

# DIPLÔME D'UNIVERSITE EN GEMMOLOGIE

---

Présenté  
Devant l'université de Nantes  
U. F. R Science et technique

Par  
Chloé Picard

Le DFI (Diamond Fluo Imaging) Deep-UV Laser<sup>+</sup>  
Séparation des diamants incolores naturels et synthétiques par  
photoluminescence



Soutenu publiquement le 16/16/16  
Au département des sciences de la terre

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. B. RONDEAU	Maitre de conférences	Vice - président
M. F. NOTARI	Directeur, GGTL Laboratories Switzerland	Examineur
M. S. KARAMELAS	Directeur de recherches, DANAT, Bahrain	Examineur
M. C. EWELS	Chargé de Recherches	Examineur
M. C. LATOUCHE	Professeur	Examineur

## REMERCIEMENTS

---

Je souhaite remercier tout d'abord nos professeurs passionnés MM. Emmanuel Fritsch et Benjamin Rondeau pour leurs cours, leur compréhension et leur soutien.

Mes remerciements également à Franck Notari et son équipe du GGTL Laboratories Switzerland à Genève, pour m'avoir accueillie durant toute la durée de mon DUG et par la suite.

Mention spéciale à Emilie Disner pour sa gentillesse et ses démonstrations d'utilisation des appareils de gemmologie de laboratoire et à Thomas Notari, avec qui j'ai toujours plaisir à discuter de diamants, entre autres.

Merci aussi à ma très chère amie Alisson Lemaire qui m'a soutenu dans mon projet et me partage ses connaissances.

Finalement, sans aucun ordre de préférence, merci aux permanents de l'institut pour leur présence et leur travail, à mes parents, qui n'ont pas ménagé leur support aux cours des dernières années et à mes collègues de DUG pour ces bons moments passés à Nantes.

## Introduction

### I. Etats des connaissances

#### I.1 Généralités sur le diamant

- ◆ Histoire
- ◆ Les types de diamants
- ◆ Propriétés physiques et optiques
  - La luminescence
  - La spectroscopie de luminescence
  - Les centres optiques communs du diamant incolore

#### I.2 Le diamant synthétique par voie CVD

- ◆ Principe de la méthode

#### I.3 Le diamant synthétique par voie HPHT

- ◆ Principe de la méthode

### II. Matériaux et méthodes

#### II.1 Matériaux

#### II.2 Méthodes

- ◆ Gemmologie classique
- ◆ Diamond Fluo Imaging (DFI)
- ◆ Spectroscopie infrarouge (IRTF)
- ◆ Spectroscopie de fluorescence X (EDXRF)

### III. Résultats

#### III.1 Gemmologie classique

- ◆ Les inclusions
- ◆ Double réfringence anormale

#### III.2 DFI

- ◆ Les échantillons naturels
- ◆ Les échantillons synthétiques CVD
- ◆ Les échantillons synthétiques HPHT

#### III.3 Spectroscopie Infrarouge

- ◆ Les échantillons naturels
- ◆ Les échantillons synthétiques CVD
- ◆ Les échantillons synthétiques HPHT

### IV. Discussion

### V. Conclusion

### VI. Bibliographie

### VII. Annexes

## INTRODUCTION

---

Depuis les années 50, plusieurs compagnies produisent du diamant synthétique selon différentes méthodes. Ils sont tout d'abord utilisés pour des besoins industriels, i.e. les têtes de foreuses et nombreux outils et machines lourdes nécessitant une résistance accrue à l'usure. La grande majorité des diamants synthétiques produits est donc de petite taille et de qualité industrielle. Un historique de la technique CVD et HPHT sera présenté au chapitre 1.2.

Les synthèses de qualité gemme sont depuis longtemps rencontrées sur le marché. Nous savons, grâce aux équipements requis, détecter et identifier les diamants synthétiques incolores lorsqu'il s'agit de pierres dites de centre ( $\varnothing > 3,7$  mm), serties ou non. La difficulté rencontrée sur le marché actuel est de garantir l'origine naturelle de lots de diamants incolores dits « mêlé » ou « de pavage » ( $\varnothing < 3,7$  mm), les plus grandes quantités produites se trouvant entre 1.00 à 1.60 mm). L'industrie horlogère en est le plus gros consommateur, utilisant ces pierres serties sur un ou plusieurs éléments d'une montre. De nombreux acteurs de cette industrie sont concernés, des pays producteurs au pays consommateurs.

En 2015, une association formée de plus de dix producteurs de diamants synthétique a vu le jour, afin d'informer et d'éduquer les consommateurs. L'*International Grown Diamond Association* (IGDA), basée aujourd'hui à Morrisville, en Caroline du Nord. La plupart de ses membres marchands de diamant gemme sont invités à suivre le code de conduite et les normes de pratique mis en place par l'IGDA. Des informations sont disponibles sur le site de l'association. Cette même année, l'*International Organization for Standardization* (ISO) a mis en place un nouveau standard de description des diamants naturels, synthétiques et traités (ISO 18323:2015).

Au vu de la quantité de pierres à certifier, un lot comptant fréquemment plus de dix mille pierres, il est évident que tester individuellement toutes les pierres n'est pas rentable au vu des heures nécessaires. Il faut donc utiliser une méthode d'analyse capable de vérifier plusieurs dizaines de carats par heure. J'expose dans ce mémoire une des techniques développées par les laboratoires GGTL Laboratories, qui permet de détecter avec certitude les synthèses et les imitations dans un lot de diamants.

Lors d'un travail régulier sur le DFI, on peut avec un peu de pratique reconnaître visuellement la plupart des diamants naturels, sans effectuer de spectres. En effet, ceux-ci ont souvent, sous l'excitatrice UV du DFI, des réactions caractéristiques assez faciles à « lire ». La teinte, l'intensité et l'homogénéité de luminescence sont des critères fiables et rapides de détection, si l'intensité de luminescence est suffisante (dépendant de la teinte).

# I. ETAT DES CONNAISSANCES

## I.1. Caractéristiques de gemmologie classique du diamant incolore

Classe :	Elément natif
Formule chimique générale :	C
Système cristallin :	Cubique faces centrées
Habitus :	Généralement octaèdres et parfois dissout
Indice de réfraction :	2.41 à 2.42
Densité :	3.51 à 3.52
Dureté :	10, différentielle. Face {111} la plus dure
Clivage :	Parfait selon {111} (dans 4 directions)
Transparence :	Transparent à opaque
Eclat :	Adamantin
Dispersion :	0.044
Conduction électrique à température ambiante :	Type IIb seulement
Luminescence :	Inerte à très forte, toutes les couleurs et leurs nuances. Souvent de distribution hétérogène
Phosphorescence :	Aucune à très prolongée
Style de taille courant :	Facettés de toutes formes

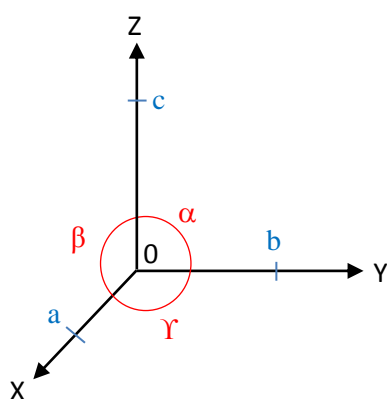


Figure. 1: Schéma du réseau cristallin cubique. ( $a=b=c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )

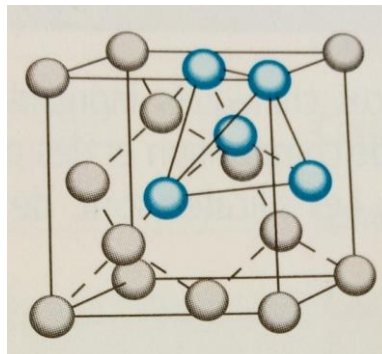


Figure 2 : En bleu, la coordination tétraédrique du diamant (Landry et al. 2012)

Le diamant est un minéral composé de carbone et cristallise dans le système cubique (Fig. 1). La structure cristalline du diamant montre que chaque atome de carbone est lié de façon tétraédrique (Fig. 2). La nature des liaisons entre les atomes est dite covalente forte. Chaque atome partage ses quatre électrons de valence avec quatre atomes de carbone voisins (Landry et al. 2012).

Selon la classification de Bravais, le diamant est un minéral avec un réseau cubique à faces centrées. Les atomes de son réseau sont situés aux huit sommets du cube et au centre de chacune des faces du cube. La très forte liaison atomique et la distance très faible entre les atomes lui confère sa dureté très élevée. Le diamant est le matériau naturel le plus dur qui existe. Il est pourtant sensible aux chocs en raison d'un clivage facile dans quatre directions, parallèlement aux faces de l'octaèdre. Le clivage est la capacité de certains minéraux à se fracturer selon des directions préférentielles lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique ou à un choc.

Le diamant possède une conductivité thermique très élevée et résiste à de très forts chocs thermiques. Il est pourtant sensible aux fortes chaleurs s'il y a présence d'oxygène et peut brûler. Il convient de prendre des précautions lors d'utilisation d'un chalumeau de bijoutier, par exemple lors d'une mise de grandeur d'une bague.

Le diamant dit chimiquement « pur » (type IIa) est optiquement transparent d'environ 225 nm jusqu'à l'infrarouge lointain, à l'exception de ses absorptions intrinsèques entre 4000 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3). La présence d'impuretés induit des défauts qui absorbent certaines longueurs d'onde propre à leur nature et leur structure. Certains défauts créés par la présence d'azote sont révélés par des absorptions bien spécifiques. Ces impuretés d'azote, ou leur absence permettent de déterminer les types de diamant. La présence de ces mêmes défauts peut être démontrée en photoluminescence.

## ♦ Les types de diamants

La spectroscopie infrarouge permet de catégoriser les diamants sur la base de leurs absorptions. Bien connaître ce système de classification permet de mieux comprendre la croissance et les effets des traitements en laboratoire appliqués aux diamants, naturels ou synthétiques (Respinger, 2006 ; Breeding and Shigley, 2009).

Robertson et al. (1934, 1936) furent les premiers à séparer les diamants naturels en deux types selon leur transparence aux UV et aux infra-rouges. Les diamants du groupe le plus commun, le type I, ne permettent pas la transmission des rayons UV les plus énergétiques (en dessous de 300 nm environ) ; le groupe contenant le moins d'individus, les diamants de type II n'absorbent pas les longueurs d'onde UV et sont donc transparents.

Sutherland et al. suggèrent en 1954 la présence d'impuretés chimiques dans la structure cristalline des diamants de type I, ce qui fut confirmé en 1959 par Kaiser and Bond, qui définissent alors que la présence (type I) ou l'absence (type II) d'impureté détectable dans la structure du diamant différencie les deux types.

La classification par type se fait depuis en spectrométrie infrarouge. On divise le spectre infrarouge du diamant en zones selon le nombre de phonons qui interviennent lors des transitions vibrationnelles dans le cristal. On appelle phonons les ondes vibratoires excitées à travers le cristal. On distingue, pour le diamant, les zones à un, deux et trois phonons (fig. 3).

La zone à un phonon est souvent nommée "région de l'azote" car il n'y a pas d'absorption intrinsèque du diamant dans cette zone. Les absorptions observées dans cette zone sont causées par les défauts présents dans le cristal. La zone à un phonon s'étend de 400 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  (Zaitsev, 2001).

Dans le tableau périodique des éléments, l'azote est voisin du carbone. Leurs atomes sont de taille semblable. Cette affinité fait de l'azote l'impureté la plus commune du diamant.

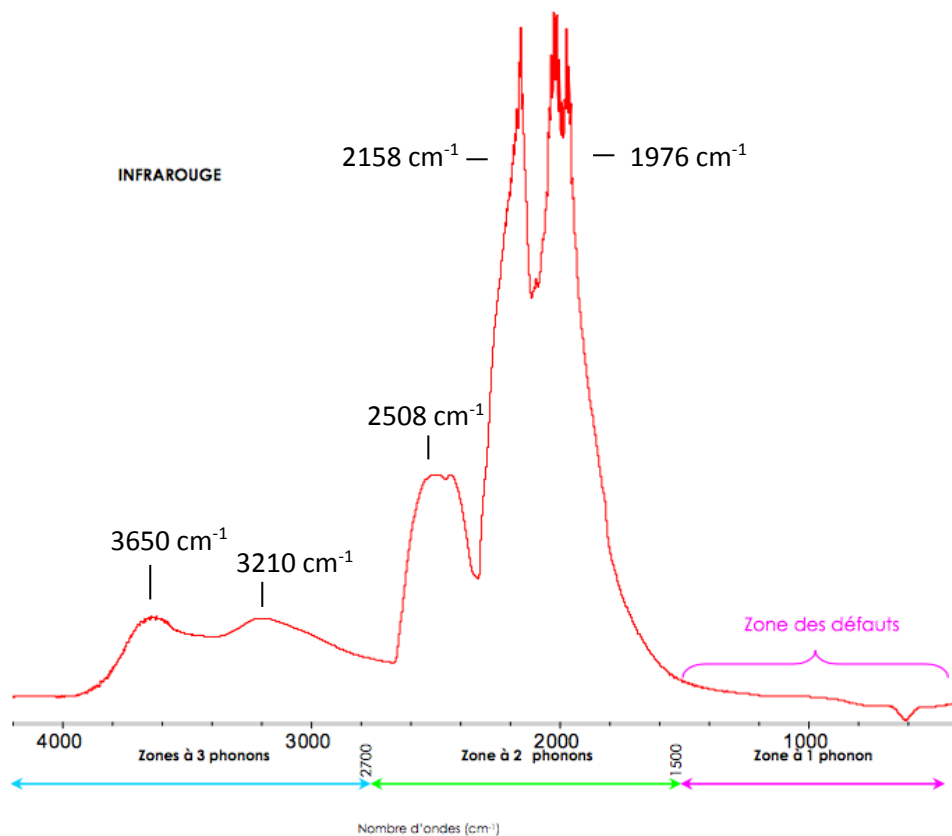


Figure 3 : Les zones à un, deux et trois phonons dans un spectre infrarouge de diamant de type IIa, dit « pur ». Les absorptions indexées sont intrinsèques à tous les diamants. Deux pics très développés à environ  $1976\text{ cm}^{-1}$  et  $2158\text{ cm}^{-1}$  et trois bandes centrées à environ  $2508$ ,  $3210$  et  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Modifié d'après Respinger, 2006.

Grâce à la spectrométrie IR, il fut par la suite défini que l'azote présent dans les diamants de type I pouvait se présenter en agrégats (type Ia) ou isolé (type Ib), 97 à 98% des diamants naturels s'avèrent être des diamants de type I et contiennent de l'azote détectable par spectroscopie infrarouge (Field, 1992). L'azote se présente dans ce dernier type selon au moins deux configurations décrites pour la première fois en 1954. (Sutherland et al, 1954). Il peut être agrégé en paires d'atomes (centre A) ou de quatre atomes autour d'une lacune (centre B) (tab.2).

Le type Ib n'étant que relativement rare dans les diamants naturels, les publications le concernant portent surtout sur les cristaux synthétiques. Les atomes d'azote isolés (centres C) répartis dans la structure absorbent du bleu jusqu'au violet ( $\approx 400\text{ nm}$  à  $\approx 460\text{ nm}$ ) donnant à la pierre une teinte jaune (Collins, 1982, Hainschwang, 2014). Même si la concentration en azote isolé est faible, son pouvoir colorant est élevé.

Les diamants de type II représentent environ 2 à 3% des gemmes naturelles. Ils sont également séparés en deux groupes. Le type IIa ne montre pas d'azote détectable en spectroscopie infrarouge (ils en contiennent toujours un peu) (Fig.3) et le type IIb, des IIa dans lesquels des impuretés de bore sont détectables. La grande majorité des diamants naturels de ce dernier type sont bleu à gris. Les incolores naturels peuvent cependant être rencontrés (fig.4).



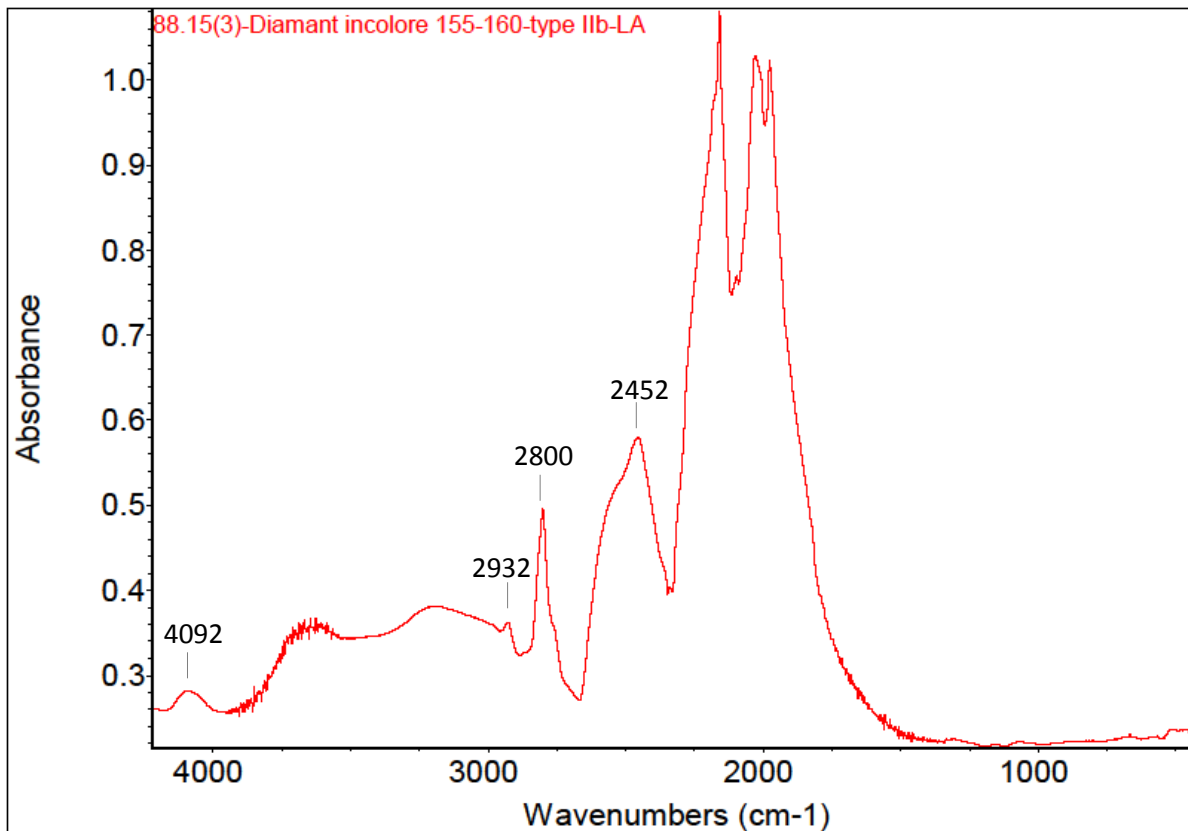


Figure 4 : Spectre infrarouge d'un diamant naturel de type IIb, presque incolore (couleur G due à une sous teinte brune). Les principales absorptions dues à la présence de bore sont bien développées à 2452, 2800, 2932 et 4092  $\text{cm}^{-1}$ .

Types fondamentaux	Types principaux	Sous-types	Présence et distribution des impuretés
Type I			Présence d'azote détectable en infrarouge
	Type Ia		Azote agrégé
		Type IaA	Centres A uniquement (N en paire)
		Type IaB	Centres B uniquement (4 atomes autour d'une lacune)
		Type IaAB	Présence des deux centres A et B
	Type Ib		Azote isolé (centres C)
Type II			Présence de bore et/ou absence d'azote détectable en infrarouge
	Type IIa		Absence d'azote détectable en infrarouge
	Type IIb		Présence de bore détectable en infrarouge

Tableau 1: Le système de classification par types et leur signification. D'après Hainschwang, 2014.

## ◆ Propriétés physiques et optiques

En spectroscopie infrarouge, après l'azote, l'hydrogène est l'impureté la plus rencontrée dans le diamant. Contrairement à l'azote, les signaux infrarouges provoqués par les défauts attribués à l'hydrogène se trouvent principalement dans les zones à deux et trois phonons. L'absorption principale est un pic à  $3107\text{ cm}^{-1}$  mais il existe de nombreuses absorptions, connues ou non documentées, reliées à l'hydrogène (Hainschwang et al. 2006). L'intensité de ce pic principal varie selon la concentration en hydrogène. Le spectre montré en figure 5 représente un diamant brut naturel extrêmement riche en hydrogène. Il s'agit d'un diamant noir, de type « Amsterdamer » pesant plusieurs centaines de carats. Ce spectre de référence a été mesuré au GGTL Laboratories avec 9000 scans, en 2010. Le type Amsterdamer vient d'un célèbre diamant noir portant ce nom, un diamant noir mono-cristallin de 33.74 carats contenant des microcavités et du carbone graphitique (comm. pers. F. Notari).

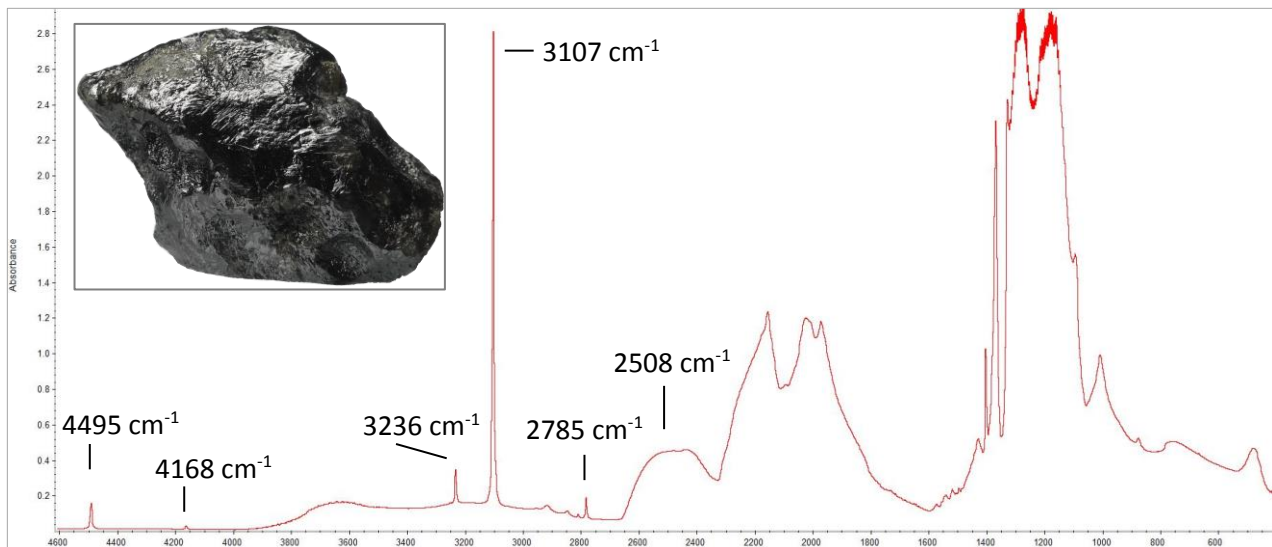


Figure 5 : Spectre infrarouge d'un diamant noir très riche en hydrogène de type « Amsterdamer diamond ». Le pic à  $3107\text{ cm}^{-1}$  surpasse toutes les bandes intrinsèques du diamant. Les autres absorptions fondamentales de l'hydrogène sont à  $4495$ ,  $4168$ ,  $3236$  et  $2785\text{ cm}^{-1}$  (Hainschwang et al, 2006).

Le nickel fait aussi partie des impuretés du diamant incolore. Il n'est pas détectable en infrarouge, mais deux centres liés à sa présence sont facilement détectables en PL. Le centre  $484\text{ nm}$ , actuellement mesuré uniquement dans les synthèses HPHT et le centre à  $884\text{ nm}$  (doublet  $883/884\text{ nm}$  à  $77\text{K}$ ), mesuré dans les synthèses HPHT et les diamants naturels qui ont une luminescence jaune et intense sous une excitatrice UV long. Dans ce cas, seul le centre à  $883-884\text{ nm}$  a été détecté, toujours accompagné d'un centre N3 (comm. pers. F. Notari).

### - La luminescence.

Ce terme regroupe tous les effets d'émission de lumière (photons X, UV, visible ou infra-rouge) d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à une excitation électronique (cathodoluminescence) ou électromagnétique (lumière visible ou UV) par exemple. Cette réémission se produit lorsqu'un électron dans un état excité revient à son état fondamental. L'énergie ainsi restituée par l'électron est généralement d'une énergie plus basse (longueur d'onde plus grande) que celle de l'excitatrice. L'énergie est généralement restituée sous la forme de vibrations (phonons) puis principalement sous forme de lumière (photons), de chaleur non radiative, etc. (fig. 7).

La technique d'analyse en photoluminescence (PL) est le processus par lequel un matériau absorbe puis réémet des photons. En laboratoire de gemmologie, la photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des petites imperfections de la structure du diamant et des renseignements sur les causes de cette réémission. Ces défauts qui induisent la

luminescence peuvent être structurels : Des lacunes de carbone (isolées ou en « grappes ») ou des atomes de carbones positionnés entre les plans structurels normaux (interstitiels) et des dislocations où des plans d'atomes de carbone sont décalés les uns par rapport aux autres dû à la déformation plastique. Ou bien tous défauts causés par la présence d'éléments traces, typiquement de l'azote et plus rarement du bore ou de l'hydrogène. Les diamants contiennent en général plus d'un type de défauts. Les diamants naturels peuvent être altérés par les contraintes géologiques et dans le cas des synthèses, par traitement (chauffage, irradiation, HPHT) (Shigley & Breeding, 2013).

Il n'est pas rare de voir des secteurs de luminescence bien défini dans la nature, plus rarement dans les diamants incolores de synthèse. La présence d'azote crée la plupart du temps une luminescence bleue dans les diamants de type Ia tandis que les diamants incolores de type IIa paraissent souvent inertes.

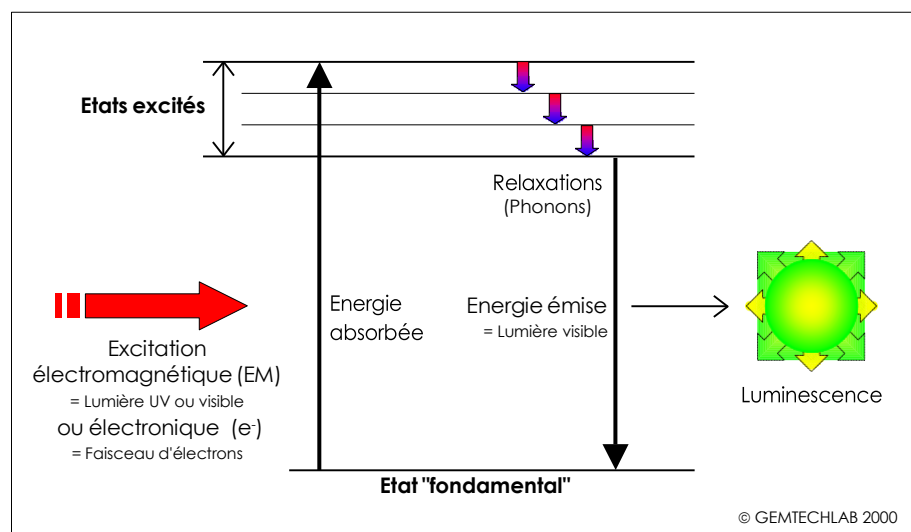


Figure 7 : Principe général du phénomène de luminescence. L'énergie apportée par l'excitation permet à un électron d'accéder à un niveau d'énergie supérieur (état excité). En revenant à son état initial (état fondamental), il restitue cette énergie d'abord sous forme non radiative (vibrations = phonons), puis sous forme de lumière (luminescence = photons). D'après F. Notari dans Boillat et al, 2001.

En physique du solide, les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons sont modélisées par la théorie des bandes. Dans un atome de carbone isolé, les électrons peuvent avoir n'importe quelle valeur d'énergie comprise dans un certain intervalle, soit la bande de valence soit la bande de conduction. Dans un solide, comme le diamant, les électrons sont répartis dans ces niveaux « autorisés ». Le *gap* (fossé, intervalle, décalage en français) qui sépare ces deux niveaux ne contient pas d'électron, c'est la bande interdite. Le carbone possède un *gap* de 5.49 eV (225 nm) (Zaitsev, 2001) qui correspond à l'excitation électromagnétique nécessaire au déplacement d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le diamant est considéré comme un matériau semi-conducteur car son *gap* est suffisamment petit pour permettre le déplacement d'électrons entre les deux bandes « autorisées ».

Comme déjà mentionné, la présence d'impuretés telles que l'azote, le bore, l'hydrogène ou l'absence d'un atome de carbone (lacune) sont des défauts dans la structure atomique. Ceux-ci peuvent créer des niveaux d'énergie qui permettent le déplacement d'électrons dans la bande interdite. L'énergie nécessaire à l'électron pour accéder à ces niveaux intermédiaires dépend de la nature, du nombre et de la configuration du défaut. La grande variabilité de ces paramètres explique les différences d'absorptions puis de luminescence rencontrées dans le diamant. Lorsque la restitution de cette énergie par l'électron continue après l'arrêt de l'excitation, on parle de phosphorescence, propriété que possèdent, entre autres, de nombreux diamants contenant du bore (Solin, 1972). La durée de vie du niveau excité dépend elle aussi de paramètres variables, la phosphorescence peut donc varier en intensité, couleur et durée.

Les méthodes d'analyse se basant sur l'effet de luminescence ne sont pas destructrices et permettent de révéler la présence de défauts en très faible concentration. En gemmologie classique, l'observation se fait communément avec une lampe à ultra-violet dite de gemmologie, sous deux longueurs d'ondes à approximativement 254 nm (UVC) et 365 nm (UVL). Ce type de source comporte du visible, l'intensité est faible et leurs émissions ne sont pas précises. Il est donc difficile, voire impossible, d'observer et distinguer la couleur des faibles luminescences. En particulier lorsqu'il s'agit de différencier des teintes proches comme jaune de l'orange ou le vert du jaune.

Plusieurs centaines de centres optiques se manifestent par de la luminescence (Prelas et al., 1998). Les diamants naturels incolores à presque incolores (D-J) ont communément une luminescence plus marquée sous une excitation au UVL qu'aux UVC. La très grande majorité de ces diamants montrent une luminescence bleue, plus rarement jaune, rose ou verte. L'intensité de la luminescence dans ces conditions étant variable, il n'est pas rare que certains diamants pourtant luminescents semblent inertes sous une lampe classique de gemmologie, en général peu puissantes et possédant plusieurs bandes d'émission.

Les diamants incolores synthétiques montrent différentes réactions selon la méthode de croissance utilisée. Très souvent inerte aux UVL, les synthèses HPHT montrent communément une luminescence jaune-vert aux UVC, suivie d'une phosphorescence plus ou moins prolongée lorsqu'ils contiennent du bore. L'importance de cette observation pour aider à la détection des diamants synthétiques riche en bore, fut démontrée la première fois en 1971 sur des diamants HPHT facettés. (Crowningshield, 1971). Toutefois, il existe des diamants synthétiques qui ne contiennent pas de bore (les CVD) et ne montrent donc pas de phosphorescence, de même il n'est pas rare de rencontrer des diamants naturels phosphorescents. Selon sa teinte, la phosphorescence nous alerte mais n'est pas un critère d'identification absolu.

Le diamant CVD monocristallin non traité après croissance (*as-grown*) montre une luminescence marquée orange à rouge, homogène, sous excitatrice UVC (Martineau et al. 2004). L'application d'un traitement HPHT ou par irradiation influence la luminescence en terme de couleur et d'intensité, elle peut alors être bleue ou rose.

#### - La spectroscopie de luminescence.

Cette méthode d'analyse utilise classiquement des lasers de différentes longueurs d'ondes comme source d'excitation. Introduite fin des années 1990 dans les laboratoires de gemmologie, elle a en premier lieu aidé à la détection et à l'étude des premiers diamants naturels de type IIa et IIb ayant subi un traitement HPHT (Chalain et al., 1999). Le traitement HPHT est principalement appliqué aux diamants bruns naturels de type IIa. Il a été défini que la teinte brune est causée par des "grappes" de lacunes le long d'axes cristallographiques (111) qui résultent d'un phénomène de déformation plastique postérieur à la formation du cristal (Hounscome et al., 2006). Lorsque les "grappes" sont détruites par le traitement, la couleur brune disparaît laissant le diamant presque incolore à incolore. On peut identifier plusieurs centres créés par irradiation et/ou chauffage (naturels ou non) des diamants. Ces centres peuvent généralement induire une couleur mais même lorsque la couleur n'est pas observable, leur présence est détectable en spectroscopie de luminescence (Shigley & Breeding, 2013).

La ligne à zéro-phonon (ZPL) correspond à la longueur d'onde à laquelle un photon est émis lors d'une transition entre deux niveaux d'énergie et qu'aucun phonon n'est impliqué.

L'énergie des photons de la lumière réémise par un centre optique correspond à l'énergie libérée lorsqu'un électron excité retourne à son état fondamental ; la vibration du réseau cristallin contribue à la perte d'énergie. Un centre optique est généralement une imperfection du réseau cristallin, due soit à la présence d'impuretés ou à une discontinuité dans la structure (lacune). Cette discontinuité modifie les caractéristiques de vibration des atomes dans le voisinage du centre optique. Par conséquent, de nombreux défauts optiques montrent non seulement une transition électronique mais aussi cette variation vibronique, connue sous le nom de « *vibronic side-band* ».

La spectroscopie de luminescence peut être appliquée à d'autres gemmes. La détection des spinelles rouges synthétiques obtenus par méthode fondant peut être difficile si les gemmes sont pures. L'observation du spectre d'émission du chrome permet une identification fiable (Notari, Grobon, 2003). Une étude propose des critères d'identification de l'origine de la couleur des perles de culture d'eau de mer et de distinction entre deux espèces productrices de ces perles (Karampelas et al., 2011). Malheureusement, les matières gemmes ne peuvent pas toujours être refroidies à l'azote liquide pour optimiser les résultats de cette technique d'analyse. Le diamant a une très forte conductivité thermique et un très faible coefficient de dilatation, ce qui rend quasiment nul le risque de fracture lors d'un refroidissement, même brusque.

L'utilité de la PL en gemmologie est démontrée, elle reste cependant difficilement disponible en dehors des laboratoires de gemmologie. L'équipement et la maintenance des microscopes, lasers et spectromètres représente un gros investissement financier. L'interprétation des résultats doit se faire par un personnel compétent doté d'un échantillonnage varié afin d'établir une base de données référence. Les émissions mesurables en PL sont plus fines à basse température (typiquement 77K). Les spectres sont donc généralement collectés sur un échantillon refroidi avec de l'azote liquide. L'azote liquide est sans nocivité mais doit tout de même être manipulé avec précautions afin d'éviter tout contact prolongé avec la peau le froid pouvant induire des brûlures.

## - Les principaux centres optiques communs du diamant incolore

### Le centre N3.

- ZPL à **415.2** nm.
- Emissions vibroniques principales à environ 428, 438-439 (doublet), 452 et 463 nm.
- Centre formé par trois atomes d'azote entourant une lacune (Woods, 1992).
- Cause une luminescence de couleur bleue.
- L'absorption du N3 est proportionnelle à l'intensité d'absorption du pic des plaquettes ( $1364 \text{ cm}^{-1}$ ) et à celle des pics des agrégats B de l'azote (Field, 1992 ; Woods, 1986 dans Zaitsev, 2001).
- Détectable dans les diamants naturels, naturels traité HPHT et parfois (faible) dans les synthétiques des deux méthodes de croissance lorsque les diamants comportent assez d'azote isolé et sont traités HPHT (pour autant que la  $T^\circ$  soit assez élevée) (Lan et al., 2015).

### Le centre à 484 nm.

- ZPL formée d'un **quadruplet** à **483.6, 483.9, 484.2** et **484.5** nm (Collins & Spear, 1983).
- Emissions vibroniques composées de bandes à environ 480, 489, 491, 509 et 555 nm.
- Centre relié à la présence de nickel.
- Cause une couleur de luminescence jaune-vert faible à moyenne.
- Détectable dans les diamants synthétiques méthode HPHT (Fe-Ni).
- Particulièrement développé sous une excitation laser à 405 nm.

### Les centres S2 et S3.

- ZPL à **488.9** (S2) et **496.7** nm (S3).
- Les deux centres se rencontrent fréquemment de manière concomitante.
- Bande large aux environs de 535 nm quasi-commune aux deux centres.
- Cause une couleur de luminescence jaune à jaune-vert.
- Détectable dans les diamants naturels de croissance cuboïde et synthétiques type Ib méthode HPHT Fe-Ni avec *N-getters* (Hainschwang, 2014), éléments ayant une forte affinité avec l'azote et se liant avec lui, l'empêchant de se disperser l'aluminium, le titane, le zirconium ou le hafnium (Zhu et al. 2012; D'Haenens-Johansson et al. 2015).

### Le centre H4.

- ZPL à **496.2** nm.
- Emissions vibroniques principales à 503.8, 511.9, 520.3/522.7 nm.
- Caractéristique très commune des diamants naturels avec composante IaB.
- Centre formé par la liaison entre quatre atomes d'azote substitutionnels entourant deux lacunes (4N + 2V) (Shigley & Breeding, 2013).
- Centre apparaissant naturellement ou produit par irradiation et chauffage (Shigley & Breeding, 2013).

### Le centre H3.

- ZPL à **503.2** nm.
- Emissions vibroniques principales à environ 511.5 et 520.0 nm.
- Caractéristique très commune des diamants naturels contenant de l'azote.
- Presque toujours accompagnée du N3.
- Intensité habituellement faible dans les diamants synthétiques HPHT.



- Centre formé par la liaison entre deux atomes d'azote interstitiels et une lacune, de charge neutre (N-V-N)<sup>0</sup> (Shigley & Breeding, 2013).

Le centre NV<sup>0</sup> (NV neutre).

- ZPL à **574.9** nm.
- Emissions vibroniques principales à environ 587, 600 et 620 nm.
- Représente l'association d'un atome d'azote (N) et d'une lacune (V) qui se substituent à deux atomes de carbone voisins.
- L'intensité de l'émission est réduite ou supprimée par la présence de bore (Srinivasan and Butler, 1999, dans Zaitsev, 2001).
- Cause une luminescence orange.
- Présent dans les diamants naturels de type I, dans les types IIa traités HPHT et dans les CVD sans azote détectable.

Le centre NV<sup>-</sup> (chargé négativement).

- ZPL à **638.0** nm.
- Emissions vibroniques principales à environ 659, 681/685 nm.
- L'intensité de l'émission est réduite par la présence de bore, qui compense la charge négative du centre (Freitas et al. 1994c) ainsi que par l'irradiation.
- L'émission ne varie pas ou très peu de la température ambiante (20°C/300K) à la basse température (77K) (comm. pers. Dr Hainschwang, décembre 2015).
- Présent dans les diamants naturels de type I, particulièrement dans les diamants de type Ib.

Le centre du silicium SiV<sup>-</sup>.

- ZPL à **736.77** et **737.12** (Collins et al. 1994; Clark et al. 1995). La position des bandes de ce "doublet" (au moins quatre bandes à cette T°) est variable selon la nature de l'échantillon.
- Emissions vibroniques principales à environ 755, 767 797 et 812 nm.
- Centre relié, entre autres, à l'interaction du plasma avec les fenêtre en verre de silice de la chambre lors de fabrication de synthétiques CVD (Achard et al., 2005). Peut être utilisé pour accélérer la vitesse de croissance des HPHT.
- Peut être très rarement rencontré dans les pierres naturelles de type I (Breeding & Wang, 2008).

Le GR1 (pour General Radiation).

- ZPL à **740.9** et **744.4** nm (Bienemann-Kuespert et al. 1967).
- Emissions vibroniques principales à environ 758, 784 et 801 nm.
- Défaut simple induit par une irradiation qui crée une lacune neutre (V<sup>0</sup>) dans le réseau atomique de diamants de tous les types.
- Caractéristique principale des diamants irradiés de tous types et fréquent dans les naturels de type IIa.

Le centre à 884 nm.

- Doublet ZPL à **884.8** et **883.1** nm (Yelissev et al. 1987, dans Zaitsev, 2001).
- Défaut causé par un atome de nickel en position interstitielle.
- Détectable dans les diamants synthétique HPHT produits dans un solvant riche en fer - nickel.
- Excité le plus efficacement dans les synthèses lorsqu'excité avec un laser à 405 nm alors que pour les naturelles, un laser rouge est plus efficace (Hainschwang, 2014).
- Peut être détecté relativement fréquemment dans des pierres naturelles de type Ib et Ia.

## I.2. Le diamant synthétique méthode CVD

La première technique reproductible de fabrication de diamant synthétique fut mise au point en 1952 par William G. Eversole de la société Union Carbide, fondée en 1898. En 1917, la société *Carbon Corporation* fusionne pour former l'*Union Carbide & Carbon Corporation*. La technique fut également étudiée durant cette période par la compagnie *General Electric* (GE) qui en fit l'annonce publique en 1955 (Angus J.C., 1994). Les diamants synthétiques méthode CVD apparaissent tout d'abord sous la forme de dépôts polycristallins (films fins et plaques de relative mauvaise qualité).

### ♦ Principe et méthode

Une des méthodes communément utilisée pour la formation de diamant est la production de décharges radiofréquence dans un gaz de CH<sub>4</sub>. En effet, la réaction chimique suivante se produit au sein du milieu de réaction :



Le carbone atomique ainsi créé se déposera sous la forme de diamant en couche mince. La présence d'hydrogène dans le milieu empêche le carbone de former du graphite. Lors de croissance monocristalline, le germe est généralement un diamant synthétique méthode HPHT (type Ib) taillé suivant les faces du cube (100) afin d'optimiser la germination et la croissance.

Une étude sur la complexité de la croissance par phase vapeur est disponible. (Butler et al. 2009).

Plusieurs paramètres influencent le taux de croissance, la qualité et la morphologie du cristal. Dans le cadre d'une croissance monocristalline, il a été démontré par Achard et al. (2005) que ces paramètres sont :

- La température du germe. La température optimale semble être aux alentours de 850°C. Une température de 1000°C augmente le taux de croissance mais peut produire des morphologies irrégulières.
- La concentration de méthane. Une concentration de 4% offrent les meilleurs résultats. En effet, un pourcentage bas (2%) semble produire des dépressions en surface et un pourcentage élevé (6 à 7.2%) crée une surface en escaliers.
- L'addition d'azote en phase gazeuse : Il a été démontré à cette époque que la vitesse de croissance augmente d'un facteur de 10 ou plus selon les qualités désirées lors d'addition d'azote de 0 à 10% dans la phase gazeuse. Ce phénomène a été attribué à une modification de la chimie à la surface du germe, qui influencerait le mécanisme de croissance sur la face du cube (100), mais sans influencer la couleur.

Il semble que tout ajout d'azote amène la création du doublet SiV<sup>-</sup> à environ 736.77 et 737.12nm.

- La puissance micro-ondes (W/cm<sup>3</sup>) : L'augmentation de la puissance micro-onde de 75 W/cm<sup>3</sup> jusqu'à 130 W/cm<sup>3</sup> permet d'augmenter la vitesse de croissance, couplée avec l'augmentation du % de méthane. Une haute énergie favorise l'apparition du centre SiV<sup>-</sup> ainsi que le centre NV<sup>-</sup> (638.0 nm), ceci serait dû à l'attaque des fenêtres en quartz du réacteur par l'hydrogène atomique.



### I.3. Le diamant synthétique méthode HPHT

La première réussite de synthèse HPHT fut réalisée par l'ingénieur Baltzar Von Platen pour la compagnie suédoise *Allemanna Svenska Elektrisia Aktiebolaget (ASEA)* en 1953 puis brevetée officiellement par la *General Electric Company* en 1955 (Angus J.C., 1994) d'abord sur la base de résultats d'expérimentation erronés (voir : Bovenkerk H. P. et al., 1993).



*Photo 2 : Baltzar von Platen (1898-1984), ingénieur à la firme suédoise Asea devenue Asea Brown Boveri.*

#### ◆ Principe de la méthode

Dans le cas de la croissance HPHT, trois ingrédients sont nécessaires à la croissance de diamant synthétique : généralement du diamant comme source de carbone, un germe et une solution métallique (solvant) souvent riche en fer, nickel ou cobalt. Le solvant permet d'abaisser la température nécessaire à la croissance du diamant. La capsule contenant ce mélange est ensuite soumise à des températures de 1300 à 1600 °C et des pressions de 3,5 à 6 GPa (Fig.9). Grâce à la variation de température au sein de la capsule, la température à l'emplacement du germe est plus basse que la zone où se trouve le carbone. Par conséquent, le carbone dissout dans le mélange métallique est transféré vers la région plus froide, il recristallise sur le germe sous la forme de diamant synthétique (D'Haenens-Johansson et al. 2015).

Le type de diamant le plus facile à produire avec cette technique est de type Ib, et contient donc des atomes d'azotes isolés (Tab. 2) fortement colorants. Plus récemment, des diamants synthétiques HPHT sans azote détectable aux infrarouges sont produits, avec un taux de croissance bien moindre que les Ib classiques. Il est très difficile de s'affranchir totalement de la présence d'azote dans la capsule, ces diamants possèdent tout de même une légère coloration jaune dû à l'azote isolé. Afin d'obtenir du diamant incolore, il faut introduire un "getter", un élément ayant une forte affinité avec l'azote et se liant avec lui, le retenant dans la solution de métal fondu. Il s'agit en général de l'aluminium, le titane, le zirconium ou le hafnium (Zhu et al. 2012; D'Haenens-Johansson et al. 2015).

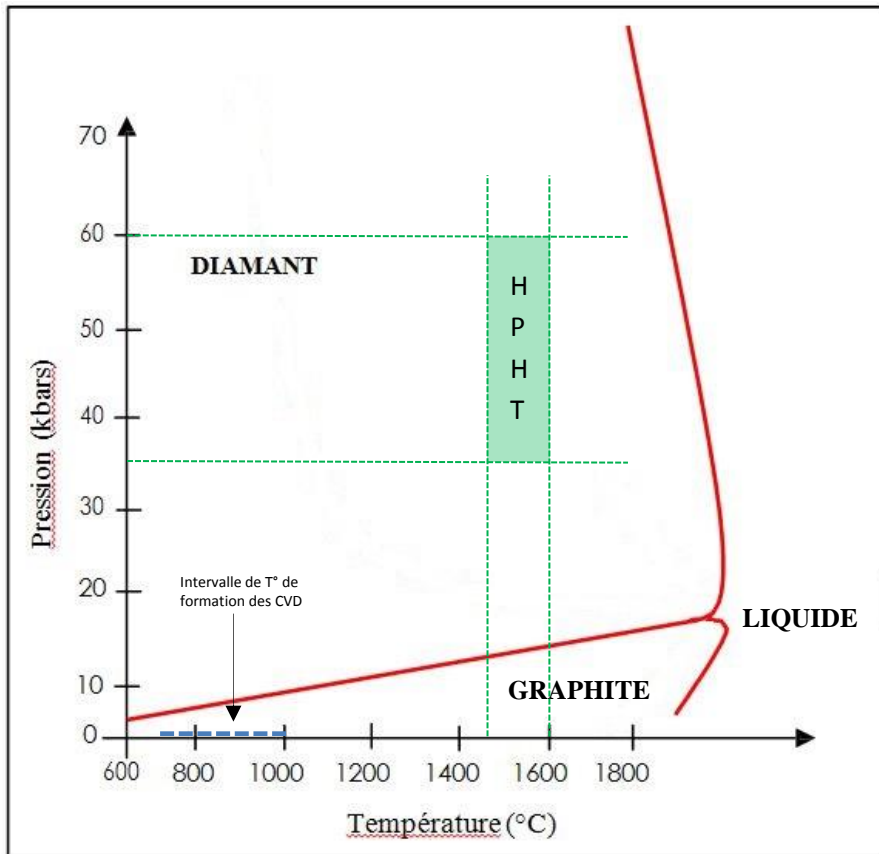








Figure 9 : Diagramme de phase du diamant. Modifié d'après Bernier et Lefrant, 1997. La zone optimale de formation du diamant synthétique HPHT est représentée par le rectangle vert (1300-1600°C, 3.5 à 6 GPa). Le trait tillé bleu représente la température typique de l'environnement de croissance des synthétique CVD (700-1000 °C) (Eaton-Magana & D'Haenens-Johansson, 2012).



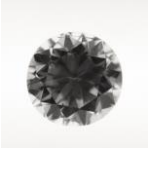
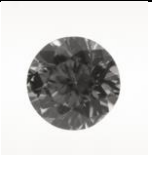
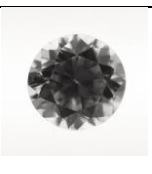
## II. MATERIAUX ET METHODES

### II.1. Matériaux

- Tableaux des échantillons synthétiques méthode CVD

Réf.	Couleur	Taille	Poids (ct)	Dimensions (mm)	Luminescence lampe de gemmologie UVL / UVC	Photo
FN10897	Gris clair	Plaquette Carrée (Polycristallin)	0.200	4.76 / 0.52	Inerte / Inerte	
CP01	Rose	Rond brillant	0.048	Ø ≈ 2.30	Inerte / Forte, orange rouge	
CP02	Bleu	Rond brillant	0.072	Ø ≈ 2.66	Inerte / Inerte	
CP03	Bleu	Rond brillant	0.025	Ø ≈ 1.82	Inerte / Inerte	
CP04	Bleu	Rond brillant	0.050	Ø ≈ 2.25	Inerte / Inerte	
CP06 FN-10910 Traité HPHT	I	Carré radiant	0.449	4.26/4.23/2.89	Inerte / Très faible, grise	

- Tableau des échantillons synthétique méthode HPHT

Réf.	Couleur	Diamètre (mm)	Luminescence UVL/UVC Lampe de gemmologie	Phosphorescence excitation UVC	Photo
CPS 01	G	1.45	Inerte / très faible, jaune	moyenne, jaune-vert	
CPS 03	G	1.31	Inerte / très faible, jaune	longue, jaune-vert	
CPS 04	I	1.45	Inerte / très faible, jaune	courte, jaune-vert	
CPS 05	2 x G	1.29 ; 1.31	Inerte / très faible, jaune	longue, jaune-vert	
CPS 06	E	1.37	Inerte / très faible, jaune	aucune	

- Tableau des échantillons naturels

Réf.	Couleur	Poids (ct)	Diamètre (mm)	Luminescence UVL/UVC Lampe de gemmologie
CP07'	G	0.026	1.93-1.94/1.15	Faible, bleue / inerte
CP07	E	0.028	1.96/1.21	Medium, bleue / inerte
CP08	F	0.030	1.99/1.23	Inerte / inerte
CP09	G	0.032	1.97/1.16	Inerte / inerte
CP10	F	0.030	1.93-1.94/1.18	Inerte / inerte
CP12	G	0.034	1.93/1.16	Faible, jaune orangé / inerte
CP13	F	0.031	2.00/1.18	Inerte / inerte
CP14	E	0.026	1.95/1.19	Inerte / inerte
CP15	E	0.026	1.94/1.18	Inerte / inerte
CP16	F	0.030	1.94/1.16	Inerte / inerte

Les échantillons naturels analysés ont été sélectionnés d'un lot de 225 pierres ayant un diamètre de 1.95 à 2.00 millimètre. La dimension choisie permet une manipulation plus facile et d'avoir une masse de matière suffisante pour obtenir des données claires en spectrométrie infrarouge et de photoluminescence. Tous les échantillons sont de taille rond brillant et sont presque incolores (E-G). Leur pureté est élevée et se situe dans les grades IF à VVS. Sept sont inertes visuellement sous l'excitation UVL et UVC d'une lampe de gemmologie classique (254 et 365 nm). Seuls trois, CP07, CP07' et CP12 montrent une luminescence visible sous UVL avec cette lampe (voir tableau 5). Tous les échantillons montrent cependant de d'intenses couleurs de luminescence sous l'excitation « UVL » (large bande spectrale d'environ 300 à 400 nm) très intense du DFI, celles-ci sont présentées dans la section résultats de ce mémoire et sont les plus communément observées par l'auteur. Il est important de noter que sont décrites ici les couleurs de luminescence évaluées les plus « pures » mais qu'à l'échelle d'un lot de plusieurs centaines ou milliers de pierres, l'intensité et les teintes de luminescence sont très variées.

Les échantillons de diamants synthétiques CVD ont également été sélectionnés de plusieurs lots. Les observations et les spectres de photoluminescence au DFI ont permis de choisir les échantillons les plus représentatifs. CP06 a subi un traitement HPHT et a un grade de couleur de I. CP01 montre une très forte luminescence orange-rouge homogène sous la lampe UVC classique, cette réaction est connue dans les synthétiques CVD n'ayant subi aucun traitement post croissance (as-grown) (Wang W. and al., 2003). CP 06, traité HPHT, montre une très faible luminescence grisâtre et homogène. Aucun autre échantillon sélectionné ne montre de luminescence sous l'excitation UVL ou UVC (tab. 3). Six échantillons synthétiques méthode HPHT ont été sortis d'un lot de diamants incolores présentés à l'auteur, dans le cadre de ce mémoire, en automne 2015 (tab. 4). Lors de l'achat de ce lot, son origine synthétique a clairement été soulignée mais sans précision de la méthode utilisée. Ce lot contient 57 diamants incolores à presque incolores, ronds, de taille mêlée mesurant entre 0.80 et 1.45 mm de diamètre.

## II.2 Méthodes

### ♦ Gemmologie classique

Chaque échantillon a été pesé en carat avec une balance Kern ABS 220-4 calibrée avec un poids certifié. Pour la couleur, les échantillons incolores ont été gradés par un gemmologue expérimenté selon les conditions et les diamants étalons du laboratoire GGTL Laboratories-Switzerland. La gradation des diamants de couleur est basée sur une évaluation visuelle de l'auteur.

Tous les échantillons ont été photographiés dans un premier temps à l'aide d'un microscope Leica M205C couplé à une caméra DFC 450. Les photos ont été prises sur un fond blanc diffusant et fond noir, en lumière transmise, lumière réfléchiée et fibre optique. L'observation microscopique en cellule d'immersion a nécessité de l'alcool éthylique (IR : 3.61), facile d'utilisation et peu toxique contrairement aux liquides d'immersion souvent utilisés en gemmologie. En immersion, tous les échantillons ont été observés entre polariseurs croisés, à la recherche de biréfringence anormale. L'aluminosité a été optimisée afin de représenter au mieux la couleur de chaque échantillon.

La lampe UV classique est une lampe de marque UVP modèle UVGL-25 d'une puissance de 4 Watt pour chaque tube (photo 3).

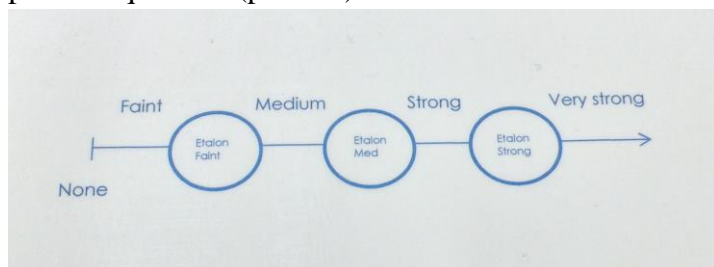


Figure 10 : Echelle d'évaluation de la fluorescence



Photo 3 : Boîte UV classique



#### ◆ Le Diamond Fluo Imaging (DFI)

Le principal instrument de ce travail permet une analyse détaillée de la luminescence des gemmes faiblement luminescentes. Nommé «DFI Deep-UV Laser<sup>+</sup> système de microscopie de luminescence » il utilise une source très intense préfiltrée selon une technique propre à ses concepteurs. Ensuite, plusieurs filtres disposés sur une roue permettent de varier les conditions d'excitation (tab. 6). La fenêtre de la lampe est en saphir synthétique ultra pur transparent jusqu'à 185 nm et permet donc à la lampe d'émettre à partir de 200 nm. L'émission dans le domaine visible et proche-infrarouge de la lampe a été coupée par le préfiltre. La luminescence a été observée grâce à une binoculaire Leica M80, équipée d'un tube vidéo inséré entre le corps du microscope et sa tête, couplé à une caméra Leica DFC 450 C refroidie à par une batterie Peltier, grossissement 7.5 à 75x (photo 4).

La présence ou l'absence de réaction, la couleur de luminescence, son intensité et uniformité sont des critères donnant des indications fiables sur la nature de la matière analysée. Pour les pierres très faiblement luminescentes ou de teinte de fluorescence douteuse, l'utilisation du laser violet (405 nm) et d'un laser vert (514 nm) permettent facilement de mettre en évidence les caractéristiques utiles. Le laser 405 nm permet également de faire la séparation diamant / non-diamant par l'expression de la bande Raman de premier ordre à 428 nm caractéristique du diamant, les imitations ayant leur propre spectre Raman ou bandes propres.

Le DFI permet également de tester les pierres serties. En abaissant le porte-échantillon, même les objets de relativement grande taille peuvent être analysés. Afin de capter la luminescence même faible, également dans le but de limiter pollutions, le travail au DFI se fait dans la pénombre, la luminosité de l'écran de travail est réduite au maximum, mais les deux écrans peuvent être rendus noirs facilement.



Photo 4 : Installation DFI chez GGTL Laboratories-Switzerland

Position	Excitation
1	315 - 400 nm
2	≈ 200 - 400 nm
3	254 nm
4	≈ 240 - 300 nm
5	365 nm
6	≈ 260 - 340 nm

Tableau 6 : Position des filtres du DFI et domaines de longueurs d'onde correspondantes sur la version utilisée par l'auteur.

L'auteur utilise pour ce DUG une paire de brucelles courbées, des gants en tissu noir mat et des boîtes en inox circulaires dans lesquelles les échantillons sont placés.

Dans un travail au quotidien, ce système permet la collecte de spectres et l'observation isolée de la luminescence d'échantillons de toutes dimensions.

Afin d'obtenir des résultats de bien meilleure qualité lors de mesures spectrales, l'échantillon est refroidi à l'azote liquide. Un accessoire « maison » a été utilisé. Il se compose d'une boîte Petri en inox entourée de polystyrène expansé dans lequel l'azote liquide est versé. Les diamants sont placés sur un support en cuivre, très bon conducteur thermique à 77K (photo 6). Le tout permet une isolation suffisante pour déplacer le porte échantillon et ralentir l'évaporation de l'azote liquide. L'azote liquide est transparent et incolore et des vapeurs blanches s'en échappent. C'est un liquide cryogénique très courant autant dans la recherche que dans l'industrie en raison de son faible coût. On le stocke dans de grands récipients cryogéniques (Dewares), un dispositif de prélèvement permet de remplir une bouteille isotherme plus facile à déplacer.



Photo 5 : Réservoir d'azote liquide



Photo 6 : Accessoire basse température.



### ◆ Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR utilisés dans ce mémoire ont été mesurés à température ambiante, sans purge, avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR en anglais) Thermo Nicolet 670 NEXUS avec un détecteur DTGS (Deuterated Triglycin Sulfate). Un accessoire de réflectance diffuse a été utilisé pour concentrer le faisceau et obtenir des spectres de transmission (fig. 11). Cet accessoire permet d'obtenir des spectres de bonne qualité avec de petits échantillons. La fenêtre d'analyse est entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$ . La résolution utilisée est de  $4\text{cm}^{-1}$  avec des accumulations de 300 scans.

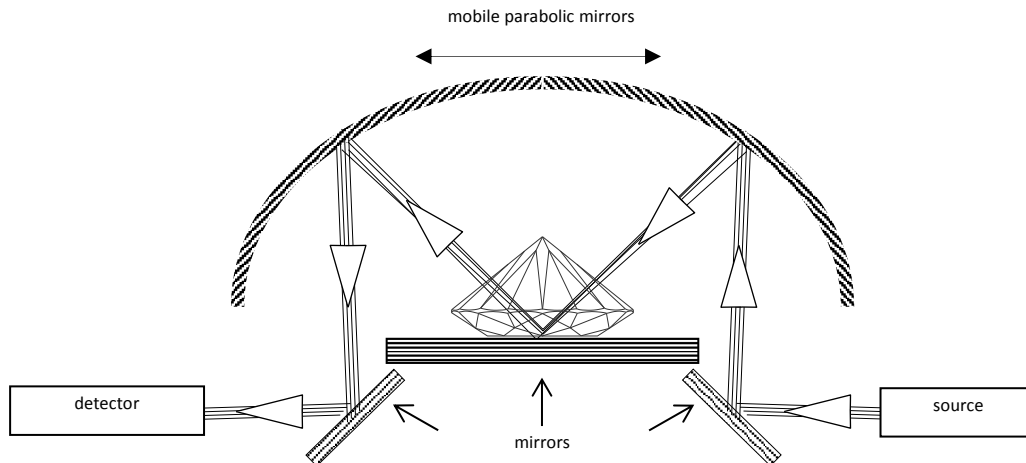


Figure 11 : Schéma de l'accessoire de réflectance diffuse (simplifié) utilisée comme concentrateur de faisceau (d'après F. Notari dans Hainschwang et al. 2006).

### ◆ Fluorescence X (EDXRF)

La fluorescence X permet d'identifier les éléments chimiques composant un échantillon. Ce test reste peu utilisé pour le diamant. Il peut cependant être utile à la détection d'éléments tels que Al, Ti, Zr, Hf, Co, Ni (*nitrogen getters* ou "pièges" à azote). Ils sont présents dans le solvant utilisé pour la production de diamant synthétique par voie HPHT. L'appareil utilisé pour mesurer ces éléments est le modèle QuantX EC de Thermo Noran.

### III. RESULTATS

#### III.1 Gemmologie classique

- ◆ Les inclusions.

a) Le diamant synthétique CVD traité HPHT : Les inclusions rencontrées sont des fissures ouvertes blanchâtres (figure 12) et des inclusions noires et de formes irrégulières (figure 13).

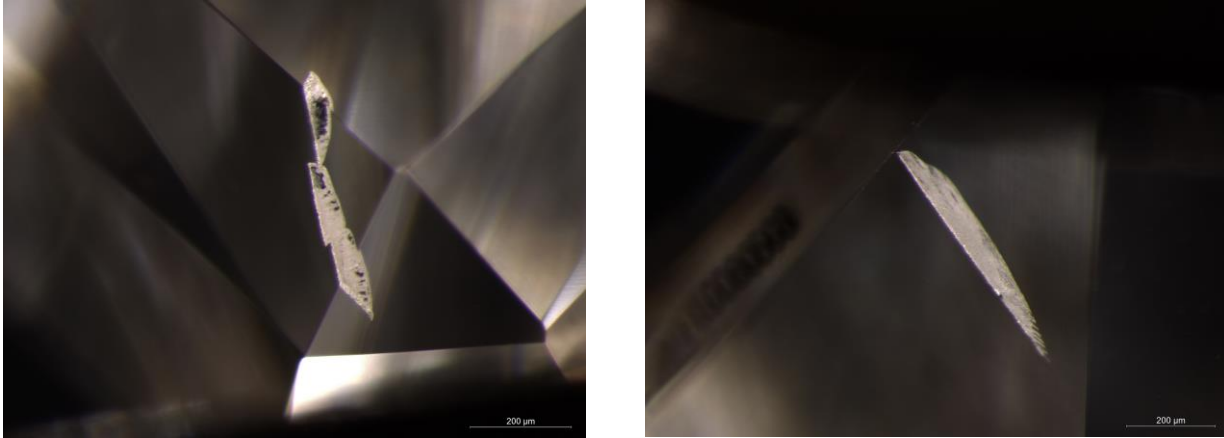


Figure 12 : Fissures blanchâtre et d'apparence mates atteignant la surface. Les zones noires sont causées par le traitement HPHT (Echantillon CP06, photos F. Notari).

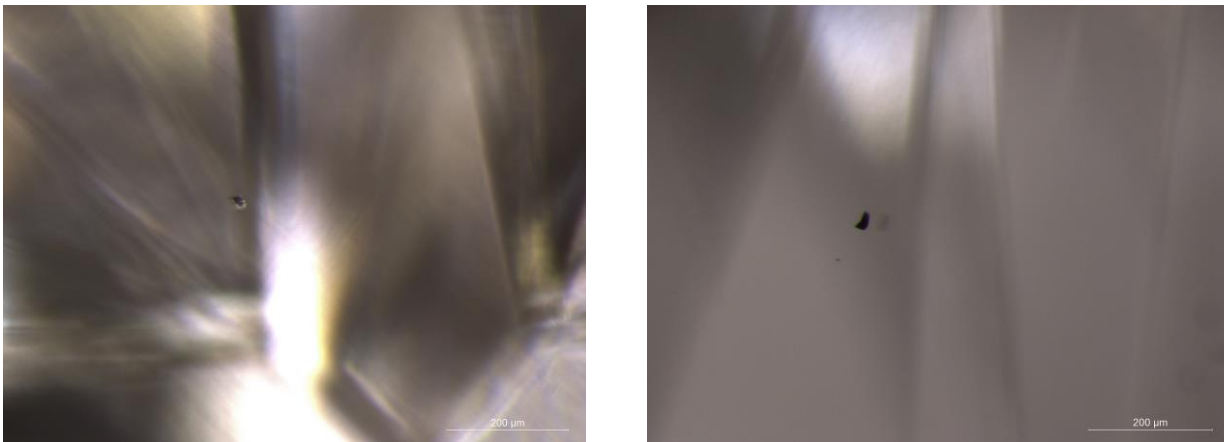
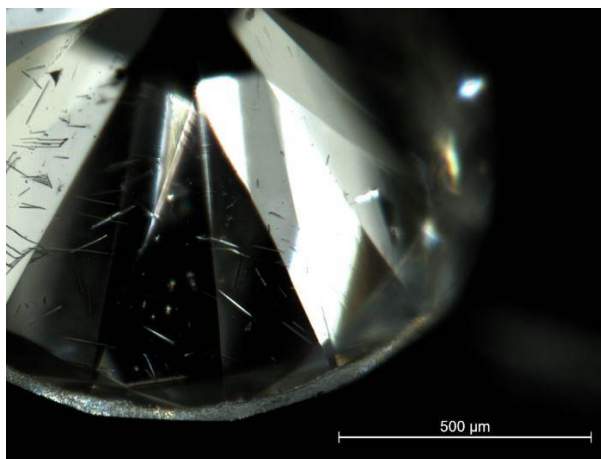
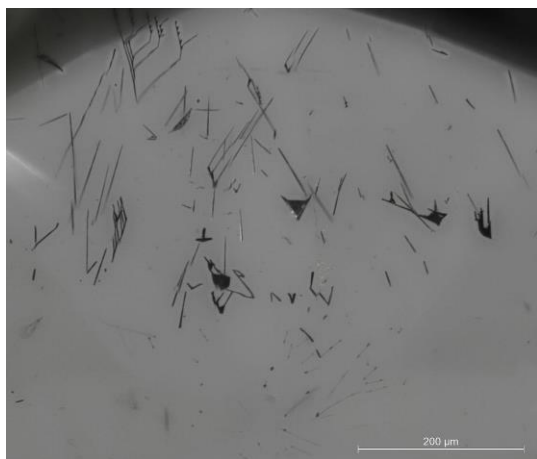
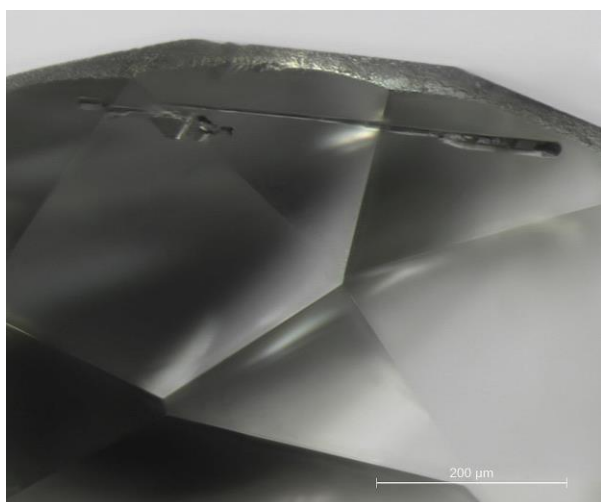


Figure 13 : Inclusions noires, opaques et irrégulières de carbone graphitique (photo F. Notari)

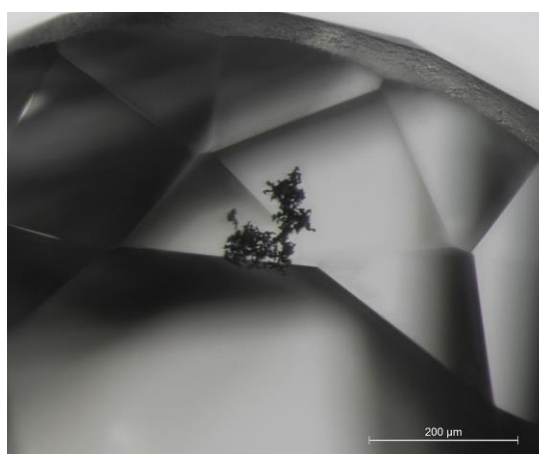
b) Les synthétiques HPHT : Les plus basses qualités des échantillons HPHT présentent des inclusions qui apparaissent noires et opaques en lumière transmise et plutôt grises avec un éclat métallique en lumière réfléchi. Elles montrent différentes formes : inclusion cylindrique transparente orientée (photo 12), fine plaquette triangulaire, aiguilles fines et orientées très réfléchissantes (photo 10-11) ou inclusions dendritiques foncées (photo 13-14). Ces inclusions sont des résidus de solvant métallique piégés par le diamant lors de la croissance.



*Photo 10-11 : Aiguilles fines et orientées cristallographiquement observées dans l'échantillon CPS01. Elles apparaissent noires en lumière transmise et sont très réfléchissantes en lumière réfléchie et sont situées près du rondiste.*



*Photo 12 : L'échantillon CP04 montrent une inclusion métallique longue et étroite.*



*Photo 13-14 : Des inclusions métalliques dendritiques sombres ont été observés dans l'échantillon CPS03.*

♦ Micrographies entre polariseurs croisés.

Vus entre polariseurs croisés, les échantillons synthétiques montrent des couleurs d'interférences du premier ordre, gris foncé à presque blanc à brun. Les échantillons sélectionnés présentent des figures d'interférences plus ou moins intense mais la plupart des HPHT ne montrent aucune figure.

- a) Les synthétiques CVD traités HPHT : CP05 et CP06 ont des réactions bien visibles. Des couleurs d'interférences assez faibles, gris et bleu, sont visibles sur ces deux échantillons (photo 15-16-17).

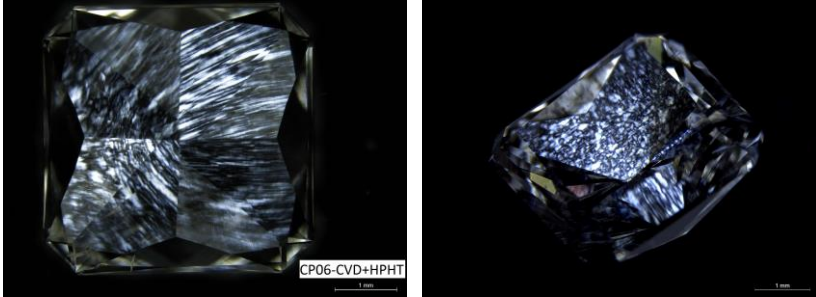


Photo 15-16 : Double réfringence anormale de l'échantillon synthétique CP06. Ces motifs sont plus irréguliers et montrent des couleurs peu marquée du début du premier ordre.

- b) Les synthétiques CVD non traités : Les échantillons CP01 à CP04 montrent des couleurs d'interférences du premier ordre assez faibles, gris et blanc. Cette « structure en brosse » est un signe de l'origine synthétique. C'est un phénomène de biréfringence anormale dû à une déviation par rapport à un réseau purement cubique.



Photos 17-18-19 : Faible double réfringence des échantillons synthétique CVD CP01, CP02 et CP04 vu au microscope sous polariseurs croisés

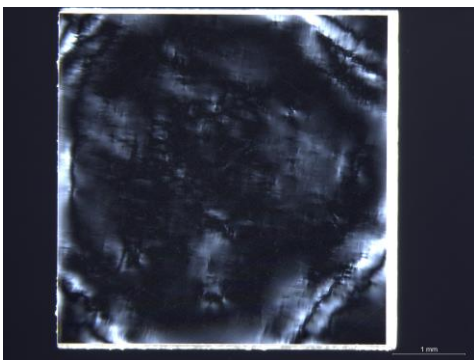
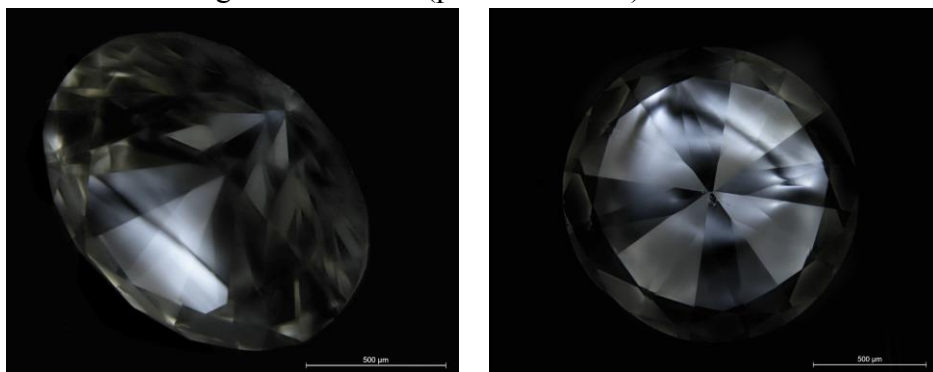


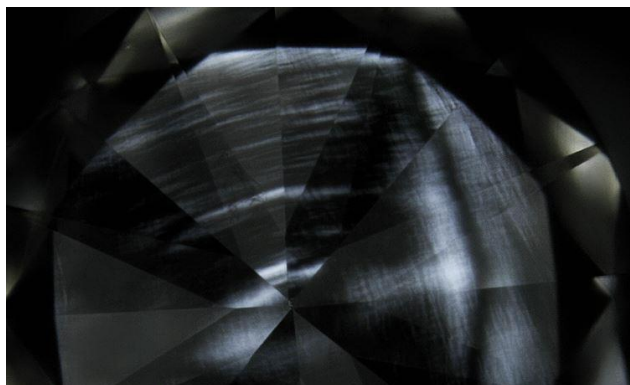
Photo 20 : L'Echantillon FN10897. Cette image est un exemple de la biréfringence anormale dans les diamants CVD.

c) Les synthétiques HPHT : seul un des deux échantillons CPS05 montre une réaction de biréfringence anormale (photo 22 et 22').



*Photo 22 et 22' : Figure d'interférence de CPS05, synthétique HPHT. Figure d'interférence de forme carrée.*

d) L'échantillon naturel : CP16 est le seul diamant d'origine naturel à présenter une réaction lors de l'observation en polariseurs croisés, les 15 autres spécimens naturels sont apparemment isotropes. Il est important de souligner ici que ce sont de petites pierres (1.93 à 2.00 mm de diamètre), la longueur du trajet optique est donc très court. Plus le trajet optique est long (dans le cas de pierres plus grosses) plus ce phénomène est facile à observer.









*Photo 23 : Echantillon de type IIa naturel CP16, effet « Tatami » typique des diamants de type IIa.*

### III.2 Diamond Fluo Imaging

- ◆ Les diamants naturels

Les spectres présentés dans ce chapitre présentent les réactions les plus courantes rencontrées dans un lot de diamants incolores naturels.

Réf.	Type	Intensité de la luminescence sous UVL (365 nm) au DFI	Couleur de la luminescence sous UVL (365 nm) au DFI	Photo sous excitation UVL (365 nm) RT° au DFI	Centres liés à la couleur de luminescence observée.
CP07'	IaAB	Forte, homogène	Bleu-blanc		N3
CP07	IaAB	Moyenne, homogène	Bleue		N3
CP08	IaAB	Moyenne, homogène	Bleu-violet		N3 et faible bande dans le rouge
CP09	IaAB	Moyenne, hétérogène	Rose-pourpre		N3 et bande large dans le rouge.
CP10	IaAB	Très faible	Orange-rose		NV <sup>0</sup>
CP12	Plutôt IaA	Forte, hétérogène	Jaune-vert		N3 et S2/S3 ou H3





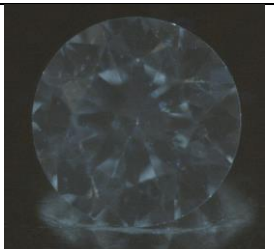
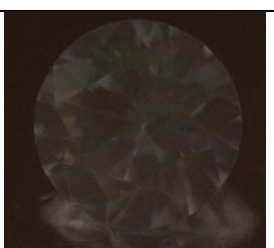
CP13	Plutôt IaA	Moyenne, hétérogène	Vert-jaune		S2/S3 ou H3
CP14	Ia	Très faible, hétérogène	Bleue		Très faible N3
CP15	Ia	Très faible, homogène	Gris-bleu		Très faible N3
CP16	Ia	Très faible, homogène	Apparent "Gris-rose"		Très faible N3

Tableau 7 : Tableau des échantillons naturels et descriptions de leur réaction sous excitation UVL (environ 315-400nm) du DFI.

Chaque spectre présenté est mesuré à température proche de l'azote liquide. Cette mesure à basse T° permet de réduire l'élargissement des raies d'émission. Nous obtenons donc un spectre mieux défini et ainsi plus facile à interpréter. Sauf mention, la fenêtre spectrale est de 350 à 900 nanomètres. Afin d'obtenir une meilleure lecture sur le document, dans le cas des échantillons 10, 14, 15 et 16, il a été nécessaire de cadrer la zone d'intérêt en faisant abstraction du maximum du pic Raman. Une bande représentant le spectre visible a été placée le long de l'axe X (nm). Les photos ont été prises sous une excitation de 315 - 400nm à température ambiante. Pour les échantillons très peu luminescents, l'exposition a été légèrement accentuée par traitement d'image afin de mieux en montrer la teinte.

A l'exception de l'échantillon CP13 (fig. 17), le centre N3 ainsi que le pic Raman sont mesurables dans tous les diamants naturels. Les échantillons CP07' et CP07 sont des exemples de bleu et de bleu-blanc, toutes les variations de teintes du bleu peuvent être rencontrées, de distribution hétérogène à homogène. Le centre N3 émet bien lorsqu'excité par le laser à 405 nm. Ce centre a une ZPL à 415 nm et les quatre principales émissions de la structure vibronique 428, 438-439, 452 et 463 nm. (fig. 12).

Les échantillons CP08 et CP09 ont des teintes de violet et rose souvent rencontrées. Souvent de plus faible émission que le centre N3, une large bande dans le rouge apparaît entre 560 et 740 nm, ajoutant une note rouge (fig. 13 et 14). La teinte de l'échantillon CP12 est assez commune, mélange de jaune

et de bleu. Des émissions assez fines sont mesurables dans le bleu-vert, jusqu'au début du jaune (environ 500 à 580 nm) (fig.16). La couleur de luminescence de CP13 est moins souvent rencontrée, d'un vert plus homogène. Son émission est concentrée du bleu vert à l'orange (environ 500 à 620 nm) (fig. 17). CP14, 15 et 16 sont de type IIa, les diamants incolores naturels de ce type peuvent avoir une luminescence très légèrement bleue, grise ou rose mais forcément très faible, même lorsqu'excité avec un laser (fig. 18, 19, 20). La présence des agrégats B (N3) est détectable en photoluminescence mais pas en infrarouge.

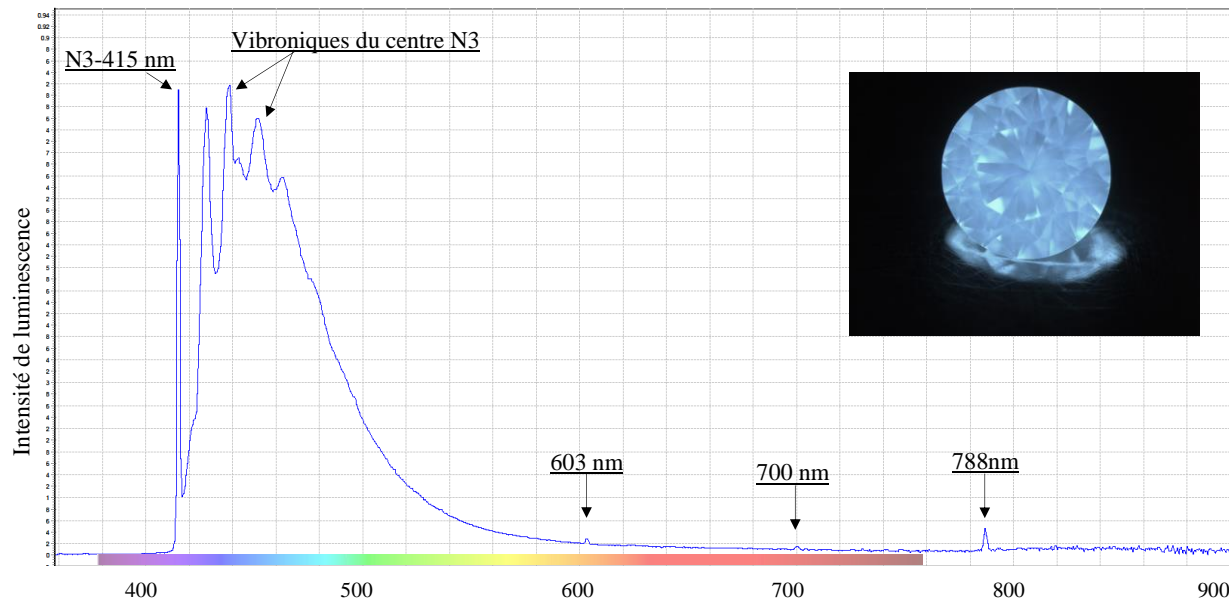


Figure 11 : CP07' Luminescence bleue-blanc commune due au centre N3 avec la ZPL à 415 nm et les quatre émissions principale de la structure vibronique à environ 428, 439, 452 et 462 nm. Les pics à environ 603 et



700 nm sont des ZPL de centres communs dans les diamants de types Ia (Zaitsev, p.208 et 188). Le centre à 788 nm coexiste souvent avec le centre N3 (Zaitsev, p.149). (Excitatrice 405 nm, 77K).

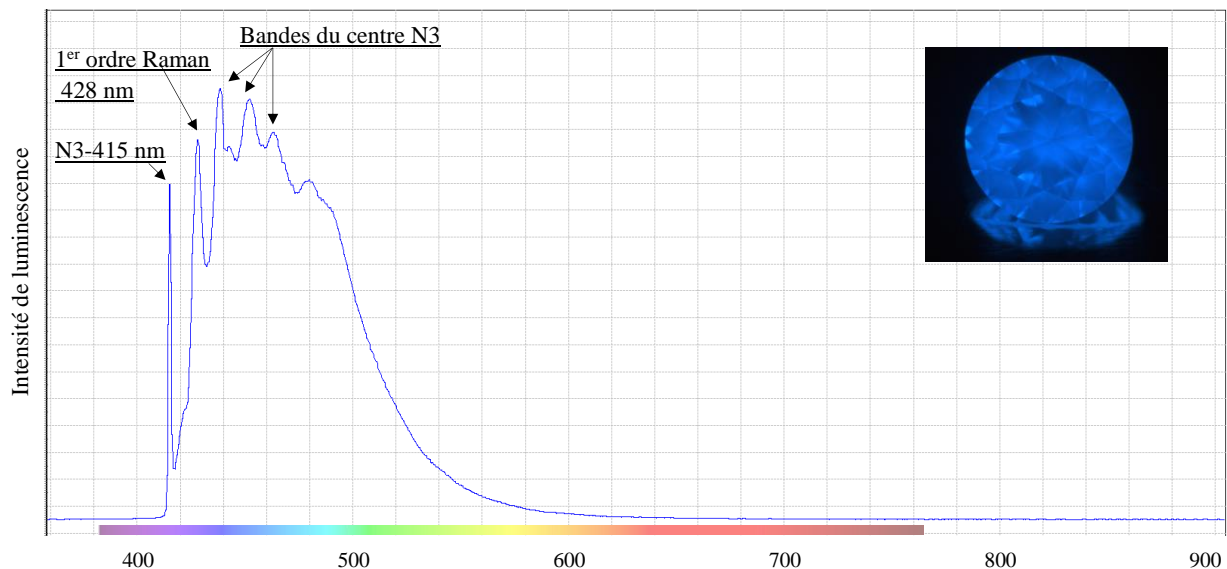


Figure 12 : CP07 Luminescence bleue très communes due au centre N3 avec la ZPL à 415 nm et les quatre émissions principale de la structure vibronique à environ 428, 439, 452 et 462 nm. (Excitatrice 405 nm, 77K).

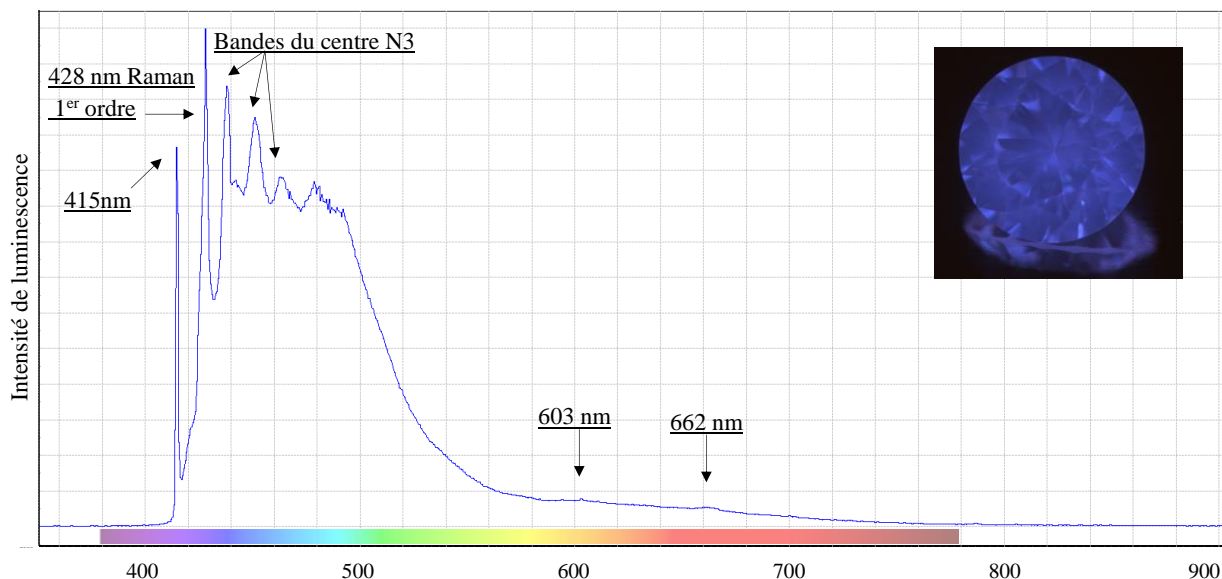


Figure 13 : CP08 Luminescence violette commune. Nuance bleue due au centre N3. On note une large bande très faible entre 580 et 720 ajoutant une nuance rouge à la luminescence bleue. Le pic à environ 603 nm est une ZPL d'un centre commun dans les diamants de types Ia (Zaitsev, p.208), la petite bande à environ 662 nm est non documentée (Excitatrice 405 nm, 77K).

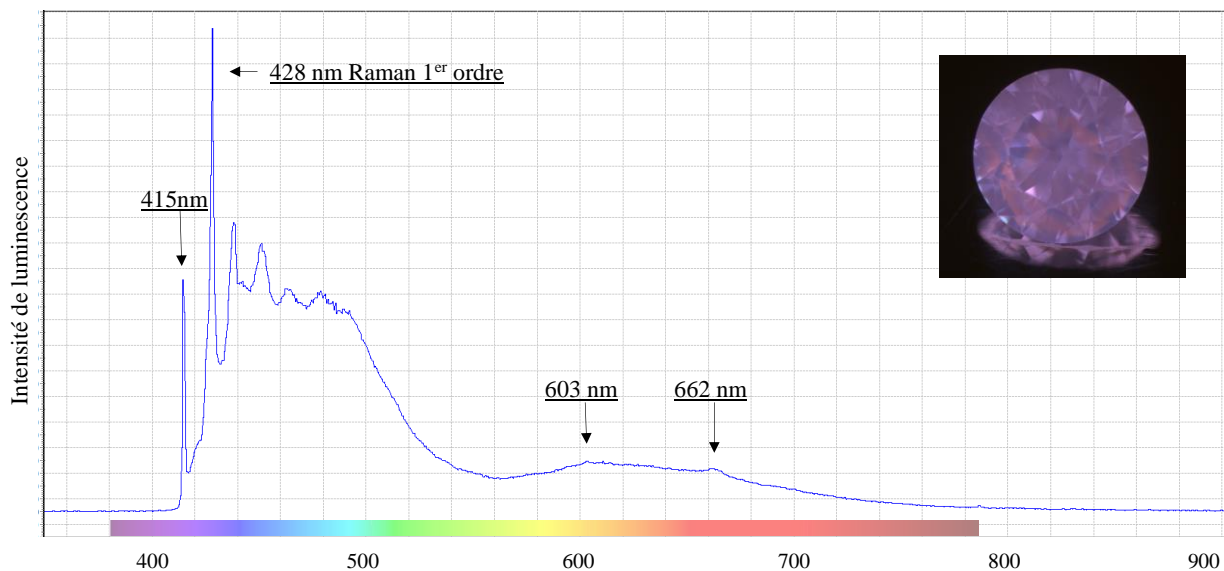


Figure 14 : CP09 Luminescence rose violacée assez courante. En plus du N3 et du Raman on note une bande large plutôt faible entre 560 et 740 ajoutant une nuance rouge orange prononcée. Le pic à environ 603 nm est une ZPL d'un centre commun dans les diamants de types Ia (Zaitsev, p.208), la petite bande à environ 662 nm est non documentée (Excitatrice 405 nm, 77K).

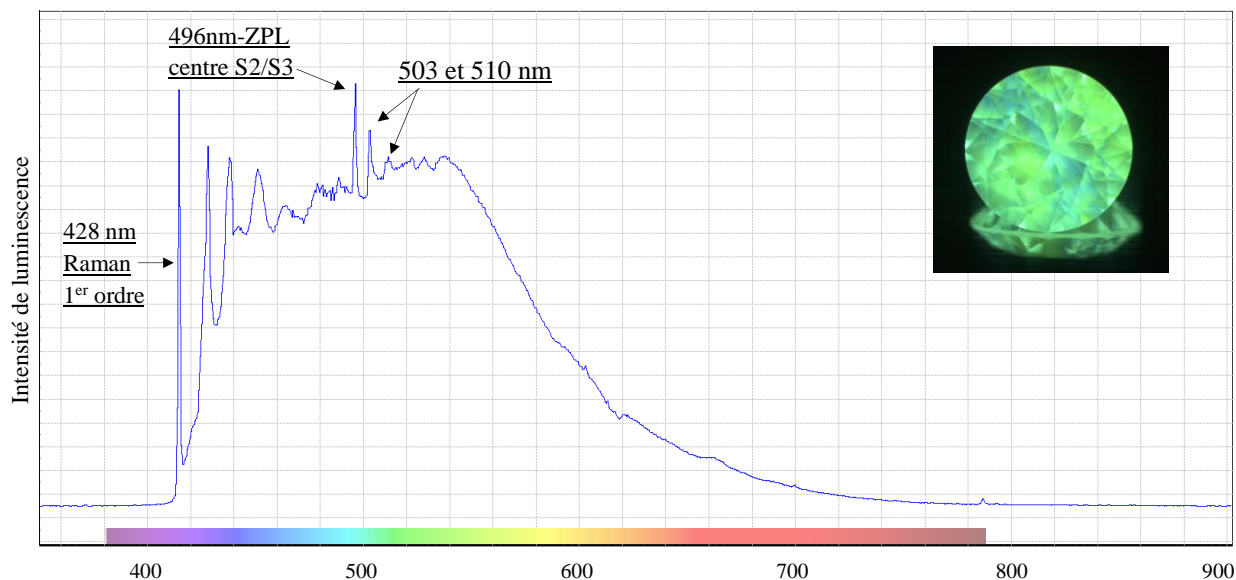


Figure 16: CP12 Luminescence bleue faible du centre N3 avec la ZPL et les émissions de la structure vibronique. Présence du centre H4 (ZPL à 496.2 nm) et H3 (ZPL à 503.2).le centre S2/S3 provoque une luminescence verte. L'hétérogénéité de distribution de la teinte est diagnostique de l'origine naturelle. Les pics à 503 et 511 nm peuvent être les deux ZPL du centre S1, caractéristique commune des diamants de type mixte Ia et Ib (Zaitsev, 2001 p.257) ou les centres H3 et H4 (Excitatrice 405 nm, 77K).

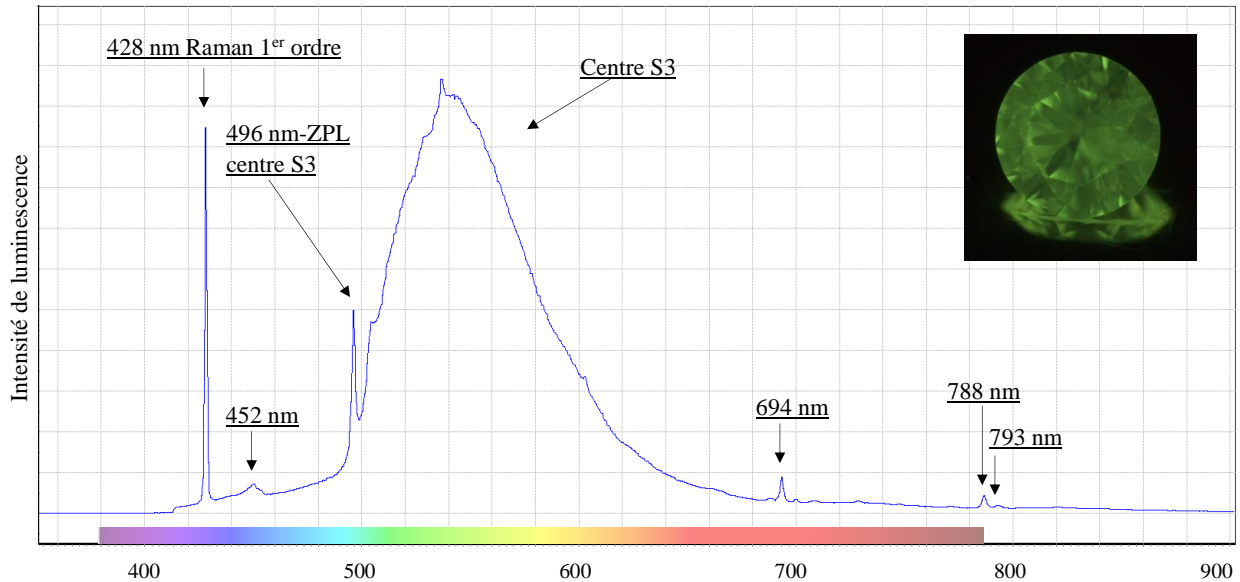


Figure 17 : CP13 Luminescence bleue non perceptible, absence de la ZPL et de très faibles émissions de la structure vibronique du N3 à 452 nm. Le pic Raman à 428 nm est fortement développé par l'excitatrice à 405 nm. La large bande centrée à environ 535 nm du centre S3 et la ZPL à 496 nm cause une luminescence verte-jaunâtre. Le pic à 694 nm est possiblement une ZPL d'un centre observé dans les diamants naturels de type I. Les pics à 788 et 793 nm apparaissent dans les diamants naturels de type Ia qui contient le centre S2/S3 (Solin, 1972). (Excitatrice 405 nm, 77K).

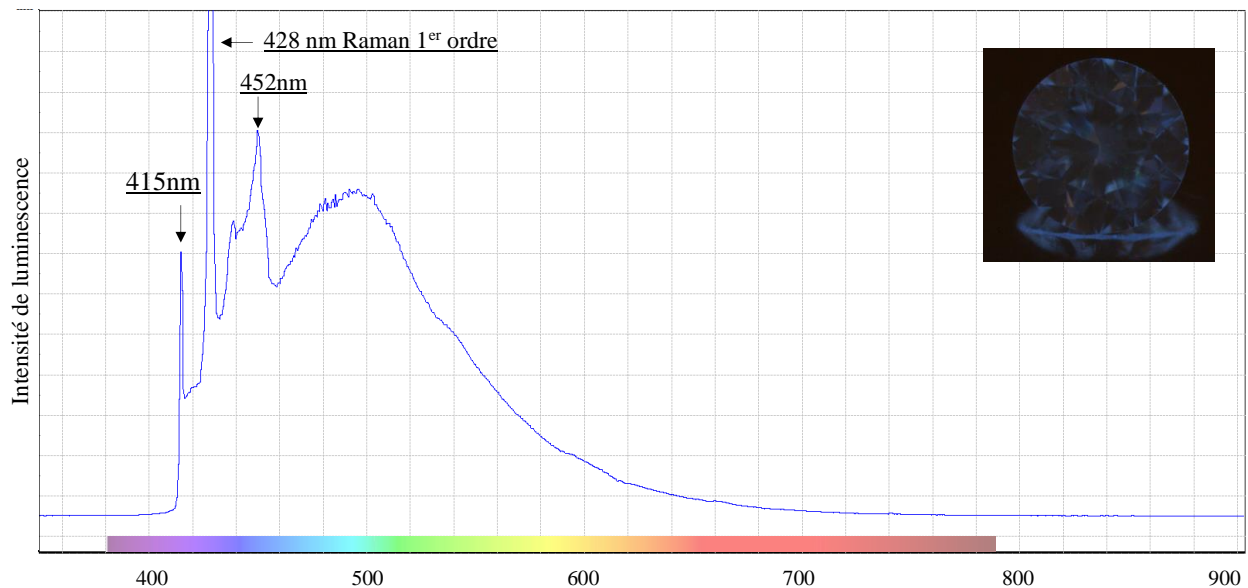


Figure 18 : CP14 Fluorescence bleue à peine perceptible. Absence d'azote détectable en infrarouge. Une faible présence d'agrégats B, suffisante à l'expression du N3, est détectée au DFI. (Excitatrice 405 nm, 77K).

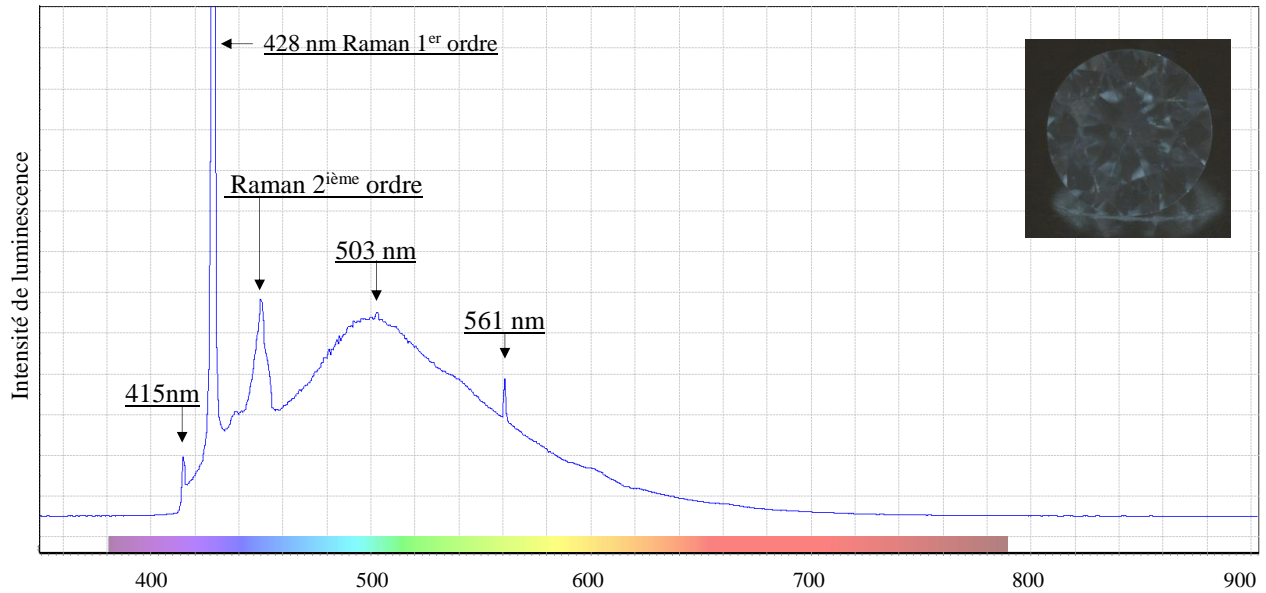
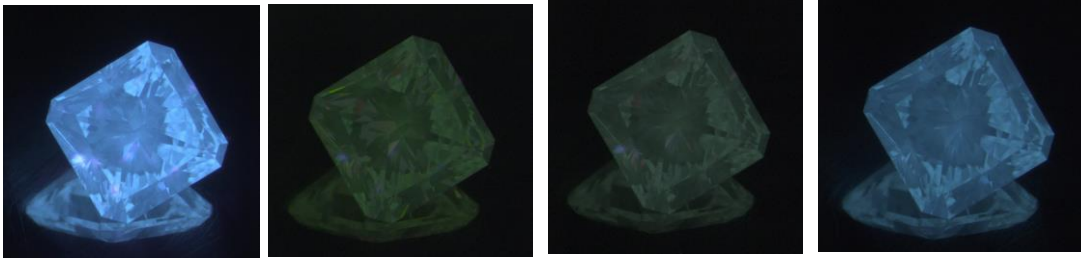


Figure 19 : CP15 Fluorescence à peine perceptible (petit N3), le spectre infrarouge ne montre aucune présence d'azote, cet échantillon est donc considéré comme un diamant de type IIa. On note une large bande centrée vers 500 nm surmontée d'un petit pic à environ 503 nm (peut être la ZPL du H3), ainsi qu'un pic fin à 561 nm (non documenté) (Excitatrice 405 nm, 77K).

◆ L'échantillon synthétique CVD



Photos 24 : Echantillon CP06 sous les différentes excitatrices du DFI :  $\approx 315-400$ ,  $\approx 254$ ,  $\approx 300-240$ ,  $\approx 260-340$  nm.

Il est intéressant d'observer la modification de la couleur de luminescence sous différentes longueurs d'onde (photos 24). Un échantillon de diamant synthétique CVD traité HPHT montre souvent une luminescence bleue à verte homogène et un peu laiteuse (photos 20). En photoluminescence, ces diamants montrent une émission centrée vers 450 à 500 nm. Le centre N3 n'est pas détectable mais le pic Raman à 428 nm est toujours révélé sous excitation laser à 405 nm (fig. 21). Il est extrêmement difficile de s'affranchir totalement de l'azote lors du processus de croissance (fig. 22). Les figures 21 et 22 montrent le pic à 737 nm du centre SiV<sup>-</sup>, commun dans les CVD.

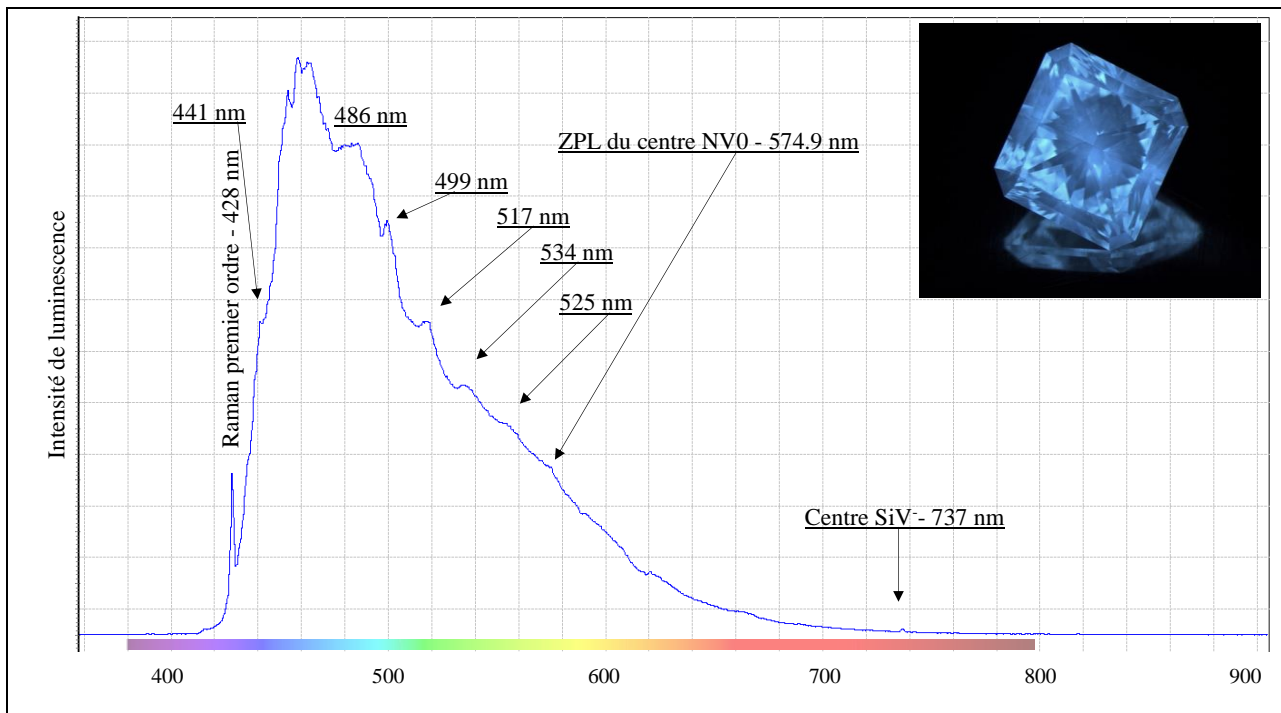


Figure 12: CP06/FN-10910. CVD + HPHT | Excitation: Laser 405 nm. | Conditions: 77K | Photo: excitation 240-300 nm

Ce diamant CVD traité HPHT montre une bande large complexe dans le bleu. Ces bandes ne sont pas encore décrites. Une très petite ZPL du centre N3 est détectée à 415.2 nm ainsi que la ZPL du centre NV0 à 574.9 et le centre SiV<sup>-</sup> à 738 nm.

#### ◆ Les échantillons synthétiques HPHT

Sous une lampe UV standard, les synthèses HPHT incolores ne présentent souvent aucune réaction aux UVL. Une faible luminescence jaune verte peut être observée aux UVC ainsi qu'une phosphorescence de couleur similaire (photo 25-A). L'excitatrice UVC du DFI montre une teinte jaune-vert plus marquée et caractéristique. Elle apparaît délavée, souvent faible et associée à des motifs de croissance. Le centre en forme de carré et les zones partant de ses coins sont inertes tandis que les zones partant des côtés luminescent jaune-vert. La démarcation entre ces deux zones est très nette. Une différence de teinte est observée selon l'excitatrice utilisée. Les diamants incolores synthétiques HPHT montrent souvent une luminescence pourpre sous le laser à 405 nm (photo 25-B). Les diamants créés dans un environnement riche en nickel et pauvre en azote montrent une luminescence verte (Welbourn et al., 1996). Une autre caractéristique intéressante de ces diamants a été observée lors de la prise de spectre en basse température. De faible en température ambiante, la luminescence jaune vert s'intensifie fortement lorsque la pierre est à une température proche de l'azote liquide (77K) (photo 25-C).

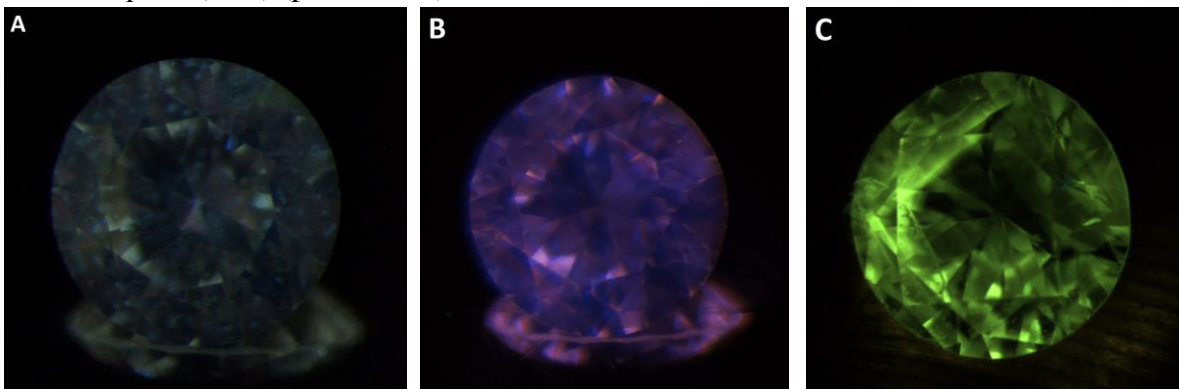


Photo 25 : Echantillon CPS05 à température ambiante sous l'excitatrice UV (315-400 nm) du DFI (A) et sous l'excitatrice laser à 405 nm (B), la photo C a été prise en basse température, sous la même excitatrice UV du DFI.

Tous les spectres des échantillons HPHT montrent les mêmes caractéristiques. Pas d'émission du centre N3. Le Raman 1<sup>er</sup> ordre (428 nm) est toujours détecté avec l'excitatrice laser à 405 nm. Le centre à 484 nm relié au nickel apparaît très clairement en basse température. La ZPL de ce centre est un quadruplet dont la ZPL est à 484.0 nm et les émissions associées à 488.8, 491.2, 509.1 et 555.7 nm. (fig. 23). Un doublet à 883/884 nm est détecté avec excitatrice à 405 nm et UV courts (254 nm). Ce centre, relié à la présence de nickel, est souvent rencontré dans les synthèses HPHT (figure 23 et 24).

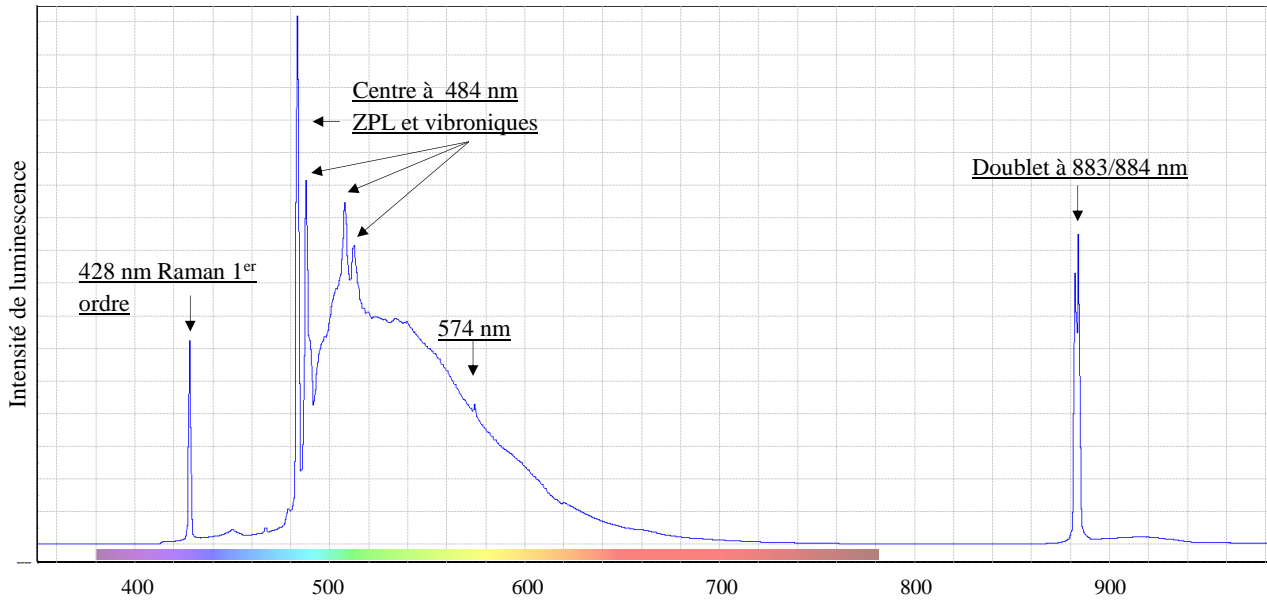


Figure 23 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon CPS04, pas de ZPL du centre N3. Le centre à 484 nm est typiquement représenté dans ce spectre, la ZPL de ce centre est un quadruplet à 483.6, 483.9, 484.2 et 484.5 nm. Le pic à environ 574 nm dans un diamant synthétique HPHT est non documenté. Le doublet à 883/884 nm apparaît à basse température. (Excitatrice 405 nm, 77K).

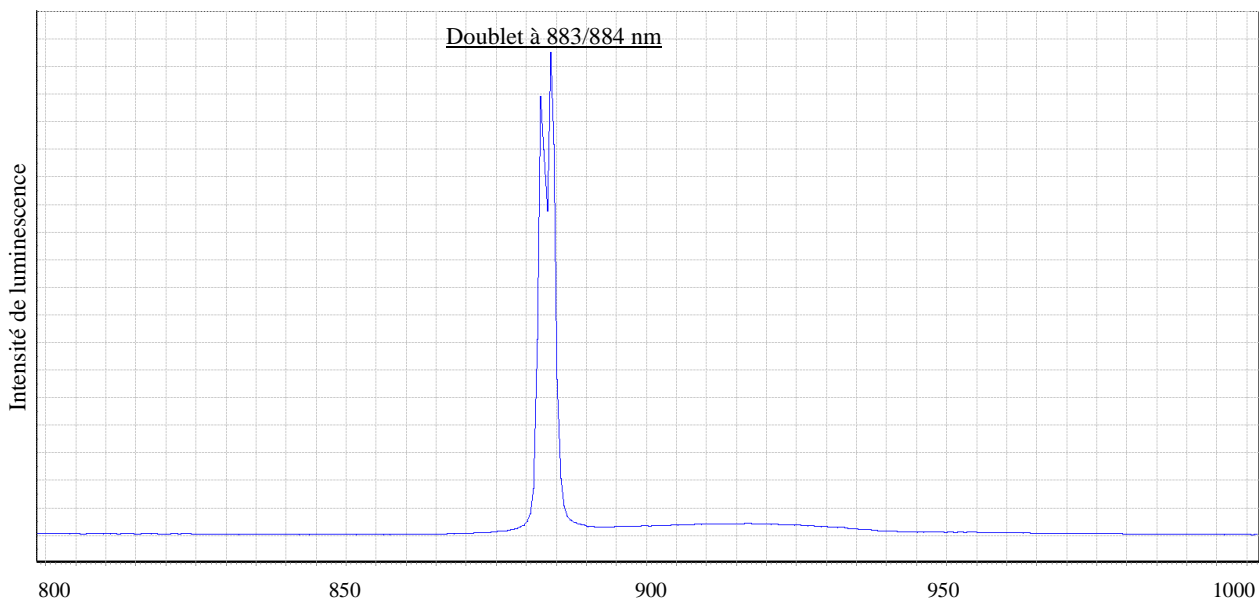


Figure 24 : Agrandissement de la zone 800 à 1000 nm. Le doublet est toujours visible à basse température. (Excitatrice 405 nm, 77K).



### III.3 Spectroscopie FTIR

#### ♦ Les échantillons naturels

Des onze échantillons naturels, sept sont de type IaAB, un est de type IaA et trois sont de type IIa, sans présence d'azote détectable en infrarouge (tab.5). La figure 25 représente le spectre infrarouge de l'échantillon CP07, avec les absorptions intrinsèques. Cet échantillon est de type IaAB. L'agrandissement montre la position indexée des absorptions des agrégats A et B (fig. 25'). L'échantillon naturel CP12 présente un spectre différent. La bande d'absorption des agrégats B à  $780\text{ cm}^{-1}$  n'est pas détectée. La bande étroite à  $1175\text{ cm}^{-1}$  est moins intense et masquée par la bande à  $1214\text{ cm}^{-1}$  des agrégats A. On note également que l'état d'agrégation de l'azote est insuffisant dans cet échantillon pour l'expression des plaquettes. D'abord observé avec un microscope électronique à transmission par Evans & Phal en 1962, ce défaut est également appelé agrégats B' ou B2 car il n'est jamais observé seul, mais chaque fois associé aux agrégats B. Ces défauts de plan (001) sont formés par l'association d'atomes de carbone et d'azote lorsque le diamant est riche en azote (type Ia avec agrégats A + B ou seulement des agrégats B). La structure exacte est complètement établie aujourd'hui. Ce défaut est détectable infrarouge et son intensité d'absorption est corrélée à l'intensité du centre N3. La taille des plaquettes varie de quelques nanomètres à quelques microns et selon leur taille, leur position dans les nombres d'onde varie de  $1358$  à  $1378\text{ cm}^{-1}$  (Chalain, 2009). Un pic très fin aux alentours de  $3106\text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence d'hydrogène (Fig. 26 et 26'). L'échantillon CP16 est de type IIa, il ne contient pas d'azote détectable en spectroscopie infra-rouge (fig.27).

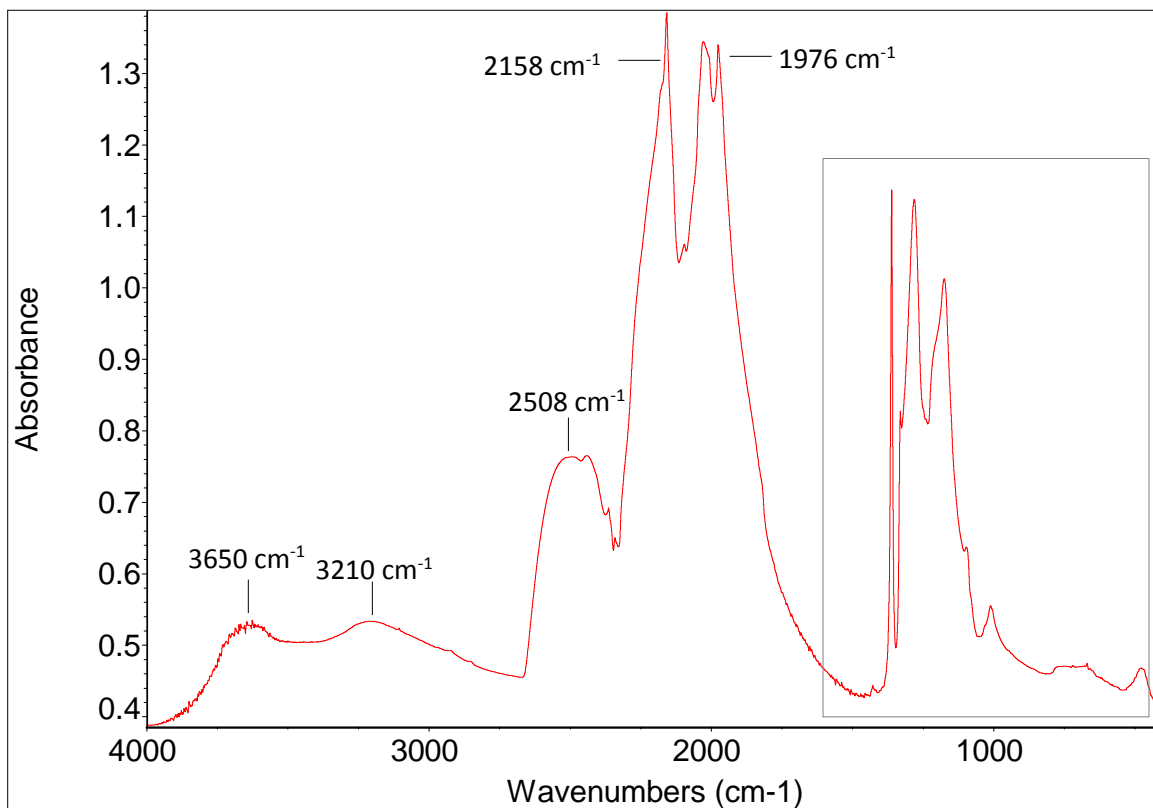


Figure 25 : Spectre infrarouge de CP07, diamant incolore naturel, de type IaAB. Les pics intrinsèques au diamant sont indexés et la zone à un phonon mise en évidence. Présence mixte très commune d'agrégat A et B dans un même échantillon.



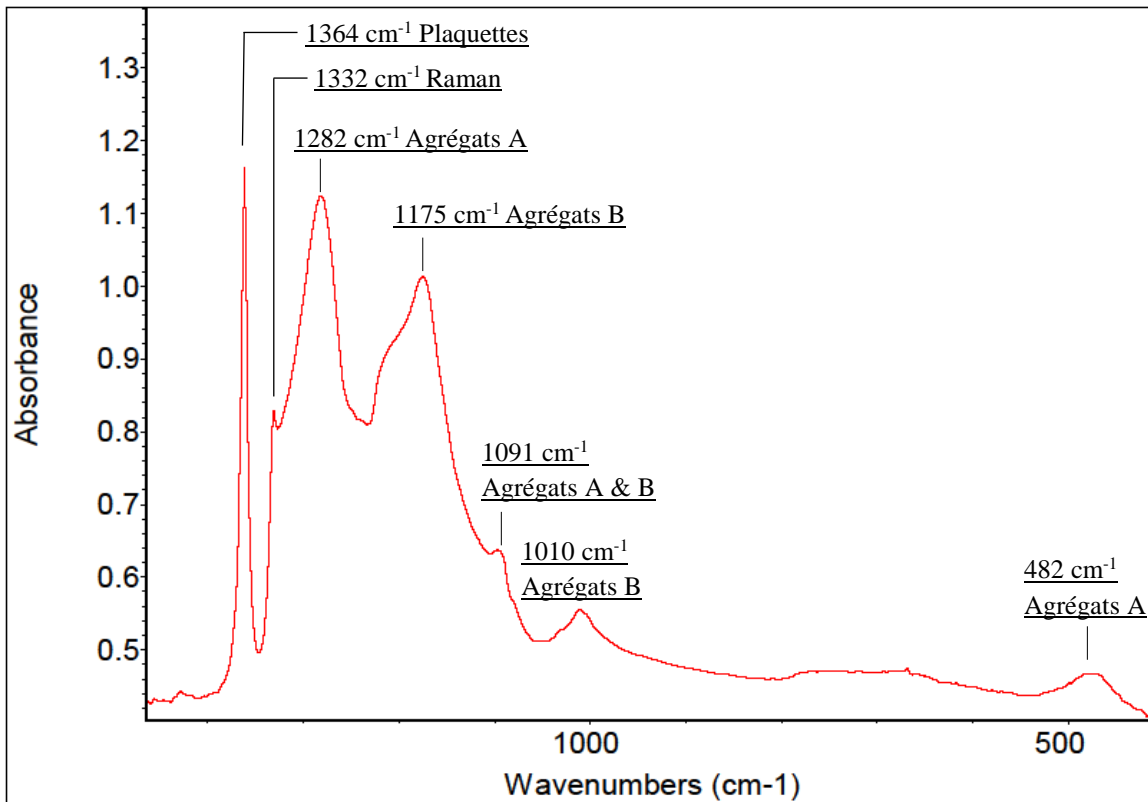


Figure 25' : Agrandissement de la zone à un phonon de CP07. Absorptions principales des agrégats A : 485, 1282 et B à 780 et 1175 cm<sup>-1</sup>, la fréquence du pic Raman à 1332 cm<sup>-1</sup> et les plaquettes à 1364 cm<sup>-1</sup>.

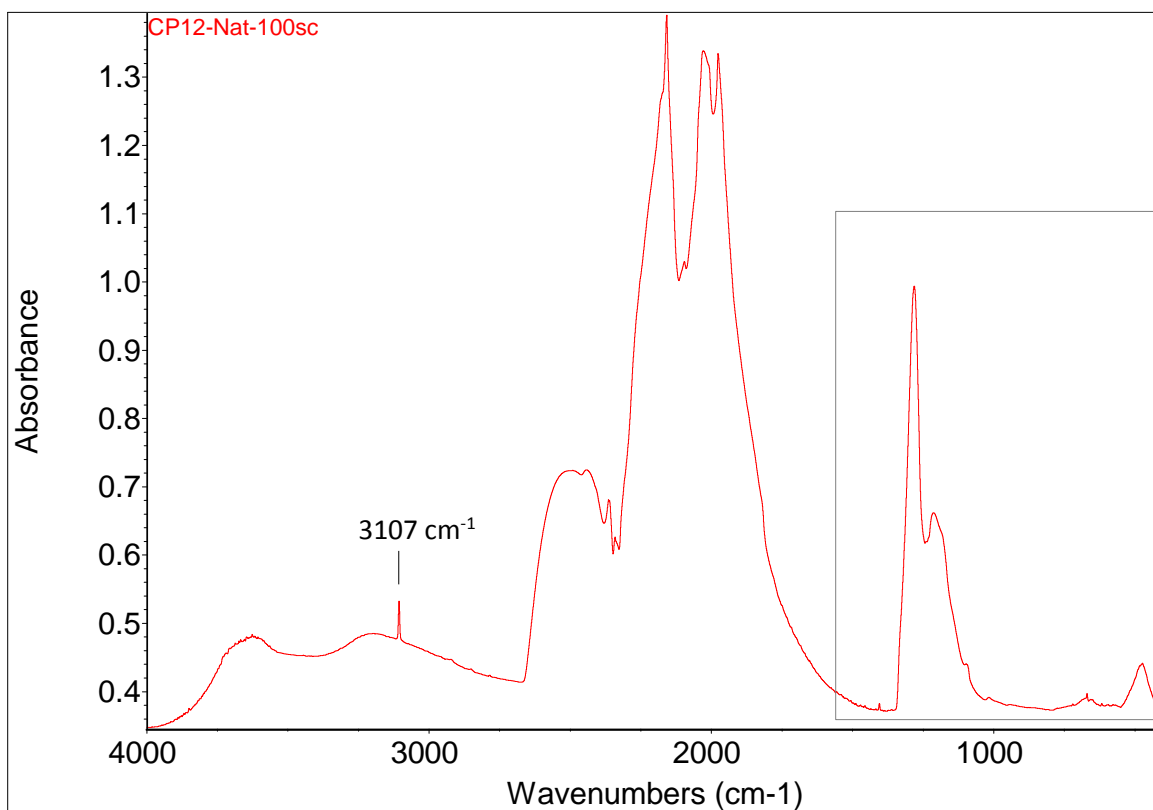


Figure 26 : Spectre infrarouge de CP12, diamant incolore naturel, de type IaA. La zone à un phonon est mise en évidence. On note la présence d'hydrogène par le pic fin à 3106 cm<sup>-1</sup>.

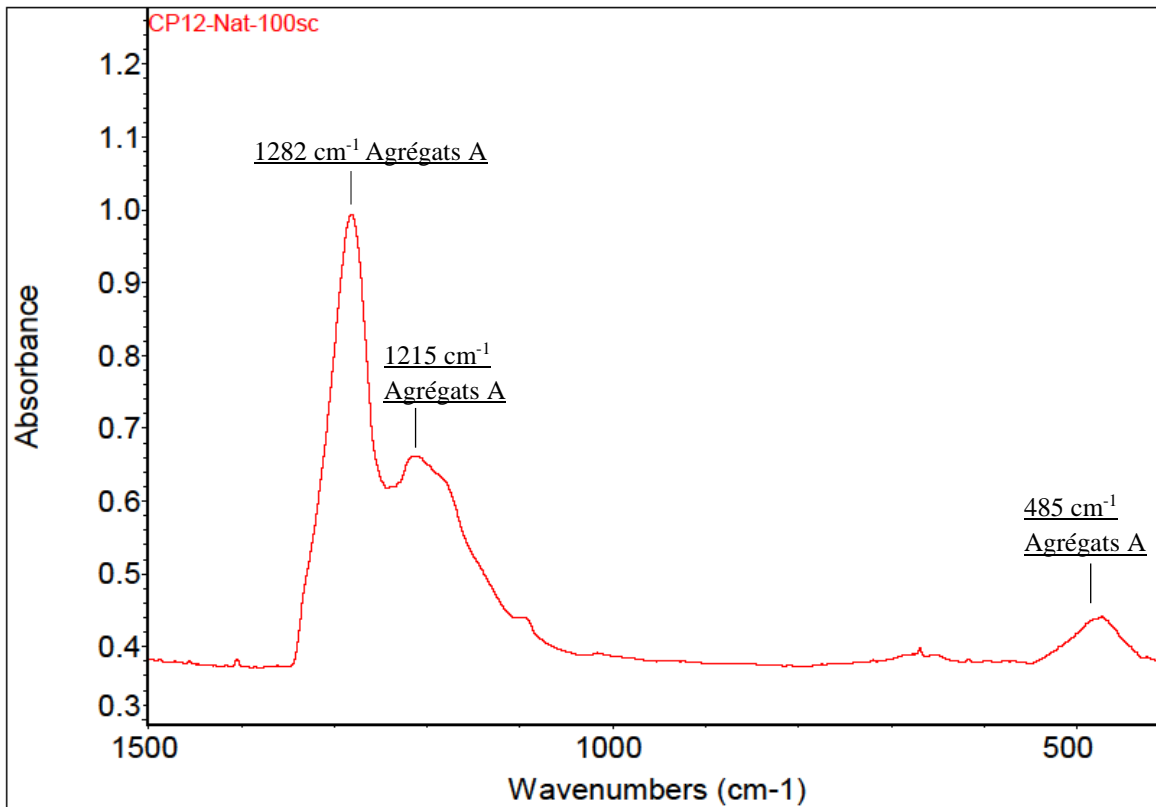


Figure 26' : Agrandissement de la zone à un phonon de CP12. Absorptions principales des agrégats A : 485, 1215 et 1282  $\text{cm}^{-1}$ , le pic "Raman" à 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Il n'y a pas suffisamment d'agrégats B pour l'expression des plaquettes.

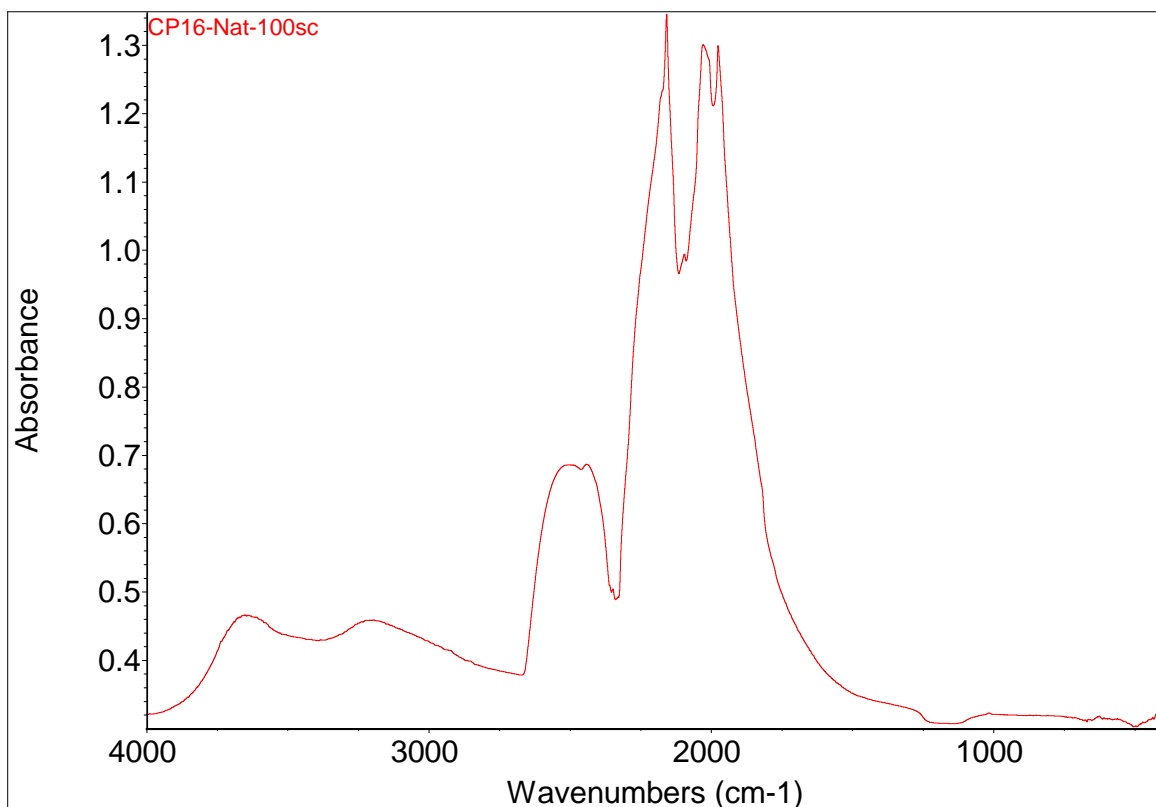


Figure 27 : Spectre IR de l'échantillon CP16, Type IIa naturel. Absence d'azote détectable en infrarouge dans la zone à un phonon.

◆ Les échantillons CVD

Les 6 échantillons synthétiques CVD présentés dans ce mémoire sont de type IIa. Leur spectre infrarouge ne présente donc aucune absorption autre que les absorptions intrinsèques du diamant, (fig.28).

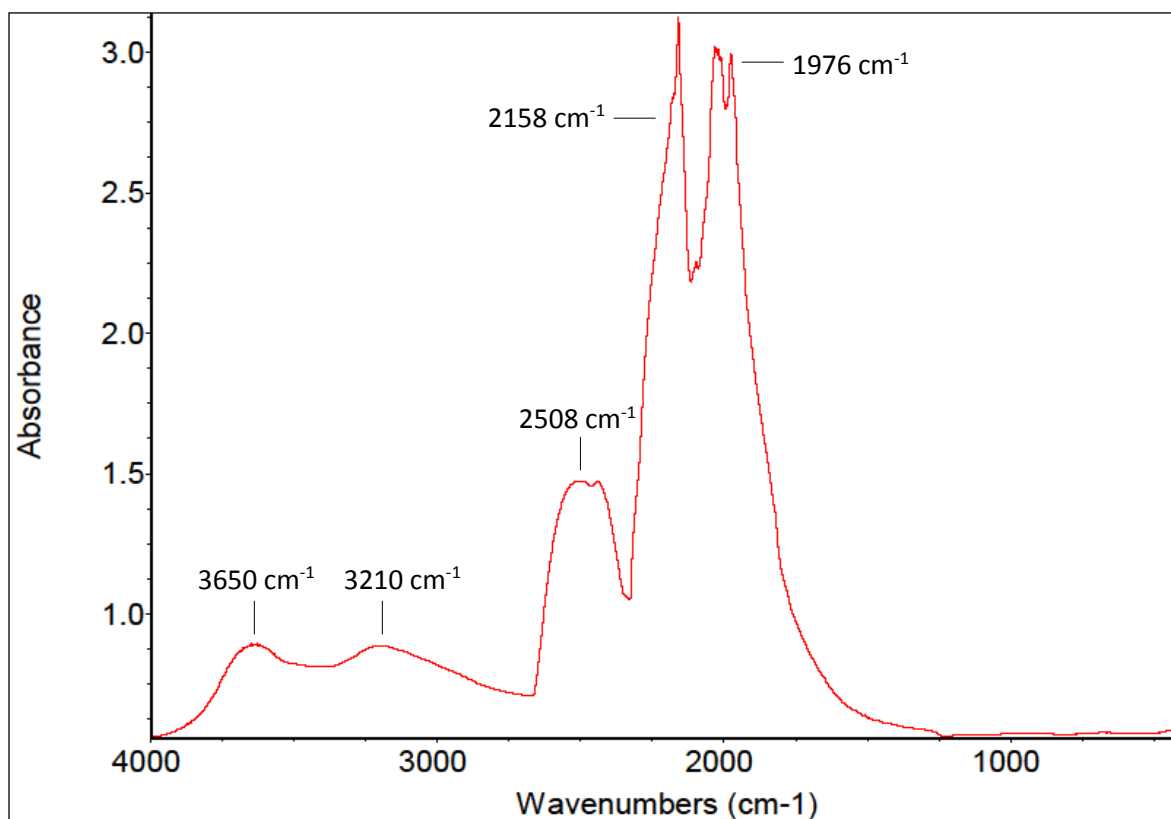


Figure 28 : Spectre infrarouge de l'échantillon CP06 diamant synthétique CVD. Ce spectre ne montre aucune absorption dans à un phonon, il est donc de type IIa. Sont détectables et indexées uniquement les absorptions intrinsèques du diamant : Deux pics très développés à environ  $1976\text{ cm}^{-1}$  et  $2158\text{ cm}^{-1}$  et trois bandes centrées à environ  $2508$ ,  $3210$  et  $3650\text{ cm}^{-1}$ .

◆ Les échantillons HPHT

Les échantillons HPHT incolores étudiés ne contiennent pas d'azote détectable. Lors de la croissance, une très faible concentration de bore est ajoutée afin de compenser la teinte jaune. Lorsque celui-ci est détectable en infrarouge, ces diamants synthétiques sont de type IIb, c'est le cas de tous les échantillons présentés dans cette section. Les principales absorptions du bore substitutionnel sont à environ 2452, 2800, 2932 et 4092  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic Raman à 1332  $\text{cm}^{-1}$  a été détecté dans les échantillons CPS 01, CPS 04 et CPS 06 (fig. 29).

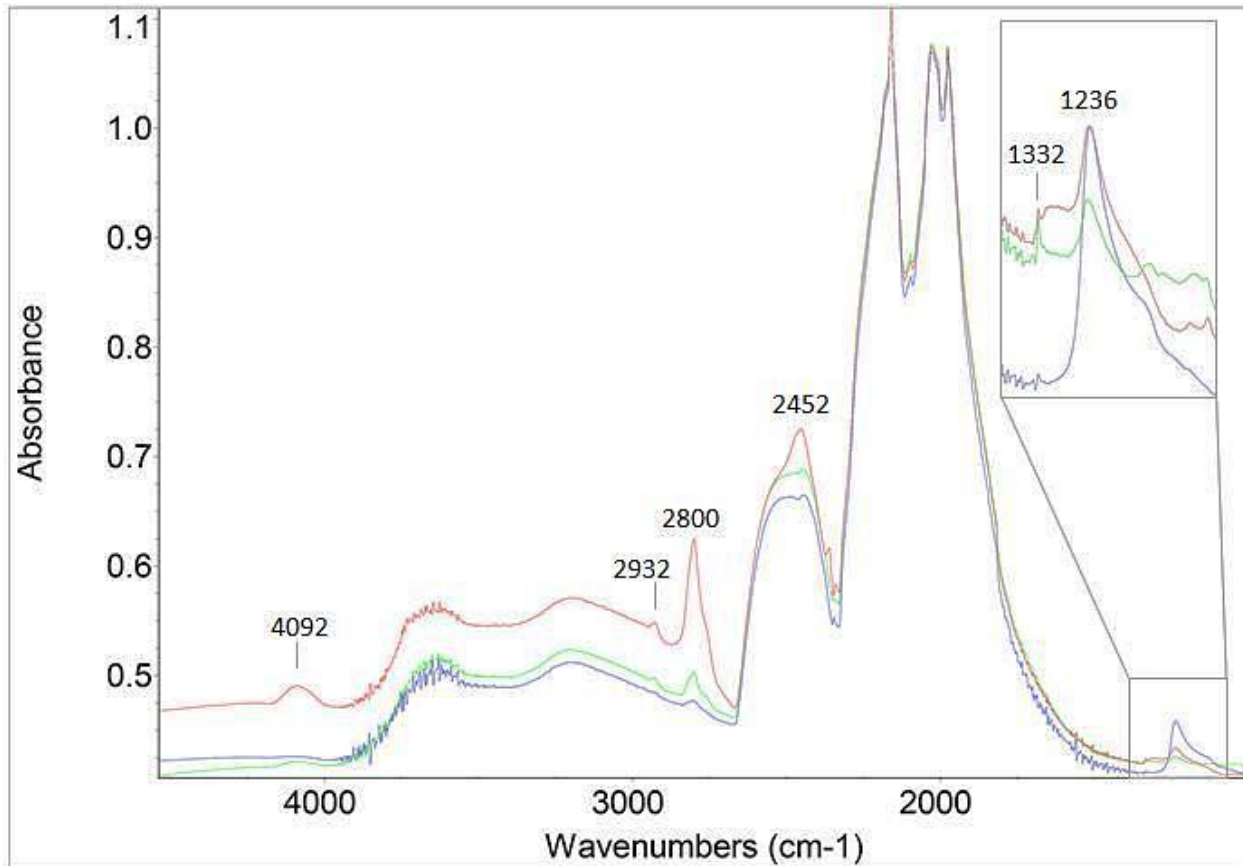


Figure 29 : Spectre infrarouge des échantillons CPS01, CPS04 et CPS06. Les principales absorptions dues au bore substitutionnel sont indexées à 2452, 2800, 2932 et 4092  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic Raman à 1332  $\text{cm}^{-1}$  est présent dans trois échantillons.

### III.4 Spectroscopie de fluorescence X (EDXRF)

Aucun élément n'a été détecté dans les échantillons CVD et naturels. Trois échantillons synthétiques HPHT qui présentaient des aiguilles fines en inclusions, dont CPS01, ont servis aux analyses EDXRF. Ces aiguilles sont principalement concentrées dans la culasse et autour du rondiste, c'est donc dans ce sens que l'analyse a été faite, sur les trois pierres centrées dans le porte-échantillon. Le temps d'acquisition est de 600 secondes, sous vide, le spinner désactivé. Trois éléments précis étaient recherchés, le titane, le fer et le nickel, résidus connus de l'environnement de croissance. Quelques échantillons du lot d'origine sont magnétiques, ce qui a orienté le choix de recherche de ces derniers éléments. Le meilleur spectre a été obtenu à l'aide du collimateur moyen et du filtre en palladium fin (*thin palladium* ou *Pd Thin*). Le premier (Ca - Ka) et le dernier pic (TI - La1) sont des artefacts. La Ka du titane a été détecté avec ce filtre ainsi que celle du fer, accompagné de la Kb. Le nickel est également présent dans ces échantillons.

Ces éléments n'ont pas été détectés dans les échantillons HPHT purs.

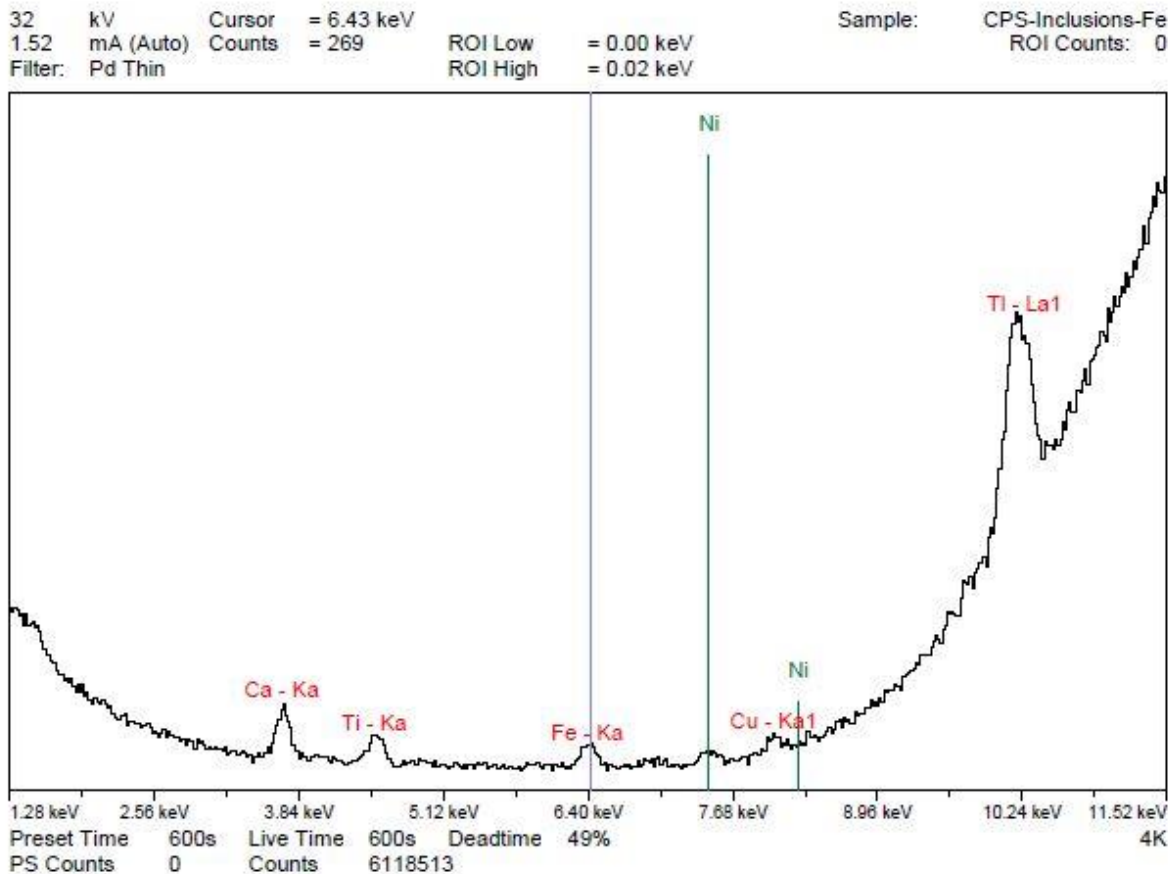


Figure 54 : Spectre EDXRF de trois échantillons avec des aiguilles métallique en inclusion. Le titane, le fer et le nickel sont détecté. Ce qui n'est pas le cas des échantillons purs ou qui présentent d'autres types d'inclusions.

## IV. DISCUSSION

---

Les échantillons synthétiques par voie CVD ont montré des caractéristiques déjà rencontrées et décrites par Martineau et son équipe (Martineau et al, 2004). Ils sont en général très purs et sont tous de type IIa. Leur luminescence, généralement homogène, peut être très faible bleu-gris à vert-gris mais aussi rouge vif, (Wang & Soonthorntantikul, 2016) ou orange. En photoluminescence basse température, les CVD ne montrent pas de N3. La luminescence rouge est due à la forte émission des centres NV<sup>0</sup> (575 nm) et NV<sup>-</sup> (637 nm), rarement aussi prononcée dans les diamants de type IIa naturels. Les échantillons CVD étudiés ont tous montré une émission aux alentours de 737 nm due au centre Si-V.

A propos des synthèses HPHT, les résultats présentés dans ce mémoire sont cohérents avec ceux récoltés récemment par Zhonghua Song et son équipe (Song et al, 2016).

Au microscope, trois des échantillons synthétiques HPHT présentent des inclusions fines qui ressemblent à des résidus métalliques. En infra-rouge, aucun diamant synthétique incolore n'a d'azote détectable. La présence de bore dans les échantillons HPHT a été soulignée par une forte absorption à 2800 cm<sup>-1</sup> et une plus faible vers 4092 cm<sup>-1</sup>, caractéristique rarement rencontrée chez leurs équivalents naturels. C'est le critère le plus utilisé dans les laboratoires pour détecter rapidement les pierres HPHT dans les lots de mêlé de diamants naturels. L'observation au DFI peut révéler une luminescence vert-jaune avec une structure cubo-octaédrique assez commune des premiers HPHT (photo 21-C), mais de nombreuses synthèses HPHT ne présentent qu'une luminescence vert-bleutée très faible, sans structure définie. En photoluminescence à température ambiante, les HPHT ont une très faible luminescence. Le centre 883/884 peut être détecté à température ambiante mais le quadruplet à 484 nm n'est visible qu'à basse température (77K). Le N3 n'est détectée dans aucun échantillon.

L'utilisation de la photoluminescence en gemmologie est très utilisée en laboratoire et s'est sophistiquée cette dernière décennie. Dans le futur, les études sur les effets de la température sur la photoluminescence et la spectroscopie de phosphorescence, aideront à résoudre des problèmes complexes d'identification (Eaton-Magaña et Breeding, 2016).

## V. CONCLUSIONS

---

11 diamants naturels incolores, 6 synthétiques par voie HPHT et 7 diamants synthétiques par voie CVD ont été étudiés dans le cadre de ce mémoire. Il a été démontré que, grâce à la puissante source UV du DFI et de ses nombreuses excitatrices dans ce domaine spectral, il existe de nombreuses teintes de luminescence dans le diamant incolore et non seulement le bleu ou le jaune visible au moyen d'une source UV classique de gemmologie. Leur luminescence est souvent hétérogène et il n'est pas rare de croiser de très belles structures, parfois composé de plusieurs couleurs. En photoluminescence, les spectres des diamants naturels prennent des formes très variées et révèlent parfois de nombreuses bandes d'émissions dont certaines ne sont pas décrites.

Les synthèses CVD se sont révélées être de type IIa. Sous l'excitatrice UVL du DFI (315-400), tous les échantillons CVD luminescent contrairement à la lampe UV classique de gemmologie. Selon différentes excitatrices, cette luminescence est très homogène, souvent dans les teintes bleu à verdâtre, parfois violacé, très faible. La présence du centre Si-V à 737 nm a été détectée en photoluminescence basse température dans chaque échantillon. Il s'agit d'une caractéristique commune aux diamants synthétiques issus de la voie CVD. L'absence de centre N3 (ou d'autres centres présents dans les diamants naturels), confirment que les diamants CP01 à CP06 décrits ici sont d'origine synthétique CVD.

Les diamants synthétiques par voie HPHT étudiés sont de type IIb, montrant des traces de bore en infra-rouge. Les diamants naturels incolores de ce type existent mais sont extrêmement rares. Le bore induit une phosphorescence plus ou moins marquée visible au DFI dans tous les échantillons. Sur les pierres très petites, cette phosphorescence peut être indétectable à l'œil nu lors de l'utilisation d'une boîte UV classique de gemmologie. La couleur de luminescence au DFI est jaune-vert délavé à 365nm et peut être zonée avec des démarcations très nettes. L'intensité de la luminescence s'intensifie fortement lorsque l'échantillon est à basse température. Cette caractéristique est inconnue dans les diamants naturels. En spectroscopie de photoluminescence, le centre 488 nm témoigne de la présence de nickel, toujours associée au doublet à 883/884 nm. L'association de ces caractéristiques et l'absence du centre N3 indique que ces échantillons sont d'origine synthétique issue du procédé HPHT.

Les diamants synthétiques et/ou traités sont aujourd'hui facilement disponibles sur le marché. Chaque pierre porte les caractéristiques de son mode de formation et les consommateurs doivent en connaître la nature grâce à une identification correcte et clairement mentionnée lors de la vente. La photoluminescence est une des techniques les plus pertinentes pour documenter les caractéristiques des diamants qu'il soit naturels, synthétiques ou dont la couleur a été modifiée, ainsi que celles d'autres gemmes.



## VI. BIBLIOGRAPHIE

---

Achard et al. (2005) The control of growth parameters in synthesis of high quality single crystalline diamond by CVD, *Journal of crystal growth*, Vol. 284, Issue 3-4, pp. 396 – 405.

Angus, J. C. (1994). Development of low-pressure diamond growth in the United States. In Spear, K. E., & Dismukes, J. P. (1994). *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*, John Wiley & Sons, New York, Vol. 25, pp. 21-39.

Bernier, P., & Lefrant, S. (1997). *Le Carbone Dans Tous Ses Etats*. Taylor & Francis.

Breeding, C. M., & Shigley, J. E. (2009). The " Type" Classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems & Gemology*, 45(2), 96-111.

Breeding C.M., Wang W. (2008) Occurrence of the Si-V defect center in natural colorless gem diamonds, *Diamond and related materials*, Vol. 17, Issue 7-10, pp. 1335-1344.

Boillat, P. Y., Notari, F., & Grobon, C. (2001). Luminescence sous excitation visible des diamants noirs irradiés: Les luminescences d'arêtes. *Revue de Gemmologie AFG*, 141(142), 37-41.

Butler, J. E., Mankelevich, Y. A., Cheesman, A., Ma, J., & Ashfold, M. N. R. (2009). Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(36), 364201.

Chalain, J. P., Fritsch, E., & Hänni, H. A. (1999). Détection des diamants GEPOL: une première étape. *Revue de Gemmologie AFG*, 138, 24-29.

Chalain, J. P. (2009). About the platelet peak of HPHT - treated diamonds of type Ia, [http://www.ssef.ch/fileadmin/Documents/PDF/650\\_Presentations/EGS2009\\_talk\\_Chalain.pdf](http://www.ssef.ch/fileadmin/Documents/PDF/650_Presentations/EGS2009_talk_Chalain.pdf), 14 juin 2017.

Collins A.T. (1992) The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, Vol.1, Issues 5-6, pp 457-469.

Collins, A. T., & Stanley, M. (1985). Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18(12), 2537.

Collins, A. T., & Spear, P. M. (1983). The 1.40 eV and 2.56 eV centres in synthetic diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(5), 963.

Collins A.T. (1982), Colour centers in diamond, *Journal of Gemology*, vol. 18, N°1, pp. 37 - 75.

Collins, A. T. (1980). Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(14), 2641.

- Crowningshield, T., (1971), General Electric's cuttable synthetic diamonds, *Gems & Gemology*, Vol. 13, No. 10, pp.302-314.
- Delaunay A., Fritsch E., Segura O. (2012) Actualisation des procédures de gradation des diamants au Laboratoire Français de Gemmologie, *Revue de Gemmologie AFG*, N° 182, pp. 4-14.
- D'Haenens-Johansson U., Bhoir M., and Soe Moe K. (2013) Silicon in natural type IIa and type IaB diamond, *Gems & Gemology*, Vol. 49, No 4.
- D'Haenens-Johansson U., Katruscha A., Soe Moe K., Johnson P., Wang W. (2015) Large colorless HPHT synthetic diamonds from New Diamond Technology, *Gems & Gemology*, Vol. 51, No. 3.
- Erel E. (2008) Diamants de couleur traités par irradiation puis chauffage à “basse” température. *Revue de Gemmologie AFG*, 164, 6-10.
- Eaton-Magaña S., Breeding C. M. (2016) An introduction to photoluminescence spectroscopy for diamond and its applications in gemology, *Gems & Gemology*, Vol. 52, No. 1, pp. 2-17.
- Eaton-Magana, S., & D'Haenens-Johansson, U. F. (2012) Recent advances in CVD synthetic diamond quality. *Gems & Gemology*, vol. 48, No. 1, pp. 124-127.
- Eaton-Magaña, S., & Lu, R. (2011). Phosphorescence in type IIb diamonds. *Diamond and Related Materials*, 20(7), 983-989.
- Field, J. E. (Ed.). (1992). The properties of natural and synthetic diamond (p. 65). London: Academic Press.
- Freitas, J. A., Doverspike, K., Klein, P. B., Khong, Y. L., & Collins, A. T. (1994). Luminescence studies of nitrogen-and boron-doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, 3(4), 821-824.
- Hainschwang, T., Notari, F., Fritsch, E., & Massi, L. (2006). Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC diamonds”), and the H2 absorption. *Diamond and Related Materials*, 15(10), 1555-1564.
- Hounscome, L. S., Jones, R., Martineau, P. M., Fisher, D., Shaw, M. J., Briddon, P. R., & Öberg, S. (2006). Origin of brown coloration in diamond. *Physical Review B*, 73(12), 125203.
- Kaiser, W., & Bond, W. L. (1959). Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. *Physical Review*, 115(4), 857.
- Karampelas, S., Fritsch, E., Hainschwang, T., & Gauthier, J. P. (2011). Spectral Differentiation of Natural-Color Saltwater Cultured Pearls from *Pinctada Margaritifera* and *Pteria Sterna*. *Gems & Gemology*, 47(2), 117.
- Landry B. et al. (2012) *Notions de géologie*. 4<sup>e</sup> édition, Modulo, Canada.

- Linares R. (2013) CVD-grown synthetic diamonds, *Gems & Gemology News research*.
- Martineau, P. M., Lawson, S. C., Taylor, A. J., Quinn, S. J., Evans, D. J., & Crowder, M. J. (2004). Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). *Gems & Gemology*, 40(1), 2-25.
- Muséum national d'histoire naturelle (Paris), Bari H., Sautter V. (2001). *Diamant : au cœur de la terre, au cœur des étoiles, au cœur du pouvoir*. Adam Biro Paris, Muséum d'histoire naturelle, Mouawad Jeddah.
- Notari F. (2002). Les diamants incolores de bijouterie. *Pour la science*, (35), p.95.
- Notari F., & Grobon C. (2003). Spectrométrie de fluorescence du chrome dans les spinelles. *Revue de Gemmologie AFG*, 147, 24-30.
- Pagel-Theisen, V. (2001). *Diamond grading ABC: The manual*. Rubin & Son.
- Poon T., Lo C., Law B., (2016). Ring with a CVD synthetic melee diamond. *Gems & Gemology lab notes*, vol. 52, No. 1, pp.75-76.
- Prelas M.A., Popovici G., Biglow L.K. (1998) *Handbook of industrial diamonds and diamond films*. Marcel Dekker, New York.
- Respinger, A. (2006). Introduction au diamant suivi d'un rapport sur : les absorptions infrarouges peu connues, utiles à l'identification de l'irradiation suivie de chauffage (Mémoire de diplôme universitaire de gemmologie). Université de Nantes.
- Richardson, S. H., Gurney, J. J., Erlank, A. J., & Harris, J. (1984). Origin of diamonds in old enriched mantle. *Nature*, 310, 198-202.
- Robertson, R., Fox, J. J., & Martin, A. E. (1934). Two types of diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 232, 463-535.
- (1936). Further work on two types of diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 157(892), 579-593.
- Shigley J. E., Breeding C. M. (2013) Optical defects in diamond: A quick reference chart, *Gems & Gemology*, Vol. 49, No. 2, pp.107-111.
- Shigley J. E., Breeding C. M., Shen H. (2004) An updated chart on the characteristics of HPHT-Grown synthetic diamonds, *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 4, pp. 303-313.
- Solin, S. A. (1972). Photoluminescence of natural type I and type IIb diamonds. *Physics Letters A*, 38(2), 101-102.
- Sutherland, G. B. B. M., Blackwell, D. E., & Simeral, W. G. (1954). The problem of the two types of diamond. *Nature*, 174, 901 - 904

Song Z., Lu T., Tang S., Ke J., Su J., Gao B., Hu N., Zhang J., Zhou J., Bi L., Wang D. (2016) Identification of colourless HPHT-grown synthetic diamonds from Shandong, China. *Journal of Gemology*, Vol. 35, No. 2.

Wang W. and al. (2003) Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (CVD) method, *Gems & Gemology*, Vol. 39, No.4, pp. 268-283.

Wang W. et al. (2012) CVD synthetic diamonds from Gemesis Corp. *Gems & Gemology*, Vol. 48, No. 2, pp.80-97.

Wang W., & Soonthorntantikul W., (2016). Natural colorless Type IIa diamond with bright red fluorescence. *Gems & Gemology lab notes*, vol. 52, No.2, pp. 189-190.

Wang W. & Poon T., (2016). Large blue and colorless HPHT synthetic diamonds. *Gems & Gemology lab notes*, vol. 52, No.2, pp. 195-196.

Wang W. (2014) Identification of CVD synthetic gem diamonds using raman spectroscopy, 11th International GeoRaman Conference, June 15-19, St. Louis, Missouri, USA.

Welbourn C.M., Cooper M., and Spear P.M. (1996) De Beers natural versus synthetic diamonds verification instruments, *Gems & Gemology*, Vol.32, No.3, pp. 156-169.

Willem B., Tallaire A., Barjon J. (2011) Exploring the origin and nature of luminescent regions in CVD synthetic diamond, *Gems & Gemology*, Vol. 47, No. 3, pp.202-207.

Woods, G. S., & Collins, A. T. (1986). New developments in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds. *Journal of Gemology*, 20(2), 75-82.

Woods G.S., (1992-a), The "type" terminology for diamonds, in: *Properties and growth of diamond, emis data reviews series n°9*, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 83 - 84.

Yan L., Liang R., Lu T., Zhu Y., Zhang T., Wang X., Zhang J., Ma H., Song Z. (2015) Identification of a CVD synthetic diamond with a „tree ring“ pattern, *Journal of Gemology*, Vol. 34, No. 8.

Zaitsev A. M. (2001) *Optical properties of diamond a data handbook*, Springer-Verlag, Berlin.

Zhu, H., Pearson, K., & Kim, J. R. (2012) *U.S. Patent Application No. 12/929,567*.

## VII. ANNEXES

Le système de classification des 4C est mondialement utilisé pour évaluer une pierre. Tiré de l'anglais, le quatre C sont la couleur (Colour), la pureté (Clarity), la taille (Cut) et le poids en Carat. Le terme carat est dérivé de *Keration*, le nom grec pour caroubier dont les graines ont été utilisées pendant des siècles comme poids de pesée des matières précieuses. Devenu métrique en 1913, un carat équivaut à 0.2 grammes.

Dans le cas de diamants incolores, la couleur est définie visuellement par comparaison avec des pierres de références. Chaque pierre de référence ayant la meilleure teinte (la plus incolore) de son grade. La gradation de la couleur se fait à travers la culasse (figure 3). Les conditions sont standardisées : un fond blanc, une lampe avec une ampoule de 6500K (Norme CIE D65), un environnement propre. Les diamants incolores reçoivent un grade sous forme de lettre, de D, absolument incolore à Z, la moins incolore. La teinte jaune témoigne de la présence d'azote. La teinte brune, plus difficile à grader, est causée par le *graining*.

*Graining* : définit les fines lignes incolores, brunes ou roses, parallèles observées dans les diamants naturels. Le *graining* est le témoin visible de déformations plastiques post croissance subies par le diamant.

Grade	Apparence visuelle
D, E, F	Incolore
G, H, I, J	Presque incolore
K, L, M	Jaune ou brun très faible
N à R	Jaune ou brun très clair
S à Z	Jaune ou brun clair

Tableau 8 : Système de gradation de la couleur défini par le GIA.

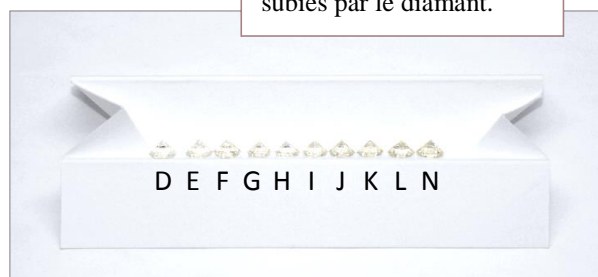


Figure 28 : Série de diamants (Photo F. Notari).

Le grade de pureté indique la présence ou l'absence d'inclusions dans le cristal. Leur quantité, leur position, leur taille et leur contraste vont influencer le grade. En laboratoire, la gradation se fait visuellement à l'aide d'une loupe à grossissement 10x puis d'un microscope de gemmologie pour la confirmation. Le grade final sera défini avec un grossissement de 10x.

Egalement tiré de l'anglais, les grades de pureté vont de IF (*internally flawless*) à I 3 (*included*).

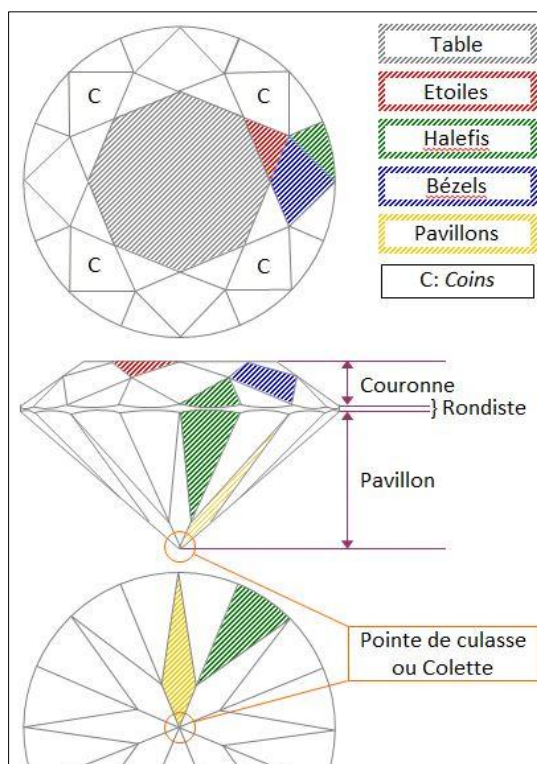
Grade	Signification	Apparence visuelle à la loupe 10x
IF	Internally flawless	Pas d'inclusion ou de défaut visible
VVS 1, VVS 2	Very, very slightly included	Inclusions extrêmement à très difficile à voir
VS 1, VS 2	Very slightly included	Inclusions difficile à assez facile à voir
SI 1, SI 2	Slightly included	Inclusions facile à très facile à voir
I1, I2, I3	Included	Inclusions évidentes qui peuvent affecter la brillance

Tableau 9 : Système de gradation de la pureté définie par le GIA.

La taille est la forme donnée au cristal par le diamantaire. Le diamant est facetté selon différentes formes et style de taille. La taille rond brillant est la plus courante. Poire, marquise, rectangle, coussin sont des formes souvent rencontrées.

Un système de gradation standard s'applique au rond brillant. La taille est évaluée excellente (*excellent*), très bonne (*very good*), bonne (*good*), passable (*fair*) et médiocre (*poor*). Le grade de taille est déterminé selon une combinaison de valeurs mesurées et d'observations visuelles. La dimension de la table (en %), l'angle du pavillon, l'angle de la couronne, la hauteur totale (en %),

l'épaisseur du rondiste et la taille de la colette sont mesurés. La symétrie générale et la qualité du poli sont évalués visuellement, de excellent à médiocre. De nombreuses publications sont disponibles sur les systèmes et méthodes de gradation. (Pagel-Theisen, 2001; Delauney et al. 2012).



*Figure 29 : Dénomination des facettes et parties de la taille moderne ronde brillant. Les coins sont les quatre premières facettes posées. Ils sont ici mentionnés mais ne sont pas considérés dans le cadre de la gradation. Les haléfis sont distingués en "de couronne" ou "de culasse". La colette est la pointe du pavillon ; elle peut être finie d'une petite facette (Franck Notari, 2002).*