

# Chemische Analyse von Saphir-Kristallen

## Probleme mit Mahlabrieb bei der Zerkleinerung

R. Bertram und S. Ganschow



Abb. 1: Saphirkristalle mit unterschiedlichen Dotanden (v.l.n.r.: reiner Saphir, Cr-Saphir, Ti-Saphir, Ni-Saphir)

Die Konzentration von Dotierungselementen (Titan, Chrom, Nickel) in Saphir-Kristallen kann nach Mikrowellenaufschluss mittels optischer Emissionsspektrometrie bestimmt werden. Bei Einsatz von Mikrowellen, die höhere Temperaturen (300 °C) ermöglichen, ist nur noch eine mechanische Grobzerkleinerung erforderlich, das Problem des Mahlabriebes in einer Mühle tritt nicht mehr auf. An drei Saphir-Kristallen (Dotierung mit Titan, Chrom oder Nickel) wird der Einfluss der Probenvorbereitung auf das Analysenverfahren beschrieben.

Die technische Anwendung von Saphir-Kristallen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) z.B. als Laser-Materialien (Dotierung mit Chrom oder Titan) setzt eine immer höhere Materialperfektion der Kristalle voraus. Saphir-Einkristalle (Abb. 1) werden als massive Volumenkristalle nach dem Czochralski-Verfahren [1,2] gezüchtet. Die Perfektion der Kristalle wird durch die Reinheit der Ausgangskomponenten, die Ziehgeschwindigkeit, die Temperaturverteilung und die Züchtungsatmosphäre maßgeblich bestimmt [3].

Wie gezeigt werden konnte, lassen sich die Saphir-Kristalle bei genügend feiner Zerkleinerung (z.B. Schwingmühle) vollständig mittels Mikrowellentechnik mit Mineralsäuren aufschließen, wobei bei der Zerkleinerung

aber Mahlabrieb auftritt (Wolframcarbid-Mahlgarnitur enthält neben Wolfram auch 6% Kobalt [4]), deshalb müssen diese beiden Elemente mit analysiert und in der Massenbilanz der chemischen Analyse berücksichtigt werden [5].

In letzter Zeit wurden auf dem Gebiet der Mikrowellenaufschlusstechnik von verschiedenen Anbietern Neuentwicklungen der Gerätetechnik vorgestellt, die auch den Aufschluss bei höheren Temperaturen (bis 300 °C) erlauben [7]. Im Folgenden soll untersucht werden, ob diese erweiterten Möglichkeiten Vorteile für die Analyse von Saphir-Kristallen bringen und dabei auf eine Feinmahlung der Saphir-Kristalle verzichtet und damit das Problem des Mahlabriebes umgangen werden kann.

### Experimentelles

Die Zerkleinerung der Saphir-Kristalle erfolgte nur grob mechanisch mit einem Hammer, wobei die Kristalle nicht direkt mit dem Hammer oder der Unterlage in Berührung kommen dürfen (z.B. Ummantelung der Kristalle mit einem Tuch und mehreren Lagen Wägebepapier). Parallel dazu wurde die Fein-Zerkleinerung der Saphir-Kristalle in einer Schwingmühle (MM-2, Retsch) mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbid durchgeführt [5].

Die nachfolgenden Versuche zum Aufschluss der grob zerkleinerten Saphire wurden in einem mikrowellenbeheiztem Hochdrucksystem (Turbowave-Autoklav, MLS) bei Temperaturen bis 300 °C durchgeführt. Zum Vergleich wurden die fein zerkleinerten Saphire auch in einer Mikrowelle bei 250 °C (Ethos plus, MLS) aufgeschlossen [5]. Zur Analyse der Aufschlusslösungen wurde ein ICP OES-Spektrometer (Iris Intrepid HR Duo, Thermo Fisher Scientific) eingesetzt [6].

### Ergebnisse

Um geeignete Aufschlussbedingungen für den Autoklav zu finden, wurden die ersten Untersuchungen zunächst mit undotierten Saphir-Kristallen durchgeführt. Die Ergebnisse zum Mikrowellenaufschluss dieser zerkleinerten Saphir-Kristalle sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zunächst wurde nur Schwefelsäure eingesetzt (Aufschluss A), der Aufschlussgrad ist aber nicht ausreichend. Dieser wird errechnet, indem man den ermittelten Aluminiumgehalt in Aluminiumoxid umrechnet (Saphir = 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Auch die Verwendung eines Gemisches von Schwefel- und Phosphorsäure (dieses Gemisch hat sich bei den früheren Mikrowellenaufschlüssen von sehr fein gemahlten Saphir-Kristallen bewährt [5]) bei gleichzeitiger Erhöhung der Tem-

Tab. 1: Saphir-Kristalle: Aufschlussgrad und -bedingungen (Autoklav)

	Aufschluss A	Aufschluss B	Aufschluss C
Saphir-Probe (mittlere Korngröße)	280 °C, 3h, 2 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 ml H <sub>2</sub> O	300 °C, 1h, 2 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	300 °C, 3h, 2 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5ml H <sub>2</sub> O
	Aufschlussgrad	Aufschlussgrad	Aufschlussgrad
Saphir-1 (1-2 mm)	0,2 %	96 %	100 %
Saphir-2 (0,5-1 mm)	34 %	100 %	100 %
Saphir-3 (0,1-0,2 mm)	80 %	100 %	100 %
Saphir-4 (< 0,01 mm)	100 %	100 %	100 %

Tab. 2.: Analyse von Saphir-Kristallen: Vergleich der Aufschlussverfahren

Saphir-Kristalle: Dotandenkonzentration		
Probe	Fein-Zerkleinerung (Schwingmühle) + Mikrowellen-Aufschluss	mechanische Grob-Zerkleinerung (Hammer) + Autoklav-Aufschluss
Ti:Saphir	630 ± 40 ppm Ti	650 ± 30 ppm Ti
Ni:Saphir	117 ± 10 ppm Ni	113 ± 16 ppm Ni
Cr:Saphir-A	9300 ± 100 ppm Cr	9400 ± 100 ppm Cr
Cr:Saphir-B	91 ± 13 ppm Cr	101 ± 11 ppm Cr

Tab. 3: Wellenlängen für Dotierungselemente (Ti, Ni, Cr) und Beeinflussung durch Elemente des Mahlabriebes (W, Co)

Probe	Wellenlängen λ (nm)	Bemerkung
Cr: Saphir	Cr: 283,563 und 284,325	für Cr: Saphir-A geeignet für Cr: Saphir-B nicht geeignet (OH-Banden)
	Cr: 205,552 und 357,869	für Cr: Saphir-A geeignet für Cr: Saphir-B nur bedingt geeignet, da Beeinflussung bei höheren W-Konzentrationen (zusätzlicher Peak bei 357,90 nm)
Ni: Saphir	Ni: 221,647 und 216,556	Störung durch W
	Ni: 231,604	keine Beeinflussung durch W und Co
Ti: Saphir	Ti: 334,941 und 323,452	keine Beeinflussung durch W und Co

peratur auf 300 °C (Aufschluss B) bringt zwar eine Verbesserung der Aufschlussgrade. Für die Aufgabenstellung ist das jedoch nicht ausreichend, da gerade die nur mechanisch grob zerkleinerte Probe (Saphir -1) von Interesse ist, um die Problematik des Mahlabriebes zu umgehen.

Die Bedingungen wurden weiter verändert (Aufschluss C) und das Ergebnis zeigt, dass nun bei allen Saphir-Proben ein vollständiger Aufschluss erreicht wird. Kürzere

Haltezeiten als 3h bei 300 °C führten nicht zuverlässig zu klaren Lösungen.

Mit den nun gefundenen Aufschlussbedingungen wurden die dotierten Saphire untersucht. Die Analysen der Aufschlusslösungen zeigen für alle Saphire eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des Aufschlusses in der Mikrowelle (250 °C, Feinzerkleinerung in der Schwingmühle) und denen, die mit dem Autoklav (300 °C, mechanische Grobzerkleinerung) erhalten wurden (Tab. 2).

Die Messung der Aufschlusslösungen mit der ICP OES wurden bei verschiedenen Wellenlängen pro Element durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die Beeinflussungen der Wellenlängen durch die Elemente der Mahlgarnitur (Wolfram und Kobalt). Bei den Chrom-Saphiren ist die Beeinflussung von der Chromkonzentration abhängig. Bei den Saphiren mit Titan- oder Nickel-Dotierungen steht zumindest eine Wellenlänge zur Verfügung, die nicht durch Wolfram oder Kobalt beeinflusst wird.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei Einsatz der Schwingmühle (Wolframcarbid-Mahlgarnitur) die Konzentration von Wolfram und Kobalt in den Aufschlusslösungen deutlich höher ist als die eigentlich zu bestimmende Konzentration der Dotierungselemente (Beispiel Ni:Saphir: 0,012 Ma-% Ni; 0,084 Ma-% Co und 1,4 Ma-% W).

## Zusammenfassung

Die hier vorgestellte neue Aufschlussmethode erlaubt die chemische Analyse von Dotierungselementen (Titan, Chrom, Nickel) in Saphir-Kristallen, ohne dass eine Feinzerkleinerung in einer Mühle erfolgen muss. Damit wird eine Kontamination der Probe bei der Zerkleinerung deutlich verringert. Eine Beeinflussung der für die Analyse der Dotierungselemente verwendeten Wellenlängen durch die Elemente der Mahlgarnitur (Wolfram, Kobalt) kann so verhindert werden. Das ganze Analysenverfahren wird erheblich vereinfacht.

## Danksagung

Der Dank der Autoren gilt der Firma MLS für die Durchführung der Aufschlüsse im Autoklav.

Literatur ist beim Autoren erhältlich.

## KONTAKT |

**Dr. Rainer Bertram**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ), Berlin  
rainer.bertram@ikz-berlin.de

**Dipl.-Phys. Steffen Ganschow**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ), Berlin  
stefffen.ganschow@ikz-berlin.de