

Die Farbe und Farbursache von unbehandelten und behandelten natürlichen und synthetischen Diamanten

The colour and colour origin of untreated and treated natural and synthetic diamonds

T. HAINSCHWANG, Balzers/Liechtenstein

Zusammenfassung

Während die große Mehrheit aller Diamanten farblos bis nahezu farblos ist, kommen Diamanten in einer großen Varietät an natürlichen Farben vor, die den ganzen Regenbogen abdecken (Abb. 1). Viele dieser Farben können in Diamanten auch durch Farbbehandlungen wie Bestrahlung, Hitzebehandlung und HPHT (Hochdruck – Hochtemperatur) Behandlung kreiert werden. Auch synthetische Diamanten können in einigen Farben hergestellt werden, aber hier können viele der Farben die in naturfarbigen natürlichen Diamanten existieren nur durch Behandlungen induziert werden, und manche dieser Farben können in synthetischen Diamanten gar nicht gefunden werden. Chemisch reiner Diamant ohne spezifische kristallographische Defekte ist perfekt farblos, aber die allermeisten Diamanten enthalten chemische Verunreinigungen und ein stark defektes Kristallgitter. Abhängig von Präsenz, der Art sowie der Konzentration der Verunreinigungen und Defekte kann das Aussehen eines Diamanten von farblos bis stark gefärbt variieren. Dies gilt für natürliche Diamanten, für behandelte natürliche Diamanten und auch für synthetische Diamanten. Dieser Artikel gibt einen Überblick aller Farben die in natürlichen und synthetischen Diamanten gefunden werden können, aller Farben die anhand von Behandlungen in solchen Diamanten erzeugt werden können und erläutert den Ursprung dieser Farben.

Abstract

While the vast majority of diamonds is colourless to near-colourless, natural diamonds occur in a large range of natural colours that cover all the hues of

the rainbow (Fig. 1). Many of these colours can also be created in diamond by colour treatments such as irradiation, annealing and HPHT treatment. Synthetic diamonds can be also grown in few colours, but here many of the colours that can be found in naturally coloured natural diamond can only be created by treatments and some colours cannot at all be created in synthetic diamonds. Chemically pure diamond, free of specific crystallographic defects, is perfectly colourless, but the vast majority of diamonds contains chemical impurities and a highly defective crystal lattice. Depending on the presence, nature, and concentration of these impurities and defects, a diamond's appearance can vary from colourless to strongly coloured. This is true for natural diamonds, treated natural diamonds and also synthetic diamonds. This paper gives an overview of the colours that can be found in natural and synthetic diamonds, the colours that can be created for such diamonds by treatments, and the causes of these colours.

Einleitung

Diamant wird in unterschiedliche Typen klassifiziert, welche darauf basieren ob Stickstoff oder Bor via Infrarotspektroskopie detektierbar sind, und in welcher Form der Stickstoff vorhanden ist. Praktisch stickstofffreie Diamanten werden als Typ II klassifiziert, stickstoffhaltige Diamanten als Typ I. Typ II Diamanten werden in Typ IIa und IIb unterteilt, wobei beide praktisch stickstofffrei sind, aber der Typ IIb Diamant borhaltig ist. Typ I Diamanten werden in Typ Ia und Typ Ib unterteilt, wobei Typ Ia Diamanten aggregierten Stickstoff enthalten und



Abb. 1 Diamant existiert in allen Farben des Regenbogens, von Violett über Blau, Grün, Gelb, Orange, Rot bis Purpur (oberste und mittlere Reihe) aber auch in diversen achromatischen Farben von Farblos über Weiss, Grau, Braun bis Schwarz (unterste Reihe). Fotos T. Hainschwang.

Fig. 1 Diamond exists in all colours of the rainbow, from violet via blue, green, yellow, orange, red to purple (top and centre row), but also in a range of achromatic colours from colourless via white, gray, brown to black (bottom row). Photos T. Hainschwang.

Typ Ib Diamanten Einzelstickstoff – also nicht-aggregierten Stickstoff – enthalten (BREEDING et al., 2011). Es wurde kürzlich vorgeschlagen, Untertypen der Typ Ib Kategorie einzuführen, und zwar den Typ IbX und den Typ IbY (HAINSCHWANG et al., 2012); wie die Namen andeuten enthält der Typ IbX hauptsächlich X Zentren (positiv geladenen Einzelstickstoff) während der Typ IbY hauptsächlich Y Zentren enthält (ein Defekt in Typ Ib Diamanten von unbekannter Struktur). Der Typ Ia wird ausserdem in Typ IaA und Typ IaB unterteilt, davon abhängig ob A Aggregate welche aus Di-Stickstoff (also aus 2 Stickstoffatomen) bestehen,

oder B Aggregate die aus 4 Stickstoffatomen die eine Gitterleerstelle umgeben bestehen, vorhanden sind. Mischformen dieser Typen sind nicht aussergewöhnlich, also Diamanten, welche den Stickstoff in unterschiedlichen Formen enthalten. Dementsprechend werden solche Diamanten z.B. als Typ IaAB, oder IaA/Ib benannt und auch deren Stickstoffgehalt quantifiziert indem Typ IaAB Diamanten z.B. als IaA>B, IaA>>B, IaB>A oder IaB>>A klassifiziert werden, also abhängig davon ob und wie sehr die A oder die B Aggregate dominieren (Abb. 2).

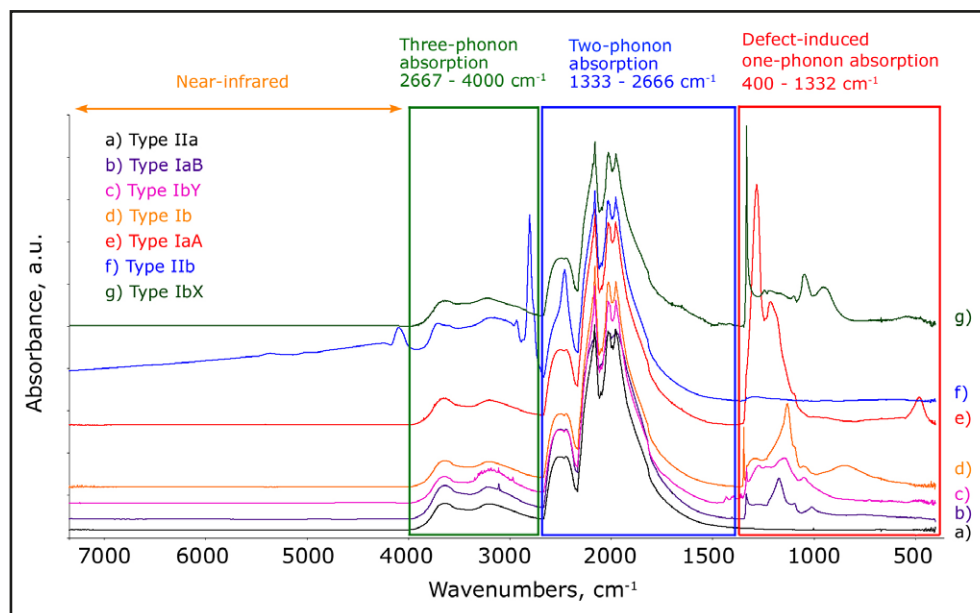


Abb. 2

Diamant wird in unterschiedliche Typen unterteilt, basierend auf der Präsenz oder Abwesenheit von Stickstoff oder Bor und der Aggregatsform des Stickstoffs via Infrarotspektroskopie. Als neu vorgeschlagene Typen sind auch Typ IbX und Typ IbY in dieser Grafik vertreten.

Fig. 2

Diamond is divided into different types via infrared spectroscopy, based on the presence or absence of nitrogen or boron and nitrogen aggregation. Two recently suggested new types are also included in this graph, Type IbX and Type IbY

Diamant ist in seiner reinsten Form, also praktisch frei von chemischen Verunreinigungen und Defekten, komplett farblos. Dies rührt daher, dass Diamant energetisch gesehen eine sehr grosse Bandlücke besitzt. Das bedeutet, dass der Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband zu gross für die Energie von sichtbarem Licht ist (400 nm = 3.1 eV, 750 nm = 1.65 eV) und Elektronen nur vom Valenz- zum Leitungsband gelangen, wenn Energie über derjenigen von sichtbarem Licht absorbiert werden, also Licht von kürzerer Wellenlänge. Bei Typ IIa Diamant – also praktisch stickstofffreiem Diamanten – liegt diese Energie bei 5.47 eV, was ca. 225 nm entspricht (DEAN et al., 1965). Dies heisst, dass Typ IIa Diamant erst bei 225 nm Licht absorbiert, also von 225 nm bis ins mittlere Infrarot praktisch perfekt transparent ist, mit Ausnahme der vergleichsweise schwachen Absorption des Diamantgitters zwischen ~ 3970 und $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ (= ~ 2520 bis ~ 7300 nm).

Die Totalabsorption bei Typ Ia Diamant – also Diamant welcher Verunreinigungen bestehend aus aggregiertem Stickstoff enthält – ist um rund 100 nm verschoben; hier verursacht der Stickstoff in A Aggregaten ein Energieniveau innerhalb der Bandlücke bei ca. 4.0 eV, was 310 nm entspricht (SUTHERLAND et al., 1954). Dies bedeutet wiederum, dass ein Typ Ia Diamant komplett farblos sein kann, da er neben der Diamantabsorption im Infrarot-Bereich keinerlei Absorption von 310 nm bis ins mittlere Infrarot aufweist. Es gibt eine ganze Reihe Defekte im Diamantgitter, die Energieniveaus innerhalb der Bandlücke bilden, welche eine Absorption im sichtbaren Bereich ermöglichen; dies heisst, dass Diamant aufgrund solcher Defekte in unterschiedlichen Farbschattierungen erscheinen kann.

Defekte in Diamant werden in intrinsische und extrinsische Defekte, sowie Komplexe bestehend aus gemischt intrinsische/extrinsischen Defekten unterteilt. Intrinsische Defekte sind solche, die nur das reine Diamantgitter betreffen, das heisst Fehlstellen im Gitter wie Gitterleerstellen und Zwischengitteratome. Extrinsische Defekte sind chemische Verunreinigungen wie Stickstoff, Wasserstoff, Bor, Nickel und Sauerstoff. Die bei weitem verbreitetsten Defekte in Diamant sind jedoch gemischt intrinsische/extrinsische Defekte, das heisst Verbindungen bestehend aus chemischen Verunreinigungen und Gitterleerstellen oder Zwischengitteratomen.

Die unterschiedlichen Defekte und zum Teil Kom-

binationen der diversen Defekte, sind dafür verantwortlich, dass Diamant in so vielen unterschiedlichen Farbschattierungen existiert, von denen naturfarbige Diamanten in Grün, Blau, Rosa, Purpur, Violett und Rot zu den allerseltensten und teuersten gehören. Ausnahmen zu den Farben die durch Defekte verursacht werden sind die allermeisten der schwarzen, trüb grauen und milchig weißen Diamanten; die Ursachen dieser Schattierungen sind in Einschlüssen zu finden.

Einige wichtige Diamant-Defekte und deren Absorptionen und Lumineszenzen

Diamant ist ein ausgesprochen defektreiches Material. Die Diversität der Defekte, die in Diamanten gefunden werden, ist riesig und diese vielen Defekte zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich größtenteils via optischer Spektroskopie finden lassen. Dies heisst, dass die Mehrzahl der Diamantdefekte entweder per UV-Vis-NIR-IR Absorptionsspektroskopie (also im Wellenlängenbereich von 225 bis 25'000 nm) oder Lumineszenz Spektroskopie (im Wellenlängenbereich von 225 bis ca. 1200 nm) detektiert werden können (WALKER, 1979). Für einen vergleichsweise kleinen Teil der in den Spektren gefundenen Absorptionen und Lumineszenz-Peaks sind die verantwortlichen Defekte bekannt. Einige der wichtigsten Defekte in Diamant sind hier beschrieben. Die Originalreferenzen zu allen Defekten sind in dem Handbuch von A. M. Zaitsev zu finden (ZAITSEV, 2001). Die Struktur der Banden in Absorption und Photolumineszenz ist in der Diamant-Spektroskopie generell stark ausgeprägt und charakteristisch, bestehend aus einer schmalen Bande, die einen reinen elektronischen Übergang repräsentiert, Null-Phonon-Linie genannt (Zero-phonon line, ZPL), und breitere und stetig schwächer werdende vibronischen Nebenbanden die durch die Kopplung des elektronischen Übergangs mit Schwingungsübergängen (Gitterschwingungen) entstehen. In der Absorption sind die vibronischen Nebenbanden auf höherer Energie (kürzerer Wellenlänge) als die ZPL zu finden, in der Photolumineszenz auf niedrigerer Energie (längerer Wellenlänge) (WALKER, 1979; COLLINS, 1982) (Abb. 3).

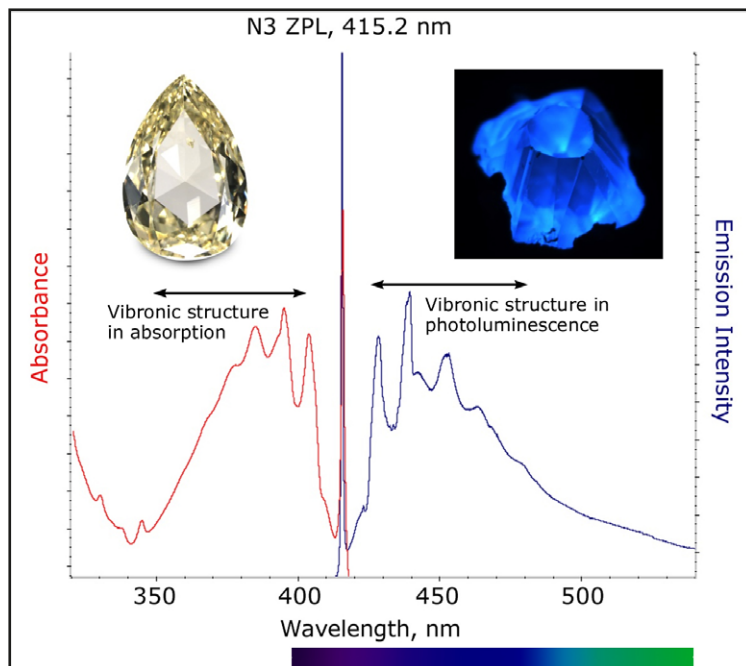


Abb. 3

In der Diamant-Spektroskopie erscheinen Defekte generell in einer sehr ausgeprägten Form, mit einer deutlichen Nullphonon-Linie (ZPL) und breiteren vibronischen Nebenbanden. In der Absorptionsspektroskopie befinden sich die vibronischen Nebenbanden auf kürzerer Wellenlänge als die ZPL, in der Photolumineszenz-Spektroskopie sind diese Banden auf höherer Wellenlänge zu finden. Bei vielen Defekten sind die vibronischen Nebenbanden von Absorption und Lumineszenz praktisch Spiegelbilder voneinander. Fotos T. Hainschwang.

Fig. 3

Defects in diamond spectroscopy generally have a very characteristic appearance, with a distinct narrow zero-phonon-line (ZPL) and broader vibronic sidebands. In absorption spectroscopy the vibronic sidebands can be found at shorter wavelengths than the ZPL, in photoluminescence spectroscopy the sidebands are found on longer wavelengths. For many defects the vibronic sidebands of absorption and luminescence appear practically like mirror images of each other. Photos T. Hainschwang

Intrinsische Defekte

V^0 , GR1 Defekt: dieser Defekt ist eine Gitterleerstelle (auch Fehlstelle genannt) ohne Ladung, also eine unbesetzte Gitterposition die entsteht, wenn ein Kohlenstoffatom aus seiner ursprünglichen Position im Gitter geschlagen wurde. Der GR1 Defekt wird in Absorption und Lumineszenz detektiert, mit seiner Null-Phonon-Linie (ZPL [Zero-Phonon-Line]) bei 741.2 nm. Die Absorptionsbande von GR1 alleine verursacht eine grünlich-blaue Farbe in Diamanten, da die vibronische Komponente bis weit in den sichtbaren Bereich des Spektrums reicht. Die Lumineszenz von GR1 ist für das Auge unsichtbar, da sich die ganze PL-Bande im nahinfraroten Bereich des Spektrums befindet.

V^- , ND1 Defekt: der ND1 Defekt ist eine negativ geladene Gitterleerstelle. Dies entsteht, wenn ein Kohlenstoffatom aus seiner Gitterposition geschlagen wird und überschüssige Elektronen vorhanden sind. Solch überschüssige Elektronen sind insbesondere in Typ Ib Diamanten verfügbar, da das C-Zentrum (Einzelstickstoff) mit 5 Valenzelektronen eines mehr hat als Kohlenstoff mit seinen 4 Valenzelektronen, welches somit frei zur Verfügung steht. Der ND1 Defekt wird nur in Absorption nachgewiesen und zwar anhand einer Absorption bei 393.6 nm.

I^0 , Kohlenstoff-Zwischengitteratom: Kohlenstoff-Zwischengitteratome entstehen, wenn Kohlenstoff aus seiner normalen Gitterposition geschlagen wird. Der Kohlenstoff befindet sich dann zwischen den Gitterpositionen, und wird dann als Zwischengitteratom bezeichnet.

„Vacancy Cluster“: als „Vacancy Cluster“ wird eine Anhäufung von Gitterleerstellen bezeichnet, die man insbesondere in braunen Diamanten und vermutlich auch rosa bis roten Diamanten findet. Solche „Vacancy Clusters“ sind verantwortlich für Absorptions-Kontinua, die den ganzen Bereich vom Nahinfrarot bis ins UV abdecken und welche die braune Farbe von Diamanten verursachen.

Extrinsische Defekte

N_A , A Aggregat (oder A Zentrum): Das A Aggregat ist ein Defekt der aus zwei benachbarten Stickstoffatomen besteht, die zwei Kohlenstoffatome ersetzen. Dieser Defekt verursacht keinerlei Farbe, da er nur zu Totalabsorption um 310 nm im UV Bereich führt; nachweisen kann man das A

Zentrum im Infrarotspektrum, wo es zu 1-Phonon Absorptionen bei 1282 cm^{-1} ($\text{nm} = 10'000'000/\text{cm}^{-1}$), 1215 cm^{-1} und 480 cm^{-1} führt. Diamanten die praktisch ausschliesslich Stickstoff in Form von A Aggregaten enthält werden als Typ IaA Diamanten klassifiziert.

$[\text{N}_s]_0$ Einzelstickstoff (oder C Zentrum): Das C Zentrum besteht aus einzelnen Stickstoffatomen die Kohlenstoffatome im Gitter ersetzen. Mit seinen 5 Valenzelektronen agiert Einzelstickstoff als Elektronen-Donor, welcher ein Donor-Niveau in der Bandlücke verursacht. Um diese Elektronen ins Leitungsband zu übertragen wird, genügt nun eine Energie von über 2.2 eV (ca. 560 nm), was bedeutet, dass das C Zentrum eine Absorption von Licht im sichtbaren Bereich verursacht, die von Grün bis Violett kontinuierlich intensiver wird. Dies resultiert in einer gelben Farbe.

$[\text{N}_s]^+ \text{ X}$ Zentrum: Das X Zentrum ist ein positiv geladenes Einzelstickstoff-Atom. Während dieser Defekt häufig in Typ Ib Diamanten zu finden ist, insbesondere in solchen, die reich an Y Zentren sind, ist er in natürlichen Diamanten nie der dominante Defekt. In einigen synthetischen Diamanten kann das X Zentrum praktisch der einzige Stickstoffdefekt sein, der nachgewiesen werden kann. Der Nachweis erfolgt im Infrarotspektrum, das Zentrum verursacht eine komplexe Absorption mit seiner Hauptabsorption bei 1332 cm^{-1} . Dieser Defekt definiert den Typ IbX.

Y Zentrum: Das Y Zentrum verursacht eine komplexe Absorption im Infrarotspektrum mit seiner dominanten Absorption bei 1145 cm^{-1} . Dieser Defekt wird nur in Diamanten gefunden, die auch Einzelstickstoff enthalten sowie das X Zentrum. Es ist zurzeit unklar wodurch das Y Zentrum verursacht wird, jedoch wird es als Komponente in allen gelben bis orangen Typ Ib Diamanten gefunden. Dieser Defekt definiert den Typ IbY.

Bor: Bor ist eine sehr seltene Verunreinigung in der Diamantstruktur und definiert Typ IIb Diamanten. Es agiert als Elektronen-Akzeptor, da es ein Valenzelektron weniger hat als Kohlenstoff; aufgrund dieser Eigenschaft führt Bor zu einem Absorptionskontinuum, welches sich vom nahinfraroten Spektralbereich bis zum UV hinzieht, jedoch kontinuierlich schwächer wird. Da die Absorption im blauen Bereich deutlich schwächer

ist als im gelben, orangen und roten Bereich, sind solche borhaltigen Diamanten grau bis blau. Um in Diamanten blaue Farbe zu verursachen, sind nur einige ppm Bor nötig. Während dieser Defekt in natürlichen Diamanten sehr selten vorkommt, ist er ausgesprochen häufig in HPHT synthetischen Diamanten anzutreffen. Neben der oben beschriebenen Absorption die eine blaue Farbe verursacht, induziert das Bor ebenfalls eine ganze Reihe von Absorptionen im Infrarot, die stärkste bei 2800 cm^{-1} ; diese Absorption ist bereits bei einem extrem niedrigen Borgehalt detektierbar.

Gemischte intrinsische/ extrinsische Defekte

N_B , B Aggregat (oder B Zentrum): Das B Aggregat ist die höchste Aggregatsform des Stickstoffs, bestehend aus vier Stickstoffatomen die eine Gitterleerstelle umgeben. Das B Aggregat verursacht keine Farbe – seine Absorption befindet sich im UV Bereich; das B Aggregat verursacht eine 1-Phonon Absorption im Infrarotspektrum mit seinen wichtigsten Banden bei 1175 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} .

N3 Defekt: Dieser Defekt ist wohl der verbreitetste in der Welt der Diamanten. Es gibt kaum einen Stein, in dem das N3 Zentrum nicht bestimmt werden kann, und falls nicht in der UV-Vis-NIR Spektroskopie, dann zumindest in der Photolumineszenz Spektroskopie. Es besteht aus drei Stickstoffatomen die eine Gitterleerstelle umgeben und ist ein Nebenprodukt der Aggregation von A nach B Aggregaten. Der N3 Defekt Verursacht Absorption im violetten und ultravioletten Spektralbereich und Fluoreszenz im violetten und blauen Spektralbereich; das heisst, dass es eine ganz schwach gelbliche Farbe sowie eine blaue Fluoreszenz verursacht. Das N3 Zentrum alleine könnte nie eine deutlich gelbe Farbe verursachen, da es jedoch in Absorption mit dem N2 Zentrum liiert ist, hat ein Diamant mit einem hohen Gehalt an N3 Defekten automatisch eine offensichtliche gelbe Farbe. Während der N3 Defekt sehr oft in natürlichen Diamanten vorkommt, kann er in synthetischen Diamanten nur durch Hochtemperaturbehandlung kreiert werden.

N2 Defekt: Dieses Zentrum ist eine vibronische Transition am N3 Zentrum. Es korreliert direkt mit

dem N3 Defekt, und ist der Hauptverantwortliche für die gelbe Farbe von „Cape“ Diamanten. Das N2 Zentrum kann nur in Absorption nachgewiesen werden, mit seiner Hauptabsorption bei 478 nm, nicht jedoch in der Lumineszenz.

H3 Defekt: Das H3 Zentrum besteht aus einem A Aggregat, welches mit einer Gitterleerstelle verbunden ist. Dieser Defekt wird sowohl in der Absorption, als auch der Fluoreszenz observiert, und zeigt eine ZPL bei 503.2 nm. Der H3 Defekt verursacht eine Gelbfärbung und eine grüne Fluoreszenz. Da die grüne Fluoreszenz sehr dominant ist, erscheinen Diamanten mit dem H3 Defekt oft stark grünlich.

H2 Defekt: Der H2 Defekt ist die negativ geladene Version des H3 Defektes. Dieses Zentrum ist sowohl in Absorption als auch in Lumineszenz aktiv und verursacht eine ZPL bei 986.0 nm. Wenn das H2 Zentrum intensiv ist, dann kann es durch seine sehr breite vibronische Bande, die weit in den sichtbaren Spektralbereich vordringt, eine grün-olive Farbe produzieren. Dies wurde bis anhin nur in behandelten Diamanten beobachtet.

H4 Defekt: Dieses Zentrum wird gebildet, wenn sich das B Aggregat mit einer Gitterleerstelle verbindet, also insgesamt vier Stickstoffatome und zwei Gitterleerstellen (3N-V-V-N). Der Defekt wird sowohl in Absorption als auch in der Lumineszenz detektiert und zwar anhand der 496.2 nm ZPL. Auch wenn das H4 Zentrum selten intensiv ist, kann es gelbe Farbe und grüne Lumineszenz verursachen, besonders in bestrahlten und erhitzten Diamanten.

NV⁰ Defekt: Der NV⁰ Defekt besteht aus Einzelstickstoff verbunden mit einer Gitterleerstelle. Der Defekt ist sowohl in Absorption, als auch Lumineszenz aktiv und zeigt sich anhand seiner ZPL bei 574.9 nm. Während er in der Absorption selten einen größeren Einfluss auf die Farbe hat, ist der NV⁰ Defekt in der Lumineszenz sehr stark und verursacht eine sehr deutliche orange Emission.

NV⁻ Defekt: Der NV⁻ Defekt besteht aus Einzelstickstoff verbunden mit einer Gitterleerstelle und ist negativ geladen. Der Defekt ist sowohl in Absorption als auch Lumineszenz aktiv und zeigt sich anhand seiner ZPL bei 637.0 nm. Mit Wellenlängen unter 500 nm wird der NV⁻ Defekt in der Lumineszenz kaum angeregt, was bedeutet,

dass die orange Fluoreszenz die in Steinen mit NV Zentren beobachtet werden kann nicht vom NV⁻ Defekt sondern fast ausschliesslich vom NV⁰ Defekt verursacht wird. Im Gegensatz dazu ist der NV⁻ Defekt in der Absorption stark dominierend, was zu einer rosa bis purpurnen Farbe führt.

Wasserstoff-Defekte: Wasserstoff Defekte in unterschiedlicher Konfiguration mit Kohlenstoff und Stickstoff führt zu einer großen Anzahl Absorptionen im infraroten Spektralbereich. Diese Defekte verursachen sehr schmale Banden, die im ganzen IR Bereich gefunden werden können. Die bekanntesten und am meist verbreiteten Banden sind 3107 cm⁻¹ (Streckschwingung [Stretch]), 1405 cm⁻¹ (Biegeschwingung [Bend]) und deren Kombinationsschwingungen (Combination bands) und Oberschwingungen (Overtones) im nahinfraroten Spektralbereich. Es gibt zurzeit zwar einige Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich von denen man vermutet, dass sie einem Stickstoff-Defekt zugeschrieben werden können, jedoch sind davon keine bestätigt.

480 nm Defekt: Das 480 nm Zentrum ist ein Defekt, der keinerlei offensichtliche Korrelation mit Stickstoff hat. Es gibt diverse Hinweise, dass es sich um einen Sauerstoff-Defekt handelt. Dieses Zentrum führt zu einer sehr attraktiven gelb-orangen bis orangen Farbe und einer orange-roten Lumineszenz.

Diamant-Farbehandlungen

Es gibt drei Arten von – stabilen – Farbbehandlungen die alle miteinander verbunden werden können: Bestrahlung, Hochtemperaturbehandlung und HPHT Behandlung.

Bestrahlung

Die älteste Art der Farbbehandlung ist die Bestrahlung mit hochenergetischen Partikeln. Durch die hochenergetische Bestrahlung werden Kohlenstoffatome aus ihrer Gitterposition geschlagen und in eine Zwischengitterposition gesetzt. Dieser neu kreierte Gitterleerstellendefekt (GR1) ist verantwortlich für eine grünlich-blaue Farbe die sich über die Originalfarbe eines Diamanten lagert. Besonders bei sehr hochenergetischer Strahlung ist die resultierende Farbe Grün anstatt Blau, da

erweiterte Gitterdefekte ein sogenanntes „UV Band“ verursachen – eine Kontinuums-Absorption vom UV die vom Nahinfrarot bis in den UV Bereich zunimmt (DYER & PREEZ, 1965). Wenn ein Stein lange genug bestrahlt wird, so wird die Farbe zunehmend dunkel, bis sie letztlich opak schwarz ist. Das erste Mal, dass eine Diamantbestrahlung gelang, war im frühen 20. Jahrhundert (ab 1905), als Sir William Crookes Diamanten in Radiumsalze (Radiumbromid) eingelegt hat, die durch die Einwirkung der Alphapartikel oberflächlich grün wurden. Leider hat diese Behandlung dazu geführt, dass die nun grünen Diamanten radioaktiv waren – und für sehr lange Zeit bleiben werden: Kontaminierung mit Radiumsalzen und autoimplantierte Radionuklide sind unvermeidbar bei dieser Behandlung (CASSETTE et al., 2017). Radium hat eine radioaktive Periode von 1600 Jahren, was bedeutet, dass nach 1600 Jahren noch die Hälfte der ursprünglichen Radioaktivität detektierbar ist. Aufgrund dieses inakzeptablen Nebeneffektes werden Diamanten generell nicht mit dieser Methode behandelt, und mit neuen Methoden die ab den 1930er Jahren verfügbar wurden, wurde Diamant so behandelt, dass die Behandlung generell – wenn richtig angewendet – keine Radioaktivität in den Steinen verursacht. Hier eine Liste der Methoden verwendet zur Bestrahlung von Diamanten und deren Effekt auf Diamanten wie Farbverteilung und Farbtiefe:

- 1) Ab 1905: Alphapartikel-Bestrahlung mit einem radioaktiven Salz, hauptsächlich Radium-Bromid → Oberflächenfarbe und lange anhaltende Radioaktivität.
- 2) Ab 1932: Alphapartikel-Bestrahlung (mit Helium-Nuklei) in einem Teilchenbeschleuniger → Oberflächenfarbe («Umbrella Effekt»).
- 3) Ab 1932: Bestrahlung mit Deuteronen (2H) in einem Teilchenbeschleuniger → Oberflächenfarbe («Umbrella Effekt»).
- 4) Ab 1932: Bestrahlung mit Protonen in einem Teilchenbeschleuniger → Oberflächenfarbe («Umbrella Effekt»).
- 5) Ab 1940: Bestrahlung mit Elektronen in einem Teilchenbeschleuniger → Sub-mm bis mehrere mm Farbtiefe.

- 6) Ab 1942: Bestrahlung mit Neutronen in einem Atomreaktor → Färbt durchgehend. Steine mit Einschlüssen können radioaktiv werden.

Hochtemperaturbehandlung

Eine Hochtemperaturbehandlung alleine wird nur verwendet um einschlussreiche Diamanten, besonders solche mit sehr dichten Ansammlungen winziger Partikel oder Hohlräume, schwarz zu färben indem man Graphit um die Einschlüsse bildet. Die Einschlüsse bilden den Keimpunkt für den Graphit, der sie umgebende Diamant wird einfacher in Graphit umgewandelt als der Diamant ohne Einschlüsse. Die Behandlung ist recht einfach, geeignete Diamanten werden unter Vakuum oder sonstiger inerte Atmosphäre (z.B. in Argon-Gas) auf ca. 1100 bis 1700°C erhitzt, und damit genug Graphit gebildet, um die Diamanten schwarz erscheinen zu lassen (NECHAEV et al., 2013; EATON-MAGAÑA et al., 2017).

Als Zusatzbehandlung zur Bestrahlung wird eine Hochtemperaturbehandlung zwischen 500 und 1700°C für kurze Zeit von <1h bis einige Stunden angewendet. Bei dieser Behandlung muss ein Diamant ab 600°C von Sauerstoff ferngehalten werden (z.B. durch ein Vakuum), da er sonst verbrennt und letztlich in Form von Kohlendioxid verdampft. Durch das Erhitzen eines zuvor bestrahlten Diamanten werden die Gitterleerstellen mobil und diffundieren durch das Kristallgitter, wo sie sich typischerweise mit Stickstoff verbinden und damit gemischt intrinsische/extrinsische Defekte formen. Bei ca. 600°C beginnt sich daher die Konzentration an GR1 und ND1 Defekten zu verringern um bei ca. 800°C bis spätestens 1000°C ganz zu verschwinden, und anstatt dessen bilden sich Defekte wie H2, H3, H4, NV⁻ und NV⁰, die die Farbe von Blau oder Grün nach Gelb, Orange, Braun oder Pink bis Purpur ändert, je nach ursprünglicher Bestrahlung (Art, Energie und Dosis), ursprünglicher Diamantfarbe und Diamanttyp.

HPHT (High-Pressure High-Temperature/ Hochdruck-Hochtemperatur) Behandlung

Die HPHT Behandlung wurde zum ersten Mal in den späten 1990er Jahren erfolgreich durchgeführt (COLLINS et al., 2000). Bei dieser also recht neuen Behandlung werden Diamanten in speziellen Hochdruck-Hochtemperatur Pressen unter Druck auf Temperaturen über 1500°C erhitzt (Abb. 4). Der Druck ist notwendig, um Diamant auf so

hohen Temperaturen stabil zu halten. Während alle Diamanten – alle Farben und Typen – mit dieser Methode behandelt werden können, sind die kommerziell interessantesten Steine Typ Ia, Typ IIa und Typ IIb braune Diamanten. Solche Steine werden typischerweise zwischen Temperaturen von 1900 und 2500°C und Drücken von 55 bis 85 kBar HPHT behandelt, wodurch die Defekte, die verantwortlich für die braune Farbe sind, zerstört werden und sich bei Typ Ia Diamanten, dank dem Stickstoffgehalt, neue Defekte bilden, jedoch bei Typ IIa und IIb Diamanten keine signifikanten Konzentrationen neuer Defekte bilden, da kaum Stickstoff vorhanden ist. Daher werden braune Typ Ia Diamanten durch HPHT Behandlung grüngelb bis gelb bis orange, während Typ IIa Diamanten entfärbt werden und Typ IIb Diamanten grau bis blau werden. Manchmal werden braune Typ IIa Diamanten auch rosafarben anstatt farblos, aber wenn HPHT behandelte rosa Typ IIa Diamanten wiederum HPHT behandelt werden, dann werden auch solche Steine farblos.

Mehrfachbehandlungen

Diamanten die anhand einer Kombination all dieser Behandlungsmethoden – also HPHT Behandlung, Bestrahlung und Hochtemperatur Behandlung – behandelt wurden, tauchten zum ersten Mal um 2004 im Markt auf (WANG et al., 2005). Hier wird entweder Bestrahlung benutzt um den Effekt der Stickstoffaggregation in Typ

Ib Diamanten durch HPHT Behandlung zu beschleunigen, oder HPHT Behandlung benutzt um Einzelstickstoff in Typ Ia Diamanten zu kreieren damit bei einer anschließenden Bestrahlung und Hitzebehandlung starke NV⁻ und NV⁰ Defekte induziert werden können.

Analysemethoden

Farbige Diamanten können anhand einer Vielzahl an zerstörungsfreien Methoden analysiert werden. Dies beginnt mit einfacher optischer Mikroskopie, mit und ohne gekreuzten Polarisatoren und mit oder ohne Immersion in einem hochlichtbrechenden Medium, sowie anhand einer einfachen langwelligen und kurzwelligen UV-Lampe. Anhand solcher standard-gemmologischen Methoden können eine ganze Menge Informationen gewonnen werden, inklusive Authentizität, Reinheitsbehandlungen und Farbbehandlungen. Während von einem erfahrenen Analysten alle Imitationen und bei weitem die meisten synthetischen Diamanten mit diesen vergleichsweise einfachen Mitteln von natürlichen Diamanten unterschieden werden können, ist die Bestimmung des Farburstands deutlich aufwändiger. Die folgenden Methoden werden in gut ausgerüsteten Labors zur Untersuchung von Farbdiamanten verwendet:



Abb. 4 Drei Hochdruck-Hochtemperatur Pressen – sogenannte kubische Pressen – wie sie zur HPHT Diamantsynthese und auch zur HPHT Behandlung verwendet werden. Foto T. Hainschwang.

Fig. 4 Three high-pressure high-temperature presses – so-called cubic presses – used for diamond synthesis and also for HPHT treatment. Photo T. Hainschwang.

Ultraviolett-Sichtbar-Nahinfrarot (UV-Vis-NIR) Spektroskopie

In der UV-Vis-NIR Spektroskopie wird Licht vom Ultraviolett bis in das Nahinfrarot durch einen Diamanten dirigiert und gemessen, wieviel Licht von dem Stein absorbiert wird und wieviel transmittiert (durchgelassen) wird. Farbdiamanten werden generell in flüssigem Stickstoff ($T=77\text{K}/-196^\circ\text{C}$) gekühlt, wenn solche Spektren aufgenommen werden. Der Grund hierfür ist, dass Absorptionsbanden aufgrund der stärkeren Vibration der Atome und Moleküle bei Raumtemperatur deutlich verbreitert sind, sich demnach schwache Banden gar nicht bestimmen lassen und sich schmale Mehrfachbanden ebenfalls nicht unterscheiden lassen. Je tiefer die Temperatur, umso weniger Vibrationen und umso näher sind wir an der echten Breite der Absorptionen. Es gibt auch Absorptionen die sich bei Raumtemperatur überhaupt nicht bestimmen lassen, egal in welcher Konzentration diese im Diamant vorkommen. Je nach Gerät lässt sich hier die Domäne von 200 bis 3500 nm abdecken, dies variiert jedoch stark je nach Setup, Lichtquellen und Detektoren. Eine ganze Reihe der wichtigsten Diamantdefekte lassen sich mit der Tieftemperatur UV-Vis-NIR Spektroskopie bestimmen.

Infrarot (IR) Spektroskopie

In der IR Spektroskopie wird Licht vom Nahinfrarot bis ins tiefe Infrarot durch einen Diamanten dirigiert und gemessen, wieviel Licht von dem Stein absorbiert wird und wieviel transmittiert (durchgelassen) wird. Die meisten Geräte sind vom Nahinfrarot (8500 cm^{-1}) bis ins mittlere Infrarot (400 cm^{-1}) konfiguriert, was auch die Domäne ist, welche für Diamant von Interesse ist. In der Infrarotspektroskopie wird der Diamanttyp bestimmt und es kann ebenfalls die Stickstoff und Borkonzentration von Diamanten ermittelt werden. Neben Stickstoff und Bor wird mit dieser Methode ebenfalls Wasserstoff bestimmt sowie eine ganze Reihe von Absorptionen die durch Strahlungsdefekte verursacht werden, insbesondere nach einer Zusätzlichen Hochtemperaturbehandlung. Heute sind praktisch nur noch Fourier Transform Infrarotspektrometer (FTIR) im Einsatz, im Gegensatz zu den alten dispersiven Infrarotspektrometern, weshalb fälschlicherweise oft die Terminologie „FTIR Spektroskopie“ anstatt „IR Spektroskopie“ verwendet wird.

Photolumineszenz (PL) Spektroskopie

Diese Technik beinhaltet alle spektroskopischen Methoden, bei denen die Fluoreszenz eines Diamanten gemessen wird, wenn er mit Photonen angeregt wird. Diese Photonen sind typischerweise Laser vom UV bis in den NIR Bereich, können aber auch andere Anregungslichtquellen sein, wie z.B. breitbandigere UV Anregungen. Wie in der UV-Vis-NIR Spektroskopie werden Diamanten auch in dieser Methode auf tiefer Temperatur gemessen, typischerweise mit flüssigem Stickstoff ($T = 77\text{K}/-196^\circ\text{C}$), ausnahmsweise wird auch mit flüssigem Helium ($T = 4\text{K}/-269^\circ\text{C}$) gearbeitet, jedoch ist die Manipulation des Heliums viel schwieriger und das flüssige Helium extrem instabil und teuer. Die Photolumineszenz von Diamant kann im Spektralbereich zwischen 235 nm und ca. 1200 nm observiert werden; die Methode ist deutlich sensibler für viele Defekte, die auch in der Absorption observiert werden und es gibt nur ganz wenige Defekte die nur in der Absorption jedoch nicht in der Photolumineszenz bestimmt werden können. Im Gegensatz dazu gibt es eine riesige Anzahl Defekte die ausschließlich mit der PL Spektroskopie bestimmt werden können, was diese Methode bei der Diamant-Charakterisierung ausgesprochen wichtig macht. Um die meiste Information aus dieser Technik zu gewinnen, müssen mehrere Anregungswellenlängen im Einsatz sein. Um ein Beispiel zu geben, im GGTL Liechtenstein Labor werden momentan 6 unterschiedliche Laser und 6 unterschiedliche breitbandigere UV Anregungen zur PL Spektroskopie verwendet.

Raman Spektroskopie

Raman Spektren werden mit demselben Gerät aufgenommen, mit dem Photolumineszenz-Spektren gemessen werden, außer dass zur Raman Spektroskopie ausschließlich schmalbandige monochromatische Anregungslichtquellen - also Laser - benutzt werden können. Der Grund hierfür ist die Technik selbst: während bei der Photolumineszenz die Lichtemission des Diamanten gemessen wird, wird bei der Raman Spektroskopie der Einfluss des Diamantgitters auf die Laserlinie gemessen. Kurz erklärt: wird ein Laser mit z.B. einer Wellenlänge von 532 nm auf einen Diamanten gerichtet, dann wird ca. 99.99% auf derselben Wellenlänge gestreut (Rayleigh Streuung, elastische Streuung), während ca. 0.01% des Lichtes auf einer höheren („Stokes Seite“) oder kürzeren („Anti-Stokes Seite“) Wellenlänge zu finden ist, da das Laserlicht von den

Vibrationen der Kohlenstoffatome modifiziert wird. Generell ist nur die Stokes Seite des Spektrums von Interesse. Da das Raman Spektrum direkt von der Laserqualität abhängt, muss der Laser eine möglichst schmale und hochqualitative Linie besitzen. Die Raman Spektroskopie hat nur einen sehr limitierten Anwendungsbereich bei der Analyse von Diamanten. Außer dabei zu helfen, Imitationen von Diamanten zu unterscheiden, gibt das Raman Spektrum recht wenig Wichtiges über den Diamanten Preis. Die breite und Intensität der Raman-Banden gibt Auskunft über die kristalline Perfektion eines Diamanten; generell gilt, je höher die Dichte an Defekten, umso breiter und schwächer die Raman Banden. Derselbe Effekt modifiziert auch die Breite von ZPL's in der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie (FISHER et al., 2006). Dementsprechend werden die schmalsten Raman-Banden in den Spektren von Typ II Diamanten gefunden.

Fluoreszenz Mikroskopie

Als visuelles Äquivalent zur Photolumineszenz Spektroskopie hat die Fluoreszenz Mikroskopie ein sehr breites Anwendungsgebiet. Im Gegensatz zur „normalen“ langwelligen (365 nm) und kurzwelligen (254 nm) UV-Lampe kann in dieser Methode mit unterschiedlichsten Anregungen gearbeitet werden, indem breitbandige und leistungsstarke Lichtquellen entsprechend gefiltert werden oder schmalbandige Lichtquellen zum Einsatz kommen. Generell werden Quecksilberdampflampen, Halogenmetallampflampen, Xenon-Gasentladungslampen, LED-Lichtquellen oder Laser verwendet. Im GGTL Liechtenstein Labor wird ein DFI Prototyp verwendet, in welchem eine äusserst Leistungsstarke Xenon Lichtquelle und ein violetter Laser verbaut sind; insgesamt stehen 7 unterschiedliche Anregungsbanden zur Verfügung, von 220 nm bis 405 nm. Im Vergleich mit einer „normalen“ UV-Lampe produziert dieses System einen massiv höheren UV Output, und dank der diversen Anregungsbanden und dem extrem hohen UV Output gibt es praktisch keine Diamanten die unter diesem Fluoreszenz-Mikroskop nicht fluoreszieren. Um zusätzliche die Fluoreszenz-Spektren aufnehmen zu können ist dieses Mikroskop direkt mit einem PL Spektrometer verbunden. Die Informationen die mit so einem System gewonnen werden können sind vielfältig, da die Farbe, Intensität und Verteilung der Fluoreszenz, in Kombination mit dem Fluoreszenz-Spektrum sehr viel über einen Diamanten aussagen kann.

NATÜRLICHE DIAMANTEN

Die Farbursachen von naturfarbigen Diamanten

Farblose Diamanten

Reiner Diamant ist dank seiner großen Bandlücke perfekt farblos. Dies resultiert daher, dass nur Licht mit einer Energie ab und über $\geq 5.47 \text{ eV}$, also $\leq 225 \text{ nm}$, von reinem Typ IIa Diamant absorbiert wird. Es ist aber nur ein sehr kleiner Prozentsatz aller Diamanten vom Typ IIa, aber dennoch sind sehr viel Diamanten farblos oder nahezu farblos; der Grund dafür ist, dass Stickstoff in Form von A oder B Aggregaten Licht erst im UV absorbiert. Reine Typ IaA Diamanten sind demnach ebenfalls perfekt farblos, Typ IaB Diamanten jedoch meist nicht, da sich während der Aggregierung vom A zum B Defekt auch N3 sowie N2 Zentren bilden; N3 und N2 Defekte verursachen Absorptionen im violetten und blauen Spektralbereich mit einer Nullphonon-Linie (ZPL) des N3 Defekts bei 415.2 nm und der Hauptabsorption des N2 Defekts bei 478 nm. Wenn der Stickstoffgehalt niedrig ist, dann sind alle „Cape“ Typ Diamanten farblos, da der Gehalt an N3 Defekten in solchen Steinen unbedeutend ist.

Gelbe Diamanten

Gelbe Diamanten sind recht verbreitet, vor allem in den helleren Farbschattierungen. Die helleren Steine sind generell sogenannte „Cape“ Diamanten, also solche die durch die N3 und N2 Defekte gelb gefärbt sind (Abb. 5). Dies sind immer Typ IaAB Diamanten mit einem sehr hohen Stickstoffgehalt, da die N3 und N2 Zentren während der Stickstoffaggregierung von A nach B Aggregaten geformt werden. Bei solchen Steinen wird sehr oft der Radiant-Schliff – ein achteckiger modifizierter Brillantschliff – oder auf der Theorie des Radiant-Schliffes basierende modifizierte Brillantschliffe – verwendet. Diese modifizierten Brillantschliffe führen dazu, dass die Farbe eines Diamanten verstärkt wird, weil das Licht in solchen Steinen einen deutlich längeren Weg durchläuft, als in normal geschliffenen Brillanten. Die Konsequenz daraus ist, dass die allermeisten der modern geschliffenen „Cape“ gelben Diamanten in einem dieser modifizierten Brillantschliffe verarbeitet sind. Obwohl sie durch die Tafel stärker gelb als ein fantasiefarbiger gelber Diamant erscheinen, ist die effektive Farbe auf der D – Z Farbskala für „farblo-

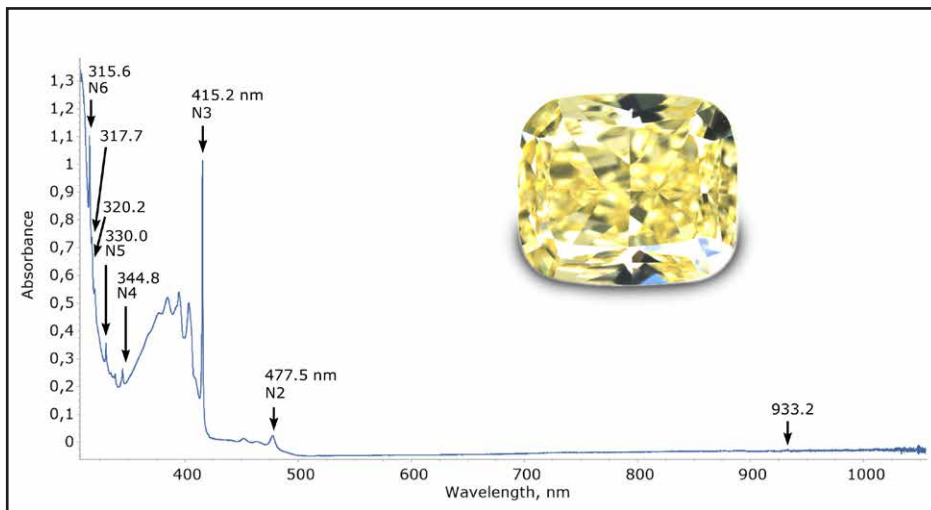


Abb. 5

Die bei weitem meisten gelben Diamanten sind Typ IaAB mit extrem hohem Stickstoffgehalt und verdanken ihre Farbe dem N3 und vor allem dem direkt mit N3 korrelierten N2 Defekt. Solche Spektren und Steine sind unter dem Namen „Cape“ bekannt. Foto T. Hainschwang.

Fig. 5

By far most yellow diamonds are type IaAB diamonds with extremely high nitrogen content and owe their colour to the N3 defect and especially to the directly correlated N2 defect. Such spectra and stones are known under the terminology “Cape”. Photo T. Hainschwang.

se“ Diamanten fast immer irgendwo zwischen den Farbgraden N und Z anzuordnen, wenn sie von der Seite graduiert werden. „Cape“ Diamanten in anderen Schliffformen, die eine sehr intensive Gelbfärbung aufweisen, sind sehr selten.

Die allermeisten intensiv gefärbten gelben Diamanten im runden Brillantschliff sind Steine, die Einzelstickstoff enthalten: im Vergleich zu den N3 und N2 Zentren ist der Einzelstickstoff ein ausgesprochen effektives Farbzentrum und nur wenige ppm des $[N_3]^0$ Defektes sind ausreichend um eine sehr deutliche gelbe Farbe in einem Diamanten zu verursachen (HAINSCHWANG et al., 2013).

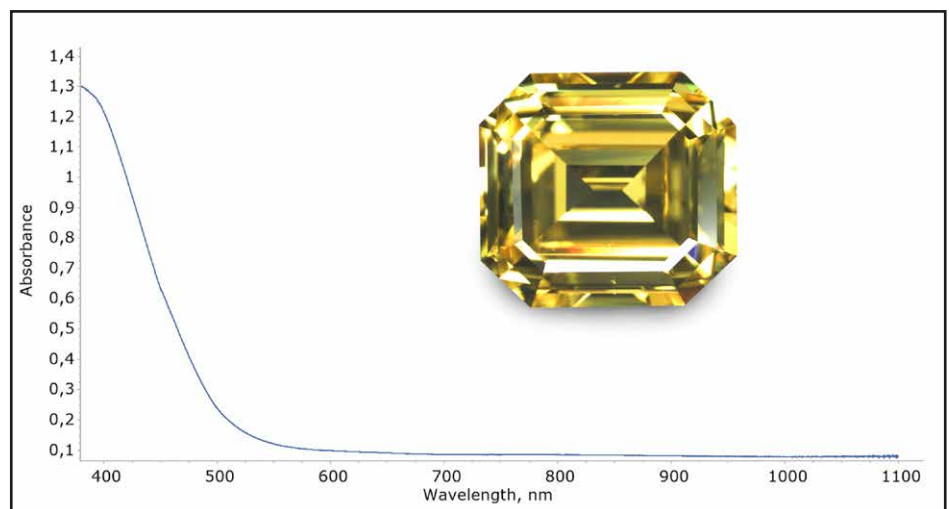
Abb. 6

Die attraktivsten aber seltensten gelben Diamanten sind diejenigen die durch Einzelstickstoff (C Zentren) gefärbt sind. Das C Zentrum verursacht das Absorptions-Kontinuum das bei ca. 550 nm stark ansteigt. Solche Steine werden im Handel mit der Bezeichnung „Canary Diamanten“ benannt. Der hier abgebildete Diamant stammt aus Zimmi/Sierra Leone und wiegt über 3 ct. Foto T. Hainschwang.

Fig. 6

The most attractive and rarest yellow diamonds are those that are coloured by single substitutional nitrogen (C centres). The C centre causes the absorption continuum that rises steeply at approximately 550 nm. Such stones are known in the trade as “Canary diamonds”. The stone shown here comes from Zimmi/Sierra Leone and weighs more than 3 ct. Photo T. Hainschwang.

Rein gelbe Diamanten mit starker Farbsättigung sind generell Typ IaA>>Ib mit hohem Stickstoffgehalt, also Steine mit mehreren hundert ppm bis weit über 1000 ppm an A Aggregaten und nur wenigen ppm (typischerweise <20 ppm) an Einzelstickstoff (HAINSCHWANG et al., 2013). Solche Steine sind immer Diamanten von gemischt Kuboid-Oktaedrischem Wachstum, oftmals mit ausgeprägter „reentrant cube“ Kristallform und enthalten recht hohe Wasserstoffkonzentrationen. Erst seit recht kurzer Zeit sind große (>1 ct) beinahe reine Typ Ib Diamanten im Markt die einen sehr geringen Stickstoffgehalt haben und von rein gelber Farbe mit sehr hoher Farbsättigung sind, und zwar stammen solche Steine praktisch ausschließlich aus dem Zimmi Minengebiet im Süden von Sierra Leone, Westafrika (Abb. 6).



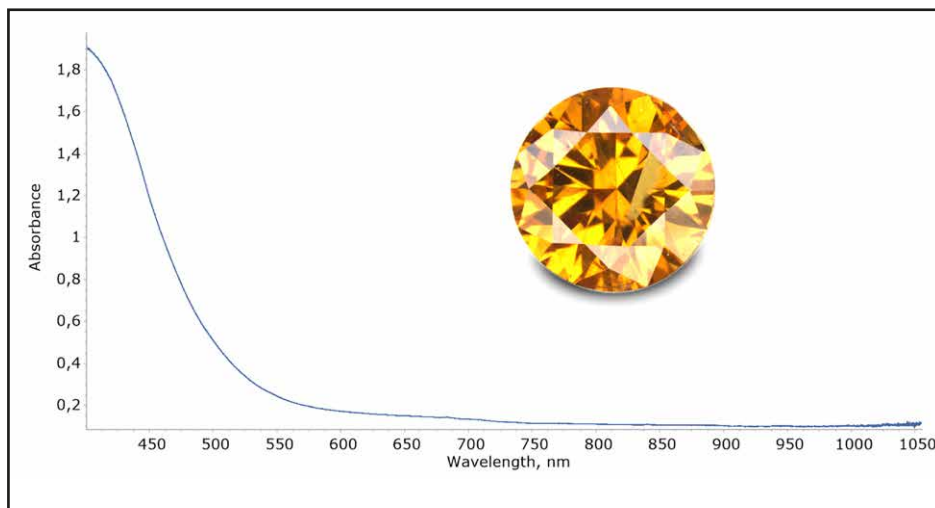


Fig. 7

Diamonds that are coloured by single substitutional nitrogen (C centres) and that have been plastically deformed post growth, exhibit colours that differ from pure yellow. When the C centre content is relatively high (>30 ppm) and the signs of plastic deformation are not excessive, then orange colours arise. The defects caused by the plastic deformation result in the rise of the continuum absorption from 700 nm onwards. Photo T. Hainschwang

Abb. 7 Diamanten die durch Einzelstickstoff (C Zentren) gefärbt sind und zusätzlich nach ihrem Wachstum plastisch deformiert wurden, zeigen Farben die von der reinen Gelbfärbung abweichen. Wenn der Gehalt an C Zentren relativ hoch ist (>30 ppm) und die Anzeichen plastischer Deformation nicht allzu stark sind, dann entstehen Orangetöne. Die Defekte verursacht durch die plastische Deformation verursachen den Anstieg des Absorptionskontinuums ab bereits 700 nm. Foto T. Hainschwang.

Größere Typ Ib Diamanten aus anderen Vorkommen haben praktisch immer einen Orange-, Braun-, und/oder Grünstich, da solche Steine neben dem Einzelstickstoff außerdem stark plastisch deformiert wurden (HAINSCHWANG et al., 2013). Die durch die plastische Deformierung verursachten Defekte („Vacancy clusters“) verursachen ein Absorptionskontinuum, welches dasjenige des Einzelstickstoffes überlagert und daher die gelbe Farbe modifiziert (Abb. 7).

Das H3 Zentrum ist ein weiterer Defekt der zu einer Gelbfärbung führt, jedoch immer in Kombination mit einer generell starken grünen Fluoreszenz, die auch von normalem Tageslicht angeregt wird. Daher sind solche Steine fast immer grünlich gelb oder grüngelb, und bekannt unter dem englischen Begriff „green Emitter“ oder fälschlicherweise „green Transmitter“ (BUERKI et al., 1999). Natürliche durch H3 Defekte gefärbte Diamanten sind fast immer Diamanten die Anzeichen starker plastischer Deformierung, natürlicher Bestrahlung sowie Erhitzung zeigen.

Orange Diamanten

Rein orange Diamanten sind äußerst selten, die bei weitem meisten Steine weisen eine gemischte Farbe auf, bestehend aus Orange mit einer Gelb- und/oder Braunkomponente. Die attraktivsten orangen Diamanten sind Steine die durch das 480 nm Band gefärbt sind (COLLINS & MOHAMMED, 1982; HAIN-

SCHWANG, 2014); solche Diamanten sind entweder Typ Ia Diamanten mit ganz wenig Einzelstickstoff, oder von einem Typus der schlicht nicht mit der klassischen Typen-Zuordnung definiert werden kann. Die Absorptionen die im Infrarotspektrum gefunden werden korrespondieren mit keiner der bekannten Stickstoff- oder Bor- Absorptionen. Neben der gelb-orangen bis orangen Farbe die vom 480 nm Zentrum verursacht wird, hat das Fluoreszenzband zwischen 600 und 700 nm, das von demselben Defekt verursacht wird, ebenfalls einen Einfluss auf die Farbe, da es sehr effizient von sichtbarem Licht angeregt wird (Abb. 8).

Ein weiterer Diamant-Typ der in einer orangen Farbe erscheinen kann ist der Typ Ib Diamant. Typ Ib Diamanten mit einem etwas höheren Einzelstickstoffgehalt (>20 ppm), die deutliche Zeichen von plastischer Deformation zeigen, sind nicht mehr rein gelb, sondern zeigen eine Mischfarbe von gelb, orange und häufig braun (HAINSCHWANG et al., 2013). In seltenen Fällen sind solche Steine rein orange, aber dies ist wirklich ungewöhnlich. Vor allem kleine orange Diamanten sind häufig von einem Typ, der erst kürzlich definiert wurde, da er nur sehr wenig Einzelstickstoff enthält, dafür starke X Zentrum und Y Zentrum Absorptionen zeigt, dem Typ IbXY. Die orange Farbe solcher Steine ist generell dunkel und gelblich bzw. bräunlich.

Abb. 8

Rein orange Diamanten sind extrem selten, dies ist ein Beispiel dafür. Solche Steine sind häufig undefinierbare Diamanttypen, die ganz wenig Einzelstickstoff enthalten. Die Grundfarbe wird kaum vom Einzelstickstoff verursacht, sondern von dem 480 nm Absorptionsband; die 480 nm Bande ist irgendwo zwischen 475 und 495 nm zentriert. Diese seltenen Diamanten zeigen eine deutliche rotorange Fluoreszenz, welche die Farbe zusätzlich beeinflusst. Foto T. Hainschwang.

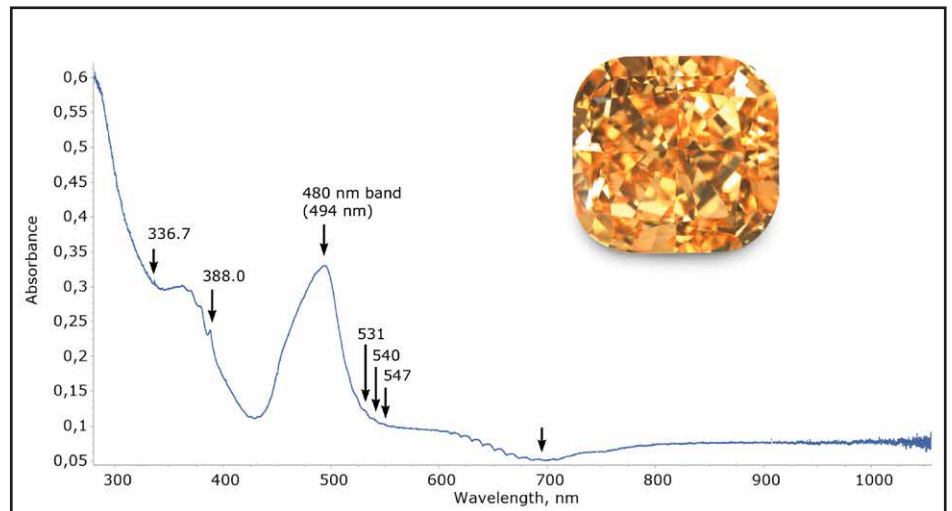


Fig. 8 Pure orange diamonds are extremely rare, this one represents one of them. Such stones are often of an undefinable diamond type that contain very little single substitutional nitrogen. The basic colour is not caused by the single nitrogen, but from the 480 nm absorption band; the 480 nm band is centred somewhere between 475 and 495 nm. These rare diamonds show a noticeable red-orange fluorescence, which influences the colour additionally. Photo T. Hainschwang.

Rosa, purpurne und rote Diamanten

Diese Farben werden in stark plastisch deformierten Diamanten von einer breiten Absorptionsbande verursacht, die zwischen 540 und 560 nm zentriert ist. Meist ist die Farbe in Farblamellen verteilt, die parallel zu den Oktaeder-Flächen (111) verlaufen, sogenanntem „coloured graining“ (GAILLOU et al., 2010). Typ Ia Diamanten, die immer relativ geringen Stickstoffgehalt aufweisen, können in all diesen Farbschattierungen auftreten; Typ IIa Diamanten sind generell einfach nur rosa, z.T. mit

einem Stich ins Orange oder ins Braune. Typ Ia Diamanten sind meist Rosa mit einem Purpurstich; die Absorptionsspektren solche Steine zeigen eine breite 550 nm Bande kombiniert mit einer recht breiten Bande bei 390 nm (Zwei Maxima, bei 387 und 394 nm), die nicht mit der vibronischen Bande des N3 Defekts zu verwechseln ist (Abb. 9) (WELBOURN et al., 1994). In manchen Spektren ist auch ein deutliches N3 Zentrum zu sehen, dessen vibronische Bande überlappt dann die Bande bei 390 nm.

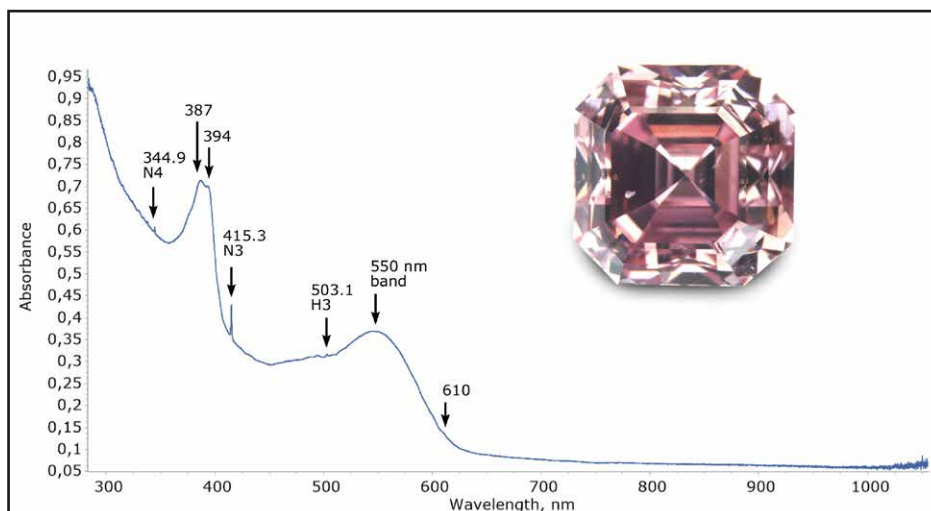


Abb. 9 Die UV-Vis-NIR Spektren (bei 77K) von Typ IaAB (und auch Typ IIa) rosa bis purpurn rosa Diamanten sind von zwei Spektralbanden bei 390 nm (387/394 nm Dublette) und 550 nm charakterisiert. Die Intensität der N3/N2 Defekte variiert von Stein zu Stein, generell sind diese Absorptionen in rosa Diamanten aber schwach. Foto T. Hainschwang.

Fig. 9

The UV-Vis-NIR spectra (at 77K) of type IaAB (and also type IIa) pink to purple pink diamonds are characterized by two spectral bands at 390 nm (387/394 nm doublet) and 550 nm. The intensity of the N3/N2 defects varies from stone to stone, but generally these absorptions are weak in pink diamonds. Photo T. Hainschwang.

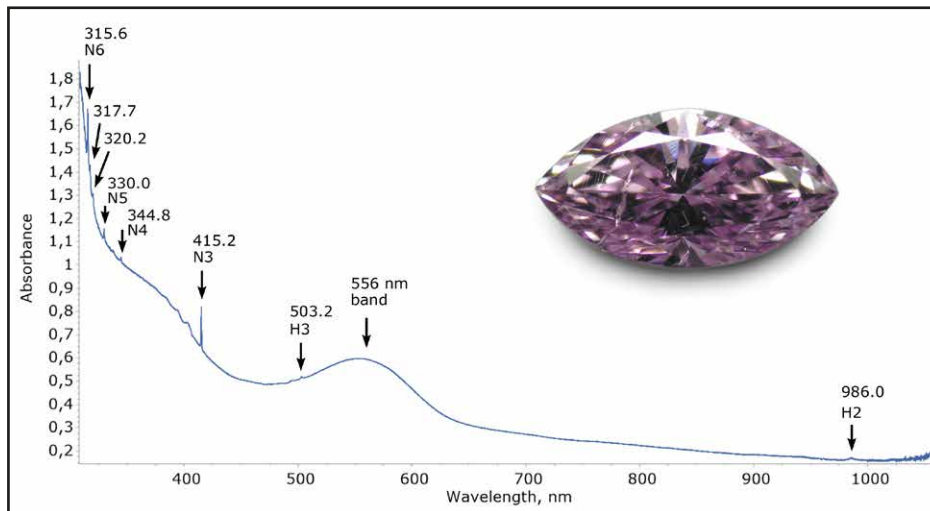


Abb. 10

In den Spektren (bei 77K) von Typ IaA purpurnen Diamanten fehlt die Spektralbande bei 390 nm (387/394 nm Dublette), die so typisch ist für rosa bis rote Diamanten und die breite Bande befindet sich um 555 bis 560 nm anstatt 550 nm. Foto T. Hainschwang.

Fig. 10

In the spectra (at 77K) of type IaA purple diamonds the absorption band at 390 nm (387/394 nm doublet) is missing, that is so typical for pink to red Diamond, and the broad band is found somewhere between 555 to 560 nm instead of 550 nm. Photo T. Hainschwang.

In purpurnen Typ Ia Diamanten ist die breite Bande auf 555 nm bis 560 nm verschoben, die 390 nm Absorption fehlt, und die N3/N2 Absorptionen sind entweder absent oder schwach (Abb. 10). Rote Typ Ia Diamanten haben identische Spektren zu rosa Typ Ia Diamanten, außer dass in den Spektren der roten Diamanten die Absorptionsbanden stärker sind.

In den Spektren rosafarbiger Typ IIa Diamanten sind dieselben Absorptionen wie in rosa Typ Ia Diamanten zu finden, außer dass das N3 Zentrum entweder sehr schwach ist oder ganz fehlt. Ganz selten gibt es naturfarbige Typ IIa rosa Diamanten, deren Farbe durch ein starkes NV⁰ Zentrum hervorgerufen wird; solche Steine fluoreszieren stark orange, aufgrund desselben NV⁰ Defektes. Eine orange-rosa Farbe entsteht, wenn zusätzliche Absorptionsbanden wie z.B. GR1 oder ein Kontinuum vorhanden sind; hier gibt es allerhand Kombinationen die möglich sind, und eine solche Mischfarbe kann sowohl in Typ Ia als auch in Typ IIa Diamanten vorkommen.

Der exakte Ursprung der 550 – 560 nm Absorptionsbande ist bis heute nicht klar, ebenfalls unklar ist die Bande bei 390 nm. Es scheint jedoch klar zu sein, dass komplexe Defekte die aus Gitterleerstellen bestehen involviert sind, ähnlich wie bei braunen Diamanten.

Braune Diamanten

Es gibt zweierlei Grundsorten brauner Diamanten, solche die stark plastisch deformiert sind, und solche die keine Anzeichen auf plastische Deformierung zeigen (HAINSCHWANG, 2003). Die ersteren sind sehr häufig, die letzteren selten. Es gibt plastisch deformierte braune Diamanten von jedem Diamanttyp, mit Ausnahme des Typs IbX, den es nur

in synthetischen Diamanten gibt, und dem Typ IbY bzw. IbXY. Die braune Farbe wird durch eine kontinuierliche Absorption verursacht, die vom Nahinfrarot bis ins UV ansteigt, und diese Farbe ist generell in Farblamellen verteilt, die parallel zu den Oktaeder-Flächen verlaufen, sogenanntem „coloured graining“. Der Farbsprung solcher plastisch deformierten braunen Diamanten wurde vor recht kurzer Zeit eruiert, und zwar handelt es sich um komplexe Gitterleerstellen-Defekte, „vacancy clusters“ genannt (FUJITA et al., 2009). Braune Typ Ia Diamanten haben ganz generell einen recht geringen Stickstoffgehalt und die am dunkelsten gefärbten Steine sind Typ IaA; reine Typ IaB Diamanten von brauner Farbe sind stets nur von heller Tönung. Wenn A Aggregate im IR Spektrum detektiert werden, dann wird immer ein sogenanntes „Amber Zentrum“ damit assoziiert, welches aus mehreren ZPL's um 4060 cm⁻¹ bis 4200 cm⁻¹ sowie einer komplexen Struktur, die sich bis weit in den nahinfraroten Bereich hineinzieht, besteht (MASSI et al, 2005). In den UV-Vis-NIR Absorptionsspektren von Typ Ia braunen Diamanten ist neben dem Absorptionskontinuum meist ein ganz schwaches N3 Zentrum sowie ein schwaches H3 Zentrum zu observieren (Abb. 11).

Braune Typ Ib Diamanten sind sehr selten (HAINSCHWANG et al., 2013); es handelt sich generell um praktisch reine Typ Ib Diamanten ohne Y Defekt, und mit einem sehr niedrigen Stickstoffgehalt von <10 ppm. Solche Diamanten zeigen eine sehr deutliche plastische Deformierung und sind, wie Typ IaA und Typ IaAB Diamanten im Infrarotspektrum

Abb. 11

Die Spektren (bei 77K) von Typ Ia braunen Diamanten können sehr variabel sein, jedoch haben alle etwas gemeinsam, nämlich ein recht flaches Absorptionskontinuum vom Nahinfrarot bis in den ultravioletten Spektralbereich ansteigend. Generell sind diverse schwache breite und schmale Absorptionsbanden auf dem Kontinuum überlagert, typischerweise eine Bande bei 560 nm, eine H3 und eine N3 Absorption. Foto T. Hainschwang.

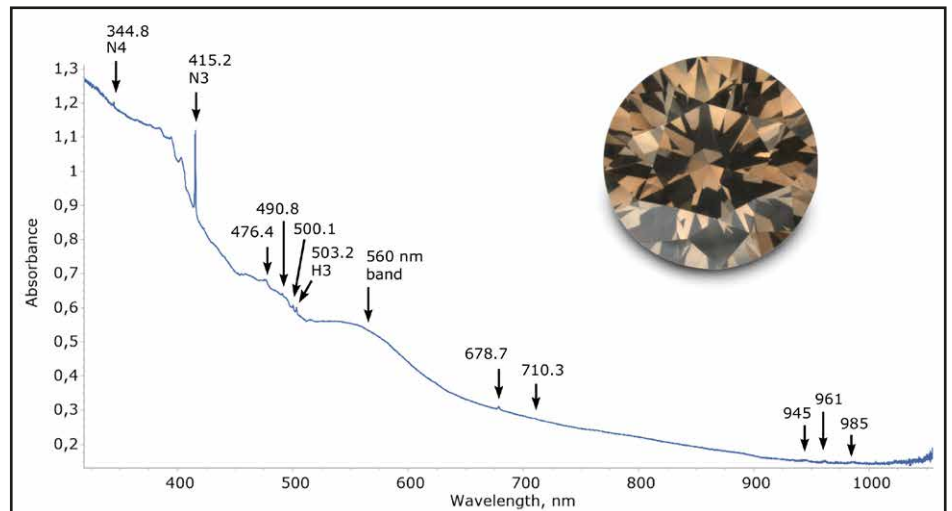


Fig. 11 The spectra (at 77K) of type Ia brown diamonds can be very variable, but all have one thing in common which is a rather flat continuum absorption that increases from the near infrared to the ultraviolet spectral domain. Generally, there are various weak broad and narrow absorptions overlaid on the continuum, typically a broad band at 560 nm and H3 and N3 absorptions. Photo T. Hainschwang.

von einem „Amber Zentrum“ charakterisiert. Im UV-Vis-NIR Spektrum ist neben dem Kontinuum nur ein relativ schwaches NV⁻ Zentrum zu finden. Nicht-deformierte braune Diamanten sind unterteilt in CO₂ Diamanten, Pseudo-CO₂ Diamanten und wasserstoffreiche Diamanten. CO₂ und Pseudo-CO₂ Diamanten haben sehr ähnliche Eigenschaften und unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dass in den IR Spektren der ersteren CO₂ Absorptionen bei 2375 bis 2406 cm⁻¹ (π_3 , CO₂ Streckschwingung) und 644 bis 660 cm⁻¹ (π_2 , CO₂ Biegeschwingung) zu finden sind, während diese in den IR Spektren der Pseudo-CO₂ Diamanten fehlen (HAINSCHWANG et al., 2008). Die CO₂ Absorptionen können in Pseudo-CO₂ Diamanten via HPHT Behandlung kreiert werden (HAINSCHWANG et al., 2008). Die UV-Vis-NIR Spektren sind durch ein Kontinuum charakterisiert, nur wenige exotische und sehr schwache und schmale Absorptionen sind manchmal zusätzlich zu finden. Die Farbe solcher Steine ist entweder in unregelmäßigen braunen Flecken oder breiten parallel verlaufenden Banden verteilt, die jedoch keinerlei Anzeichen auf plastische Deformierung zeigen. Die braunen Zonen sind diejenigen in denen das CO₂ gefunden werden kann, es ist also anzunehmen, dass die Farbe in Zusammenhang mit dem CO₂ steht. Solche Diamanten sind generell recht klein, und selten: in braunen Melee-Diamanten wurde ein Anteil von 0.9% CO₂ und 0.6% Pseudo-CO₂ Diamanten gefunden (HAINSCHWANG, 2003). Die letzte Sorte brauner

Diamanten sind wasserstoffreiche Exemplare. Die braune Farbe solcher Steine ist in unregelmäßigen Zonen verteilt und generell etwas gesättigter und gelber als die Farbe anderer brauner Diamanten. Während wasserstoffreiche braune Diamanten recht selten sind, können sie doch beträchtliche Größen erreichen; das wohl größte Exemplar - wenn auch von braungelber Farbe - ist der historische „Eye of the Tiger“ Diamant, ein runder Brillant von 61.56 ct (Abb. 12). Diese Diamanten haben immer einen sehr hohen Stickstoff-Gehalt und einen hohen bis sehr hohen Wasserstoffgehalt und sind gemischte Typ IaAB Diamanten; zudem lässt sich ein erhöhter Gehalt an Nickel via Photolumineszenz-Spektroskopie feststellen. Das UV-Vis-NIR Spektrum solcher Diamanten ist ausgesprochen komplex mit einer großen Anzahl schmaler und breiter Absorptionsbanden (FRITSCH et al., 2007) (Abb. 12). Der Grund für dieses komplexe Spektrum ist nicht bekannt, es liegt jedoch nahe, dass die Kombination an hohem Gehalt an Stickstoff und Wasserstoff mit einem hohen Gehalt an Nickel zu dieser Farbe führt; in was für Defekten und wie der Stickstoff, Wasserstoff und Nickel kombiniert sind, ist jedoch unbekannt.

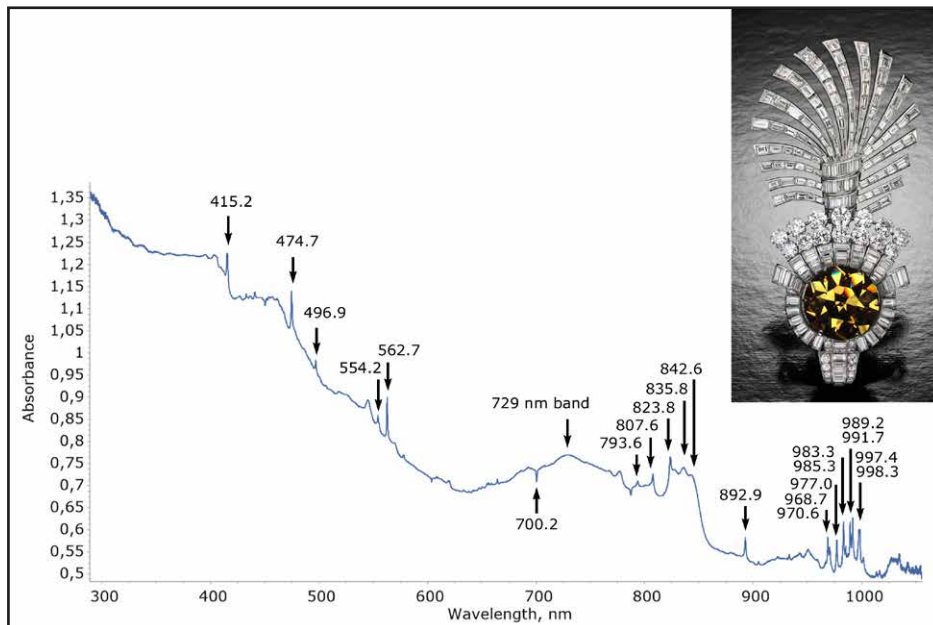


Fig. 12
Hydrogen-rich yellowish brown to brown yellow Diamonds exhibit very complex UV-Vis-NIR spectra. This spectrum has been recorded at 77K from the biggest known transparent hydrogen-rich Diamond, the historical “Eye of the Tiger”, a brown yellow diamond of 61.56 ct. The spectrum of this famous stone is highly complex and characteristic for hydrogen-rich diamonds. Photo T. Hainschwang.

Abb. 12 Wasserstoffreiche gelblichbraune bis braungelbe Diamanten haben sehr komplexe UV-Vis-NIR Spektren. Dieses Spektrum wurde vom größten bekannten transparenten Wasserstoffreichen Diamanten bei 77K aufgenommen, dem historischen „Eye of the Tiger“, einem braungelben Diamanten von 61.56 ct. Das Spektrum dieses berühmten Steins ist hochgradig komplex und charakteristisch für wasserstoffreiche Diamanten. Foto GGTL Laboratories.

Violette Diamanten

Violette Diamanten sind äußerst selten und stammen ausschließlich aus der Argyle Mine in Australien (FRITSCH, 1998). Die Farbe solcher Steine ist normalerweise von ausgesprochen niedriger Sättigung, weshalb die allermeisten Exemplare eher grau als

violett sind. Steine über 0,5 ct sind extrem rar, und Steine über 1 ct sind praktisch nicht zu finden. Der größte bisher gefundene violette Diamant ist ein 2.34 ct Smaragdschliff und wurde als „fancy dark violet-gray“ graduiert. Violette Diamanten sind fast

Abb. 13

Das UV-Vis-NIR Spektrum (bei 77K) dieses 1.20 ct tief gräulich-violetten Diamant aus der Argyle Mine in Australien ist dem Spektrum des „Eye of the Tiger“ ähnlich (Abb. 12), vor allem im nahinfraroten Spektralbereich. Anstatt einer im sichtbaren Bereich steil ansteigenden Absorption, ist die Absorption in dieser Sorte Diamant jedoch schwach, mit Ausnahme einer breiten komplexen Bande bei 530 nm. Violette Diamanten sind, im Gegensatz zu den wasserstoffreichen gelbbraunen Steinen, reine Typ IaB Diamanten mit extrem hohem Stickstoff- und Wasserstoffgehalt. Foto T. Hainschwang.

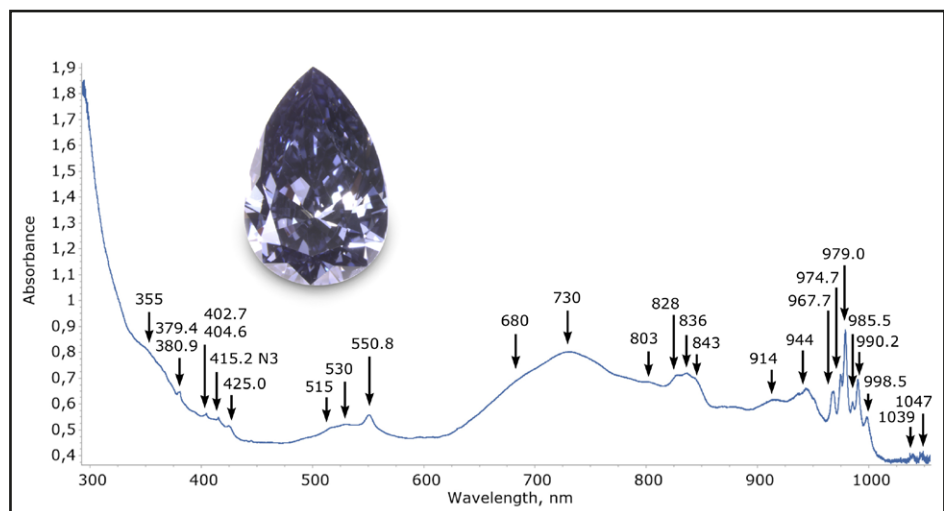


Fig. 13 The UV-Vis-NIR spectrum (at 77K) of this 1.20 ct deep grayish violet diamond from the Argyle mine in Australia resembles the spectrum of the “Eye of the Tiger” (Fig. 12), especially in the near-infrared spectral domain. Instead of a steeply rising absorption in the visible spectrum, the absorption of these violet diamonds is weak, with exception of a broad complex 530 nm absorption band. In contrast to the hydrogen-rich yellow brown diamonds the violet stones are pure type IaB diamonds with an extremely high nitrogen- and hydrogen content. Photo T. Hainschwang.

ausschließlich Typ IaB mit sehr hohem bis extrem hohem Stickstoff- und Wasserstoffgehalt; in nur vereinzelt Steinen lässt sich das A Aggregat nachweisen, generell ist der Stickstoff vollständig zu B Aggregaten umgewandelt (VAN DER BOGERT et al., 2009). Diese Diamanten sind generell diejenigen mit dem allerhöchsten Stickstoff- und Wasserstoffgehalt aller natürlichen Diamanten und außerdem können via PL Spektroskopie diverse Nickeldefekte nachgewiesen werden. Die UV-Vis-NIR Spektren dieser seltenen Diamanten sind ähnlich komplex wie diejenigen von gelbbraunen wasserstoffreichen Diamanten und die observierten Absorptionen sind im Nahinfrarot sehr ähnlich; von 600 bis 350 nm absorbieren die braunen Diamanten aber deutlich mehr, während in den Spektren der violetten Diamanten nur eine komplexe breite Bande zentriert bei 530 nm zu finden ist (VAN DER BOGERT et al., 2009) (Abb. 13).

Diese Bande hat keinerlei Korrelation mit der 550 nm Bande von rosa, roten und purpurnen Diamanten. Wie bei den wasserstoffreichen braunen ist auch bei den violetten Diamanten anzunehmen, dass komplexe Defekte bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff und Nickel für die Farbe verantwortlich sind. Zurzeit gibt es keinerlei Modelle dieser Defekte.

Blaue Diamanten

Die Farbe Blau wird in Diamanten durch wenige ppm Borgehalt verursacht, damit sind solche Steine als Typ IIb definiert. Borhaltige natürliche Diamanten sind ausgesprochen selten, und solche die

intensiv blau gefärbt sind gelten als die seltensten Diamanten, zusammen mit roten und violetten Diamanten. Das Bor, welches Kohlenstoff im Diamantgitter ersetzt, agiert als Elektronen-Akzeptor und verursacht damit ein Absorptionskontinuum welches sich vom Nahinfraroten Spektralbereich bis zum UV hinzieht, jedoch kontinuierlich schwächer wird (Abb. 14) (CLARK et al., 1956).

Da die Absorption im blauen Bereich deutlich schwächer ist als im gelben, orangen und roten Bereich, sind solche borhaltigen Diamanten grau bis blau, die Farbsättigung ist aber nie sehr stark. Neben dem Kontinuum lässt sich im Spektrum allenfalls eine schwache GR1 Absorption finden. Borhaltige blaue Diamanten zeigen immer eine deutliche Phosphoreszenz, die entweder blau oder rot sein kann (EATON-MAGAÑA & LU, 2011) und mehr oder weniger lange anhält.

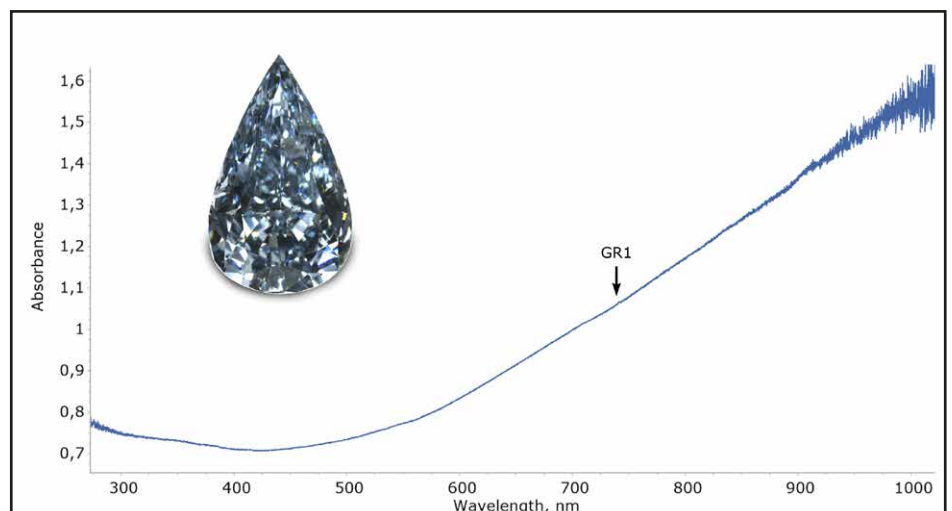
Eine grünlich blaue Farbe kann in Diamanten durch natürliche und künstliche Bestrahlung verursacht werden. Natürliche grünlich blaue Diamanten sind sehr selten und oft schwierig als naturfarbig zu identifizieren, da der Effekt künstlicher Strahlung praktisch identisch mit demjenigen natürlicher Strahlung ist (NASDALA et al., 2013). Die Strahlungsbedingte Farbe von Diamanten ist das Resultat starker GR1 Absorption; wenn keine deutliches „UV Band“ (WALKER, 1978) vorhanden ist (also ein unter dem GR1 Band liegendes Absorptionskontinuum) und auch kein starkes N3/N2 Zentrum, dann führt GR1 mit seiner ZPL bei 741.2 nm zu einer blauen Farbe. Wenn man natürliche Strahlungsquellen erforscht, dann kommt man unwillkürlich zur Schlussfolgerung, dass natürliche Gammastrahlung für die Körperfarbe solcher grünlich blauer Diamanten verantwortlich sein muss; und dies entspricht auch der Theorie die

Abb. 14

Die UV-Vis-NIR Spektren von Typ IIb Diamanten zeigen ein Absorptionskontinuum welches vom Nahinfrarot bis in den ultravioletten Spektralbereich abfällt. Da die Absorption im blauen Spektralbereich am geringsten ist resultiert eine blaue Farbe. Foto T. Hainschwang.

Fig. 14

The UV-Vis-NIR spectra of type IIb diamonds show a continuum absorption which drops from the near infrared to the ultraviolet spectral domain. Since the absorption in the blue spectral domain is lowest, a blue colour results. Photo T. Hainschwang.



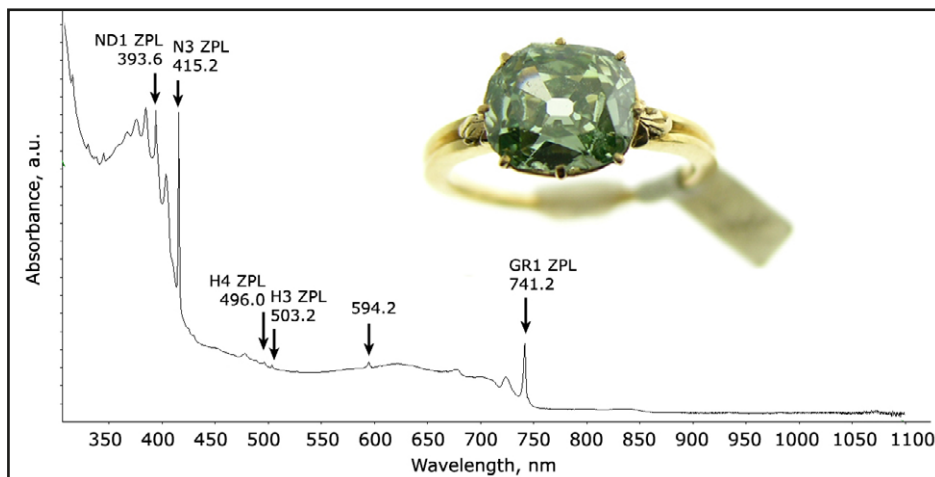


Fig. 15

Shown here is the extremely rare UV-Vis-NIR spectrum (at 77K) of a guaranteed naturally coloured green diamond. The stone has been stored since over 100 years in the collection of the Natural History Museum in Vienna and has never left the museum. The spectrum is characterized by a strong GR1 band, strong N3 centre absorption and distinct ND1 absorption. Photo T. Hainschwang.

Abb. 15 Hier zu sehen ist das äußerst seltene UV-Vis-NIR Spektrum (bei 77K) eines garantiert naturfarbigen grünen Diamanten. Der Stein befindet sich seit über 100 Jahren in der Sammlung des Naturhistorischen Museums in Wien und hat dieses nie verlassen. Das Spektrum ist durch ein starkes GR1 Band, starke N3 Zentrum Absorption und deutliche ND1 Absorption charakterisiert. Foto T. Hainschwang.

zurzeit von den meisten vertreten wird. Manche der wasserstoffreichen violetten Diamanten werden als blau graduiert, wobei bei genauerem Hinsehen wirklich generell Violett dominiert; das Problem bei Farben niedriger Sättigung ist, dass man unterschiedliche Farbtöne zum Teil fast nicht von Auge unterscheiden kann.

Grüne Diamanten

Rein grüne, bläulich grüne und manche gelblich grüne Diamanten verdanken ihre Farbe demselben Defekt wie die oben erläuterten grünlich blauen

Diamanten, namentlich dem GR1 Defekt. Der Unterschied zu den blauerer Exemplaren ist die Präsenz einer unterliegenden Kontinuums-Absorption – genannt „UV Band“ –, einer stärkeren N3/N2 Absorption und/oder H3/H4 Absorption (Abb. 15). Solche Steine sind ähnlich selten wie die grünlich blauen Diamanten, und für die grünen Diamanten mit strahlungsbedingter Farbe gilt dieselbe Problematik bezüglich der Bestimmung des Farbursprungs.

Die bei weitem meisten Diamanten, die im Rohzustand grün sind, verdanken ihre Farbe nur einer

Abb. 16

Hier zu sehen ist das seltene UV-Vis-NIR Spektrum (bei 77K) eines garantiert naturfarbigen stark grün fluoreszierenden gelben Diamanten, einem sogenannten „green Emitter“. Der Stein befindet sich seit über 100 Jahren in der Sammlung des Naturhistorischen Museums in Wien und hat dieses nie verlassen. Das Spektrum ist durch starke H3 Absorption (und Fluoreszenz), sowie deutlichen und schmalbandigen GR1 und H2 Absorptionen charakterisiert. Foto T. Hainschwang.

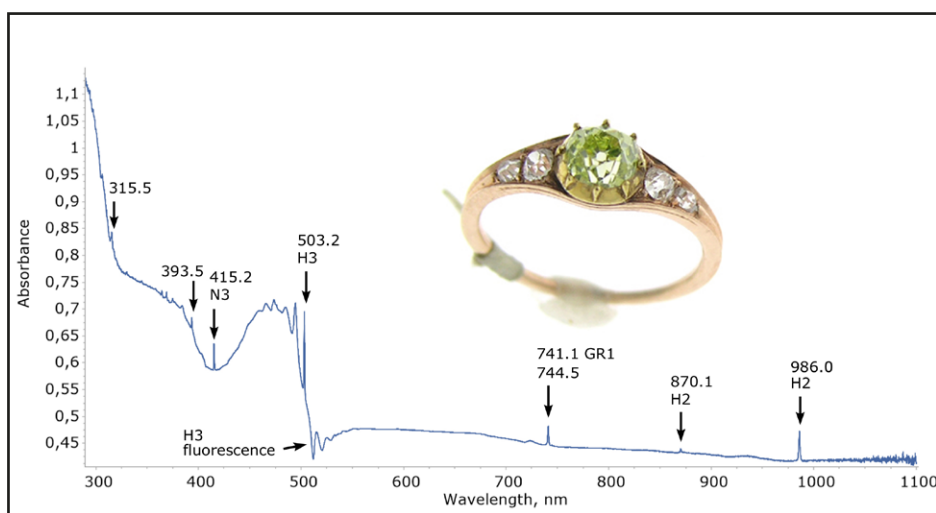


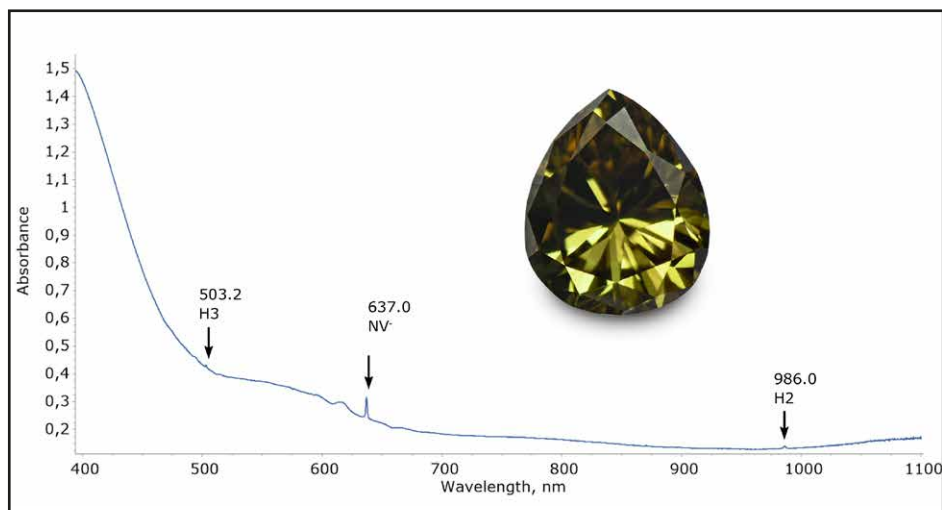
Fig. 16 Shown here is the rare UV-Vis-NIR spectrum (at 77K) of a guaranteed naturally coloured strong green fluorescing yellow diamond, a so-called „green emitter“. The stone has been stored since over 100 years in the collection of the Natural History Museum in Vienna and has never left the museum. The spectrum is characterized by strong H3 absorption (and fluorescence), as well as distinct and arrow GR1 and H2 absorptions. Photo T. Hainschwang.

Abb. 17

Die UV-Vis-NIR Spektren (bei 77K) von Typ Ib olivfarbige Diamanten zeigen immer ein Absorptionskontinuum, das etwas flacher ist, als dasjenige von gelben Typ Ib Diamanten, und auf dem immer ein recht markantes NV⁻ Absorptionsband sitzt. Foto T. Hainschwang

Fig. 17

The UV-Vis-NIR spectra (at 77K) of type Ib olive diamonds always show a continuum absorption that is somewhat flatter than the one of yellow type Ib diamonds, and on which a rather distinct NV⁻ absorption band can always be seen. Photo T. Hainschwang.



Olivfarbene Diamanten

Die Farbe Oliv ist eigentlich eine Mischung aus Gelb und Grün, ist jedoch von recht niedriger Sättigung und/oder dunkel, und erscheint daher bräunlich oder gräulich. Der Einfachheit wegen werden hier alle Diamanten mit einer Mischfarbe aus Gelb, Grün, Braun und/oder Grau als Oliv deklariert.

Es gibt olivfarbige Diamanten die stark plastisch deformiert sind und die von ihren Eigenschaften her den braunen Diamanten sehr ähnlich sind. Die allermeisten der plastisch deformierten wirklich olivfarbigen Diamanten sind Typ Ib oder Typ IaA/Ib, ohne Y Zentrum, mit maximal 50 ppm Stickstoff (HAINSCHWANG et al., 2013; HAINSCHWANG, 2014). Die Mehrzahl aller Typ Ia Diamanten die an eine Olivfarbe erinnern sind dominant braun und zeigen einen überlagerten Grün- und allenfalls Gelbton. Alle plastisch deformierten olivfarbigen Diamanten zeigen ein deutliches „Amber Zentrum“ in ihrem Infrarotspektrum; die Farbe ist, wie in den verwandten braunen Diamanten, in „farbigem Graining“, also Farblamellen parallel (111), verteilt.

In Typ Ib Diamanten wird diese Farbe durch eine deutliches NV⁻ Zentrum Absorption, die sich über ein nicht allzu steiles Absorptions-Kontinuum legt, verursacht (Abb. 17). Wenn das Kontinuum flacher ist, dann resultiert eine braune Farbe (HAINSCHWANG et al., 2013).

Steine die kommerziell seit der Entwicklung der HPHT Behandlung enorm an Wert zugenommen haben, sind Typ IIb olivfarbige Diamanten. Diese Steine sind extrem selten, und repräsentieren blaue Diamanten die durch starke plastische Deformation eine braune Farbe auf dieser blauen Farbe überlagert haben. Die Kombination von blau und braun resultiert dann in einer Art Olivfärbung.

sehr dünnen oberflächennahen Farbschicht, die durch natürliche Alphastrahlung verursacht wurde (NASDALA et al., 2013); sobald so ein Stein geschliffen wird, bleibt von der grünen Farbe nichts übrig, außer man lässt einige der grünen Flecken auf der Rundiste, wodurch der Stein dann aufgrund von Reflexionen grün erscheinen kann. In ganz seltenen Fällen ist das Grün eine Körperfarbe, was auch hier mit allergrößter Wahrscheinlichkeit von natürlicher Gammastrahlung verursacht wurde.

Es gibt grün fluoreszierende gelbe Diamanten die dermaßen stark fluoreszieren, dass sie gelblich-grün erscheinen; diese sogenannten „grünen Emitter“ sind selten und deren Farbe und Fluoreszenz werden beide vom H3 Defekt verursacht (COLLINS, 2000) (Abb. 16). Die Mehrheit solcher „grüner Emitter“ sind stark plastisch deformiert, zeigen Anzeichen auf natürlich Bestrahlung und zudem, dass sie hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Der H3 Defekt ist in solchen Steinen häufig in Lamellen parallel zu den Oktaeder-Flächen zu finden und dementsprechend ist die gelbe Farbe und die grüne Fluoreszenz in diesem farbigem Graining verteilt, genau wie in vielen braunen und rosa Diamanten. Natürliche grüne Emitter sind Typ Ia Diamanten, mit häufig den B Aggregaten dominierend, und einem ziemlich niedrigen Stickstoffgehalt. Chamäleon Diamanten können in ganz seltenen Fällen eine grüne Farbe im nicht-erhitzten Zustand zeigen; für Details siehe die Sektion über Chamäleon Diamanten.

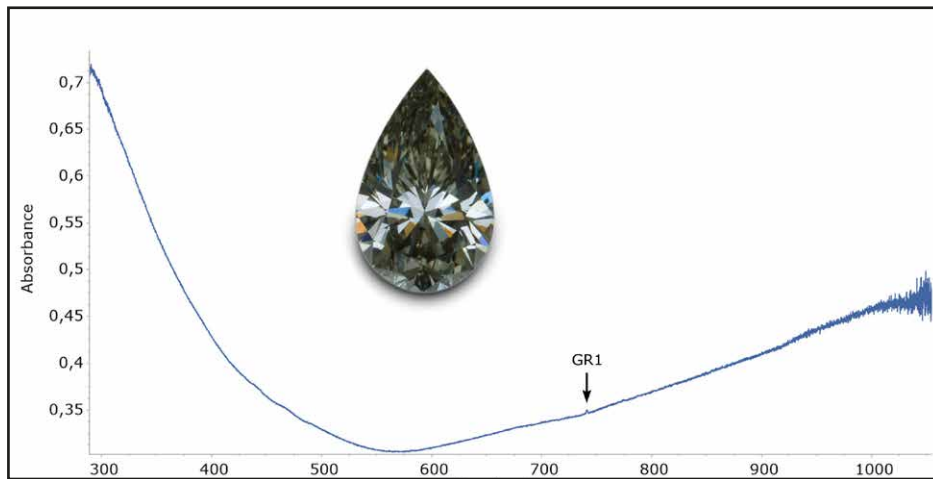


Abb. 18 Die UV-Vis-NIR Spektren (bei 77K) olivfarbiger Typ IIb Diamanten zeigen zwei Absorptionskontinua die sich überlagern, dasjenige welches vom Bor verursacht wird und vom Nahinfrarot in Richtung sichtbarem Spektralbereich abfällt, und dasjenige welches durch „Vacancy Clusters“ verursacht wird und vom UV Bereich in Richtung Nahinfrarot abfällt. Da durch diese beiden Kontinua die geringste Absorption bzw. größte Transmission im grünen Bereich sind, kommt diese Olivfärbung zustande. Foto T. Hainschwang.

Die Farbe entsteht durch die Verbindung des Bor-Kontinuums und eines Kontinuums hervorgerufen durch Vacancy Clusters, die von 570 bis in den UV Bereich stark ansteigt (Abb. 18).

Nicht plastisch deformierte Diamanten mit einer Olivfärbung gibt es ebenfalls; die besten Exemplare sind Chamäleon Diamanten, denn die allermeisten dieser speziellen und seltenen Diamanten sind im nicht-erhitzten Zustand wirklich olivfarbig. Für Details siehe die Sektion über Chamäleon Diamanten. Neben Chamäleon Diamanten gibt es

wasserstoffreiche olivfarbige Diamanten, jedoch sind diese generell dominant braun; die UV-Vis-NIR Spektren solcher olivbrauner Diamanten ist beinahe identisch mit denjenigen wasserstoffreicher gelbbrauner Diamanten, ausser dass das durch die vielen Absorptionsbanden verursachte Kontinuum bei den olivbraunen Diamanten deutlich flacher ist und die N3/N2 Absorptionen typischerweise stärker ist (Abb. 19).

Abb. 19 Die UV-Vis-NIR Spektren (bei 77K) wasserstoffreicher olivbrauner Typ Ia Diamanten sind praktisch identisch zu denjenigen wasserstoffreicher braungelber Diamanten (Abb. 12), außer dass das Absorptionskontinuum flacher ist und die N3/N2 Absorptionen deutlich stärker sind. Foto T. Hainschwang.

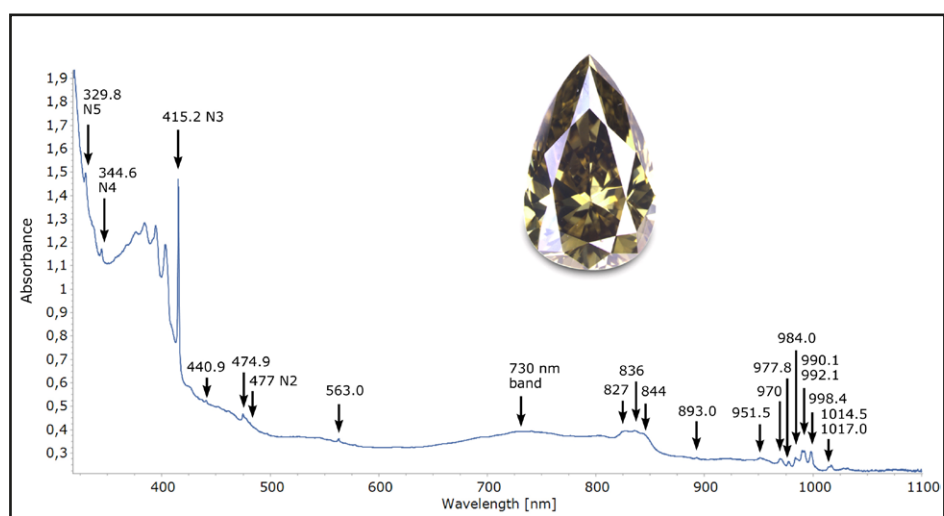


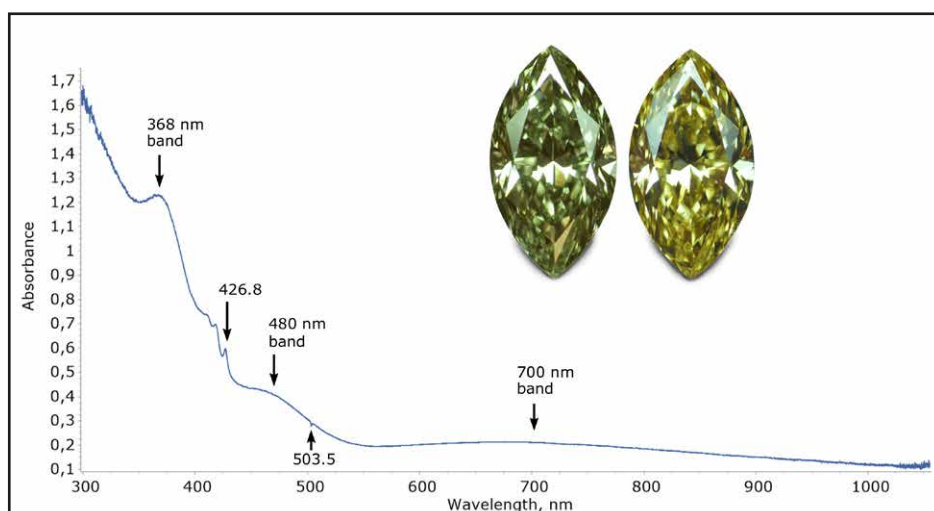
Fig. 19 The UV-Vis-NIR spectra (at 77K) of hydrogen-rich olive brown Type Ia diamonds are practically identical to the ones of hydrogen-rich brown yellow diamonds (Fig. 12), except that the continuum absorption is less steep and that the N3/N2 absorptions are distinctly stronger. Photo T. Hainschwang.

Abb. 20

Chamäleon Diamanten zeigen außergewöhnliche UV-Vis-NIR Spektren (bei 77K) für die eine sehr breite Absorptionsbande bei 700 nm, breite Absorptionen bei 480 nm und 368 nm sowie eine schmalere Bande bei 426.8 nm charakteristisch sind. Foto T. Hainschwang.

Fig. 20

Chameleon diamonds show unusual UV-Vis-NIR spectra (at 77K), characterized by a very broad absorption band at 700 nm, broad absorptions at 480 nm and 368 nm as well as narrower band at 426.8 nm. Photo T. Hainschwang.



deutlichen Transmissionsfenster bei 550 nm, also im grünen Spektralbereich (Abb. 20).

Chamäleon Diamanten

Wie der Name dieser Diamanten errahnen lässt, zeigen solche Steine eine unterschiedliche Farbe unter unterschiedlichen Bedingungen. Sie erscheinen olivfarbig und ganz selten grün unter „normalen“ Bedingungen, das heißt Raumtemperatur und Tageslicht oder Kunstlicht. Sie erscheinen jedoch gelb bis orange, wenn sie auf ungefähr 140°C erhitzt werden und auch nachdem sie mehrere Tage im Dunkeln gelagert wurden. Die Farbe geht zurück zu Oliv oder Grün, wenn sie abkühlen oder sobald sie nach Dunkellagerung wieder sichtbarem „weißen“ Licht ausgesetzt werden (FRITSCH et al., 1995). Energetisch gesprochen sind Gelb bis Orange die stabilen Farben, während Oliv bis Grün die instabilen Farben repräsentieren (FRITSCH et al., 2007 b). Für den Besitzer eines solchen Chamäleon Diamanten ist Oliv oder Grün die stabile Farbe, da dies die Farbe ist, die der Stein unter Normalbedingungen hat. Die meisten dieser Diamanten sind Typ IaA mit einem Typ Ib Charakter – viel seltener Typ IaAB – und einem relativ niedrigen Stickstoffgehalt (HAINSCHWANG et al., 2005); Chamäleon Diamanten zeigen ebenfalls deutliche Wasserstoff-Absorptionen im Infrarotspektrum. Der seltsame Farbwechsel unter den beschriebenen Konditionen lässt sich um UV-Vis-NIR Spektrum erklären, aber die Identität der verantwortlichen Defekte ist immer noch unbekannt. Das UV-Vis-NIR Spektrum im olivfarbigen/grünen Zustand ist charakterisiert durch ein Absorptionsband bei 480 nm und einem sehr breiten Absorptionsband bei 800 nm, das den ganzen Spektralbereich von ca. 600 bis 1000 abdeckt. Dies resultiert in einem

Beim Erhitzen eines Chamäleon Diamanten werden die 480 nm und 800 nm Absorptionen reduziert, was zu einer Reduktion der grünen Transmission und erhöhtem Gelb-, Orange- und Rotanteil führt (HAINSCHWANG et al., 2005). Das Spektrum im erhitzten Zustand ähnelt somit dem Spektrum eines Typ Ib gelben Diamanten. Defekte zusätzlich zu Stickstoff und Wasserstoff, die in solchen Diamanten immer in erhöhten Konzentrationen detektiert werden können, sind Sauerstoff und Nickel.

Graue Diamanten

Die allermeisten Grauen Diamanten im Markt sind nicht grau aufgrund eines Defektes, sondern aufgrund winziger Einschlüsse an denen sich das Licht streut. Wenn die Partikel/Hohlräume sehr klein sind, dann resultiert eine weiße Farbe, wenn die Partikel etwas größer sind und/oder Graphit vorhanden ist, dann resultiert grau.

Wenn der Gehalt an farbverursachenden Defekten in blauen Typ IIb Diamanten und in violetten wasserstoffreichen Diamanten niedrig ist, dann erscheinen solche Steine grau. Wenn die Farbsättigung einer Farbe zurückgeht, dann erscheint die Farbe je grauer umso niedriger die Sättigung.

Weißer Diamanten

Weißer Diamanten sind – im Gegensatz zu farblosen Diamanten – solche, die milchig Weiß erscheinen, also trüb sind. Die weiße Farbe wird von winzigen Einschlüssen verursacht, an denen sich das Licht streut. Diese Einschlüsse können Partikel sein, es dürfte sich aber größtenteils um Hohlräume handeln, wie es an Trübungen in einigen Diamanten

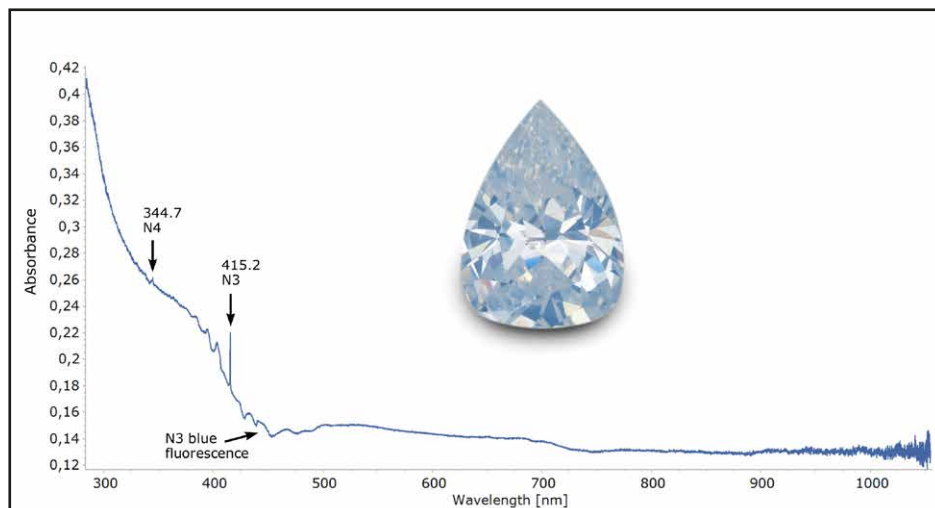


Fig. 21

The UV-Vis-NIR spectrum of a turbid white type IaB diamond is characterized by a flat continuum absorption which is overlaid by rather weak N3 absorption and an unusually strong N3 fluorescence. The bluish appearance of this diamond is the result of the blue N3 fluorescence. Photo T. Hainschwang.

Fig. 21 Das UV-Vis-NIR Spektrum dieses trüb-weißen Typ IaB Diamanten ist von einem flachen Kontinuum charakterisiert, das von einer recht schwachen N3 Absorption und einer ungewöhnlich starken N3 Fluoreszenz überlagert wird. Die bläuliche Erscheinung dieses Diamanten ist das Resultat der blauen N3 Fluoreszenz. Foto T. Hainschwang.

analytisch bewiesen wurde (GIARDINI et al., 1975). Die trübweißen Diamanten sind praktisch immer reine Typ IaB Diamanten mit einem relativ niedrigen Stickstoffgehalt und hohem Wasserstoffgehalt. Die blaue N3 Fluoreszenz solcher Steine kann außergewöhnlich stark sein, was dazu führt, dass sich über die milchig-weiße Farbe ein deutlicher blauer Schimmer legt (Abb. 21).

Schwarze Diamanten

Naturfarbige schwarze Diamanten sind in den allermeisten Fällen durch Einschlüsse schwarz gefärbt. Dies kann einerseits durch eine große Anzahl dunkler Einschlüsse geschehen und andererseits durch eine sehr hohe Dichte an weißen bis grauen Partikeln; so eine große Dichte an winzigen Partikeln führt zu einer dermaßen starken Streuung des Lichtes, dass solche Steine schwarz erscheinen, außer wenn sie von Nahem mit einer starken Lichtquelle observiert werden; dann sieht man, dass die Farbe eigentlich beige bis grau ist.

Der Farbursprung von farbbehandelten natürlichen Diamanten

Künstlich Bestrahlte Diamanten

Grünlich-blaue bis grüne Diamanten

Der Farbursprung solcher behandelter Diamanten ist derselbe wie derjenige natürlicher grünlich-blauer und grüner Diamanten, nämlich das GR1 Zentrum und das UV Band (Abb. 22).

Während es diverse Methoden der Bestrahlung gibt, wird heute fast ausnahmslos mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt. Um eine blauere Farbe zu verursachen wird bevorzugt leicht bräunlicher oder auch farbloser Diamant mit recht schwach energetischen Elektronen (0.5 bis 1.5 MeV) bestrahlt. Elektronen von so niedriger Energie dringen nicht sehr tief in Diamant ein, und ausser wirklich kleiner Steine sind so bestrahlte Diamanten nicht durchgehend gefärbt. Elektronen mit höherer Energie (2.5 bis 10 MeV) werden verwendet um grüne Diamanten zu produzieren; hier können entweder farblose, bräunliche oder gelbliche Diamanten verwendet werden. Grünlich-blaue bis grüne Diamanten können aus Typ Ia und Typ II Diamanten produziert werden. Wenn Typ Ib Diamanten bestrahlt werden, dann resultiert generell eine nicht sehr attraktive Olivfärbung; dies rührt daher, dass solche Diamanten vor der Behandlung bereits farbig waren, und weil sich anstatt einem sehr deutlichen GR1 Absorptionsband nur ein schwaches und kaum definiertes GR1 Absorptionsband aber jedoch eine starke ND1 Absorption bildet.

Abb. 22

Hier abgebildet ist ein Typ Ia Rohdiamant von 9.73 ct der künstlich bestrahlt wurde und der von betrügerischen Verkäufern als „naturfarbig“ repräsentiert wurde. Wie das Spektrum (bei 77K) zeigt, sind die für die grüne Farbe verantwortlichen Spektralbanden praktisch identisch zu denjenigen naturfarbiger grüner Diamanten (Abb. 15). Foto T. Hainschwang.

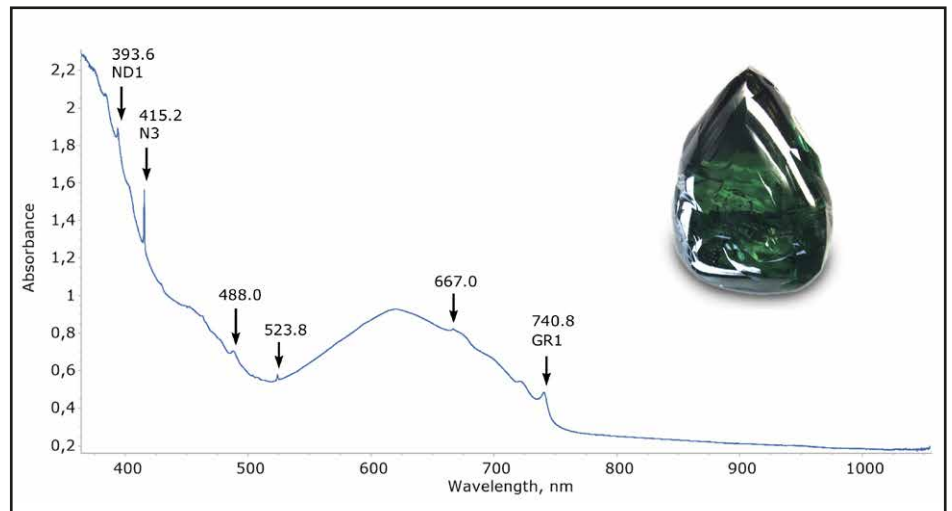


Fig. 22 Shown here is a type Ia rough diamond of 9.73 ct which has been irradiated artificially and which has been represented by fraudulent sellers as “naturally coloured”. The spectrum (at 77K) shows, that the spectral absorption bands responsible for the green colour are practically identical to the ones of naturally coloured green diamonds (Fig. 15). Photo T. Hainschwang.

Schwarze Diamanten

Der Farburprung behandelter schwarzer Diamanten ist wiederum das GR1 Zentrum und das UV Band. Wenn Diamanten – egal welchen Typs – lange genug bestrahlt werden, dann wird die resultierende Farbe so dunkel, dass sie schwarz erscheint. Während insbesondere größere Diamanten mit Elektronen behandelt werden können um sie schwarz zu färben, braucht man hierzu Neutronen – also einen Atomreaktor – um Melee-Diamanten wirklich opak schwarz zu machen. Das Problem mit Neutronen ist aber, dass speziell Diamanten mit vielen Einschlüssen nach einer Neutronen-Bestrahlung recht häufig radioaktiv sind, und somit gelagert werden müssen, bis sie „abkühlen“ und nicht mehr strahlen.

Künstlich Bestrahlte und erhitzte Diamanten

Gelbe bis orange Diamanten



Unbehandelt

Bestrahlt, 2 MeV Elektronen

Nach 600°C

Nach 700°C

Nach 1310°C

Wenn bestrahlte Typ Ia Diamanten auf ca. 800°C erhitzt werden, dann ändert sich Ihre Farbe ein weiteres Mal. Abhängig von der ursprünglichen Farbe, des genauen Diamant-Typs und der Bestrahlungs-Art und Dosis, werden solche Steine entweder gelb, grünlich gelb, oder orange gelb bis braun orange. Der Mechanismus der zu diesen Farbveränderungen führt ist die Diffusion von Gitterleerstellen bei Temperaturerhöhung und deren Kombination mit Stickstoff. Bei Erhitzung bestrahlter Typ IaA Diamanten, V^0 und V^- Defekte diffundieren durch das Diamantgitter und verbinden sich mit den A Aggregaten. Dadurch entstehen hauptsächlich H3 Defekte $(N-V-N)^0$ sowie H2 Defekte $(N-V-N)^-$, währenddem die GR1 (V^0) und ND1 (V^-) Defekte verschwinden. Bei rund 800°C sind sowohl GR1 als auch ND1 komplette durch H3 und andere Defekte ersetzt worden. H3 ist verantwortlich für die neu entstandene gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz (Abb. 23).

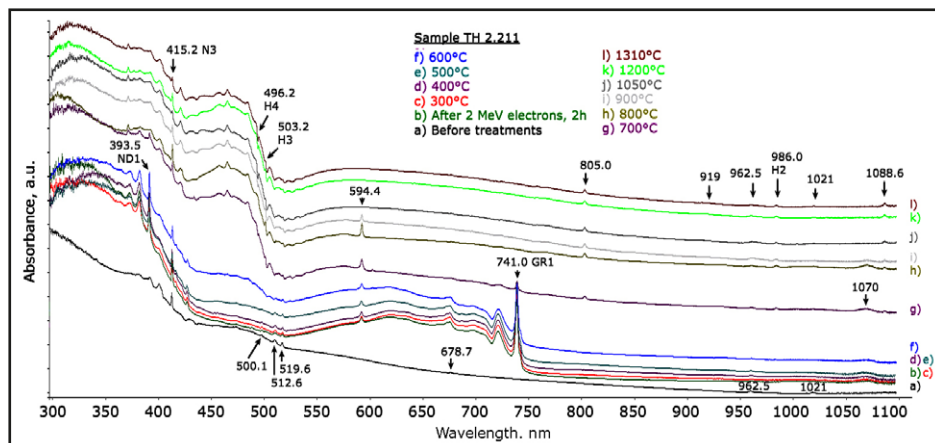


Fig. 23

This image sequence and graph show the process of the treatment of a light brown type IaAB diamond by electron irradiation and step-wise annealing. The appearance of a strong GR1 band as well as ND1 absorption by irradiation, their disappearance at 700°C and the simultaneous formation of H3 and H4 absorptions explain the colour modifications which are shown in the image sequence on top. Photos T. Hainschwang.

Fig. 23 Diese Bildsequenz und Grafik zeigen den Ablauf der Behandlung eines Typ IaAB hellbraunen Diamanten durch Elektronenbestrahlung und schrittweiser Hochtemperaturbehandlung. Die Erscheinung eines starken GR1 Bandes sowie ND1 Absorption durch die Bestrahlung, dessen Verschwinden bei 700°C und die gleichzeitige Bildung von H3 und H4 Absorptionen erklären die Farbveränderungen welche auf der Bildsequenz oben zu sehen ist. Fotos T. Hainschwang.

Wenn B Aggregate präsent sind, dann wird beim Erhitzen auch diese Stickstoffform mit Gitterleerstellen kombiniert, was zur Bildung von H4 Defekten führt. H4 Defekte resultieren ebenfalls in gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, sind jedoch selten in so hoher Konzentration vorhanden, dass sie dominant farbgebend/fluoreszierend sind. Diese hauptsächlich gelben Farben mit grüner Fluoreszenz entstehen, wenn Diamanten mit nicht allzu energiereichen Strahlungen und nicht allzu hohen Dosen bestrahlt werden. Bei Diamanten die mit sehr energetischer Strahlung und sehr hohen Dosen behandelt wurden, resultiert eine thermische Nachbehandlung in einer eher orangen oder braun-orangen Farbe. Dies kommt daher, dass durch massive Bestrahlung komplexe Gitterleerstellendefekte entstehen, die eine starke „UV Band“ Kontinuum-Absorption verursachen. Dieses Kontinuum wird zwar durch eine Hochtemperatur-Behandlung bis zu einer Temperatur von 800°C reduziert und modifiziert jedoch bleibt es dann stabil und verschwindet nicht unter einer Temperatur von 1850°C.

Rosa bis purpurne Diamanten

Derselbe Mechanismus, der oben für Typ Ia Diamanten beschrieben wurde, erklärt auch was bei Typ Ib Diamanten passiert, wenn sie nach einer Bestrahlung erhitzt werden. Die durch die Bestrahlung induzierten Gitterleerstellen diffundieren beim Erhitzen im Kristallgitter und verbinden sich mit dem Einzelstickstoff (C Zentrum); dadurch entstehen NV⁰ und NV⁻ Defekte, wobei in Typ Ib Diamanten die NV⁻ Defekte deutlich dominieren (COLLINS, 2003). In den Absorptionsspektren solcher Steine bildet sich eine klar dominante NV⁻ Absorption mit ihrer ZPL bei 637.0 nm und der vibronischen Bande die sich bis 500 nm ausdehnt und bei ca. 550 nm zentriert ist. Eine solche breite Absorption würde theoretisch eine rosa bis rote Farbe verursachen, jedoch ist in Diamanten die C Defekte enthalten immer eine Grundfarbe vorhanden, die sich im Absorptionsspektrum als mehr oder weniger ausgeprägtes und steiles Kontinuum ausdrücken. Bei Steinen die zu viel Einzelstickstoff enthalten, resultiert die Kombination eines starken Kontinuums plus der NV⁻ Absorption in einer

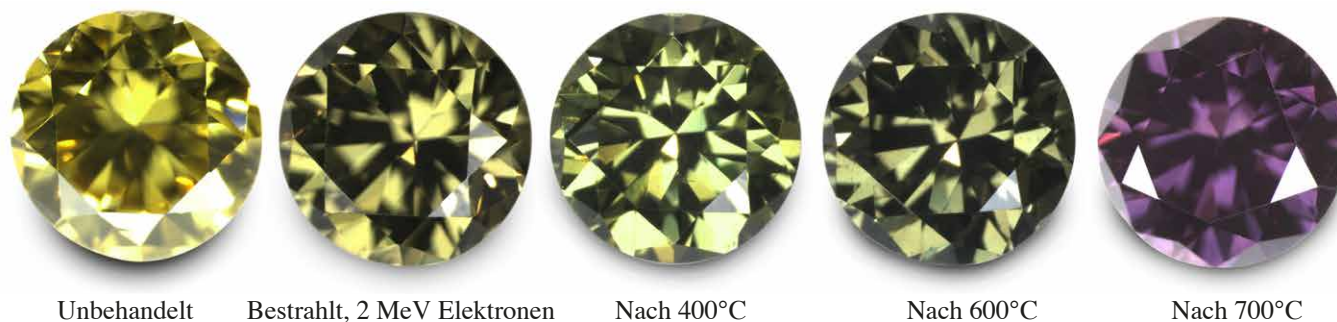


Abb. 24

Diese Bildsequenz und Grafik zeigt die Ablauf der Behandlung eines Typ Ib gelben Diamanten durch Elektronenbestrahlung und schrittweiser Hochtemperaturbehandlung. Die Erscheinung eines deutlichen GR1 Bandes sowie ND1 Absorption durch die Bestrahlung, dessen Verschwinden bei 700°C und die gleichzeitige Bildung von NV⁻ Absorptionen und einer NV⁰ Fluoreszenz erklären die Farbveränderungen, welche auf der Bildsequenz oben zu sehen ist. Fotos T. Hainschwang.

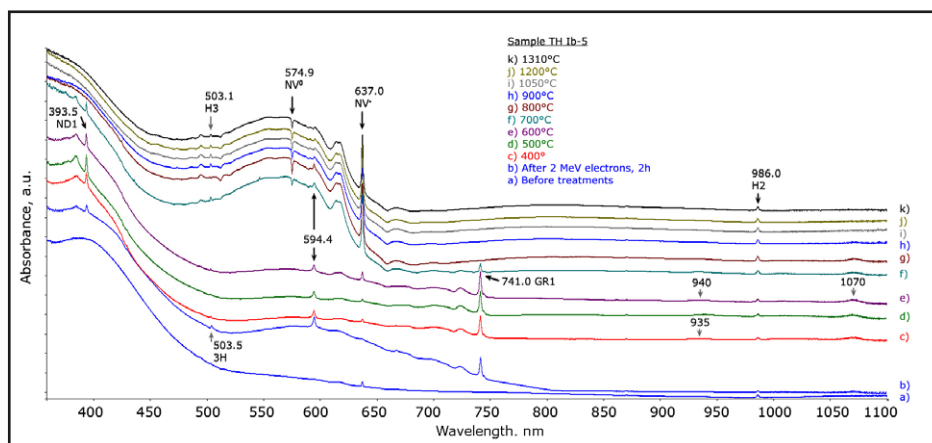


Fig. 24 This image sequence and graph show the process of the treatment of a type Ib yellow diamond by electron irradiation and step-wise annealing. The appearance of a distinct GR1 band as well as ND1 Absorption by irradiation, their disappearance at 700°C and the simultaneous formation of NV⁻ Absorption and an NV⁰ fluorescence explain the colour modifications which are shown in the image sequence on top. Photos T. Hainschwang.

Mischfarbe die rosa, orange und braun verbindet (HAINSCHWANG, 2014). Bei Steinen mit recht niedrigem Einzelstickstoffgehalt ergibt die NV⁻ Zentrum Absorption ein starkes Transmissions-Fenster im roten Bereich des Spektrums ab 640 nm und eines im blauen Bereich des Spektrums zentriert bei ca. 430 bis 470 nm, mit einem relativ schwachen unterliegenden Kontinuum, was farblich zu Purpur führt (HAINSCHWANG, 2014) (Abb. 24). Wirklich rosafarbene Diamanten sind durch diese Behandlung bei natürlichen Diamanten kaum machbar, da hierzu ein blassgelber Typ Ib Diamant nötig wäre, was kaum existiert.

Hochtemperatur behandelte Diamanten

Schwarze Diamanten

Diamanten mit Einschlüssen, besonders solche mit Dichten Trübungen, können durch eine Hochtemperaturbehandlung auf ca. 1100 bis 1700°C unter Vakuum oder sonstiger inerte Atmosphäre (z.B. in Argon-Gas) von ihrer ursprünglichen Farbe in opak schwarz umgewandelt werden (siehe Sektor über Behandlungen für Details). Die Farbe entsteht schlicht durch die Bildung von Graphit in und um die Einschlüsse in solchen Diamanten (NECHAEV et al., 2013; EATON-MAGANA et al., 2017).

Hochdruck-Hochtemperatur (HPHT) behandelte Diamanten

Farblose Diamanten

Farbige Typ IIa Diamanten und braune Typ IaB Diamanten mit einem geringen Stickstoffgehalt können mit einer HPHT Behandlung auf recht hoher Temperatur (>2300°C) entfärbt werden (FISHER & SPITS, 2000). Die meisten Steine die behandelt werden sind ursprünglich braun und sehr reine Typ IIa Diamanten werden typischerweise komplett farblos (D oder E Farbe), Typ IaB Diamanten werden beinahe farblos (typischerweise eine Farbe zwischen G und K). Bei Typ IIa Diamanten ist praktisch kein Stickstoff vorhanden und daher zerstört die HPHT Behandlung nur die für die braune Farbe verantwortlichen „Vacancy Clusters“, bildet jedoch weder signifikante Konzentrationen an NV Zentren und auch keinen Einzelstickstoff oder N₃ Zentren. Dies ist der Grund weshalb solche Diamanten durch die HPHT Behandlung farblos werden. Bei Typ IaB Diamanten bilden sich aufgrund des niedrigen Stickstoffgehaltes und der höchsten Aggregatsform nur wenige N₃ und C Defekte und daher sind solche Steine nahezu farblos nach so einer Behandlung.

Rosa Diamanten

Einige braune Typ IIa Diamanten werden rosafarbig, wenn sie HPHT behandelt werden. Der Grund hierfür ist derselbe wie bei Steinen die farblos werden, jedoch ist bei diesen Diamanten eine rosa Farbe im Braun versteckt, die eine solche Behandlung übersteht. Wenn ein HPHT behandelter rosa Diamant ein zweites Mal HPHT behandelt wird, dann wird so ein Stein farblos.

Graue bis blaue Diamanten

Ganz selten findet man braune oder olivfarbige Typ IIb Diamanten; bei solchen Steinen wird die durch das Bor verursachte blaue Farbe von einer braunen Farbe überlagert. Wenn diese extrem seltenen Exemplare HPHT behandelt werden, dann gelten dieselben Mechanismen wie bei HPHT behandelten farblosen Diamanten, außer dass als Resultat ein blauer Diamant entsteht. Wenn der Borgehalt sehr niedrig ist, dann entsteht grau anstatt blau.

Grünlich gelbe bis gelbgrüne Diamanten

Wenn plastisch deformierte braune Typ Ia Diamanten bei moderaten Temperaturen (1900 bis 2100°C) HPHT behandelt werden, werden einerseits die „Vacancy Clusters“ und somit die braune Farbe eliminiert, jedoch werden andererseits dank des Stickstoffs neue Defekte gebildet. Die Gitterleerstellen die bei der Behandlung freigesetzt werden verbinden sich mit dem Stickstoff, und da das H3 Zentrum sowie das H2 Zentrum unter den gegebenen Konditionen stabil ist, während das H4 Zentrum instabil ist, bilden sich ausschließlich H3 und H2 Zentren (COLLINS et al., 2000) (Abb. 25). Abhängig von der Intensität der H3 und H2 Absorptionen sowie der Intensität der H3 Fluoreszenz erscheinen so behandelte Diamanten grünlich gelb bis gelbgrün. Bei dieser relativ niedrigen Temperatur wird die Aggregatsform des Stickstoffs kaum verändert.

Gelbe bis orangegelbe Diamanten

Wenn plastisch deformierte braune Typ Ia Diamanten bei höheren Temperaturen (2300 bis 2500°C) HPHT behandelt werden, werden die „Vacancy Clusters“ und somit die braune Farbe eliminiert, jedoch bilden sich aufgrund der erhöhten Temperatur hier keine H3 Defekte und die vorher vorhandenen H3 Defekte werden zerstört. Die Farbe solcher Diamanten wird praktisch ausschliesslich durch die Bildung von Einzelstickstoff aus dem vorhandenen aggregierten Stickstoff verursacht (COLLINS et al., 2000). Unter den gegebenen HPHT Konditionen wird Stickstoff sowohl aggregiert als auch aufgeteilt. Das heisst in der Realität, dass mehr A Aggregate zu B Aggregaten umgewandelt werden als umgekehrt und dass ein kleiner Teil der A Aggregate zu Einzelstickstoff aufgeteilt werden. Da das C Zentrum sehr stark farbgebend ist, reichen wenige ppm um einen Stein intensiv gelb zu färben; mit leicht erhöhtem Einzelstickstoffgehalt oder in Verbindung mit anderen Defekten können HPHT behandelte Steine auch eine orangegelbe Farbe aufweisen.

Mehrfachbehandelte Diamanten - HPHT behandelt, bestrahlt und hitzebehandelt

Rosa-orange Diamanten

Wenn Typ IaAB plastisch deformierte braune Diamanten mit dem Ziel C Zentren zu bilden

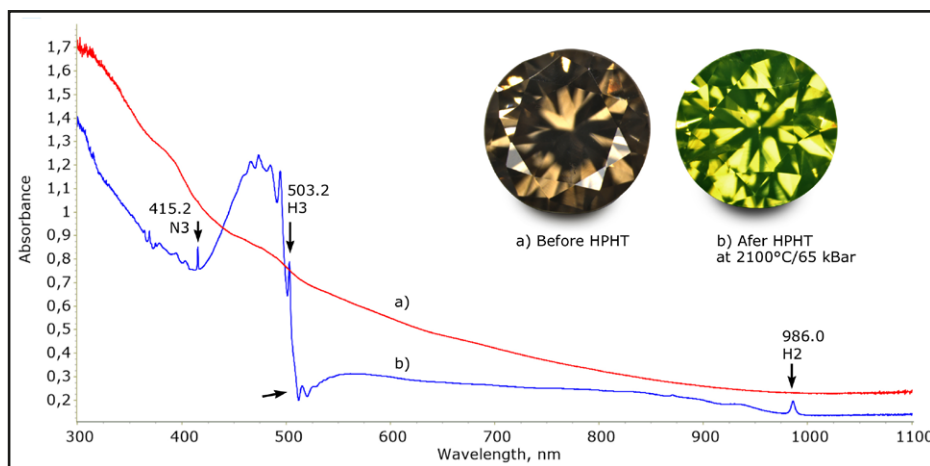


Fig. 25 Gezeigt wird hier das Resultat einer HPHT Behandlung eines Typ Ia braunen Diamanten bei 2100°C und 65 kbar, nämlich die Zerstörung der braunen Farbe und der Bildung einer starken Gelbfärbung und sehr starken grünen Fluoreszenz. Das Spektrum verändert sich dramatisch, von einem unspektakulären flachen Absorptionskontinuum vor der Behandlung zu einer sehr starken H3 Absorption – und Fluoreszenz –, sowie einer sehr deutlichen und recht breiten H2 Absorption bei 986.0 nm nach der HPHT Behandlung. Fotos T. Hainschwang.

Fig. 25

Shown here is the result of the HPHT treatment of a type Ia brown diamond at 2100°C and 65 kbar, namely the destruction of the brown colour and the formation of a strong yellow colour and very strong green fluorescence. The spectrum changes dramatically, from an unspectacular flat continuum absorption prior to the treatment to a very strong H3 absorption – and fluorescence –, as well as a very distinct and rather broad H2 absorption at 986.0 nm after the HPHT treatment. Photo T. Hainschwang.

HPHT behandelt werden – also unter erhöhten Temperaturen von 2300°C oder mehr – dann bestrahlt werden, und anschließend einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen werden (WANG et al., 2005), dann bekommen solche Steine eine Mischfarbe bestehend aus rosa und orange. Der Grund dafür ist der folgende: Durch die HPHT Behandlung werden die „Vacancy Clusters“ die für die braune Farbe verantwortlich sind zerstört, durch die hohe Temperatur entstehen keine neuen H3 oder H4 Defekte, aber ein Teil des aggregierten Stickstoffes wird in Einzelstickstoff aufgeteilt. Es entsteht also ein Typ IaB>>Ib Diamant. Durch eine darauffolgende Bestrahlung werden Gitterleerstellen im Diamant verursacht, die sich bei einer anschließenden Hochtemperaturbehandlung mit dem vorhandenen Stickstoff verbinden. Da sowohl A, B und auch C Zentren zur Verfügung stehen, bilden sich sowohl H2, H3, H4, NV⁰ und NV⁻ Defekte. Von diesen führen H3 und H4 zu einer Gelbfärbung und grüner Fluoreszenz während NV⁰ und NV⁻ eine Rosafärbung (NV⁻) und orange Lumineszenz (NV⁰) verursachen. Die finale Farbe hängt davon ab wie viele der jeweiligen Defektzentren gebildet wurden.

Rosa bis rote Diamanten

Um rosa oder rote Diamanten aus plastisch deformierten braunen Typ Ia Diamanten herzustellen wird dasselbe Prozedere angewendet wie oben beschrieben, nur dass das Startmaterial ganz genau nach Diamanttyp ausgewählt werden muss. Die idealen Diamanten sind plastisch deformierte Typ IaB>>A Diamanten mit relativ niedrigem Stickstoffgehalt. Durch die HPHT Behandlung wird in solchen Steinen ein Teil der A Aggregate in B Aggregate umgewandelt, und ein Teil in Einzelstickstoff; übrig bleiben tut dann ein beinahe reiner Typ IaB Diamant mit neu geformtem Einzelstickstoff, also Typ IaB>>Ib. Mit der Bestrahlung werden Gitterleerstellen im Diamant geformt, und mit der Hochtemperaturbehandlung werden hauptsächlich H4, NV⁰ und NV⁻ Defekte gebildet. Bei der idealen Konfiguration ist die NV⁻ Absorption sehr stark und dominant, wodurch dann ein roter Diamant entsteht. Wenn die NV⁻ Absorption schwächer ist, dann resultiert eine rosa Farbe.

SYNTHETISCHE DIAMANTEN

Die Farbursachen von unbehandelten synthetischen Diamanten

HPHT synthetische Diamanten

Wenn HPHT synthetische Diamanten ohne speziellen Zusatz in einer HPHT Presse hergestellt werden, dann lagern sich Stickstoffverunreinigungen im Diamantgitter ab. Bei der kommerziellen Diamantsynthese resultieren hier Typ Ib Diamanten, also sind solche Steine von einer gesättigten gelben Farbe. Um das Wachstum von HPHT synthetischen Diamanten zu erleichtern und zu beschleunigen wird ein Katalysator in der Wachstumszelle benutzt; hierbei handelt es sich in vielen Fällen um Nickel-Eisen oder Kobalt-Eisen (LAWSON et al., 1996). Sowohl Nickel als auch Kobalt lagern sich in Punktdefekten im Diamantgitter ab, die sowohl Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich als auch Fluoreszenz verursachen (LAWSON et al., 1996; LAWSON & KANDA, 1993). Von den beiden Elementen hat aber nur Nickel wirklich das Potential die Farbe eines synthetischen Diamanten zu beeinflussen: besonders der 732.1 nm Defekt mit seiner breiten vibronischen Absorptionsbande, die sich bis weit in den sichtbaren Spektralbereich ausdehnt hat einen sehr deutlichen Einfluss auf die Farbe eines synthetischen Diamanten. Dieser Defekt kann in synthetischen Diamanten vorkommen, die bei sehr hoher Temperatur synthetisiert worden sind, und verursacht eine grüne Farbe (LAWSON & KANDA, 1993); kombiniert mit dem Absorptionskontinuum durch den Einzelstickstoff ergibt dies normalerweise olivfarbige Steine. HPHT Synthesen mit einem etwas höheren Gehalt an C Zentren und Nickel können eher orangegelb als gelb erscheinen.

Um farblose HPHT synthetische Diamanten herstellen zu können, muss vermieden werden, dass sich der Luftstickstoff in den Steinen einlagert. Hierzu muss ein sogenannter „Getter“ (Fangstoff) eingesetzt werden, also eine Substanz die den Luftstickstoff bindet, damit dieser nicht in den Diamanten gelangen kann. Bekannte „Getter“ sind Aluminium, Titan und Zirkonium, da sie sich bevorzugt mit dem Luftstickstoff zu Nitriden oder Nitraten verbinden (BURNS et al., 1999). Wenn diese Voraussetzungen gegeben sind, dann können HPHT synthetische

Diamanten farblos hergestellt werden. Wenn der Wachstumszelle eine Spur Bor beigelegt wird, dann wachsen HPHT synthetische Diamanten in einer blauen Farbe und sind dann Typ IIb Diamanten.

CVD synthetische Diamanten

Bei der CVD Synthese werden Diamanten nicht in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Pressen, sondern in einem CVD Reaktor hergestellt. Bei dieser Methode wird aus Kohlenwasserstoffgas, typischerweise Methan, und Wasserstoff ein Plasma – also eine Wolke ionisierter Teilchen – gebildet, aus diesem sich Diamant auf einem Keimkristall ablagert. Die Synthese geschieht bei einer Temperatur von 700 bis 1000°C und einem Druck von 30 bis 300 Torr, also unter Vakuum. Kommerziell synthetisierte CVD Diamanten sind generell zumindest leicht bräunlich oder auch stärker braun gefärbt, da das Kristallgitter solcher Steine eine hohe Dichte an Defekten (Dislokationen, Gitterleerstellen) aufweist. Nur kleine Steine und solche, die unter besser kontrollierten Bedingungen gewachsen werden können Farblos sein.

Ganz vereinzelte gelbe CVD synthetische Diamanten sind in der Literatur beschrieben, jedoch sind diese bis anhin nur selten im Handel anzutreffen (ZAITSEV et al., 2016). Solche Steine haben enthalten Einzelstickstoff, genau wie HPHT synthetische Diamanten.

Es gibt eine kleine Produktion an grauen bis grau-violetten CVD synthetische Diamanten; diese Farbe entsteht, wenn ein CVD synthetischer Diamant absichtlich mit Silizium angereichert wird (PERETTI et al., 2013). Die Silizium-Defekte verursachen einerseits starke SiV⁻ Absorption, jedoch auch eine ganze Reihe starker Absorptionen bei 945.9 nm, 870.7 nm, 856.6 nm, 833.5 nm und 830.1 nm, deren vibronische Strukturen zusammen eine sehr breite Absorption verursachen, die ca. bei 740 nm zentriert ist. Diese CVD synthetischen Diamanten sehen den violetten Diamanten aus Argyle/Australien außerordentlich ähnlich.

Die Farbursachen von behandelten synthetischen Diamanten

HPHT synthetische Diamanten

Wie natürliche Diamanten reagieren HPHT synthetische Diamanten mit einer Grünfärbung auf künstliche Bestrahlung. Typ IIa/IIb synthetische grüne oder blaugrüne Diamanten sind also immer das Resultat künstlicher Bestrahlung und dem daraus resultierenden GR1 Defekt. Typ Ib gelbe HPHT synthetische Diamanten können bestrahlt und auf 800°C erhitzt werden um deren Farbe zu ändern: wenn der Einzelstickstoffgehalt zu hoch ist (ca. >20 ppm), dann wird die Farbe braun orange; wenn der Einzelstickstoffgehalt niedrig ist, dann wird die Farbe Rosa bis Purpur. Um eine rosa Farbe zu erhalten wird bevorzugt Material mit einem sehr niedrigen Einzelstickstoffgehalt behandelt; es handelt sich meist um Steine mit einem Gehalt an C Defekten <3 ppm.

Kommerziell am signifikantesten und bei Weitem am häufigsten beobachtet werden HPHT synthetische gelbe Diamanten, die entweder HPHT oder mehrfachbehandelt wurden, um deren Farbe zu verbessern (HAINSCHWANG, 2017). Durch eine HPHT Behandlung wird die gelbe Farbe von solchen Typ Ib synthetischen Diamanten aufgehellt, und wenn ein erhöhter Nickelgehalt vorhanden ist, dann wird eine sehr starke gelblichgrüne Fluoreszenz durch die S2 und S3 Zentren erzeugt (KUPRIYANOV et al., 1999). Die starke Fluoreszenz lässt einige dieser Steine wie „grüne Emitter“ erscheinen, in einer ausgesprochen gesättigten grünlich gelben Farbe. Beim Großteil aller HPHT synthetischen Diamanten hat die Fluoreszenz kaum Einfluss, aber die Farbe hellt durch die HPHT Behandlung deutlich auf, weil ein Teil der C Zentren in A Zentren und auch B Zentren umwandelt wird. Um diese Stickstoffaggregation zu beschleunigen werden synthetische Diamanten manchmal vor der HPHT Behandlung mit Elektronen bestrahlt. Durch die erzeugten Gitterleerstellen werden neue



Unbehandelt

Bestrahlt, 10 MeV Elektronen

Nach 820°C

Nach 2250°C (HPHT)

Abb. 26

Diese Bildsequenz und Grafik zeigt den Ablauf der Behandlung eines synthetischen Typ Ib tief bräunlich-gelben Diamanten durch Elektronenbestrahlung und schrittweiser Hochtemperaturbehandlung mit dem Ziel, die Farbe aufzuhellen. Die Erscheinung eines schwachen GR1 Bandes durch die Bestrahlung, dessen Verschwinden bei 820°C, die gleichzeitige Bildung einer starken NV⁻ Absorption und das Verschwinden aller Absorptionen sowie Verschiebung des Absorptionskontinuums nach der HPHT Behandlung bei 2250°C erklären die Farbveränderungen, welche auf der Bildsequenz oben zu sehen ist. Fotos T. Hainschwang.

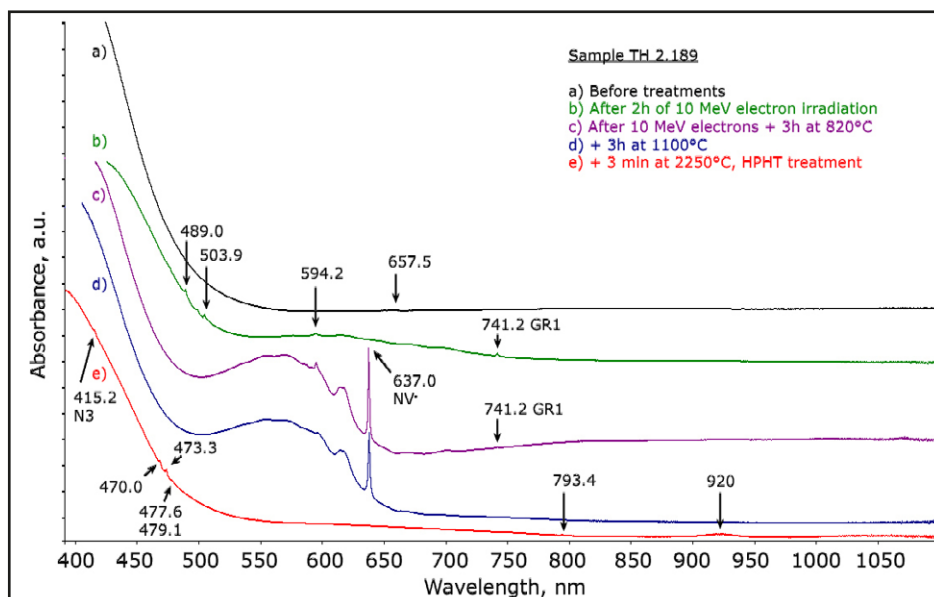


Fig. 26 This image sequence and graph show the process of the treatment of a synthetic type Ib deep brownish yellow diamond by electron irradiation and step-wise annealing, with the goal to lighten the colour. The appearance of a weak GR1 band by irradiation, its disappearance at 820°C, the simultaneous formation of a strong NV⁻ absorption and the disappearance of all absorptions and the shifting of the continuum absorption after HPHT treatment at 2250°C explain the colour modifications which are shown in the image sequence on top. Photos T. Hainschwang.

Kanäle zur erleichterten Diffusion des Stickstoffes im Diamantgitter geschaffen, und so kann sich der Einzelstickstoff schneller in die aggregierten Stickstoffformen umwandeln. Solche bestrahlte und HPHT behandelte HPHT synthetische Diamanten werden vor allem in kleinen Größen (<3 mm) seit mehreren Jahren angetroffen und wurden „HIH diamonds“ benannt (HIH = HPHT synthetic Irradiated and HPHT treated, (HAINSCHWANG, 2017)) (Abb. 26). Ganz offensichtlich werden seit längerem kleine industrielle synthetische Diamanten mit dieser Methode behandelt, da diese unbehandelt aufgrund ihrer dunklen Farbe nicht als Edelsteine verwendbar sind. So behandelte Synthesen sind seit zumindest 2011 in Lots natürlicher gelber Diamanten zu finden.

CVD synthetische Diamanten

CVD synthetische Diamanten können wie alle anderen Diamanten bestrahlt werden, um eine grüne oder blaugrüne Farbe zu erzeugen. Wenn kommerzielle Typ IIa CVD Ware bestrahlt und anschließend auf 800°C erhitzt wird, dann werden solche Diamanten typischerweise pink. Der Grund hierfür ist ein geringer Gehalt an Einzelstickstoff in fast allen CVD synthetischen Diamanten; wie bei natürlichen bestrahlten und erhitzten Typ Ib

Diamanten, mehrfachbehandelten Typ Ia Diamanten und bestrahlten und erhitzten Typ Ib HPHT synthetischen Diamanten ist das NV⁻ Zentrum verantwortlich für diese rosa Farbe.

Viel wichtiger als diese Farbbehandlungen ist die HPHT Behandlung: die Mehrzahl aller CVD synthetischen Diamanten müssen HPHT behandelt werden, um deren generell bräunliche Farbe die sie nach der Synthese haben, zu eliminieren und um sie als „farblose“ Diamanten attraktiv und leichter verkäuflich zu machen (EATON-MAGAÑA & SHIGLEY, 2016).

Schlussbemerkungen

Diese Arbeit zeigt recht deutlich wie komplex das Diamantthema ist. Die Anzahl der Defekte in Diamanten, die für die Vielzahl an unterschiedlichen Farbschattierungen verantwortlich sind und die diversen Methoden mit denen Defekte modifiziert und erzeugt werden können, machen die Bestimmung des Farbursprungs eines Diamanten zu einer hochgradigen Spezialisierung, die eine große Erfahrung benötigt. Dass nun auch synthetische Diamanten

mehr und mehr im Markt vordringen und zudem auf allerhand Arten und Weisen behandelt werden, macht die Angelegenheit noch schwieriger. Um das Ganze noch zu erschweren, wird seit einiger Zeit die Nachfrage immer größer, Lots von Melee Diamanten auf Echtheit und Farbbehandlungen zu untersuchen, und dies auch in den allerkleinsten Größen von bis zu 0.5 mm. Glücklicherweise gibt es bei der Diamantanalyse äußerst präzise Analysemethoden, die – wenn mit der entsprechenden Expertise angewandt – die allermeisten Probleme in der Diamantanalyse recht effizient lösen können. Obwohl diese Arbeit einen recht kompletten Überblick über Diamanten in allen Farben und deren Farbsprung gibt, muss doch erwähnt werden, dass es noch viele weitere Farb- und Spektrentypen gibt, unzählige Kuriositäten und Raritäten, sowie allerhand Varianten der Behandlungen, die hier aus Platzmangel leider nicht alle abgehandelt werden können. Was hier ebenfalls nicht abgehandelt wurde, ist die riesige Menge an Infrarot- und Photolumineszenz-Banden, mit denen Diamant charakterisiert werden kann. Diese enorme Diversität erklärt, wie ein anscheinend so „simples“ Mineral wie Diamant eine Vielzahl an Wissenschaftlern ein ganzes Leben lang beschäftigen kann.

Literaturverzeichnis

BREEDING, C. M. & SHIGLEY, J. E. (2011): The “Type” Classification System of Diamond and its Importance in Gemology.- *Gems & Gemology* 45, 2, 96–111.

BUERKI P. R., REINITZ, I. M., MUHLMEISTER, S. & ELEN, S. (1999): Observation of the H2 defect in gem-quality type Ia diamond.- *Diamond and Related Materials* 8, 6, 1061-1066.

BURNS, R. C., HANSEN, J. O., SPITS, R. A., SIBANDA, M., WELBOURN, C. M. & WELCH, D. L. (1999): Growth of high purity large synthetic diamond crystals.- *Diamond and Related Materials* 8, 8, 1433-1437.

CASSETTE, P., NOTARI, F., LÉPY, M. C., CAPLAN, C., PIERRE, S., HAINSWANG, T. & FRITSCH, E. (2017): Residual radioactivity of treated green diamonds.- *Applied Radiation and Isotopes* 126, 66 - 72.

CLARK, C. D., DITCHBURN, R. W. & DYER, H. B. (1956): The absorption spectra of natural and irradiated diamonds.- *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 234, 1198, 363-381.

COLLINS A. T. (1982): Colour centres in diamond.- *Journal of Gemmology* 18, 1, 37-75.

COLLINS A. T. (2003): The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy.- *Diamond and Related Materials* 12, 10, 1976-1983.

COLLINS A. T., KANDA, H. & KITAWAKI, H. (2000): Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment.- *Diamond and Related Materials* 9, 2, 113-122.

COLLINS, A. T. & MOHAMMED, K. (1982): Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamonds.- *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15, 1, 147.

DEAN, P. J., LIGHTOWLERS, E. C. & WIGHT, D. R. (1965): Intrinsic and extrinsic recombination radiation from natural and synthetic aluminum-doped diamond.- *Physical Review* 140, 1A.

DYER, H. B. & PREEZ, L. D. (1965): Irradiation damage in type I diamond.- *The Journal of Chemical Physics* 42, 6, 1898-1906.

EATON-MAGAÑA, S., AARDON, T. & ZAITSEV, A. M. (2017): Inclusion and point defect characteristics of Marange graphite-bearing diamonds after high temperature annealing.- *Diamond and Related Materials* 71, 20-29.

EATON-MAGAÑA, S. & LU, R. (2011): Phosphorescence in type IIb diamonds.- *Diamond and Related Materials* 20, 7, 983-989.

EATON-MAGAÑA, S. & SHIGLEY, J. E. (2016): Observations on CVD-Grown Synthetic Diamonds: A Review.- *Gems & Gemology* 52, 3, 222 - 245.

FISHER, D. & SPITS, R. A. (2000): Spectroscopic Evidence of GE POL HPHT-treated Natural Type IIa Diamond- *Gems & Gemology* 36, 1, 42-49.

- FISHER, D., EVANS, D. J. F., GLOVER, C., KELLY, C. J., SHEEHY, M. J. & SUMMERTON, G. C. (2006): The vacancy as a probe of the strain in type IIa diamonds.- *Diamond and Related Materials* 15, 10, 1636-1642.
- FRITSCH, E. (1998): The nature of color in diamonds: The Nature of Diamonds.- Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 23-47.
- FRITSCH, E., HAINSWANG, T., MASSI L., RONDEAU, B. (2007a): Hydrogen-related optical centers in natural diamond: an update.- *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 17, 2, 63 - 89.
- FRITSCH, E., MASSI, L., ROSSMAN, G. R., HAINSWANG, T., JOBIC S. & DESSAPT, R. (2007b): Thermochromic and photochromic behaviour of "chameleon" diamonds.- *Diamond and Related Materials* 16, 2, 401-408.
- FRITSCH, E., SHIGLEY, J., MOSES, T., ROSSMAN, G., ZUCKER, B. & BALFOUR, I. (1995): Examination of the twenty-two carat green chameleon diamond: A Green Diamond: A Study of Chameleonism-. WS Maney & Son, Leeds, England.
- FUJITA, N., JONES, R., ÖBERG, S. & BRIDDON, P. R. (2009): Large spherical vacancy clusters in diamond-Origin of the brown colouration?- *Diamond and Related Materials* 18, 5, 843-845.
- GAILLOU, E., POST, J. E., BASSIM, N. D., ZAITSEV, A. M., ROSE, T., FRIES, M. D., STROUD, R. M., STEELE, A. & BUTLER J. E. (2010): Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds.- *Diamond and Related Materials* 19, 10, 1207-1220.
- GIARDINI, A. A. & MELTO, C. E. (1975): The Nature of Cloud-Like Inclusions in Two Arkansas Diamonds.- *The American Mineralogist* 60, 931 - 933.
- HAINSWANG, T. (2003): Classification and color origin of brown diamonds.- *Diplôme d'Université de Gemmologie*. University of Nantes, 91 p.
- HAINSWANG, T. (2014): Diamants de type Ib: Relations entre les propriétés physiques et gemmologiques des diamants contenant de l'azote isolé.- PhD thesis, University of Nantes, France, May 30th, 407 p.
- HAINSWANG, T. (2017): An overview of the properties and detection methods of synthetic diamonds currently in the market.- *Rivista Italiana di Gemmologia* 1, 25 - 31.
- HAINSWANG, T., FRITSCH, E., NOTARI, F. & RONDEAU, B. (2012): A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: The Y center.- *Diamond and Related Materials* 21, 120-126.
- HAINSWANG, T., FRITSCH, E., NOTARI, F., RONDEAU, B. & KATRUSHA, A. (2013): The origin of color in natural C center bearing diamonds.- *Diamond and Related Materials* 39, 27-40.
- HAINSWANG, T., NOTARI, F., FRITSCH, E., MASSI, L., RONDEAU, B., BREEDING, C. M. & VOLLSTADT, H. (2008): HPHT treatment of CO₂ containing and CO₂-related brown diamonds.- *Diamond and Related Materials* 17, 3, 340-351.
- HAINSWANG, T., SIMIC D., FRITSCH, E., DELJANNIN, B., WOODRING, S. & DELRE, N. (2005): A gemological study of a collection of chameleon diamonds.- *Gems & Gemology* 41, 1, 20-34.
- KUPRIYANOV, I. N., GUSEV, V. A., BORZDOV, Y. M., KALININ, A. A. & PAL'YANOV, Y. N. (1999): Photoluminescence study of annealed nickel-and nitrogen-containing synthetic diamond.- *Diamond and Related Materials* 8, 7, 1301-1309.
- LAWSON, S. C. & KANDA, H. (1993): An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond.- *Journal of Applied Physics* 73, 8, 3967-3973.
- LAWSON, S. C., KANDA, H., WATANABE, K., KIFLAWI, I., SATO, Y. & COLLINS, A. T. (1996): Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond-. *Journal of Applied Physics*, 79, 8, 4348-4357.

- MASSI, L., FRITSCH, E., COLLINS, A. T., HAIN-SCHWANG, T. & NOTARI, F. (2005): The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond.- *Diamond and Related Materials* 14, 10, 1623-1629.
- NASDALA, L., GRAMBOLE, D., WILDNER, M., GIGLER, A. M., HAINSCHWANG, T., ZAITSEV, A. M., HARRIS, J. W., MILLEDGE, J., SCHULZE, D. J., HOFMEISTER, W. & BALMER, W. A. (2013): Radio-colouration of diamond: a spectroscopic study.- *Contributions to Mineralogy and Petrology* 165, 5, 843-861.
- NECHAEV, D. V. & KHOKHRYAKOV, A. F. (2013): Formation of epigenetic graphite inclusions in diamond crystals: experimental data.- *Russian Geology and Geophysics* 54, 4, 399-405.
- OVERTON, T. W. & SHIGLEY J. E. (2008): A history of diamond treatments.- In *The Global Diamond Industry*. Palgrave Macmillan UK, pp. 181-228.
- PERETTI, A., HERZOG, F., BIERI, W., ALLESSANDRI, M., GÜNTHER, D. & FRICK D. A. (2013): New Generations of Synthetic Diamonds Reaches the Market (Part A): CVD-grown Blue Diamonds.- *Contributions to Gemology* 1-14.
- SUTHERLAND, G. B. B. M., BLACKWELL, D. E. & SIMERAL, W. G. (1954): The Problem of the Two Types of Diamond.- *Nature* 174, 4437, 901-904.
- VAN DER BOGERT, C. H., SMITH, C. P., HAIN-SCHWANG, T. & McCLURE, S. F. (2009): Gray-To-Blue-To-Violet Hydrogen-Rich Diamonds from the Argyle Mine, Australia.- *Gems and Gemmology* 45, 1, 20-37.
- WALKER, J. (1979): Optical absorption and luminescence in diamond.- *Reports on Progress in Physics* 42, 10, 1605-1659.
- WANG, W., SMITH, C. P., HALL, M. S., BREEDING, C. M. & MOSE, T. M. (2005): Treated-Color Pink-to-Red Diamonds from Lucent Diamonds Inc.- *Gems & Gemology* 41, 1, 6-19.
- WELBOURN C. M., SAITO S., FUJIMORY N., FUKUNAGA O., KAMO M., KOBASHI K., YOSHIKAWA M. (1994). In *Advances in New Diamond Science and Technology*. MYU, Tokyo.
- ZAITSEV A. M. (2001): *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*.- Springer Verlag, Berlin, 502 p.
- ZAITSEV, A. M., WANG, W., MOE, K. S. & JOHNSON, P. (2016): Spectroscopic studies of yellow nitrogen-doped CVD diamonds.- *Diamond and Related Materials* 68, 51-61.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 29. Oktober 2017.

Anschrift des Verfassers:

Dr. THOMAS HAINSCHWANG

GGTL Laboratories Liechtenstein - GEMLAB (Liechtenstein), Gnetsch 42, LI-9496 Balzers, Liechtenstein. E-Mail: thomas.hainschwang@ggtl-lab.org