



Künstliche Edelsteine

2. Themenbereich: Farben und Kristalle

AGP-Versuch: Beryll

AGP-Begleitvorlesung, 11.2019, C. 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	ρ [g/cm ³]
Diamant	C	10	2.42	3.52
Korund (Saphir, Rubin)	Al ₂ O ₃	9.5	1.77	4.00
Spinell	MgAl ₂ O ₄	8	1.73	3.58
Beryll (Smaragd, Aquamarin)	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	7.5	1.58	2.69
Chrysoberyll (Alexandrit)	BeAl ₂ O ₄	8.5	1.75	3.72
Quarz (Amethyst, Citrin)	SiO ₂	7	1.55	2.66
Rutil	TiO ₂	6	2.75	4.26
Zirkonoxid (CZ)	ZrO ₂	8	2.16	6.00
Y-Al-Granat (YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	8	1.83	4.55
Gd-Ga-Granat (GGG)	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	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

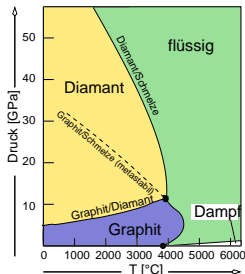
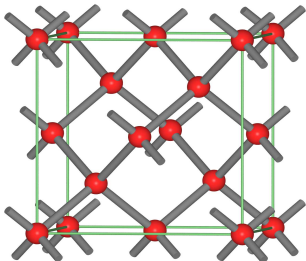
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

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

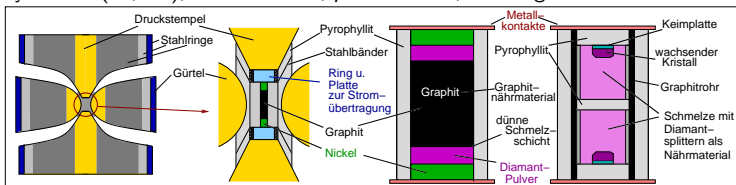


- ▶ **Stabilitätsbereiche** (für Synthese wichtig)
 - ▶ metastabil bei Normaltemperatur und Normaldruck
 - ▶ stabil bei $T = 3000 \text{ °C}$ und $p = 13 \text{ GPa}$ (130 kbar)

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

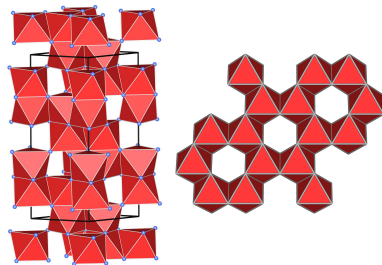
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

Korund: Struktur, Eigenschaften

- ▶ **Struktur** $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund-Typ) •
 - ▶ h.c.p.-Packing von O^{2-} , 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: Cr^{3+} auf 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)

- ▶ Ausgangsmaterial: feines Pulver, z.B. von Alaun $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (und Cr_2O_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)

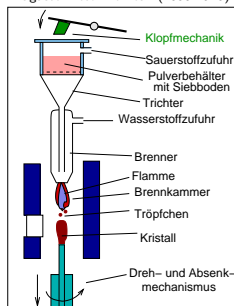
✓ Verfahren bis $T_M \approx 2200$ °C verwendbar, billig

✓ 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

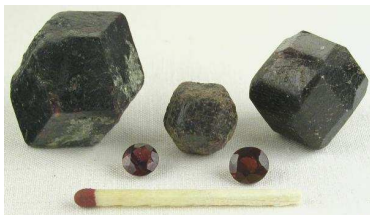
- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit $C = Si$: häufige Minerale



	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

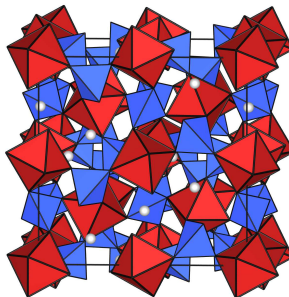
- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit $C = Si$: häufige Minerale



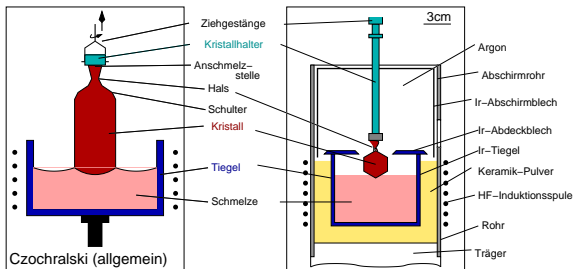
	A_3	B_2	C_3
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3
Pyrop	Mg_3	Al_2	Si_3
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3
YAG (Yttrium-Aluminium-Gr.)	Y_3	Al_2	Al_3
GGG (Gadolinium-Gallium-Gr.)	Gd_3	Ga_2	Ga_3

▶ 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

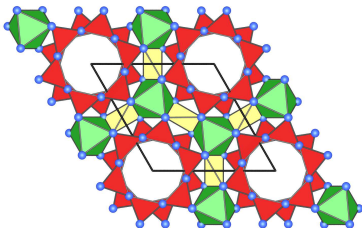
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

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; AlO_6 -Oktaeder, 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 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**
 - ▶ 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 PbO/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

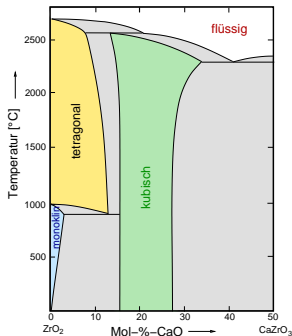
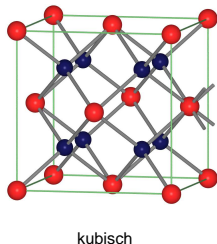
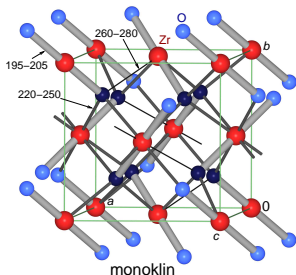
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

Zirkonia (CZ, ZrO_2): Struktur, Verwendung

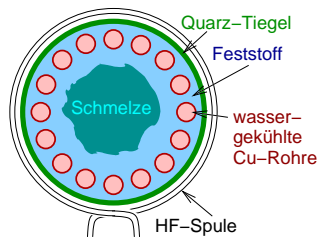
- ▶ Struktur • (monoklin) und • (kubisch)



- ▶ $T_M = 2750 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ▶ 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



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

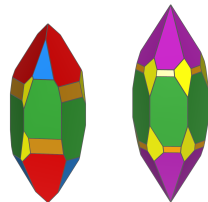
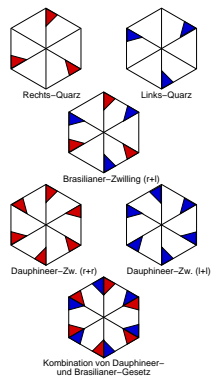
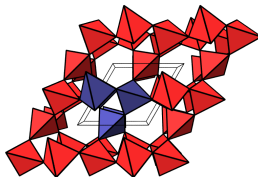
'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

Hydrothermalsynthese: Quarz

Literatur

α -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)



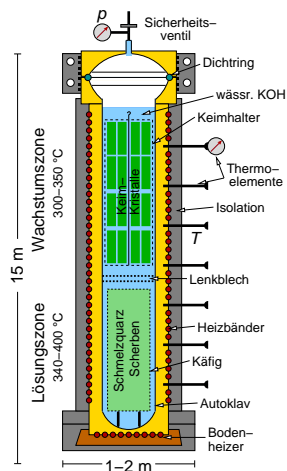
α -Quarz: Synthese

► Hydrothermal-Synthesen

- Lösungskristallisation: wässrige Lösung bei hohem T und p
- Autoklaven: Füllungsgrad + T bestimmen p
- für Oxide, die sich bei diesen Bedingungen in Wasser lösen
- ✓ auch metastabile Phasen möglich

► Synthese von α -Quarz

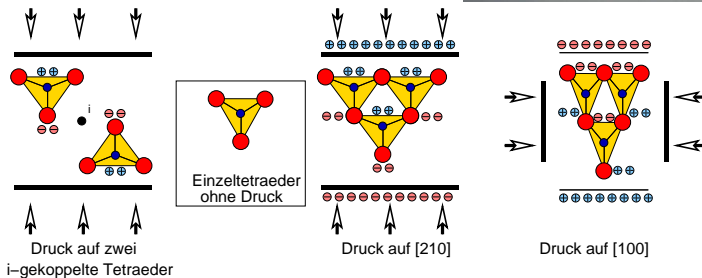
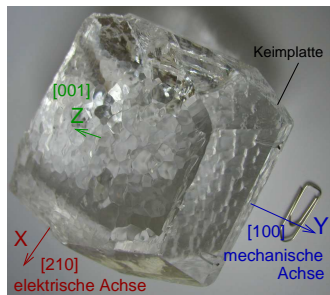
- Verfahren von G. Spezia (1905)* bis heute fast unverändert im Einsatz
- 0.5 M NaOH; Füllungsgrad 80-85 %; $p = 2000$ at
- Auflösen: ca. 400 °C
- Abscheidung: ca. 360 °C, an parallel (001) geschnittenen Keimplatten, ca. 0.5 mm/Tag
- (001)-Fläche wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig'
- [Video](#), [Epson](#)



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

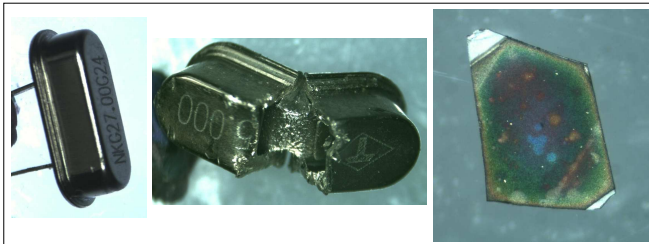
Quarz: Kristalle, Struktur, Piezoelektrizität

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



Quarz: Anwendungen

- ▶ Sensorik (z.B. Tonabnehmer, Beschleunigungssensoren)
- ▶ Aktorik
- ▶ elektrische Bauelemente (z.B. Schwingquarz) →



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. *ChiuZ*, 50, 410-419 (2016).
- ▶ B. Neubig, W. Briese, *Das große Quarzkochbuch*, Franzis-Verlag Feldkirchen (1997).
- ▶ www.djeva.ch
- ▶ diese Präsentation:
http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/agp_edelsteine.pdf



DANKE!