

DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

**présenté
devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques**

**Par
Stefanos KARAMPELAS**

Absorptions infrarouges inhabituelles des diamants dans la zone à un phonon.

**soutenu publiquement le 15/10/ 2007
au Département des Sciences et de la Terre
devant la commission d'examen composée de :**

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. S. LEFRANT	Professeur	Vice-président
M. J. GIRARDEAU	Professeur	Examineur
M. B. RONDEAU	Maître de conférences	Examineur
M. F. NOTARI	Directeur du Gemtechlab	Examineur
M. H. GARCIA-GUILLERMINET	Directeur du Laboratoire Français de Gemmologie (LFG)	Examineur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

AVANT-PROPOS

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre de la préparation au Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG) de Nantes. J'ai voulu à l'occasion de cette formation compléter mes connaissances sur les gemmes. J'ai donc choisi le diamant, la pierre la plus importante en gemmologie, afin de me familiariser au vocabulaire utilisé. En effet, j'ai travaillé sur les grenats et les tourmalines pendant mon mémoire de diplôme de Géologie (Université d'Aristote de Thessalonique, Grèce), sur les améthystes dans le cadre de mon DEA (DEA Géosciences en collaboration entre l'Université de Rennes et l'Université de Nantes) et sur les perles pendant ma thèse (thèse en cotutelle entre l'Université d'Aristote de Thessalonique et l'Université de Nantes) que je fais parallèlement à ce travail.

J'ai eu la chance qu'un sujet, qui est à la fois scientifique et en rapport avec les diamants, me soit proposé par le Professeur Emmanuel Fritsch, mon "pastor" sur les pierres précieuses. Plus précisément, en connaissant mon expérience sur la spectroscopie vibrationnelle il m'a proposé un sujet approprié portant sur l'étude des absorptions infrarouges inconnues des diamants dans la zone à un phonon.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ma mère (Despina), mes sœurs (Sofia et Lia) et mon père (Panayioits) pour leur présence, leur patience et le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ce projet et de ma vie en général.

Merci à ma grande-mère, Sofia, qui nous a "laissé" à la fin de la troisième semaine des cours de DUG, pour tout ce qu'elle a fait pendant sa vie pour son "grand" petit-fils.

Je tiens également à remercier le professeur Emmanuel Fritsch de m'avoir confié ce sujet de stage.

Je tiens aussi à remercier Thomas Hainschwang, directeur de Gemlab Est. de Vaduz et Franck Notari, directeur du laboratoire Gemtechlab de Genève pour le prêt des échantillons rares pour cette étude.

Merci à Eloïse Gaillou pour la patience qu'elle a eu de corriger mon mémoire. Sans elle, ce manuscrit n'aurait pas été lisible et clair.

Merci à Benjamin Rondeau et encore une fois à Emmanuel Fritsch pour la relecture de mon mémoire et leur aide pour l'améliorer scientifiquement.

Un petit mot pour ma promotion de DUG année 2005-2006, autant hétéroclite que conviviale.

Merci à toutes les personnes qui n'ont pas forcément été présentes mais qui ont toujours su être autour de moi pour me soutenir et me supporter dans les moments difficiles lors des dernières années. Je pense tout particulièrement à Christoforos Benetatos, Pierre Arroucau et Fady El Haber.

Pour conclure ce chapitre, je remercie les membres du jury d'accepter de juger ce travail.

SOMMAIRE

I-Introduction.....	5
II- Etat des connaissances.....	6
1. Généralités sur le diamant.....	6
2. Absorption infrarouge (IR) du diamant.....	9
2.1 <i>Présentation des défauts utilisés pour la classification des diamants par types</i> .10	
2.1.1 <i>Centre C (ou N)</i>	10
2.1.2 <i>Agrégat A</i>	11
2.1.3 <i>Agrégat B</i>	11
2.1.4 <i>Les plaquettes</i>	12
2.1.5 <i>Bore</i>	12
2.2 <i>Classification des diamants</i>	13
2.2.1 <i>Type II</i>	13
2.2.1.1 <i>Type IIa</i>	13
2.2.1.2 <i>Type IIb</i>	14
2.2.2 <i>Type I</i>	14
2.2.2.1 <i>Type Ib</i>	15
2.2.2.2 <i>Type Ia</i>	16
2.2.3 <i>Types ou cas « exotiques »</i>	19
2.2.3.1 <i>Type IIc</i>	19
2.2.3.2 <i>Type Ib/IaAB</i>	19
2.2.3.3 <i>Cas des fortes absorptions</i>	19
2.3 <i>Autres absorptions infrarouges d'intérêt</i>	20
2.3.1 <i>Hydrogène</i>	20
2.3.2 <i>CO₂</i>	21
2.3.3 <i>Les « amber centres »</i>	22
2.4 <i>Absorptions dans la zone à un phonon peu connues</i>	22
2.4.1 <i>Centres peu connus dans la zone à un phonon</i>	22
2.4.2 <i>Diamant dit du « 3^e type »</i>	26

III- Matériaux et méthodes	27
1. Description des échantillons.....	27
2. Méthodes.....	28
2.1 <i>Gemmologie classique</i>	28
2.1.1 <u>La loupe binoculaire</u>	28
2.1.1.1 <i>Principe</i>	28
2.1.1.2 <i>Protocole expérimental</i>	28
2.1.2 <u>La luminescence à la lampe Ultra-Violette (UV)</u>	28
2.1.2.1 <i>Principe</i>	28
2.1.2.2 <i>Protocole expérimental</i>	28
2.2 <i>Méthodes de laboratoire</i>	28
2.2.1 <u>La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier</u>	28
2.2.1.1 <i>Principe</i>	28
2.2.1.2 <i>Protocole expérimental</i>	29
2.2.2 <u>L'imagerie de catodoluminescence (CL)</u>	32
2.2.2.1 <i>Principe</i>	32
2.2.2.2 <i>Protocole expérimental</i>	32
IV- Résultats.....	33
1. <i>Gemmologie classique</i>	33
2. <i>Méthodes de laboratoire</i>	35
2.1 <i>La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier</i>	35
2.2 <i>L'imagerie de catodoluminescence (CL)</i>	47
V- Discussion.....	51
VI- Conclusion.....	54
VII- Bibliographie.....	55

I- INTRODUCTION

La classification des diamants est fondée sur la présence ou l'absence de défauts dus à l'azote. Les diamants qui ne contiennent pas d'azote (ou en très faible quantité) sont de type II. Ceux qui contiennent de l'azote sont de type I. Le type de diamant est défini par sa spectre infrarouge. Les défauts dus à l'azote sont observés grâce aux spectres d'absorption infrarouge dans la zone à un phonon (entre 400 et 1500 cm^{-1}). Ces défauts se retrouvent dans la plupart des diamants naturels.

Néanmoins, dans de très rares cas, les diamants ne sont pas classifiables dans ces catégories connues : ils présentent des absorptions dans la zone à un phonon qui ne correspondent à aucun agrégat de l'azote connu. On appelle ces diamants : «diamants du 3^e type », appellation proposée par Emmanuel Fritsch et Franck Notari qui ont les premiers observés ces absorptions.

Le but de cette étude est d'identifier les absorptions « exotiques » des diamants dans la zone à un phonon. Six pierres naturelles montrant des absorptions infrarouges inconnues (« exotiques ») ont ainsi été prêtées par Thomas Hainschwang. Un autre diamant m'a été fourni par Franck Notari. Les absorptions ont été observées sur ces échantillons lors d'une acquisition à haute résolution afin d'obtenir leur forme vraie. Ces mêmes diamants ont également été observés en cathodoluminescence (CL) afin de voir si quelques absorptions en infrarouge correspondent à des croissances particulières.

II- ETAT DES CONNAISSANCES

1. Généralités sur le diamant

Le diamant idéalement pur n'est composé que de l'élément carbone. Le diamant naturel consiste en 98,9% de ^{12}C (isotope 12 du carbone) et 1,1% de ^{13}C (isotope 13 du carbone). Il diffère des autres minéraux composés de carbone tel le graphite ou la lonsdaléite par l'arrangement de ses atomes, sa structure cristalline (cristallise dans le système cubique holoèdre), et la façon dont ses atomes de carbone sont connectés entre eux. Tout ceci confère au diamant ses propriétés mécaniques (très grande dureté ; matériau le plus dur connu donc utilisé en découpe et en abrasion), ses propriétés thermiques (forte conductivité thermique), ses propriétés électriques (conductivité électrique nulle -ou négligeable- à l'exception près des diamants de type IIB qui sont semi-conducteurs), ses propriétés chimiques (inerte chimiquement et ne se corrode pas) ainsi que ses propriétés optiques (le diamant pur est transparent aux ultraviolets jusqu'à 230 nm).

Le diamant représente la forme cristallisée stable à haute température et haute pression de l'élément carbone. Sa cristallisation a lieu sur de courtes périodes de temps à l'échelle géologique, mais le diamant reste dans le manteau terrestre (aux profondeurs allant d'environ 150 à 2900 km) pendant de longues périodes (10^6 à 10^9 années) (Sauter et al. 2002).

Après le début de leur formation, les diamants peuvent subir de nombreux cycles de dissolution - recristallisation lors de leur résidence au sein de la Terre. Ce sont des activités volcaniques rapides et intenses qui vont permettre aux diamants de remonter des grandes profondeurs vers la surface de la Terre, un peu à la manière d'un ascenseur extrêmement rapide. Ce sont ces conditions cinétiques particulières qui vont empêcher la transformation du diamant en graphite, et ainsi permettre au diamant d'exister dans les conditions de température et de pression qui existent à la surface de la Terre. Ce volcanisme est de type kimberlitique, du nom de Kimberley, célèbre gisement de diamants d'Afrique du Sud, ou la roche volcanique porteuse de diamant a été identifiée pour la première fois. On connaît aussi une autre roche volcanique porteuse (ou

transporteuse) de diamant : c'est la lamproïte, qui est exploitée en particulier à Argyle en Australie.

Les diamants peuvent se trouver en gisements primaires et en gisements secondaires. En gisements primaires, les diamants sont principalement extraits, comme on a cité précédemment, de deux types de roches volcaniques, de compositions chimiques et minéralogiques sensiblement différentes, les kimberlites (ex. les mines au Canada, les mines de Kimberley en Afrique du Sud, les mines de Sibérie en Russie etc.) et les lamproïtes, plus potassiques (ex. les mines d'Argyle en Australie, à Panna en Inde etc.). Les diamants sont aussi extraits de gisements secondaires (appelés gisements alluviaux ou placers). Ces gisements sont formés suite au transport par les cours d'eau (alluvionnaire) de minéraux dont le diamant, qui ont été arrachés par altération et érosion des gisements primaires (ex. les mines en Sierra Leone, les mines en Libéria, les mines aux Minas Gerais en Brésil etc.) (Eberlé, 2002).

L'analyse des inclusions minérales qu'il est possible de trouver dans les diamants atteste que ceux-ci se forment principalement dans deux types de roches mantelliques, les péridotites et les éclogites (Meyer, 1985). Plus précisément les diamants qui contiennent des inclusions d'olivine et/ou de chromite et/ou de pyroxène et/ou encore de grenat riche en magnésium proviennent de péridotites. Les inclusions typiques des diamants qui proviennent des éclogites sont les grenats orange riches en calcium et les pyroxènes bleutés riches en sodium (Sauter et al. 2002).

Les diamants peuvent se présenter en de multiples formes cristallines, toutes dérivées du système cubique. Les trois formes de croissance les plus répandues en termes de fréquence sont la croissance octaédrique, fibreuse et cuboïde. L'octaèdre est la forme cristalline la plus répandue du diamant naturel et synthétique (Harlow, 1998). Cette forme est liée à un mode de croissance lent. Quand les conditions (i.e. température, pression et concentration en carbone) sont adéquates pour une croissance rapide du diamant, le diamant octaédrique ne croît plus en faces régulières mais développe de longues fibres qui s'accroissent (Sunagawa, 2005), chacune de ces fibres s'étirant dans une direction octaédrique. Le résultat macroscopique est la formation d'un cube aux faces granuleuses (pseudo-cube fibreux). On ne connaît ces diamants que dans la nature et pas en synthèse (Rondeau et al. 2005a). La morphologie cuboïde est très différente de la morphologie

cubique (faces planes et arêtes vives). La présence de forte concentration d'hydrogène dans le milieu de croissance du diamant est probablement responsable de la croissance cuboïde et pas octaédrique (Rondeau et al. 2005a). Les diamants peuvent posséder aussi des centres liés à la présence de nickel. Il existe d'autres formes cristallines, liées à la dissolution ou résultant de la combinaison de différents modes de croissance (croissance mixte). Par exemple les octacubes sont issus d'une croissance mixte successive dans le temps, cuboïde puis octaédrique. Les cuboïdoctaèdres sont issus d'une croissance simultanée cuboïde et octaèdre. Il ne faut pas confondre ces derniers qui sont naturels (par exemple quelques diamants caméléons), avec les cubo-octaèdres, synthétiques (Rondeau et al. 2005b). Le diamant peut aussi se macler.

Les diamants se classent en trois grandes qualités : la qualité gemme, la qualité « presque gemme » et la qualité industrielle. Les diamants incolores taillés sont classés selon quatre critères gemmologiques fondamentaux : la couleur, la pureté, la masse et la taille. Si le diamant est intensément coloré, sa couleur joue le rôle le plus important en termes de valeur. Les diamants existent dans presque toutes les couleurs du spectre visible. Les couleurs les plus répandues aux plus rares sont le : brun, jaune, rose, noir, blanc, orange, bleu, pourpre, vert et rouge (Harlow, 1998). Les origines précises des causes responsables de ces couleurs n'ont pas encore été élucidées.

La nomenclature attribuée au diamant est fondée sur une de ses caractéristiques optiques. Les diamants de type I ne sont pas transparents au rayonnement UV tandis que les diamants de type II le sont, jusqu'à 230 nm (Fritsch et al, 1991 et références à l'intérieur). Les diamants semi-conducteurs sont classés comme type IIb. Pour obtenir une propriété de conduction électrique, la teneur en bore doit être supérieure à la teneur en azote (Collins, 1993). Cette classification rend également compte de la présence d'impureté (en quantité significative) en azote dans le diamant de type I (Kaiser et al. 1959). Les diamants du type II ne contiennent pas d'azote ou en quantité si faible (<2 ppm) que les spectromètres d'absorption infrarouge ne détectent pas sa présence (Woods, 1992a). Le type de diamant est défini par leur spectre infrarouge.

2. Absorption infrarouge (IR) du diamant

Le spectre infrarouge du diamant est subdivisé suivant le nombre de phonons qui interviennent lors des transitions vibrationnelles. Il existe les zones à un, deux et trois phonons (**figure 1**). Pour plus de trois phonons, les probabilités de transition sont plus faibles pour donner lieu à une absorption mesurable.

La zone à un phonon s'étend de 400 à 1500 cm^{-1} . Pour des raisons de symétrie, cette zone est interdite en infrarouge, alors qu'elle est permise en spectrométrie vibrationnelle de diffusion Raman. Cette zone est appelée aussi 'zone des défauts' ou moins correctement « région de l'azote ». Les signaux observés dans cette région sont donc reliés aux défauts présents au sein du réseau du diamant. Certains éléments ou association d'éléments (molécules), présents à l'état de trace, vont ainsi générer leurs propres absorptions qui vont se superposer au spectre du diamant « parfait ». Certains défauts permettent souvent de faire apparaître la raie Raman du premier ordre (à 1332 cm^{-1}) sur le spectre infrarouge.

La zone à deux phonons est comprise entre 1500 et 2700 cm^{-1} environ. Dans cette zone, on trouve les bandes d'absorption intrinsèques du diamant. Des absorptions liées à la présence du bore (à 2456 cm^{-1}) en substitution dans le réseau ou à la présence de CO_2 peuvent aussi être observées (**figure 1**).

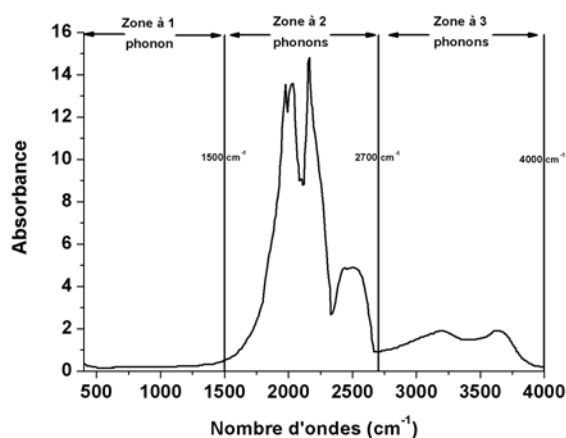


Figure 1 : Spectre infrarouge d'un diamant (FN456) de type IIa (dit aussi « pur »). La zone à un phonon (dit aussi zone des défauts ou région de l'azote) s'étend de 400 à 1500 cm^{-1} . Les zones à 2 et 3 phonons s'étendent de 1500 à 2700 cm^{-1} et de 2700 à 4000 cm^{-1} respectivement. Dans ces zones se retrouvent les pics intrinsèques des diamants. Modifié d'après Massi, 2006.

La zone à trois phonons s'étend de 2700 à 3900 cm^{-1} environ. Dans cette région on peut observer des absorptions dues au bore, à la liaison carbone-hydrogène (C-H), azote-hydrogène (N-H) etc. Au-delà de 3900 cm^{-1} , on peut également observer des bandes (la deuxième harmonique de la déformation angulaire et les overtones) dans les diamants riches en hydrogène et les « amber centers » (à 4168 cm^{-1} par exemple). De nombreuses bandes sont aussi observées dans les diamants traités et les diamants synthétiques. Plus de détails sur ces bandes peuvent être obtenus dans Zaitsev, 2001.

2.1 Présentation des défauts utilisés pour la classification des diamants par types

Les défauts dans les diamants sont principalement liés à la substitution d'atomes d'azote, de bore et plus rarement à des lacunes en atomes de carbone. Cependant il existe d'autres impuretés telles que l'hydrogène (qui est la seconde impureté la plus courante dans les diamants, en concentration de 0.1 à 1% ; De Weerd et al. 2002). Ci-dessous les absorptions utilisées pour classer les diamants par types sont présentées.

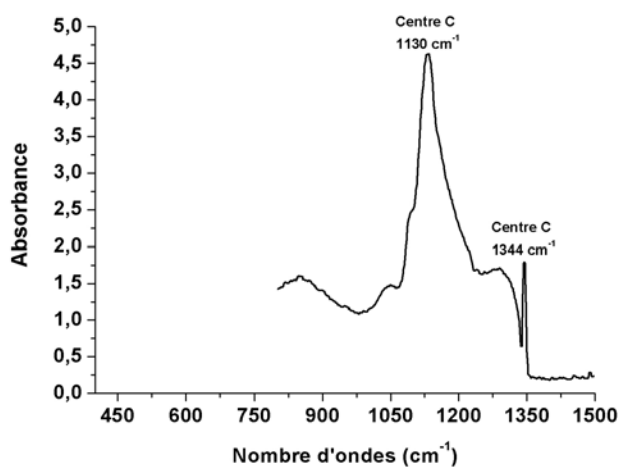


Figure 2 : Spectre infrarouge dans la zone à un phonon d'un diamant qui contient le centre C (absorptions principales à 1130 et à 1344 cm^{-1}). Modifié d'après Lawson et Kanda, 1993.

2.1.1 Centre C (ou N)

Dans ce défaut un atome d'azote remplace un atome de carbone en laissant une liaison insaturée (défaut N). En infrarouge (**figures 2 et 6**), la zone à un phonon présente un maximum à 1130 cm^{-1} (probablement associée à un mode de vibration quasi-local des atomes d'azote en substitution) et un pic fin à 1344 cm^{-1} (probablement associé à un

mode de vibration de l'atome de carbone localisé sur la liaison C-N contenant l'électron non apparié (Massi, 2006). Ce centre est très souvent présent dans les diamants contenant de très grandes quantités d'azote (Zaitsev, 2001). Dans les diamants gemmes, la concentration de ce centre est plus faible (communication personnelle Fritsch, 2007).

2.1.2 *Agrégat A*

L'agrégat A représente l'association de deux atomes d'azote substitués (défauts N-N). En infrarouge (**figures 3 et 7**), la zone à un phonon est représentée par un continuum débutant à 1332 cm^{-1} , sur lequel sont superposés le pic principal à 1280 cm^{-1} et des pics annexes à 1212 (Woods, 1992b), 1096 et 484 cm^{-1} (Zaitsev, 2001). Les pics à 484 et à 1280 cm^{-1} sont corrélés en fonction de la teneur en agrégat A dans les diamants.

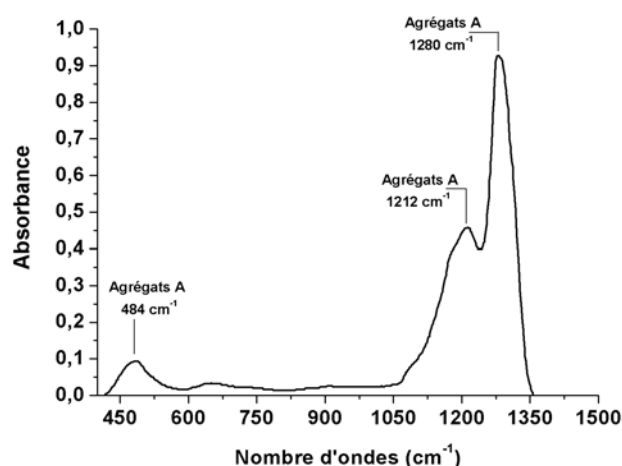


Figure 3 : Spectre infrarouge dans la zone à un phonon d'un diamant qui contient des agrégats A (absorptions principales à 484 , à 1212 et à 1280 cm^{-1}). Modifié d'après Clark et Davey 1984b.

2.1.3 *Agrégat B*

L'agrégat B représente l'association de quatre atomes d'azote dans un site tétraédrique autour d'une lacune de carbone (défaut 4N-V). En infrarouge, (**figures 4 et 8**), la zone à un phonon est représentée par une zone d'absorption débutant à 1332 cm^{-1} , sur lequel se superposent un pic fin à 1332 cm^{-1} , un pic large à environ 1175 cm^{-1} (accompagné par un épaulement à 1096 cm^{-1}), un pic à 1010 cm^{-1} (Woods, 1992c) mais aussi des pics à 780 cm^{-1} et à 754 cm^{-1} (Zaitsev, 2001).

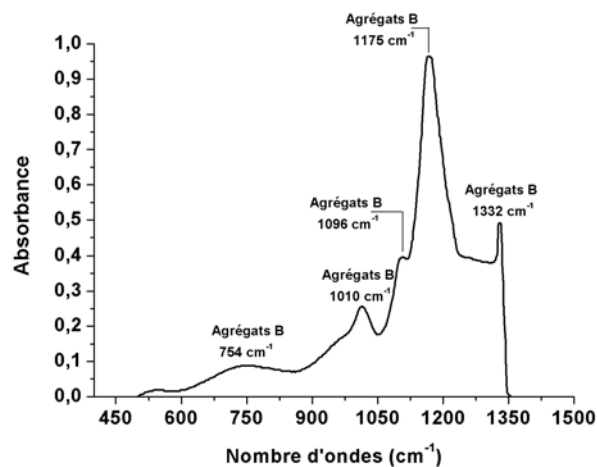


Figure 4 : Spectre infrarouge dans la zone à un phonon d'un diamant qui contient des agrégats B (absorptions principales à 754, à 1010, à 1096, à 1175 et à 1332 cm⁻¹). Modifié d'après Clark et Davey 1984b.

2.1.4 Les plaquettes

Les plaquettes représentent l'association complexe d'atomes d'azote et de carbone sous forme de défauts plan étendus dans les diamants très riches en azote (Massi, 2006 et références à l'intérieur). Elles correspondent à un stade ultime d'agrégation. La taille des ces plaquettes varie de quelques nanomètres à quelques micromètres et leurs concentrations entre 10^{14} et 10^{16} par m³ (Evans, 1992). En infrarouge (**figures 8 et 9**), le pic lié aux plaquettes se trouve entre 1358 et 1380 cm⁻¹ suivant la taille des plaquettes ; plus les plaquettes sont grandes, plus le sommet de l'absorption est décalé vers les faibles nombres d'ondes. Ce défaut est parfois nommé « B' centre » ou « B2 » car il n'est jamais observé seul mais toujours en association avec les agrégats B (Zaitsev, 2001).

2.1.5 Bore

L'élément bore (B) se présente dans les diamants en substitution sur un site carbone. Cet élément est présent à hauteur des quelques ppm maximum dans les diamants naturels de couleur bleu ([B] < quelques ppm, (Badzian et al. 1986) ; [B] < 1 ppm (Collins, 1993) ; [B] < 10 ppm (Chrenko et Strong 1975)). En infrarouge, la zone à un phonon présente une bande faible à 1290 cm⁻¹ et dans la zone à deux et trois phonons des bandes à environ 2455, 2805, 2931 et 4090 cm⁻¹ (zone de ± 3500 à ± 5500 cm⁻¹) tous liés à la substitution de bore dans le réseau (**figure 5**).

2.2 Classification des diamants

On a précédemment défini deux types de diamants : les diamants de type I contenant de l'azote, des diamants de type II dépourvus d'azote. A l'intérieur même de ces deux grands types, des sous types ont été définis grâce à la spectrométrie infrarouge. Les descriptions qui suivent ne sont valables que pour des « pôles purs », relativement rares naturellement. Les diamants naturels sont le plus souvent un mélange à l'échelle microscopique de différents types.

2.2.1 Type II

L'azote est ici en trop petite quantité pour être détecté à l'aide d'un spectromètre infrarouge classique. Dans la littérature, les concentrations en azote des diamants de type IIa sont données pour être inférieures à 40 ppm ($0 < [N_{\text{ppm}}] < 5$ (Chrenko et Strong 1975) ; $[N_{\text{ppm}}] < 20$ Badzian et al. 1986) ; $4 < [N_{\text{ppm}}] < 40$ (Sellschop, 1992)). Les appareils d'aujourd'hui peuvent détecter les éléments en trace (comme l'azote à ce cas) en concentration très faible et avec très haute précision. C'est probablement à cause de ça que les concentrations exactes en azote, qu'on pourra détecter dans les diamants de type IIa, ont augmenté les dernières années. Les diamants de type II sont très rares dans la nature. Moins de 1% des diamants naturels ne montrent pas de trace de défauts liés à l'azote (Zaitsev, 2001). Les diamants de type II sont transparents aux ultraviolets jusqu'à 230 nm. On distingue deux sous types au type II :

2.2.1.1 Type IIa

Les diamants de type IIa sont dits purs. Idéalement ils ne contiennent que du carbone, bien qu'on ait observé que de petites quantités d'azote puissent être présentes. La zone à un phonon du spectre infrarouge (et du visible) ne présente, en principe, pas d'absorption. Ces diamants sont par conséquent en principe (parce que leur spectre visible ne présente pas d'absorption) incolores. Les diamants de ce type ne présentent que les pics intrinsèques des diamants (**figure 1**). En théorie, ils peuvent contenir aussi du bore. Néanmoins, à cause de la présence d'azote il y a une compensation donneur-accepteur et la présence du bore ne s'exprime pas sous la forme d'accepteur, donc du type IIb. Les diamants incolores « Cullinan » (3106.75 carats brut) et « Koh-i-Noor » (105 carats) sont de type IIa. De plus, avec les spectromètres infrarouge d'aujourd'hui l'azote est à peine

délectable dans ce type de diamant. Donc, il y en a des diamants coloré de type IIa. Le diamant rose « Grand Condé » est de type IIa (9.01 carats) aussi.

2.2.1.2 Type IIb

Les diamants de type IIb sont des diamants ayant des propriétés de conduction électrique (les porteurs de charges étant les électrons) dues à la présence de l'élément bore (B) en substitution sur un site carbone. Pour obtenir une propriété de conduction électrique, le bore (accepteur d'électron) doit être en concentration supérieure à celle de l'azote (donneur d'électron) (Collins, 1993). Sur les spectres infrarouges des diamants de type IIb, on retrouve la forme d'un type IIa (absorptions intrinsèques du diamant ; **figure 1**), plus les pics liés à la substitution de bore dans le réseau (voir §2.1.5 et **figure 5**). L'hydrogène est aussi observé dans les diamants de ce type (communication personnelle Franck Notari 2007). Les diamants naturels de type IIb sont le plus souvent bleus à gris bleus. En effet, la présence de bore en concentrations suffisantes induit une absorption dans l'infrarouge qui s'étend jusque dans le visible, absorbant le rouge et l'orange, et donc transmettant majoritairement le bleu. Le diamant bleu historique « Hope » (45.52 carats) est le plus connu des diamants de type IIb.

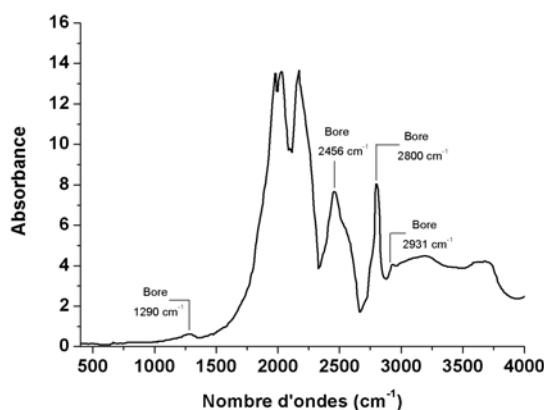


Figure 5 : Spectre infrarouge d'un diamant naturel (FN4365), de type IIb, montrant le bore (absorptions principales à 1290, à 2546, à 2800 et à 2931 cm^{-1}). Modifié d'après Massi, 2006.

2.2.2 Type I

Ce type est caractérisé par la présence de l'azote (N) donneur d'électrons, comme principale impureté au sein du réseau diamant. L'azote dans ce type de diamants peut se

trouver agencé de plusieurs façons. Selon cet arrangement et leur spectre infrarouge, on distingue deux sous types des diamants de type I (et plusieurs sous catégories) :

2.2.2.1 Type Ib

Les diamants de ce type contiennent de l'azote qui est assimilé, lors de la croissance, sous la forme d'atomes d'azote isolés (centre C, voir plus haut) substitués aux atomes de carbone. De tels atomes sont actifs en résonance paramagnétique électronique. La concentration de l'azote est généralement de 25 à 500 ppm, mais des teneurs de 500 ppm ont été décrites dans des diamants type Ib synthétique (Fritsch et Scarratt 1992). Les diamants de type Ib purs sont naturellement rares (0.1 %, Woods, 1992a) mais très répandus pour les synthétiques (où l'azote est incorporé sous forme atomique). Le caractère Ib est très fréquemment détecté dans les diamants de type Ia (**figure 6**). Donc, le spectre infrarouge des diamants de ce type est un mélange des pics intrinsèques des diamants (**figure 1**) et de ceux du centre C (**figures 2 et 6**). Une bande à 1240 cm^{-1} est observée dans les diamants de type du type Ib (ou qui ont un caractère Ib) (Collins et Mohamed, 1982) et aussi du même type et riche en hydrogène (Woods et Collins 1983). Cette bande est probablement corrélée à une absorption à 2.6 eV (480 nm) (Collins et Mohamed 1982).

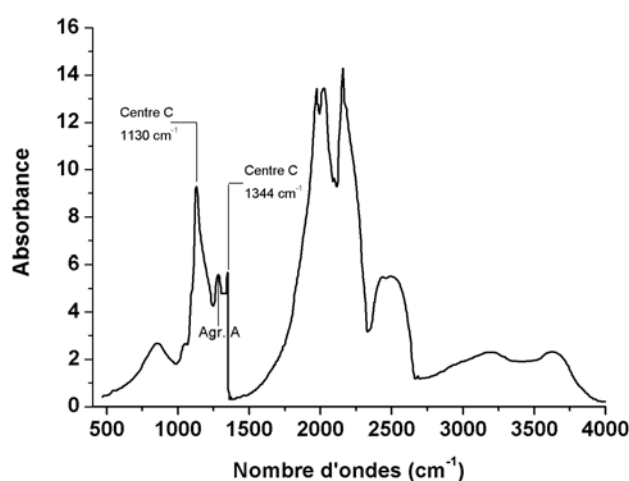


Figure 6 : Spectre infrarouge d'un diamant synthétique russe (535), de type Ib, montrant le centre C (dit aussi défaut N) vers 1130 et 1344 cm^{-1} . On note également la présence d'un peu d'agrégat A. A cause de cela on nomme ce type : Ib>>IaA. Modifié d'après Massi, 2006.

2.2.2.2 Type Ia

Les atomes d'azote, dont la concentration sous forme monoatomique est généralement importante (entre 200 et 2500 ppm, cependant elle peut parfois atteindre 4000 ppm ; Zaitsev, 2001 et références à l'intérieur), peuvent migrer et former des agrégats. La grande majorité des diamants naturels appartiennent à ce type. En infrarouge, suivant l'analyse de la zone à un phonon, il est possible de distinguer les sous catégories suivantes :

- *Type IaA*. La première sorte d'agrégat à se former est une paire d'atomes d'azotes adjacents substitutionnels, dénommée agrégat A (Davies, 1976). Les diamants qui contiennent exclusivement des agrégats A sont appelés diamants de type IaA, cas assez courant (**figure 7**). Donc, le spectre infrarouge des diamants de ce type est un mélange des pics intrinsèques des diamants (**figure 1**) et de ceux d'agrégats A (**figure 3**).

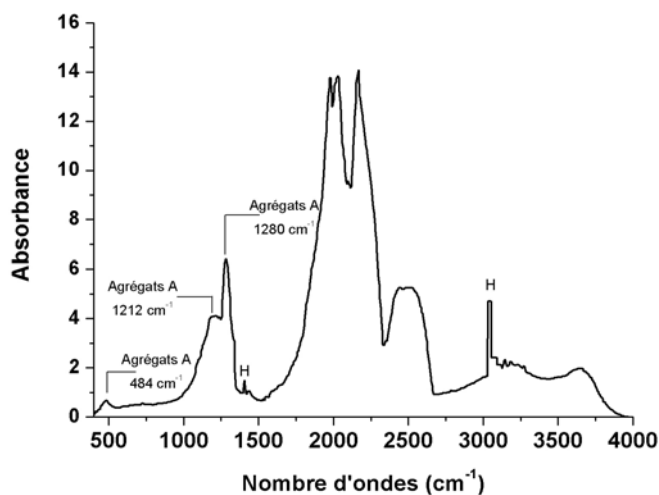


Figure 7 : Spectre infrarouge d'un diamant (TH003), de type IaA, montrant des agrégats A (absorptions à 484, à 1212 et à 1280 cm^{-1}). On note également la présence de l'hydrogène. Modifié d'après Massi, 2006.

- *Type IaB*. Des temps de résidence plus longs et des températures plus élevées provoquent la formation de l'agrégat B, qui est un agrégat de quatre atomes d'azote substitutionnels dans un site tétraédrique autour d'une lacune de carbone (Clark et al. 1992). Les diamants qui contiennent exclusivement des agrégats B

sont appelés diamants du type IaB. Donc, le spectre infrarouge des diamants de ce type est un mélange des pics intrinsèques des diamants (**figure 1**) et de ceux d'agrégats B (**figure 4**). Ces diamants sont rares dans la nature.

- *Type IaB régulier et irrégulier.* Durant les processus d'agrégation, des défauts planaires (appelés plaquettes ou « B' centre » ou « B2 ») apparaissent sur les plans {001} (Clark et al. 1992). Ils sont dus à une association d'azote et de carbone, lorsque le diamant est riche en azote. Le spectre infrarouge des diamants de ce type est un mélange des pics intrinsèques des diamants (**figure 1**), ceux dus à la présence d'agrégats B et ceux dus à la présence de plaquettes (**figures 8 et 9**). Les diamants de type IaB qui contiennent des plaquettes ont d'ailleurs été divisés en deux groupes selon la proportionnalité entre l'absorption liée aux plaquettes et celles liées aux agrégats B. Donc, si l'intensité du pic provoqué par la présence des plaquettes est corrélée avec ceux provoqués par la présence des agrégats B, le diamant est du *type IaB régulier*. Si l'intensité de l'absorption des plaquettes n'est pas corrélée avec l'absorption des agrégats B, le diamant est du *type IaB irrégulier*.

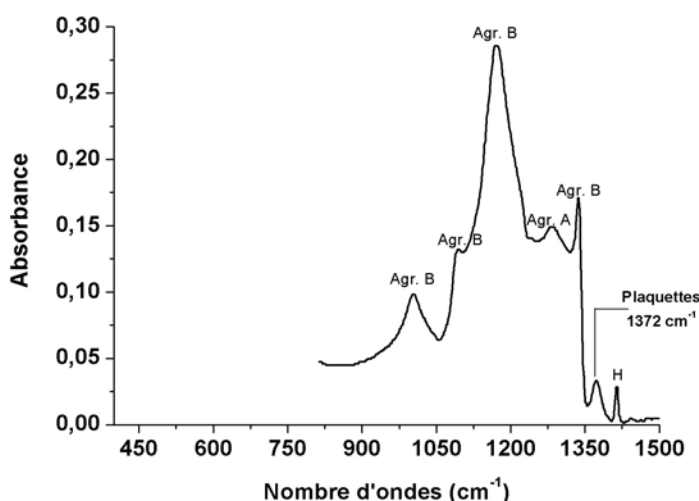


Figure 8 : Spectre infrarouge d'un diamant (902), de type IaA<<B irrégulier. On observe donc les absorptions provoquées par les agrégats A et B et aussi une absorption à 1372 cm⁻¹ qui est à causée par la présence des plaquettes. L'intensité de l'absorption des plaquettes n'est pas corrélée avec l'absorption des agrégats B. Le diamant a un caractère B irrégulier On note également la présence de l'hydrogène. Modifié d'après Massi, 2006.

Dans le spectre infrarouge, le pic lié aux plaquettes des diamants du type IaB irrégulier est plus faible que celui d'un diamant du type IaB régulier. Les diamants du type IaB irréguliers montrent une fraction des plaquettes qui a été dégradée (Massi, 2006 et références à l'intérieur). Les diamants de type IaB qui contiennent des plaquettes sont courants dans la nature.

- *Type IaAB*. Les diamants peuvent à la fois présenter des agrégats d'azote sous la forme A et B. Ces diamants sont du type IaAB. Le spectre infrarouge des diamants de ce type est un mélange des pics intrinsèques des diamants (type IIa), ceux des agrégats A et ceux des agrégats B (voir plus haut). C'est le cas de loin le plus courant. Si le pic dû aux plaquettes est également observé (**figures 8 et 9**) ces diamants peuvent être dénommés du *type IaAB* régulier ou irrégulier.

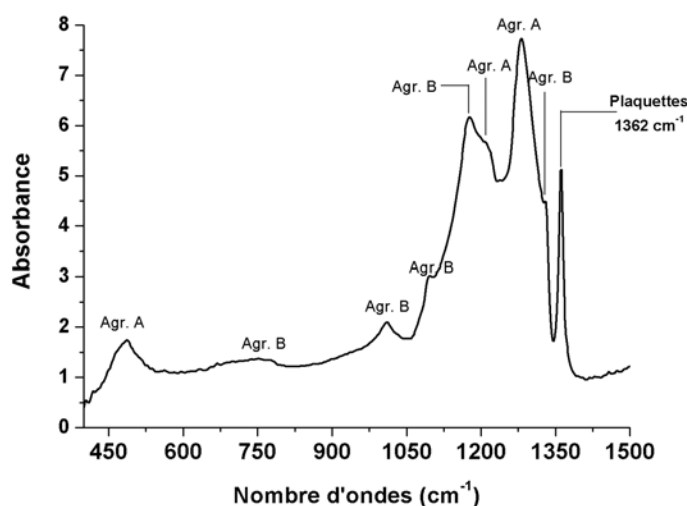


Figure 9 : Spectre infrarouge d'un diamant naturel (FM21), de type IaA>B régulier. On observe donc les absorptions provoquées par les agrégats A et B et aussi une absorption à 1362 cm⁻¹ qui est causée par la présence des plaquettes. L'intensité de l'absorption des plaquettes est corrélée avec l'absorption des agrégats B dont le diamant a un caractère B régulier. Spectre obtenu par Frédéric Moutier.

Afin d'affiner la dénomination de types des diamants qui contiennent plus d'un défaut, les symboles comme « > » ainsi que « >> » sont ajoutés afin de signifier quel défaut est respectivement majoritaire ou très majoritaire par rapport à un autre. Cette distinction se fonde sur l'observation de la zone à un phonon (de 400 à 1500 cm⁻¹).

Pour les agrégats A la hauteur du pic à 1280 cm^{-1} et pour les agrégats B la hauteur du pic à 1175 cm^{-1} est comparé pour déterminer le type (**figures 8 et 9**). Les hauteurs de ces pics sont simplement descriptives et pas qualitatives.

2.2.3 Types ou cas « exotiques »

On a précédemment défini deux types de diamants avec les différents sous-types en observant leurs spectres infrarouges. Néanmoins, il existe des diamants qui n'appartiennent à aucun de ces types (ou sont des cas exotiques de types courants).

2.2.3.1 Type IIc

Les diamants de type IIc sont des diamants qui contiennent très peu d'azote et juste des absorptions liées à l'hydrogène dans leur spectre infrarouge (Janssen et al. 1991). Il n'y a pas de référence bibliographique pour des diamants naturels de ce type ; tous sont synthétiques. Sur les spectres infrarouge des diamants de type IIc, on retrouve la forme d'un type IIa (absorptions intrinsèques du diamant), plus les pics liés à la présence de l'hydrogène (pour les absorptions caractéristiques dans l'infrarouge, voir plus bas).

2.2.3.2 Type Ib/IaAB

Les diamants de ce type sont également appelés « ABC » car ils contiennent à la fois des agrégats A, des agrégats B et des centres C (Hainschwang et al. 2006). Le spectre infrarouge des diamants de ce type est un mélange des pics intrinsèques des diamants, ceux des centres C, ceux d'agrégats A et ceux d'agrégats B (voir plus haut). Les centres C doivent être présents en quantité suffisante pour que la principale absorption à 1130 cm^{-1} (ou celle à 1344 cm^{-1}) soit visible à côté de celles liées aux agrégats A et B. Dans certains diamants très rares, l'absorption liée au centre C est plus intense que celles liées aux agrégats A et B.

2.2.3.3 Cas des fortes absorptions

Dans un diamant, il est parfois possible que les agrégats A ou B soient présents en des quantités telles qu'il y ait alors absorption totale du faisceau infrarouge lors de l'analyse. Ceci arrive aussi avec les diamants épais. Donc, en observant la zone à un phonon des spectres infrarouges de ces diamants, il n'est plus possible de distinguer les sommets des bandes principales liées aux agrégats A et B (1280 et 1175 cm^{-1} respectivement). Dans ces cas la détermination du type du diamant analysé est fondée sur d'autres pics

caractéristiques des défauts (par exemple à 480 cm^{-1} pour les agrégats A et à 1010 cm^{-1} pour les agrégats B).

2.3 Autres absorptions infrarouges d'intérêt

Beaucoup d'impuretés ont été identifiées dans les diamants (naturels et synthétiques), il s'agit de : H, He, Li, O, Ne, P, Si, As, Ti, Cr, Ni, Co, Zn, Zr, Ag, W, Xe, et Tl (Zaitsev, 2001). En plus des absorptions infrarouges dues à des centres liés à l'azote ou au bore qui sont utilisées pour classer les diamants, d'autres défauts ou centres produisent des absorptions sur les spectres de diamant. L'analyse de ces absorptions présente entre autre l'intérêt de mieux caractériser les diamants.

2.3.1 Hydrogène

L'hydrogène est, après l'azote, la principale impureté (observée en utilisant la spectroscopie infrarouge) du diamant. Les pics dus à la présence d'hydrogène actif en infrarouge ne se trouvent pas seulement dans la zone à un phonon mais principalement dans les zones à deux et trois phonons. Ces pics se superposent donc aux absorptions intrinsèques du diamant. L'hydrogène, dans les diamants naturels, est exclusivement présent dans le type Ia (**figures 7 et 8**), son incorporation semble donc liée à la présence d'azote (Fritsch et al. 1991).

Les principaux pics de l'hydrogène sont à : 687 (Reinitz et al. 1998), 1405, 2786, 3107, 4168, 4496, (5555, observé uniquement par Fritsch et al, 1991) 5883 et 6070 cm^{-1} (Fritsch et al. 1991, De Weerd et Kyprianov, 2002). Pour les diamants contenant de l'hydrogène en quantités inhabituellement élevées, Fritsch et ses collègues ont défini une catégorie « riche en hydrogène » en se fondant sur un critère descriptif : la hauteur du pic à 3107 cm^{-1} y est plus élevée que la bande intrinsèque du diamant à 2450 cm^{-1} . Dans cette catégorie il y a la famille des diamants « brun à jaune gris » et celle de diamants « gris à violet » (Fritsch et Scarratt, 1992). Massi (2006) pendant sa thèse a fait une liste des absorptions observées sur les spectres infrarouges des diamants riches en hydrogène: 2722, 2750, 2812, 2859, 2944, 2982, 3006, 3030, 3050, 3056, 3069, 3081, 3086, 3092, 3122, 3133, 3144, 3154, 3162, 3170, 3188, 3197, 3208, 3214, 3236, 3255, 3262, 3286, 3310, 3354, 3525, 4224, 4240, 4412, 4440, 4453, 4464, 4522, 4532, 4546, 4572, 4588, 4630, 4668, 4702, 4722, 5570, 5626, 6214 et à 6474 cm^{-1} .

2.3.2 CO_2

L'hypothèse que le CO_2 est présent dans les diamants sous la forme d'inclusions solides submicroscopiques a été proposée en 1993 (Schauder et Navon, 1993). La dernière hypothèse concernant la présence de CO_2 est que l'oxygène est probablement présent sous différentes formes dans le réseau du diamant (Hainschwang et al. 2007). Les pics principaux sont à environ de 644 à 658 cm^{-1} , 1388 (actif en Raman) de 2376 cm^{-1} à 2406 et aussi des pics peu intenses à ± 3625 et à $\pm 3750 \text{ cm}^{-1}$ (Schauder et Navon, 1993, Hainschwang et al. 2007 ; **figure 10**).

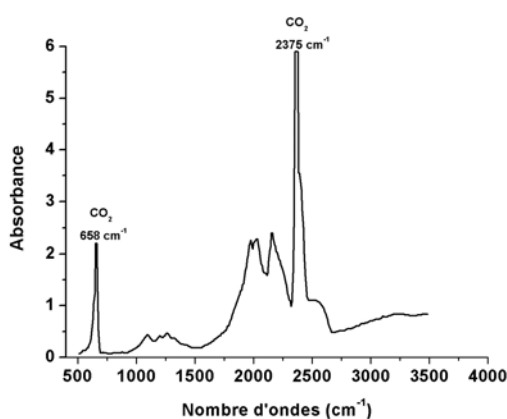


Figure 10 : Spectre infrarouge d'un diamant (FN3947) de type IaB (très faible), contenant une grande quantité de CO_2 . Les pics dus au CO_2 sont à 658 et 2375 cm^{-1} . Modifié d'après Massi, 2006.

Ces bandes (avec décalages parfois importants - $>50 \text{ cm}^{-1}$ -) correspondent à celles observées à 667 (ν_2), 1388 (actif au Raman; ν_1), 2349 (ν_3), 3683 ($\nu_3+2\nu_2$), 3686 ($\nu_3+\nu_1$) cm^{-1} de CO_2 moléculaire (Hainschwang et al. 2007). Une fraction de 0.9% des diamants bruns de qualité gemme présente sur le marché contient du CO_2 (Hainschwang, 2004). De plus une fraction de 0.6% est de type 'pseudo' CO_2 (Hainschwang, 2004). Les diamants dits 'pseudo' CO_2 ne présentent pas les pics du CO_2 dans l'infrarouge, néanmoins ils présentent des propriétés gemmologiques similaires à celles des diamants à CO_2 (Hainschwang et al. 2007). Hainschwang et ses collègues en 2007, ont aussi observé que les diamants 'pseudo' CO_2 uniquement présentent les absorptions dues au CO_2 après un traitement HPHT.

2.3.3 *Les « amber centres »*

Massi et ses collègues en 2006 ont montré que les « amber centres » correspondent à des séries d'absorptions que l'on trouve dans des cristaux présentant des lamelles dues à la déformation plastique (graining brun) et possédant de l'azote sous la forme d'agrégats A ou plus agrégé. Quatre différentes catégories d'« amber centres » peuvent être distinguées. Il est proposé que la plus fréquente de ces absorptions est liée à un agrégat A dit défectif, N-C-C-N⁺. La principale absorption associée à ces centres se situe vers 4168 cm⁻¹ mais il en existe d'autres dans les plus basses énergies. Pour plus de détails, voir Massi et al. 2006.

2.4 *Absorptions dans la zone à un phonon peu connues*

En plus des absorptions qui sont situées ci-dessus, il y en existe d'autres qui sont moins connues. L'analyse de ces absorptions présente entre autre l'intérêt de mieux caractériser les diamants dans la zone à un phonon dont le but de cette étude.

2.4.1 *Centres peu connus dans la zone à un phonon*

De nombreux auteurs ont présenté différents défauts, sans compter les classiques abordés auparavant, qui peuvent être observés dans les diamants qui contiennent de l'azote. Ces défauts donnent des absorptions dans la zone à un phonon.

- Centre D : Le centre D est observé dans les diamants du type I (Clark et Davey, 1984a). En infrarouge (**figure 11**), les pics liés à ce centre se trouvent à environ 1210 et 1332 cm⁻¹ (pas aussi fin que le pic Raman). Ce centre n'est observé que dans des diamants présentant des agrégats B (Zaitsev, 2001).

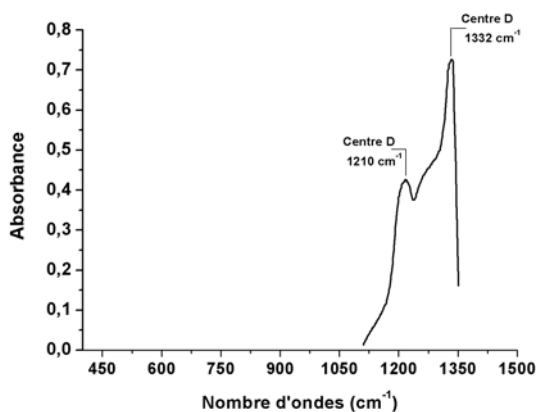


Figure 11 : Spectre infrarouge d'un diamant de type I, montrant le centre D à 1210 et 1332 cm⁻¹. Spectre scanné et digitalisé par Clark et al. Modifié d'après Clark et Davey, 1984a.

- Centre E : Le centre E est observé dans les diamants du type I (Clark et Davey, 1984a). En infrarouge (**figure 12**), le pic lié à ce centre se trouve à environ 1050 cm^{-1} .

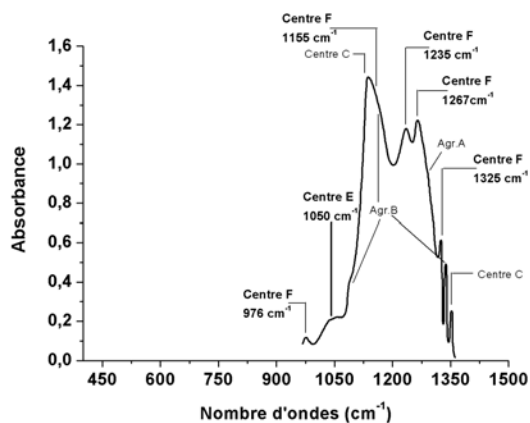


Figure 12 : Spectre infrarouge d'un diamant de type I (probablement ABC), montrant le centre E à 1050 et le centre F à 976 , 1155 , 1235 , 1267 et 1325 cm^{-1} respectivement. Modifié d'après Clark et Davey, 1984a.

- Centre F : Le centre F est observé dans les diamants de type I (Clark et Davey, 1984a). En infrarouge (**figure 12**), les pics liés à ce centre se trouvent à environ 976 , 1155 , 1235 (1250 selon Zaitsev, 2001), 1267 et 1325 cm^{-1} .
- Centre G : Ce centre est observé dans les diamants de type I (Clark et Davey, 1984b). En infrarouge (**figure 13**), les pics liés à ce centre se trouvent à environ 950 et 1120 cm^{-1} .

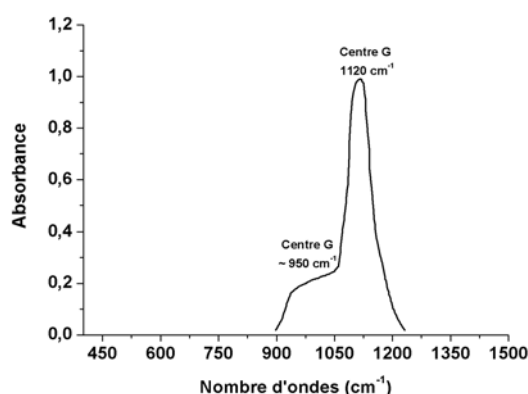


Figure 13 : Spectre infrarouge d'un diamant de type I, montrant le centre G à environ 950 et 1120 cm^{-1} . Modifié d'après Clark et Davey, 1984b.

- Centre H : Ce centre est observé dans les diamants du type I (Clark et Davey, 1984b). En infrarouge (**figure 14**), les pics liés à ce centre se trouvent à environ 590, 865 et 1020 cm^{-1} .
- Centre I : Ce centre est observé dans les diamants de type I (Clark et Davey, 1984b). En infrarouge, le pic lié au centre se trouve à environ 300 cm^{-1} .

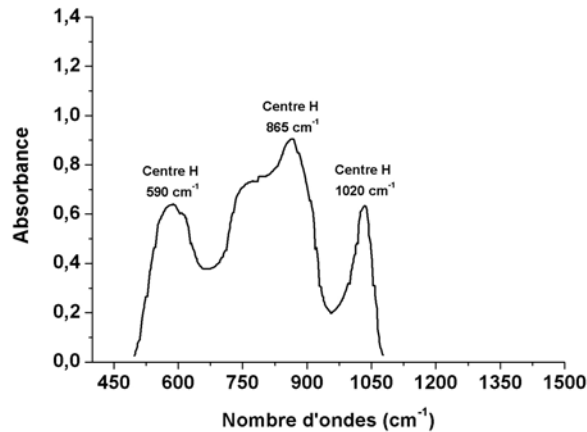


Figure 14 : Spectre infrarouge d'un diamant de type I, montrant le centre H à environ 590, 865 et 1020 cm^{-1} . Modifié d'après Clark et Davey, 1984b.

- Centre X (ou N^+) : Ce centre est observé dans les diamants synthétiques de type I (Lawson et Kanda, 1993, Lawson et al. 1998). Ce centre est causé par l'existence d'une autre forme d'azote, chargée positivement (N^+). En infrarouge (**figure 15**), les pics liés à ce centre se trouvent à environ 945, 1045, 1115 et 1332 cm^{-1} .

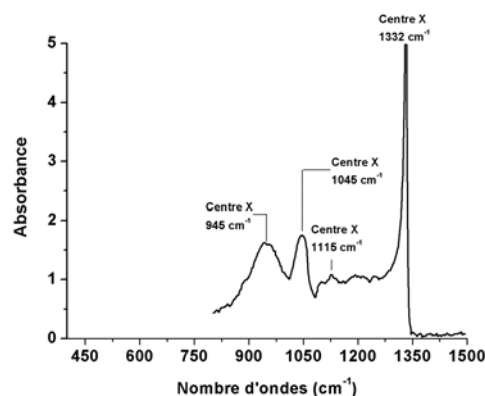


Figure 15 : Spectre infrarouge d'un diamant de type I, montrant le centre X (N^+) à environ 945, 1045, 1115 et 1332 cm^{-1} . Modifié d'après Lawson et Kanda, 1993.

- Centre H1a : Ce centre est principalement observé dans les diamants du type I après un traitement par irradiation plus chauffage (Collins et al. 1988). En infrarouge (figure 16), le pic lié à ce centre se trouve à environ 1450 cm^{-1} . Ce pic est également observé dans des diamants naturels, irradiés naturellement (communication personnelle Fritsch et Gaillou 2007).

L'intensité de ce pic est proportionnelle à la concentration d'atomes d'azote isolés (Zaitsev, 2001). Ce centre correspond à la vibration d'un atome d'azote avec deux atomes de carbone équivalents (C-N-C). D'autres centres induits par le traitement peuvent aussi être présents dans les spectres infrarouges (H1b, H1c). Néanmoins, ces pics ne se retrouvent pas dans la zone à un phonon (H1b : 4940 cm^{-1} , H1c : 5170 cm^{-1}). Plus de détails sur ces bandes n'a pas lieu d'être dans ce travail.

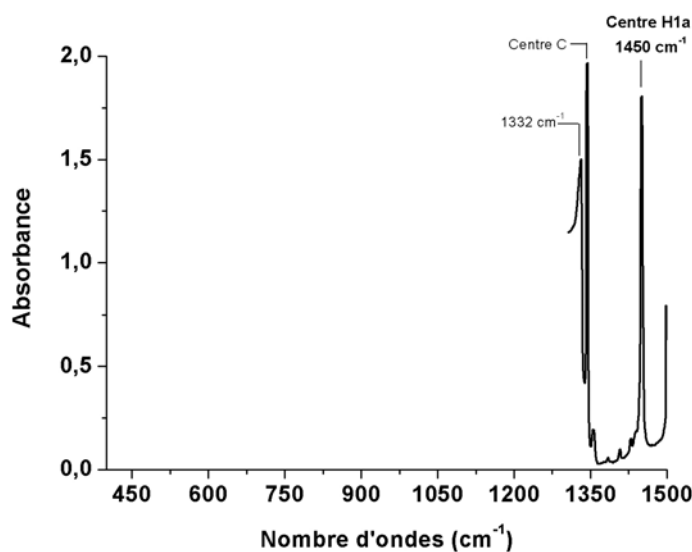


Figure 16 : Spectre infrarouge d'un diamant de type I, montrant le centre H1a (absorption à 1450 cm^{-1}). La même échelle est utilisée pour toutes les figures. Modifié d'après Collins et al. 1988.

- Centre D' : Zaitsev, 2001 indique que ce centre est observé dans les diamants de type I qui sont dopés avec du bore. Il est aussi observé dans des diamants synthétiques qui sont fabriqués dans un système Ni-Mn-C-B. En infrarouge, les pics liés à ce centre se trouvent à environ 990 , 1065 , 1290 , 1320 et 1335 cm^{-1} . Le centre D' n'a aucune relation avec le centre D cité plus haut.

Dans les diamants synthétiques, de nombreuses autres absorptions dans la zone à un phonon ont été documentées (voir Zaitsev, 2001).

2.4.2 Diamant dit du « 3^e type »

De rares diamants présentent dans la zone à un phonon de leur spectre infrarouge des absorptions qui ne sont liées ni aux différents agrégats ni à aucun autre centre ni autres impuretés aujourd'hui connu et identifié. Le type de ces diamants a été nommé « 3^e type » en référence aux deux premiers types déjà existants (communication personnelle, Fritsch et Notari ; Gaillou, 2005). Des diamants dits 'pseudo'CO₂ présentent aussi des absorptions exotiques dans la zone à un phonon (Hainschwang et al. 2007). Le but de cette étude est de décrire ces différents pics nouveaux afin d'en rechercher leur origine. La morphologie de certains échantillons a également été étudiée en utilisant la cathodoluminescence (CL) associée à un microscope électronique à balayage (MEB) afin de voir si quelques absorptions en infrarouge correspondent à des croissances particulières.

III- MATERIAUX ET METHODES

1. Description des échantillons

Cette étude porte sur la caractérisation de sept diamants naturels non traités qui présentent des absorptions difficiles à interpréter dans la zone à un phonon. Nous avons déjà décrit cela en dénommant ces diamants comme étant du 3^e type (voir chapitre 2.4.2). Les principales caractéristiques de ces diamants, soit leur dimension, leur taille, leur poids, leur couleur (et une photo pour chaque) sont décrites dans le tableau 1. Tous les échantillons sont de qualité gemme et taillés à facettes. Deux échantillons (TH-270 et TH-279) ont été préparés spécialement (deux faces polies parallèles) pour faciliter leur analyse.

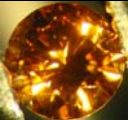

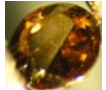
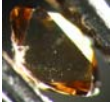
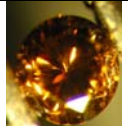


Echantillon	Dimension		Taille	Poids ct	Couleur	Photographie
	épaisseur mm	diamètre mm				
647	1.8	2.9	brillant rond	0.093	Orange (un peu jaune)	
TH-265	1.5	2.3	brillant rond	0.057	Jaune (un peu orange)	
TH-270	1	2.1	brillant (deux faces polies)	0.049	Brun moyen (un peu jaune)	
TH-279	0.8	2.9x1.5	brillant (deux faces polies)	0.042	Brun moyen	
TH-289	1.4	2.3	brillant rond	0.036	Brun (orange et jaune)	
TH-298	2	3.1	brillant rond	0.119	Orange- brun	
TH-299	1.4	2.3	brillant rond	0.049	Jaune	

Tableau 1: Description des échantillons montrant des absorptions inconnues dans la zone à 1 phonon.

2. Méthodes

Durant cette étude, des méthodes de gemmologie classique et de laboratoire non destructives ont été utilisées.

2.1 *Gemmologie classique*

2.1.1 La loupe binoculaire

2.1.1.1 *Principe*

La loupe binoculaire est un outil très important pour l'étude d'une pierre. Il est nécessaire de commencer par cette analyse qui permet de mieux appréhender l'échantillon. En effet, il est possible par exemple d'accéder aux différentes inclusions ou encore à la répartition de la couleur.

2.1.1.2 *Protocole expérimental*

Pour cette étude, on a utilisé une loupe binoculaire Leica MZ6 avec un éclairage (darkfield) sortoscope nosigem (euromax fiber optic light source EK-1).

2.1.2 La luminescence à la lampe Ultra-Violet (UV)

2.1.2.1 *Principe*

La luminescence correspond à une émission de la lumière par la matière suite à l'absorption de photons. En gemmologie classique, cette luminescence est induite par des lampes UV. Lors de l'exposition à cette lumière UV, certains échantillons vont émettre de la lumière visible ; on dit qu'ils sont fluorescents. Si cette émission perdure une fois la lampe UV éteinte, on parle de phosphorescence.

2.1.2.2 *Protocole expérimental*

Une lampe 'Kruss UV lampe 240' d'une puissance de 6 Watts qui fournit des UV dits courts (UVC) à 254 nm et des UV dits longs (UVL) à 365 nm a été utilisée pour observer la luminescence (fluorescence et phosphorescence). L'observation de la luminescence a été réalisée dans une pièce obscure, sur un support noir non luminescent. On a noté la couleur, la distribution, l'intensité et la durée (pour la phosphorescence) de la luminescence.

2.2 *Méthodes de laboratoire*

2.2.1 La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

2.2.1.1 *Principe*

La région infrarouge du spectre électromagnétique se situe juste au-delà de la partie rouge du visible, d'où son nom. L'unité commensurable à énergie que l'on

utilise est le nombre d'ondes par centimètre (cm^{-1}). La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique d'analyse qui est liée aux propriétés de vibration des liaisons inter-atomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. La spectroscopie infrarouge est généralement utilisée sur les diamants pour identifier leur type. Dans le cadre de cette étude, elle nous permettra également d'identifier les éventuelles impuretés.

2.2.1.2 Protocole expérimental

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un spectromètre d'absorption IR à transformée de Fourier (FTIR) Bruker Vertex 70, de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Le détecteur est un DLaTGS (Deuterated L-alanine doped Triglycine Sulfate). Les spectres ont été acquis à l'aide de l'accessoire de réflectance diffuse (figure 17) utilisé comme concentrateur de faisceau (pseudo-réflectance), dans le domaine $400\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$.

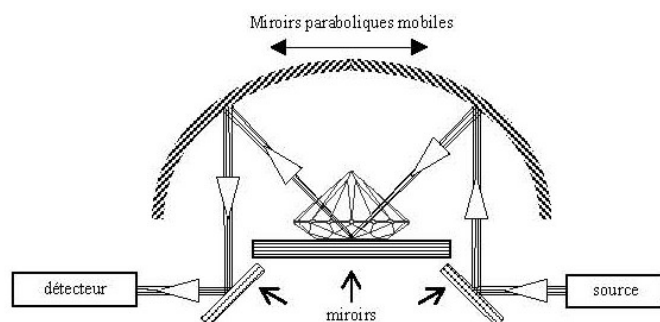


Figure 17 : Schéma du dispositif de réflectance diffuse utilisée comme concentrateur de faisceau (Hainschwang et al. 2006).

On a cherché à obtenir la forme vraie des absorptions en augmentant la résolution. Dans ce but, pour un échantillon (TH-299), différents spectres ont été acquis avec des résolutions de 4, 2, 1 et $0,5\text{ cm}^{-1}$, sans changer leur place dans le spectromètre. Lorsque la forme d'un pic ne change plus (ne devient pas plus étroite) en augmentant la résolution, on considère que l'on a obtenu la forme vraie de cette bande. Pour l'échantillon TH-299, différents spectres ont été acquis avec des résolutions de 4, 2, 1 et $0,5\text{ cm}^{-1}$, sans changer la place de l'échantillon dans le spectromètre. La forme vraie de la majorité des pics est obtenue en utilisant une résolution de 1 cm^{-1} . Seuls les pics dus à l'hydrogène, le CO_2 de l'atmosphère (667 cm^{-1}) et le pic Raman à 1332 cm^{-1} montrent un changement de leur forme en

augmentant la résolution de 1 à 0,5 cm^{-1} (figure 18). Les spectres des sept échantillons ont été obtenus à 4 et à 0,5 cm^{-1} . Avec une résolution de 0,5 cm^{-1} , les spectres ont été réalisés avec une accumulation de 2000 scans afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit. De ce fait, chaque mesure demande environ 2 heures. Pour une résolution de 4 cm^{-1} , les spectres ont été acquis à 500 scans (chaque mesure demande environ 20 minutes). Les spectres obtenus ont été effectués à température ambiante, en effectuant, pour chaque spectre, un spectre de référence pour chaque échantillon avec la même accumulation et la même résolution. Avant chaque mesure nous avons procédé à la préparation des échantillons (nettoyage), au placement de l'échantillon dans la chambre du spectromètre.

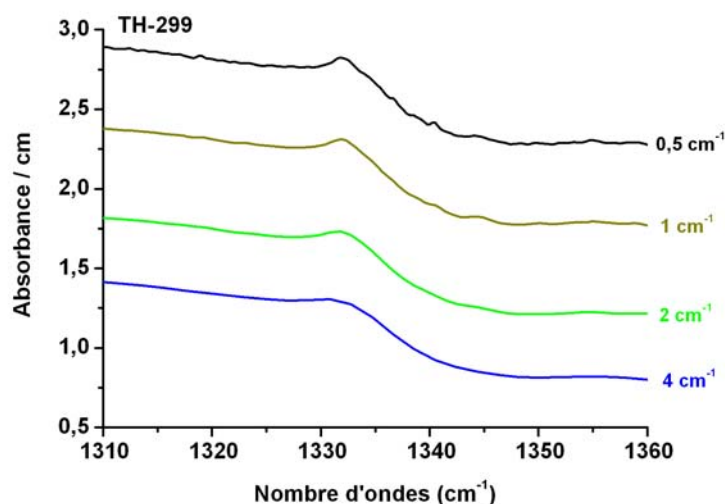


Figure 18 : Spectre infrarouge de l'échantillon TH-299, à différentes résolutions. On observe que la forme vraie de la majorité des pics est obtenue en utilisant une résolution de 1 cm^{-1} . Seuls les pics liés à l'hydrogène (à 3107 cm^{-1} qui n'est pas visible dans cette figure), le CO_2 de l'atmosphère (667 cm^{-1}) et le pic Raman à 1332 cm^{-1} sont modifiés en augmentant la résolution de 1 à 0,5 cm^{-1} .

Cet appareil possède un système de purge. Avant chaque mesure, on la met en route pendant 30 min afin de diminuer l'humidité et le CO_2 de l'atmosphère dans l'instrument. Pour s'assurer de la validité de résultats, chacune des mesures effectuées a été répétée au moins deux fois. Pour les deux échantillons (TH-270 et TH-279) qui présentent deux faces polies parallèles, on a essayé de faire des mesures en infrarouge en utilisant le microscope qui est associé avec le spectromètre (μ - FTIR), sur les différentes inclusions. Néanmoins, les inclusions étaient très petites et leurs signaux infrarouges n'étaient pas suffisamment intenses afin d'obtenir des spectres corrects.

La largeur à mi-hauteur (en anglais: Full Width at Half Maximum -FWHM-) de quelques bandes intéressantes a été mesurée par une méthode classique : une ligne

passé par les deux côtés du pic (background linéaire), la mi-hauteur du pic est mesurée par rapport à cette ligne et au sommet du pic, et la largeur est mesurée parallèlement au background linéaire (figure 19).

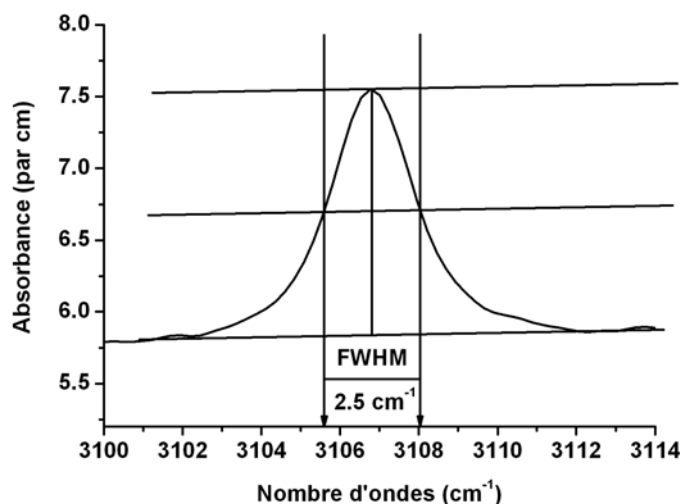


Figure 19 : La largeur à mi-hauteur du pic à 3107 cm^{-1} est mesurée par une méthode classique : une ligne passe par les deux côtés de la base du pic (background linéaire). La mi-hauteur de ce pic est mesurée par rapport à cette ligne et au sommet du pic, et la largeur est mesurée parallèlement au background linéaire ($2,5 \text{ cm}^{-1}$).

Afin de travailler sur une base de référence relative pour l'ensemble de ce travail, tous les spectres d'absorption infrarouges ont été normalisés à un centimètre d'épaisseur de diamant. Le point à 1995 cm^{-1} est utilisé comme référence interne. En effet, il a été démontré que l'intensité de l'absorbance infrarouge des pics intrinsèques des diamants en ce point est de $12,3 \text{ cm}^{-1}$ (Zaitsev, 2001 et références à l'intérieur). Nous avons donc normalisé pour tous les spectres le point à 1995 cm^{-1} à 12,3 en absorbance. De tels spectres sont présentés dans les figures composées de deux spectres ou plus ; après la normalisation, les spectres ont été décalés pour une meilleure lisibilité.

Une étude de 72 spectres de diamants pseudo- CO_2 a également été faite. Parmi eux, nous avons identifié des échantillons dénommés comme étant du 3^e type. Les spectres ont été acquis à GemTechLab à Genève, Suisse, dont les résultats n'apparaissent pas ici. Ces diamants semblent aussi contenir plusieurs formes d'azote.

2.2.2 L'imagerie de cathodoluminescence (CL)

2.2.2.1 Principe

Comme cité auparavant, la luminescence correspond à une émission de lumière par la matière suite à l'absorption de photons. La CL est induite par des électrons. On peut l'observer avec un microscope optique dans une cellule de CL et aussi avec un microscope électronique à balayage (MEB). Elle révèle souvent des secteurs de croissance et possiblement des défauts dans différents matériaux.

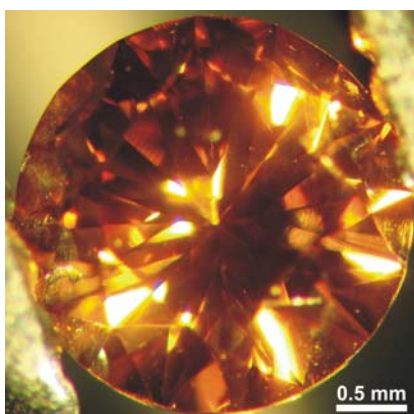
2.2.2.2 Protocole expérimental

Les images de CL ont été observées et enregistrées en employant un MEB de type Jeol 5800 de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, qui est associé avec un instrument de CL. Les échantillons ont été fixés sur un support afin d'avoir une surface plane (la table de chaque pierre) bien perpendiculaire au faisceau d'électrons. De la laque d'argent a été disposée sur une petite partie des diamants afin de faciliter l'évacuation des électrons, sur ce matériau qui n'est pas conducteur. Avant l'observation, une couche d'or a été déposée sur tous les échantillons. L'acquisition des images en CL a été faite sous les mêmes conditions (tension : 20 kV). Après l'observation, les échantillons ont été nettoyés à l'acétone puis aux ultrasons. L'instrument de CL qu'on avait à notre disposition n'est pas associé avec un spectromètre. Il ne nous a donc pas été possible d'acquérir des spectres de CL.

IV- RESULTATS

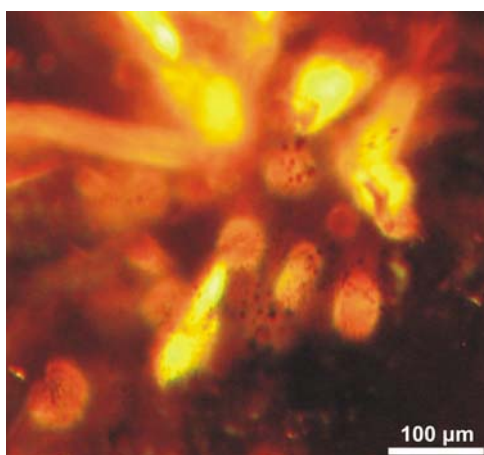
1. Gemmologie classique

Les sept échantillons de cette étude (tableau 1) ont été observés par des méthodes de gemmologie classique. Leur couleur est homogène. En lumière transmise et réfléchi on n'observe aucun zonage de couleur. Toutes les pierres contiennent en plus ou moins grande quantité des inclusions et/ou des fractures. Les diamants 647 (photographie 1) et TH-298 ne présentent aucune inclusion en les observant avec la loupe binoculaire. Seules des fractures sont observées sur les côtés, mais celles-ci ne sont pas facilement observables quand on regarde au travers de la table.



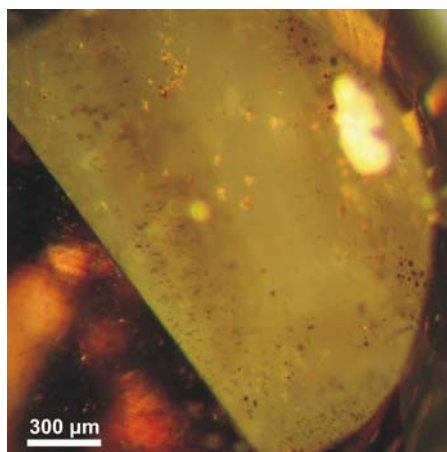
Photographie 1: Diamant 647 vu à la binoculaire. Aucune inclusion n'est visible.

La pierre TH-265 présente des nombreuses petites inclusions, dont quelques noires probablement hexagonales (photographie 2).



Photographie 2: Diamant TH-265 vu à la binoculaire. De nombreuses petites inclusions, dont quelques noires probablement hexagonales, sont observées.

Le même type d'inclusions est aussi présent dans les autres échantillons (photographie 3).



Photographie 3: Diamant TH-270 vu à la binoculaire. De nombreuses petites inclusions, dont quelques noires probablement hexagonales, sont observées.

Le tableau 2 ci-dessous présente les caractéristiques de luminescence lors d'une exposition à la lumière UV.

Echantillon	Fluorescence		Phosphorescence	
	UVL	UVC	UVL	UVC
647	orange très intense	orange très intense	~20 s	~20 s
TH-265	jaune intense	jaune-orange intense	~40 s	~ 240 s
TH-270	<i>jaune-orange intense</i>	<i>jaune-vert intense</i>	non	~150 s
TH-279	jaune très intense	jaune-orange intense	~120 s	~ 240 s
TH-289	jaune-orange intense	jaune-vert intense	non	~90 s
TH-298	<i>jaune-orange intense</i>	<i>jaune-vert intense</i>	non	~ 240 s
TH-299	jaune intense	jaune intense	non	~ 240 s

Tableau 2: Description de la fluorescence et de la phosphorescence des échantillons lors d'une exposition aux UVL et UVC. Une distribution hétérogène (variations d'intensité de couleur) est représentée en italique.

Tous les échantillons présentent une fluorescence intense aux UVL et UVC. Aux UVC, tous les échantillons montrent une phosphorescence mais seulement trois (647, TH-267 et TH-279) aux UVL. Tous les échantillons présentent une turbidité après exposition aux UVC et UVL. Cette turbidité est causée par la fluorescence et elle ne s'observe que sous lumière UV, pas à la lumière incandescente. Aucun diamant ne présente de luminescence lors d'une exposition à de la lumière blanche (éclairage avec fibre optique).

2. Méthodes de laboratoire

2.1 La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

Afin de mieux caractériser la zone à un phonon des diamants de cette étude, nous avons obtenu des spectres à $0,5\text{ cm}^{-1}$ et à 4 cm^{-1} . Avant d'identifier chaque pic sur le spectre avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$, le spectre à une résolution de 4 cm^{-1} est également observé, afin d'éviter d'interpréter des pics qui seraient en fait du bruit et pas du signal.

Le diamant TH-299 (figure 20) contient une faible quantité d'azote (intensité des absorptions dues à l'azote bien plus faible que l'absorption intrinsèque du diamant). Lors d'une lecture attentive de ce spectre complexe, il est possible d'identifier des agrégats A (pics à environ 1280 , 1212 et 484 cm^{-1}), B (pics à environ 1175 , 1096 , 1010 , 754 et 1332 cm^{-1}) et des centres C (pics à environ 1130 et un épaulement à 1344 cm^{-1}). Le caractère Ib des diamants qui contiennent de l'hydrogène peut s'identifier grâce au pic à 3143 cm^{-1} (Woods et Collins, 1983). L'épaulement vers 1358 cm^{-1} est probablement provoqué par la présence de plaquettes. Ce diamant est donc du type Ib/IaAB irrégulier (ABC irrégulier), avec $A > C > B$ (en hauteur du pic et pas en concentration). Néanmoins, le pic le plus intense de ce diamant dans la zone à un phonon est à environ 1055 cm^{-1} . Ce pic peut s'expliquer soit par la présence du centre E (1050 cm^{-1} selon Clark et Davey, 1984a) soit par une vibration C-O locale, due à la substitution d'atome d'oxygène (1050 cm^{-1} selon Zaitsev, 2001). On observe aussi un pic bien marqué vers 1115 cm^{-1} . Ce pic pourrait correspondre au pic à 1117 cm^{-1} décrit par Zaitsev (2001), qui est associé à un pic à environ 1265 cm^{-1} . On retrouve en effet un pic à 1265 cm^{-1} dans le spectre du diamant TH-299 (figure 20). Ces deux absorptions ont été attribuées aux vibrations C=O de liaisons de type éther dans une poudre de diamants ayant absorbé de l'oxygène en surface (Zaitsev, 2001).

Un autre pic à environ 1295 cm^{-1} est aussi observé. Une absorption à 1295 cm^{-1} a été observée dans le spectre acquis avec l'accessoire de réflectance diffuse. Une bande large similaire a été décrite pour une poudre de diamant. Cette absorption a été attribuée à la présence d'oxygène (Miller et Brown, 1995).

L'absorption à 1240 cm^{-1} peut être comparée à celle observée dans des diamants de type Ib, ou qui ont un caractère Ib (Collins et Mohamed, 1982). Cette absorption a

également été décrite dans ce même type de diamant mais qui est de plus riche en hydrogène (Woods et Collins, 1983). Cette bande est probablement corrélée avec l'absorption à 2.6 eV (480 nm ; Collins et Mohamed, 1982).

Vers 1225 cm^{-1} une autre bande est observée. Dans la littérature, on retrouve mention d'une bande vers 1220 cm^{-1} accompagnée de pics vers 1332, 1100, 1020 et à 926 cm^{-1} . Nous retrouvons dans ce spectre des pics similaires à 1332, 1100, 1020 et 930 cm^{-1} ; figure 20). Ces différentes absorptions ont été décrites pour des diamants naturels polycristallins ainsi que dans des diamants synthétiques. Elles sont attribuées aux inclusions de lonsdaléite et de graphite (Zaitsev, 2001). Il faut aussi noter que l'absorption à 1332 cm^{-1} est très intense pour provenir uniquement des agrégats B. A cette position correspond la raie Raman qui est présente sur les spectres d'absorption infrarouge quand il y a des défauts.

Le pic observé à 1430 cm^{-1} peut s'expliquer par la présence d'inclusions carbonatées (CO_3^{2-} ; Navon et al. 1988). Ce pic est relié à un autre à 876 cm^{-1} (voir figure 20). Cependant, il est possible d'attribuer le pic à 1430 cm^{-1} à la présence de plaquettes : Woods (1986) a précisé que l'intensité de cette absorption était proportionnelle à la teneur en plaquettes (observée entre 1358 et 1380 cm^{-1}). Néanmoins, le pic à 1430 cm^{-1} du diamant TH-299 est plus intense que celui dû aux plaquettes, on ne peut donc pas l'attribuer à ces dernières. De plus, ce pic est plus large (le pic de la figure 20 a une largeur à mi-hauteur $\sim 20\text{ cm}^{-1}$) que celui dû aux plaquettes (largeur à mi-hauteur $\sim 8-9\text{ cm}^{-1}$; Hainschwang et al. 2005). On peut donc attribuer le pic à 1430 cm^{-1} aux inclusions carbonatées.

Les bandes vers 575 et 605 cm^{-1} peuvent être attribuées aux micro-inclusions de phosphates (Navon et al. 1988).

Le pic à environ 765 cm^{-1} a été observé dans la littérature dans un diamant de type Ia avec une forte concentration en hydrogène (Ferrer et Nogués-Carrula, 1996). Son origine exacte n'est pas encore connue.

Un petit doublet vers 1385 et 1405 cm^{-1} est aussi observé. Le pic à 1405 est dû à l'hydrogène (contenu en faible quantité ; on observe également le pic à 3107 cm^{-1}). L'autre pic est observé dans des diamants du type (ou qui ont un caractère) Ib riches en hydrogène (Woods et Collins, 1983) mais son origine exacte n'est pas encore connue.

Des micro-inclusions de silicates peuvent donner des absorptions aux environs de 1100, 1000, 475 cm^{-1} et aussi des moins intenses vers 685 et 525 cm^{-1} (Navon et al. 1988). Les bandes observées dans les spectres de la figure 20 aux environs de 1088, 525 et 465 cm^{-1} peuvent probablement être attribuées à ces micro-inclusions.

L'épaulement à 640 cm^{-1} est probablement lié à la présence de CO_2 (Hainschwang et al. 2007).

Deux petites bandes dont l'origine reste inconnue sont observées aux environs de 450, 618, 1160 et 1195 cm^{-1} . Il n'a jamais été fait mention de telles absorptions dans la littérature, à notre connaissance.

Les spectres des diamants TH-265 et TH-270 sont présentés dans la figure 21. Ils contiennent une faible quantité d'azote. Tous les deux possèdent des agrégats A (bande principale à environ 1280 cm^{-1} et pics moins intenses vers 1212 et 484 cm^{-1}), B (bande principale à environ 1175 -et aussi une partie du 1332 cm^{-1} - et pics moins intenses vers 1096, 1010 et 754 cm^{-1}) et des centres C (pics aux environs de 1130 et un épaulement à 1344 cm^{-1}). Le caractère Ib des deux diamants est aussi observé par le pic lié à l'hydrogène à 3143 cm^{-1} (pas montré à la figure 21). Ces diamants contiennent une si faible quantité d'hydrogène que le pic à 1405 cm^{-1} est à peine observable. Dans les deux spectres, on note également un pic vers 1360 cm^{-1} lié aux plaquettes. Ces deux diamants sont donc du type Ib/IaAB irrégulier (ABC irrégulier), avec $A > C > B$.

De même que pour le diamant précédent, on observe une absorption à environ 1055 cm^{-1} (probablement due à la vibration C-O), deux pics aux environs de 1115 et 1265 cm^{-1} (probablement dus aux vibrations C=O de liaisons de type éther) et à 1295 cm^{-1} (probablement lié à l'oxygène). Dans les deux spectres, la bande à 1240 cm^{-1} est bien résolue. Les pics à 1430 cm^{-1} (largeur à mi-hauteur $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) et à 876 cm^{-1} , probablement liés à des inclusions carbonatées, sont aussi observés. Les petites bandes inconnues aux environs de 617 (630 pour le TH-270), 1160, 1195 et 1125 cm^{-1} sont visibles dans les deux spectres. Un triplet aux environs de 1100, 1096 et 1088 cm^{-1} est observé. L'absorption à 1100 cm^{-1} , avec le pic à 1332 cm^{-1} sont probablement dus aux inclusions de lonsdaléite et de graphite. Le pic à 1088 cm^{-1} est probablement lié aux micro-inclusions de silicates (ainsi que les absorptions à 465 cm^{-1} et aussi à 525 et 685 cm^{-1} qui sont à peine visibles).

IV- Résultats

Echantillon / Absorptions (cm ⁻¹)	647	TH-265	TH-270	TH-279	TH-289	TH-298	TH-299
1280, 1212, 484 (Agr. A)	+	+	+	+	+	+	+
1175, 1096, 1010, 753, 1332 (Agr. B)	+	+	+	+		+	+
1130, 1344 (Centre C)	+	+	+	+	+	+	+
1358-1380 (Plaquettes)	+	+	+	+		+	+
1055 (C-O)	+	+	+	+	+	+	+
1115, 1265 (C=O)	+	+	+	+	+	+	+
1295 (O)	+	+	+	+	+	+	+
1240 (Type Ib avec O -abs. à 480 nm-)	+	+	+	+	+	+	+
1225, 1332, 1100, 1020, 930 (Lonsdaleite et graphite)		+	+	+	+		+
		(sans 1020)	(sans 1020)				
1430, 876 (Carbonates)	+	+	+	+	+	+	+
575, 605 (Phosphates)	+	+	+	+	+	+	+
1088, 1000, 465 -mois intense à 685 et 525- (Silicates)	+	+	+	+	+	+	+
		(sans 1000)	(sans 1000)			(sans 1000)	(sans 1000 et 685)
625-660 (CO ₂)	+	+	+	+	+	+	+
1405 (Hydrogène)		+	+	+	+	+	+
1385 (Type Ib avec hydrogène, inconnue)				+	+		+
730, 830 (Nitrates)			+	+	+	+	
795 (Inconnue)				+	+		
765 (Type Ia avec hydrogène, inconnue)	+	+	+			+	+
450 (Inconnue)					+	+	+
1160 (Inconnue)	+	+	+	+	+	+	+
1195 (Inconnue)	+	+	+	+	+	+	+
1065 (Inconnue)				+			
628-630 (Inconnue)				+			
617-618 (Inconnue)	+	+	+		+	+	+
1460 (Inconnue)				+		+	
1225 (Inconnue)			+	+			

Tableau 3 : Interprétation des absorptions des échantillons à la zone d'un phonon. Toutes les échantillons présentent des absorptions liées aux nanoinclusions connues (carbonates et phosphates).

Des pics aux environs de 730 et 830 cm^{-1} sont observés pour le diamant TH-270. Ces pics peuvent être attribués aux inclusions de nitrates qui se retrouvent probablement dans cet échantillon. Le pic à 765 cm^{-1} est aussi observable. Les bandes vers 575 et 605 cm^{-1} sont certainement provoquées par la présence de micro-inclusions de phosphates. Les petites absorptions à 648 et 658 cm^{-1} sont probablement due au CO_2 .

Les spectres des diamants 647 et TH-298 sont présentés dans la figure 22. Ils contiennent une faible quantité d'azote. Les deux spectres dans la zone à un phonon sont, à première vue, très différents. Néanmoins, les deux diamants sont du type Ib/IaAB irrégulier (ABC irrégulier). Le 647 contient $C > B > A$ et le TH-298 $A > B > C$. Dans les deux spectres, on note aussi un pic vers 1358 cm^{-1} liée aux plaquettes. Le TH-298 contient une quantité moyenne d'hydrogène (absorption à 1405 cm^{-1} et vers 3100). Le caractère Ib de ce diamant est confirmé aussi par le pic lié à l'hydrogène dans ce type de diamant à 3143 cm^{-1} (pas montré dans la figure 22). Le pic le plus intense pour le diamant 647 est aux environs de 1088 cm^{-1} , qui est probablement lié à des vibrations de Si-O (avec les pics à 465 cm^{-1} et aussi à 1000, 685 et 525 cm^{-1} qui sont peu visibles). Ces pics se retrouvent également dans le diamant TH-298 (sans le pic à 1000 cm^{-1}). L'absorption majeure du diamant 647 semble être une somme de plusieurs absorptions ; excepté le pic à 1088 cm^{-1} , on observe un épaulement à 1055 cm^{-1} , une petite absorption à 1096 et une à 1115 cm^{-1} . Le TH-298 semble présenter les mêmes absorptions mais en différentes proportions relatives ($1115 \text{ cm}^{-1} > 1096 \text{ cm}^{-1} > 1088 \text{ cm}^{-1} > 1055 \text{ cm}^{-1}$), d'où la différence. Le pic vers 1100 cm^{-1} dû aux inclusions de lonsdaléite et de graphite n'est observé ni pour le 647 ni pour le TH-298. De plus, l'absorption à 1332 cm^{-1} n'est pas plus intense par rapport à l'absorption due aux agrégats B, comme on l'a remarqué dans les autres spectres (voir figures 20 et 21). On pourra donc l'attribuer exclusivement aux agrégats B et à la raie Raman présente en infrarouge. Seul un pic vers 1010 cm^{-1} est observé, qui peut être attribué aux agrégats B. Dans la région autour du pic principal des agrégats A, vers 1280 cm^{-1} , on observe deux bandes additionnelles (liées probablement à l'oxygène) vers 1265 et 1295. Pour le diamant 647, la bande à 1280 cm^{-1} est plus intense comparée aux pics à 1265 et à 1295 cm^{-1} qui semblent avoir une intensité égale. Pour le diamant TH- 298, on observe que $1280 \text{ cm}^{-1} > 1295 \text{ cm}^{-1} > 1265 \text{ cm}^{-1}$. Dans les deux spectres, il existe aussi le pic à 1240 cm^{-1} des pics aux environs de 650 cm^{-1} (probablement lié au

CO₂), 1430 cm⁻¹ (largeur à mi-hauteur ~20 cm⁻¹) et à 876 cm⁻¹ (probablement lié à des inclusions carbonatées), 575 et 605 cm⁻¹ (probablement dû aux micro-inclusions de phosphates), 618, 765, 1160, 1195 et à 1460 cm⁻¹ (juste pour le TH-298). Des épaulements dans le spectre du TH-298 aux environs de 730 et 830 cm⁻¹ (due aux nitrates) sont aussi observés.

Aux figures 23 et 24 les spectres des diamants TH-279 et TH-289 sont présentés respectivement. Tous les deux contiennent une faible quantité d'azote. Le diamant TH-279 (figure 23) possède des agrégats A (pics à environ 1280, 1212 et 484 cm⁻¹), B (pics à environ 1175, 1096, 1010 et 1332 cm⁻¹) et des centres C (pics à environ 1130 et un épaulement à 1344 cm⁻¹). L'épaulement vers 1370 cm⁻¹ est probablement lié à la présence de plaquettes. Ce diamant est donc du type type Ib/IaAB irrégulier (ABC irrégulier), avec A>B>C. Il contient aussi une quantité moyenne d'hydrogène (absorption à 1405 cm⁻¹ et vers 3100cm⁻¹). Le caractère Ib de ce diamant est aussi observé grâce au pic à 3143 cm⁻¹, lié à la présence d'hydrogène dans ce type de diamant (pas montré à la figure 23). L'échantillon TH-289 possède des agrégats A (pics à environ 1280, 1212 et 484 cm⁻¹) et des centres C (pics à environ 1130 et un épaulement à 1344 cm⁻¹). Le caractère Ib des deux diamants est aussi observé par l'épaulement lié à l'hydrogène à 3143 cm⁻¹. Ce diamant est donc du type type Ib/IaA, avec A > C. Il contient une si faible quantité d'hydrogène que le pic à 1405 cm⁻¹ n'est pas observable sur la figure 24 (les absorptions liées à l'hydrogène sont visibles vers 3100 cm⁻¹). Dans les deux spectres (figures 23 et 24), on observe des absorptions :

- aux environs de 1430 cm⁻¹ (largeur à mi-hauteur ~20 cm⁻¹) et à 876 cm⁻¹, probablement provoquées par la présence d'inclusions carbonatées,
- à 1332 cm⁻¹, qui est plus intense comparée à l'absorption due aux agrégats B et à la raie Raman ; grâce aux pics vers 1220 cm⁻¹ 1100, 1020 et 930 cm⁻¹ on peut probablement attribuer cette absorption aux inclusions de lonsdaléite et de graphite,
- vers 1295, 1265 et 1115, 1240 et 1055 cm⁻¹, liées probablement à la présence d'oxygène,
- vers 1088 cm⁻¹, 1000, 685, 525 et 465 cm⁻¹, probablement liées à des vibrations de Si-O,

- à 605-575 cm^{-1} , probablement dues aux phosphates,
- à 628 (pour le TH-279) et à 647 cm^{-1} probablement lié au CO_2 ,
- à 730 et 830 cm^{-1} , probablement dues aux nitrides.

Les bandes vers 1460 (juste pour le TH-279), 1385, 1195, 1160, 1065 (juste pour le TH-279), 830, 795, 618 (628 pour le TH-279) et à 450 cm^{-1} (juste pour le TH-289) n'ont pu être attribuées à aucune absorption connue.

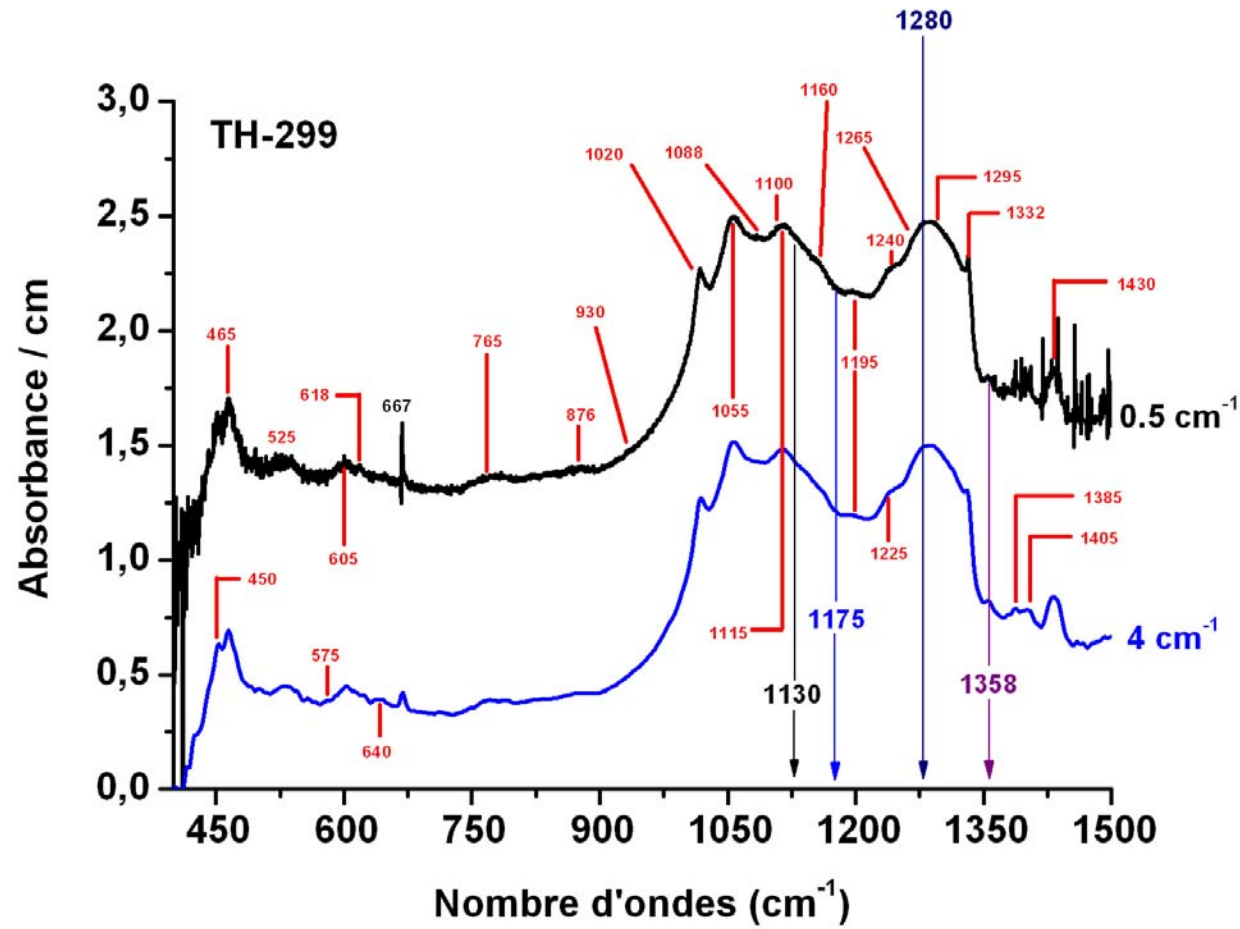


Figure 20 : L'échantillon TH-299 montre d'agrégat A (1280 cm^{-1} ; en bleu sombre), B (1175 cm^{-1} ; en bleu), des centres C (1130 cm^{-1} ; en noir) et des plaquettes (1358 cm^{-1} ; en pourpre). Ce diamant est du type Ib/IaAB' irrégulier. Le pic le plus intense est à 1055 cm^{-1} . On observe aussi des pics intenses à 1115 et à 1020 cm^{-1} . De nombreuses autres absorptions "inconnues" sont aussi observées (en rouge). Pour l'interprétation de ces absorptions, voir tableau 3. En noir le spectre à une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$ et en bleu de 4 cm^{-1} .

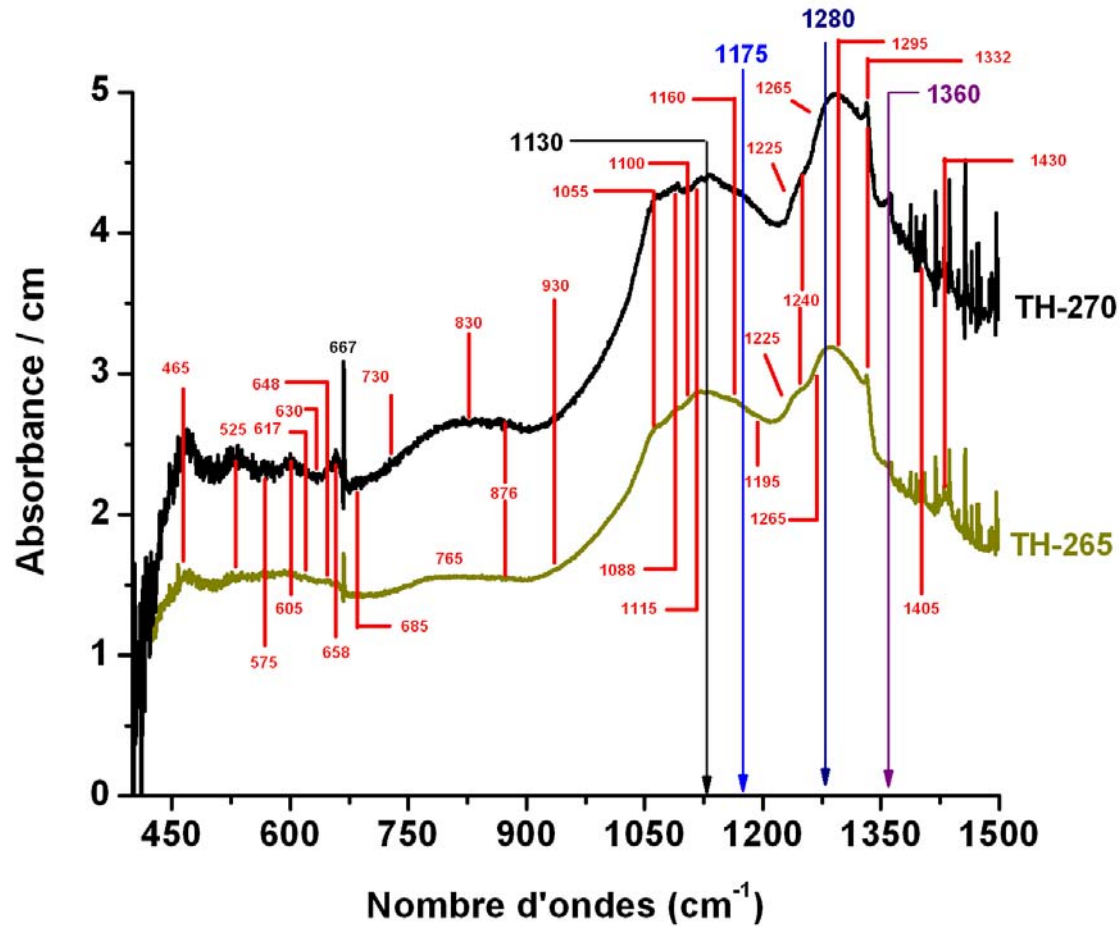


Figure 21 : Spectres infrarouge dans la zone à un phonon des diamants naturels (en jaune TH-265 et en noir TH-270 -). Ils possèdent des agrégats A (1280 cm^{-1} ; en bleu sombre), B (1175 cm^{-1} ; en bleu), des centres C (1130 cm^{-1} ; en noir) et des plaquettes (1360 cm^{-1} ; en pourpre). Ces diamants sont du type Ib/IaAB irrégulier. Le pic le plus intense est à 1295 cm^{-1} . On observe aussi des pics intenses à 1265, 1240, 1140, 1115 et à 1020 cm^{-1} . De nombreuses autres absorptions “inconnues” sont aussi observées (en rouge). Pour l’interprétation de ces absorptions, voir tableau 3.

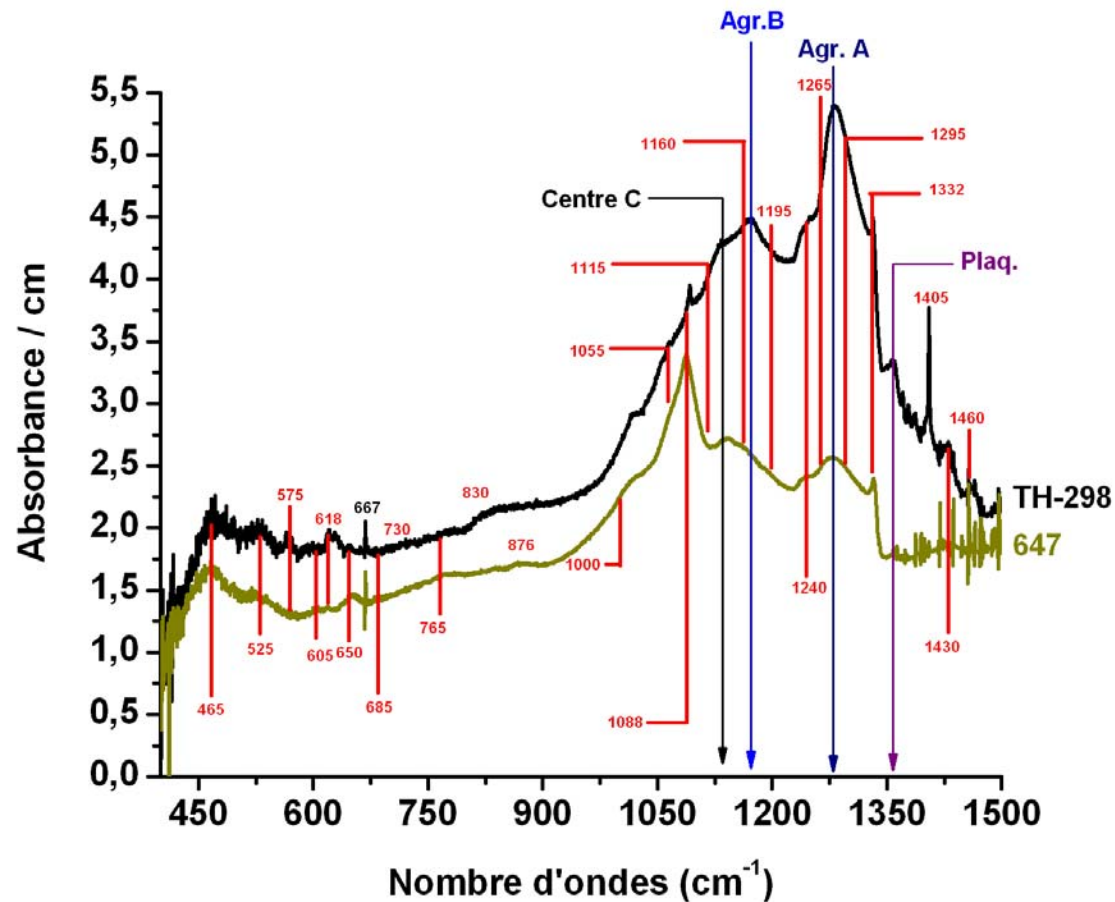


Figure 22 : Spectres infrarouges dans la zone à un phonon des diamants naturels (647 et TH-298). Ils possèdent des agrégats A (Agr. A, 1280 cm^{-1} ; en bleu sombre), B (Agr. B, 1175 cm^{-1} ; en bleu), des centres C (Centre C, 1130 cm^{-1} ; en noir) et des plaquettes (Plaq., 1358 cm^{-1} ; en pourpre). Bien que les deux spectres sont très différentes à première vue, tous les deux sont du type Ib/IaAB irrégulier. Pour le 647, le pic le plus intense est à 1088 cm^{-1} . Pour le TH-298 les pics les plus intenses sont dus aux agrégats A. Ce diamant contient aussi une quantité moyenne d'hydrogène. De nombreuses autres absorptions "inconnues" sont aussi observées (en rouge). Pour l'interprétation de ces absorptions, voir tableau 3.

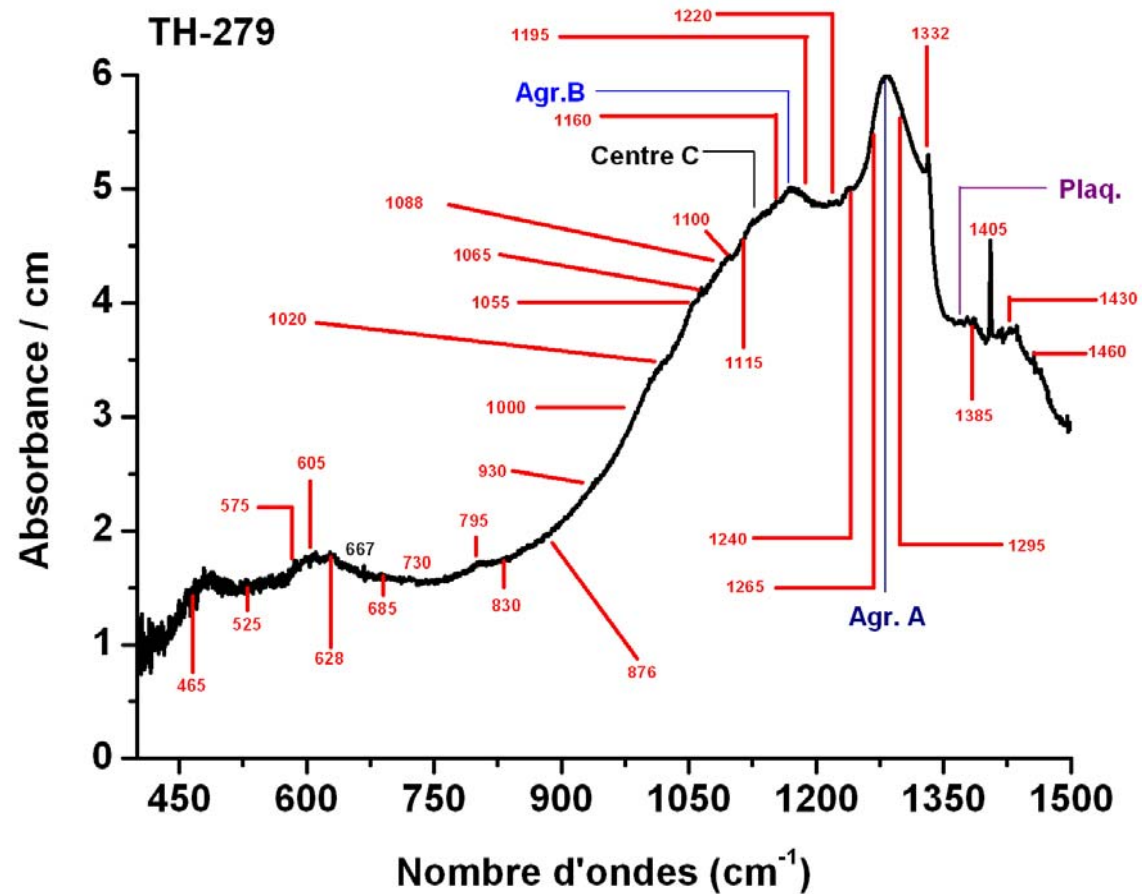


Figure 23 : Spectre infrarouge dans la zone à un phonon du diamant naturel TH-279. Il contient des agrégats A (Agr. A, 1280 cm⁻¹ ; en bleu sombre), B (Agr. B, 1175 cm⁻¹ ; en bleu), des centres C (Centre C, 1130 cm⁻¹ ; en noir) et des plaquettes (Plaques, 1370 cm⁻¹) ; type Ib/IaAB irrégulier. Ce diamant contient aussi une quantité moyenne d'hydrogène. De nombreuses autres absorptions "inconnues" sont aussi observées (en rouge). Pour l'interprétation de ces absorptions, voir tableau 3.

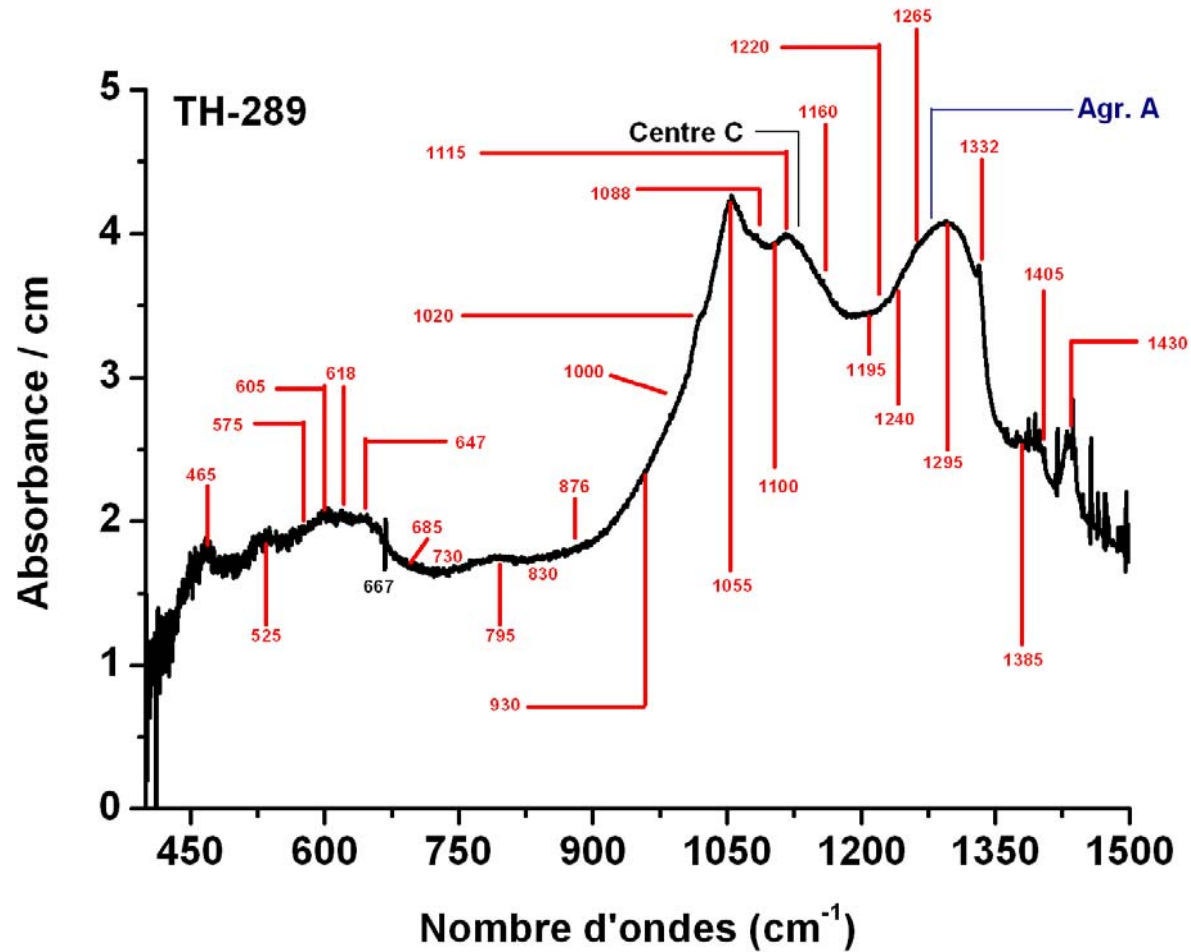
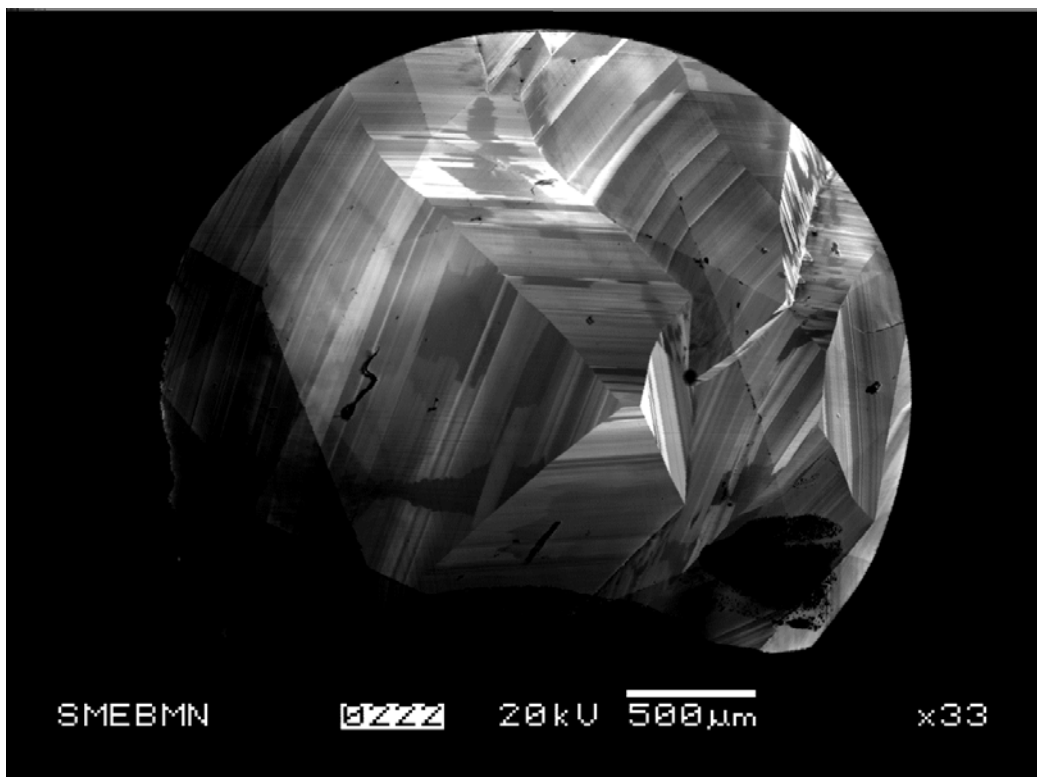


Figure 24 : Spectre infrarouge dans la zone à un phonon du diamant naturel (TH-289). Il possède des agrégats A (Agr. A, 1280 cm⁻¹ ; en bleu sombre), et des centres C (Centre C, 1130 cm⁻¹ ; en noir) ; type Ib/IaA. Il contient aussi une faible quantité d'hydrogène. De nombreuses autres absorptions "inconnues" sont aussi observées (en rouge). Pour l'interprétation de ces absorptions, voir tableau 3.

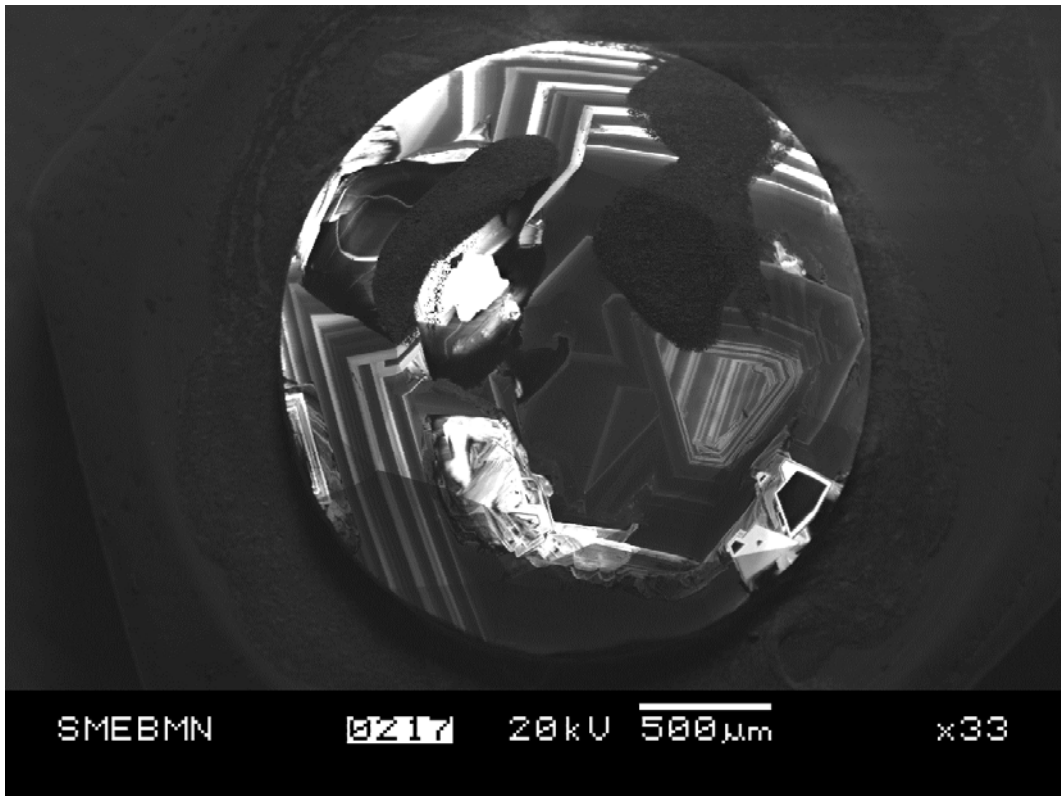
2.2 L'imagerie de cathodoluminescence (CL)

Les sept échantillons présentent en CL beaucoup de zonages (photographies 4-8), parfois des secteurs de croissance différents (photographies 5 et 6) et des figures de dissolution (photographies 7 et 8). Les différentes zones et secteurs observés sont causés par des épisodes successifs de croissance avec des apports en impuretés qui ont varié au cours du temps. Des variations peuvent être provoquées plus rarement par une différence dans la forme d'agrégation de l'impureté. L'épaisseur de ces zones (et secteurs) varie de 1 à 50 μm . Les spectres infrarouges obtenus, en utilisant l'accessoire de réflectance diffuse comme concentrateur de faisceau, sont fait en traversant tout le volume des échantillons. On observe donc dans les spectres une moyenne de toutes les impuretés (absorptions) contenues.

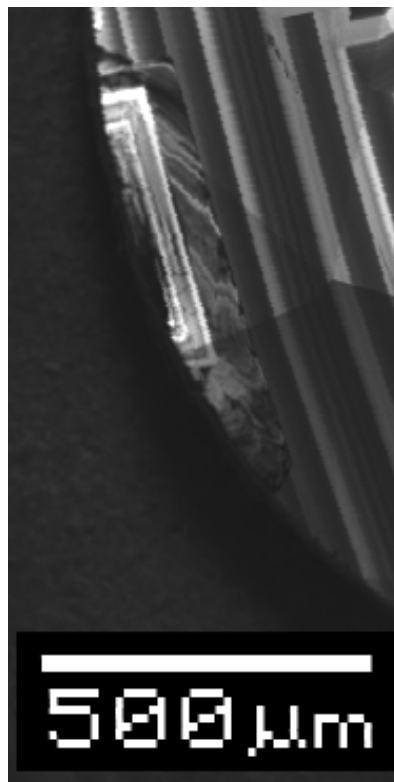


Photographie 4: Micrographie en CL du diamant 647. De nombreux zonages de croissance différents sont observables. On observe essentiellement de secteurs de croissance octaédrique (lignes bien droites).

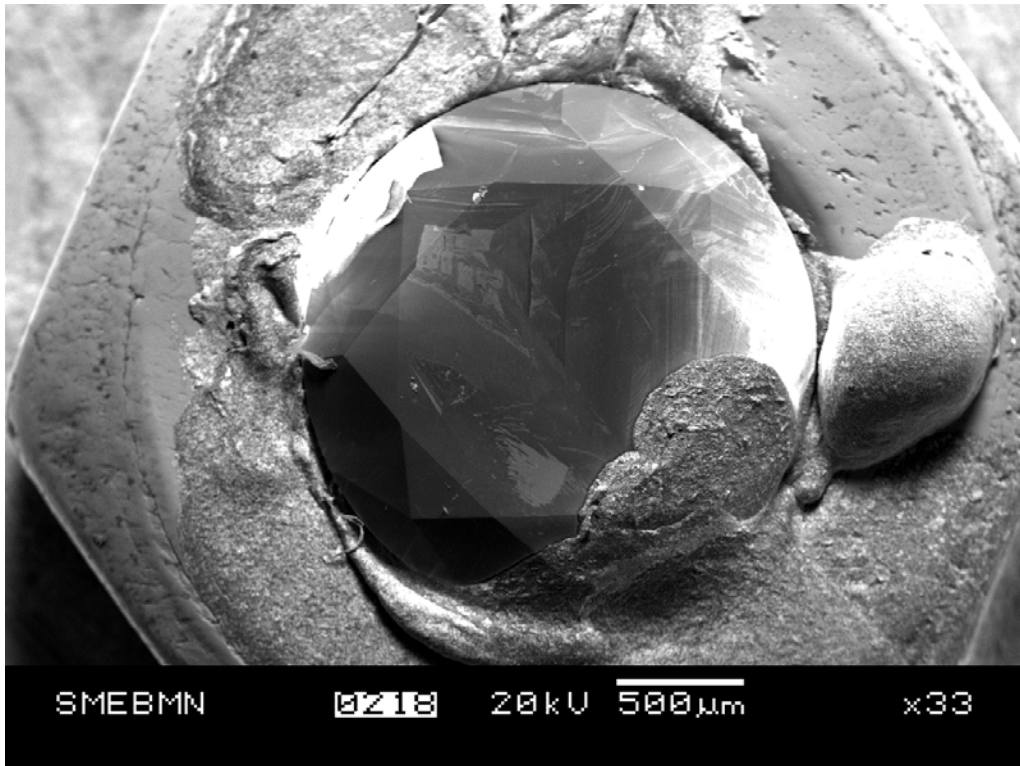
Pour l'échantillon TH-279, on a observé de secteurs de croissance octaédrique, et sur une zone particulière, nous avons pris une image amusante où ces secteurs prennent la forme d'une tête de rhinocéros (photographie 9). Cette même forme est observée en image d'électrons rétrodiffusés de l'échantillon (photographie 10). Cette image est probablement due à la différence de composition chimique dans cette région de l'échantillon. Les éléments contenus dans la « tête de l'animal » sont plus légers que dans le reste. Une publication récente a montré que les différentes couleurs observées en images des électrons peuvent être liées à l'irradiation (Nasdala et al. 2006).



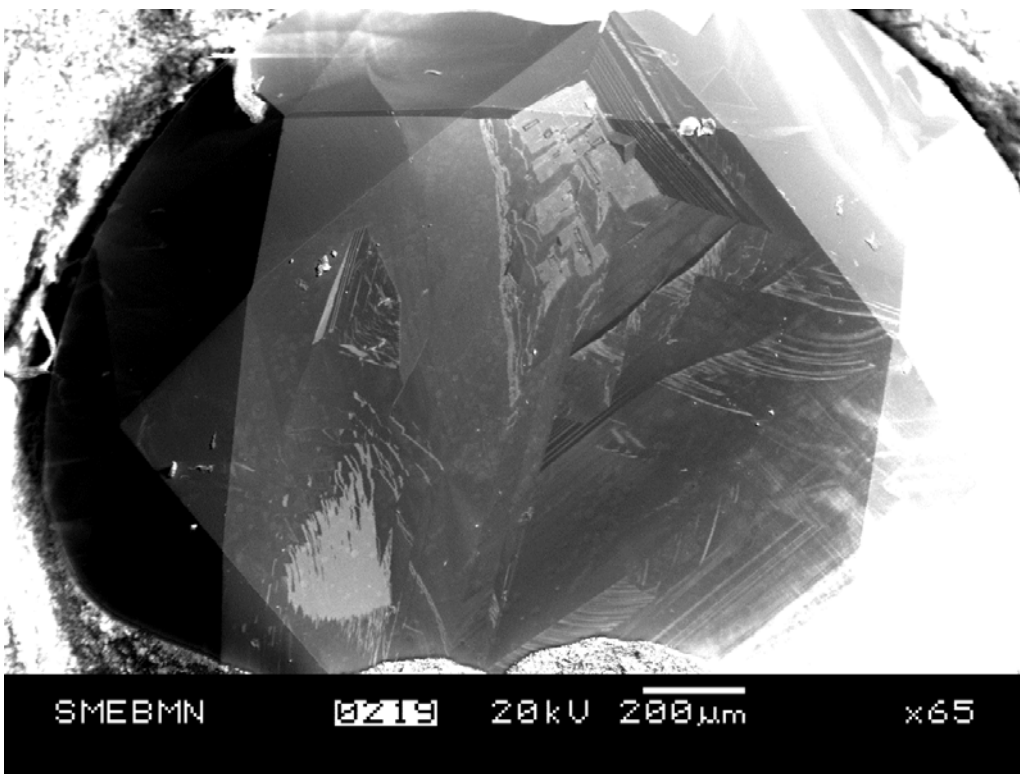
Photographie 5: Micrographie en CL du diamant TH-298. De nombreux zonages et secteurs (voir photographie 6) de croissance différents sont observables. On observe principalement de secteurs de croissance octaédrique (lignes bien droites).



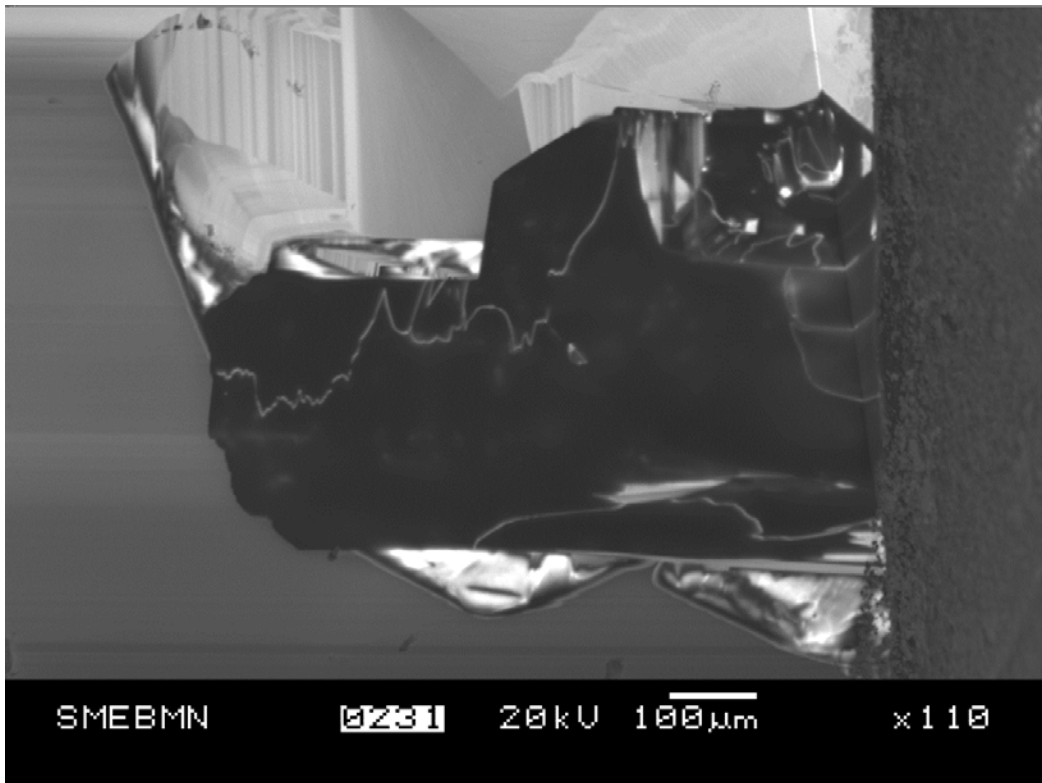
Photographie 6: Micrographie en CL du diamant TH-298. On observe des croissances octaédrique (lignes bien droites) et cuboïde (lignes ondulées) qui alternent.



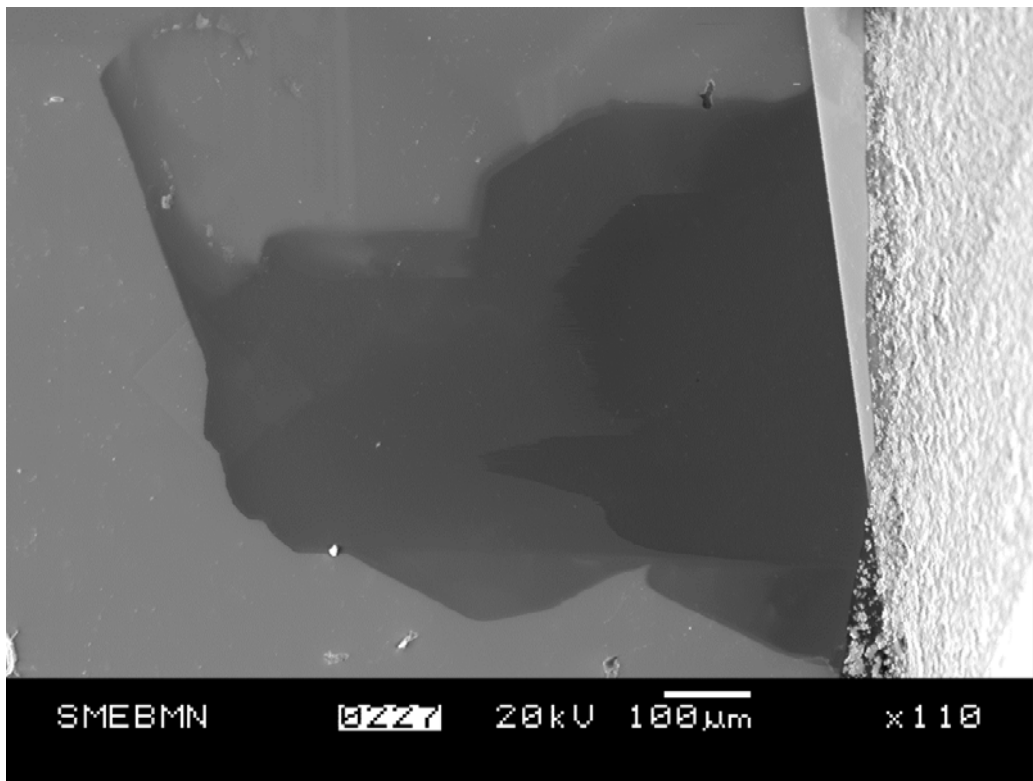
Photographie 7: Micrographie en CL du diamant TH-289. De nombreux zonages de croissance différents sont observables. On observe essentiellement de secteurs de croissance octaédrique et des figures de dissolution (voir photographie 8).



Photographie 8: Micrographie en CL du diamant TH-289. On observe essentiellement de secteurs de croissance octaédrique et des figures de dissolution (triangles en haut à droite).



Photographie 9 : Micrographie en CL du diamant TH-279 De nombreux secteurs de croissance différents sont observables, qui dans ce cas prennent l'apparence d'une tête de rhinocéros. Sur la droite de la micrographie, on observe le bord du diamant, ainsi que la laque d'argent (plus visible sur la photo 7).



Photographie 10 : Micrographie en électrons rétrodiffusés du diamant TH-279. On observe la même forme en tête de rhinocéros que dans la micrographie 6 obtenue en CL. Sur la droite de la micrographie, on observe le bord du diamant, ainsi que la laque d'argent.

V- DISCUSSION

Au cours de ce travail, on a vu qu'il est difficile de reconnaître le type des échantillons étudiés car ils contiennent une faible quantité d'azote et de nombreuses absorptions superposées. Mais lors d'une lecture attentive de ces spectres complexes, il est possible d'identifier que tous les échantillons contiennent une faible quantité d'azote sous plusieurs formes. Six échantillons sont identifiés comme du type ABC (Ib/IaAB), sauf le TH-289 qui est du type Ib/IaA. Tous les échantillons contiennent une quantité d'hydrogène de faible à moyenne. Leurs images en CL montrent également ces différentes zones, les secteurs observés correspondant à des épisodes successifs de croissance (alterné), probablement avec des apports en impuretés qui ont varié au cours du temps.

L'absorption majeure des agrégats A à 1280 cm^{-1} est « entourée » par des absorptions aux environs de 1295 , 1265 et 1240 cm^{-1} . A cause de cela, cette absorption est difficile à identifier. La proportion relative de ces absorptions peut donner des bandes avec des formes très différentes (voir les figures 22, 23 et 24). Leur intensité varie individuellement. Ces absorptions semblent donc avoir des origines différentes. Selon la bibliographie, ces trois bandes semblent être liées à de l'oxygène sous différentes formes.

L'absorption à 1295 cm^{-1} a été observée dans une poudre de diamant et elle a été attribuée à l'oxygène (Miller et Brown, 1995) ; celle à 1265 cm^{-1} (avec une autre à 1117) est attribuée aux vibrations C=O de liaisons de type d'éther (Zaitsev, 2001). Un pic à 1115 cm^{-1} est observé dans tous les spectres mais pour voir s'il est effectivement lié à la présence d'éther, il faudrait décomposer les bandes sous jacentes. Il serait ainsi possible de voir si elles varient proportionnellement. Différents essais ont été faits afin de faire une décomposition, mais sans succès, probablement à cause de la largeur à mi-hauteur inconnue des bandes autour.

La bande à 1240 cm^{-1} a été observée dans les diamants de type Ib, ou qui ont un caractère Ib, (Collins et Mohamed, 1982) et aussi dans des diamants de même type mais également riches en hydrogène (Woods et Collins, 1983). Cette bande a été corrélée à une absorption à 2.6 eV (480 nm ; Collins et Mohamed, 1982). L'absorption à 480 nm dans

les diamants a été attribuée récemment à de l'oxygène en substitution (O^+ ; Gali et al. 2001).

Le pic à environ 1055 cm^{-1} semble aussi être lié à l'oxygène (vibration C-O locale due à la substitution par un atome d'oxygène ; Zaitsev, 2001). Il faut noter que les diamants étudiés (tous sauf le 647) sont aussi caractérisés comme étant des pseudo- CO_2 . La présence de l'oxygène dans ces échantillons est donc normale (Hainschwang et al. 2007).

Le fait que les absorptions liées à l'oxygène sont plus intenses que les absorptions liées à l'azote n'est pas surprenant. Des mesures ont démontré que l'oxygène est l'impureté majeure dans quelques diamants provenant de l'Afrique et de l'Amérique du Nord et du Sud (Melton et Giardini 1976). De plus, récemment Hainschwang et ses collègues (2007) ont montré que l'oxygène peut exister sous d'autres formes que CO_2 solide dans le diamant.

Les absorptions majeures à 1170 et 1130 cm^{-1} dues aux agrégats B et aux centres C respectivement sont aussi « entourées » par des absorptions aux environs de 1195 , 1140 , 1115 et 1100 cm^{-1} . Là encore, à cause du grand nombre d'absorptions dans une partie si restreinte du spectre, ces absorptions sont difficiles à identifier et les proportions relatives de ces absorptions peuvent donner des bandes avec des formes très différentes (voir les figures 20 et 22). Leurs intensités varient de façon indépendante. Ces absorptions semblent donc avoir des origines différentes.

L'origine des bandes aux environs de 1195 et 1140 cm^{-1} n'est pas encore identifiée dans la littérature sur le diamant. Néanmoins, les absorptions dans cette région peuvent éventuellement être attribuées aux vibrations N-O. L'origine possible du pic à 1100 cm^{-1} est la présence d'inclusions de lonsdaléite et de graphite (Zaitsev, 2001). Selon la bibliographie, ces inclusions donnent des pics aussi à 1332 , 1220 , 1100 , 1020 et à 926 cm^{-1} (pics à 1332 , 1100 , 1020 et 930 cm^{-1} ; figures 20, 21, 23 et 24). Nous avons également remarqué que l'absorption à 1332 cm^{-1} était anormalement intense pour être uniquement provoquée par les défauts et la raie Raman (voir figures 20, 21, 23 et 24). Le fait que ce pic ne soit pas présent dans le spectre des diamants 647 et TH-298 où l'on n'observe pas d'inclusion à la binoculaire (figure 22) renforce cette opinion. Différents essais ont été faits pour mesurer le spectre infrarouge des inclusions de ces échantillons.

Néanmoins, les inclusions étaient trop petites et leurs signaux infrarouges n'étaient pas suffisamment intenses pour obtenir des résultats probants.

Un pic à 1088 cm^{-1} est observé dans plusieurs spectres. Ce pic est le plus intense dans la zone à un phonon pour le diamant 647. Des nano-inclusions de silicates peuvent donner des absorptions aux environs de 1100 , 1000 , 475 cm^{-1} et d'autres moins intenses vers 685 et 525 cm^{-1} (Navon et al. 1988). Des bandes ont été observées dans les spectres aux environs de 1088 , 985 et 465 cm^{-1} . Ces bandes correspondent possiblement aux vibrations des molécules des silicates, présentes sous forme d'inclusions. Ces silicates sont probablement cristallisés dans des milieux exotiques (haute pression etc.).

De nombreuses autres absorptions sont observées dans la zone à un phonon. Nous avons attribués quelques absorptions à des inclusions microscopiques. Les pics à 1430 et 876 cm^{-1} proviennent probablement de la présence d'inclusions carbonatées (vibration CO_3^{2-}), ceux vers 575 et 605 cm^{-1} de la présence de micro-inclusions de phosphates et ceux vers 730 et 830 cm^{-1} de la présence de micro-inclusions de nitrates (Navon et al. 1988). Les inclusions dans les diamants peuvent mesurer quelques nanomètres seulement (30 nm ; Klein-BenDavid et al. 2006).

Il faut noter que les inclusions des phosphates, carbonates, nitrates etc. dans les diamants sont soit à cause de croissance rapide soit à cause de croissance perturbée qui fait que des inclusions minérales sont piégées. Habituellement, ces inclusions se trouvent dans les secteurs de croissance fibreux (communication personnelle, Benjamin Rondeau). Donc, il est probable que les « nouvelles » absorptions infrarouge correspondent à des nano-inclusions minérales variées, et pas à des impuretés chimiques isolées dans le réseau cristallin du diamant. Une observation plus attentive en utilisant l'imagerie de cathodoluminescence afin d'observer la possibilité de trouver des secteurs de croissance fibreux et en utilisant la Microscopie Electronique à Transmission (MET) permettait d'identifier les inclusions des quelques nanomètres.

VI- CONCLUSION

Cette étude a démontré que les diamants dits ‘‘du 3^e type’’ contiennent de l’azote sous plusieurs formes. La majorité de ces diamants appartient à la catégorie des ABC, définie par Hainschwang et collègues (2006). La difficulté d’attribuer un type à ces diamants est due à la grande quantité d’absorptions superposées, provoquée par différentes impuretés et inclusions (phosphates, carbonates etc.).

Pendant ce travail nous avons aussi identifier la présence d’oxygène, probablement sous différentes formes (éther, O⁺) dans des diamants dits pseudo-CO₂. Nous avons en effet déterminé plusieurs absorptions qui, dans la littérature, sont attribuées à l’oxygène. Il est certainement possible de trouver l’oxygène associé à d’autres impuretés (N-O, Si-O).

L’explication de toutes les absorptions observées dans la zone à un phonon n’est cependant pas terminée. Elle représente une première étape afin de comprendre quelques absorptions jusqu’à présent énigmatiques. La compréhension de ces absorptions demande d’autres mesures. D’abord, il faudrait mesurer le spectre infrarouge des diamants de référence (de type Ib, IaA et IaB pur) à haute résolution (au moins 1 cm⁻¹) afin de pouvoir obtenir la forme vraie de leurs absorptions. Il serait alors possible de mesurer la largeur à mi-hauteur de ces pics et de mieux identifier les autres pics qui ne sont pas liés à l’azote. Il faudrait également acquérir plusieurs spectres afin d’identifier la largeur à mi-hauteur des nouvelles bandes. De plus, il serait intéressant d’acquérir des spectres en micro-IR sur les inclusions et sur les différentes zones colorées (observation préalable en immersion à la binoculaire). Finalement, il faudrait combiner d’autres méthodes de laboratoire comme l’UV-Vis à basse température, le MET pour étudier les nano-inclusions (probablement responsables des quelques absorptions), la photoluminescence, la microspectrométrie Raman, la spectrométrie de CL, la spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE), etc., afin de mieux comprendre les différentes bandes d’absorption en infrarouge.

VII- BIBLIOGRAPHIE

Badzian A., Simonton T., Messier R., Spear K.E., Roy R. (1986). Vapor deposition synthesis of diamond. S.P.I.E. Proceeding Series, Infrared and Optical Transmitting Materials, Society for Photooptical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, Vol. 683, pp. 127-138.

Chrenko R.M., Strong H.M. (1975). Physical properties of diamond. Report No. 75CRDO89, General Electric Company, Schenectady, New York.

Collins A.T., Mohamed K. (1982). Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamond. Journal of Physics: Solid State Physics, Vol. 15, No. 1, pp. 147-158.

Collins A.T., Davies G., Kanda H., Woods G.S. (1988). Spectroscopic studies of carbon-13 synthetic diamonds. Journal of Physics: Solid State Physics, Vol. 21, No. 8, pp. 1363-1376.

Collins A.T. (1993). Overview of electrical conductivity in diamond. Dans: 'Properties and growth of diamond', éditeur G. Davies, EMIS Datareviews Series No.9, IEE, Inspec, London, pp.263-264.

Clark C.D., Davey S.T. (1984a). One-phonon infrared absorption in diamond. Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 17, No. 6, pp. 1127-1140.

Clark C.D., Davey S.T. (1984b). Defect-induced one-phonon absorption in type Ia diamonds. Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 17, No. 15, pp. L399-L403.

Clark C.D., Collins A.T., Woods G.S. (1992). Absorption and luminescence spectroscopy. Dans "The properties of natural and synthetic diamond", éditeur J.E. Field, Academic Press, London, pp.35-79.

Davies G. (1976). The A nitrogen aggregate in diamond – its symmetry and possible structure. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 9, No. 14, pp. L537-L542.

De Weerd F., Kupriyanov I.N. (2002). Report on the influence of HPHT annealing on the 3107 cm^{-1} hydrogen related absorption peak in natural type Ia diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, No. 3-6, pp. 714-715.

De Weerd F., Pal'yanov Y., Collins A.T. (2003). Absorption spectra of hydrogen in ^{13}C diamond produced by HPHT synthesis. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, No. 19, pp. 3163-3170.

Eberlé J-M. (2002). Les gisements de diamants. Pour la science, Dossier No. 35, pp. 18-25.

Evans T. (1992). Aggregation of nitrogen in diamond, dans “The properties of natural and synthetic diamond”, Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, pp. 259-290.

Ferrer N., Nogués-Carrula J.M. (1996). Characterization study of cut gem diamond by infrared spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, Vol. 5, No. 6-8, pp. 598-602.

Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T. (1991). Optical properties of diamonds with an unusual high hydrogen content. *New Diamond Science and Technology*, MRS International Conference Proceedings, MRS Pittsburg PA, pp. 671-676.

Fritsch E., Scarratt K. (1992). Natural-color nonconductive gray-to-blue diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 28, No. 1, pp. 35-42.

Gaillou E. (2005). Nouvelles absorptions photoinduites dans le diamant : H1b, H1c et système à 4850 cm^{-1} . Mémoire de DUG, Université de Nantes, 50 pages.

Gali A., Lowther J.E., Deak P. (2001). Defect states of substitutional oxygen in diamonds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol. 13, No. 17, pp. 11607-11613.

Hainschwang T. (2004). Les diamants bruns : classification et origine de la couleur. *Revue de gemmologie a.f.g.*, no. 150, pp. 13-17.

Hainschwang T., Simic D., Fritsch E., Delijanin B., Woodring S., DelRe N. (2005). A gemological study of a collection of chameleon diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 41, No. 1, pp. 20-35.

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*, Vol. 15, No. 10, pp. 1555-1564.

Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L., Rondeau B., Vollstaedt H. (2007). HPHT treatment of CO₂ containing and CO₂-related brown diamonds. *Diamond and Related Materials*, submitted.

Harlow G.E. (1998). "What is diamond" dans "The nature of diamonds", éditeur G.E. Harlow, American Museum of Natural History, chap. 1, pp. 5-22.

Janssen G., Vollenberg W., Giling J., van Enckevort J.J.P., Schaminée J.J.D., Seal M. (1991). Rapid growth of single-crystal diamonds on diamond substrates. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 47, No. 1-3, pp. 113-126.

Kaiser W., Bond W.L. (1959). Nitrogen, a major impurity in common type Ia diamond. *Physical Review*, Vol. 115, No. 4, pp. 857-863.

Klein Ben-David O., Wirth R., Navon O. (2006). TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: A close look at diamond growing fluids. *American Mineralogist*, Vol. 91, No. 2-3, pp. 353-365.

Lawson S.C., Kanda H. (1993). An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond. *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, No. 8, pp. 3967-3973.

Lawson S.C., Fischer D., Hunt D.C., Newton M.E. (1998). On the existence of the positively charged single-substitutional nitrogen in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10, No. 27, pp. 6171-6180.

Massi L. (2006). Etude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 336 pages.

Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F., (2006). The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 14, No. 10, pp. 1623-1629.

Melton C. E., Giardini, A. (1976). Experimental evidence that oxygen is the principal impurity in natural diamonds. *Nature*, 263, pp. 309-10.

Meyer H.O.A. (1985). Genesis of diamonds: a mantle saga. *American Mineralogist*, Vol. 70, No. 3-4, pp.344-355.

Miller J.B., Brown D.W. (1995). Properties of photochemically modified diamond films. *Diamond and Related Materials*, Vol. 4, No. 4, pp. 435-440.

Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Tichomirowa M., Davis D.W., Hofmeister W. (2006). Effects of natural radiation damage on back-scattered electron images of single crystals of minerals. *American Mineralogist*, Vol. 91, No. 11-12, pp. 1739-1746.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. (1988). Mantle derived fluids in diamond microinclusions. *Nature*, Vol. 335, pp. 784-789.

Reinitz I.M., Fritsch E., Shigley J. E. (1998). An oscillating visible light optical center in some natural green to yellow diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 7, No. 2-5, pp. 313-316.

Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Sirakian J-F. (2005a). Diamants cubiques ou presque cubiques : définitions utiles sur la morphologie. *Revue de gemmologie a.f.g.*, no. 153, pp. 13-16.

Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Sirakian J-F. (2005b). Morphologie du diamant : combinaison de plusieurs mode de croissance. Les diamants « coated » et les diamants astériés. *Revue de gemmologie a.f.g.*, no. 154, pp. 13-17.

Sauter V., Lorand J.P., Gillet P. (2002). Le diamant, témoin des profondeurs de la terre. *Pour la science*, hors série Avril/Juin, dossier n°35, pp. 6-11.

Schrauder M., Navon O. (1993). Solid carbon dioxide in a natural diamond. *Nature*, Vol. 365, pp. 42-44.

Sellschop J.P.F. (1992). Nuclear probe in the study of diamond. Dans "The properties of natural and synthetic diamond", éditeur J.E. Field, Academic Press, London, pp.81-179.

Sunagawa I. (2005). *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*. Cambridge University Press, 295 pages.

Woods G.S., Collins A.T. (1983). Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds. *Journal of Physics of Chemistry of Solids*, Vol. 44, No. 5, pp. 471-475.

Woods G.S. (1986). Platelets and the infrared absorption of type I diamonds. *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 407, pp. 219-238.

Woods G.S. (1992a). The “type” terminology for diamonds. Dans “Properties and Growth of Diamond”, éditeur G. Davies, pp. 83-84.

Woods G.S. (1992b). The A aggregate of nitrogen in diamond. Dans “Properties and Growth of Diamond”, éditeur G. Davies, pp. 88-89.

Woods G.S. (1992c). The B aggregate of nitrogen in diamond. Dans “Properties and Growth of Diamond”, éditeur G. Davies, pp. 90-91.

Zaitsev A.M. (2001). Optical properties of diamond, A data handbook. Springer-Verlag éditions, Berlin, 502 pages.

RESUME**Absorptions infrarouges inhabituelles des diamants dans la zone à un phonon.**

La classification des diamants est fondée sur la présence ou l'absence de défauts, notamment dus à l'azote. Le type d'un diamant est défini par son spectre infrarouge. Les défauts dus à l'azote sont observés grâce aux spectres d'absorption infrarouge dans la zone à un phonon (entre 400 et 1500 cm^{-1}). Néanmoins, dans de très rares cas, les diamants ne sont pas classifiables dans les catégories connues : ils présentent des absorptions dans la zone à un phonon qui ne correspondent à aucune forme de l'azote connue; ils sont dits «diamants du 3^e type ». Cette étude démontre que les diamants «du 3^e type» contiennent de l'azote sous plusieurs formes. La majorité de ces diamants appartient à la catégorie des ABC (Type Ib/IaAB). De plus ils contiennent des plaquettes. La difficulté d'attribuer un type à ces diamants est due à la grande quantité d'absorptions superposées, provoquée par différentes impuretés et inclusions. Ce travail démontre la présence d'oxygène, possiblement sous différentes formes (éther, O^+). Il est aussi probable que les absorptions infrarouge « inhabituelles » correspondent à des nanoinclusions minérales variées (phosphates, carbonates etc.). Les échantillons présentent en cathodoluminescence des zonages dans des secteurs octaédriques, parfois cuboïdes, et des figures probablement de dissolution ou fracturation. Les différentes zones et secteurs observées sont causées par des épisodes successifs de croissance avec probablement des apports en impuretés qui ont varié au cours du temps.

L'explication de toutes les absorptions observées dans la zone à un phonon n'est cependant pas terminée. Ce travail représente une première étape afin de comprendre quelques absorptions jusqu'à présent énigmatiques. Il faudrait combiner plusieurs méthodes de laboratoire (p.e MET pour les nanoinclusions, la microspectrométrie Raman, la spectrométrie de CL etc.), afin de mieux comprendre les différentes bandes d'absorption en infrarouge.

ABSTRACT**Uncommon infrared absorptions of diamonds in the one-phonon region**

Diamonds classification is based on the presence or absence of defects, mainly nitrogen. Diamond type is defined from the infrared absorption spectrum. Nitrogen defects in diamonds are observed in the one-phonon region (from 400 to 1500 cm^{-1}). However, in rare cases, diamonds cannot be classified in known categories: they present absorptions in the one-phonon region which cannot be interpreted with known nitrogen defects; are thus familiarly named “diamonds of the 3rd type”. This study shows diamonds of the “3rd type” contain different forms of nitrogen. The vast majority of the stones examined in this study are ABC diamonds (Type Ib/IaAB). Moreover they contain platelets. Up to now, it was difficult to find these diamonds’ type, probably because of the many absorptions superposed, due to different impurities and inclusions. This work shows the presence of oxygen in different forms (ether, O^+). The different uncommon infrared absorptions correspond also to various mineral nanoinclusions (phosphates, carbonates etc). In cathodoluminescence, the samples show octahedral growth, sometimes cuboids and possibly dissolution figures and fractures. The different zones and sectors observed are related to a series of successive growth episodes probably associated with a variation of the impurities content over time.

However, interpretation of the one-phonon absorptions is not finished yet. This work is just the first step. Further research is needed to explore the exact cause of these uncommon infrared absorptions. A combination of different laboratory methods (p.e. TEM for the nanoinclusions, Raman microspectroscopy, CL spectroscopy etc.) may shed light on the origin of the unusual infrared absorptions.