				605
	B:Li-35Ga-54Sn	293	366	430	562				628
2	B:Li-26Ga-64Sn	293	344	452					555
	A:Li-27Ga-63Sn	294	358	455	576				604
3	B:Li-18Ga-71Sn	293	466						575
	A:Li-18Ga-72Sn	474							578
4	A:Li-9Ga-81Sn	483							541
	B2:Li-9Ga-82Sn	484							536
	B1:Li-9Ga-82Sn	482							545
5	B:Li-37Ga-38Sn	293	584	661	693				725
	A:Li-38Ga-38Sn	581	661	692					724
6	B:Li-30Ga-45Sn	477	578	663	692				704
	A:Li-30Ga-45Sn	464	578	662	690				705
7	B:Li-23Ga-52Sn	481	575	581	609	653			677
	A:Li-22Ga-53Sn	481	571	586	649				673
8	B:Li-15Ga-60Sn	481	583						643
	A:Li-15Ga-61Sn	482	579						650
9	B:Li-8Ga-68Sn	482	581						614
	A:Li-7Ga-67Sn	482	581						614
10	A:Li-39Ga-20Sn	710							868
	B:Li-38Ga-21Sn	710							859
11	A:Li-35Ga-25Sn	480	579	655	692			752	831
	B:Li-34Ga-26Sn	710							827
12	A:Li-29Ga-31Sn	579	683	708					812
	B:Li-29Ga-31Sn	579	681	713					810
13	B:Li-23Ga-38Sn	581	673	691				733	776
	A:Li-25Ga-36Sn	580	671	690	717			735	777
14	B:Li-18Ga-43Sn	582	593	632	673	689	720		744
	A:Li-16Ga-43Sn	580	596	633	673	693			740
15	A:Li-12Ga-48Sn	480	579						702
	B:Li-12Ga-49Sn	580	675	688					710
16	A:Li-6Ga-55Sn	481	580	646					715
	B:Li-6Ga-54Sn	481	580	641					712

**Tabelle A.8:** Thermische Effekte ( $T_i$ ), Solidus- ( $T_s$ ) und Liquidustemperatur ( $T_m$ ) der Legierungen an den Schnittpunkten. Temperaturen in /K.

	Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_s$	$T_m$
17	B:Li-35Ga-15Sn	721	794	846					932
	A:Li-35Ga-16Sn	721	794	853					931
18	A2:Li-33Ga-17Sn	665	721	794	852				919
	A1:Li-33Ga-17Sn	721	793	847					921
19	A1:Li-25Ga-8Sn	861	908						931
	A2:Li-25Ga-8Sn	865	912						931
	A1:Li-8Ga-25Sn	541	886						960
20	A2:Li-8Ga-25Sn	542	886						960
	B:Li-8Ga-27Sn	790	801	873					935
	B:Li-15Ga-1Sn	445							640
21	B:Li-14Ga-2Sn	444							672
	A:Li-48Ga-4Sn	884	910						989
22	B:Li-48Ga-3Sn	890	899						986
	B:Li-42Ga-17Sn	710							884
23	A:Li-42Ga-17Sn	710						774	886
	A:Li-41Ga-19Sn	709							875
24	B:Li-41Ga-19Sn*	709							874
	A:Li-39Ga-23Sn	692	735					753	832
25	A:Li-39Ga-23Sn	685	736					754	830
	B:Li-37Ga-26Sn*	578	654	699	729			750	815
26	B:Li-37Ga-27Sn	580	691	737	754				817
	B:Li-34Ga-32Sn	579	680	705	742	760			774
27	A:Li-35Ga-32Sn	480	579	683	707	741			781
	A:Li-34Ga-33Sn	582	685	713	742	757			775
	A:Li-23Ga-54Sn	482	563	587	654				673
28	B2:Li-24Ga-53Sn	481	586	658					672
	B1:Li-24Ga-53Sn*	481	566	585	651				671
	B:Li-16Ga-68Sn	481	535						605
29	B:Li-17Ga-67Sn	481	586						608
	A:Li-2Ga-95Sn	481							495
30	B:Li-3Ga-95Sn*	482							494

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$ , $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$ ,  $u(T) \pm 2\text{ K}$ 

\* Ausgangslegierung mit Eisen verunreinigt

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
Temperatur-Konzentrations-Schnitt I											
B:Li-87Ga-8Sn	294	340								606	a
B:Li-88Ga-7Sn	294	340	458							598	a
A:Li-84Ga-6Sn	293	342	549							679	b
B:Li-78Ga-6Sn	293	302	349	552						730	a
A:Li-74Ga-5Sn		549								795	a
B:Li-71Ga-7Sn	293	553								806	a
B:Li-64Ga-6Sn	302	574	590							864	a
B:Li-59Ga-5Sn		575								818	a
A:Li-56Ga-4Sn		579								860	a
B:Li-52Ga-6Sn		581								966	b
B:Li-49Ga-4Sn		721								982	a
A:Li-48Ga-4Sn		884	910							989	a
B:Li-48Ga-3Sn		890	899							986	b
B:Li-45Ga-4Sn		918	928							946	a
A:Li-42Ga-3Sn		910								980	a
B:Li-40Ga-4Sn		895								968	b
B:Li-30Ga-3Sn		762	791							865	a
B:Li-20Ga-2Sn		445								733	a
B:Li-15Ga-1Sn		445								640	a
B:Li-14Ga-2Sn		444								672	b
Ga-30Sn-Lithium-Schnitt											
A:Li-77Ga-18Sn	293	343	356	550						608	a
A:Li-72Ga-18Sn	293	587								673	b
A:Li-63Ga-16Sn	293	340	527	709						766	a
A:Li-59Ga-16Sn	293	302	550	692						802	a
B:Li-43Ga-11Sn		721								939	b
A:Li-35Ga-10Sn		909	915	926						962	a
A:Li-7Ga-3Sn		444								538	a
Ga-40Sn-Lithium-Schnitt											
B:Li-57Ga-38Sn	293	344	379	530						645	b
B:Li-54Ga-34Sn	293	340	650							664	b
B:Li-51Ga-33Sn	293	543	648							685	b
B:Li-47Ga-33Sn	294	340	544	647	688					719	a
B:Li-45Ga-30Sn	293	339	354	516	638	682				744	a
B:Li-42Ga-29Sn	293	633	664	687	720	743				769	a
B:Li-39Ga-27Sn	589	717	744	271						811	a
A:Li-39Ga-25Sn	579	741	759							818	a
B:Li-37Ga-26Sn*	578	654	699	729						750	a
A:Li-35Ga-25Sn	480	579	655	692						752	a
B:Li-34Ga-22Sn		723								873	a

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
A:Li-28Ga-17Sn	806	889	896							938	a
B:Li-12Ga-8Sn	444	714								944	b
A:Li-3Ga-2Sn	361									444	b
Temperatur-Konzentrations-Schnitt II											
A:Li-43Ga-47Sn	293	350	403	444	536					629	a
B:Li-42Ga-45Sn	293	343	403	538						627	b
B:Li-42Ga-44Sn	293	365	399	525	655					675	b
B:Li-41Ga-42Sn	294	340	529	661						696	a
A:Li-38Ga-38Sn	581	661	692							724	a
B:Li-37Ga-38Sn	293	339	537	584	661	693				725	a
B:Li-35Ga-36Sn	480	583	659	674	692	726	744			753	a
B:Li-34Ga-34Sn	481	579	585	646	669	687	722	743		763	a
A:Li-34Ga-33Sn	582	685	713	742	757					775	a
B:Li-32Ga-33Sn	580	673	740							781	a
A:Li-29Ga-31Sn	579	683	708							812	a
B:Li-29Ga-31Sn	579	681	713							810	a
A:Li-20Ga-20Sn	845	888								914	a
A:Li-16Ga-17Sn	924									962	a
B:Li-14Ga-15Sn	888	920								978	b
Ga-60Sn-Lithium-Schnitt											
B:Li-38Ga-58Sn	293	347	423							544	b
A:Li-36Ga-54Sn	293	364	424	558						605	b
B:Li-35Ga-54Sn	293	366	430	562						628	b
B:Li-35Ga-49Sn	293	339	405	541						662	a
B:Li-32Ga-48Sn	338	444	561	664						681	a
B:Li-30Ga-45Sn	477	578	663	692						704	a
A:Li-30Ga-45Sn	464	578	662	690						705	a
B:Li-29Ga-43Sn	481	587	654	669	691					718	b
B:Li-28Ga-44Sn	480	567	585	646	669	691				721	a
B:Li-28Ga-42Sn	482	579	614	644	669	692				724	a
B:Li-26Ga-40Sn	481	580	673	739						745	a
A:Li-25Ga-36Sn	580	671	690	717					735	777	a
B:Li-20Ga-35Sn	719									805	a
B:Li-20Ga-30Sn	722	778								831	b
B:Li-18Ga-27Sn	664	721								849	b
B:Li-8Ga-12Sn	445									727	a
Ga-70Sn-Lithium-Schnitt											
B:Li-28Ga-68Sn	294	343	444						474	551	a
B:Li-26Ga-64Sn	293	344	452							555	a
A:Li-27Ga-63Sn	294	358	455	576						604	b
B:Li-24Ga-55Sn	475	586								656	a
B2:Li-24Ga-53Sn	481	586	658							672	a

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
A:Li-23Ga-54Sn	482	563	587	654						673	a
B1:Li-24Ga-53Sn*	481	566	585	651						671	b
B:Li-23Ga-52Sn	481	575	581	609	653					677	a
A:Li-22Ga-53Sn	481	571	586	649						673	a
B:Li-21Ga-49Sn	481	580								699	b
B:Li-19Ga-46Sn	480	580	678							715	b
B:Li-18Ga-43Sn	582	593	632	673	689	720				744	a
A:Li-16Ga-43Sn	580	596	633	673	693					740	a
B:Li-16Ga-39Sn	711									767	a
B:Li-14Ga-33Sn	722									786	b
A:Li-13Ga-32Sn	665	721								816	a
B:Li-12Ga-27Sn	666	722	780	802	835					850	b
B:Li-3Ga-8Sn	444									554	a
Ga-80Sn-Lithium-Schnitt											
B:Li-19Ga-76Sn	293	466								546	b
A:Li-18Ga-72Sn	474									578	b
B:Li-18Ga-71Sn	293	466								575	a
B:Li-16Ga-68Sn	481	535								605	a
B:Li-17Ga-67Sn	481	586								608	a
B:Li-15Ga-65Sn	481	567	585							634	a
A:Li-15Ga-61Sn	482	579								650	a
B:Li-15Ga-60Sn	481	583								643	a
B:Li-14Ga-57Sn	480	580								665	b
B:Li-13Ga-53Sn	480	579								681	a
B:Li-12Ga-49Sn	580	675	688							710	a
A:Li-12Ga-48Sn	480	579								702	b
B:Li-10Ga-46Sn	580	671								719	a
B:Li-10Ga-40Sn										721	a
A:Li-9Ga-36Sn	665	721	784							799	a
B:Li-8Ga-27Sn	790	801	873							935	b
B:Li-5Ga-20Sn	923									1019	b
B:Li-3Ga-13Sn	444									985	a
Ga-90Sn-Lithium-Schnitt											
B:Li-10Ga-86Sn	293	484								507	b
B2:Li-9Ga-82Sn	484									536	b
B1:Li-9Ga-82Sn	482									545	b
A:Li-9Ga-81Sn	483									541	a
B:Li-8Ga-76Sn	481									570	b
B:Li-8Ga-72Sn	482	575								590	b
B:Li-8Ga-68Sn	482	581								614	b
A:Li-7Ga-67Sn	482	581								614	a
B:Li-7Ga-63Sn	482	580	609							660	b

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
B:Li-6Ga-59Sn	482	580	626							695	b
A:Li-6Ga-55Sn	481	580	646							715	a
B:Li-6Ga-54Sn	481	580	641							712	b
B:Li-4Ga-49Sn	580	692								738	b
B:Li-5Ga-45Sn	718	726								737	a
A:Li-4Ga-41Sn	667	726								763	a
B:Li-4Ga-36Sn	725									774	b
B:Li-3Ga-26Sn	955	974								989	a
Temperatur-Konzentrations-Schnitt III											
A:Li-85Ga-4Sn	293	343	500							682	a
A:Li-84Ga-6Sn	293	342	549							679	b
A:Li-76Ga-13Sn	293	341	354	559						681	a
A:Li-72Ga-18Sn	293	587								673	b
A:Li-69Ga-20Sn	293	347	561							664	a
B:Li-60Ga-32Sn	294	348	370	536						642	b
B:Li-58Ga-32Sn	294	340	402	531	646					672	a
B:Li-54Ga-34Sn	293	340	650							664	b
A:Li-52Ga-37Sn	293	347	412	532						655	a
A:Li-43Ga-47Sn	293	350	403	444	536					629	a
A:Li-36Ga-54Sn	293	364	424	558						605	b
B:Li-35Ga-54Sn	293	366	430	562						628	b
A:Li-27Ga-63Sn	294	358	455	576						604	b
B:Li-26Ga-64Sn	293	344	452							555	a
B:Li-18Ga-71Sn	293	466								575	a
A:Li-18Ga-72Sn	474									578	b
A:Li-10Ga-79Sn	481									537	a
A:Li-9Ga-81Sn	483									541	a
B1:Li-9Ga-82Sn	482									545	b
B2:Li-9Ga-82Sn	484									536	b
Temperatur-Konzentrations-Schnitt IV											
A:Li-59Ga-16Sn	293	302	550	692						802	a
A:Li-57Ga-18Sn	294	340	487	714						786	a
A:Li-47Ga-29Sn	293	340	582	635	680					742	b
B:Li-45Ga-30Sn	293	339	354	516	638	682				744	a
A:Li-38Ga-38Sn	581	661	692							724	a
B:Li-37Ga-38Sn	293	339	537	584	661	693				725	a
A:Li-30Ga-45Sn	464	578	662	690						705	a
B:Li-30Ga-45Sn	477	578	663	692						704	a
B:Li-23Ga-52Sn	481	575	581	609	653					677	a
A:Li-22Ga-53Sn	481	571	586	649						673	a
B:Li-15Ga-60Sn	481	583								643	a
A:Li-15Ga-61Sn	482	579								650	a

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
A:Li-7Ga-67Sn	482	581								614	a
B:Li-8Ga-68Sn	482	581								614	b
Temperatur-Konzentrations-Schnitt V											
A:Li-56Ga-4Sn	579								860	960	a
A:Li-51Ga-8Sn	576									935	a
A:Li-46Ga-14Sn	742									904	a
B:Li-42Ga-17Sn	710									884	a
A:Li-42Ga-17Sn	710								774	886	a
A:Li-41Ga-19Sn	709									875	a
B:Li-41Ga-19Sn*	709									874	a
A:Li-39Ga-20Sn	710									868	b
B:Li-38Ga-21Sn	710									859	a
A:Li-35Ga-25Sn	480	579	655	692					752	831	a
B:Li-34Ga-26Sn	710									827	a
B:Li-29Ga-31Sn	579	681	713							810	a
A:Li-29Ga-31Sn	579	683	708							812	a
A:Li-25Ga-36Sn	580	671	690	717					735	777	a
B:Li-23Ga-38Sn	581	673	691						733	776	a
A:Li-16Ga-43Sn	580	596	633	673	693					740	a
B:Li-18Ga-43Sn	582	593	632	673	689	720				744	a
A:Li-12Ga-48Sn	480	579								702	b
B:Li-12Ga-49Sn	580	675	688							710	a
B:Li-6Ga-54Sn	481	580	641							712	b
A:Li-6Ga-55Sn	481	580	646							715	a
Li-40Ga-Zinn-Schnitt											
A:Li-42Ga-3Sn	910									980	a
B:Li-40Ga-4Sn	895									968	b
A:Li-35Ga-10Sn	909	915	926							962	a
B:Li-33Ga-10Sn	915	928								959	b
A:Li-28Ga-17Sn	806	889	896							938	a
B:Li-18Ga-27Sn	664	721								849	b
A:Li-13Ga-32Sn	665	721								816	a
A:Li-9Ga-36Sn	665	721	784							799	a
A:Li-4Ga-41Sn	667	726								763	a
Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI											
B:Li-48Ga-3Sn	890	899								986	b
A:Li-48Ga-4Sn	884	910								989	a
A:Li-47Ga-8Sn	721								833	967	a
B:Li-45Ga-10Sn	721								828	947	a
B:Li-42Ga-17Sn	710									884	a
A:Li-42Ga-17Sn	710								774	886	a
A:Li-42Ga-19Sn	579	740								861	a

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
A:Li-41Ga-19Sn	709									875	a
B:Li-41Ga-19Sn*	709									874	a
A:Li-41Ga-19Sn	579	703	715							840	a
B:Li-40Ga-21Sn*	700	728								849	a
A:Li-41Ga-21Sn	581	685	714	722						848	a
B:Li-39Ga-23Sn*	700	727								839	a
B:Li-39Ga-24Sn*	707	718							745	831	a
B:Li-37Ga-26Sn*	578	654	699	729					750	815	a
B:Li-37Ga-27Sn	580	691	737	754						817	a
A:Li-35Ga-32Sn	480	579	683	707	741					781	a
B:Li-34Ga-32Sn	579	680	705	742	760					774	a
A:Li-34Ga-33Sn	582	685	713	742	757					775	a
B:Li-32Ga-36Sn*	480	580	636	680	708	742				756	b
B:Li-28Ga-42Sn	482	579	614	644	669	692				724	a
B:Li-29Ga-43Sn	481	587	654	669	691					718	b
B:Li-28Ga-44Sn	480	567	585	646	669	691				721	a
B:Li-23Ga-52Sn	481	575	581	609	653					677	a
B1:Li-24Ga-53Sn*	481	566	585	651						671	b
B2:Li-24Ga-53Sn	481	586	658							672	a
A:Li-23Ga-54Sn	482	563	587	654						673	a
B:Li-17Ga-67Sn	481	586								608	a
B:Li-16Ga-68Sn	481	535								605	a
B:Li-13Ga-75Sn	481	529								578	a
A:Li-10Ga-79Sn	481									537	a
A:Li-9Ga-81Sn	483									541	a
B1:Li-9Ga-82Sn	482									545	b
B2:Li-9Ga-82Sn	484									536	b
B:Li-7Ga-85Sn*	482									510	b
B:Li-5Ga-90Sn										481	a
B:Li-3Ga-95Sn*	482									494	b
A:Li-2Ga-95Sn	481									495	a
Weitere Proben											
A1:Li-8Ga-25Sn	541	886								960	a
A2:Li-8Ga-25Sn	542	886								960	a
A:Li-9Ga-25Sn	872	887	630							947	a
A:Li-13Ga-35Sn	665	721	793							839	a
A:Li-17Ga-29Sn	665	721	793	803	817	884				905	a
B:Li-19Ga-65Sn	481	584							627	667	b
A:Li-21Ga-10Sn	840									898	a
B:Li-23Ga-38Sn	581	673	691						733	776	a
B:Li-24Ga-28Sn	720									836	b
B:Li-24Ga-63Sn	341	462								569	a
A1:Li-25Ga-8Sn	861	908								931	a

**Tabelle A.9:** DTA-Ergebnisse der Proben im Li-Ga-Sn-System. Temperaturen in /K.

Probenbezeichnung	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_s$	$T_m$	DTA Typ
B:Li-25Ga-30Sn	719									824	a
A2:Li-25Ga-8Sn	865	912								942	a
B:Li-26Ga-22Sn	720	836								894	b
B:Li-27Ga-1Sn	793									828	b
A1:Li-33Ga-17Sn	721	793	847							921	a
A2:Li-33Ga-17Sn	665	721	794	852						919	a
B:Li-33Ga-1Sn	742	812	894							914	b
B:Li-34Ga-20Sn	722									887	a
A:Li-35Ga-16Sn	721	794	853							931	a
B:Li-35Ga-15Sn	721	794	846							932	a
B:Li-37Ga-20Sn	710	713								875	a
A:Li-39Ga-23Sn	692	735							753	832	a
A:Li-42Ga-19Sn	579	740								861	a
B:Li-43Ga-22Sn	480	555	571	742	758					833	a
B:Li-43Ga-7Sn	888									972	b
B:Li-44Ga-25Sn	521	584	661	717	741	761				793	a
A:Li-46Ga-14Sn	742									904	a
A:Li-47Ga-29Sn	293	340	582	635	680					742	b
B:Li-50Ga-14Sn	535	554	741							865	b
B:Li-51Ga-28Sn	293	581	625	673						731	a
B:Li-53Ga-44Sn	293	346	402							537	a
A:Li-57Ga-18Sn	294	340	487	714						786	a
B:Li-59Ga-35Sn	294	350	371	536						614	b
A:Li-60Ga-10Sn	293	534	565							856	a
B:Li-62Ga-8Sn	551									849	b
A:Li-67Ga-12Sn	293	341	548	665						779	a
A:Li-75Ga-4Sn	293	303	342	551						829	a
A:Li-76Ga-4Sn	293	550	588	732						799	a
B:Li-77Ga-10Sn	293	346	668							728	b
A:Li-81Ga-4Sn	293	340	499	550						741	a
A:Li-92Ga-3Sn	293	341	505							592	a

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$ ,  $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$ , $u(T) \pm 2\text{ K}$ 

\* - Ausgangslegierung mit Eisen verunreinigt, a - SENSYS evo DSC, b - SENSYS evo TG-DSC

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
B:Li-87Ga-8Sn		x															
B:Li-88Ga-7Sn		x															
A:Li-84Ga-6Sn		x															
B:Li-78Ga-6Sn		x															
A:Li-74Ga-5Sn <sup>+</sup>		x	x													x	
B:Li-71Ga-7Sn <sup>+</sup>		x	x	x													x
B:Li-64Ga-6Sn <sup>+</sup>					x												
B:Li-59Ga-5Sn			x	x													
A:Li-56Ga-4Sn			x	x													
B:Li-52Ga-6Sn		x	x														
B:Li-49Ga-4Sn				x													
A:Li-48Ga-4Sn				x												x	
B:Li-48Ga-3Sn				x												x	
B:Li-45Ga-4Sn				x													
A:Li-42Ga-3Sn				x												x	
B:Li-40Ga-4Sn <sup>+</sup>			x										x	x			
B:Li-30Ga-3Sn				x	x								x				
B:Li-20Ga-2Sn					x								x				
B:Li-15Ga-1Sn																	
B:Li-14Ga-2Sn																	
Ga-30Sn-Lithium-Schnitt																	
A:Li-77Ga-18Sn	x		x														
A:Li-72Ga-18Sn	x		x														
A:Li-63Ga-16Sn	x		x													x	
A:Li-59Ga-16Sn <sup>+</sup>	x		x													x	
B:Li-43Ga-11Sn			x			x			x							x	x
A:Li-35Ga-10Sn			x													x	
A:Li-7Ga-3Sn																	
Ga-40Sn-Lithium-Schnitt																	
B:Li-57Ga-38Sn <sup>+</sup>			x														
B:Li-54Ga-34Sn	x		x														
B:Li-51Ga-33Sn	x		x														
B:Li-47Ga-33Sn	x		x										x				
B:Li-45Ga-30Sn <sup>+</sup>	x		x													x	
B:Li-42Ga-29Sn <sup>+</sup>			x										x				
B:Li-39Ga-27Sn <sup>+</sup>	x												x				
A:Li-39Ga-25Sn <sup>+</sup>	x												x	x			
B:Li-37Ga-26Sn* <sup>+</sup>						x				x			x				
A:Li-35Ga-25Sn	x		x										x	x			
B:Li-34Ga-22Sn			x				x			x							
A:Li-28Ga-17Sn <sup>+</sup>			x										x	x			

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
<b>B:Li-12Ga-8Sn</b>																	
<b>A:Li-3Ga-2Sn</b>																	
<b>Temperatur-Konzentrations-Schnitt II</b>																	
A:Li-43Ga-47Sn	x	x															
B:Li-42Ga-45Sn	x	x															
B:Li-42Ga-44Sn <sup>+</sup>	x										x						
B:Li-41Ga-42Sn	x	x										x					
A:Li-38Ga-38Sn	x	x											x				
B:Li-37Ga-38Sn	x	x										x				x	
B:Li-35Ga-36Sn <sup>+</sup>			x									x			x		
B:Li-34Ga-34Sn <sup>+</sup>	x						x					x	x	x	x		
A:Li-34Ga-33Sn <sup>+</sup>	x						x					x	x	x			
B:Li-32Ga-33Sn						x						x	x				
A:Li-29Ga-31Sn		x					x										
B:Li-29Ga-31Sn		x										x				x	
A:Li-20Ga-20Sn		x											x			x	
A:Li-16Ga-17Sn		x								x			x			x	
B:Li-14Ga-15Sn <sup>+</sup>		x							x		x		x				
<b>Ga-60Sn-Lithium-Schnitt</b>																	
B:Li-38Ga-58Sn <sup>+</sup>	x	x									x	x					
A:Li-36Ga-54Sn	x	x															
B:Li-35Ga-54Sn	x	x															
B:Li-35Ga-49Sn	x	x									x						
B:Li-32Ga-48Sn	x										x				x		
B:Li-30Ga-45Sn <sup>+</sup>	x										x			x			
A:Li-30Ga-45Sn	x		x									x					
B:Li-29Ga-43Sn <sup>+</sup>	x	x									x						
B:Li-28Ga-44Sn											x	x	x				
B:Li-28Ga-42Sn											x	x	x				
B:Li-26Ga-40Sn					x						x	x	x				
A:Li-25Ga-36Sn																	
B:Li-20Ga-35Sn		x				x											
B:Li-20Ga-30Sn		x					x						x			x	
B:Li-18Ga-27Sn		x					x							x			
B:Li-8Ga-12Sn			x					x			x			x			
<b>Ga-70Sn-Lithium-Schnitt</b>																	
B:Li-28Ga-68Sn	x	x															
B:Li-26Ga-64Sn	x	x										x					
A:Li-27Ga-63Sn <sup>+</sup>					x	x						x			x		
B:Li-24Ga-55Sn	x											x					

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
B2:Li-24Ga-53Sn	x												x				
A:Li-23Ga-54Sn													x			x	
B1:Li-24Ga-53Sn*	x												x				
B:Li-23Ga-52Sn	x												x			x	
A:Li-22Ga-53Sn	x												x			x	
B:Li-21Ga-49Sn							x						x				
B:Li-19Ga-46Sn+	x						x	x						x			
B:Li-18Ga-43Sn							x	x					x				
A:Li-16Ga-43Sn	x						x	x					x				
B:Li-16Ga-39Sn		x					x										
B:Li-14Ga-33Sn		x						x						x	x		
A:Li-13Ga-32Sn		x						x							x		
B:Li-12Ga-27Sn		x						x						x	x		
B:Li-3Ga-8Sn																	
Ga-80Sn-Lithium-Schnitt																	
B:Li-19Ga-76Sn	x												x				
A:Li-18Ga-72Sn	x	x											x				
B:Li-18Ga-71Sn	x	x											x				
B:Li-16Ga-68Sn	x												x		x		
B:Li-17Ga-67Sn	x												x		x		
B:Li-15Ga-65Sn	x												x				
A:Li-15Ga-61Sn	x						x						x				
B:Li-15Ga-60Sn	x						x						x				
B:Li-14Ga-57Sn							x						x				
B:Li-13Ga-53Sn							x						x		x		
B:Li-12Ga-49Sn+		x					x						x		x		
A:Li-12Ga-48Sn							x	x					x		x		
B:Li-10Ga-46Sn								x					x				
B:Li-10Ga-40Sn+		x												x			
A:Li-9Ga-36Sn									x						x		
B:Li-8Ga-27Sn		x												x	x		
B:Li-5Ga-20Sn+		x								x	x						
B:Li-3Ga-13Sn																	
Ga-90Sn-Lithium-Schnitt																	
B:Li-10Ga-86Sn	x																
B2:Li-9Ga-82Sn	x												x				
B1:Li-9Ga-82Sn	x												x				
A:Li-9Ga-81Sn	x												x				
B:Li-8Ga-76Sn	x						x						x				
B:Li-8Ga-72Sn	x						x						x				
B:Li-8Ga-68Sn	x						x						x				

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
A:Li-7Ga-67Sn	x						x										
B:Li-7Ga-63Sn	x						x									x	
B:Li-6Ga-59Sn <sup>+</sup>	x						x									x	
A:Li-6Ga-55Sn							x	x							x		
B:Li-6Ga-54Sn <sup>+</sup>							x								x		
B:Li-4Ga-49Sn								x							x		
B:Li-5Ga-45Sn			x					x	x								
A:Li-4Ga-41Sn			x						x								
B:Li-4Ga-36Sn							x							x	x		
B:Li-3Ga-26Sn														x			
Temperatur-Konzentrations-Schnitt III																	
A:Li-85Ga-4Sn		x															
A:Li-84Ga-6Sn		x															
A:Li-76Ga-13Sn			x														
A:Li-72Ga-18Sn	x		x														
A:Li-69Ga-20Sn	x		x														
B:Li-60Ga-32Sn <sup>+</sup>		x															
B:Li-54Ga-34Sn	x		x														
A:Li-52Ga-37Sn	x		x														
A:Li-43Ga-47Sn	x		x														
A:Li-36Ga-54Sn	x		x														
B:Li-35Ga-54Sn	x		x														
A:Li-27Ga-63Sn <sup>+</sup>				x	x									x			
B:Li-26Ga-64Sn	x		x											x			
B:Li-18Ga-71Sn	x		x											x			
A:Li-18Ga-72Sn	x		x											x			
A:Li-9Ga-81Sn	x													x			
B1:Li-9Ga-82Sn	x													x			
B2:Li-9Ga-82Sn	x													x			
Temperatur-Konzentrations-Schnitt IV																	
A:Li-59Ga-16Sn <sup>+</sup>	x	x												x			
A:Li-57Ga-18Sn <sup>+</sup>		x												x			
A:Li-47Ga-29Sn	x	x												x			
B:Li-45Ga-30Sn <sup>+</sup>	x	x												x			
A:Li-38Ga-38Sn	x	x												x			
B:Li-37Ga-38Sn	x	x												x			
A:Li-30Ga-45Sn <sup>+</sup>	x		x											x			
B:Li-30Ga-45Sn	x													x			
B:Li-23Ga-52Sn	x													x	x		
A:Li-22Ga-53Sn	x													x	x		
B:Li-15Ga-60Sn	x					x								x			

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
A:Li-15Ga-61Sn	x						x						x				
A:Li-7Ga-67Sn	x						x						x				
B:Li-8Ga-68Sn	x						x						x				
Temperatur-Konzentrations-Schnitt V																	
A:Li-56Ga-4Sn		x	x														x
A:Li-51Ga-8Sn		x	x														
A:Li-46Ga-14Sn			x														
B:Li-42Ga-17Sn <sup>+</sup>		x					x						x				
A:Li-42Ga-17Sn		x					x						x				
A:Li-41Ga-19Sn <sup>+</sup>		x															
B:Li-41Ga-19Sn*		x					x										
A:Li-39Ga-20Sn		x					x										
B:Li-38Ga-21Sn <sup>+</sup>	x		x										x		x		
A:Li-35Ga-25Sn	x		x										x	x			
B:Li-34Ga-26Sn		x											x	x			
B:Li-29Ga-31Sn		x												x			
A:Li-29Ga-31Sn		x					x										
A:Li-25Ga-36Sn																	
B:Li-23Ga-38Sn <sup>+</sup>							x							x			
A:Li-16Ga-43Sn	x						x	x					x				
B:Li-18Ga-43Sn							x	x					x				
A:Li-12Ga-48Sn							x	x					x				
B:Li-12Ga-49Sn <sup>+</sup>		x					x						x		x		
B:Li-6Ga-54Sn <sup>+</sup>							x						x				
A:Li-6Ga-55Sn							x	x					x				
Li-40Ga-Zinn-Schnitt																	
A:Li-42Ga-3Sn		x											x				
B:Li-40Ga-4Sn <sup>+</sup>	x												x	x			
A:Li-35Ga-10Sn	x																
B:Li-33Ga-10Sn	x												x				
A:Li-28Ga-17Sn <sup>+</sup>	x														x	x	
B:Li-18Ga-27Sn	x						x							x			
A:Li-13Ga-32Sn	x							x									x
A:Li-9Ga-36Sn								x									x
A:Li-4Ga-41Sn	x						x										
Temperatur-Konzentrations-Schnitt VI																	
B:Li-48Ga-3Sn		x												x			
A:Li-48Ga-4Sn		x												x			
A:Li-47Ga-8Sn		x												x	x		
B:Li-45Ga-10Sn	x						x										

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
B:Li-42Ga-17Sn <sup>+</sup>				x				x					x				
A:Li-42Ga-17Sn				x				x									
A:Li-42Ga-19Sn																	
A:Li-41Ga-19Sn <sup>+</sup>				x													
B:Li-41Ga-19Sn*				x				x									
A:Li-41Ga-19Sn <sup>+</sup>				x									x			x	
B:Li-40Ga-21Sn*				x				x							x		
A:Li-41Ga-21Sn <sup>+</sup>	x		x	x													
B:Li-39Ga-23Sn* <sup>+</sup>	x			x			x						x	x	x		
B:Li-39Ga-24Sn* <sup>+</sup>	x		x										x				
B:Li-37Ga-26Sn* <sup>+</sup>							x						x				
B:Li-37Ga-27Sn <sup>+</sup>													x	x			
A:Li-35Ga-32Sn						x							x	x			
B:Li-34Ga-32Sn <sup>+</sup>						x							x	x			
A:Li-34Ga-33Sn <sup>+</sup>	x					x							x	x	x		
B:Li-32Ga-36Sn*						x							x	x			
B:Li-28Ga-42Sn													x	x			
B:Li-29Ga-43Sn <sup>+</sup>	x		x										x				
B:Li-28Ga-44Sn													x	x	x		
B:Li-23Ga-52Sn	x												x		x		
B1:Li-24Ga-53Sn*	x												x				
B2:Li-24Ga-53Sn	x												x				
A:Li-23Ga-54Sn													x		x		
B:Li-17Ga-67Sn	x												x		x		
B:Li-16Ga-68Sn	x												x		x		
B:Li-13Ga-75Sn	x												x				
A:Li-10Ga-79Sn <sup>+</sup>	x												x	x	x		
A:Li-9Ga-81Sn	x												x				
B1:Li-9Ga-82Sn	x												x				
B2:Li-9Ga-82Sn	x												x				
B:Li-7Ga-85Sn*	x												x				
B:Li-5Ga-90Sn	x												x		x		
B:Li-3Ga-95Sn*	x																
A:Li-2Ga-95Sn	x																
Weitere Proben																	
A1:Li-8Ga-25Sn		x												x			
A2:Li-8Ga-25Sn	x												x		x		
A:Li-9Ga-25Sn	x														x		
A:Li-13Ga-35Sn	x					x								x	x		
A:Li-17Ga-29Sn <sup>+</sup>	x						x							x	x		
B:Li-19Ga-65Sn	x								x								

**Tabelle A.10:** Qualitative Phasenanalyse mittels XRPD an Proben im Li-Ga-Sn-System. Exakte Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	( $\beta$ Sn)	LiGa <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	$\beta$ LiGa	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	LiSn	$\beta$ LiSn	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	z. R.	Phase #1	Phase #2
A:Li-21Ga-10Sn										x		x					
B:Li-23Ga-38Sn+							x					x				x	
B:Li-24Ga-28Sn			x					x									
B:Li-24Ga-63Sn	x	x										x					
A1:Li-25Ga-8Sn			x								x						
B:Li-25Ga-30Sn			x				x										
A2:Li-25Ga-8Sn			x							x							
B:Li-26Ga-22Sn			x				x								x	x	x
B:Li-27Ga-1Sn				x						x							
A1:Li-33Ga-17Sn									x		x	x					
A2:Li-33Ga-17Sn+												x			x	x	
B:Li-33Ga-1Sn			x							x							
B:Li-34Ga-20Sn			x				x					x			x	x	x
A:Li-35Ga-16Sn			x				x						x		x	x	
B:Li-35Ga-15Sn			x				x										
B:Li-37Ga-20Sn			x				x										
A:Li-39Ga-23Sn			x							x	x						
A:Li-42Ga-19Sn																	
B:Li-43Ga-22Sn										x	x						
B:Li-43Ga-7Sn			x														
B:Li-44Ga-25Sn+		x										x					
A:Li-46Ga-14Sn			x									x					
A:Li-47Ga-29Sn	x	x									x						
B:Li-50Ga-14Sn		x	x									x					
B:Li-51Ga-28Sn	x	x											x				
B:Li-53Ga-44Sn	x	x															
A:Li-57Ga-18Sn+		x									x						
B:Li-59Ga-35Sn	x	x															
A:Li-60Ga-10Sn		x	x														
B:Li-62Ga-8Sn		x	x														
A:Li-67Ga-12Sn	x	x											x				
A:Li-75Ga-4Sn		x															
A:Li-76Ga-4Sn	x											x					
B:Li-77Ga-10Sn		x															
A:Li-81Ga-4Sn		x															
A:Li-92Ga-3Sn		x															

Standardunsicherheiten:  $u(x(\text{Ga})) \leq 5,0\%$ ,  $u(x(\text{Li})) = 2,1\%$ ,  $u(x(\text{Sn})) = 2,9\%$

\* Ausgangslegierung mit Eisen verunreinigt

+ inkonsistent oder Widersprüche

◦ Fremdphase

z. R. zusätzliche Reflexe

**Tabelle A.11:** Konzentrationsschnitt A: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Li})$ avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Li})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Sn}}=26,919 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}}=4,751 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d=305,02$ K, $T_c=1081,29$ K, $k=594,7$ J/(V s)								
0,00082265	-27,303	1,665	0,0127	-60 823	2025	0,0253	-1054	499 51
0,00093646	-29,887	1,728	0,0390	-59 548	1846	0,0526	-2692	102
0,00094079	-28,132	1,685	0,0656	-57 537	1792	0,0786	-4193	148
0,00104740	-33,201	1,813	0,0922	-59 332	1731	0,1058	-5824	195
0,00114393	-34,860	1,857	0,1198	-58 108	1624	0,1338	-7460	239
0,00116122	-35,254	1,868	0,1471	-57 993	1609	0,1604	-9016	281
0,00121164	-36,608	1,905	0,1735	-57 847	1573	0,1866	-10 535	321
0,00128512	-37,181	1,921	0,1996	-56 565	1495	0,2126	-12 006	359
0,00129232	-39,092	1,975	0,2248	-57 883	1529	0,2371	-13 434	395
0,00132258	-38,473	1,957	0,2489	-56 723	1480	0,2606	-14 771	428
0,00133698	-40,195	2,007	0,2718	-57 697	1501	0,2830	-16 070	461
0,00136868	-40,070	2,003	0,2938	-56 910	1464	0,3046	-17 298	491
0,00141190	-41,916	2,057	0,3150	-57 321	1457	0,3255	-18 501	520
0,00142054	-41,891	2,056	0,3354	-57 123	1448	0,3453	-19 635	547
0,00145800	-41,118	2,033	0,3549	-55 835	1395	0,3644	-20 695	571
0,00147385	-40,676	2,021	0,3736	-55 232	1371	0,3827	-21 687	594
0,00154733	-43,293	2,097	0,3917	-55 613	1356	0,4008	-22 680	617
0,00155453	-41,459	2,043	0,4093	-54 304	1315	0,4179	-23 584	636
0,00156029	-42,603	2,077	0,4260	-54 938	1331	0,4341	-24 458	656
0,00163809	-43,061	2,091	0,4422	-53 921	1276	0,4502	-25 296	673
0,00166258	-42,033	2,060	0,4579	-52 915	1239	0,4656	-26 070	689
0,00174615	-43,560	2,105	0,4733	-52 580	1206	0,4809	-26 829	704
0,00179369	-46,292	2,188	0,4883	-53 442	1220	0,4958	-27 589	718
0,00184267	-45,124	2,152	0,5029	-52 122	1168	0,5101	-28 288	731
0,00191183	-44,957	2,147	0,5172	-51 149	1123	0,5242	-28 945	742

Standardunsicherheiten:  $u(T_d)=u(T_c)=0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS)=0,002$  19 V s,  
 $u(k)=22,6$  J/(V s)

**Tabelle A.12:** Konzentrationsschnitt B: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze).\* Interpoliert nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Li})$	avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Li})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Sn}} = 917,071 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}} = 14,001 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d = 304,72$ K, $T_c = 1081,24$ K, $k = 575,5$ J/(V s)									
0,00091485	-28,365	1,445	0,0143	-58 637	1580	0,0286	-793	910	45
0,00098401	-25,403	1,411	0,0431	-53 448	1434	0,0576	-2365	87	
0,00102147	-28,643	1,449	0,0718	-55 674	1419	0,0859	-3967	127	
0,00103155	-28,633	1,449	0,0994	-55 390	1405	0,1128	-5481	164	
0,00111223	-31,537	1,485	0,1265	-55 988	1336	0,1401	-7036	200	
0,00112808	-31,303	1,482	0,1532	-55 382	1315	0,1662	-8499	234	
0,00113384	-31,242	1,482	0,1785	-55 187	1307	0,1908	-9878	266	
0,00113961	-30,830	1,476	0,2025	-54 686	1296	0,2141	-11 169	295	
0,00115257	-29,913	1,465	0,2252	-53 586	1271	0,2364	-12 371	323	
0,00116410	-30,250	1,469	0,2470	-53 618	1262	0,2576	-13 518	349	
0,00121020	-33,761	1,515	0,2680	-55 530	1253	0,2785	-14 699	374	
0,00123037	-32,873	1,503	0,2885	-54 351	1222	0,2985	-15 800	398	
0,00125918	-32,883*	1,503	0,3082	-53 748	1194	0,3179	-16 849	420	
0,00136292	-36,588	1,555	0,3278	-54 478	1142	0,3377	-17 942	441	
0,00137012	-36,276	1,551	0,3471	-54 110	1132	0,3565	-18 968	460	
0,00141622	-36,855	1,559	0,3657	-53 657	1101	0,3749	-19 957	478	
0,00146809	-35,229	1,536	0,3838	-51 630	1047	0,3928	-20 866	495	
0,00148826	-35,604	1,541	0,4014	-51 556	1036	0,4099	-21 733	510	
0,00149834	-35,541	1,540	0,4181	-51 353	1028	0,4263	-22 552	524	
0,00150411	-34,886	1,531	0,4340	-50 827	1018	0,4418	-23 316	538	
0,00152139	-33,774	1,516	0,4492	-49 832	996	0,4566	-24 022	550	
0,00155021	-33,240	1,508	0,4638	-49 075	973	0,4710	-24 683	561	
0,00159775	-33,717	1,515	0,4780	-48 736	948	0,4850	-25 320	571	
0,00163665	-34,397	1,524	0,4918	-48 650	932	0,4986	-25 936	581	
0,00172598	-33,878	1,517	0,5054	-47 261	879	0,5122	-26 514	589	

Standardunsicherheiten:  $u(T_d) = u(T_c) = 0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS) = 0,002$  19 V s,  
 $u(k) = 14,3$  J/(V s)

**Tabelle A.13:** Konzentrationsschnitt C: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Li})$ avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Li})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Sn}}=9,606 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}}=22,394 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d=306,25$ K, $T_c=1081,39$ K, $k=585,0$ J/(V s)								
0,00078519	-18,089	1,290	0,0120	-50 671	1644	0,0239	-500	39
0,00095952	-25,177	1,297	0,0378	-53 872	1352	0,0517	-2018	77
0,00099121	-25,735	1,297	0,0652	-53 597	1309	0,0788	-3490	112
0,00106613	-24,466	1,296	0,0925	-50 581	1216	0,1062	-4892	145
0,00113672	-29,063	1,301	0,1199	-53 200	1145	0,1337	-6378	175
0,00114249	-28,664	1,301	0,1467	-52 723	1139	0,1597	-7769	204
0,00114393	-27,653	1,299	0,1719	-51 807	1137	0,1842	-9053	232
0,00116122	-27,893	1,300	0,1959	-51 654	1120	0,2077	-10 278	257
0,00118571	-28,636	1,301	0,2190	-51 784	1097	0,2303	-11 462	281
0,00118571	-29,835	1,302	0,2409	-52 795	1099	0,2516	-12 608	304
0,00126783	-29,094	1,301	0,2624	-50 582	1027	0,2731	-13 702	325
0,00130097	-29,214	1,301	0,2836	-50 089	1001	0,2940	-14 746	344
0,00134707	-30,136	1,303	0,3042	-50 005	967	0,3144	-15 764	362
0,00143063	-30,582	1,303	0,3246	-49 010	911	0,3348	-16 752	378
0,00146953	-33,836	1,308	0,3446	-50 658	890	0,3545	-17 757	393
0,00156750	-33,468	1,307	0,3644	-48 985	834	0,3743	-18 715	407
0,00161072	-33,092	1,307	0,3838	-48 178	812	0,3934	-19 614	419
0,00168275	-33,461	1,307	0,4028	-47 518	777	0,4121	-20 477	430
0,00171733	-31,715	1,305	0,4211	-46 101	760	0,4301	-21 260	440
0,00173894	-32,747	1,306	0,4387	-46 465	751	0,4472	-22 018	450
0,00182827	-31,348	1,304	0,4557	-44 780	714	0,4642	-22 714	458
0,00197522	-33,509	1,307	0,4727	-44 598	662	0,4813	-23 415	464
0,00200836	-32,089	1,305	0,4895	-43 611	650	0,4977	-24 052	470
0,00208904	-32,179	1,305	0,5056	-43 037	625	0,5136	-24 655	475
0,00212505	-32,620	1,306	0,5212	-42 984	615	0,5288	-25 228	480

Standardunsicherheiten:  $u(T_d) = u(T_c) = 0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS) = 0,002$  19 V s,  
 $u(k) = 4,4$  J/(V s)

**Tabelle A.14:** Konzentrationsschnitt D: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Li})$	avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Li})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Sn}} = 5,254 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}} = 29,753 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d = 305,23$ K, $T_c = 1081,40$ K, $k = 562,7$ J/(V s)									
0,00091629	-24,812	1,259	0,0128	-54 715	1374	0,0255	-978	429	35
0,00100274	-26,554	1,262	0,0387	-54 118	1260	0,0520	-2421	68	
0,00104308	-26,867	1,263	0,0650	-53 394	1211	0,0780	-3821	100	
0,00106613	-26,626	1,262	0,0906	-52 611	1185	0,1032	-5154	129	
0,00114393	-26,793	1,263	0,1160	-51 058	1105	0,1287	-6461	157	
0,00114393	-26,674	1,263	0,1408	-50 954	1104	0,1528	-7692	183	
0,00115113	-28,353	1,266	0,1643	-52 267	1101	0,1758	-8900	208	
0,00118139	-29,436	1,269	0,1870	-52 553	1075	0,1981	-10 082	232	
0,00127791	-29,584	1,269	0,2095	-50 787	994	0,2209	-11 239	253	
0,00129952	-28,591	1,267	0,2319	-49 638	975	0,2428	-12 319	273	
0,00142343	-33,034	1,278	0,2541	-50 844	898	0,2654	-13 469	292	
0,00143927	-30,457	1,271	0,2762	-48 798	884	0,2870	-14 505	309	
0,00146953	-29,653	1,269	0,2973	-47 815	864	0,3077	-15 473	326	
0,00160207	-32,412	1,276	0,3183	-47 868	797	0,3289	-16 468	340	
0,00163233	-31,463	1,274	0,3391	-46 911	781	0,3493	-17 392	353	
0,00167123	-31,215	1,273	0,3591	-46 314	762	0,3689	-18 263	366	
0,00171733	-28,984	1,268	0,3784	-44 513	739	0,3879	-19 051	377	
0,00173174	-29,386	1,269	0,3969	-44 605	733	0,4059	-19 802	387	
0,00173318	-25,942	1,261	0,4143	-42 604	728	0,4228	-20 454	397	
0,00176343	-25,799	1,261	0,4310	-42 266	715	0,4391	-21 070	406	
0,00178649	-23,472	1,256	0,4469	-40 775	703	0,4547	-21 618	414	
0,00182971	-24,083	1,257	0,4623	-40 799	687	0,4699	-22 150	422	
0,00183115	-21,008	1,252	0,4770	-39 109	684	0,4842	-22 607	429	
0,00188301	-19,957	1,250	0,4911	-38 235	664	0,4981	-23 029	435	
0,00198675	-17,813	1,247	0,5050	-36 602	628	0,5120	-23 405	440	

Standardunsicherheiten:  $u(T_d) = u(T_c) = 0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS) = 0,002$  19 V s,  
 $u(k) = 5,7$  J/(V s)

**Tabelle A.15:** Konzentrationsschnitt E: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Sn})$	avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Sn})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Li}}=6,879 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}}=27,518 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d=305,89$ K, $T_c=1080,99$ K, $k=591,2$ J/(V s)									
0,00056693	16,432	1,300	0,0081	-277	2293	0,0162	-10 635	-10 468	37
0,00062834	20,317	1,302	0,0249	3073	2072	0,0336	-10 228	73	
0,00064443	19,239	1,301	0,0422	594	2019	0,0508	-10 036	108	
0,00068014	20,506	1,302	0,0595	888	1914	0,0683	-9835	141	
0,00069649	21,939	1,303	0,0769	2239	1870	0,0855	-9611	173	
0,00071595	21,347	1,302	0,0941	556	1819	0,1026	-9421	204	
0,00076017	23,005	1,303	0,1113	1002	1715	0,1200	-9219	233	
0,00077011	22,982	1,303	0,1285	582	1693	0,1370	-9029	261	
0,00078106	22,761	1,303	0,1453	-119	1669	0,1536	-8858	288	
0,00078822	23,565	1,304	0,1617	635	1654	0,1697	-8677	314	
0,00080170	24,470	1,304	0,1776	1262	1627	0,1855	-8489	339	
0,00081518	24,470	1,304	0,1932	757	1600	0,2009	-8314	363	
0,00082344	26,040	1,306	0,2084	2362	1585	0,2159	-8113	386	
0,00087162	26,630	1,306	0,2236	1291	1498	0,2312	-7930	408	
0,00088291	27,676	1,307	0,2386	2086	1480	0,2461	-7736	428	
0,00089470	25,926	1,305	0,2533	-284	1459	0,2606	-7593	448	
0,00089470	28,194	1,307	0,2675	2251	1461	0,2745	-7407	467	
0,00091416	27,732	1,307	0,2814	1075	1429	0,2882	-7247	486	
0,00094381	28,423	1,307	0,2951	854	1385	0,3019	-7091	503	
0,00094853	28,353	1,307	0,3085	630	1378	0,3151	-6946	519	
0,00095569	28,144	1,307	0,3215	188	1368	0,3279	-6812	535	
0,00097018	28,370	1,307	0,3341	-19	1347	0,3404	-6686	550	
0,00097111	28,622	1,307	0,3464	213	1346	0,3524	-6560	565	
0,00098197	28,519	1,307	0,3583	-219	1331	0,3642	-6445	579	
0,00102098	29,752	1,308	0,3701	-120	1281	0,3760	-6328	592	

Standardunsicherheiten:  $u(T_d) = u(T_c) = 0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS) = 0,002$  19 V s,  
 $u(k) = 3,6$  J/(V s)

**Tabelle A.16:** Konzentrationsschnitt F: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Sn})$	avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Sn})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Li}}=13,298 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}}=13,280 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d=305,69$ K, $T_c=1081,06$ K, $k=580,5$ J/(V s)									
0,00062025	0,141	1,273	0,0114	-29 041	2052	0,0228	-21 814	47	-21 646
0,00062522	2,531	1,273	0,0338	-25 221	2036	0,0448	-21 891	92	
0,00063491	6,347	1,273	0,0554	-19 271	2005	0,0661	-21 832	134	
0,00067239	8,898	1,273	0,0769	-16 036	1894	0,0876	-21 699	175	
0,00070516	11,472	1,274	0,0984	-13 000	1806	0,1092	-21 493	213	
0,00070887	12,836	1,274	0,1195	-11 161	1797	0,1299	-21 253	250	
0,00072420	14,820	1,274	0,1399	-8804	1760	0,1500	-20 965	285	
0,00073077	16,427	1,275	0,1597	-6790	1744	0,1694	-20 641	318	
0,00076085	17,925	1,275	0,1791	-5709	1676	0,1887	-20 294	350	
0,00076598	18,859	1,275	0,1980	-4647	1665	0,2073	-19 937	380	
0,00080389	20,369	1,276	0,2165	-3931	1587	0,2258	-19 562	408	
0,00083641	20,637	1,276	0,2350	-4595	1525	0,2442	-19 206	435	
0,00088232	22,251	1,276	0,2535	-4050	1446	0,2627	-18 835	459	
0,00089546	22,746	1,276	0,2717	-3866	1425	0,2806	-18 472	483	
0,00090110	23,812	1,277	0,2892	-2843	1417	0,2977	-18 100	505	
0,00091366	24,819	1,277	0,3060	-2104	1398	0,3143	-17 723	526	
0,00093084	25,560	1,277	0,3223	-1809	1372	0,3304	-17 350	546	
0,00094019	25,679	1,277	0,3381	-1956	1359	0,3459	-16 994	565	
0,00094407	25,625	1,277	0,3533	-2125	1353	0,3607	-16 656	583	
0,00094676	25,637	1,277	0,3678	-2190	1349	0,3750	-16 334	600	
0,00099233	28,074	1,278	0,3821	-978	1288	0,3892	-15 984	615	
0,00101162	28,311	1,278	0,3961	-1283	1264	0,4031	-15 650	630	
0,00102755	28,843	1,278	0,4098	-1199	1244	0,4166	-15 324	644	
0,00111979	31,587	1,280	0,4235	-1061	1143	0,4305	-14 982	656	
0,00112206	31,248	1,279	0,4372	-1419	1140	0,4439	-14 663	667	

Standardunsicherheiten:  $u(T_d)=u(T_c)=0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS)=0,002$  19 V s,  
 $u(k)=2,4$  J/(V s)

**Tabelle A.17:** Konzentrationsschnitt G: Partielle und integrale molare Mischungsenthalpie der Schmelze im Ga-Li-Sn-System bei 1081 K; Referenz: Ga (Schmelze), Li (Schmelze) und Sn (Schmelze) nach Fels et al. [154].

$n_i$ mol	$\Delta H_{\text{signal}}$ J	$u(H_{\text{signal}})$ J	$x(\text{Sn})$	avg	$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m$ J/mol	$u(\Delta \bar{H}_m)$ J/mol	$x(\text{Sn})$	$\Delta_{\text{mix}} H_m$ J/mol	$u(\Delta H_m)$ J/mol
Versuchsbedingungen: $n_{\text{Li}}=19,614 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ga}}=13,059 \cdot 10^{-3}$ mol, $T_d=306,16$ K, $T_c=1081,28$ K, $k=566,8$ J/(V s)									
0,00071199	-20,375	1,2860	0,0107	-57 879	1806	0,0213	-23 138	39	-22 380
0,00073650	-12,713	1,2597	0,0319	-46 523	1710	0,0425	-23 642	75	
0,00076843	-6,829	1,2476	0,0530	-38 149	1624	0,0635	-23 962	108	
0,00080128	-2,245	1,2432	0,0741	-32 063	1552	0,0846	-24 144	141	
0,00082680	2,951	1,2436	0,0949	-25 693	1504	0,1053	-24 179	171	
0,00083363	6,153	1,2467	0,1153	-21 881	1496	0,1253	-24 128	200	
0,00088830	9,425	1,2521	0,1354	-18 651	1410	0,1456	-24 000	228	
0,00089192	12,640	1,2595	0,1553	-15 090	1412	0,1651	-23 797	254	
0,00090270	14,973	1,2663	0,1745	-12 675	1403	0,1839	-23 546	279	
0,00091441	16,715	1,2720	0,1930	-10 982	1391	0,2021	-23 266	304	
0,00092082	18,076	1,2769	0,2109	-9631	1387	0,2197	-22 966	327	
0,00092511	19,313	1,2817	0,2281	-8385	1385	0,2365	-22 651	349	
0,00092823	21,335	1,2901	0,2446	-6277	1390	0,2527	-22 303	371	
0,00095434	22,084	1,2934	0,2607	-6121	1355	0,2687	-21 958	391	
0,00096445	23,213	1,2986	0,2764	-5193	1346	0,2841	-21 603	411	
0,00097439	24,139	1,3030	0,2916	-4489	1337	0,2991	-21 246	430	
0,00099318	24,309	1,3039	0,3064	-4786	1313	0,3137	-20 902	448	
0,00102173	26,374	1,3144	0,3209	-3449	1286	0,3281	-20 535	465	
0,00102224	26,289	1,3140	0,3351	-3545	1285	0,3420	-20 186	481	
0,00105610	26,765	1,3165	0,3488	-3918	1247	0,3557	-19 847	497	
0,00110201	29,638	1,3326	0,3625	-2367	1209	0,3694	-19 475	511	
0,00110766	29,769	1,3334	0,3760	-2386	1204	0,3826	-19 117	525	
0,00111667	29,616	1,3325	0,3890	-2740	1193	0,3953	-18 779	539	
0,00112779	29,688	1,3329	0,4015	-2938	1182	0,4077	-18 455	552	
0,00117025	31,733	1,3453	0,4139	-2145	1150	0,4200	-18 116	564	

Standardunsicherheiten:  $u(T_d) = u(T_c) = 0,001$  K,  $u(n_i) \leq 1 \cdot 10^{-6}$  mol,  $u(IVS) = 0,002$  19 V s,  
 $u(k) = 9,2$  J/(V s)