

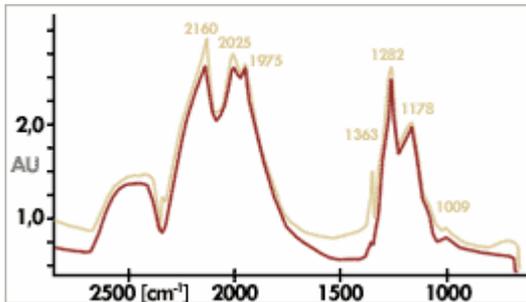
Farbänderung durch HPHT-Treatment

Farbänderungen zu erzeugen – färben, umfärben, entfärben – heißt beim Diamanten Einfluss zu nehmen auf seine Kristallstruktur, darin Defekte zu erzeugen oder auszuheilen, und zwar solche, die Farbzentren sind. Schon lange bekannt ist, dass man mit energiereicher Bestrahlung im Diamant Farbzentren erzeugen kann. Waren es anfänglich die Strahlungsarten beim radioaktiven Zerfall, so nutzte man später andere Strahlungsquellen mit neutralen Teilchen (Neutronen) oder geladenen Teilchen (z.B. Elektronen).

Für eine lange Zeit waren diese Techniken der Bestrahlung mit Neutronen und schnellen Elektronen hoher Energie die einzigen genutzten Methoden zur Erzeugung verschiedener Farben in Diamanten. Aus diesen Versuchen resultieren zahlreiche Kenntnisse über die Farbzentren. Die hochenergiereiche Strahlung erzeugt vor allem sogenannte Frenkel-Defekte, wobei Atome von ihren Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze versetzt werden. So erzeugte neutrale Vakanzen (Gitterleerstellen), bezeichnet als GR1-Zentren, ergeben eine Absorption bei einer Wellenlänge von 741 nm, was je nach Konzentration der Zentren zu einer mehr oder weniger intensiven blauen Farbe führen kann. Solche Konfigurationen von Leerstellen und Zwischengitterplätzen sind nicht stabil. Sie können bereits bei Raumtemperatur ausheilen und die Farbe verschwindet. Zudem haftet so behandelten Diamanten immer der Ruf einer Bestrahlung an, so dass sie wenig Anklang finden und deutlich minderbewertet werden.

Seit einigen Jahren nun nutzt man eine andere, strahlungsfreie Behandlungsmethode um Farbveränderungen bei Diamanten zu erreichen. Es ist die Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung (HP-HT-Behandlung), stets oberhalb der Stabilitätslinie zwischen Graphit und Diamant, d.h. bei Drücken um oder über 5 Gpa (50 kbar) und Temperaturen zwischen 1800 K und 2300 K. Diese Behandlung erfolgt in den Pressen, in denen auch die synthetischen Diamanten hergestellt werden. Die Druck- und Temperaturbedingungen sind in etwa untereinander vergleichbar und auch grob vergleichbar mit den geodynamischen Bedingungen der natürlichen Diamantbildung. Man kommt also der Natur recht nahe, wenn auch bei weitem nicht hinsichtlich der Zeit.

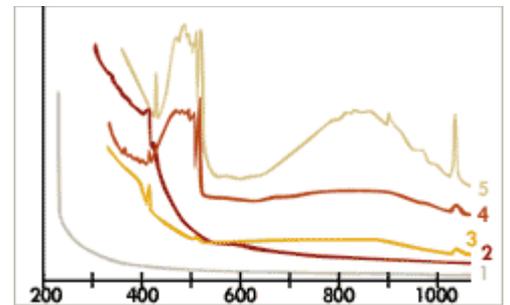
Das Ergebnis einer solchen HP-HT-Behandlung hängt nicht nur von den Druck-Temperatur-Bedingungen und der Zeitdauer eines Versuches ab, sondern von dem, was der Diamant an Voraussetzungen selbst mitbringt und was er an chemischen und strukturellen Defekten in sich trägt. Zunächst ist es ein statistisches Problem. Diamanten vom Typ IIa enthalten sehr wenig oder zumindest wenig Stickstoff und sind demzufolge kaum in der Lage, genügend an Stickstoff gebundene Farbzentren zu erhalten. Diamanten vom Typ Ia können mehr oder weniger Stickstoff enthalten (meistens zwischen 100 und 1000 ppm) und bieten beste Voraussetzungen für an Stickstoff gebundene Farbzentren. So lassen sich zumindest tendenziell bestimmte Aussagen bezüglich der zu erwartenden Farbeffekte machen. Dann jedoch ist zu berücksichtigen, dass jeder Diamant seine individuellen Eigenschaften aufweist, die für jeden einzelnen Diamanten keine präzisen Voraussagen gestatten, so z.B. zur Entfärbung, diskreten Farbe, Farbtönung oder Farbsättigung.



Die HP-HT-Behandlung wird im Allgemeinen genutzt, um als Schmuck schlecht bewertete oder nicht verwertbare braune natürliche Diamanten zu verbessern. Dabei kann ein drastischer Farbwechsel erfolgen. Bei Typ IIa - Diamanten resultiert die braune Farbe aus starker plastischer Deformation. Die dabei entstandenen hohen Versetzungsdichten von etwa 10^{15} mm^{-3} bedingen hohe Konzentrationen unterbrochener Bindungen, wo die Kohlenstoffatome submonoatomar an den Versetzungslinien oder Ebenen im graphitartigen sp^2 -hybridisierten Zustand vorliegen und die untypische Untergrundabsorption im Sichtbaren ergeben. Die HP-HT-Behandlung führt zu einem Ausheilen der strukturellen Defekte. Die Versetzungsdichte wird geringer, unterbrochene Bindungen

rekombinieren und die Braunfärbung wird reduziert bis zum fast Farblosen.

Typ Ia - Diamanten wandeln ihre braunen Farben bei HP-HT-Behandlung in lebhaft gelbgrüne Farben verschiedener Tönungen und Sättigungen um. Ursache hierfür ist die Bildung verschiedener an Stickstoff gebundener Farbzentren, sogenannter VN-Komplexe, Leerstellen (V=Vakanzen) und Stickstoffatome in bestimmten Anordnungen. Sie entstehen z.T. durch das Einfangen von Leerstellen durch ein Stickstoffpaar (A-Zentrum mit Absorptionsmaximum im IR bei einer Wellenzahl von 1282 cm^{-1}) zu einem H3-Zentrum (ein A-Aggregat und eine (oder zwei) neutrale Leerstellen) mit einer Absorption bei 503 nm , oder durch ein B-Aggregat (B=4 N-Atome an den Ecken eines Tetraeders mit zentraler Leerstelle, IR-Absorptionsmaximum bei 1175 cm^{-1}) zu einem H4-Zentrum mit einer Absorption bei 496 nm . Weitere



VN-Komplexe sind die als N3 und N2 benannten Farbzentren, triangulare Anordnungen von drei Stickstoffatomen mit neutraler oder negativ geladener Vakanz, mit Absorptionen bei 415 nm bzw. 478 nm , NVo- bzw. NV-- Zentren (jeweils ein N-Atom mit einer neutralen bzw. negativen Vakanz), mit Absorptionen bei 575 nm bzw. 637 nm , sowie die H2-zentren, wohl mit analoger Konfiguration wie das H3-Zentrum, aber im negativ geladenen Zustand, mit Absorption im Nahen Infrarot bei 986 nm und Resonanzen in den sichtbaren Bereich hinein. Die zuletzt angeführten Zentren können aus der Dissoziation der A- oder B-Aggregate sowie dem Zerfall von Platelets gebildet werden. Die Farben ergeben sich dann aus den unterschiedlichen Verhältnissen der Farbzentren und ihren entsprechenden Absorptionsbanden und eventuell weiteren optischen Effekten, deren Ursachen oft noch nicht geklärt sind. Die Farbintensität ist im allgemeinen nicht abhängig vom Stickstoffgehalt eines Diamanten, sondern mehr davon, wie viel Vakanzen von den Stickstoffatomen oder -aggregaten eingefangen werden.

Bei der weiteren Entwicklung der HP-HT-Behandlung zur Färbung bzw. Entfärbung der Diamanten geht es darum, die komplizierten Zusammenhänge und die vielfältigen Reaktionen im Kristallinneren in Abhängigkeit von den Zustandsparametern Druck und vorrangig Temperatur sowie ihren individuellen internen Voraussetzungen bezüglich substitutionell eingebauter chemischer Fremdelemente und der Realstruktur.

Fest steht, dass die durch eine HP-HT-Behandlung erzeugten Farbeffekte stabil sind und nicht verblassen, weder bei erhöhten Temperaturen noch über einen längeren Zeitraum.