



# Künstliche Edelsteine

– Oberseminar –

14.11.2019

Caroline Röhr

Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Was ist ein Edelstein?

- ▶ **Definition ?** schöne (?) und seltene (?) Minerale mit gewisser (?) Härte

## Was ist ein Edelstein?

- ▶ **Definition ?** schöne (?) und seltene (?) Minerale mit gewisser (?) Härte
- ▶ schön  $\mapsto$  **Schmuckstein**
  - ▶ 'die vier Cs': c: cut, c: clarity, c: color, c: carat (Gewicht: 1 Karat = 200 mg)
  - ▶ reine, klare Farbe
  - ▶ hoher Brechungsindex  $n$
  - ▶ große Dispersion: Differenz  $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$

## Was ist ein Edelstein?

- ▶ **Definition ?** schöne (?) und seltene (?) Minerale mit gewisser (?) Härte
- ▶ schön  $\mapsto$  **Schmuckstein**
  - ▶ 'die vier Cs': c: cut, c: clarity, c: color, c: carat (Gewicht: 1 Karat = 200 mg)
  - ▶ reine, klare Farbe
  - ▶ hoher Brechungsindex  $n$
  - ▶ große Dispersion: Differenz  $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$
- ▶ auch nützliche ( $\mapsto$  **Werkstoffe**) Minerale, aufgrund von
  - ▶ Härte (z.B. nach Mohs-Skala)
  - ▶ optischer Eigenschaften (Lasermaterial, Lumineszenz, Linsen usw.)
  - ▶ chemisch inert (Apparatebau)
  - ▶ thermisch belastbar (hochschmelzend)
  - ▶ andere physikalische Eigenschaften (z.B. piezoelektrischer Effekt, Wärmeleitfähigkeit)

## Übersicht der wichtigsten Edelsteine

'Edelstein'	chem. Formel	Härte (Mohs)	$n_D$	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Diamant	C	10	2.42	3.52
Korund (Saphir, Rubin)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	1.77	4.00
Spinell	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	1.73	
Beryll (Smaragd, Aquamarin)	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	7.5	1.58	2.69
Chrysoberyll (Alexandrit)	BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.5	1.75	3.72
Quarz (Amethyst, Citrin)	SiO <sub>2</sub>	7	1.55	2.66
Rutil	TiO <sub>2</sub>	6	2.75	4.26
Zirkonoxid (CZ)	ZrO <sub>2</sub>	8	2.16	6.00
Y-Al-Granat (YAG)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	8	1.83	4.55
Gd-Ga-Granat (GGG)	Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	7.5	2.02	7.02

## Warum synthetisch ?

- ▶ in der Natur unbekannt (Si, GaAs, GGG usw.)
- ▶ Größe
- ▶ Preis
- ▶ chemisch rein (keine Verunreinigungen  $\mapsto$  Farbigkeit)
- ▶ gezielte 'Verunreinigung' (Dotierung, z.B. bei Lasermaterialien)
- ▶ weniger Baufehler (Schrauben- und Stufenversetzungen usw.)
- ▶ ohne Verzwilligung
- ▶ bestimmte kristallographische Orientierung

## Auswahl der Züchtungsmethode

für die Auswahl der Züchtungsmethode relevante Kriterien:

- ▶ Schmelzpunkt
- ▶ thermodynamische Stabilität
- ▶ Schmelzverhalten: kongruent/inkongruent
- ▶ Löslichkeiten in möglichen Flussmitteln (p/T abhängig)
- ▶ Größe der Einkristalle
- ▶ kristallographische Orientierung der Kristalle
- ▶ Qualität der Kristalle (Verunreinigungen, Baufehler, optische Eigenschaften)
- ▶ Dotierung

Einleitung, Übersicht

**Hochdrucksynthese: Diamant**

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

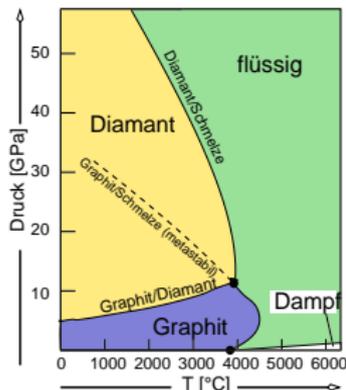
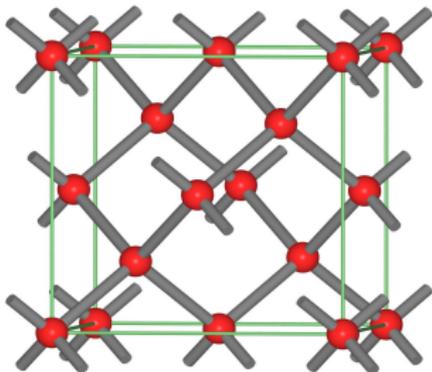
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Diamant: Struktur und Eigenschaften

- ▶ härtester Stoff (Mohs-Härte 10)
- ▶ Relation **Struktur – Eigenschaft**
  - ▶ Struktur: ● kovalente Bindung ( $d_{C-C} = 154.5 \text{ pm}$ ) in 3D  $\mapsto$  Härte

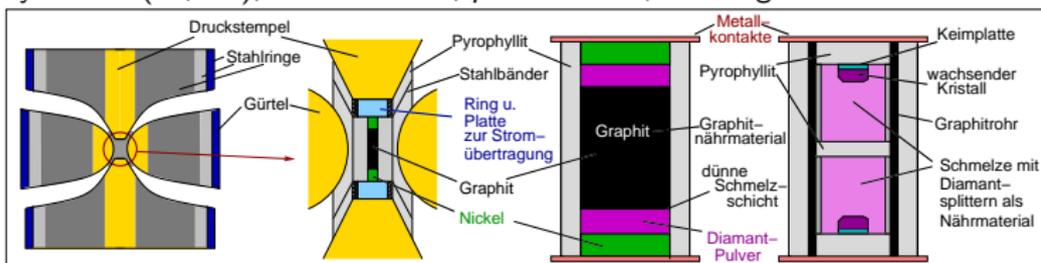


- ▶ **Stabilitätsbereiche** (für Synthese wichtig)
  - ▶ metastabil bei Normaltemperatur und Normaldruck
  - ▶ stabil bei  $T = 3000 \text{ °C}$  und  $p = 13 \text{ GPa}$  (130 kbar)

## Diamant: Hochdruckzüchtung

### ▶ erste Hochdruckzüchtung

- ▶ bei Fa. General-Electric
- ▶ in Belt-Apparatur, mit elektrischer Heizung
- ▶ Katalysatoren (Fe, Co);  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 9.5\text{ GPa}$ ,  $t$ : wenige Minuten



### ▶ Vorgehen allgemein

- ▶ Polykristallines Pulver:
  - ▶ Graphit im Pyrophyllit-Rohr
  - ▶ Ni-Bleche oben und unten, Ni als Lösungsmittel
  - ▶ Belt-Apparatur,  $p = 7\text{ GPa}$  (70 kbar)
  - ▶ durch direkten Stromdurchgang auf  $1880\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzen
  - ▶ Ni schmilzt und löst Graphit auf
  - ▶ in wenigen Minuten bis 0.5 mm große Kristallite
  - ▶ Ni mit Säure weglösen
- ▶ für größere Kristalle: Keimplatten, Diamantsplitter in der Schmelze

## Diamant: Kristallite und Filme

- ▶ **Kristallite:** heute ca. 20 t/a (100 Millionen Karat) synthetisch
  - ▶ Werkzeuge (Bohrer usw.)
  - ▶ Schleifscheiben
- ▶ immer wichtiger: **Diamantfilme**
  - ▶ Syntheseprinzip:  $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_{\text{Diamant}} + 2\text{H}_2$
  - ▶ Mikrowellenplasma-CVD für polykristallinen Diamant auf Halbleiter (Mosaikstruktur, da  $a_{\text{C}} \neq a_{\text{Si}}$ )
- ▶ **Eigenschaften** (auch der Filme)
  - ▶ große Härte (10 nach Mohs)
  - ▶ guter elektrischer Isolator ( $E_g = 5.5 \text{ eV}$ )
  - ▶ sehr guter Wärmeleiter ( $7 \times$  besser als Cu!)
  - ▶ geringe thermische Ausdehnung
  - ▶ optisch transparent (UV bis IR)
  - ▶ chemisch inert

Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

**Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir**

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

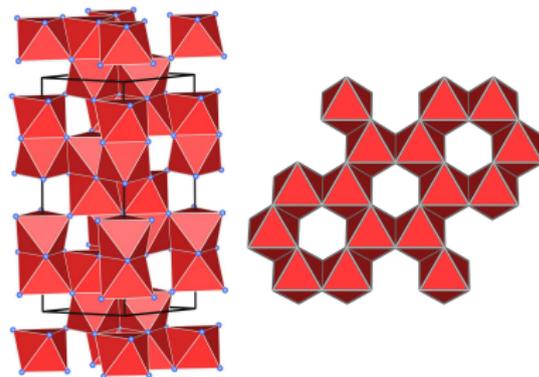
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Korund: Struktur, Eigenschaften

- ▶ **Struktur**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund-Typ) ●
  - ▶ h.c.p.-Packing von  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  in  $\frac{2}{3}$  der Oktaederlücken
  - ▶ Ionenkristall mit hohem kovalenten Bindungsanteil
- ▶ **Eigenschaften**
  - ▶ Mohs-Härte: 9.5
  - ▶ Schmelzpunkt:  $T_M = 2050\text{ }^\circ\text{C}$
  - ▶ Farbvarietäten:
    - ▶ Rubin (rot:  $\text{Cr}^{3+}$  auf  $\text{Al}^{3+}$ -Plätzen)
    - ▶ Saphir (blau:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ )
- ▶ **Verwendung**
  - ▶ Korund als Hartstoff
  - ▶ Farbvarietäten für Laser-Anwendungen



## Verneuil-Verfahren: Anlage und Vorgehen

### ► Generelles

- ▶ seit 1902 bekannt, seither nahezu unverändert
- ▶ sehr schnelle Kristallisation aus der Schmelze

### ► Vorgehen (s. auch [www.djeva.ch](http://www.djeva.ch))

- ▶ Ausgangsmaterial: feines Pulver, z.B. von Alaun  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
- ▶ durch Sieb in (Knallgas)-Flamme rütteln
- ▶ Schmelze als kleine Tröpfchen  $\rightarrow$  auf Keimkristall
- ▶ Kristall wird abgesenkt (ca. 1 cm/h), damit immer gleicher Abstand zur Flamme besteht
- ▶ anschliessend: Tempern zum 'Ausheilen' (ca. 1 d bei ca. 2000 °C)

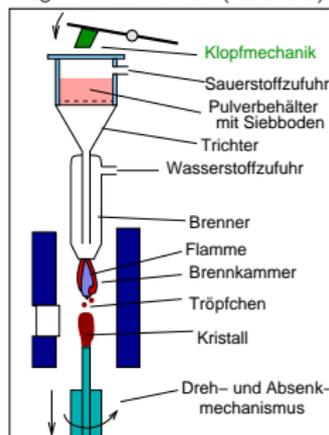
✓ Verfahren bis  $T_M \approx 2200$  °C verwendbar, billig

✓ Kristalle bis 30 cm Länge und 5 cm Durchmesser

✗ Kristalle relativ schlecht: viele Baufehler und Spannungen, da hohe Abkühlraten  
(ausreichend nur für Schmuck/als Hartstoff)



Auguste Victor Verneuil (1856-1913)



Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

**Czochralski-Verfahren: Granate**

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Czochralski-Verfahren

- ▶ bekannt seit 1918, besonders für Metalle und Halbleiter in Gebrauch
- ▶ Jan Czochralski (polnischer Chemiker, 1885-1953)
- ▶ Kristallisation aus stöchiometrischer Schmelze
- ▶ bekannt von Züchtung von Elementarsilicium-Einkristallen für Halbleiter-Zwecke
- ▶ heute sehr wichtiges Verfahren auch für Laser-Kristalle (z.B. Nd-YAG)



Jan Czochralski (1885-1953)\*

## Granate

- ▶ allgemeine Formel:  $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit  $C = Si$ : häufige Minerale



	$A_3$	$B_2$	$C_3$
Grossular	$Ca_3$	$Al_2$	$Si_3$
Uvarovit	$Ca_3$	$Cr_2$	$Si_3$
Pyrop	$Mg_3$	$Al_2$	$Si_3$
Andradit	$Ca_3$	$Fe_2$	$Si_3$
YAG (Yttrium-Aluminium-Gr.)	$Y_3$	$Al_2$	$Al_3$
GGG (Gadolinium-Gallium-Gr.)	$Gd_3$	$Ga_2$	$Ga_3$

# Granate

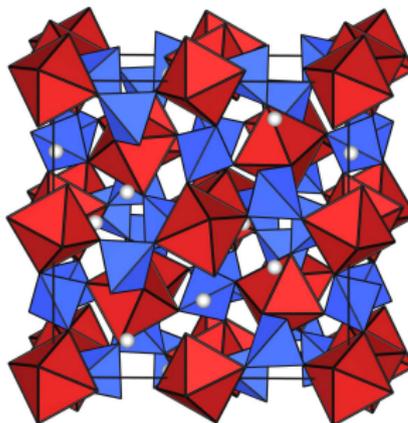
- ▶ allgemeine Formel:  $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit  $C = Si$ : häufige Minerale



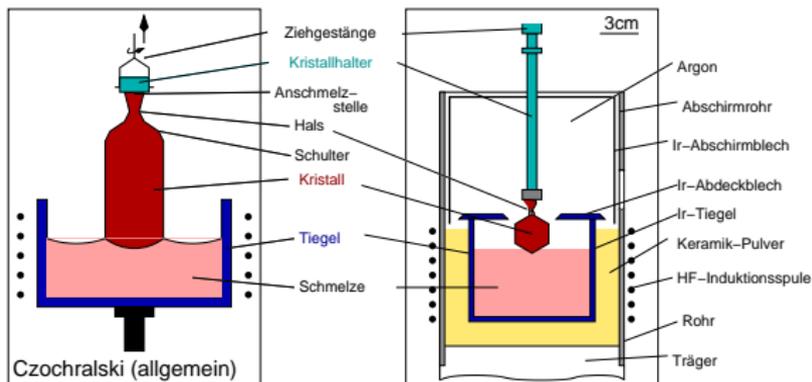
	$A_3$	$B_2$	$C_3$
Grossular	$Ca_3$	$Al_2$	$Si_3$
Uvarovit	$Ca_3$	$Cr_2$	$Si_3$
Pyrop	$Mg_3$	$Al_2$	$Si_3$
Andradit	$Ca_3$	$Fe_2$	$Si_3$
YAG (Yttrium-Aluminium-Gr.)	$Y_3$	$Al_2$	$Al_3$
GGG (Gadolinium-Gallium-Gr.)	$Gd_3$	$Ga_2$	$Ga_3$

## ▶ Struktur •

- ▶  $AlO_6$ -Oktaeder, mit
- ▶  $SiO_4$ -Tetraedern über O-Ecken verknüpft
- ▶ A (z.B.  $Ln^{3+}$ ) in Dodekaeder-Koordination (dotierbar z.B. durch  $Nd^{3+}$ )



## Granate nach Czochralski



- ▶ **Anlage/Vorgehen:** (s. auch die [Kochur-Webseiten](#))
  - ▶ Ir-Tiegel, Oxide vorlegen
  - ▶ Züchtung unter Argon (wegen Tiegel-Abbrand)
  - ▶ Keim eintauchen
  - ▶ leichte Drehung beim Ziehen (gerade Wachstumsfront)
- ✓ sehr gute Kristalle, da langsames Wachstum
- ✓ orientierte Züchtung durch Keim möglich
- ✗ Probleme mit Tiegeln
- ✗ nur kongruent schmelzende Verbindungen

Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

**Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin**

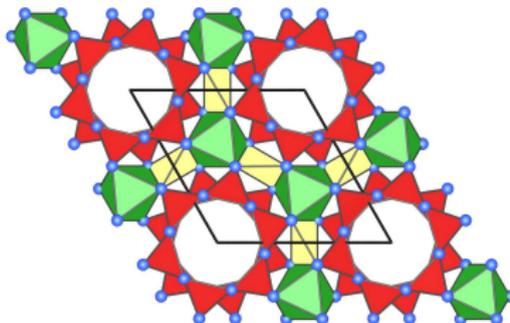
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Flux-Growth: Beryll

- ▶ **Generelles zur Synthese**
  - ▶ Kristallisation aus Schmelzmittel (wie Lösungsmittel, nur höhere T)
  - ▶ auch für inkongruent schmelzende Verbindungen
  - ▶ verschiedene Schmelzmittel, alle für Edelsteine eher unangenehm
- ▶ **Beryll**
  - ▶ Formel:  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
  - ▶ in Natur recht große 'Kristalle' und grünliche hexagonale Säulen
  - ▶ wichtiges Be-Mineral



- ▶ **Struktur:** ●
  - ▶ 6-Ring-Silicat;  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder,  $\text{BeO}_4$ -Tetraeder
  - ▶ hexagonal, Si-Ringe um die c-Achse
  - ▶ Hohlräume um die c-Achse: z.B. mit He gefüllt (ohne Strukturzusammenbruch entfernbare)

## Beryll

- ▶ gefärbte **Varietäten**
  - ▶ Smaragd (Emerald) (grün): wenig  $\text{Cr}^{3+}$  auf Al-Positionen
  - ▶ Aquamarin (blassblau):  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  gemischtvalent Farbe nach Wärmebehandlung vertieft
  - ▶ Rhyolit (rot)
  - ▶ Heliodor (goldgelb): Fe
  - ▶ Morganit (blaßrosa): Mn
  - ▶ Goshenit (farblos)
  - ▶ Maxix (dunkelblau): Strahlenschäden/ $\text{NO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  in Kanälen
- ▶ als Schmuckstein, seit 1848 synthetisch hergestellt durch
  - ▶ Flux-Methode
  - ▶ hydrothermal (s.u. bei Quarz)
- ▶ **Herstellung im Labor**
  - ▶  $\text{MoO}_3$  als Lösungsmittel
  - ▶ Quelle:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$
  - ▶  $T = 975\text{ }^\circ\text{C}$
  - ▶ einfache Kühlungskristallisation
- ▶ **andere Verfahren:**
  - ▶ Granate durch Kühlungskristallisation aus  $\text{PbO}/\text{PbF}_2$ -Flux
  - ▶  $1300\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 950\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\dot{T} = 0.5\text{ K/h}$
  - ✗ Kristalle müssen bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  vom Flux getrennt werden

Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

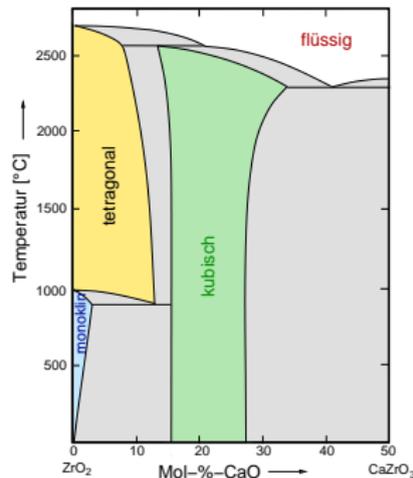
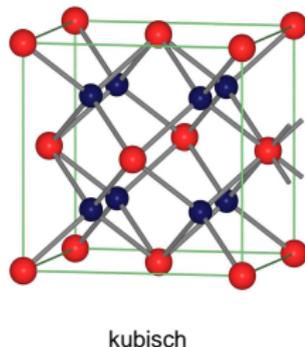
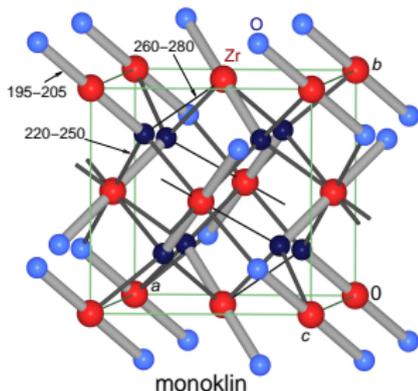
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

## Zirkonia ( $CZ, ZrO_2$ ): Struktur, Verwendung

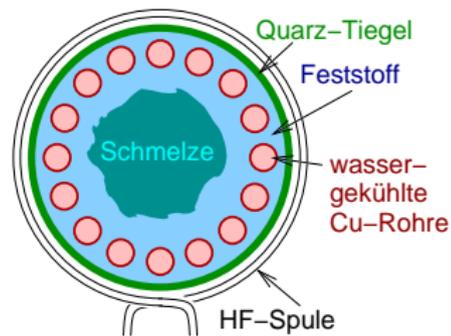
- ▶ Struktur • (monoklin) und • (kubisch)



- ▶  $T_M = 2750 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ▶ Stabilisierung der kubischen Form ( $CaF_2$ -Strukturtyp) durch Zusatz von ca. 20 % CaO oder  $Y_2O_3$
- ▶ als 'Diamant-Imitat'

## Zirkonia (CZ, $ZrO_2$ ): Synthese durch 'Skull-Melting'

- ▶ geeignet für Metalle und hochschmelzende Oxide
- ▶ Tiegel-frei (Eigentiegel)
- ▶ Quarztiegel mit HF-Heizung
- ▶ am Rand Ring aus wassergekühlten Cu-Rohren
- ▶  $ZrO_2$ : im Pulver eingebettetes Zr-Stückchen zum Reaktionsstart
- ▶ Schmelze durch  $ZrO_2$ -Pulver gehalten
- ▶ s. Foto bei [gemologyproject.com](http://gemologyproject.com)



Aufsicht auf einen 'Skull-Melting'-Ofen



CZ-Kristall mit 'Baguette'-Schliff

Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

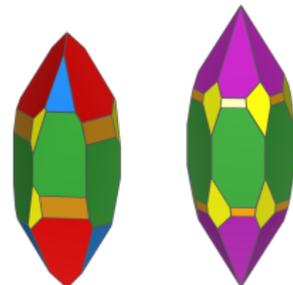
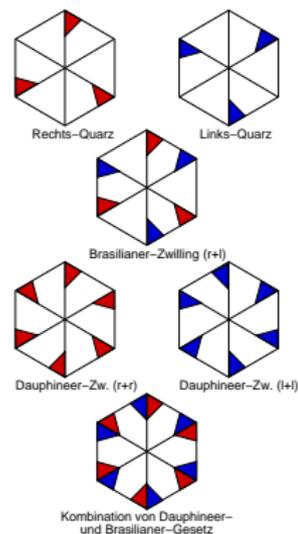
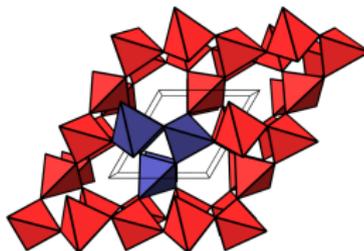
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

**Hydrothermalsynthese: Quarz**

Literatur

$\alpha$ -Quarz: Struktur, natürliche Quarze

- ▶ **Struktur**
  - ▶ trigonal,
  - ▶ Raumgruppe  $P3_121$   $\mapsto$  piezoelektrisch
- ▶ **Farbvarietäten (natürlich)**
  - ▶ Bergkristall (weiss)
  - ▶ Rauchquarz (rauchbraun)
  - ▶ Citrin (gelb)
  - ▶ Rosenquarz (rosa)
  - ▶ Amethyst (violett)
- ▶ **natürlich  $\mapsto$  meist verzwillingt**
  - ▶ Brasilianer-Zwillinge (r+l)
  - ▶ Dauphineer-Zwillinge (r+r)



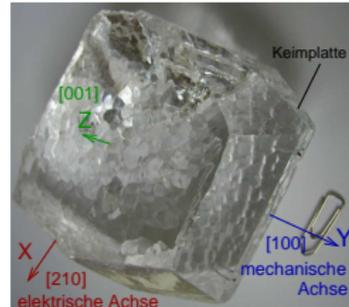
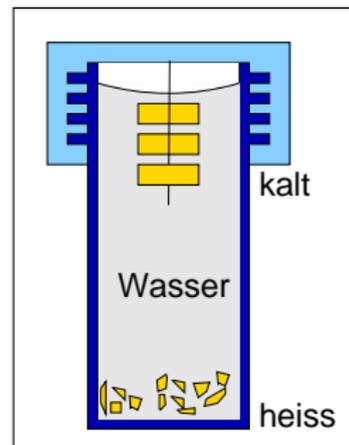
## $\alpha$ -Quarz: Synthese

### ► Hydrothermal-Synthesen

- ▶ Lösungskristallisation mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei hohem  $T$  und  $p$
- ▶ Autoklaven: Füllungsgrad und  $T$  bestimmen  $p$
- ▶ für Oxide, die sich bei diesen Bedingungen in Wasser lösen
- ✓ auch metastabile Phasen möglich
- ✓ Wachstum schneller als bei Flux-Züchtung

### ► Synthese von $\alpha$ -Quarz

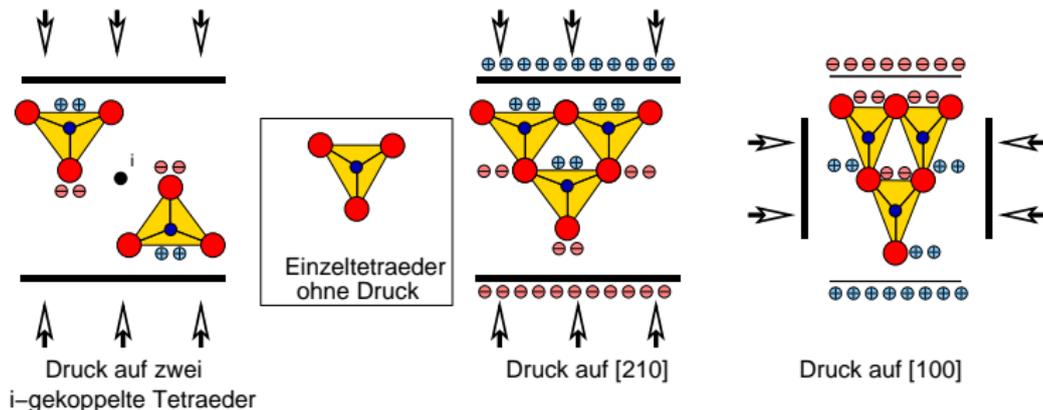
- ▶ Verfahren von G. Spezia (1905)\* bis heute unverändert im Einsatz
- ▶ 0.5 M NaOH; Füllungsgrad 80-85 %;  $p = 2000$  at
- ▶ Auflösen bei  $400$  °C
- ▶ Abscheidung bei  $360$  °C an parallel (001) geschnittenen Keimplatten
  - ▶ (001) wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig'



\* G. Spezia, Atti. R. Accad. Sci. Torino **40**, 254 (1905).

## Quarz: Piezoelektrizität und Anwendung

- ▶ trigonal, Kristallklasse 32, RG  $P3_121$   $\mapsto$  kein  $i$   $\mapsto$  piezoelektrisch
- ▶ piezoelektrische Koeffizienten: Tensoren 3. Stufe



### ▶ Anwendungen

- ▶ Sensorik (z.B. Tonabnehmer, Beschleunigungssensoren)
- ▶ Aktorik
- ▶ elektrische Bauelemente (z.B. Schwingquarz)  $\rightarrow$



Einleitung, Übersicht

Hochdrucksynthese: Diamant

Verneuil-Verfahren: Rubin, Saphir

Czochralski-Verfahren: Granate

Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin

'Skull-Melting': Zirkonia (CZ,  $ZrO_2$ )

Hydrothermalsynthese: Quarz

**Literatur**

## Literatur

- ▶ K. Th. Wilke, J. Bohm: Kristallzüchtung, J. A. Barth, Leipzig (1993).
- ▶ Lehrbücher der FK-Chemie (z.B. A. R. West: *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley (2014).)
- ▶ J. Hulliger, *Angew. Chem.*, 106, 151-171 (1994).
- ▶ W. J. Moore, *Der feste Zustand*, Vieweg (1977).
- ▶ G. Steffen: Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Thieme Stuttgart (2000).
- ▶ J. Evers et al. *Chiu*, 50, 410-419 (2016).
- ▶ B. Neubig, W. Briese, *Das große Quarzkochbuch*, Franzis-Verlag Feldkirchen (1997).
- ▶ [www.djeva.ch](http://www.djeva.ch)
- ▶ diese Präsentation:  
[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/la\\_os\\_edelsteine.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/la_os_edelsteine.pdf)



DANKE!