

Dehydratation von GaPO₄ bei hohen Temperaturen



D. Klimm, K. Jacobs, P. Hofmann,

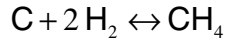
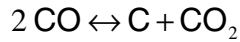
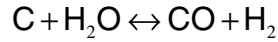
Institut für Kristallzüchtung, Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin

Kristalle von Galliumorthophosphat GaPO₄ können aus heißen phosphorsauren Lösungen unter Normaldruck oder auch unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven gezüchtet werden; erreichbare Kristallgröße und -perfektion sind derzeit jedoch noch unbefriedigend. Das Material ist wegen seiner piezoelektrischen Eigenschaften unter anderem als potentieller Drucksensor interessant. Die bei Raumtemperatur stabile Kristallstruktur kann von der des Tiefquarzes (low quartz, *lQ*) dadurch abgeleitet werden, dass Si-Atome alternierend durch Ga und P ersetzt werden. Wie im Quarz bilden Ga- und P-zentrierte Sauerstoff-Tetraeder folglich Schrauben entlang der \vec{c} -Achse. Anders als Quarz zeigt GaPO₄ jedoch keine Phasenumwandlung in eine dem Hochquarz analoge Modifikation; erst bei ca. 1000°C findet Transformation in eine dem Hoch-Cristobalit (*hC*) analoge Struktur statt. Die Anwendbarkeit von mit GaPO₄ arbeitenden Drucksensoren dürfte sich somit über einen wesentlich größeren Temperaturbereich erstrecken als die konventioneller Quarz-Sensoren. Außer *lQ* und *hC* wird als dritte Phase unter geeigneten Umständen noch eine dem Tief-Cristobalit (*lC*) analoge Struktur beobachtet¹.

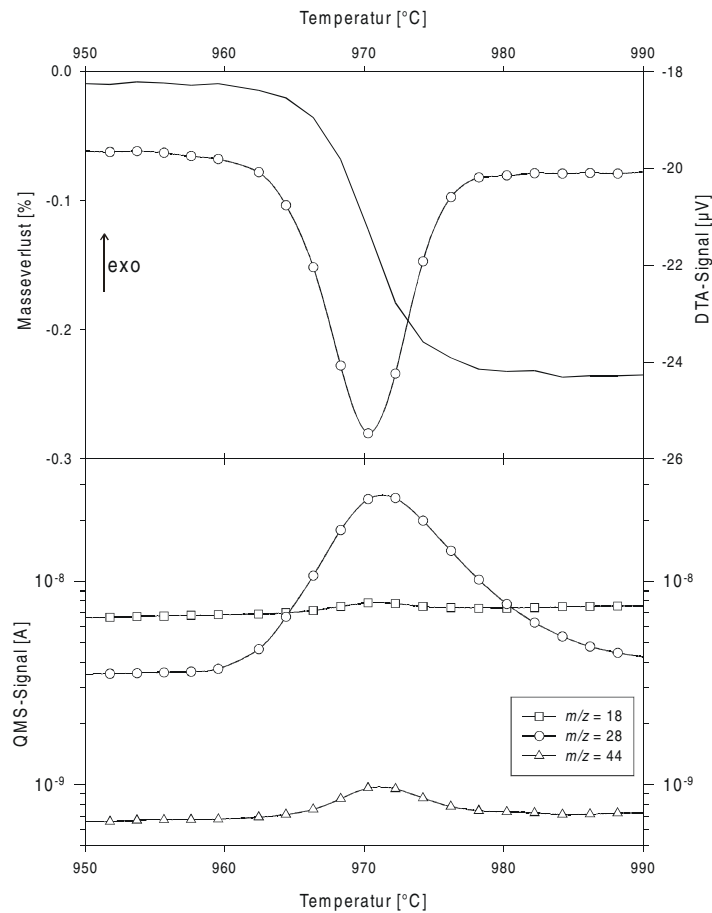
Die Transformation *lQ* → *hC* lässt sich durch einen endothermen DTA-Effekt nahe 970°C nachweisen. Es überrascht jedoch, dass der DTA-Peak bei neuen Proben in der Regel von einem Masseverlust im Bereich 0.01...0.2% (Extremfälle: 0.5%) begleitet ist (s. Abb., oberer Teil). Zur Identifizierung der entweichenden Spezies wurde simultane DTA/TG/QMS-Messungen mit einer NETZSCH STA 409C (Graphit-Ofen, Glaskohlenstoff-Skimmer, Bechermesskopf mit Thermoelementen Typ S, He oder Ar mit 80 ml/min im Probenraum) durchgeführt. Die einkristallinen Proben befanden sich in Korund-Tiegeln (0.3 ml) ohne Deckel.

Erste QMS-Messungen im SCAN-Modus zeigten einen mit der TG-Stufe bei 970°C zusammenfallenden starken Peak bei $m/z = 28$, der als CO interpretiert wird. Kleinere Peaks treten bei den relativen Massezahlen 2 (H₂), 16 (CH₄), 17

(OH), 18 (H₂O), und 44 (CO₂) auf. Anschließende Messungen im MID-Modus (s. Abb, unterer Teil für die Signale H₂O, CO und CO₂) bestätigten diese Ergebnisse². Die Tatsache, dass neben dem ursprünglich abgegebenen Wasser eine Reihe anderer Spezies gefunden wird, ist auf Reaktionen des Wassers mit dem heißen Skimmer-Material zurückzuführen:



Das Beispiel zeigt, dass für das Verständnis der Ergebnisse von QMS-Messungen die möglichst quantitative Beschreibung der relevanten chemischen Gleichgewichte zwischen entweichenden Gasen und Tiegel- und/oder Skimmer-Material hilfreich ist.



Oben: DTA (Kurve mit Messpunkten) und TG von 71.22 mg GaPO₄ (Kristall).

Unten: MID-Messung für H₂O (18), CO (28) und CO₂ (44)

Literatur:

¹R.-U. Barz, J. Schneider, P. Gille, High-temperature phase transitions of gallium orthophosphate (GaPO₄). Z. f. Kristallographie 214 (1999) 845.

²K. Jacobs, P. Hofmann, D. Klimm, J. Reichow, M. Schneider, Structural phase transformations in crystalline gallium orthophosphate. J. Sol. State Chem. 149 (2000) 180.