Nina Bothamy **2013**

Diplôme Universitaire de Gemmologie.

Diamants naturels de couleur et diamants naturels traités par irradiation.

Table des matières

I.Introduction....3
II.Échantillons et techniques expérimentales....4
II.1Échantillons....4
II.2Techniques expérimentales....5
III.Informations préalables sur les diamants naturels....9
III.1Classification par couleur des diamants....9
III.2Classification par type des diamants....9
III.3Défauts et impuretés du diamant....10
III.3.a)Défauts liés à l'azote et aux lacunes [4]....10
III.3.b)Défauts liés à l'hydrogène [4]....14
III.3.c)Défauts liés au CO2....14
III.4Spectre FTIR de base du diamant....15
III.5Traitements des diamants....15
IV.Résultats....19
IV.1Raman....19
IV.2Fluorescence....23
IV.2.a)Excitation sous lampe UV....23
IV.2.b)Photoluminescence, excitation laser....25
IV.3Absorption optique....29
IV.4FTIR....33
V.Interprétations....39
VI.Conclusion....42
VII.Bibliographie....43
VIII.Annexes....44
VIII.1Index des figures....44

I. Introduction

Le diamant, formé à haute pression et haute température vers 180 km de profondeur puis remonté à la surface grâce au volcanisme kimberlitique, est un minéral de structure cubique à faces centrées avec 4 des 8 sites tétraédriques occupés (figure 1). Pur, il est composé uniquement d'atomes de carbone C mais la présence d'atomes d'azote (ou d'hydrogène) en substitution dans la structure est courante [1]. Utilisé dans l'industrie pour certaines de ses propriétés physique, sa place importante en joaillerie n'est pas à démontrer. Les diamants blancs (incolores transparents) sont les plus réputés, mais la demande pour certains très rares diamants naturels de couleur augmente. On trouve assez fréquemment dans les mines des diamants jaunes, moins prisés, mais quelques très rares roses, bleus, verts, etc ou même noirs, sont très recherchés.

La forte demande en diamants de couleur a entraîné la création de traitements artificiels tel que l'irradiation électronique sur les diamants naturels ayant peu de valeur (jaunes, bruns...) pour rendre leur couleur plus vive et fantaisie "*fancy color*", et par conséquent plus attractive du point de vue commercial.

Une importante question se pose alors, avec des enjeux scientifiques et commerciaux : comment différencier un diamant naturel de couleur d'un diamant naturel traité [2] ?

En effet, pour un diamant *fancy* jaune taille coussin de 1,03 ct (fig. 3), le prix de vente est de l'ordre de 13000 euros. Or, pour un simple diamant naturel irradié violet d'environ 2 mm de diamètre taille ronde (fig. 2), d'une pureté équivalente voire meilleure, le prix est de l'ordre de la centaine d'euros. L'intérêt de différencier un diamant naturel traité par irradiation d'un diamant naturel de couleur d'origine naturel est par conséquent considérable.

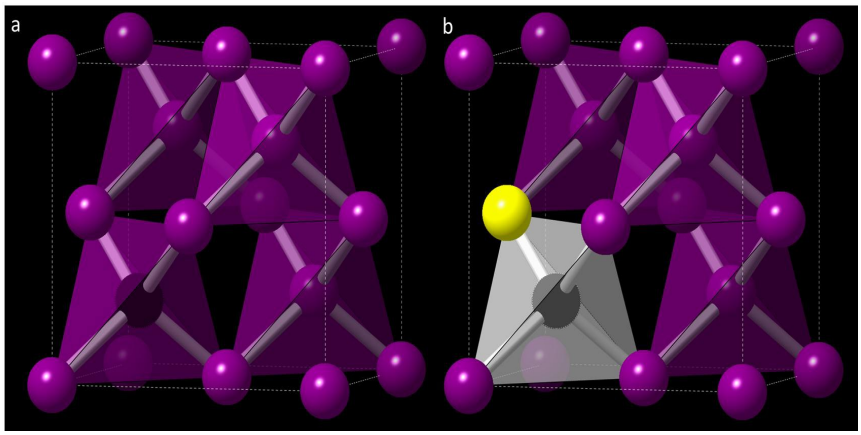

Figure 1: Structure du diamant. ; à gauche : maille élémentaire et tétraèdres C-C ; à droite : maille avec défaut NV (azote-lacune) (CrystalMaker).

II. Échantillons et techniques expérimentales

II.1 Échantillons

On dispose de lots de 6 diamants par couleur, avec 15 couleurs différentes (fig. 2). Ces diamants de taille ronde, provenant de l'entreprise Briza diamonds, sont naturels. Ils ont été traités par irradiation électronique suivi ou non d'un chauffage dans le but d'acquérir des couleurs beaucoup plus vives et attractives dans le commerce.

Pour effectuer une comparaison, on exploite également les mesures faites sur un diamant naturel de couleur *fancy* jaune n'ayant subi aucun traitement (fig. 3). Ce diamant de 1,03 carats (1 ct = 0,2 g) est taillé en coussin, de pureté VS2 ou SI1.

Un diamant naturel blanc G de 1,01 ct taille ronde ajoute des éléments de comparaison dans cette étude.

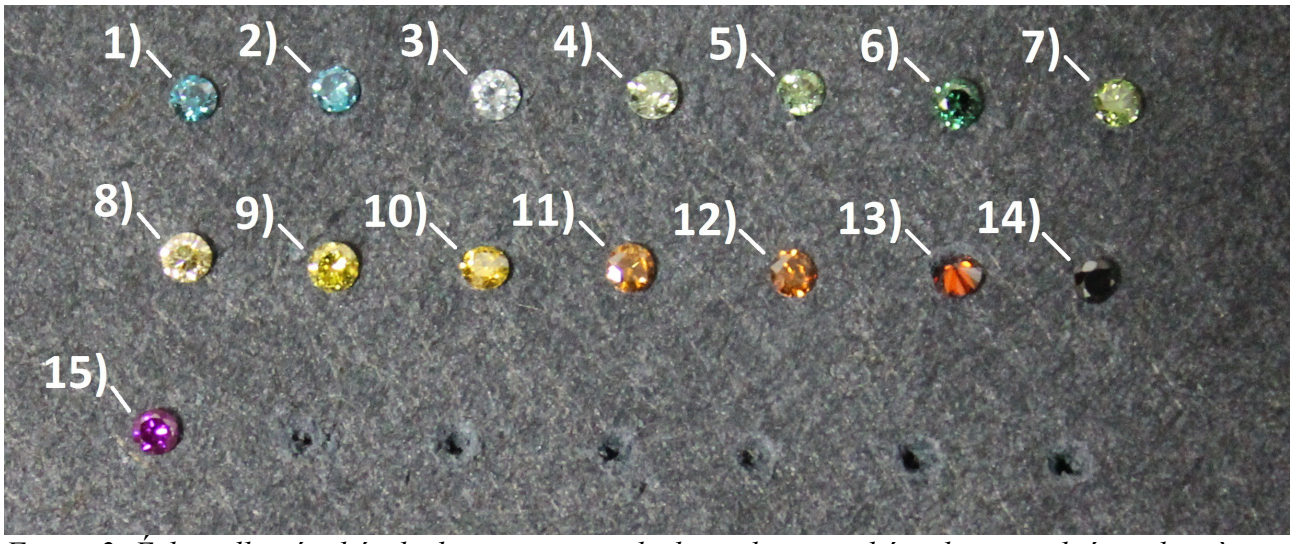

Figure 2: Échantillon étudiés de diamants naturels de couleur irradiés, photographiés en lumière blanche. Notation des couleurs : 1) Ocean,2) Sky, 3) Ice, 4) Pine, 5) Apple, 6) Forest, 7) Olive, 8) Sunny, 9) Canary, 10) Gold, 11) Cognac, 12) Orange, 13) Cherry, 14) Black, 15) Violet.

Figure 3: Diamant naturel jaune non traité de 1,03 carats.

II.2 Techniques expérimentales

De nombreux types d'analyses existent, apportant chacune des informations spécifiques sur les échantillons étudiés.

Tout d'abord, voici quelques petits outils utilisables à l'échelle d'une entreprise de joaillerie.

Un **polariscope** analyse l'isotropie ou l'anisotropie de la pierre étudiée. On peut conclure, dans le cas de tous diamants, que l'on a des pierres de structure cubique étant donné leur isotropie.

Un **réfractomètre**, appareil permettant de déterminer l'indice de réfraction d'un matériau, n'est pas utilisable dans le cas du diamant. En effet, lorsque l'indice de l'objet étudié est supérieur à 1,8, les rayons lumineux ne sont plus réfractés mais subissent une réflexion totale. La mesure n'est alors pas faisable. Or, le diamant à un indice de réfraction de 2,42.

Une **balance à densité** et une **balance à carat** ne donne pas d'informations utiles pour cette étude car un diamant traité ou non est toujours un diamant et donc la densité est toujours très proche de 3,52.

Plusieurs **testeurs** ont été conçus pour différencier un vrai diamant d'une imitation de diamant comme la moissanite (SiC) ou la zircone (Cubic zirconia CZ ZrO_2). Ils peuvent fonctionner à partir d'une mesure de la conductivité thermique de la pierre, ou bien encore être des réflectomètres.

Une approche **sans appareil** existe aussi pour étudier les diamants : observer le dédoublement des arêtes, tester la transparence avec une ligne noire, la dispersion de la lumière lorsqu'elle ressort par la table de la pierre, etc. Ces techniques ne visent cependant, encore une fois, qu'à différencier un vrai diamant d'une imitation de diamant.

A plus grande échelle, non pas dans une entreprise de joaillerie mais dans un laboratoire scientifique, on peut avoir accès à des appareils beaucoup plus sophistiqués.

Spectrométrie Raman : Avec le spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS (fig. 6) on mesure le spectre R à 633 nm (rouge) ou 473 nm (bleu) d'excitation laser d'un diamant par échantillon. S'il s'agit bien de diamants, les spectres Raman présentent chacun une raie de vibration C-C marquée à 1332 cm-1. La luminescence étant puissante sur certains échantillons elle est visible sur les spectres Raman. Pour obtenir un spectre Raman correct sans saturation il a été alors nécessaire d'utiliser des temps d'acquisition (en secondes) différents suivant les échantillons. On a donc des spectres de t1 à t5. De plus, lorsque cela ne suffit pas, un filtre D 0,5 a été utilisé pour diviser la lumière par 5 et ainsi ne pas avoir de saturation. Le Raman cependant n'apporte rien de plus que les testeurs cités précédemment, déterminant seulement si on a bien affaire à du diamant.

Aucune des techniques précédemment citées ne suffit pour différencier les diamants naturels de couleur des diamants naturels dont la couleur a été modifié par un traitement d'irradiation électronique. Les techniques de laboratoire qui suivent le permettent.

On a effectué sur tous les échantillons, 4 analyses systématiques : Raman (notée R) détaillé ci-dessus, photoluminescence (notée PL), absorption infrarouge (notée FTIR) et absorption optique (notée A). Une analyse de la fluorescence sous lampe UV des échantillons irradiés a aussi été faite.

Fluorescence : on observe toutes lumières éteintes la fluorescence sous lampe UV à 254 nm puis 365 nm des échantillons. Un classement visuelle suivant l'intensité de la fluorescence existe (fig. 4).

Figure 4: Gradation de fluorescence des diamants sous lampe UV [3]

Spectrométrie de photoluminescence : La luminescence [3] est enregistrée avec le spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS (fig. 6) sous excitation à 473 nm (bleu) ainsi qu'avec le microspectromètre Renishaw RM 1000 (fig. 7) sous excitation à 532 nm (vert). Elle permet de mettre en évidence les centres de défauts. Après avoir absorbé l'énergie de certaines longueurs d'onde (fig. 5), l'énergie accumulée est rendue à l'environnement par l'émission de lumière, pas toujours de mêmes longueurs d'onde que la lumière absorbée (absorption optique). Cette émission est la luminescence ou fluorescence en nm. Les spectres de luminescence permettent d'identifier la présence de certains centres colorés que les spectres d'absorption optique n'ont parfois pas révélés, et inversement. Pour l'obtention de spectres sans saturation, il a été nécessaire de faire les mesures avec des filtres D. Chaque échantillon n'ayant pas la même photoluminescence, ils n'ont pas tous eu besoin du même filtre. Ainsi, on a utilisé les filtres D1, D2 ou D3 correspondant respectivement à une division de la lumière par 10, 100 et 1000.

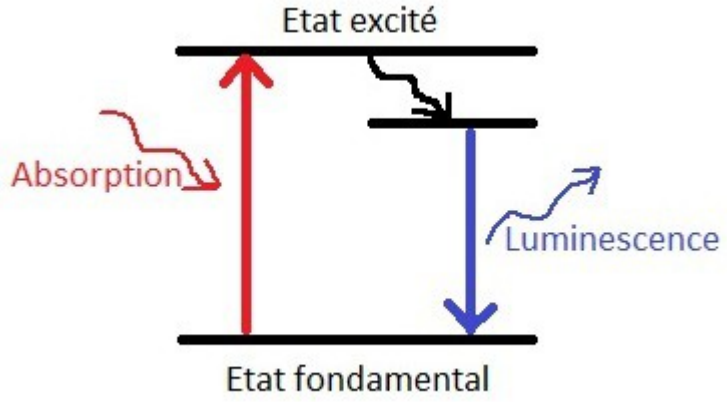

Figure 5: Schéma simplifié de l'absorption puis émission d'une luminescence d'un état fondamental à un état excité d'une molécule.

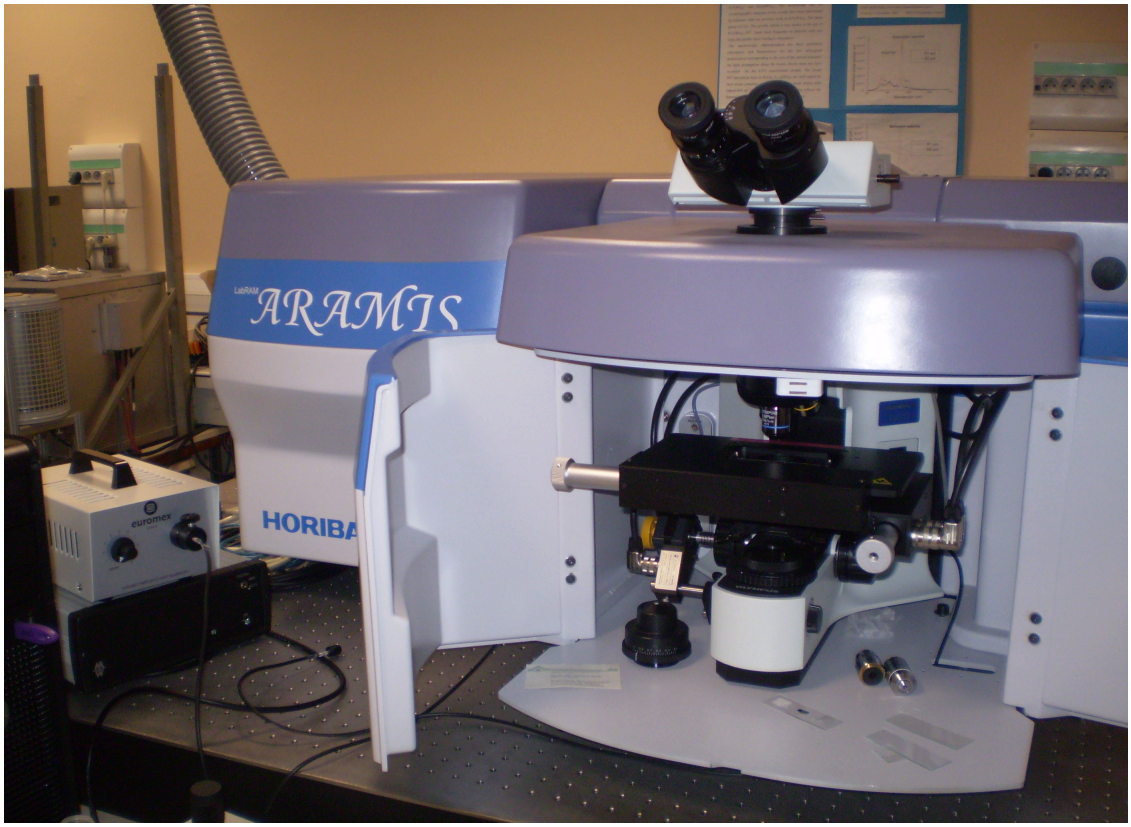

Figure 6: Spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS.

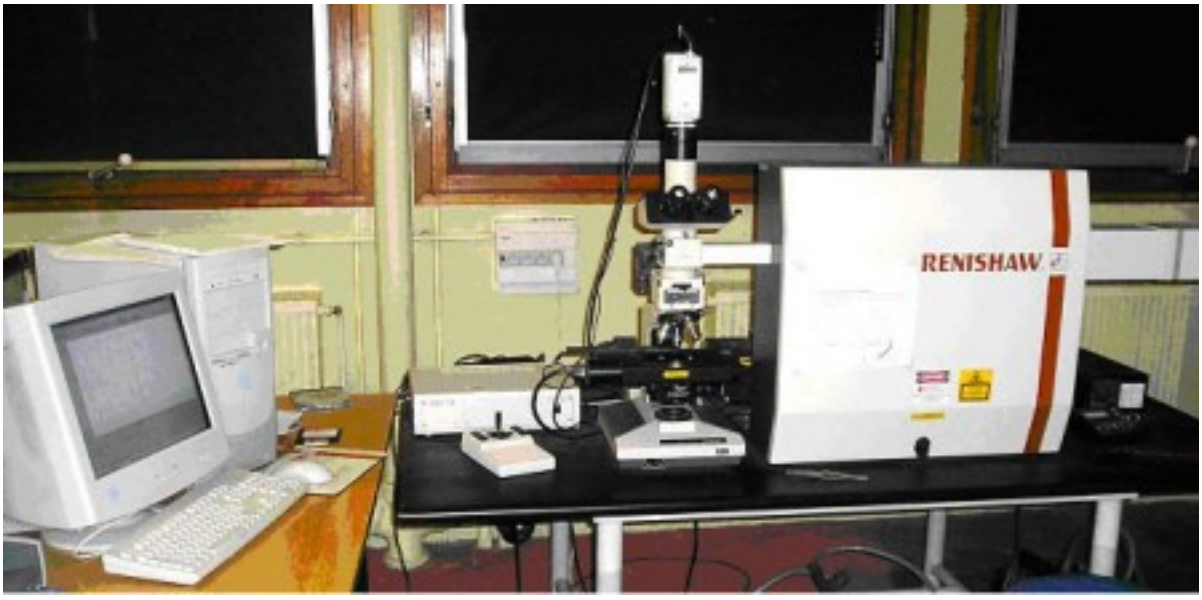

Figure 7: Spectromètre Renishaw RM 1000.

Absorption optique : Le spectre d'absorption (en nm) correspond aux longueurs d'onde dans le visible absorbées par les centres colorés (fig. 5). Les non absorbées c'est-à-dire transmises, donnent la couleur du diamant. On fait cette mesure à l'aide de l'appareil Ocean Optics avec une sphère intégrante (isp-ref) qui effectue une absorption par réflexion diffuse dont le résultat est capturé par un détecteur (usb 2000). On prend l'ensemble des 6 diamants par échantillon pour une mesure.

Absorption infrarouge (FTIR) : Les spectres FTIR sont obtenus avec un microspectromètre Infrarouge de type Perkin Elmer FT-IR GX-Auto-image (fig. 8), en utilisant la mesure simultanée de 6 diamants d'une même couleur par mesure. Il s'agit de mesurer l'absorption infrarouge à travers les échantillons. Les spectres obtenus permettent de mettre en évidence les bandes de vibration des liaisons C-C caractéristiques du diamant ainsi que les bandes de vibration des défauts de structure (impuretés d'azote, hydrogène…). Ces bandes se superposent sur le spectre FTIR (en nombre d'onde : cm-1).

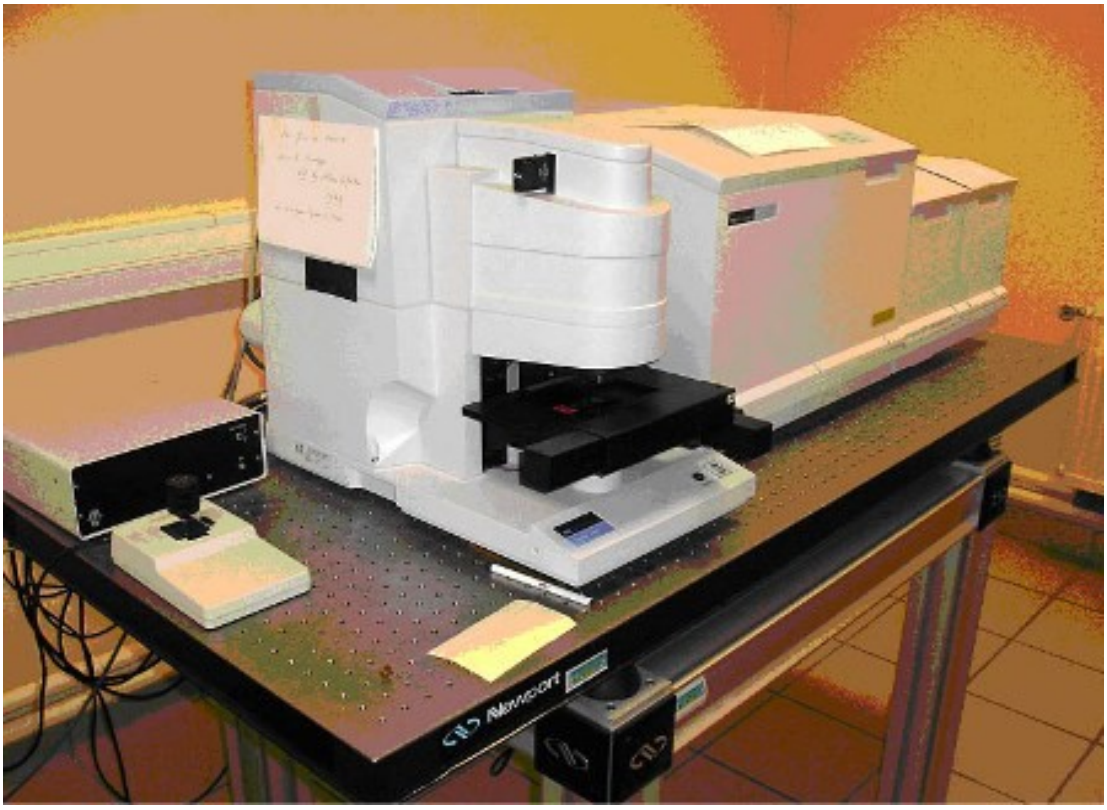

Figure 8: Spectromètre infra-rouge: Perkin Elmer FT-IR GX-Auto-image.

III. Informations préalables sur les diamants naturels

III.1Classification par couleur des diamants

Code	Couleur
D	Blanc exceptionnel +
E	Blanc exceptionnel
F	Blanc extra +
G	Blanc extra
H	Blanc
I et J	Blanc nuancé
K et L	Légèrement teinté
M à Z	Couleur marquée

Figure 9: Classification des couleurs des diamants blancs à fancy. (Wikipédia)

On appelle diamant blanc un diamant incolore transparent. Les diamants blancs sont classés de D à J (fig 9). Ceux que l'on appelle de couleur *fancy* sont classés de M à Z (fig. 9).

Les diamants bruns ont un tableau de classification qui leur est propre (fig 10). Ce classement est basé sur les diamants bruns de la mine d'Argyle (Australie) et va de C1 à C7.

Code	Échelle de classification de la couleur brune des diamants bruns d'Argyle « Champagne »
C1	"light champagne"
C2	"light champagne"
C3	"medium champagne"
C4	"medium champagne"
C5	"dark champagne"
C6	"dark champagne"
C7	"fancy cognac"

Figure 10: Classification des diamants bruns d'Argyle.(Wikipédia)

III.2 Classification par type des diamants

Il existe une classification des diamants suivant le pourcentage d'azote et de bore qu'ils contiennent.

On a deux grands types : type I, contenant de l'azote et type II, sans azote ; se subdivisant chacun en deux sous-groupes comme suit :

*type Ia :

- rassemble 98% des diamants naturels, type le plus courant
- Contient 0,3% d'azote
- Azote présent en petits groupes

*type Ib :

- rassemble seulement 0,1% des diamants naturels
- Contient 0,1% d'azote
- Atomes d'azote isolés

*type IIa :

- rassemble 2% des diamants naturels
- sans azote (ou très très faible : invisible en FTIR)

*type IIb :

- rassemble 0,1% des diamants naturels
- sans azote
- Contient 0,1% de bore

Les atomes d'azote absorbent particulièrement le bleu et le violet, transmettant alors à nos yeux une couleur jaune. C'est pourquoi, étant donné que la grande majorité des diamants contiennent de l'azote, ceux que l'on rencontre le plus fréquemment sont jaunes ou bruns [2].

Un diamant de type IaA, IaB ou IaAB est un diamant appartenant au type Ia avec un fort pourcentage en agrégats A ou/et B (défauts d'azote). Ce sont les diamants les plus courants.

III.3 Défauts et impuretés du diamant

Les principaux défauts des diamants sont liés à la présence d'impuretés telles que l'azote, le bore, le nickel ou encore l'hydrogène dans leur réseau cristallin normalement fait exclusivement de carbone. Ces atomes substituent le carbone, prennent place dans des lacunes (absence locale de C) ou bien s'ajoutent dans des sites du réseau normalement inoccupés.

III.3.a) Défauts liés à l'azote et aux lacunes [4]

*centre N (ou C) (fig. 11):

- définition : un atome d'azote N remplace un atome de carbone C
- marqueurs dans les spectres FTIR : pic principal à 1130 cm-1 et pic aigu (proportionnel à la quantité d'azote présente) à 1344 cm-1

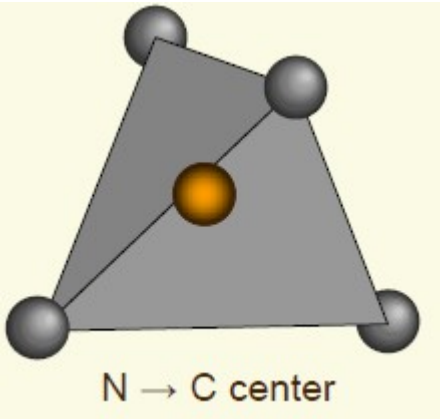

Figure 11: Centre N, défaut d'azote [3].

*GR1 ou lacune (V) (fig. 12) :

- définition : absence d'un C

- marqueur dans les spectres d'Absorption optique et de Luminescence : état neutre de charge à 741 nm

- couleurs engendrées : rend bleu-vert, jaune-vert

- couleurs apparues car : irradiation de l'échantillon (défaut disparaît si chauffage supérieur à 600°C [5])

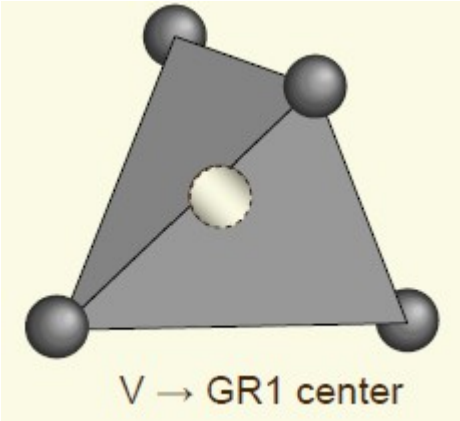

Figure 12: Lacune, absence de carbone [3].

*agrégat A (fig. 13) [6] :

- définition : paire d'azotes adjacents substituants des C

- marqueurs dans les spectres FTIR : continuum depuis 1332 cm-1 avec pic principal à 1280 cm-1 et pic annexe à 1212 cm-1

- couleur engendrée : rien dans le spectre du visible

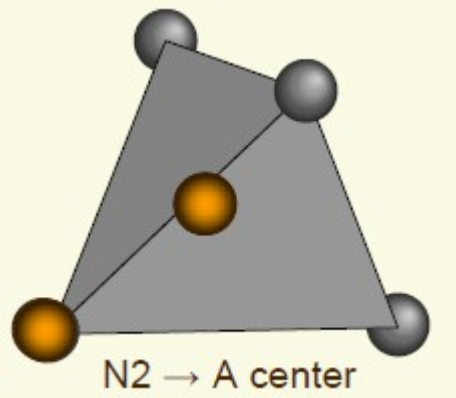

Figure 13: Agrégat A, défaut d'azote [3].

*centre N3 (fig. 14) :

- définition : 3 atomes d'azote substituants des C et entourant une lacune de C [7] (état excité noté N2)

- marqueurs dans les spectres d'Absorption optique et de Luminescence : Absorption à 0 phonon à 415 nm (à 478 nm pour N2)

- couleur engendrée : rend jaune

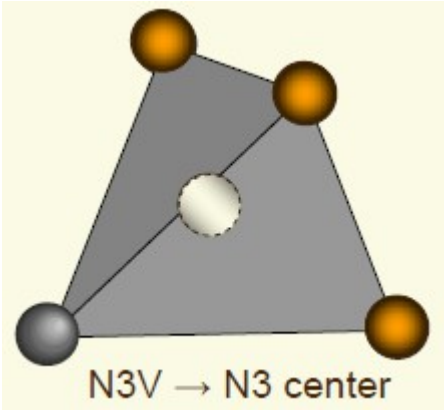

Figure 14: Centre N3, défaut d'azote [3].

*agrégat B [6] :

- définition : 4 atomes d'azotes substituants des C dans un site tétraèdrique autour d'une lacune de C

- marqueurs dans les spectres FTIR : continuum depuis 1332 cm-1 avec pic fin à 1332 cm-1, pic large à 1180 cm-1 avec épaulement à 1096 cm-1 et pic à 1010 cm-1

- couleur engendrée : rien dans le spectre du visible

*Centre N-V (fig. 1 et 15) :

- définition : Azote + lacune ; NV° : 3 liaisons insaturées [7] ; NV- : 2 liaisons insaturées

- marqueurs dans les spectres d'Absorption optique et de Luminescence : Absorption à 0 phonon à 575 nm pour NV° et à 637 nm pour NV-

- couleur engendrée : Rend rose, mauve à rouge

- couleur apparue car : irradiation puis chauffage de l'échantillon (à partir de 800°C [8])

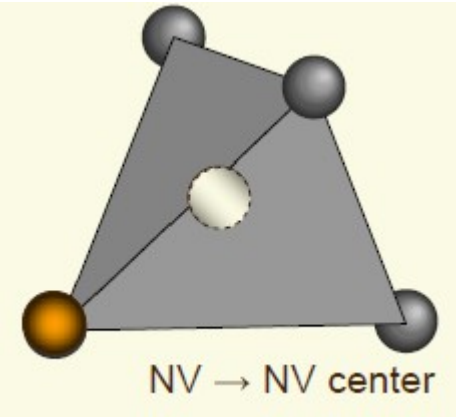

Figure 15: Centre NV, défaut d'azote [3].

*centre H3 (fig. 16) :

- définition : agrégat A + lacune V

- marqueur dans les spectres d'Absorption optique et de Luminescence : Absorption à 0 phonon à 503 nm avec deux liaisons insaturées [7]

- couleur engendrée : absorbe le bleu => rend jaune à orangé

- couleur apparue car : irradiation puis chauffage de l'échantillon (à partir de 500°C [5])

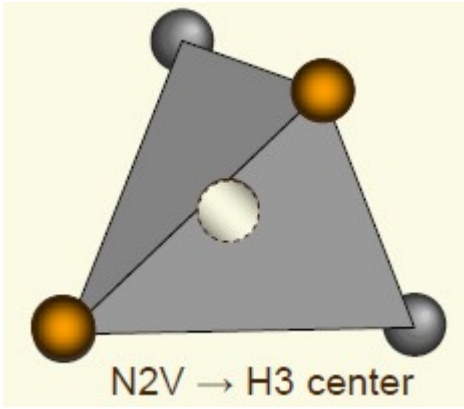

Figure 16: Centre H3, défaut d'azote [3]

*centre H4 :

- définition : agrégat B + lacune V [9]

- marqueur dans les spectres d'Absorption optique et de Luminescence : Absorption à 0 phonon à 496 nm

- couleur engendrée : absorbe le bleu => rend jaune à orangé

- couleur apparue car : irradiation puis chauffage de l'échantillon (à partir de 500°C [5])

*centre à 595 nm [5] :

- définition : défaut ponctuel composé d'azote et de lacunes

- marqueur dans les spectres d'Absorption optique et de Luminescence : absorption à 595 nm

- couleur apparue car : irradiation puis chauffage (à partir de 275°C)

*plaquette :

- définition : défaut planaire sur {001} par association d'azote et de C quand diamant riche en azote

- marqueur dans les spectres FTIR : Pic large entre 1375 et 1358 cm-1

- présence de plaquettes implique diamant riche en azote

*H1a, H1b et H1c [10] :

- centre à 595 nm plus agrégat A implique l'apparition de H1b

- centre à 595 nm plus agrégat B implique l'apparition de H1c

- marqueurs en FTIR : raie à 1450 cm-1 (avec les raies à 1358, 1438 et 1355 cm-1 moins visibles) pour H1a, raie à 4933 cm-1 pour H1b et raie à 5164 cm-1 pour H1c

- apparaissent après irradiation suivie du chauffage de l'échantillon (H1b : raie apparaît dès un chauffage de 700°C, très forte absorption H1b et/ou H1c quand la température est montée à plus de 900°C [10] ; H1a : raie apparaît dès un très faible chauffage.)

III.3.b) Défauts liés à l'hydrogène

On ne trouve pas d'hydrogène dans un diamant ne contenant pas d'azote. Ainsi, les raies associées à l'hydrogène n'existent que dans les spectres de diamants de type Ia. Il y a un lien entre la présence de l'hydrogène et de l'azote [2] [11].

Un diamant est dit riche en hydrogène si le pic d'hydrogène 3107 cm-1 est plus intense en FTIR par rapport à la bande caractéristique du diamant centrée en 2505 cm-1 [11] (zone 2 fig. 17). S'il est riche en hydrogène il est automatiquement riche en azote. A l'inverse, riche en azote n'implique pas riche en hydrogène. Voici ci-dessous les différents défauts liés à l'hydrogène [12] :

*défaut s :

- définition : élongation liaison C-H

- marqueur dans les spectres FTIR : pic à 3107 cm-1

*défaut b :

- définition : déformation angulaire liaison C-H

- marqueur dans les spectres FTIR : pic à 1405 cm-1

Plusieurs combinaisons des deux précédents défauts existent :

*défaut 2b :

- définition : 1ère harmonique de la déformation angulaire de la liaison C-H

- marqueur dans les spectres FTIR : pic à 2786 cm-1

*défaut 3b :

- définition : 2ème harmonique de la déformation angulaire de la liaison C-H

- marqueur dans les spectres FTIR : pic à 4169 cm-1

*défaut b+s :

- définition : élongation et déformation angulaire liaison C-H

- marqueur dans les spectres FTIR : pic à 4496 cm-1

*défaut N-H :

- définition : liaison N-H

- marqueur dans les spectres FTIR : pic à 3237 cm-1

III.3.c) Défauts liés au CO_2

Le CO_2 n'est pas une impureté mais une inclusion, on a en effet affaire à une molécule et non à un élément.

Les diamants riches en CO_2 présentent les raies suivantes [2] :

- pic à 2403 cm-1

- pic à 655 cm-1

On trouve du CO_2 dans certains diamants bruns ou incolores. Ces raies ne sont pas à confondre avec une erreur de background lors d'une mesure FTIR.

III.4 Spectre FTIR de base du diamant.

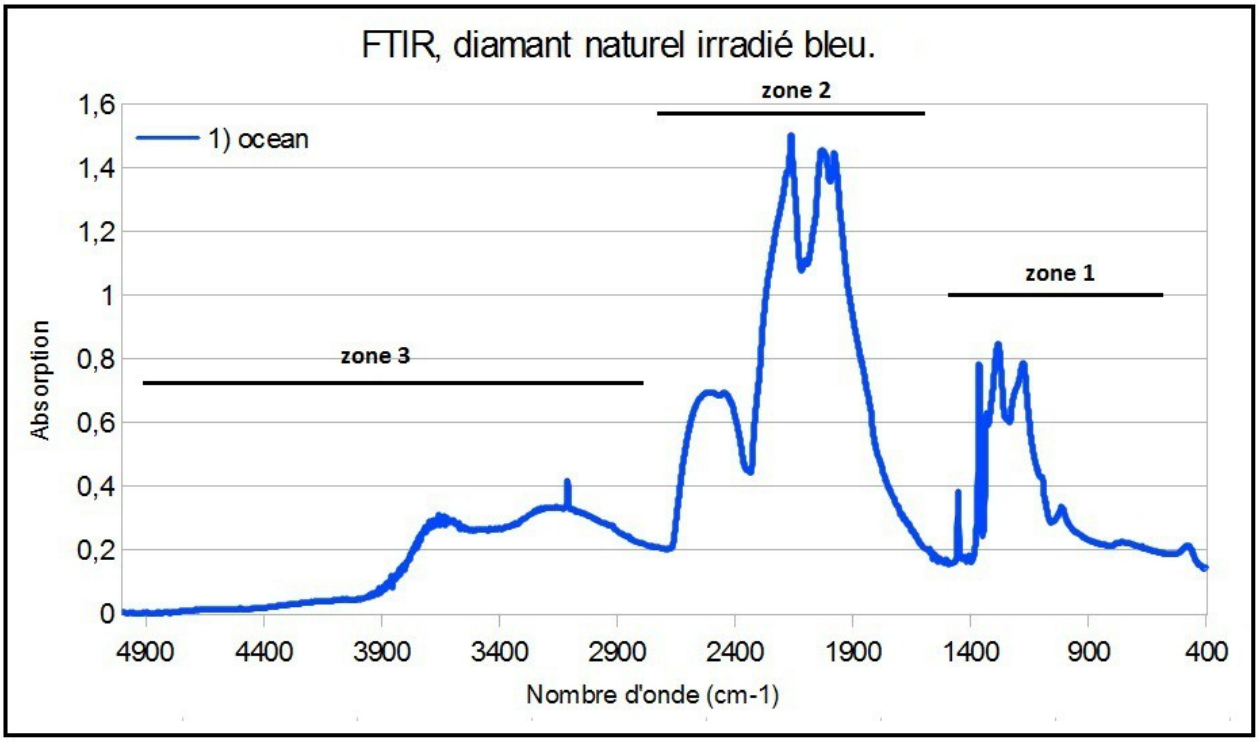

Figure 17: Exemple d'un spectre FTIR d'un diamant de type IaAB. Il s'agit du spectre de l'échantillon irradié 1) couleur ocean dont l'étude est détaillée dans la suite du rapport. Un diamant naturel non traité a un spectre avec des tendances similaires.

Zone 1 : pics d'absorption des impuretés liées à l'azote.

Zone 2 : pics d'absorption caractéristiques de la structure C-C du diamant [2]. Détails :

- pics très développés vers 1975 cm-1 et vers 2152 cm-1

- bande centrée en 2505 cm-1

Zone 3 : pics d'absorption liés à l'hydrogène. Les bandes centrées en 3225 cm-1 et en 3645 cm-1

correspondent aussi à des absorptions caractéristiques de la structure C-C du diamant.

Tous les diamants ont un spectre FTIR structuré de la même manière que dans le cas de cet exemple, les différentes bandes et raies évoluant suivant la quantité d'impuretés présentes.

III.5 Traitements des diamants

Plusieurs types d'irradiation existent pour modifier la couleur d'un diamant. Ces irradiations sont dues aux produits de réactions radioactives naturelles dans les roches pour les diamants naturels de couleur. On utilise ces mêmes mécanismes pour irradier des diamants en laboratoire. Ainsi, on peut leur envoyer des électrons, des neutrons, des protons, des rayons gamma ou encore des noyaux d'hélium.

La première méthode pour irradier des diamants a été utilisé par Antoine-Henri Becquerel puis par Sir William Crookes vers la fin du 19ème début du 20ème siècle [10]. Les particules alpha émises par du radium ont permis de changer la couleur d'un diamant, le rendant vert. Un fort inconvénient à cette expérience est que le diamant est devenu radioactif.

Par la suite, de nouvelles méthodes d'irradiation ne rendant pas les diamants radioactifs ont été mise en place.

La méthode des rayons gamma à partir de Co(60) induit une coloration homogène des diamants. Elle est cependant très longue, la coloration souhaitée étant atteinte en plusieurs mois voir plusieurs années [10].

L'irradiation avec des neutrons permet une coloration homogène du diamant. L'irradiation électronique ne colore que sur plusieurs millimètres, la profondeur dépend de l'énergie du rayonnement électronique [10]. Neutrons et électrons colorent les diamants en quelques heures à quelques jours seulement, suivant l'intensité de la coloration attendue. Il s'agit des deux techniques les plus courantes. Les neutrons cependant ne donnent que des diamants verts.

On va s'intéresser à l'irradiation électronique, permettant d'obtenir un plus grand nombre de couleurs. Une énergie importante est nécessaire pour que le rayonnement électronique soit efficace, de l'ordre de 120 000 kGy c'est-à-dire de 12 000 Mrad [13].

L'irradiation électronique brise localement des liaisons C-C. Certains C vont alors être éjectés de leur position initiale et créer des lacunes c'est-à-dire des vides dans la structure du réseau cristallin (fig. 18). Ces lacunes que l'on note sites GR1 absorbent préférentiellement les longueurs d'onde rouges et engendrent un changement de couleur du diamant qui devient bleu à vert. L'irradiation peut aussi toucher des défauts ou impuretés préexistants dans le diamant et donner alors d'autres couleurs.

Pour l'obtention de toutes les couleurs *fancy* souhaitées, l'irradiation électronique ne suffit pas. On utilise pour cela un traitement thermique juste après l'irradiation. En effet, une augmentation suffisante de la température (de 500 à 1200°C environ) permet le réarrangement des défauts créés par l'irradiation et celui des défauts préexistants pour tendre vers une meilleur stabilité du réseau cristallin (fig. 18). Cependant on fait cela sans dépasser la barrière énergétique de métastabilité du diamant à la pression atmosphérique, sinon le diamant se transformerait en graphite. Le réarrangement des défauts va créer de nouveaux types de défauts. Ces derniers vont induire une absorption différente du diamant irradié puis chauffé et par conséquent vont changer sa couleur.

Au cours de l'irradiation électronique l'échantillon subi déjà un chauffage, engendrant certains réarrangement de défauts.

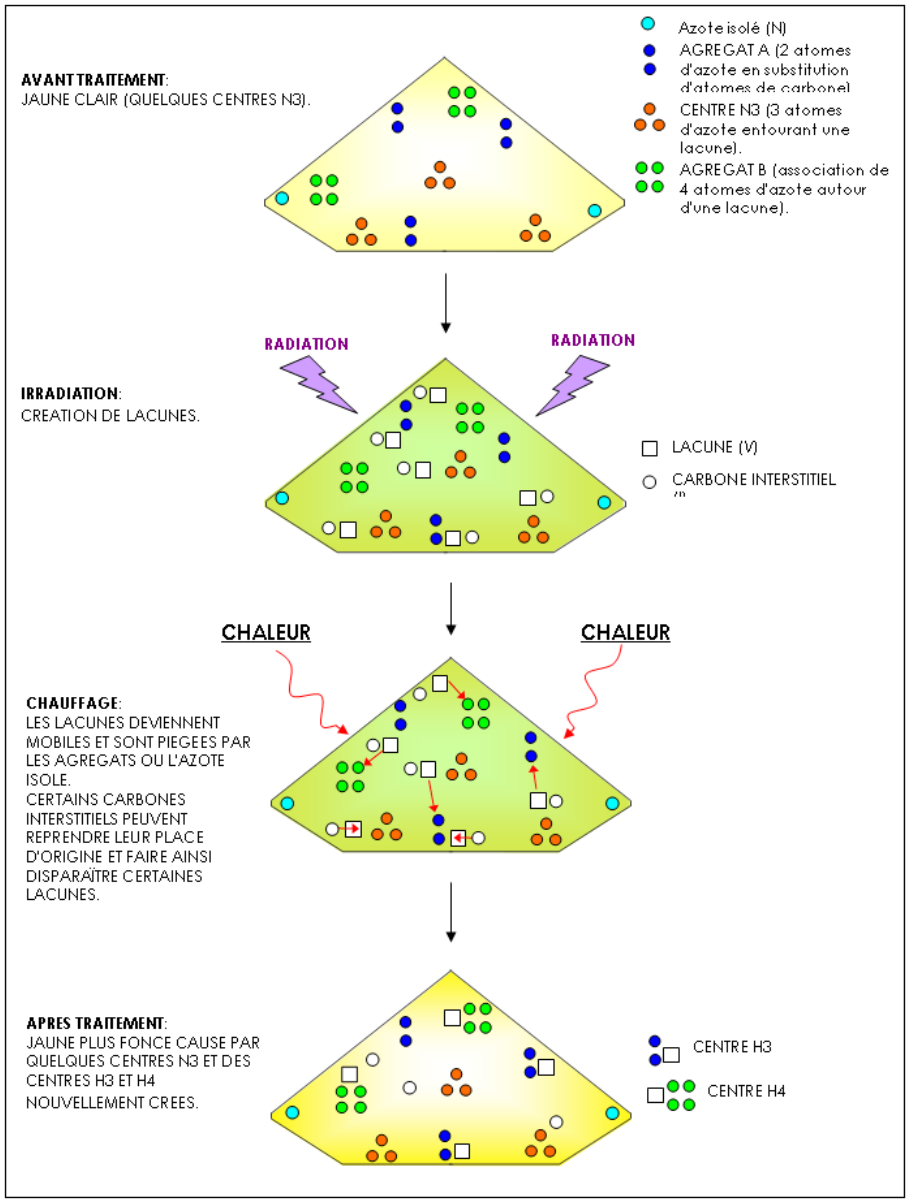

Figure 18: Schématisation du mécanisme d'irradiation puis de chauffage d'un diamant. [14]

Il existe un traitement de chauffage dans des conditions HPHT pour les diamants. Une irradiation initiale n'est pas nécessaire. Cette méthode vise à remettre un diamant dans ces conditions de formation c'est-à-dire de stabilité pour que les défauts s'évacuent au maximum et que le diamant recristallise le mieux possible. Ainsi, certains diamants bruns avec peu de valeur commercial vont gagner en valeur en transformant leur inclusions de graphite pour obtenir un diamant plus pur. Cette technique tend à rendre les diamants plus blancs et est donc moins utile dans cette étude que l'irradiation suivi ou non de chauffage à pression atmosphérique.

Figure 19: Fiche descriptive de chez Briza Diamonds des diamants utilisés avant irradiation pour avoir des diamants fancy. TTLB signifie Top Top Light Brown c'est-à-dire des diamants blancs classés entre J et L avec une teinte brune. TLB signifie Top Light Brown et correspond à des diamants blancs classés de M à O avec une teinte brune. Cape correspond à des diamants avec une teinte jaune.

On constate qu'une présélection est nécessaire des diamants avant traitement (fig. 19) pour qu'après irradiation électronique suivi ou non d'un chauffage il en résulte des diamants de la couleur *fancy* souhaitée. En effet, pour obtenir des diamants *fancy* bleus on part de diamants naturels blancs classés de D à H ou bien de diamants légèrement bruns. Si l'on souhaite avoir des diamants noirs, on traite des diamants très bruns. Pour avoir des diamants *fancy* rouges à orange, on part de diamants naturels bruns non fluorescents. Si l'on souhaite obtenir des diamants *fancy* jaunes, on part de diamants naturels de I à M avec une teinte jaune et non fluorescents. Pour finir, pour obtenir des diamants *fancy* verts on part de diamants de K à N avec une teinte jaune plus ou moins fluorescents. Cela signifie que l'on obtient après irradiation (suivi ou non d'un chauffage) une couleur dépendant des défauts préexistants dans les diamants avant traitement.

La nature irradie et/ou chauffe aussi les diamants et modifie ainsi leur couleur en transformant certains défauts de structure. Comment reconnaître alors un diamant irradié électroniquement en laboratoire d'un diamant naturel n'ayant subi aucun traitement industriel ?

IV. Résultats

Les spectres des échantillons ont été regroupés dans chaque figure par couleur pour pouvoir les comparer, ayant sensiblement la même nature chimique et par conséquent les mêmes types de défauts. Il y a les diamants bleus irradiés : 1) ocean, 2) sky et 3) ice ; les diamants verts irradiés : 4) pine, 5) apple, 6) forest et 7) olive ; les diamants irradiés jaunes, oranges et rouges : 8) sunny, 9) canary, 10) gold, 11) cognac, 12) orange et 13) cherry ; les diamants irradiés 15) violets et les diamants 14) noirs traités ; les diamants naturels non traités. Les diamants irradiés cherry et violets on été regroupés pour l'étude de la photoluminescence car ils possèdent une raie d'absorption commune absente chez les autres. Les diamants irradiés noirs ont été regroupés avec les diamants irradiés violets pour une raison seulement pratique.

IV.1 Raman

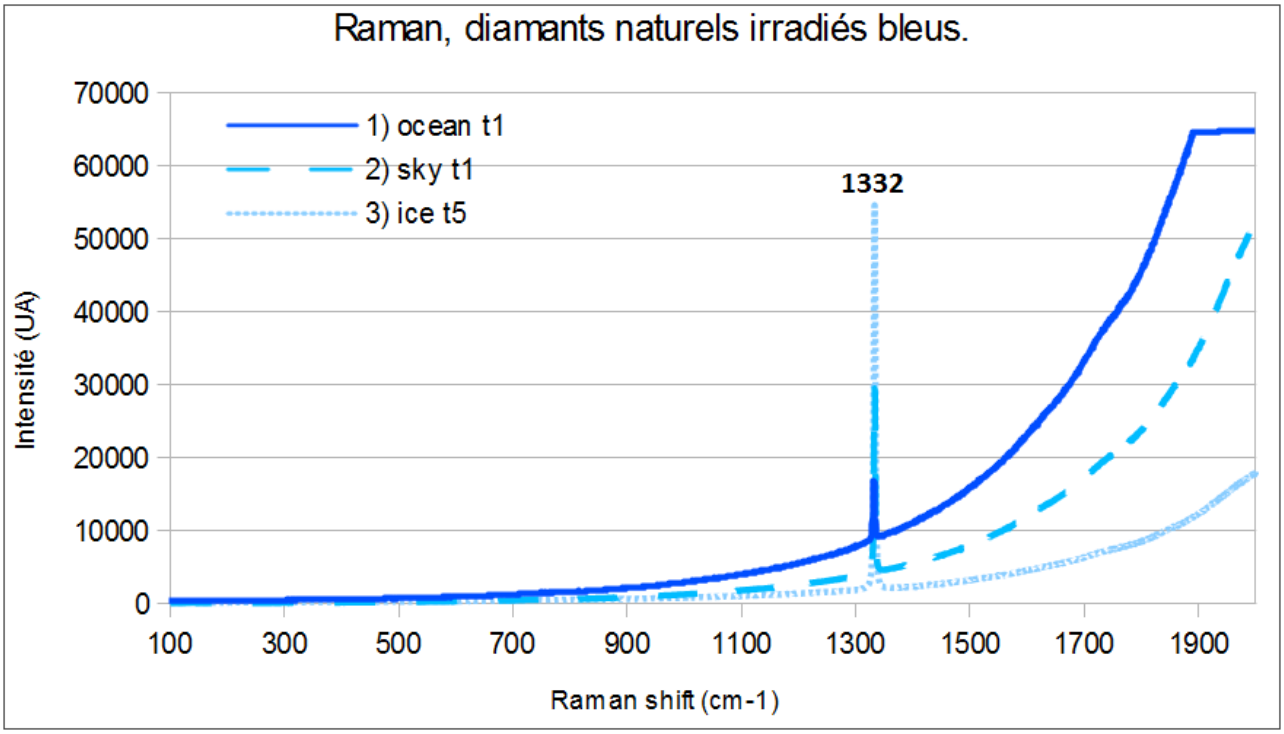

Figure 20: Raman avec excitation laser de 633 nm, diamants naturels irradiés bleus.

La raie Raman à 1332 cm-1, caractéristique de la structure diamant est présente pour chacun des échantillons bleus (fig. 20). On constate que la ligne de base à 0 des spectres Raman se relève fortement à partir de 900 cm-1. Il s'agit de l'influence de la fluorescence des diamants sur les mesures Raman dont les effets s'ajoutent dans les spectres. La tendance courbe est équivalente entre les échantillons 1), 2) et 3). Ils ont le même type de fluorescence, même si l'intensité varie. Le 1) ocean et le 2) sky ont été mesurés avec un temps d'acquisition de 1 seconde (t1), on voit cependant que le 1) commence à saturer à partir de 1900 cm-1. Le 3) ice a une plus forte fluorescence que les deux autres, il a été nécessaire d'utiliser un temps d'acquisition de 5 secondes pour obtenir un spectre sans saturation. Le 2) a une fluorescence inférieure au 1).

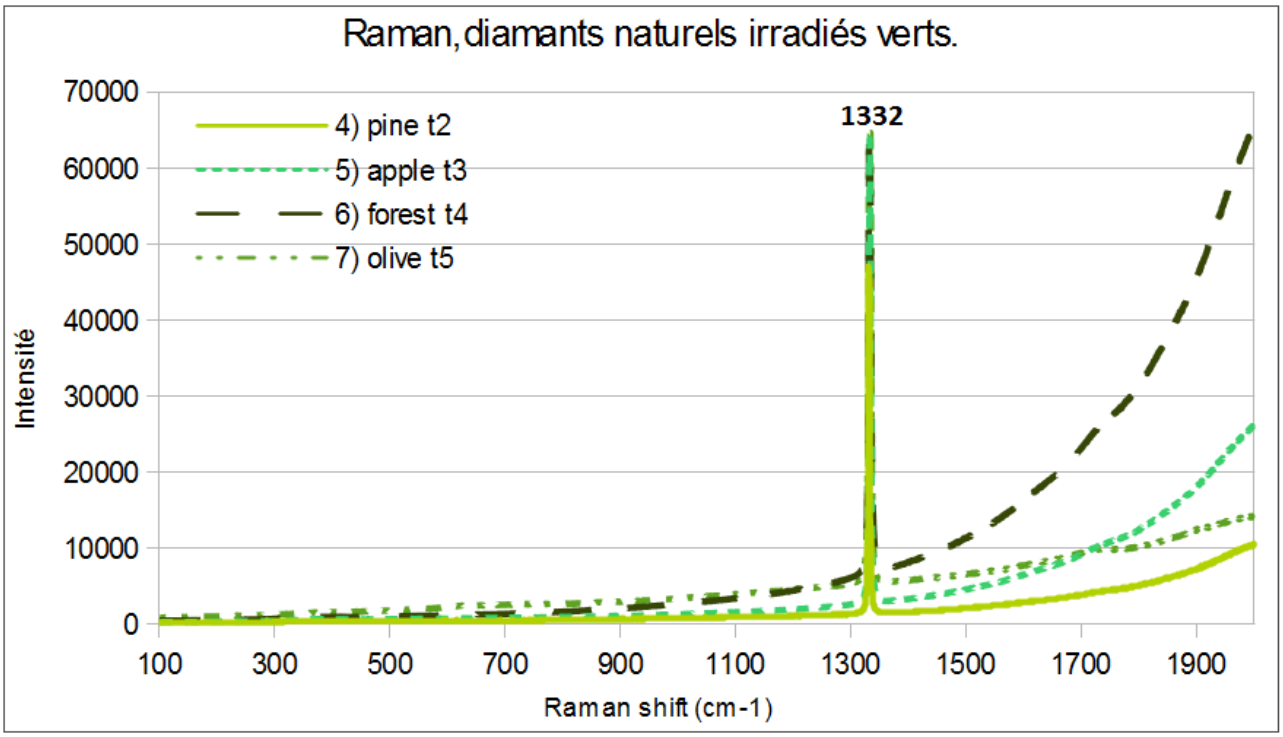

Figure 21: Raman avec une excitation laser de 633 nm, diamants naturels irradiés verts

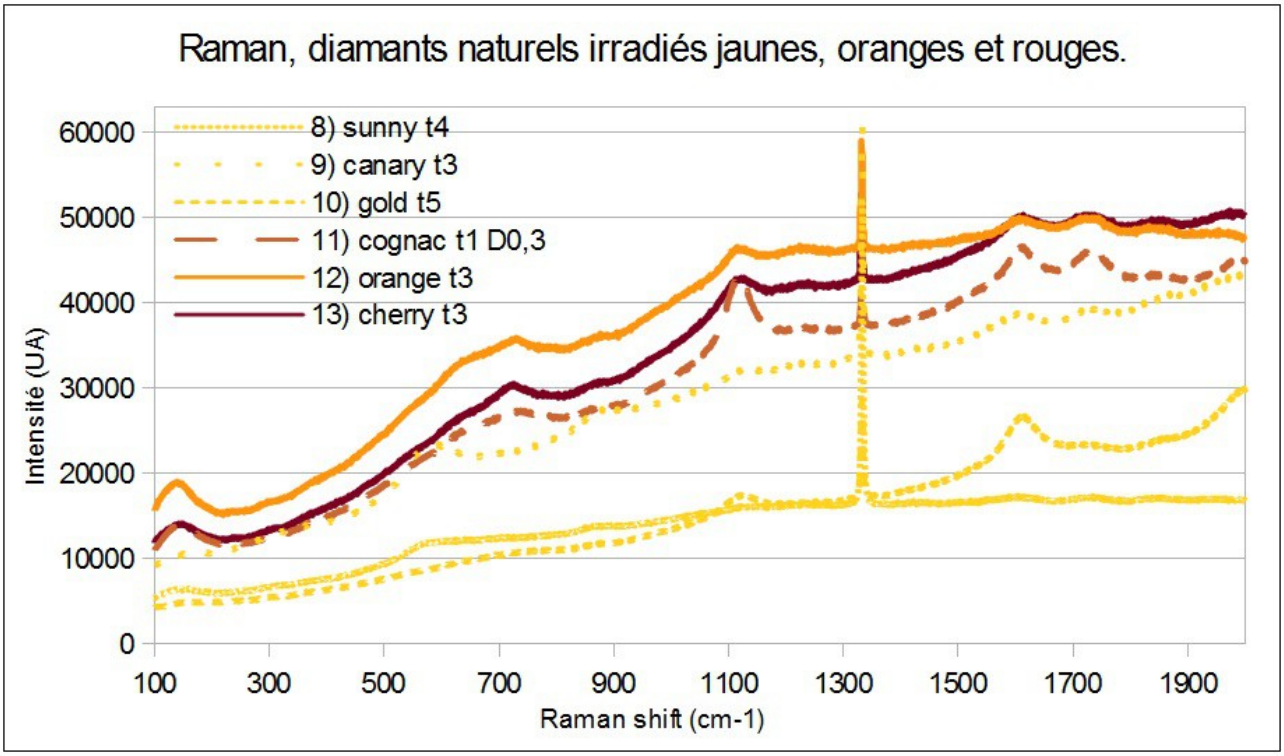

Figure 22: Raman avec une excitation laser de 633 nm, diamants naturels irradiés jaunes, oranges et cherry.

On observe la raie Raman à 1332 cm-1, caractéristique de la structure diamant, présente pour chacun des échantillons verts (fig. 21). Tout comme pour les bleus, on constate que les diamants irradiés verts sont fluorescents lorsqu'ils subissent une excitation laser de 633 nm (rouge). Ils fluorescent à partir de 1100 à 1300 cm-1 avec une courbure assez similaire à celle des bleus. Le 4)

pine avec un temps d'acquisition de 2 secondes a la plus petite fluorescence sur les quatres. Le 5) apple a une fluorescence supérieure au 4). Les 6) forest et 7) olive fluorescent plus fortement que les deux autres.

La raie Raman à 1332 cm-1 est présente pour chacun des échantillons jaunes, oranges et rouges (fig. 22). On observe une ligne de base haute débutant entre 5000 et 15000 coups. Cela atteste d'une forte fluorescence des échantillons, la fluorescence recouvrant partiellement le signal Raman. Des temps d'acquisition importants ainsi qu'un filtre D0,3 dans le cas du cognac, signifient aussi que la fluorescence des diamants irradiés jaunes, oranges et rouges est forte. Ces échantillons, de couleurs proches, possèdent une fluorescence comparable avec certains pics de fluorescence en commun et une tendance globale similaire.

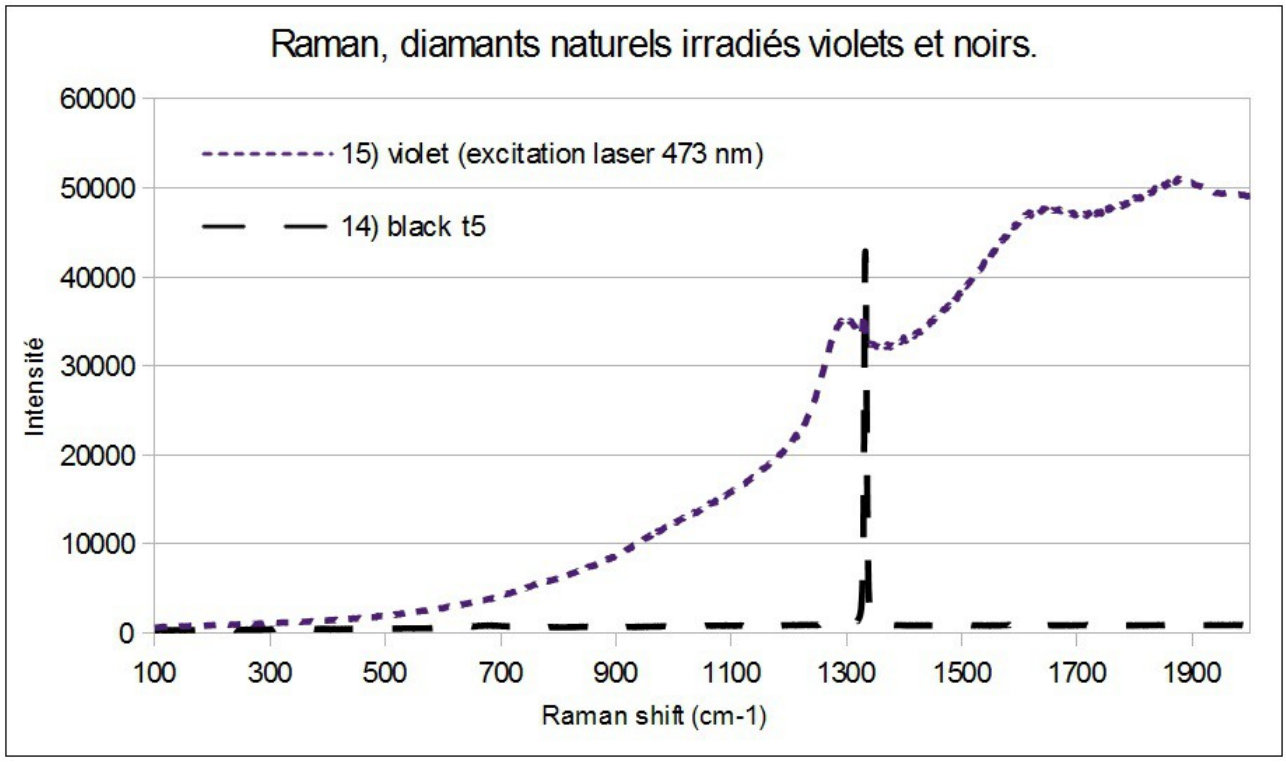

Figure 23: Raman avec une excitation laser de 633 nm (473 nm pour le violet), diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.

Les échantillons violets et noirs possèdent tous la raie Raman à 1332 cm-1 caractéristique de la structure diamant (fig. 23), même si dans le cas des violets la fluorescence très intense la cache en grande partie. En effet, les diamants irradiés violets détiennent la plus forte fluorescence parmi tous les échantillons étudiés ici (toutes couleurs confondues, traités par irradiation électronique et non traités). Lors de l'excitation laser à 633 nm, les diamants irradiés violets saturent complètement, et avec le filtre D maximum on obtient seulement une droite horizontale sans aucun pic. Pour pouvoir attester de la présence de la raie Raman à 1332 cm- 1, il a donc fallu utiliser une excitation laser différente de 473 nm, la fluorescence des échantillons violets étant moins importante sous 473 nm. Les échantillons noirs ne montrent aucune fluorescence.

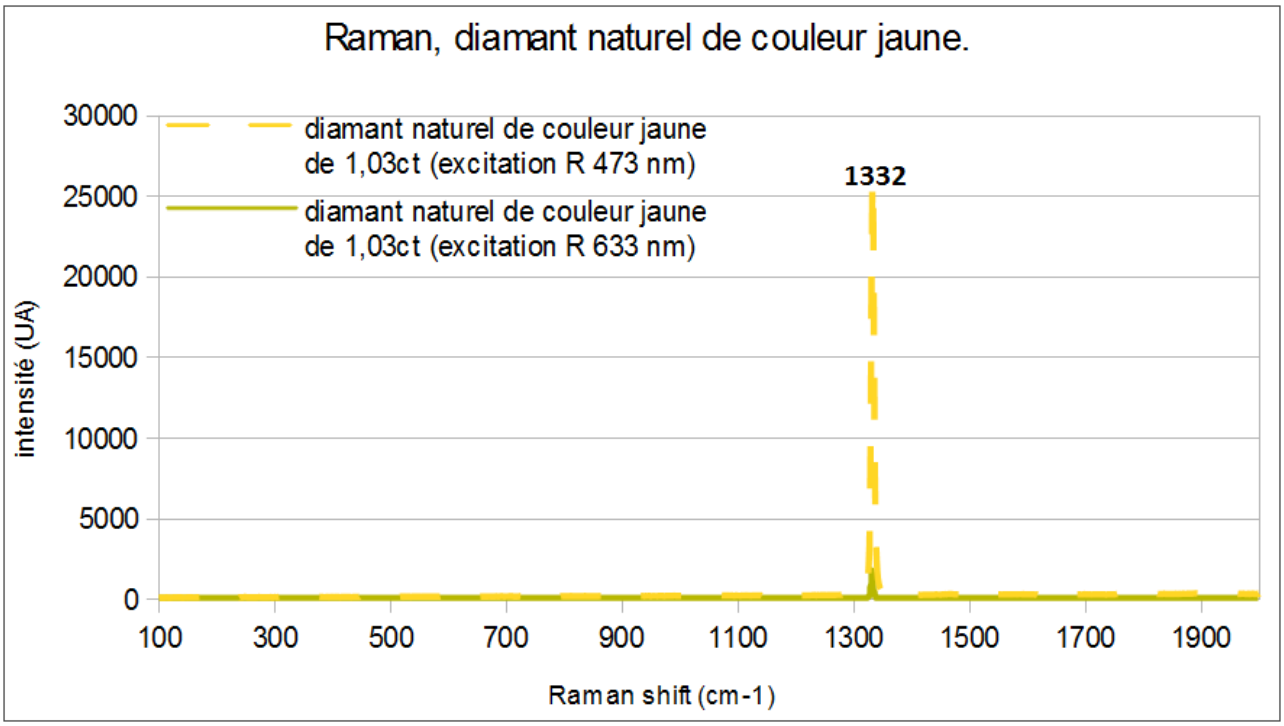

Figure 24: Raman avec une excitation laser de 633 nm et 473 nm du diamant naturel de couleur jaune de 1,03 ct.

Le diamant naturel jaune non traité possède aussi, sans surprise, la raie Raman à 1332 cm-1 caractéristique de la structure diamant (fig. 24). La ligne de base des spectres est à 0 ce qui signifie que cette échantillon ne fluorescence pas lorsqu'on lui fait subir une excitation laser de 633 nm ou de 473 nm. Sans fluorescence, il n'a pas été nécessaire d'utiliser de filtre D ou bien de temps d'acquisition différent de 1 seconde.

IV.2 Fluorescence

L'analyse des spectres Raman, dont le signal est recouvert partiellement par la fluorescence des échantillons, permet d'établir que l'étude spécifique de la fluorescence est certainement intéressante pour résoudre la problématique posée.

IV.2.a) Excitation sous lampe UV

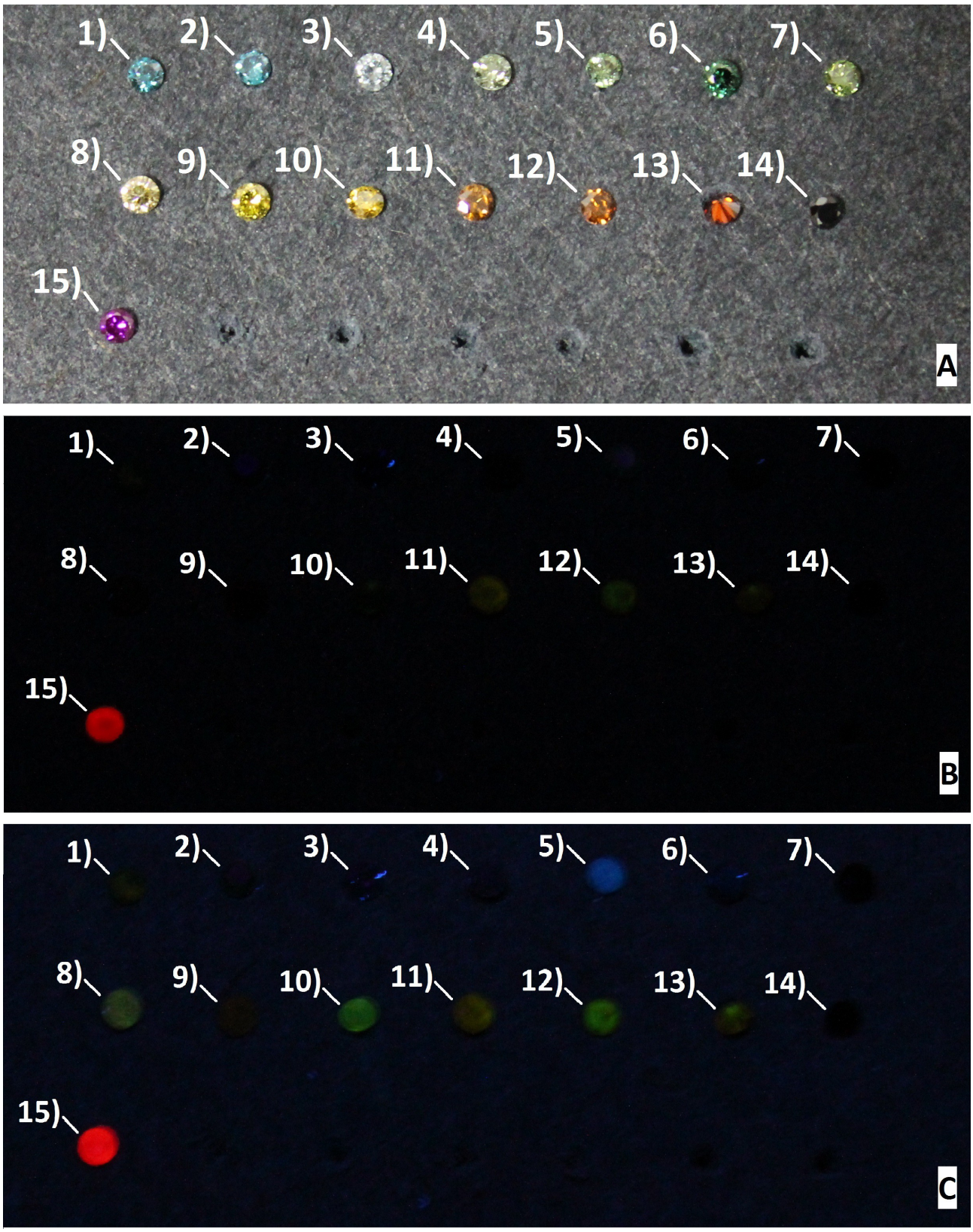

Figure 25: Un échantillon par couleur des diamants naturels irradiés A : en lumière blanche ; B : sous lampe UV de 254 nm ; C : sous lampe UV de 365 nm.

On constate que sous lampe UV de 254 nm on obtient un résultat moins efficace que sous 365 nm où la fluorescence est globalement plus intense (fig. 25). On observe une tendance similaire entre diamants irradiés de la même couleur. Les diamants irradiés bleus de 1) à 3) ne fluorescent pas sous

la lampe de 254 nm. Sous 365 nm, ces mêmes échantillons fluorescent faiblement dans des tons jaunes pour le 1) océan et bleus pour le 2) sky et le 3) ice. Les échantillons irradiés verts 4) pine, 5) apple, 6) forest et 7) olive ne fluorescent pas sous la lampe UV de 254 nm. Les 4) et 6) fluorescent faiblement bleus sous 365 nm, le 5) à une fluorescence assez importante (strong) tandis que le 7) n'a toujours pas de fluorescence. Les diamants irradiés jaunes 8) sunny, 9) canary et 10) gold n'ont pas de fluorescence sous la lampe UV de 254 nm mais, ils fluorescent autour du jaune-vert avec une intensité medium sous 365 nm, sauf le 9) qui est plus faible. Les oranges 11) cognac, 12) orange et le rouge 13) cherry ont une fluorescence medium jaune-vert sous lampe UV de 254 nm et strong jaune-vert sous lampe UV de 365 nm. Le diamant irradié 14) noir n'a aucune fluorescence. L'échantillon irradié 15) violet a une fluorescence plus forte sous les deux lampes que tous les autres diamants. Il a une fluorescence orange intense ou orange very strong.

Dans le cas du diamant naturel jaune de 1,03 ct, on obtient une fluorescence nulle (fain) à 254 nm et une fluorescence medium bleue à 365 nm sous lampe UV.

IV.2.b) Photoluminescence, excitation laser

Premier constat : absolument tous les diamants étudiés (irradiés et non traité) possèdent la raie Raman (R) à 504 nm, caractéristique de la structure C-C du diamant, après excitation laser à 473 nm (fig. 26,27,28,29,30). Cette raie est très souvent fortement camouflée par la fluorescence des échantillons, en particulier par celle des échantillons irradiés. En effet, la fluorescence des diamants irradiés est telle qu'il a été nécessaire d'utiliser des filtres de D1 à D3 pour obtenir des spectres corrects, tandis que le diamant naturel de couleur jaune a été mesuré sans filtre.

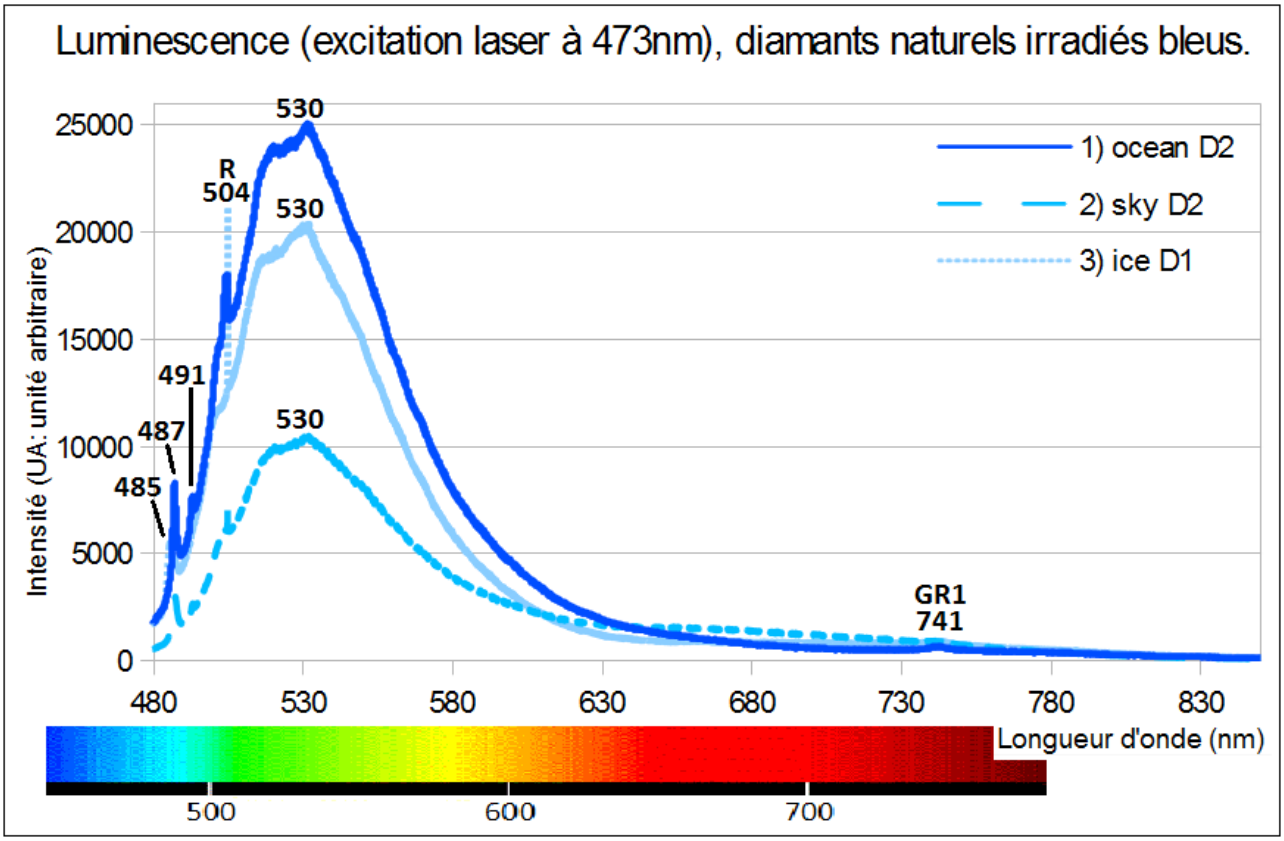

Figure 26: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés bleus.

On constate que les diamants irradiés bleus ont un profil de luminescence assez proche (fig. 26). Ils

ont tous une bande d'absorption centrée en 530 nm ainsi qu'un pic à 487 nm. Le 1) océan et le 2) sky possèdent un pic à 491 nm. Le 1) océan et le 3) ice possèdent un pic à 741 nm correspondant à l'absorption notée GR1 (lacune de C). Seul le 3) ice a un pic à 485 nm.

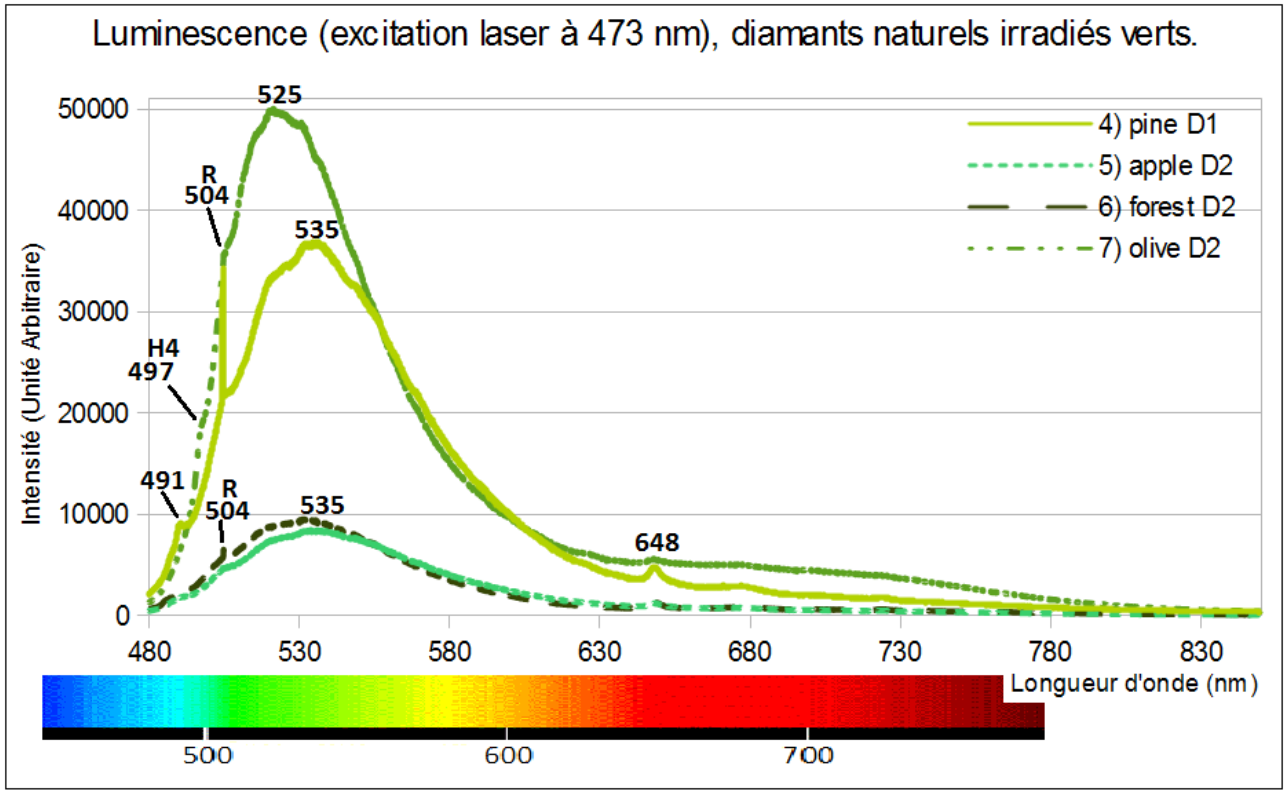

Figure 27:Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés verts.

4) pine, 5) apple et 6) forest ont une bande d'absorption large centrée en 535 nm (fig.27). Pour 7) olive, cette bande est centrée en 525 nm. Tous les diamants irradiés verts possèdent la raie à 648 nm et la faible raie à 491 nm. Seul le 7) olive a un pic H4 (défaut d'azote) à 497 nm.

On observe que tous les diamants irradiés jaunes et oranges ont une bande large centrée en 525 nm (fig. 28). De plus, ils ont également tous un faible pic à 497 nm correspondant au défaut d'azote H4.

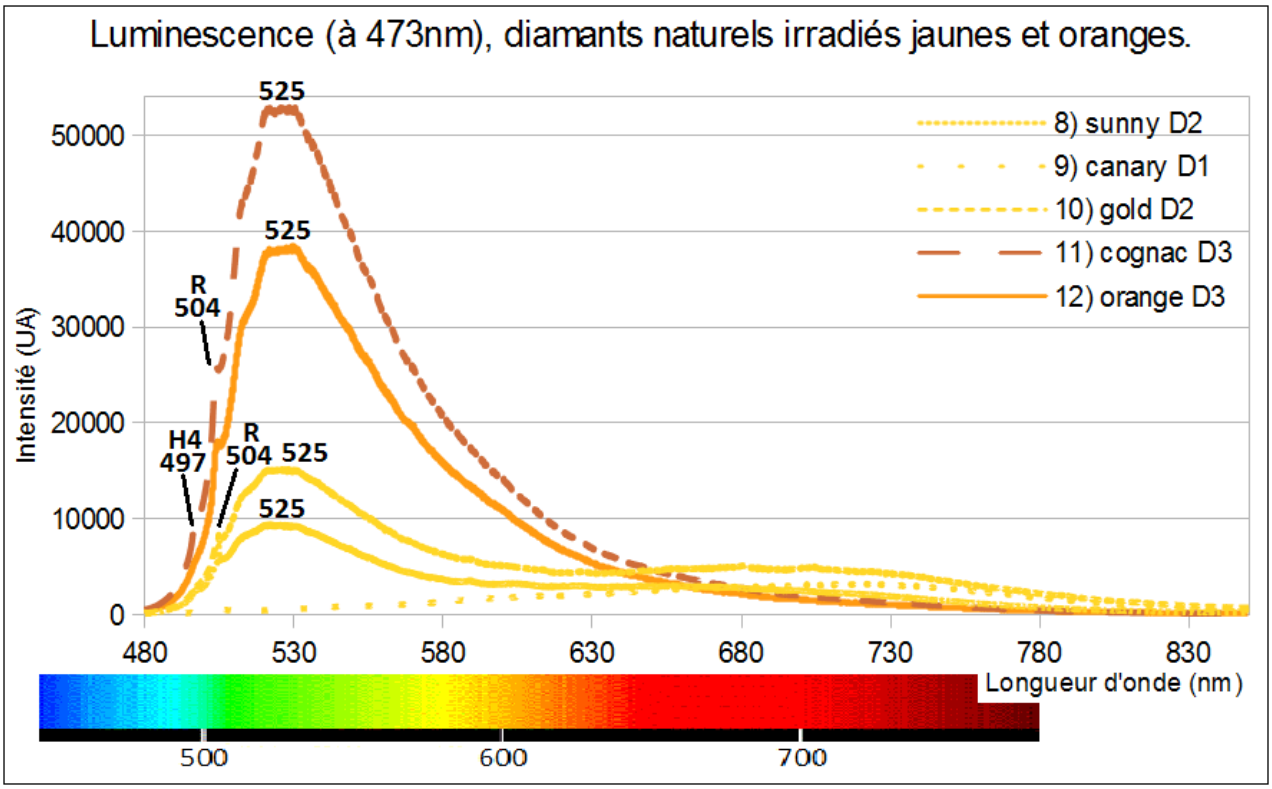

Figure 28: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés jaunes et oranges.

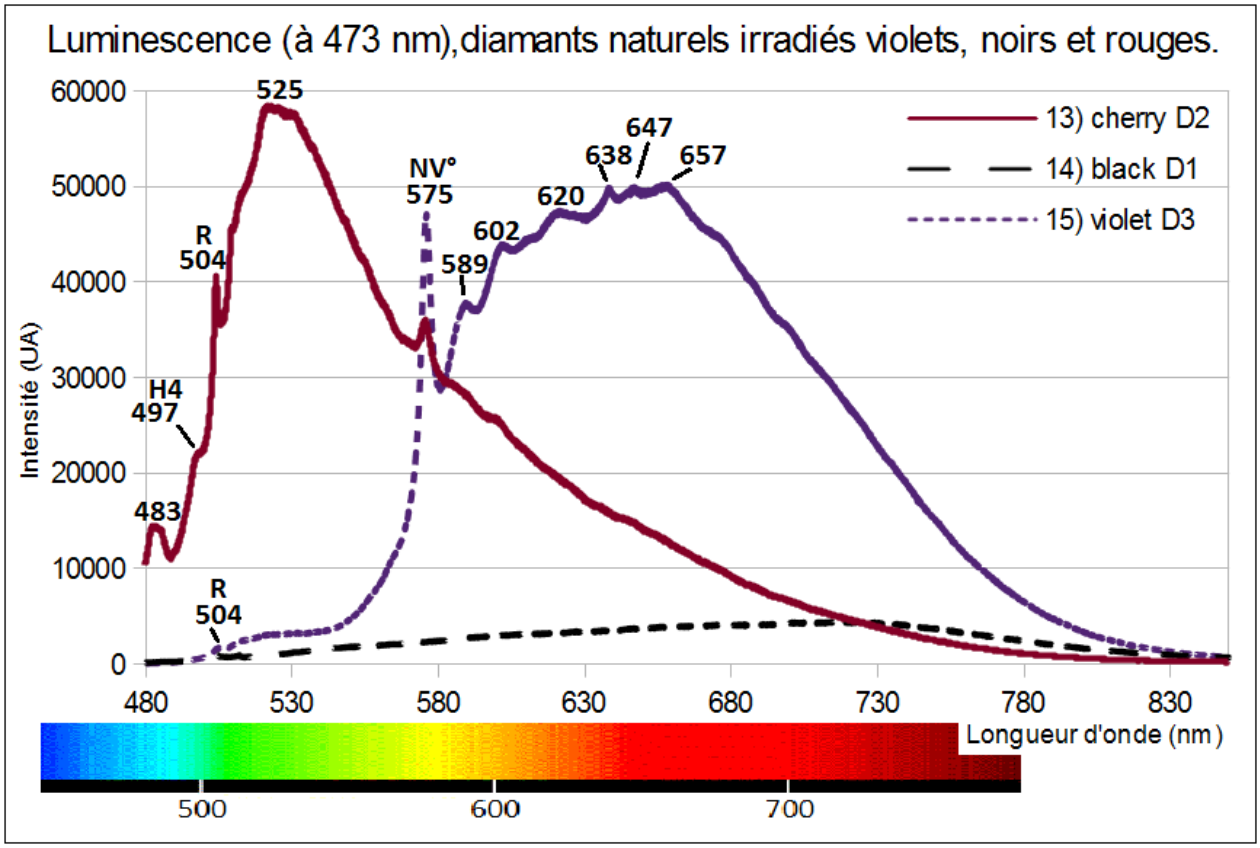

Figure 29: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.

Les diamants irradiés cherry et violets on été regroupés pour l'étude de la photoluminescence car ils possèdent une raie d'absorption commune absente chez les autres, la raie notée NV° à 575 nm (fig. 29). Le spectre 13) cherry possède une bande large centrée en 525 nm ainsi qu'un pic à 497 nm associé à l'absorption H4. Le 15) violet est le seul spectre comportant, non pas une bande large centrée en 525-535 nm comme tous les échantillons irradiés (sauf les noirs) mais, une bande large centrée en 630 nm. Les diamants 14) noirs, n'ont presque pas de fluorescence.

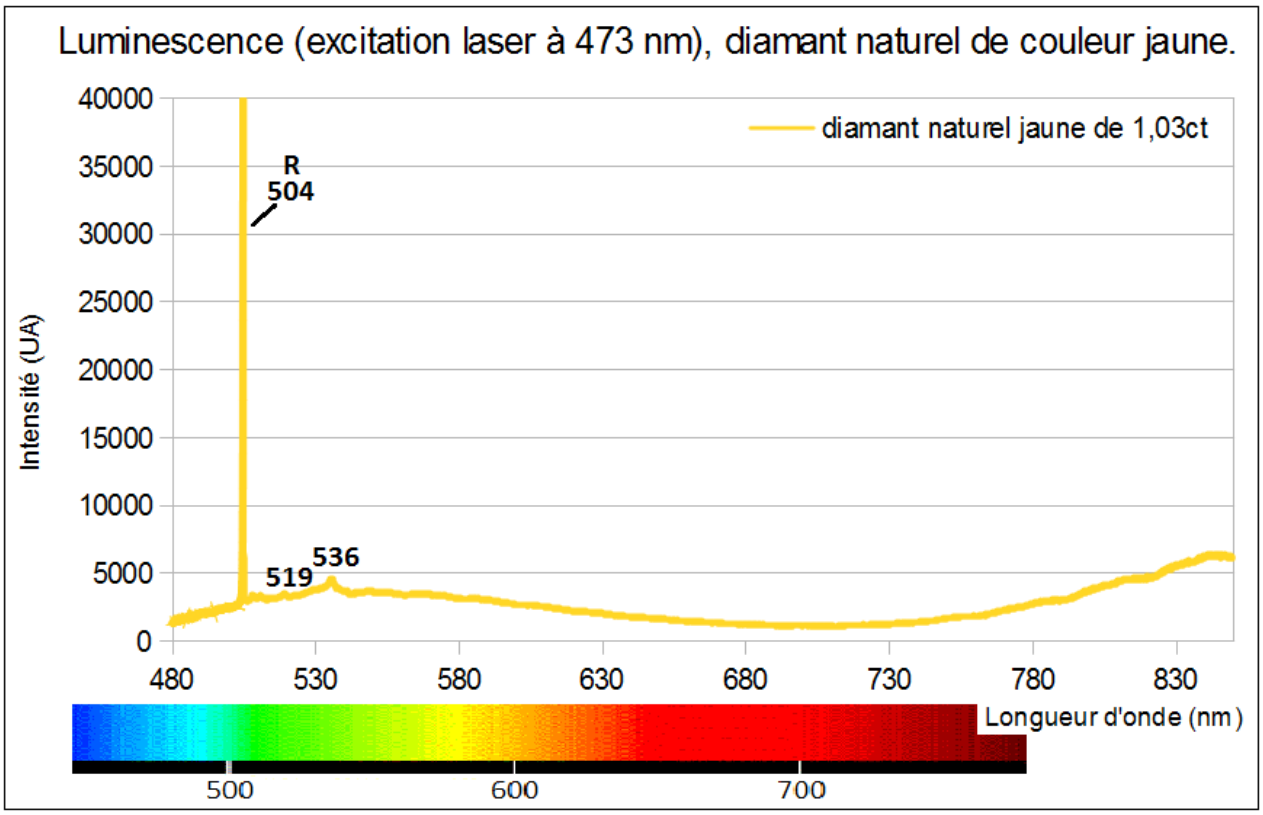

Figure 30: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamant naturel de couleur jaune.

Le diamant naturel de couleur *fancy* jaune (fig. 30) n'a presque pas de fluorescence. On voit alors nettement la raie Raman à 504 nm. Une légère bande large de fluorescence centrée en 535 nm est tout de même présente.

IV.3Absorption optique

La fluorescence étant l'émission depuis l'état excité d'un atome (fig. 5), on étudie alors maintenant ce qui crée cet état excité à partir de l'état fondamental, c'est-à-dire l'absorption. Tout d'abord, on analyse l'absorption optique puis, on étudie l'absorption infrarouge en FTIR (partie suivante).

L'absorption optique révèle quelques pics liés à des défauts ou impuretés dans la structure des diamants. En ordonnées des spectres, on considère l'absorbance. L'absorption est totale à 100%, la transmission est totale à 0%.

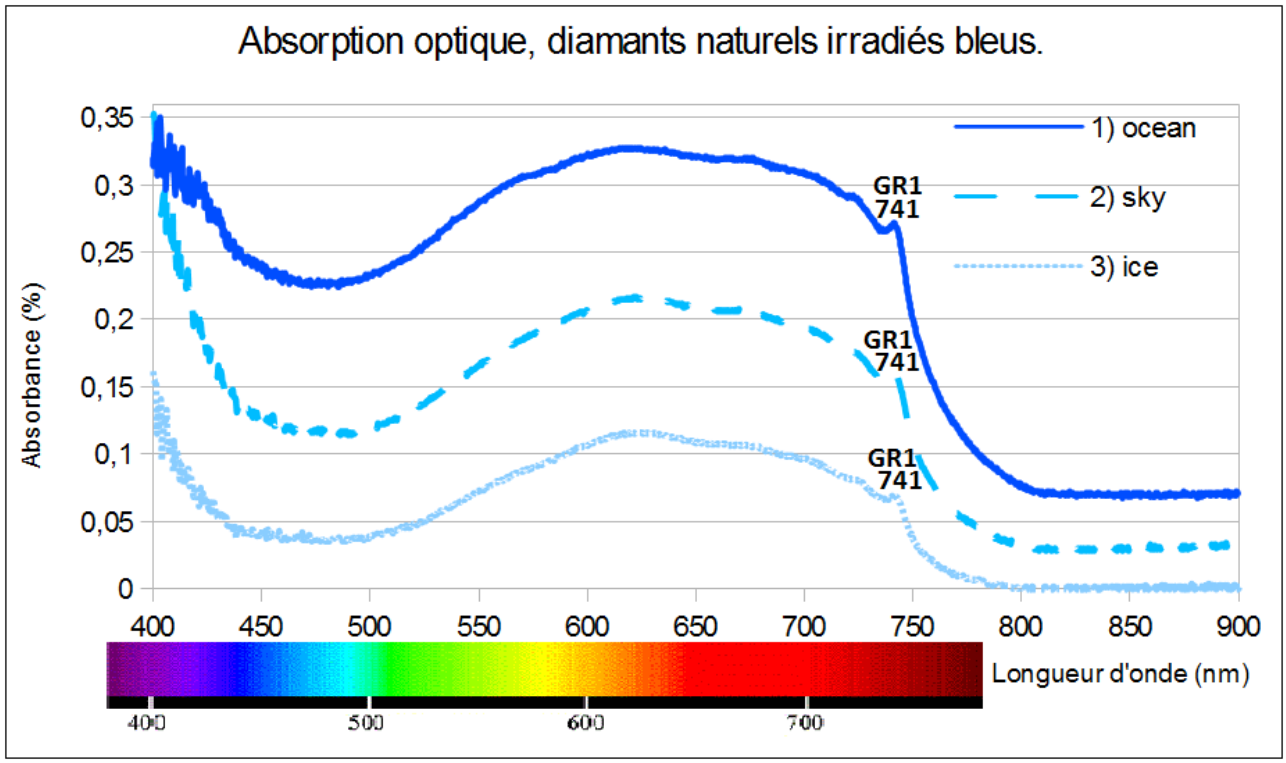

Figure 31: Absorption optique, diamants naturels irradiés bleus.

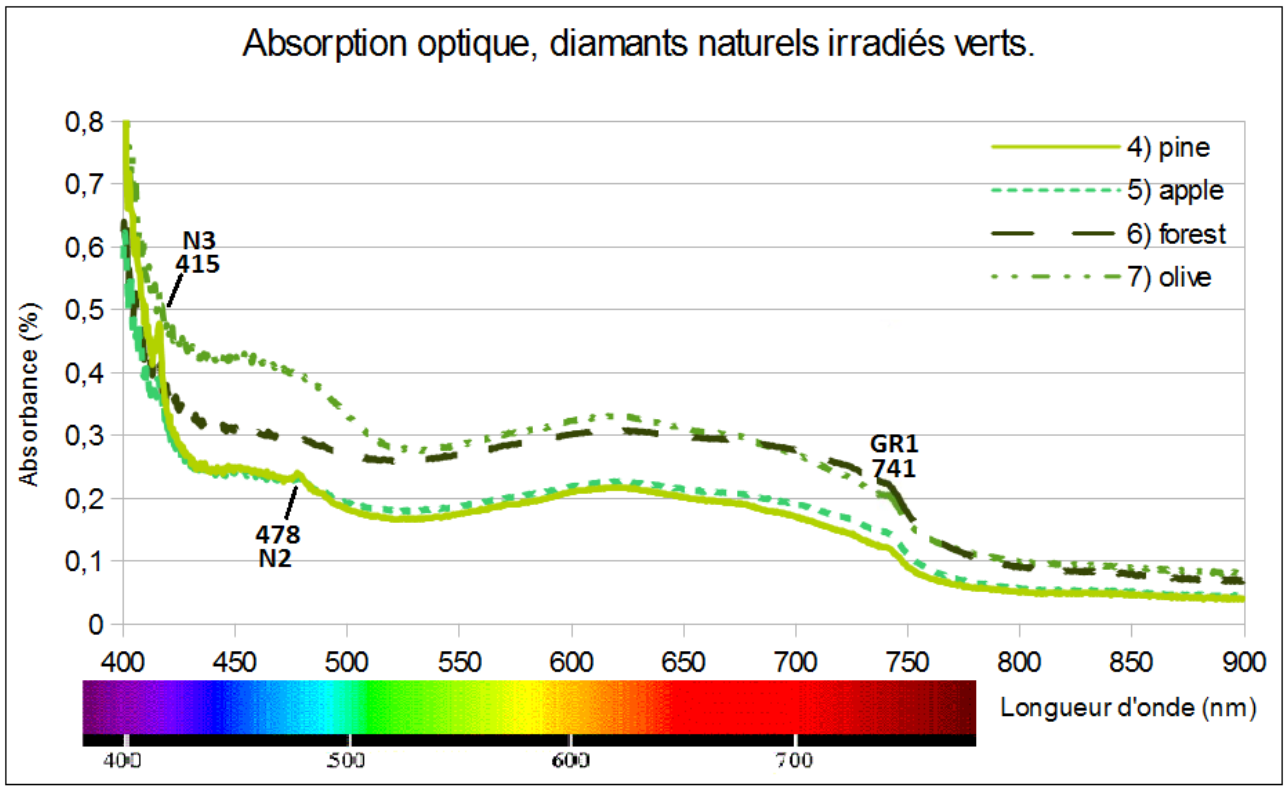

Figure 32: Absorption optique, diamants naturels irradiés verts.

Les diamants irradiés bleus possèdent tous un spectre similaire (fig. 31). Ils ont une bande de transmission centrée en 480 nm dans le bleu tandis que toutes les autres longueurs d'onde du visible sont absorbées. Ceci explique pourquoi sous lumière blanche on voit ces diamants bleus. On

constate aussi qu'ils transmettent en infrarouge (>780 nm). Les trois groupes de diamants irradiés bleus ont un pic à 741 nm correspondant au défaut de structure noté GR1 signifiant la présence de lacune de carbone dans ces échantillons.

De même que les diamants irradiés bleus, les diamants irradiés verts (fig. 32) possèdent tous un spectre d'absorption optique caractéristique de leur couleur à l'œil nu sous lumière blanche. En effet, on a une chute de l'absorption c'est-à-dire une transmission dans le vert vers 530 nm tandis que le reste de la lumière visible est absorbée par les échantillons. On observe aussi, comme pour les bleus, une transmission en infrarouge. Tous les échantillons verts possèdent le pic GR1 à 741 nm. Les 4), 5) et 6) ont nettement un pic à 415 nm correspondant à un défaut d'azote N3, le 7) le possède très faiblement. 4) pine et 5) apple ont de plus un pic à 478 nm correspondant à un défaut d'azote N2.

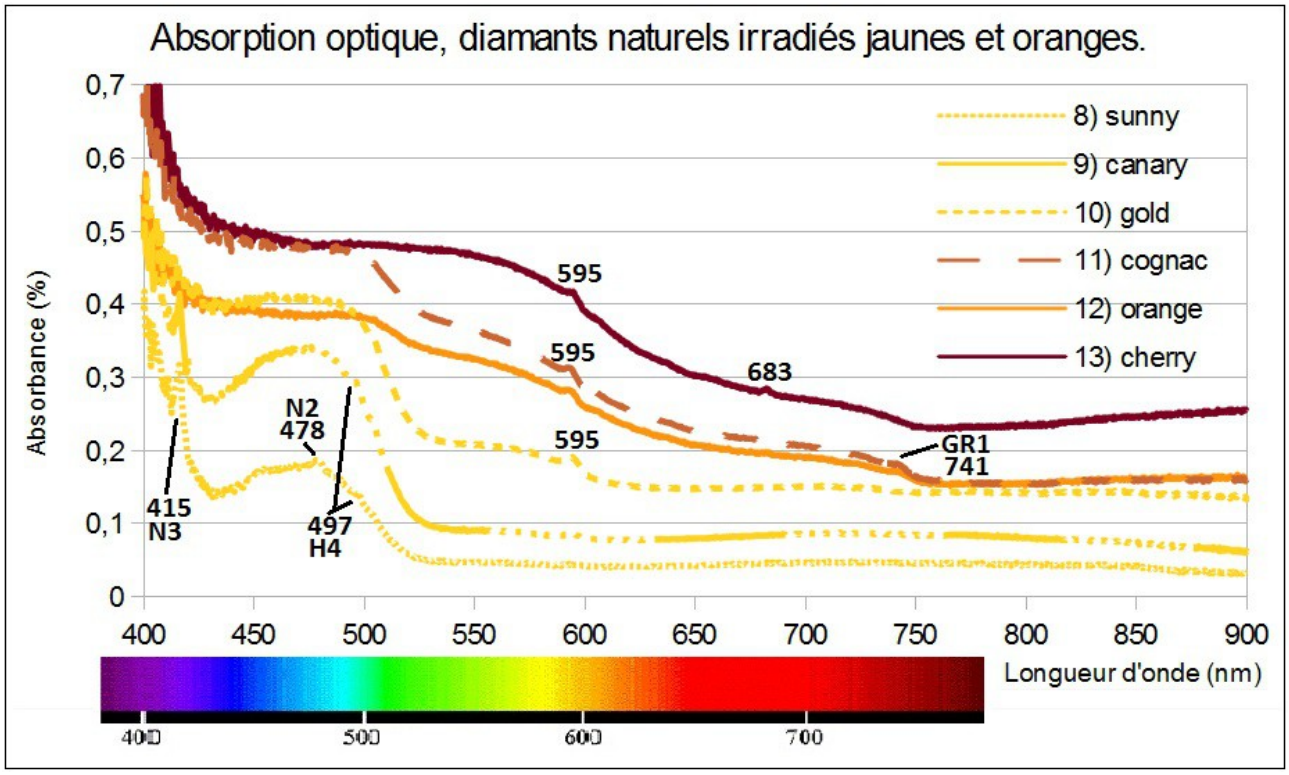

Figure 33: Absorption optique, diamants naturels irradiés jaunes et oranges.

Les jaunes, oranges et rouges (fig. 33) ont un spectre d'absorption, sans surprise, corrélé à leur couleur dans le visible sous lumière blanche. Les jaunes 8), 9) et 10) transmettent toutes les longueurs d'onde jaunes et rouges, avec quelques vertes et quelques violettes, rendant une couleur global jaune. Ils absorbent le bleu et les UV. Les oranges 11) et 12) absorbent tout sauf un peu de jaune, beaucoup de orange et tous les rouges qui sont transmis, rendant une couleur globalement orange. Les 13) cherry transmettent dans les rouges principalement et un peu dans les oranges ce qui donne une couleur sous lumière blanche dans les rouges. Les oranges 11) cognac et 12) orange possèdent le pic GR1 à 741 nm. Tous les groupes de diamants irradiés jaunes, oranges et rouges ont un pic à 595 nm. Il est nettement marqué chez les groupes 10), 11), 12) et 13), faible pour le 9) et très faible pour le 8). Le 13) cherry a un pic à 683 nm bien net, les 11) cognac et 12) orange ont aussi ce pic mais en beaucoup plus faible. Les jaunes 8) sunny et 9) canary ont un pic N3 à 415 nm ainsi qu'un pic N2 à 478 nm. On observe également un pic à 497 nm correspondant à un défaut d'azote H4 pour les trois groupes de jaune 8), 9) et 10).

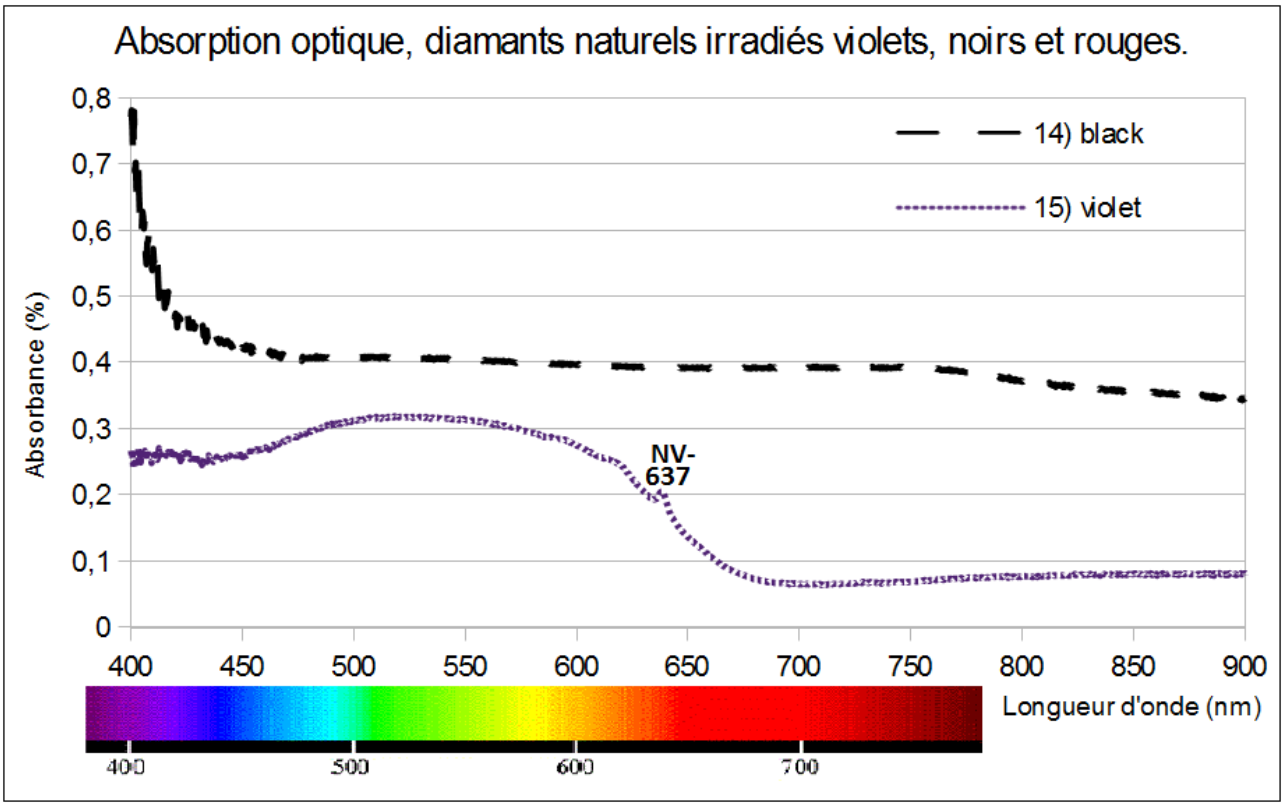

Figure 34: Absorption optique, diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.

D'après son spectre d'absorption optique (fig. 34), le groupe 14) des diamants noirs absorbe toutes les longueurs d'onde. On voit donc ces diamants tout naturellement noirs. Le groupe 15) des diamants irradiés violets transmet dans le rouge et dans le bleu et violet, rendant une couleur globale violette dans le visible. Les 15) violets ont un pic à 637 nm correspondant au défaut NV-.

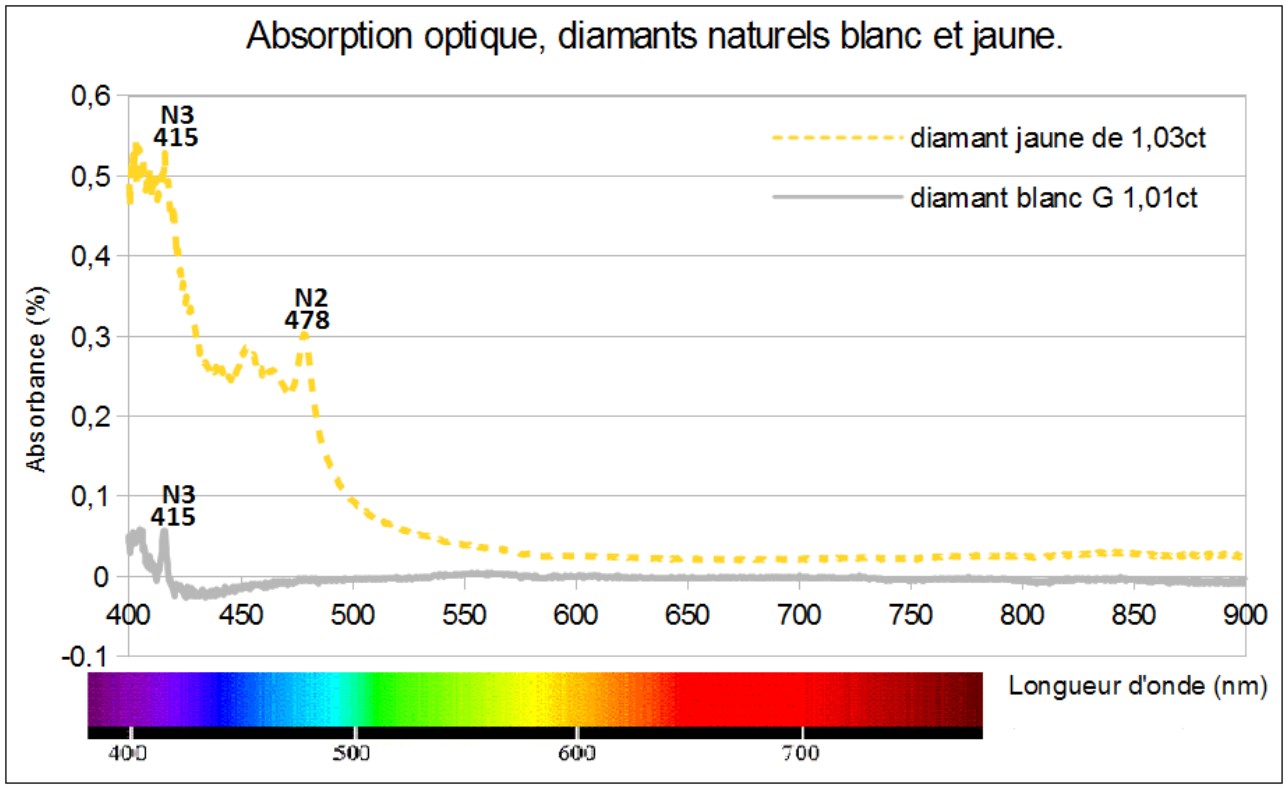

Figure 35: Absorption optique, diamants naturels blanc et jaune.

De la même manière que les diamants irradiés jaunes 8), 9) et 10), le diamant naturel de couleur jaune non traité (fig. 35) absorbe dans le bleu et violet et transmet les longueurs d'onde supérieures à 500 nm c'est-à-dire le vert, jaune, orange et rouge (et infrarouge). Ceci rend une couleur globale jaune. Le diamant blanc G étant blanc, transmet toutes les longueurs d'onde. Il absorbe un peu dans les UV et semble émettre un peu puisqu'on obtient des valeurs négatives vers 430 nm. Ces deux diamants naturels non traités possèdent un pic N3 à 415 nm. De plus, le diamant de couleur jaune à un pic N2 à 478 nm.

IV.4FTIR

Pour rappel, voici la structure du spectre FTIR d'un diamant :

Zone 1 : pics d'absorption des impuretés liées à l'azote.

Zone 2 : pics d'absorption caractéristiques de la structure C-C du diamant [2]. Détails :

- pics très développés vers 1975 cm-1 et vers 2152 cm-1

- bande centrée en 2505 cm-1

Zone 3 : pics d'absorption liés à l'hydrogène et certains liés à l'azote. Les bandes centrées en 3225 cm-1 et en 3645 cm-1 correspondent aussi à des absorptions caractéristiques de la structure C-C du diamant.

Les spectres ont été normalisés pour pouvoir les comparer.

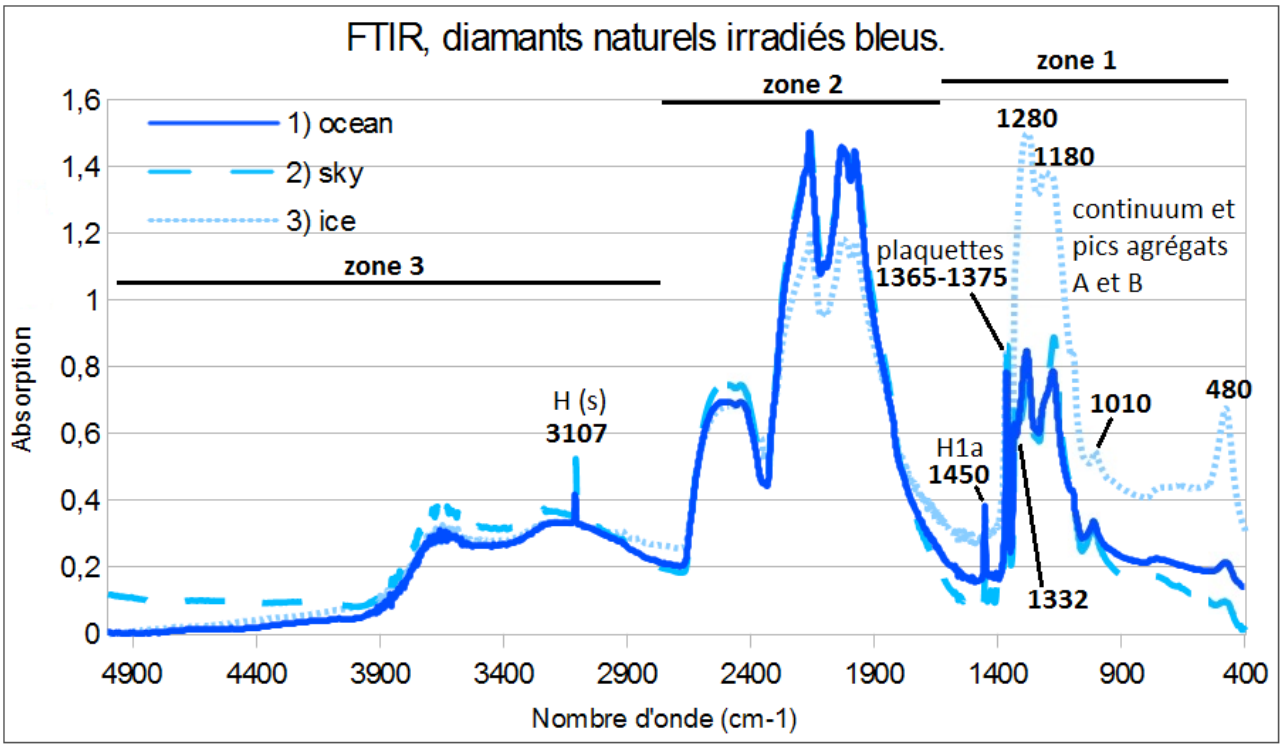

Figure 36: FTIR, diamants naturels irradiés bleus.

Les groupes 1) et 2) de diamants irradiés bleus contiennent des impuretés d'azote en quantité moyenne, le 3) en forte proportion (fig. 36). Il y a différents pics d'absorption liés à l'azote dans la zone 1 tels que celui des plaquettes ou des agrégats A et B. Les diamants irradiés bleus sont donc de type IaAB. Le pic H1a à 1450 cm-1 est présent chez tous les diamants irradiés bleus, de même que le pic H (s) à 3107 cm-1 correspondant à un défaut d'hydrogène de type s.

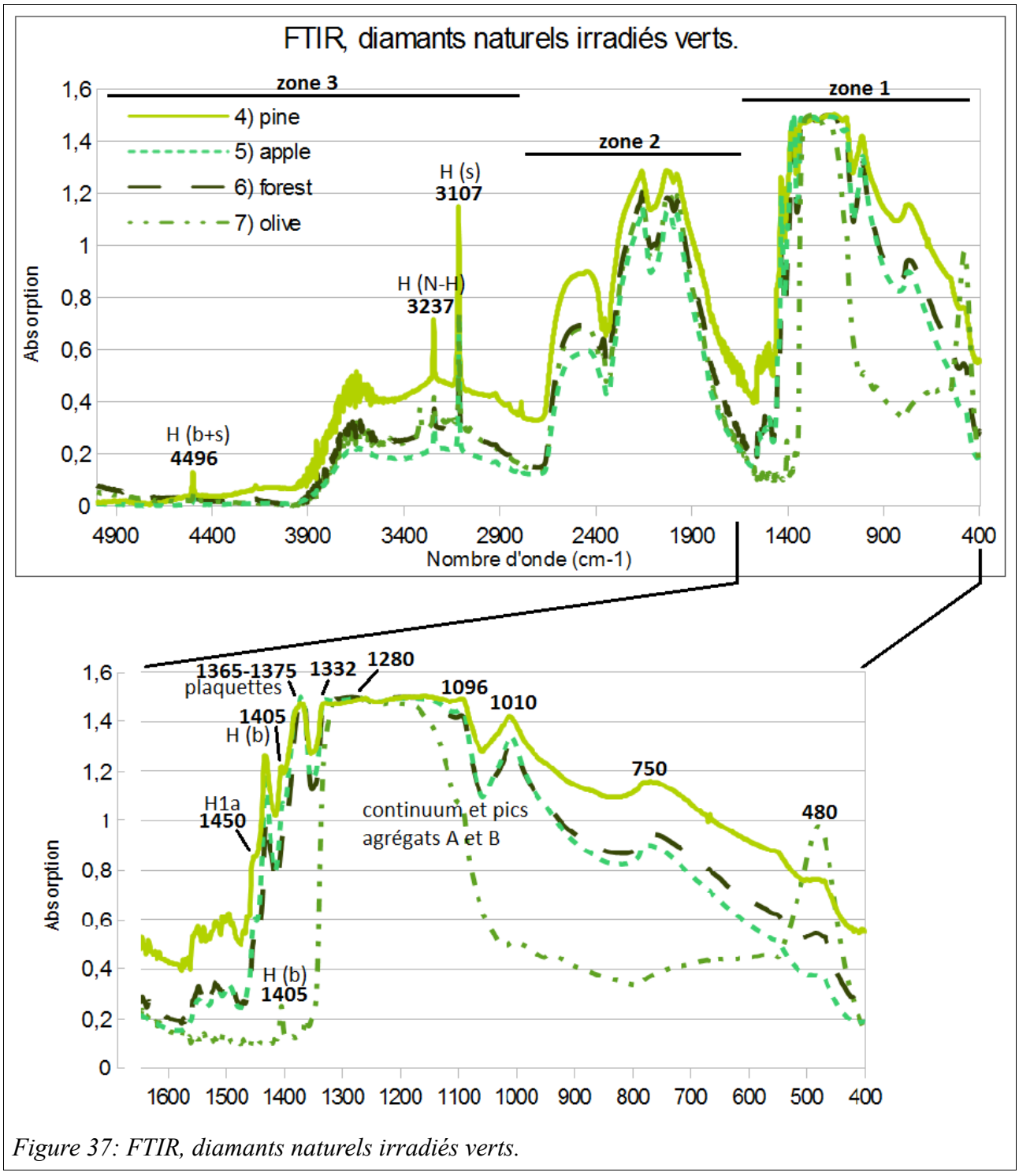

Figure 37: FTIR, diamants naturels irradiés verts.

On observe que les diamants irradiés verts (fig. 37) sont très riches en azote (pics zone 1). Ils sont par conséquent de type Ia. Les groupes 4), 5) et 6) possèdent une majorité d'agrégats B par rapports aux agrégats A, étant donné que les pics liés aux agrégats B sont beaucoup plus prononcés. On considère qu'un diamant est riche en hydrogène lorsque le pic H (s) est plus grand que la bande caractéristique de la structure diamant C-C centrée en 2505 cm-1. On constate alors que les diamants irradiés verts 4), 5) et 7) sont riches en hydrogène. Le groupe 6) forest a un peu moins d'hydrogène que les trois autres groupes de diamants irradiés verts. En outre, ils ont tous le pic H1a à 1450 cm-1.

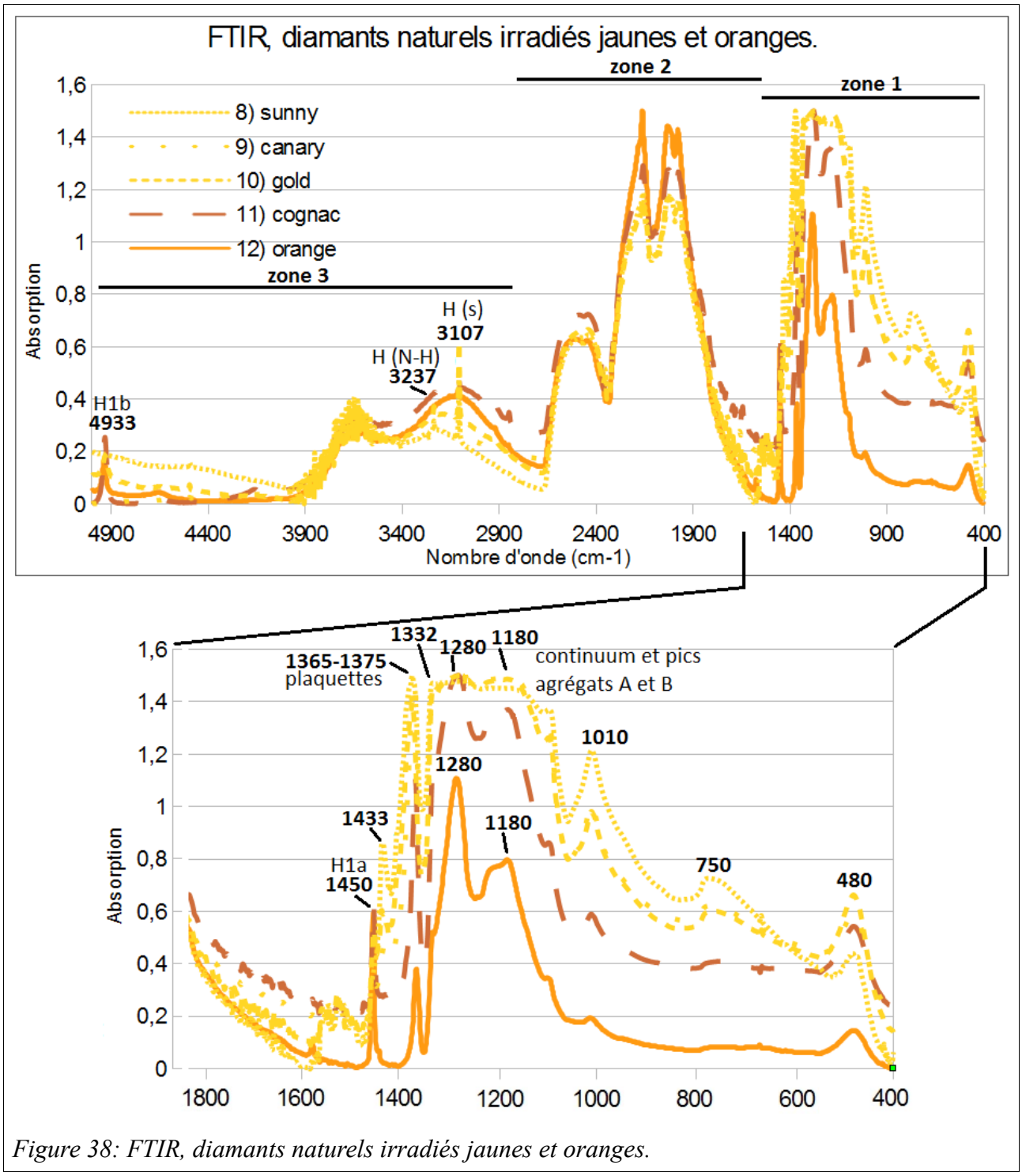

Figure 38: FTIR, diamants naturels irradiés jaunes et oranges.

Les diamants irradiés jaunes et oranges (fig. 38) sont tous très riches en azote comme on peut l'observer dans la zone 1 du spectre FTIR. Les trois groupes de diamants jaunes 8), 9) et 10) possèdent une majorité de pics liés à des agrégats B et sont alors de type IaA<B. Le 11) cognac est de type IaAB tandis que le 12) orange est plutôt de type IaA>B. Les 8) et 10) sont assez riches en hydrogène mais pas autant que les diamants irradiés verts. Les autres diamants irradiés jaunes et oranges ont peu d'hydrogène. Comme les diamants irradiés bleus et verts, on constate la présence du pic H1a à 1450 cm-1 pour tous les échantillons irradiés jaunes et oranges. Une particularité est cependant la présence d'un pic H1b à 4933 cm-1 dans le cas des 10), 11) et 12).

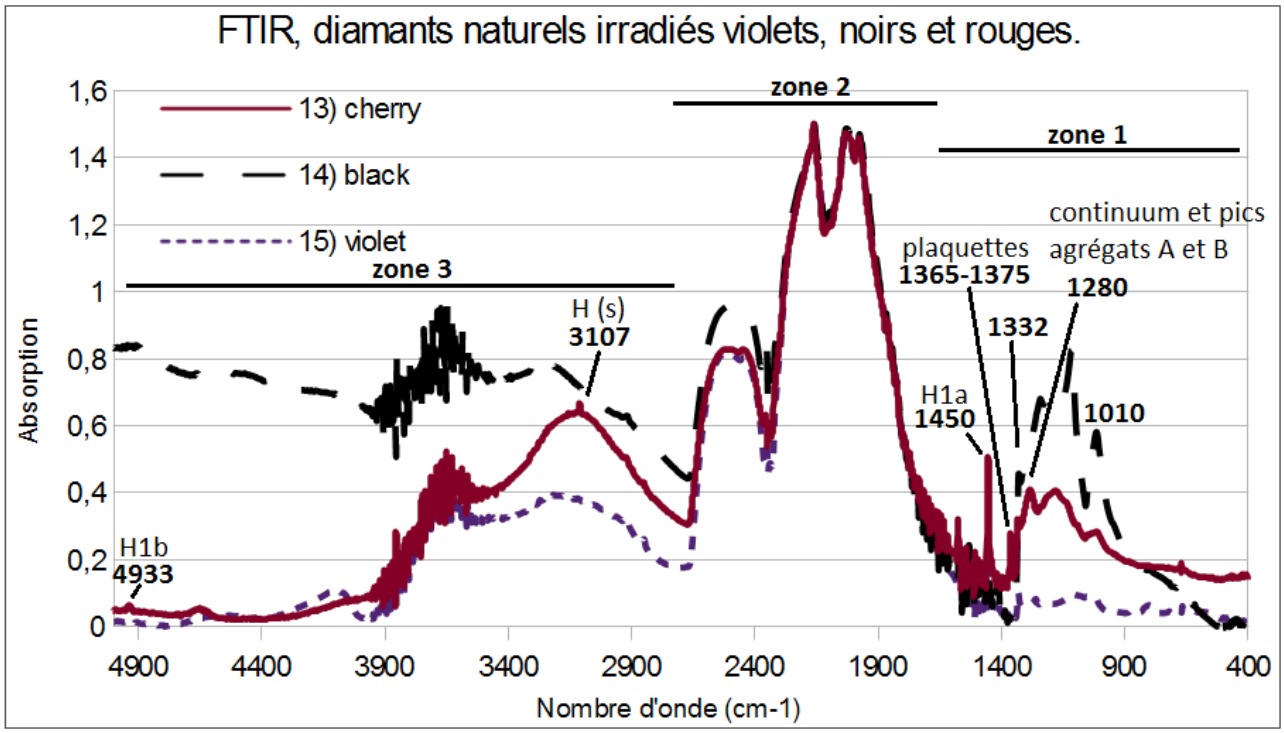

Figure 39: FTIR, diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.

Les échantillons 13) à 15) ont une richesse en azote bien inférieure à celle des échantillons irradiés précédents (fig. 39). Les diamants 15) violets sont ceux qui ont le moins d'azote. On peut leur déterminer un type Ib. Les 13) cherry et 14) black ont tout de même assez d'azote pour être des types Ia. On peut ajouter que les diamants 13) cherry sont de type IaAB. Les 14) black ont assez peu de pics caractéristiques d'agrégats A ou B. Seul le groupe des 13) cherry a un peu d'hydrogène d'après le pic H (s) présent à 3107 cm-1. Il apparaît que 13), 14) et 15) ont un pic H1a. De plus, les 13) cherry et 15) violet possèdent le pic H1b à 4933 cm-1, même si dans le cas des violets ce pic est très faible.

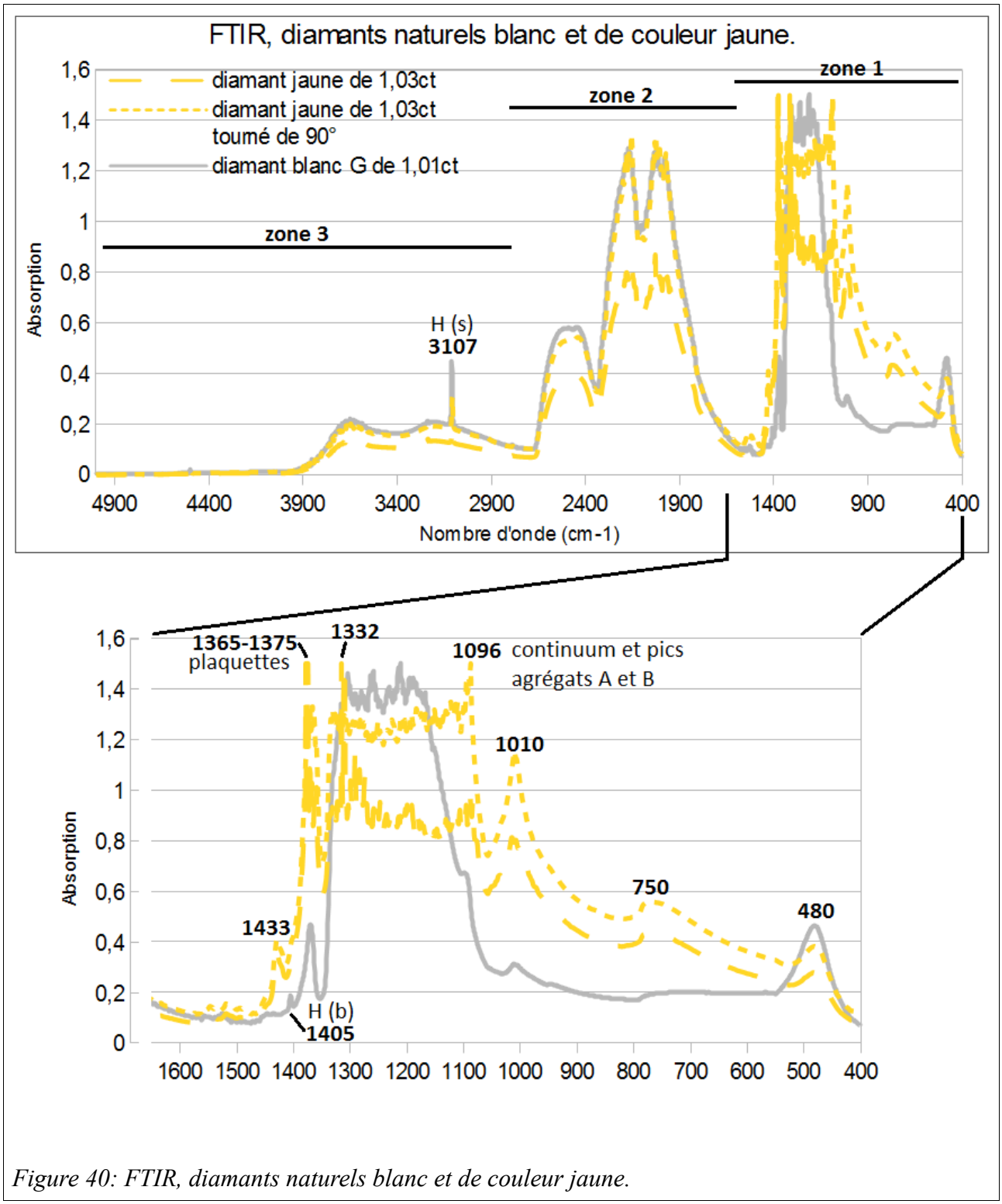

Figure 40: FTIR, diamants naturels blanc et de couleur jaune.

Les deux diamants naturels non traités sont, comme la majorité des échantillons étudiés, très riches en azote (fig. 40 zone 1). Ils sont de type IaAB étant donné la présence importante de pics caractéristiques des agrégats A et B. Ils contiennent également un peu d'hydrogène voire même beaucoup dans le cas du diamant blanc. On constate aussi que ces deux diamants présentent un léger pic H1a.

V. Interprétations

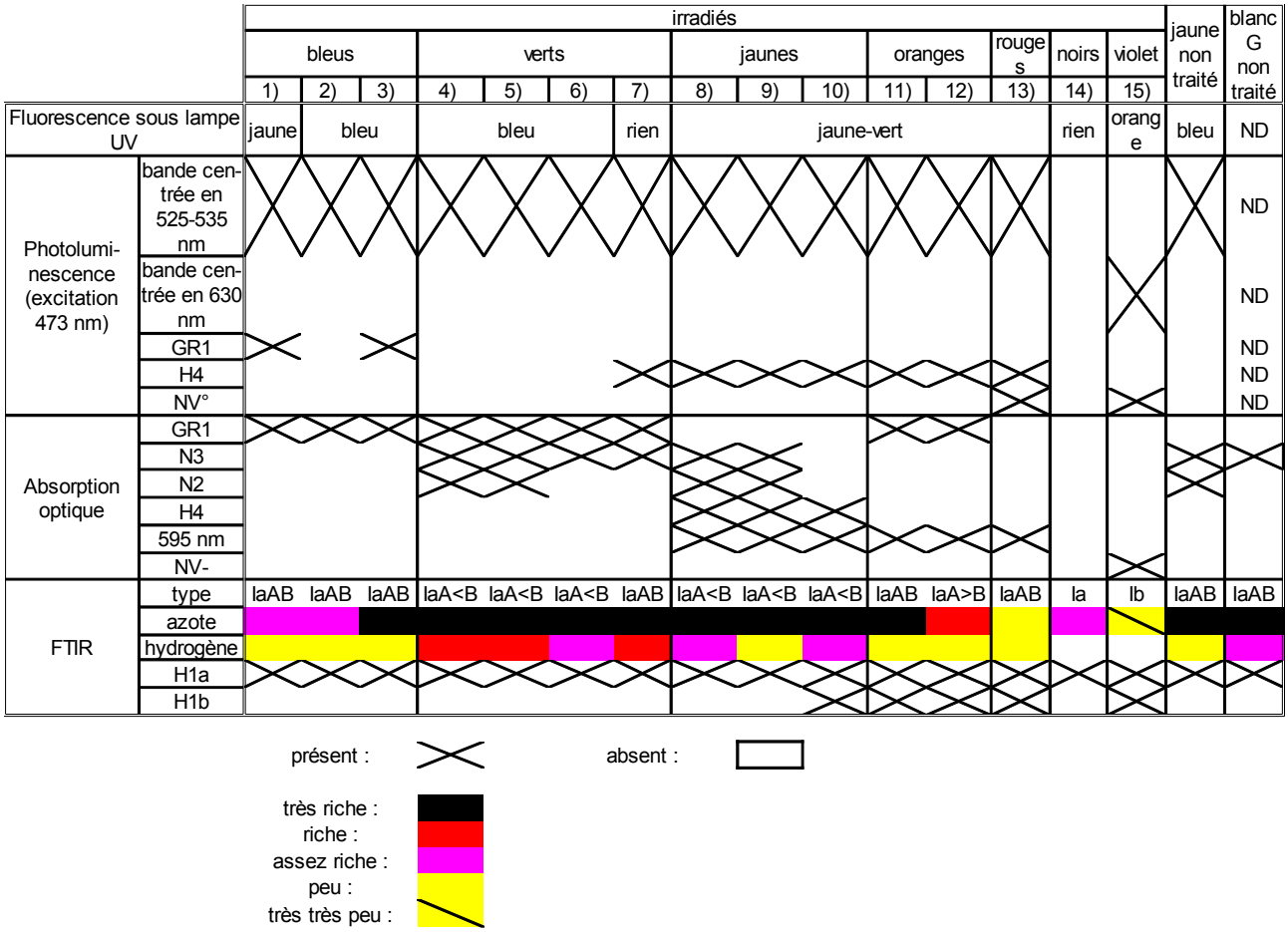

Figure 41: Tableau récapitulatif des résultats sur les diamants irradiés et non traités des analyses détaillées précédemment. ND : pas de données (no data). Les types de diamant déduit à partir de l'analyse FTIR sont écrits IaA<B lorsqu'il s'agit d'un type Ia avec une majorité d'agrégats d'azote B par rapport aux agrégats d'azote A.

On peut voir que, comparés aux diamants non traités les diamants irradiés ont une fluorescence beaucoup plus intense à tel point que différents temps d'acquisition et parfois même un filtre ont été nécessaire pour obtenir les spectres.

On constate globalement que les diamants d'une même couleur possèdent des caractères proches (fig. 41). Les diamants irradiés bleus sont de types IaAB, ont peu d'hydrogène et ont une absorption GR1 à 741 nm particulièrement marquée (en photoluminescence et à la fois en absorption optique).

Les diamants irradiés verts on une fluorescence sous lampe UV proche, sont de type IaAB avec en général une plus forte proportion en agrégats B qu'en A. Tout comme les bleus, ils contiennent le défaut GR1. Les verts sont plus riches en hydrogène que les autres échantillons étudiés. Ils ont également les défauts N3 (3 atomes d'azote substituants des C et entourant une lacune de C) et N2 (état excité de N3).

Les jaunes 8) sunny , 9) canary et les oranges 11) cognac et 12) orange semblent avoir le jaune 10) gold en intermédiaire au niveau composition. En effet, contrairement aux 8) et 9) jaunes, le 10) n'a pas de défauts N3 et N2, cependant il a le H4. D'un autre côté, le groupe 10) gold n'a pas de défaut GR1 comme les oranges mais, il possède le H1b. Ceci est un exemple qui indique sans doute une différence graduelle en intensité, en température ou autre dans le traitement (irradiation puis

chauffage) suivant la couleur résultante souhaitée. Seulement les diamants irradiés jaunes, oranges et rouges ont le pic d'absorption à 595 nm. Le pic H4 est aussi seulement possédé par les jaunes, oranges et rouges sauf en plus par le 7) olive.

Les diamants noirs n'apportent pas d'éléments intéressant dans cette étude, leur couleur ne permettant d'obtenir ni des pics d'absorption ni des pics de transmission car le noir absorbe tout.

Les diamants irradiés violets se distinguent nettement de tous les autres échantillons pour chacune des analyses effectuées. On relève en particulier la présence des défauts NV° et NV- ainsi qu'une quasi absence d'azote donnant un type Ib. NV° est responsable de la luminescence orange des diamants roses en général [2]. L'hydrogène ne s'incorpore dans les diamants qu'en présence d'azote [11], il est donc logique que les diamants irradiés violets n'en contiennent pas. Il y a deux points communs non négligeables entre les diamants irradiés violets et les cherry : ils ont le défaut NV° et l'absorption H1b.

Le diamant naturel de couleur jaune non traité se rapproche le plus des diamants irradiés verts 4) et 5) d'après les données (fig. 41). La seule différence considérable n'est en effet que la présence de l'absorption GR1 chez ces diamants verts. Le défaut GR1 (lacune de C) étant créé par irradiation, les diamants verts étant connus comme irradiés et avec les informations sur les traitements (fig. 19), l'hypothèse que l'on peut facilement faire pour ces groupes 4) et 5) est que des diamants naturels blancs ou faiblement jaunes ont été irradiés électroniquement pour devenir ces diamants verts. Il n'est cependant pas logique que les diamants naturels qui ont été irradiés aient une couleur aussi intense que l'échantillon *fancy* jaune étudié. Dans le commerce, un diamant naturel non traité avec une couleur intense, et surtout d'une aussi belle qualité que l'échantillon étudié, a largement plus de valeur qu'un diamant irradié avec des critères similaires.

Le diamant naturel blanc G est très riche en azote, la richesse en azote n'implique donc pas qu'un diamant soit coloré. On sait cependant qu'une présélection est faite sur les diamants avant irradiation pour pouvoir obtenir la couleur souhaitée (fig. 19). Choisir des diamants initialement riche en azote permet de pouvoir réarranger au maximum les défauts et d'en créer de nouveaux. Plus les défauts sont modifiables, plus ont peu obtenir des couleurs différentes. Il apparaît alors logique que tous les diamants naturels irradiés soient riche en azote. Les diamants violets font cependant exception. L'hypothèse que l'on peut faire sur ces derniers est que des diamants initialement de type Ib d'une couleur peu attractive ont été irradiés électroniquement (création de lacunes de C) puis chauffés pour que les rares atomes d'azote se réarrangent avec les lacunes et ainsi former des défauts NV (azote + lacune). NV apparaît à partir de 800°C de chauffage [8]. La présence du pic H1b chez les diamants irradié violets prouve qu'ils ont été chauffés à une température minimale autour de 700°C. NV pendant le chauffage réagit suivant les proportions de l'irradiation précédente c'est-à-dire suivant la quantité de lacunes créées : une irradiation faible donnera des diamants roses, une irradiation plus longue donnera plutôt du mauve [11]. Il n'y a pas de défaut GR1 (lacune seule) car à des températures élevées les lacunes se diffusent jusqu'au bord de la structure des diamants pour disparaître si elles ne sont pas captées par des atomes d'azote (fig. 18). Les azotes captent les lacunes pour tendre à une meilleur stabilité chimique. Bilan, les diamants violets ont été irradiés électroniquement puis chauffé à une température supérieure à 800°C. Les diamants 13) cherry ont aussi le défaut NV° et H1b et ont donc été irradiés puis chauffés à une température supérieure à 800°C.

Le fait que les diamants naturels non traités soient riches en azote n'est pas non plus très étonnant, 98% des diamants sont de type Ia et contiennent au moins 0,3 % d'azote sous forme de groupements d'azote.

Les défauts N3 et N2 étant définis par 3 atomes d'azote substituants des C et entourant une lacune de C, il est nécessaire d'effectuer une irradiation pour créer les lacunes puis un chauffage pour réorganiser les atomes d'azote autour de ces lacunes [15]. Les pics N2 et N3 ne sont cependant pas

caractéristiques d'un traitement industriel par irradiation et/ou chauffage car ils sont présents chez les diamants naturels non traités blanc et de couleur *fancy* jaune en absorption optique (fig. 41). Le centre N3 est présent dans la plupart des diamants de type Ia, où il se développe en parallèle des agrégats B [6]. C'est en fait un sous produit du passage agrégat A à agrégat B [7]. Par conséquent, les défauts N3 et N2 chez les diamants irradiés peuvent être seulement dus à une irradiation et un chauffage naturel dans le manteau terrestre. Les traitements subi ont peut-être tout de même augmenté ou fait apparaître voire même fait disparaître par réarrangement ces défauts N3 ou N2 mais aucune donnée ne peut le confirmer ici.

L'absorption H1a résultant d'un chauffage est présente chez tous les diamants étudiés. Comme les défauts N3 et N2, on peut l'associer à un chauffage naturel dans le manteau terrestre. En effet, le pic H1a apparaît dès un très faible chauffage. L'échauffement lors d'une irradiation électronique industrielle peut à lui seul faire apparaître ce pic , un chauffage en plus n'est donc pas nécessaire.

Tous les diamants ayant le défaut GR1 (lacune isolée de C) ont subi une irradiation. On peut donc être sûr que les diamants bleus, verts et oranges ont subi une irradiation électronique. Un diamant a aussi pu subir une irradiation et ne pas avoir de pic GR1 si un chauffage assez important a permis de faire se diffuser les lacunes jusqu'au bord du réseau cristallin (chauffage supérieur à 600°C [5]) pour les faire disparaître (fig. 18), ou encore si les lacunes ont été entourées d'azote pour stabiliser le système.

Tous les diamants ayant le pic H1b ont été irradiés puis chauffés. Le centre à 595 nm cumulé avec des agrégats A engendrent l'apparition de l'absorption H1b lors d'un chauffage à partir de 700°C. On peut donc en déduire que les diamants 10) gold, 11) cognac), 12) orange, 13) cherry et 15) violet ont été irradiés puis chauffés à une température supérieure à 700°C. Le pic H1b des 15) violets est extrêmement faible, dû certainement à la faible quantité d'azote qu'ils contiennent. H1a n'est pas caractéristique des diamants traités mais est tout de même beaucoup plus intense en général quand l'absorption H1b est présente, accentué par le fort chauffage qui a fait apparaître H1b.

L'absorption H4 (agrégat B + lacune V) signifie que les diamants ont été irradiés puis chauffés. Certains échantillons ont H4 mais pas H1b, H4 est donc apparut après un chauffage inférieur à 700°C. En effet, H4 commence à apparaître à partir de 500°C de chauffage [5]. Les diamants 7) olive, 8) sunny et 9) canary sont dans ce cas. Si l'on suppose que le sens d'augmentation du chauffage subi va du groupe 1) vers le groupe 12), le centre à 595 nm d'après les données (fig. 41) semble apparaître à des températures supérieures à H4 mais inférieures à H1b. Ceci est pourtant faux, le centre à 595 nm apparaît déjà vers 275°C [5].

VI. Conclusion

En résumé, les diamants bleus 1) ocean, 2) sky, 3) ice ainsi que les diamants verts 4) pine, 5) apple et 6) forest ont subi uniquement une irradiation électronique. Les diamants verts 7) olive et jaunes 8) sunny, 9) canary ont subi une irradiation électronique puis un chauffage entre 500°C et 700°C. Les diamants 10) gold, 11) cognac, 12) orange, 13) cherry et 15) violets ont été irradiés puis chauffés à une température supérieure à 700°C (à 800°C pour les cherry et les violets). Les 14) black ont été traités mais toute la lumière étant absorbée par le noir aucun pic existant n'apparaît dans les spectres. On ne peut donc pas faire une conclusion précise sur le traitement de ceux-ci.

Par comparaison avec les diamants naturels non traités on a fait apparaître des critères permettant de savoir si un diamant a été irradié puis parfois chauffé de façon non naturelle. Si le défaut GR1 est présent, le diamant a été irradié. Ici ils l'ont été industriellement mais certains diamants naturels avec du GR1 existent. S'il possède les défauts NV, H4, 595 nm ou H1b il a été irradié puis chauffé à une température supérieure à 275°C pour le centre à 595 nm, à 500°C pour H4, à 700°C pour H1b, à 800°C pour NV. Cela de façon industrielle dans cette étude.

Un diamant naturel non traité peut avoir des traces d'irradiation (N3 et N2) ou/et de chauffage (N3, N2 et H1a) originaires de son environnement de formation dans le manteau terrestre.

Une présélection des diamants naturels est effectuée avant de les traiter. Il est en général choisi des diamants très riches en azote (type IaAB) mais, quelques moins riche en azote sont parfois utilisés (type Ib) tel que pour les diamants 15) violets. De nombreuses couleurs peuvent donc être données aux diamants en laboratoire.

Il aurait été beaucoup plus intéressant et précis de partir d'échantillons naturels non traités, de faire des mesures, de les traiter ensuite puis de refaire des mesures pour comparer leur évolution. Le manque de moyens ne l'a cependant pas permis.

VII. Bibliographie

[1] Marfunin A. S., Gaft M., Panczer G. & Shigley J. - Diamonds in gemology, in : *Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental managment and jewelry*., Advanced Mineralogy, 3, 1998.

[2] Mémoire de DUG de A. Respinger - *Absorptions infrarouges peu connues, utiles à l'identification de l'irradiation suivie ou non de traitement thermique*, 2006.

[3] Gaft, M., Reisfeld, R., Panczer, G. - *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. 2005.

[4] Mémoire de DUG de E. Gaillou - *Nouvelles absorptions photoinduites dans le diamant*, 2005.

[5] Dr. Erel Eric - *Diamants de couleur traités par irradiation puis chauffage à "basse" température.* Revue de Gemmologie, 2008.

[6] Woods G. S. - The "type" terminology for diamonds. Dans "*Properties and Growth of Diamond"*, éditeur G. Davies, pp. 83-84. 1992.

[7] Bursill L. A., Glaisher R. W. - Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond. *American Mineralogist*, vol. 70, pp. 608-618. 1985.

[8] Pecchio et al. - *Spectroscopy of Colored Diamonds*. Applied Mineralogy, 2004.

[9] Collins A. T. - A spectroscopic survey of naturally-occuring vacancy-related colour centres in diamond. *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 15, pp. 1431-1438. 1982.

[10] Thomas Hainschwang, Axel Respinger, Franck Notari, Hans Jörg Hartmann, Conrad Günthard. - *A comparison of diamonds irradiated by high fluence neutrons or electrons, before and after annealing. Elsevier, 2009.*

[11] Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T. - Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content. *New Diamond Science and Technology, MRS International Conference Proceedings, MRS Pittsburgh PA*, 671-676. 1991.

[12] Davies G. - Hydrogen in diamond. Dans "*Properties and Growth of Diamond"*, éditeur G. Davies, pp. 135-138. 1993.

[13] Wilawan Atichat, Boontawee Sriprasert. - *Synthetic and treated diamonds: past, present, and future.* Nature, 2006.

[14] Fritsch E. - The Nature of Color in Diamonds. In : *Nature of diamonds*. Edition : G.E. Harlow, American Museum of Natural History, pp. 23-47, 1998.

[15] Horiba J. Y. - *Raman Diffusion and Photoluminescence Analysis for* Coloured Diamond Investigation.

VIII. Annexes

VIII.1 Index des figures

Figures

Figure 1: Structure du diamant. ; à gauche : maille élémentaire et tétraèdres C-C ; à droite : maille avec défaut NV (azote-lacune) (CrystalMaker).....3
Figure 2: Échantillon étudiés de diamants naturels de couleur irradiés, photographiés en lumière blanche. Notation des couleurs : 1) Ocean,2) Sky, 3) Ice, 4) Pine, 5) Apple, 6) Forest, 7) Olive, 8) Sunny, 9) Canary, 10) Gold, 11) Cognac, 12) Orange, 13) Cherry, 14) Black, 15) Violet.....4
Figure 3: Diamant naturel jaune non traité de 1,03 carats.....4
Figure 4: Gradation de fluorescence des diamants sous lampe UV [3].....6
Figure 5: Schéma simplifié de l'absorption puis émission d'une luminescence d'un état fondamental à un état excité d'une molécule.....6
Figure 6: Spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS.....7
Figure 7: Spectromètre Renishaw RM 1000.....7
Figure 8: Spectromètre infra-rouge: Perkin Elmer FT-IR GX-Auto-image.....8
Figure 9: Classification des couleurs des diamants blancs à fancy. (Wikipédia).....9
Figure 10: Classification des diamants bruns d'Argyle.(Wikipédia).....9
Figure 11: Centre N, défaut d'azote [3].....11
Figure 12: Lacune, absence de carbone [3].....11
Figure 13: Agrégat A, défaut d'azote [3].....12
Figure 14: Centre N3, défaut d'azote [3].....12
Figure 15: Centre NV, défaut d'azote [3].....13
Figure 16: Centre H3, défaut d'azote [3].....13
Figure 17: Exemple d'un spectre FTIR d'un diamant de type IaAB. Il s'agit du spectre de l'échantillon irradié 1) couleur ocean dont l'étude est détaillée dans la suite du rapport. Un diamant naturel non traité a un spectre avec des tendances similaires.....15
Figure 18: Schématisation du mécanisme d'irradiation puis de chauffage d'un diamant. [9].....17
Figure 19: Fiche descriptive de chez Briza Diamonds des diamants utilisés avant irradiation pour avoir des diamants fancy. TTLB signifie Top Top Light Brown c'est-à-dire des diamants blancs classés entre J et L avec une teinte brune. TLB signifie Top Light Brown et correspond à des diamants blancs classés de M à O avec une teinte brune. Cape correspond à des diamants avec une teinte jaune.....18
Figure 20: Raman avec excitation laser de 633 nm, diamants naturels irradiés bleus.....19
Figure 21: Raman avec une excitation laser de 633 nm, diamants naturels irradiés verts.....20
Figure 22: Raman avec une excitation laser de 633 nm, diamants naturels irradiés jaunes, oranges et cherry.....20
Figure 23: Raman avec une excitation laser de 633 nm (473 nm pour le violet), diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.....21
Figure 24: Raman avec une excitation laser de 633 nm et 473 nm du diamant naturel de couleur jaune de 1,03 ct.....22
Figure 25: Un échantillon par couleur des diamants naturels irradiés A : en lumière blanche ; B : sous lampe UV de 254 nm ; C : sous lampe UV de 365 nm.....23
Figure 26: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés bleus.....24
Figure 27:Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés verts.....25
Figure 28: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés jaunes et oranges.....26

Figure 29: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.....26
Figure 30: Luminescence avec une excitation laser de 473 nm, diamant naturel de couleur jaune...27
Figure 31: Absorption optique, diamants naturels irradiés bleus.....28
Figure 32: Absorption optique, diamants naturels irradiés verts.....28
Figure 33: Absorption optique, diamants naturels irradiés jaunes et oranges.....29
Figure 34: Absorption optique, diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.....30
Figure 35: Absorption optique, diamants naturels blanc et jaune.....31
Figure 36: FTIR, diamants naturels irradiés bleus.....32
Figure 37: FTIR, diamants naturels irradiés verts.....33
Figure 38: FTIR, diamants naturels irradiés jaunes et oranges.....34
Figure 39: FTIR, diamants naturels irradiés violets, noirs et rouges.....35
Figure 40: FTIR, diamants naturels blanc et de couleur jaune.....36
Figure 41: Tableau récapitulatif des résultats sur les diamants irradiés et non traités des analyses détaillées précédemment. ND : pas de données (no data). Les types de diamant déduit à partir de l'analyse FTIR sont écrits IaA<B lorsqu'il s'agit d'un type Ia avec une majorité d'agrégats d'azote B par rapport aux agrégats d'azote A. 37