



Künstliche Edelsteine

Themenbereich 'Farben und Kristalle'

Caroline Röhr

AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

6. Dezember 2024

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

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

- ▶ **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 $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$

- ▶ **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 ($\mapsto$ **Materialien/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 einiger wichtiger 'Edelsteine'

'Edelstein'	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
Chrysoberyll (Alexandrit)	BeAl ₂ O ₄	8.5	1.75	3.72
Spinell	MgAl ₂ O ₄	8	1.73	3.58
Zirkonia (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
Beryll (Smaragd, Aquamarin)	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	7.5	1.58	2.69
Quarz (Amethyst, Citrin)	SiO ₂	7	1.55	2.66
Rutil	TiO ₂	6	2.75	4.26

- ▶ Größe (Form etc.)
- ▶ Preis
- ▶ Nachhaltigkeit, Arbeitsbedingungen, Umweltverträglichkeit etc.
- ▶ chemisch rein (keine Verunreinigungen $\mapsto$ Farbigkeit)
- ▶ gezielte 'Verunreinigung' (Dotierung, z.B. bei Lasermaterialien)
- ▶ weniger Baufehler (Schrauben- und Stufenversetzungen usw.)
- ▶ ohne Verzwillingung
- ▶ bestimmte kristallographische Orientierung
- ▶ in der Natur unbekannt (z.B. YAG, GGG, etc.)

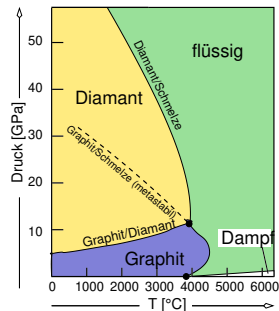
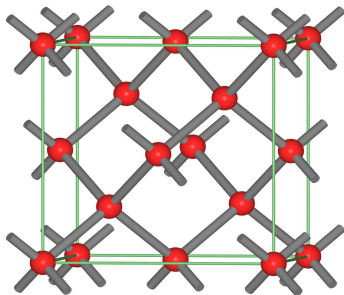
für die Auswahl der Züchtungsmethode relevante Kriterien:

- ▶ 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

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

Diamant: Struktur, Phasenbeziehungen

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

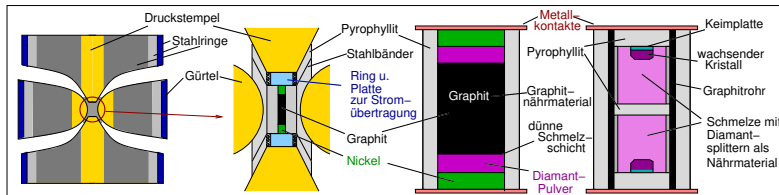


- ▶ **Stabilitätsbereiche** (für Synthese wichtig)
 - metastabil bei Normaltemperatur und Normaldruck
 - stabil bei $T = 3000 \text{ °C}$ und $p = 13 \text{ GPa}$ (130 kbar)

Diamant: Hochdruck-Hochtemperatur-Züchtung (HPHT)

► 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: MP-CVD-Züchtung ('Chemical Vapor Deposition')

► Mikrowellenplasma-CVD

- zunächst nur polykristalline Filme und Coatings (Mosaikstruktur, da $a_C \neq a_{Si}$)
- > 2020: auch einkristalline Platten bis zu Schmuck-geeigneten Grössen
- Abscheidung von C-Atomen aus mit Mikrowellen (2.45 GHz) erzeugtem Plasma
- Gasquelle: Methan + H_2 /Ar-Zusatz
- dünnes Diamantsubstrat (synthetisch oder natürlich)
- $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, t : Dickenwachstum über viele Tage - Wochen
- **schicker Erklärfilm dazu**

► Eigenschaften

- 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)
- hoher Brechungsindex ($n = 2.42$)
- chemisch inert

► Produktion/Verwendung

- ca. 100 t/a synthetisch
- polykristalline Pulver: Werkzeuge (Bohrer usw.), Schleifscheiben. Sägen etc.
- Coatings: gute Wärmeleitung, elektrische Isolationsschichten, Kratzfestigkeit etc.
- Einkristalle: optische Anwendungen, Wärmeleiter
- Preis: synthetische 'Brillianten' nur ca. $\frac{1}{10}$ des Preises von Natur-Diamanten

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

► Struktur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund-Typ) •

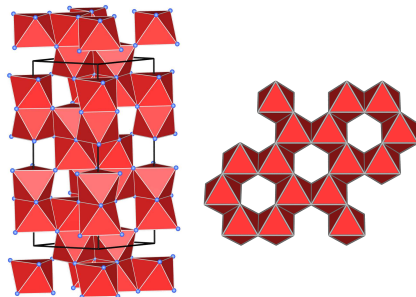
- h.c.p.-Packing von O^{2-}
- Al^{3+} in $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken
- Ionenkristall mit hohem kovalenten Bindungsanteil

► 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

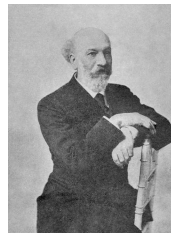
► Generelles

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

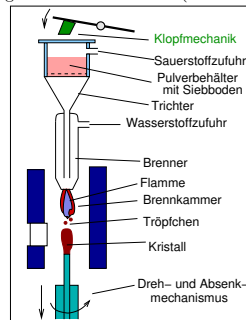
► Vorgehen (s. auch <https://djeva.com/>)

- 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)



- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

- ▶ bekannt seit 1918, besonders für Metalle und Halbleiter in Gebrauch
- ▶ JAN CZOCHELSKI (polnischer Chemiker, 1885-1953)
- ▶ Kristallisation aus stöchiometrischer Schmelze
- ▶ bekannt von Züchtung von Si-Einkristallen für Halbleiter-Zwecke
- ▶ heute sehr wichtiges Verfahren auch für Laser-Kristalle
 - Granate, z.B. Nd-YAG
 - Chrysoberyll/Alexandrit

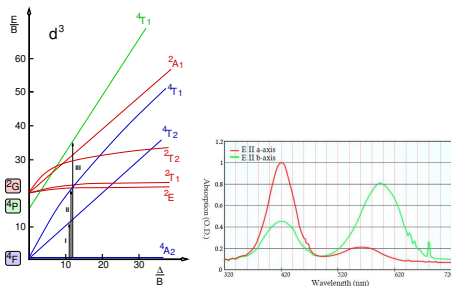


Jan Czochralski (1885-1953)*

* www.ptwk.org.pl

Chrysoberyll (Alexandrit)

- Formel Chrysoberyll: BeAl_2O_4
- dritthärtestes Mineral (MOHS: 8.5)
- Cr^{3+} -dotiert (ca. 0.8 %) $\mapsto$ Alexandrit
- Pleochroismus (+ 'Alexandrit'-Effekt)
 - bei Tageslicht: (blau)grün
 - bei 'Kunstlicht': rötlichviolett

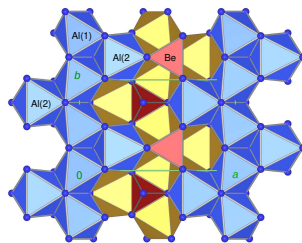
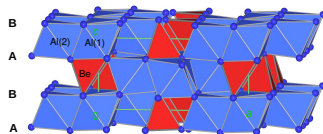


- Spin-erlaubte Übergänge (d^3 , okt.)

II: $4A_2$ nach $4T_1$: 447 nm

I: $4A_2$ nach $4T_2$: 638 nm

- **Struktur:** Olivin-Typ •
- orthorhombisch, $Pnma$
 - h.c.p.-Packung von O^{2-}
 - Be^{2+} in $\frac{1}{8}$ der Tetraeder-Lücken
 - Al^{3+} in $\frac{1}{2}$ der Oktaeder-Lücken (dotierbar z.B. mit Cr^{3+})



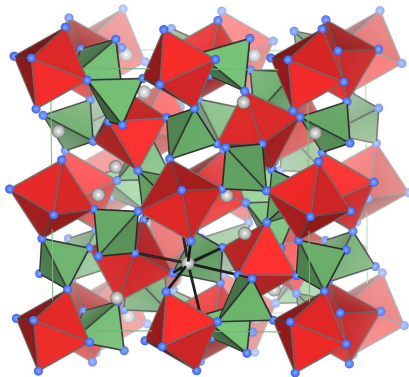
- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit $C = \text{Si}$: häufige Minerale



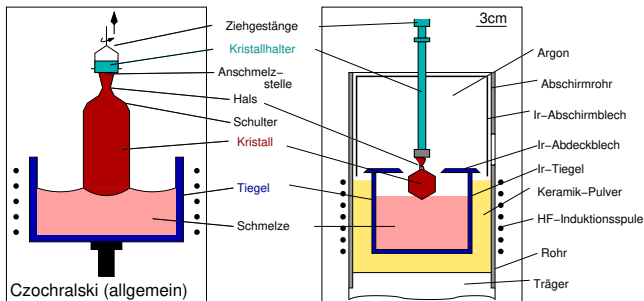
	A_3	B_2	C_3
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3
Pyrop	Mg_3	Al_2	Si_3
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3
YAG (Y-Aluminium-Gr.)	Y_3	Al_2	Al_3
GGG (Gd-Gallium-Gr.)	Gd_3	Ga_2	Ga_3

► Struktur •

- $[\text{AlO}_{6/2}]$ -Oktaeder, mit
- $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern über O-Ecken verknüpft
- A (z.B. Ln^{3+}) in Dodekaeder-Koordination (dotierbar z.B. mit 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

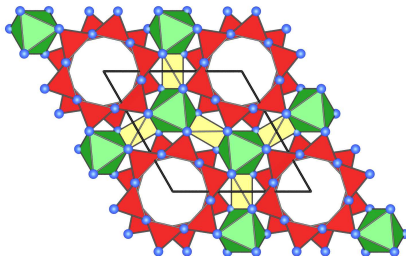
- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

► 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)

► 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 (bläßrosa): 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 ($T_M = 795^\circ\text{C}$)
- Quelle: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$
- $T = 975^\circ\text{C}$
- einfache Kühlungskristallisation

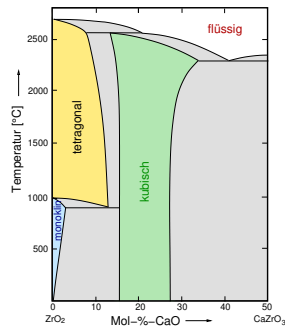
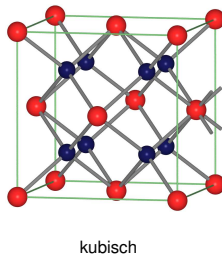
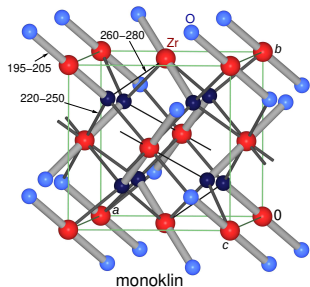
► andere Verfahren:

- Granate durch Kühlungskristallisation aus PbO/PbF_2 -Flux
- $1300^\circ\text{C} \rightarrow 950^\circ\text{C}$ mit $\dot{T} = 0.5 \text{ K/h}$
- ✗ Kristalle müssen bei 950°C vom Flux getrennt werden

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

Zirkonia (CZ, ZrO_2): Struktur, Verwendung

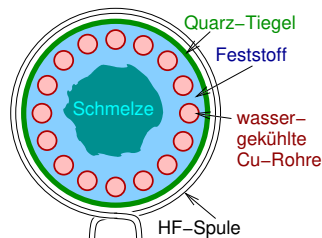
- Struktur • (monoklin) und • (kubisch)



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

- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

α -Quarz: Struktur, natürliche Quarze

► Struktur •

- trigonal,
- Raumgruppe $P3_121 \mapsto$ piezoelektrisch

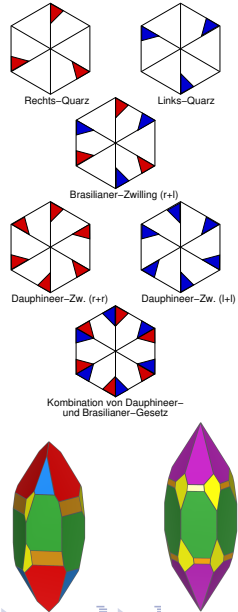
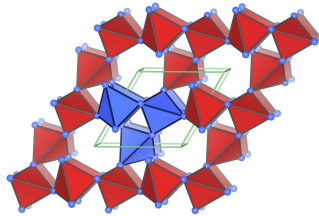
► Farbvarietäten (natürlich)

- Bergkristall (weiss)
- Rauchquarz (rauchbraun)
- Citrin (gelb)
- Rosenquarz (rosa)
- Amethyst (violett)

► natürlich $\mapsto$ meist verzwillingt

r+l: Brasilianer-Zwillinge

r+r: Dauphineer-Zwillinge

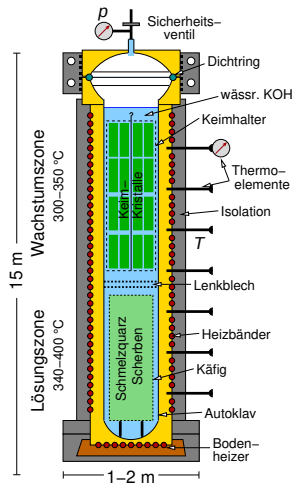


► Hydrothermal-Synthesen

- Lösungskristallisation: wässrige Lösung bei hohem T und p
- Autoklaven: Füllungsgrad + T bestimmen p
- für (bei diesen Bedingungen) lösliche Oxide
- ✓ auch metastabile Phasen möglich

► Synthese von α -Quarz

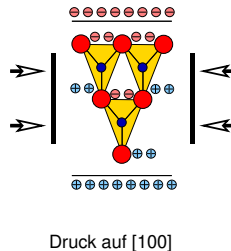
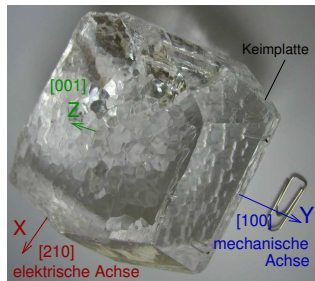
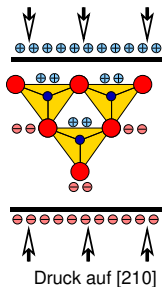
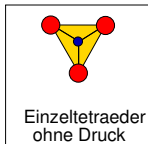
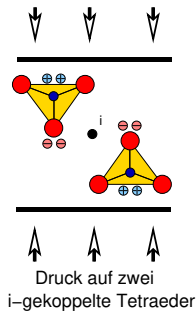
- Verfahren von G. Spezia (1905)*
bis heute fast unverändert im Einsatz
- 0.5 M NaOH; Füllungsgrad 80-85 %
- $p = 1000 - 1500$ bar
- Auflösen: ca. 400 °C
- Abscheidung: ca. 360 °C, an parallel (001) geschnittenen Keimplatten, ca. 0.5 mm/Tag
- (001)-Fläche wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig'
- Video, Epson



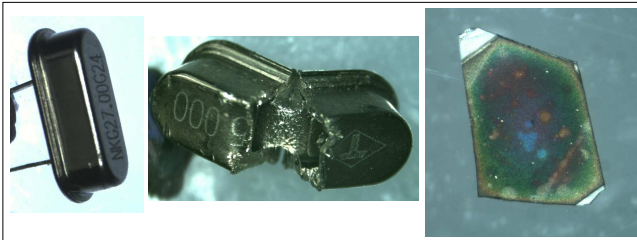
* G. Spezia, Atti. R. Accad. Sci. Torino 40, 254 (1905).

Quarz: Kristalle, Struktur, Piezoelektrizität

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



- ▶ Sensorik (z.B. Tonabnehmer, Beschleunigungssensoren)
- ▶ Aktorik
- ▶ elektronische Bauelemente (Schwingquarz) →
 - Taktgeber mit hoher Genauigkeit
 - z.B. 10 MHz mit Toleranz 30 ppm $\mapsto$ 9.9997 – 10.0003 MHz



- ① Einleitung, Übersicht
- ② Hochdrucksynthese + CVD: Diamant
- ③ VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ④ CZOCHRALSKI-Verfahren: Granate und Chrysoberyll/Alexandrit
- ⑤ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑥ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)
- ⑦ Hydrothermalsynthese: Quarz

- ▶ 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).
 - R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, Wiley (2021).
 - D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, Cengage Learning (2021).
- ▶ 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. Bries, Das große Quarzkochbuch, Franzis-Verlag Feldkirchen (1997).
- ▶ <https://djeva.com/>
- ▶ <https://www.houseofsyas.com/lab-gem-history>
- ▶ diese Präsentation:
http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/agp_edelsteine.pdf



DANKE!