

2006

DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

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

Par
Axel RESPINGER

**Introduction au diamant suivie d'un rapport sur:
Les absorptions infrarouges peu connues, utiles à
l'identification de l'irradiation suivie ou non de
traitement thermique.**

soutenu publiquement le 20 / 10 / 2006
au Département des Sciences de la Vie 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

Examinateur

M. J-P. GAUTHIER

Professeur

Examinateur

M. H. GARCIA-GUILLERMINET

Directeur du Laboratoire Français
de Gemmologie (LFG)

Examinateur

M. F. NOTARI

Directeur du Gemological Institute
of America (GIA) Suisse

Examinateur

M. B. LASNIER

Professeur

Invité

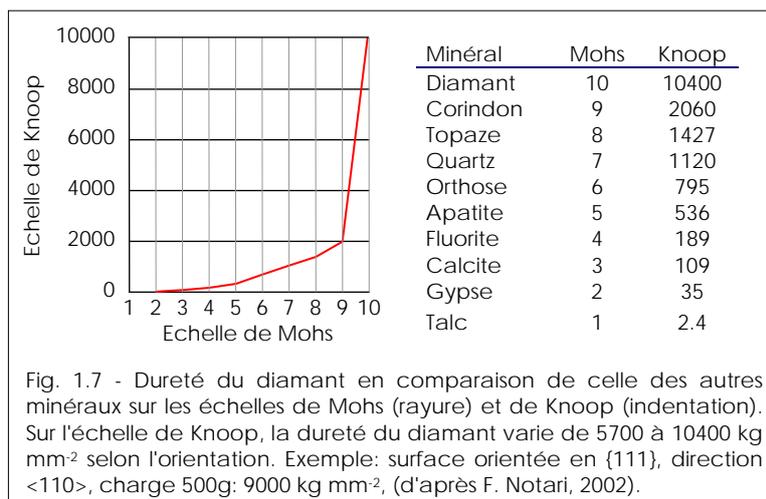
M. P. ENTREMONT

Invité

Le diamant est isotrope ou monoréfringent. Cela signifie que la lumière qui le traverse se déplace avec la même vitesse, dans n'importe quelle direction. La lumière sera simplement déviée (ou réfractée) et freinée en entrant dans la matière. Toutefois, bien qu'isotrope, le diamant présente presque toujours des anomalies d'isotropie.

Son indice de réfraction est élevé, 2.4175 (2.42) et sa dispersion est forte: 0.044 (Hershey, 1940; Tolansky, 1962; Bardet, 1973; Harlow, 1998).

Le diamant est le matériau naturel le plus dur connu, 10 sur l'échelle de Mohs (Jacobs et Chatrion, 1884; Bardet, 1973; Bruton, 1978; Wilks et Wilks, 1991; Field, 1992) (fig. 1.7). Cela signifie que c'est le plus résistant à la rayure et qu'il peut rayer n'importe quel autre matériau naturel. Le diamant ne peut être rayé que par lui-même. Il possède toutefois une anisotropie de dureté. Cette anisotropie permet de le polir, même si son coefficient de frottement extrêmement faible rend l'opération longue (Bruton, 1978). Le diamant se clive facilement selon le plan {111}; les faces de l'octaèdre sont également les plus dures à polir, ce qui signifie que le polissage doit se faire avec une inclinaison de quelques degrés par rapport à ces faces (Tolansky, 1962; Sunagawa et Fritsch, 2002).



Le diamant possède la caractéristique remarquable d'être à la fois un très bon conducteur thermique et un excellent isolant électrique (Tolansky, 1962; Bruton, 1978).

En effet, il possède la conductibilité thermique la plus élevée, à température ambiante, des matériaux naturels : 2000-2100 W/m.K (Pierson, 1993), propriété qui permet de le différencier de nombreuses imitations. La conductibilité thermique du diamant est supérieure à celle du cuivre (Cu) à température ambiante, et celle des diamants de type II est environ 2 à 8 fois supérieure à celle des diamants de type I, dans lesquels la présence d'impuretés limite partiellement la transmission. La conductivité thermique élevée est explicable par la faible masse des atomes de carbone (C), la symétrie de la maille cristalline, et la forte énergie des liaisons interatomiques dans le solide (Setton, 1997). C'est également le matériau avec le coefficient de dilatation thermique le plus faible ($\pm 0.000001\%/^{\circ}\text{C}$) (Bruton, 1978). On peut à titre d'exemple, prendre un diamant pur, le chauffer à 1000°C, puis le jeter dans de l'azote liquide (-196°C) sans que celui-ci ne soit altéré (comm. pers. Fritsch, 2006).

C'est un excellent isolant électrique quand il est pur (il n'y a pas de liaison ionique et le "*band gap*" est trop élevé pour permettre le passage des électrons, Bernier et Lefrant, 1997). Les propriétés de conduction thermique et électrique allant normalement de pair, le diamant en est l'exception (Bardet, 1973; Bruton, 1978).

Le diamant est inerte chimiquement et ne se corrode pas (Hershey, 1940; Tolansky, 1962; Field, 1992) sauf dans des sels fondus comme le nitrate de potassium (KNO_3), (Bardet, 1973).

Toutes ces propriétés exceptionnelles font que le diamant, en dehors de son contexte d'utilisation en bijouterie, est utilisé à l'état naturel ou synthétique dans des domaines multiples et variés.

Concrètement, on le retrouve:

- dans l'industrie et plus particulièrement dans les techniques de découpe de matériaux (forets pour le perçage de tunnels, de puits (fig. 1.8), disques utilisés dans le bâtiment (fig. 1.9) et les travaux publics (fig. 1.10)) et l'abrasion (meules: taille et polissage (fig. 1.11), domaine de l'automobile et de l'aéronautique).

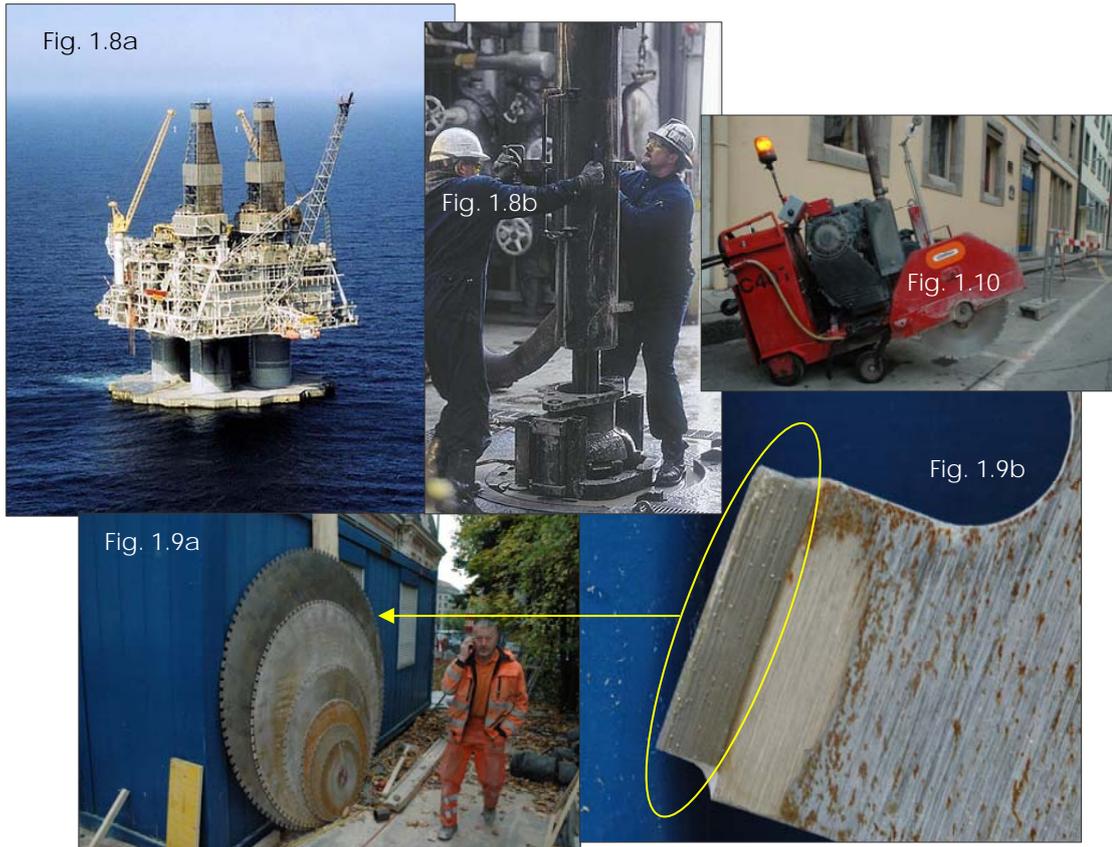


Fig. 1.8a - Plateforme d'exploitation pétrolière en mer du Nord. Photo: Wikipédia.
 Fig. 1.8b - Mise en place d'un foret sur une plateforme pétrolière. Photo: Wikipédia.
 Fig. 1.9a, b - Disques en acier utilisés pour la découpe de bétons.
 Fig. 1.10 - Machine utilisée pour la découpe de revêtement routier.

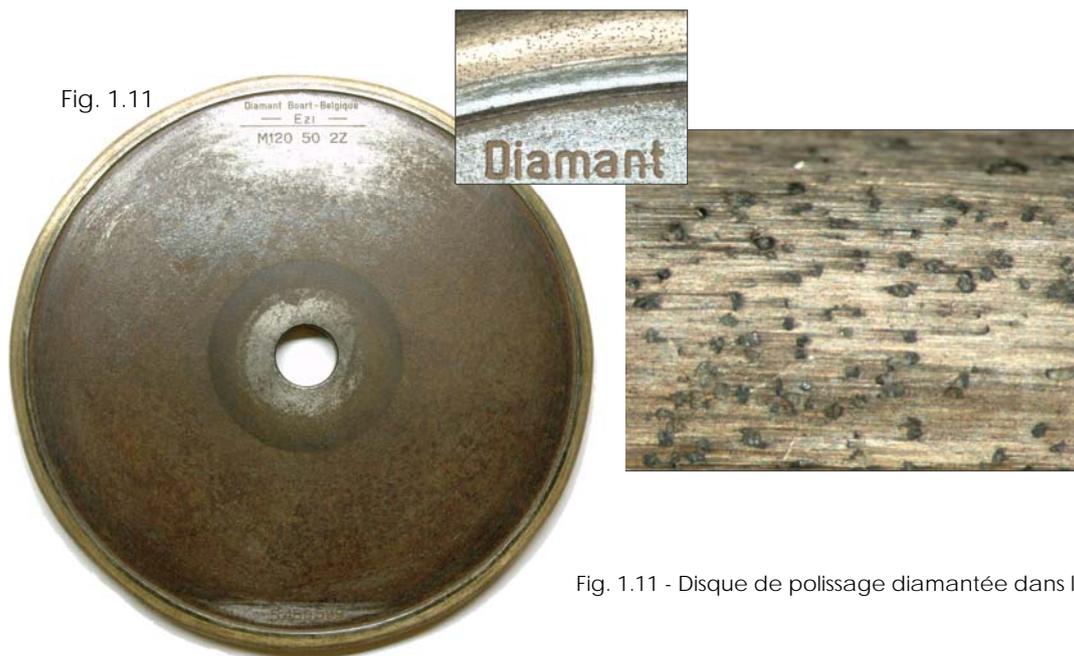
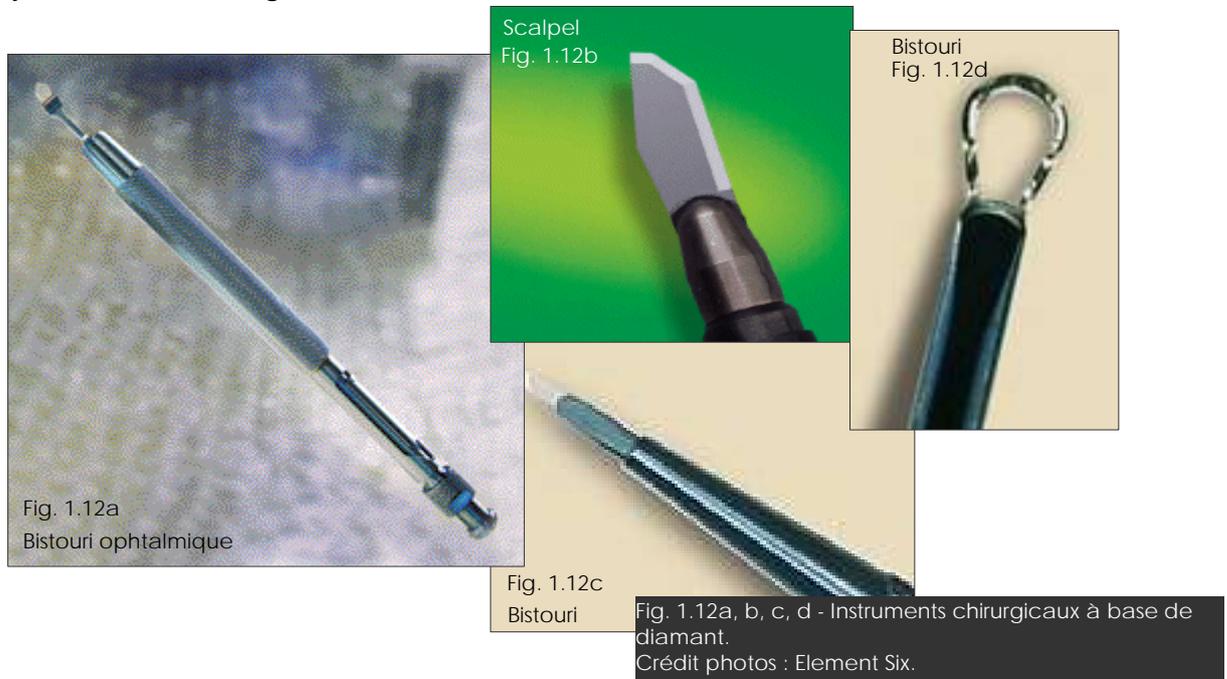


Fig. 1.11 - Disque de polissage diamantée dans la masse.

- en chirurgie et en ophtalmologie, son "mordant" permettant des interventions ultra précises. Il est appliqué sur le tranchant, ou pointe, des lames de scalpels, aiguilles, fraises. De surcroît, en chirurgie, le diamant étant constitué de carbone, il est bio compatible et ne génère pas de rejet ou de toxicité (fig. 1.12).



- en chimie, car résistant aux acides et aux bases, on peut l'utiliser dans des milieux très corrosifs.

- dans l'industrie des semi-conducteurs, lorsqu'il est dopé avec des impuretés de bore ou de phosphore, en raison de sa faible conductivité électrique.

- en électronique et microélectronique, grâce à ses propriétés isolantes électriques et conductrices de la chaleur. Appliqué en couche (diamant synthétique), il entre dans la fabrication de composants électroniques et électriques lors de la création de microprocesseurs. Et en tant que bon conducteur de chaleur, on l'utilise comme dissipateur rapide de chaleur.

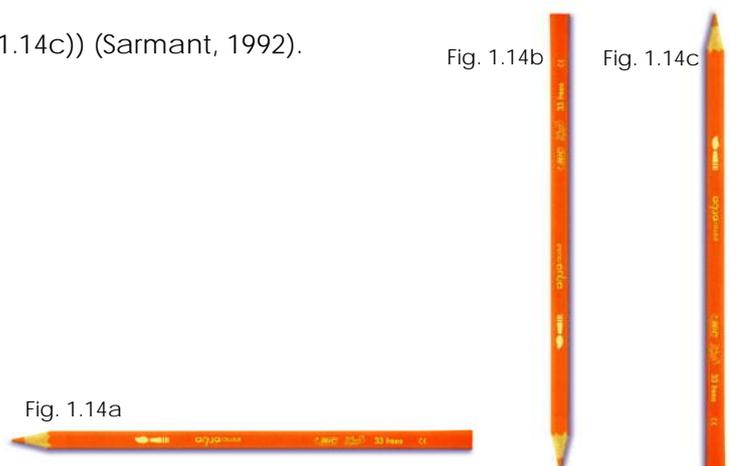
- en optique, pour la coupe (couperet) de fibres optiques (fig. 1.13a), comme fenêtre pour laser ou fenêtre infrarouge de sonde spatiale et satellite (fig. 1.13c).



Il existe encore de nombreux domaines dans lesquels le diamant naturel ou synthétique est employé ou est à l'étude d'emploi (détecteurs de rayonnements, radiothérapie).

Tous ces domaines utilisent et jouent sur une, plusieurs, voire toutes ses propriétés (conductivité thermique, isolant électrique, résistance à la rayure, absence de déformation à basse température, large fenêtre de transmission optique, etc.), (Tolansky, 1962; Bardet, 1973; Field, 1992; Bernier et Lefrant, 1997).

Le diamant est, dans les conditions de température et de pression de la surface de la terre, une forme métastable de l'élément carbone (fig. 1.14) (Sunagawa, 1995). Cela signifie que le carbone du diamant est dans un état de faux équilibre et que celui-ci, même s'il perdure, n'est pas un état d'équilibre prévu par les lois de la mécanique ou de l'énergétique (Mathieu *et al.*, 1991) (Exemple : l'équilibre d'un crayon est stable si celui-ci est étendu sur une table (fig. 1.14a), instable s'il est posé sur sa pointe (fig. 1.14b) et métastable s'il est posé sur l'extrémité opposée à la pointe (fig. 1.14c)) (Sarmant, 1992).



Ainsi, pour le diamant, il faut relativement peu d'énergie, soit quelques centaines de degrés Celsius, pour changer cet état.

En effet, le diamant, s'il est chauffé à haute température en atmosphère ambiante, donc avec oxygène (O_2), évolue en différents stades. Dans un premier temps, les liaisons du carbone sont modifiées et deviennent des liaisons de type graphite (Diamant : liaison C-C; graphite : C=C). Les graphites ainsi transformés sont du type graphites pyrolytiques (noir de carbone) et se forment à des températures inférieures à $630^\circ C$. Instables à la chaleur en présence d'oxygène, si la température augmente encore, ils se transforment dans un deuxième temps en monoxyde de carbone (CO), lequel CO, dans les mêmes conditions de température, se transforme en bioxyde de carbone (CO_2), (Notari, 2002). De manière schématique, si un diamant est chauffé sans être protégé, il va dans un premier temps devenir graphite puis se dissiper dans l'air sous forme de gaz. A la fin de la combustion il ne restera rien de solide du diamant mais seulement du CO_2 .

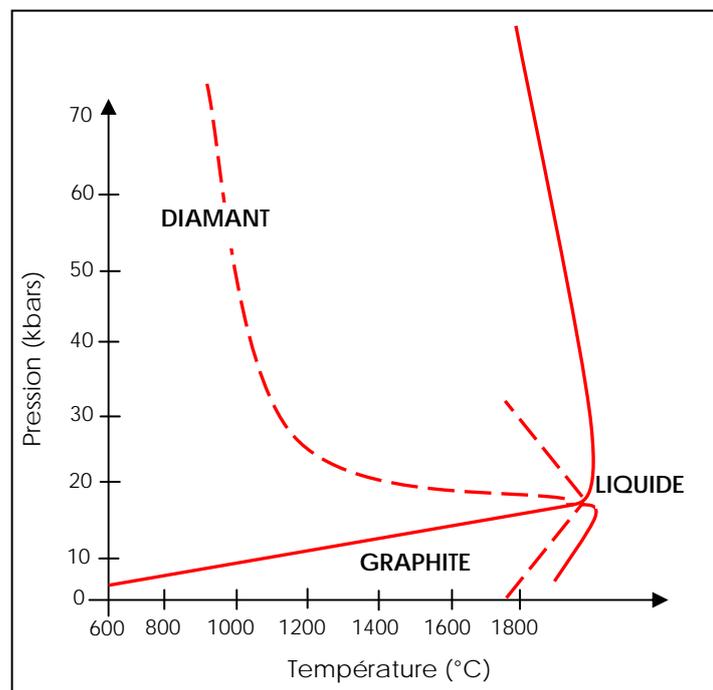


Fig. 1.14 - Diagramme de phase du diamant.

Le diagramme de phase d'un corps donne les conditions d'équilibre des phases solide, liquide et gazeuse de ce corps en fonction de la température et de la pression. La ligne continue représente la limite d'équilibre des phases. La ligne en pointillés correspond à la transformation directe du graphite en diamant. D'après Bernier et Lefrant, 1997 et Demazeau, 2002.

1.2. Impuretés

On a relevé une grande variété d'impuretés dans le diamant, jusqu'à 62, la plupart venant probablement d'inclusions microscopiques (Prelas *et al.*, 1998). Toutefois, celles-ci sont présentes en très faible teneur et à part l'azote et le bore (Field, 1992), et certaines sont intégrées dans le réseau (hydrogène, nickel) bien que la maille cristalline du diamant est très serrée. Les éléments étrangers viennent donc se loger dans les espaces interstitiels ou en substitution d'atome dans la structure. Nous ne décrivons ici que les impuretés les plus caractéristiques et décelables en infrarouge:

- L'azote

C'est l'impureté la plus fréquemment rencontrée dans le diamant de type I (Collins, 1982). En infrarouge, on la trouve dans la zone à un phonon. Elle permet de caractériser les types de diamants (cf. chapitre I.2.1). Dans le tableau périodique des éléments, l'azote est adjacent au carbone. Les atomes d'azote sont assez proches en taille de ceux du carbone. Ils possèdent sept électrons sur leur dernière couche, soit un de plus que le carbone (Collins, 1982). L'azote se substitue à un atome de carbone (Fritsch et Rossman, 1988) (fig. 1.15) plutôt que de se loger dans un site interstitiel (Wilks et Wilks, 1991). Il fait partie intégrante de la structure cristalline du diamant et a été incorporé durant sa cristallisation (Tolanski, 1969). Six de ces électrons externes vont se lier aux six électrons des trois atomes de carbone les plus proches laissant un électron seul (Wilks et Wilks, 1991). L'azote isolé est un donneur d'électrons dans le diamant.

Sa concentration va de l'ordre de quelques ppm (parties par million) (Cartigny, 2002) jusqu'à 0.5 % (Field, 1992; Prelas *et al.*, 1998). Les atomes d'azote répartis dans la structure absorbent fortement le violet et le bleu (± 400 nm à ± 460 nm) donnant à la pierre une teinte jaune

(Collins, 1982; Nassau, 1983). Même si la concentration en azote isolé est faible, son pouvoir colorant peut être élevé et donner malgré tout une couleur foncée (Field, 2001; Fritsch et Shigley, 2002-a).

L'azote peut se trouver réparti dans le réseau de différentes façons :

- soit sous forme d'agrégats : association d'atomes d'azote (Bardet, 1973) (cf. chapitre I.2.2).

On parle d'agrégats A quand les atomes d'azote sont par paire (2N) et d'agrégats B lorsque 4 atomes d'azote entourent une lacune (4N + lacune) (Woods, 1992). Les phases d'évolution des agrégats pendant la croissance du diamant commencent toujours par l'azote isolé, puis par les agrégats A puis par les agrégats B (Kiflawi et Bruley, 2000).

- soit de manière isolée ;

- soit de manière ordonnée, en plaquettes : association d'atomes d'azote et de carbone sous forme d'ensembles de plans étendus selon {100} (Fritsch et Shigley, 2002-a). Toutefois, les plaquettes ne contiennent pas énormément d'azote.

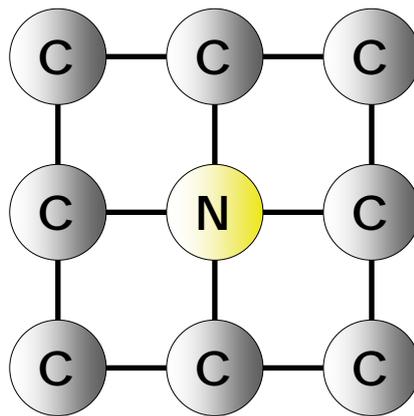


Fig. 1.15 - Représentation en plan simplifié d'un atome d'azote (N) substitué à un atome de carbone (C).
D'après Smith *et al.*, 2000.

- L'hydrogène

L'hydrogène, est, après l'azote, l'impureté la plus fréquemment rencontrée dans le diamant. Sa concentration va jusqu'à 1500ppm. Contrairement à l'azote, les pics dus à la présence d'hydrogène ne se trouvent pas du tout dans la zone à un phonon mais seulement dans les zones à deux et trois phonons et dans le proche infrarouge. Ces pics peuvent se superposer aux absorptions intrinsèques du diamant (fig. 1.16). A ce jour, on ne sait pas encore exactement comment l'hydrogène s'incorpore dans la structure.

Toutefois, l'azote étant nécessaire pour l'incorporation de l'hydrogène, les diamants riches en hydrogène sont tous riches en azote (Fritsch *et al.*, 1991).

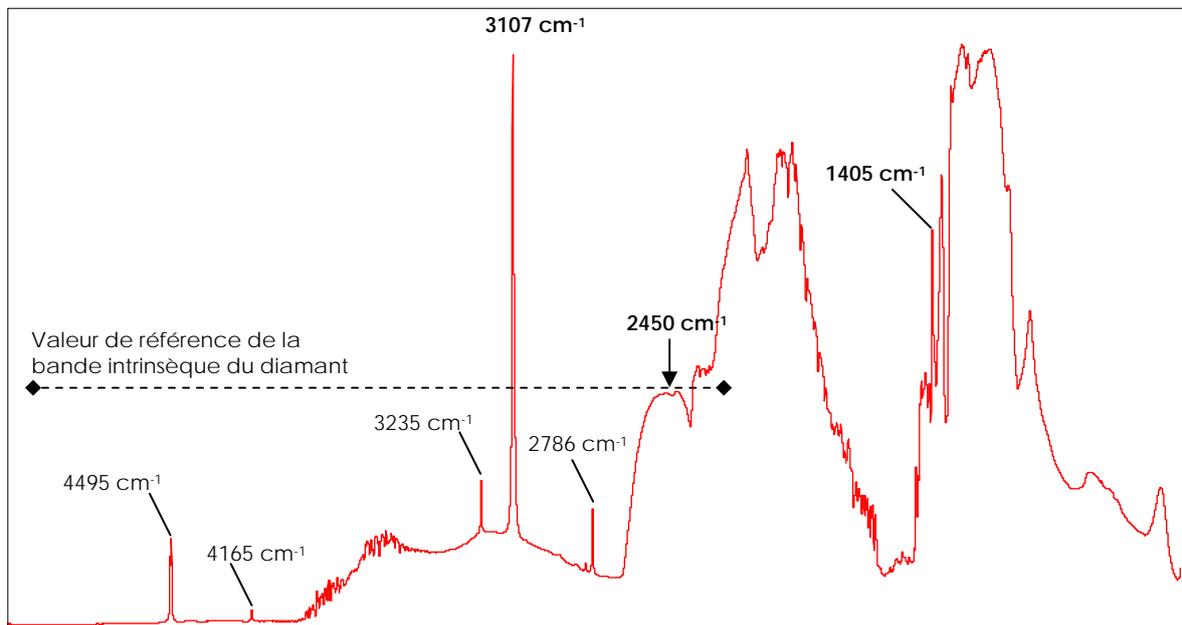


Fig. 1.16 - Spectre infrarouge d'un diamant d'Argyle (Australie), de type IaAB très riche en hydrogène et indexation des principaux pics liés à l'hydrogène. Ce diamant est défini comme très riche car le pic à 3107 cm^{-1} est non seulement plus élevé que la bande intrinsèque du diamant à 2450 cm^{-1} mais il est également plus élevé que tous les autres pics intrinsèques.

Les vibrations fondamentales dues à l'hydrogène sont :

- **3107 cm⁻¹** : représente l'élongation de la liaison C-H.
- **1405 cm⁻¹** : déformation angulaire de la liaison carbone-hydrogène (C-H) à 3107 cm⁻¹.

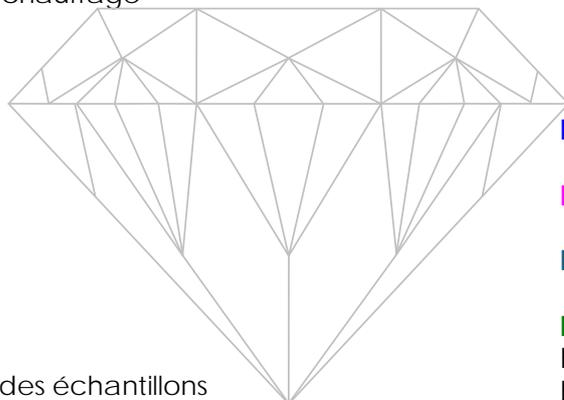
Ces vibrations (oscillations) produisent des combinaisons (combinaisons linéaires des fondamentales) et des harmoniques (multiples entiers des fondamentales) à :

- 2786 cm⁻¹ : première harmonique de la déformation angulaire de C-H (~ 2 x 1405).
- 3235 cm⁻¹ : possible liaison N-H (Woods et Collins, 1983).
- 4165 cm⁻¹ : deuxième harmonique de la déformation angulaire de C-H (~ 3 x 1405).
- 4495 cm⁻¹ : combinaison de l'élongation et de la déformation angulaire de C-H (~ 3107 + 1405).

Pour les diamants contenant de l'hydrogène en quantités élevées, une catégorie "riche en hydrogène" a été définie. Si la hauteur du pic à 3107 cm⁻¹ est plus élevée que la bande intrinsèque du diamant à 2450 cm⁻¹ on peut alors dire que le diamant est riche ou très riche en hydrogène (Fritsch et Scarratt, 1993). Dans cette catégorie, on distingue deux familles par la forme de leur spectre d'absorption UV-Visible : la famille des "brun à jaune-gris" et celle des "gris à violet" (Fritsch *et al.*, 1991). Il existe également une famille à part: les diamants caméléons, qui sont des diamants de type Ia et qui possèdent généralement des concentrations de l'élément hydrogène bien supérieures à celles qui sont observées en moyenne. Ils sont classés parmi les diamants riches en hydrogène (Fritsch *et al.*, 2004; Hainschwang *et al.*, 2005).

Sommaire
Remerciements
Avant propos
Introduction

I : Le diamant : état des lieux	p. 1
1. Le diamant	p. 1
1.1. Généralités	p. 1
1.2. Impuretés	p. 11
2. Classification des diamants par type	p. 17
2.1. Type II	p. 20
2.2. Type I	p. 24
2.3. Tableau récapitulatif	p. 32
3. Les traitements du diamant	p. 33
3.1. Pourquoi des diamants traités ?	p. 33
3.2. Les différentes techniques de traitement du diamant	p. 34
par irradiation	p. 34
par irradiation et chauffage sans pression, à basse et haute pression	p. 39
II : Etat actuel des connaissances	p. 46
1. Absorptions connues en spectroscopie infrarouge	p. 46
2. Absorptions connues en UV-Visible	p. 49
3. Autres connaissances	p. 66
4. Tableau récapitulatif	p. 69
III : Matériaux et méthodes d'analyse	p. 72
1. Matériaux	p. 72
2. Méthodes d'analyse	p. 73
IV : Résultats	p. 87
1. Absorptions connues, nouvelles et/ou peu connues	p. 91
2. Tableaux des propriétés et des absorptions infrarouges	p. 104
3. Echantillons et les différents stades de chauffage	
V : Discussion interprétation	p. 109
VI : Conclusion	p. 113
VII : Bibliographie	p. 115
VIII : Annexes	p. 121
1. Fiches des échantillons	p. 121
2. Nouvelle numérotation de référence des échantillons	p. 122
3. Spectres infrarouges des échantillons, groupés par palier de température	p. 123
4. Vocabulaire	p. 144
5. Luminescence des échantillons	p. 149



- Le bore

Le bore est présent dans les diamants bleus de type IIb, jusqu'à plusieurs ppm (Wilks et Wilks, 1991; Field, 1992). Le bore a cinq électrons sur sa couche extérieure, un de moins que le carbone. Il se substitue à un atome de carbone dans la maille cristalline (Fritsch et Rossman, 1988; Wilks et Wilks, 1991). La couleur bleue est induite par l'absorption dans le spectre visible du rouge jusqu'au début du vert (± 2500 nm à ± 675 nm) (Collins, 1982; Nassau, 1983; Fritsch et Rossman, 1988; Wilks et Wilks, 1991). S'il n'y a pas de relation entre la teneur en azote et la couleur (sauf pour les diamants de type Ib purs), c'est l'inverse avec le bore. Plus la quantité de bore est grande, plus le bleu est intense (Fritsch, 1998; Fritsch et Shigley, 2002-a). Le bore produit, comme tout défaut de la structure, des absorptions dans la zone à un, deux et trois phonons (Collins, 2001). Le bore, accepteur d'électrons, et l'absence (ou quasi absence) d'azote donneur d'électrons sont les facteurs responsables de la semi-conductivité des diamants de type IIb (fig. 1.17) (Walker, 1979; Nassau, 1983; Wilks et Wilks, 1991). Pour obtenir une propriété de conduction électrique, le bore, accepteur, doit être en concentration supérieure à celle de l'azote donneur (Collins, 1982). Cette caractéristique peut permettre de les différencier des diamants traités par irradiation appartenant au type I et qui ne sont pas conducteurs.

Le Hope est le plus fameux exemple de diamant bleu naturel connu à ce jour.

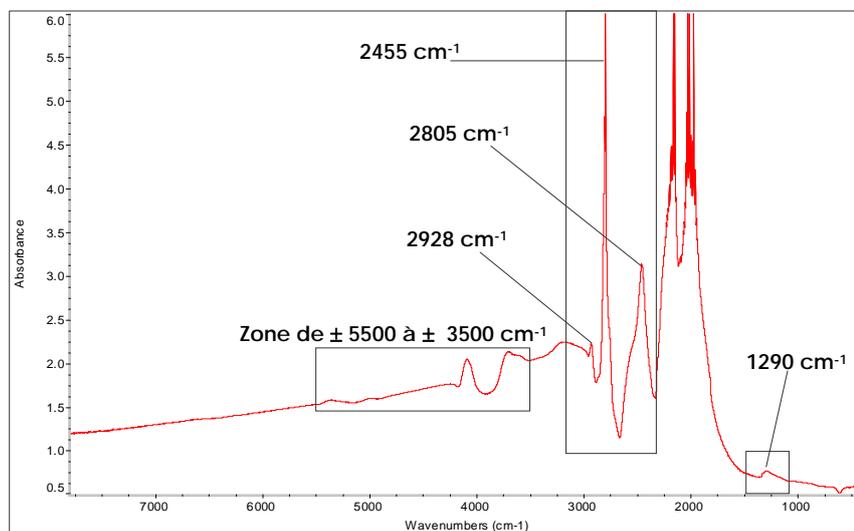


Fig. 1.17 - Spectre infrarouge d'un diamant de type IIb et indexation des pics liés au bore.

- Le CO₂

Le CO₂ (fig. 1.18) n'est pas une impureté au sens élémentaire mais une molécule et est à considérer comme une inclusion. On le rencontre dans certains diamants bruns mais aussi dans les diamants incolores, mais généralement en quantités très faibles. Toutefois, il apparaît que certains diamants bruns contiennent du CO₂ en quantité importante clairement visible en FTIR. Toutefois, à l'heure actuelle, même si le CO₂ a été décrit par certains auteurs (Schrauder et Navon, 1993), il est possible que les absorptions associées au CO₂ soient dues à autre chose (Comm. pers., T. Hainschwang et F. Notari, 2006).

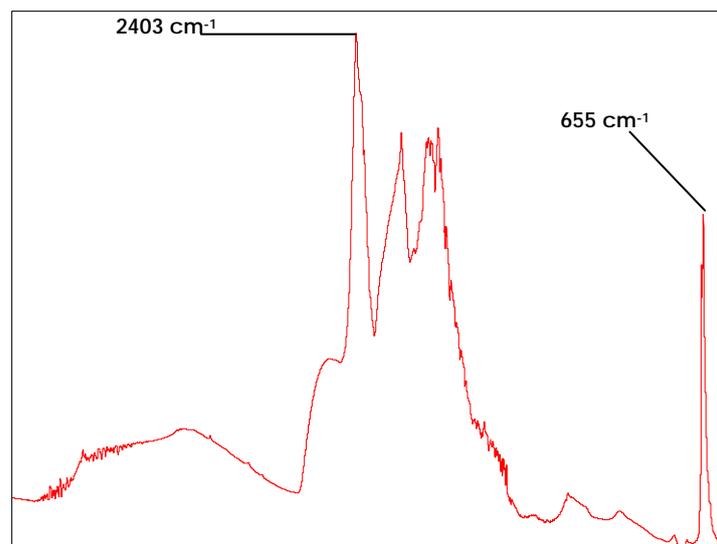


Fig. 1.18 - Spectre infrarouge d'un diamant très riche en CO₂ et indexation des pics CO₂.

2. Classification des diamants par type

Classification faite en spectrométrie infrarouge

Afin de rendre compte des différentes propriétés physiques observées, Robertson *et al.* en 1934, puis Kaiser et Bond en 1959 (in Bruton, 1978), ont classé les diamants en les regroupant en deux groupes principaux, I et II, lesquels sont divisés en quatre sous types au total (Ia, Ib et IIa, IIb). Historiquement, des groupes ont été réalisés sur la base de leur transparence au rayonnement ultraviolet, le type I étant celui qui n'est pas transparent aux UV, tandis que le type II l'est jusqu'à environ 230 nm (Robertson *et al.*, 1934) et, en ce qui concerne les types, sur leurs absorptions dans le domaine du moyen infrarouge (4000 - 400 cm^{-1}) (Robertson *et al.*, 1934). Aujourd'hui, le classement se fonde principalement sur ce dernier critère, les spectromètres infrarouges étant très répandus.

Si pendant longtemps on a cru que le type I et le type II ne se mélangeaient pas dans un même diamant, on sait aujourd'hui que cela est possible (Field, 1992).

En spectrométrie infrarouge, chaque type de diamant possède sa "signature", retranscrite par un spectre sur un écran via un logiciel (*c.f.*: chapitre III. 2.). On subdivise le spectre infrarouge du diamant suivant le nombre de phonons qui interviennent lors des transitions vibrationnelles dans le cristal. On appelle phonons les ondes vibratoires excitées à travers le cristal (Pagel-Thiesen, 2001).

En spectrométrie infrarouge, on distingue, et pour le diamant seulement, les zones à un, deux et trois phonons (fig. 1.20). Pour plus de trois phonons, les probabilités de transition sont apparemment trop faibles pour donner lieu à une absorption mesurable (Massi, 2003).

La zone à un phonon, appelée "région de l'azote" ou "zone des défauts" est nommée ainsi car il n'y a pas d'absorption intrinsèque dans cette zone. C'est-à-dire qu'on n'y trouve pas d'absorptions inhérentes au diamant (Collins, 2001). Elle s'étend jusqu'à la zone à deux phonons soit typiquement de 400 à 1500 cm^{-1} (Zaitsev, 2001). Les signaux observés dans cette

zone sont reliés aux défauts présents au sein du réseau. Tous les défauts permettent de faire apparaître un pic à la position du pic Raman du diamant, à 1332 cm^{-1} (Zaitsev, 2001) (fig. 1.19), dans le spectre infrarouge (fig. 1.19 bis).

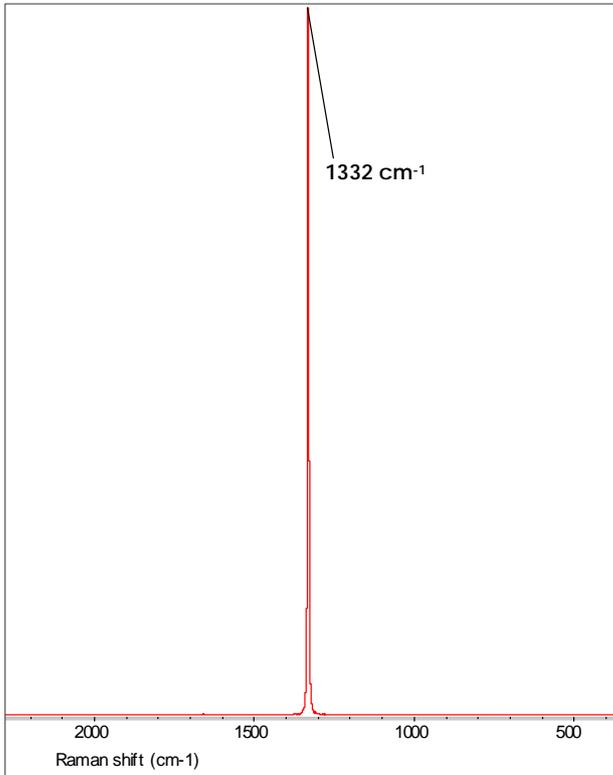


Fig. 1.19 - Pic FT-Raman du diamant.
Spectre : F. Notari.

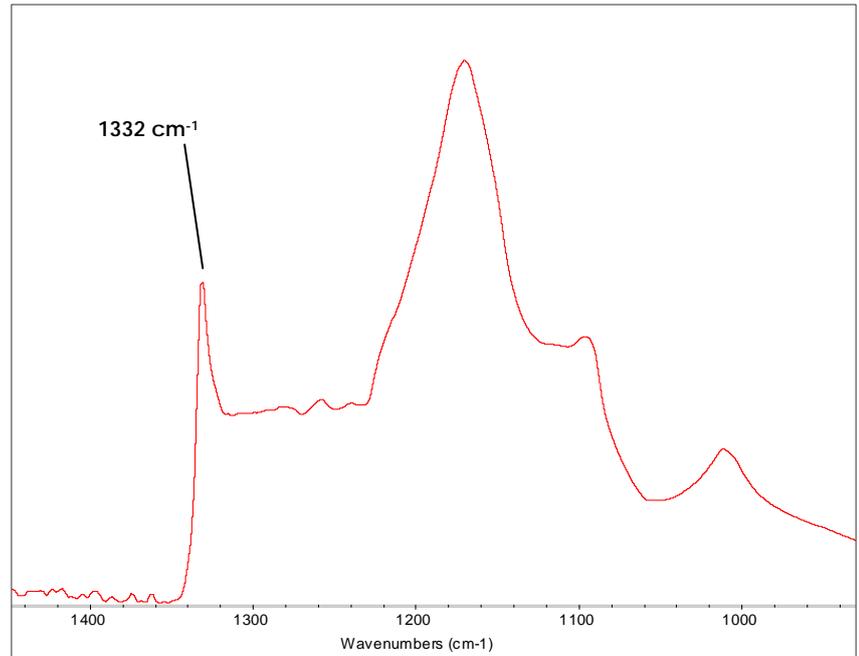


Fig. 1.19 bis - Spectre infrarouge d'un diamant de type IaB avec le pic du Raman indexé.

La zone à deux et trois phonons correspond à la zone des bandes d'absorption intrinsèques du diamant et s'étend de 1500 cm^{-1} à $\pm 2700\text{ cm}^{-1}$ (Zaitsev, 2001).

La zone à trois phonons s'étend de ± 2700 à $\pm 3900\text{ cm}^{-1}$ environ.

Au sein du réseau, certains éléments ou molécules présents à l'état de trace vont générer leurs propres bandes qui vont se superposer au spectre du diamant pur.

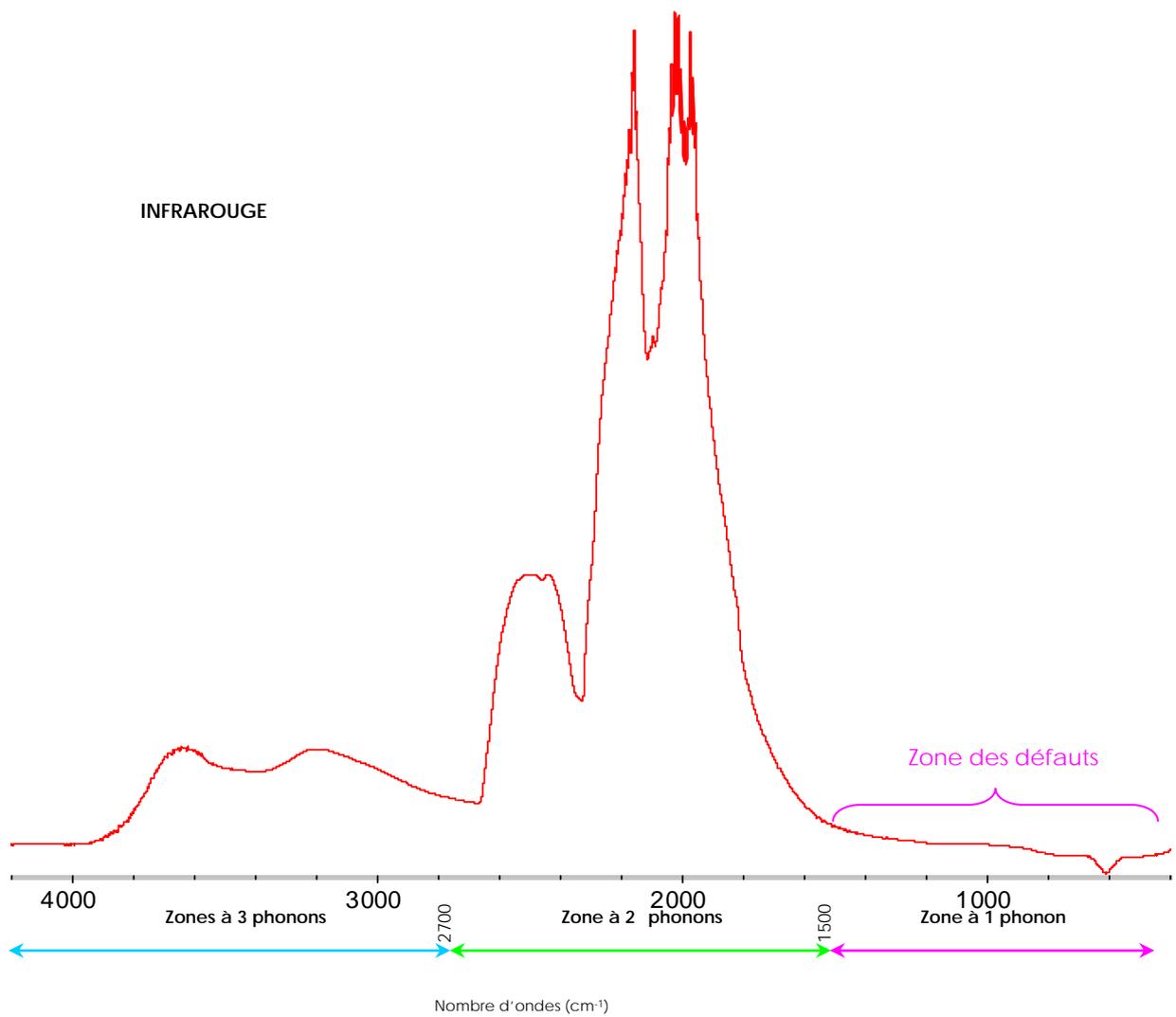


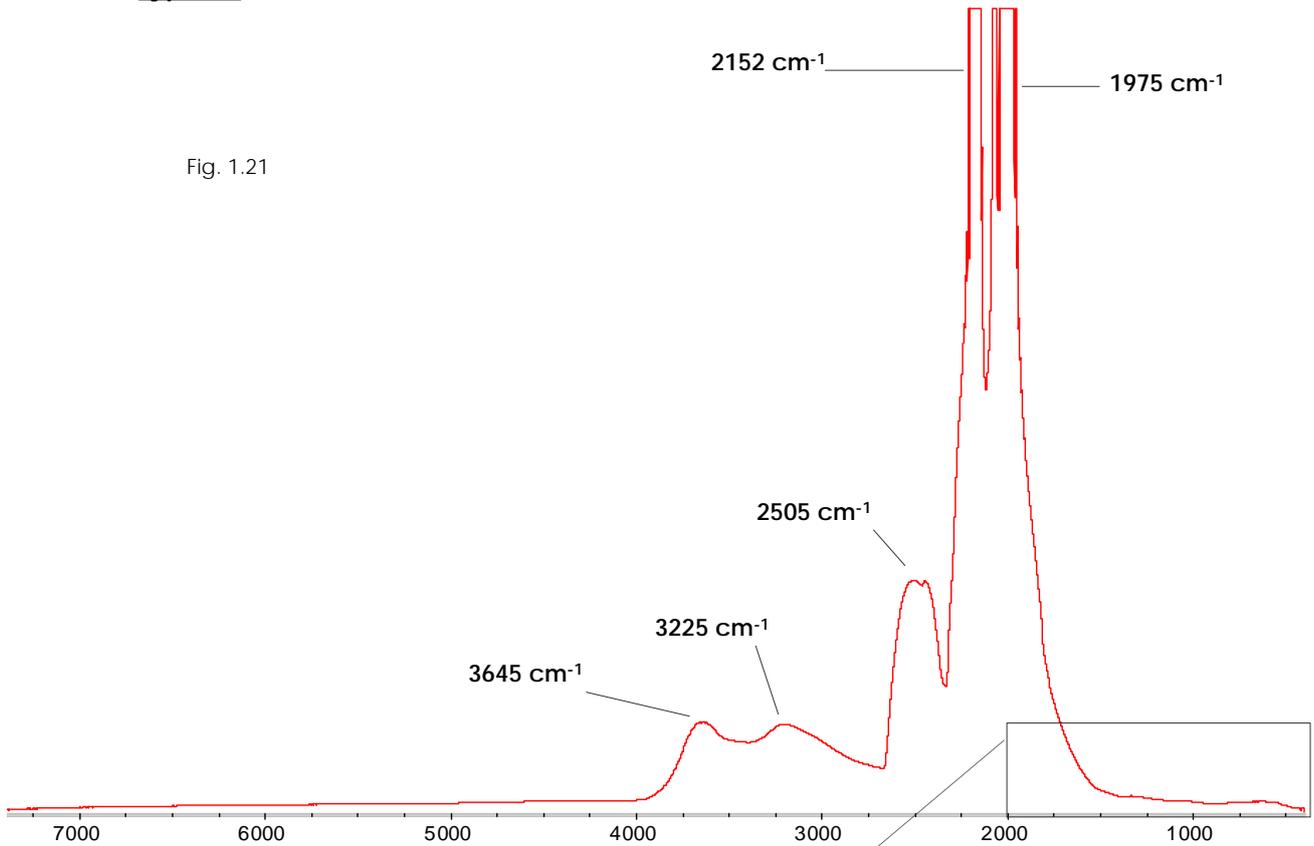
Fig. 1.20 - Position dans un spectre d'absorption d'un diamant de type IIa ne contenant pas de défauts, des zones à un, deux et trois phonons.

2.1. Type II

Il concerne la minorité des diamants. Les diamants de ce type ne contiennent pas d'azote détectable en spectroscopie infrarouge (Collins, 1982) (fig. 1.21). On distingue deux catégories au sein du type:

Type IIa

Fig. 1.21



Type	Sous types		Agrandissement de la région de la zone à 1 phonon dans un diamant de type IIa.
I	a	A B	
	b		Ici rien... et là non plus...
II	a		
	b		

Diamant dit pur. Selon la littérature, il ne contient théoriquement ni traces d'azote, ni aucun autre élément chimique détectable en infrarouge (Collins, 1982).

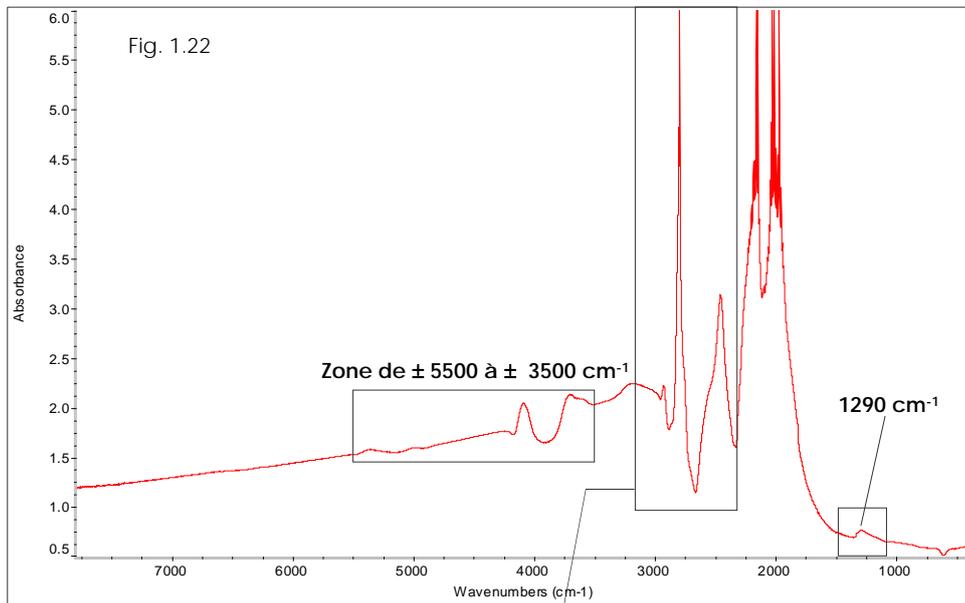
Toutefois, les spectromètres étant de plus en plus performants et sensibles, il est actuellement possible de détecter l'azote alors qu'il n'est présent qu'en très faibles quantités.

Ces diamants sont transparents dans l'UV jusqu'à 230 nm et à moins de contenir des défauts, ils sont incolores et isolants électriques (Collins, 1982). Les diamants historiques de "Golconde" en Inde sont célèbres parce que beaucoup d'entre eux appartiennent au type IIa.

Absorptions intrinsèques à tous les diamants: cela signifie que ces absorptions apparaissent dans tous les diamants et le caractérisent (fig. 1.21):

- pic très développé vers 1975 cm⁻¹ caractéristique du diamant,
- pic très développé vers 2152 cm⁻¹ caractéristique du diamant,
- bande centrée à 2505 cm⁻¹ caractéristique du diamant,
- bande centrée à 3225 cm⁻¹ caractéristique du diamant,
- bande centrée à 3645 cm⁻¹ caractéristique du diamant.

Type IIb



Type	Sous types		Agrandissement d'une partie de la zone à 2 phonons et d'une partie de la zone à 3 phonons et indexation des pics corrélés au bore.
I	a	A B	
II	b		
	a		
	b		

Fig. 1.22 bis

Contient du bore (jusqu'à 1 ppm) (Zaitsev, 2001) réparti dans la structure cristalline (fig. 1.22).

Les diamants bleus naturels sont de type IIb. Ces diamants sont électriquement conducteurs.

Ils sont transparents dans l'UV, jusqu'à 230 nm. Le bore crée des absorptions dans l'infrarouge

et jusqu'au vert (± 700 à ± 510 nm) dans le spectre visible. La couleur de ces diamants est bleue ou grise, occasionnellement "incolor", en fait, d'un bleu extrêmement clair et peu saturé (Shigley *et al.*, 1986).

Les diamants de type IIb sont parfois associés à une luminescence rouge orangée (Cours DUG, 2004). Le diamant bleu historique « Hope » de 45.52 carats (fig. 1.23) est le plus connu des diamants de type IIb. Il associe une couleur bleue soutenue et une intense phosphorescence rouge (Harvey, 1994).



Spectre (fig. 1.22):

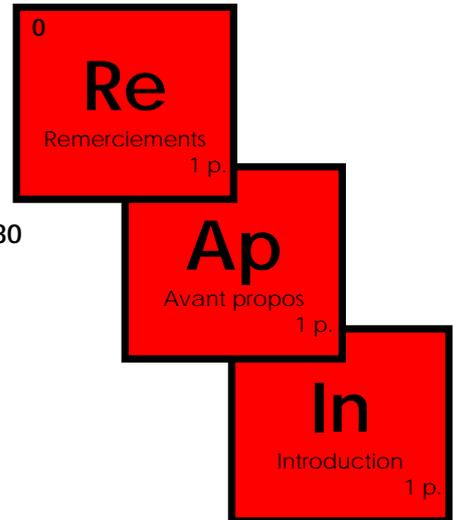
On retrouve la forme d'un type IIa (absorptions caractéristiques du diamant)

+ raies et bandes d'absorption caractéristiques du bore :

- bande à 1290 cm^{-1} ,
- pic développé vers 2455 cm^{-1} ,
- pic développé vers 2805 cm^{-1} ,
- pic développé vers 2928 cm^{-1} ,
- zone de ± 5500 à $\pm 3500\text{ cm}^{-1}$.

"The distinction between natural colored diamonds and those produced by irradiation combined with heating is a matter for the specialist".

Andersen, 1980



Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire GemTechLab, devenu GIA Switzerland, ainsi qu'à l'Université de Nantes, sous les zoeils bienveillants de Franck Notari et du Professeur Fritsch.

Je tiens à remercier très chaleureusement Franck Notari et Candice Grobon (Laboratoire GemTechLab, Genève, Suisse) pour m'avoir accueilli, puis soutenu en permanence et ce, dès le début de mon stage au laboratoire.

Le Professeur Emmanuel Fritsch qui m'a encadré et Laurent Massi (Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, France), pour leurs réponses à mes fréquentes et nombreuses questions.

De très vifs remerciements à Thomas Hainschwang (Laboratoire GIA Switzerland) pour ses remarques régulièrement apportées lors de nos discussions entre et pendant nos sorties en ski, la relecture de mon travail ainsi que pour son aide importante lors de la partie finale.

Ludivine Dall'Aglio pour sa contribution à l'apprentissage des subtilités de l'informatique.

Pascal Entremont qui m'a professionnellement conseillé (alors quand la carpe commence à mordre à l'hameçon...).

Monsieur Pascal Aronin ainsi que la société H.G. pour m'avoir gracieusement prêté certains échantillons.

Monsieur M. Taroni, pour nos conversations téléphoniques et pour son autorisation à utiliser certaines photos du site web de la société "Element Six".

Egalement Nathalie Michelou sans qui la gemmologie, pour moi, se serait arrêtée à Paris et n'aurait pas pris la tournure "scientifique" que je lui connais aujourd'hui.

2.2. Type I

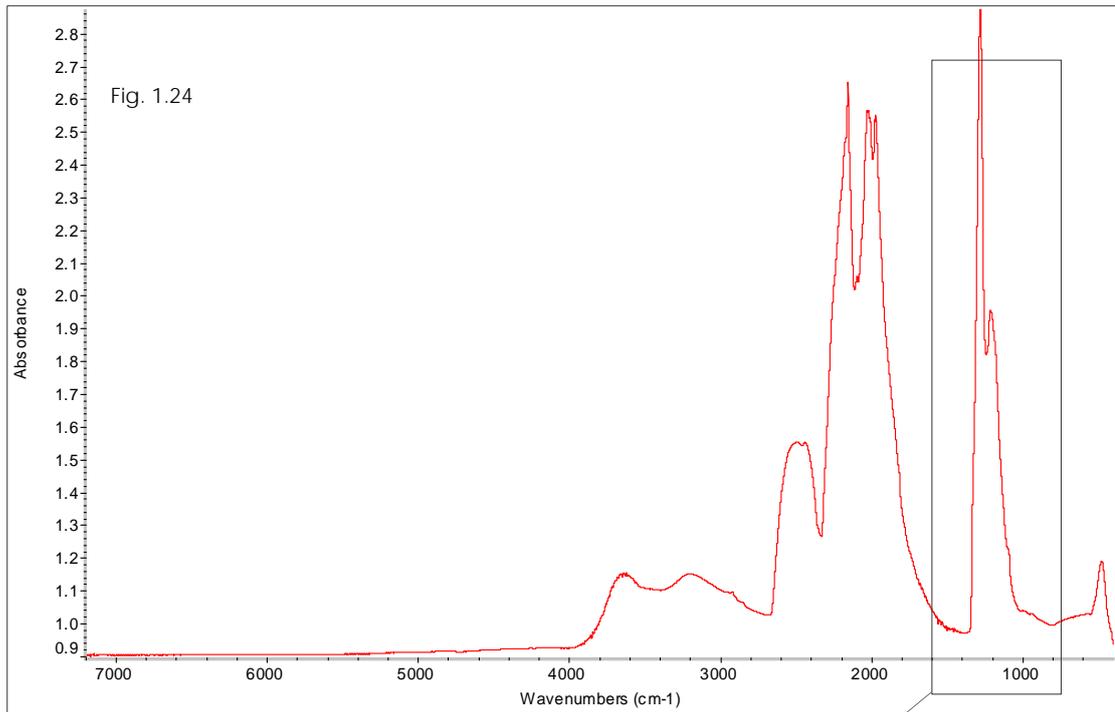
La majorité des diamants sont de ce type. Ils sont isolants électriques.

Des atomes d'azote se substituent à des atomes de carbone. Les atomes d'azote répartis dans la maille cristalline peuvent être isolés ou en groupes. Les défauts, engendrés par l'azote, absorbent la plupart du temps les longueurs d'ondes du violet au vert (± 400 à ± 560 nm) dans le spectre visible, ce qui, la plupart du temps, donne une couleur jaune aux diamants de ce type (série Cape et canari).

Comme pour le type II, on distingue deux catégories au sein du type I, suivant que l'azote est sous forme d'agrégats ou dispersé: le type Ia et le type Ib.

Le type Ia est subdivisé en deux sous groupes suivant le type d'agrégats : le type IaA (fig. 1.24), contenant exclusivement des agrégats A (deux atomes d'azote) et le type IaB (fig. 1.26) riche en agrégats B (quatre atomes d'azote entourant une lacune) (Woods, 1992-a-b-c).

Type IaA



Type	Sous types			Agrandissement de la région de l'azote dans la zone à 1 phonon et indexation des bandes caractéristiques du type IaA.
I	a	A	B	
	b			
II	a			
	b			

Fig. 1.24 bis

Contient des atomes d'azote en agrégats de deux.

Les agrégats A sont une association de deux atomes d'azote en substitution d'atomes de carbone (fig. 1.25). La zone des défauts présente, en spectrométrie infrarouge, un continuum commençant à 1332 cm^{-1} (pic Raman du diamant) dans lequel se trouve le pic principal des agrégats A à 1282 cm^{-1} et un pic annexe à 1215 cm^{-1} (Woods-b, 1992).

Les agrégats A peuvent rentrer en jeu dans des centres colorés complexes (Harlow, 1998).

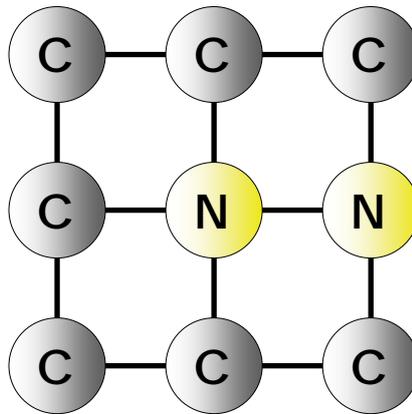


Fig.1.25 - Représentation simplifiée en plan de la répartition des atomes d'azote (N) dans un diamant de type IaA. D'après Smith & *al.*, 2000.

Spectre (fig. 1.24) (Woods-b, 1992):

- pic secondaire des agrégats A vers 1215 cm^{-1} ,
- **pic intense vers 1282 cm^{-1} caractéristique des agrégats A.**

Type IaB

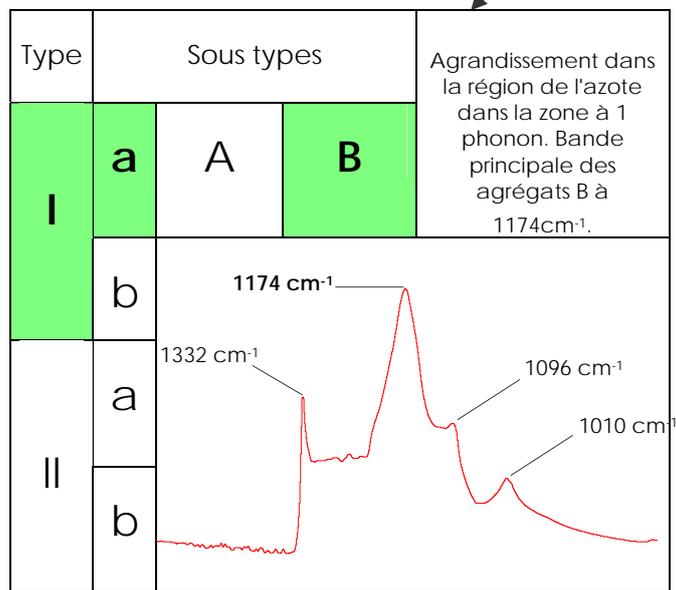
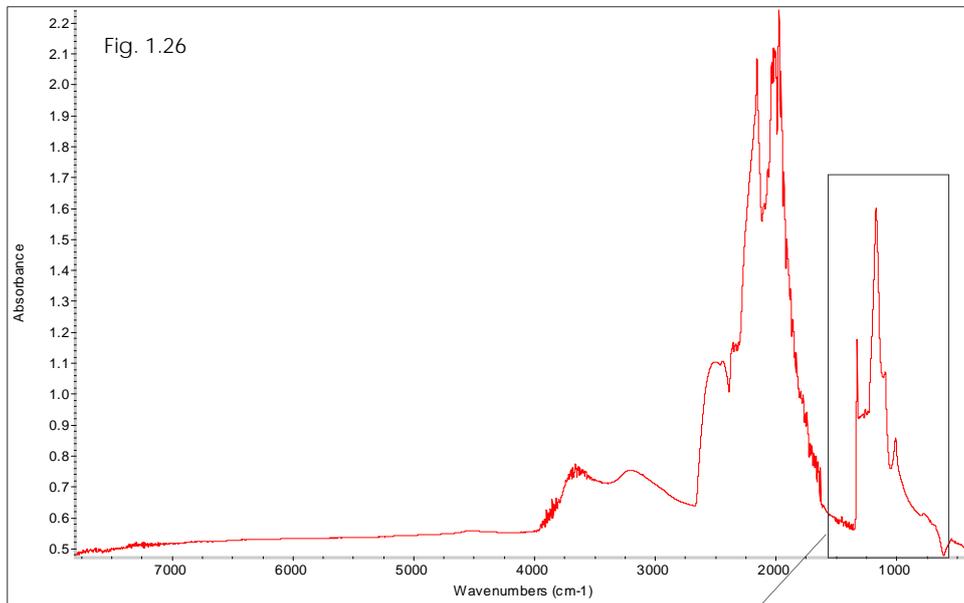


Fig. 1.26 bis

Contient quatre atomes d'azote autour d'une lacune substitués à des atomes de carbone.

Les agrégats B sont une association de quatre atomes d'azote autour d'un site vacant (lacune) (fig. 1.27). Comme les agrégats A, ils n'absorbent pas dans le spectre visible mais jouent un rôle dans des centres colorés plus complexes (Harlow, 1998).

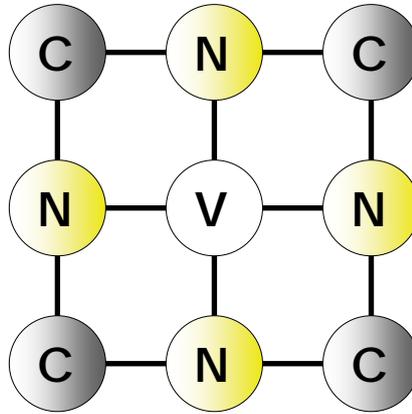


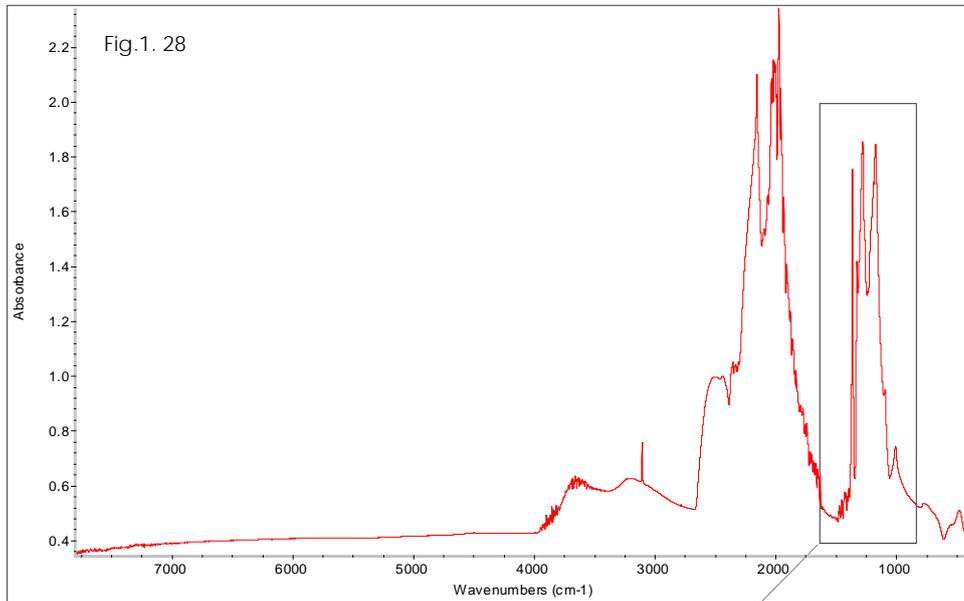
Fig. 1.27 - Représentation simplifiée en plan de la répartition des quatre atomes d'azote (N) autour d'une lacune (V) dans un diamant de type IaB. D'après Smith & *al.*, 2000.

Le spectre infrarouge de la zone à un phonon (fig. 1.26 bis) présente un massif d'absorption commençant à 1332 cm^{-1} (pic Raman), un large pic à 1174 cm^{-1} , bande principale des agrégats B, un épaulement à 1096 cm^{-1} et un pic à 1010 cm^{-1} (Woods, 1992-c).

Spectre (fig. 1.26) (Woods, 1992-c):

- pic secondaire des agrégats B vers 1010 cm^{-1} ,
- **pic principal vers 1174 cm^{-1} caractéristique des agrégats B** avec une épaulement à 1096 cm^{-1} ,
- pic Raman à 1332 cm^{-1} ,
- presque toujours présence d'agrégats A mais minoritaires.

"Type" IaAB (Cas le plus courant. Pas un type mais un mélange)



Type	Sous types			Agrandissement dans la région de l'azote dans la zone à 1 phonon. Absorptions principales des agrégats A et B.
I	a	A	B	
	b			
II	a			
	b			

Fig. 1.28 bis

Dans la nature, si les pôles purs existent, ils sont néanmoins rares. Ainsi, les diamants de type IaB purs sont rarissimes, les IaA purs assez courants et les mélanges IaAB courants (fig. 1.28).

Type Ib

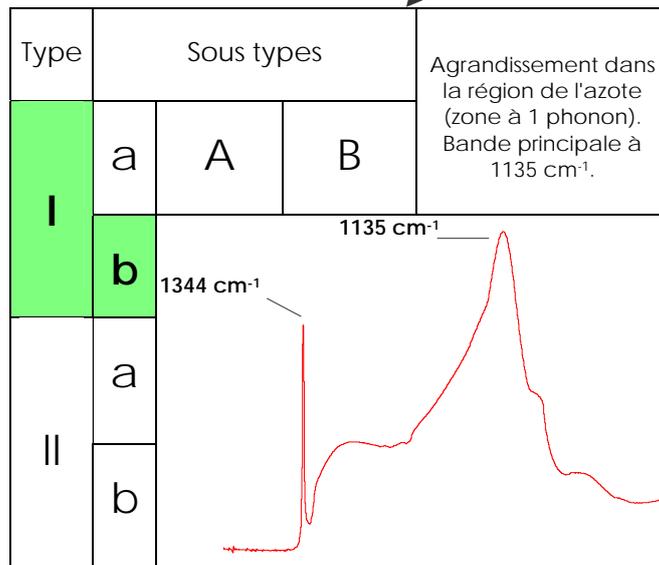
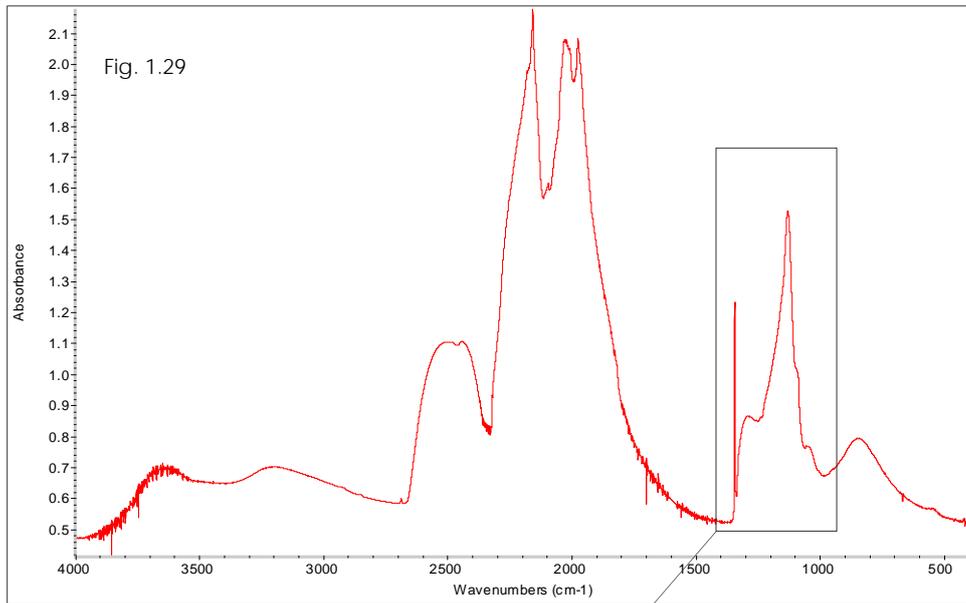


Fig. 1.29 bis

Les diamants de type Ib purs sont rares (Woods, 1992-a). Ils sont souvent un mélange de Ib et de IaA. Beaucoup de diamants synthétiques, "*as grown*", sont des Ib (Woods, 1992-a). Ils contiennent des atomes d'azote isolés (entre 20 et 30 ppm) qui se sont substitués à des atomes de carbone (Woods, 1992-a). Les atomes d'azote absorbent les longueurs d'ondes inférieures à 560 nm, c'est à dire de l'ultraviolet jusqu'à la fin du bleu (Nazaré, 1992). Les diamants de ce type sont donc théoriquement jaunes et lorsque la couleur jaune est très

attrayante, ils prennent le nom commercial de diamants "canari" (Collins, 1982). Dans les diamants de ce type, la couleur est répartie en domaines correspondant aux secteurs de croissance ou en forme de "nuage" (Cours DUG, 2004).



Fig. 1.30 - Diamant "canari" de 3.3 ct.
Collection particulière.
Photo: T. Hainschwang.

Spectre (fig. 1.29):

- bande vers 1135 cm^{-1} (ou centre C^*) (Zaitsev, 2001).
- pic étroit à 1344 cm^{-1} (à associer au centre C^*) (Zaitsev, 2001).

* Le centre C correspond à un atome d'azote remplaçant un atome de carbone (fig.31) (Zaitsev, 2001).

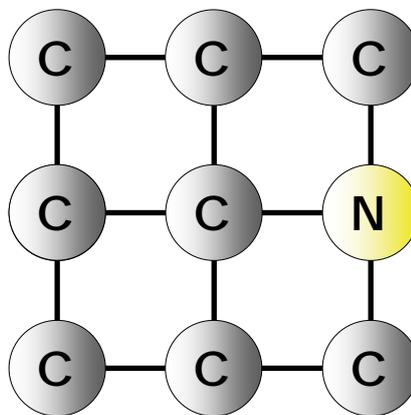


Fig. 1.31 - Représentation simplifiée en plan du centre C.
D'après Smith *et al.*, 2000.

2.3. Tableau récapitulatif

Type	Définition	Couleur naturelle (la couleur n'a pas toujours de rapport avec le type)	Absorptions ou bandes caractéristiques	Conductivité électrique	Remarques	Couleur après irradiation et /ou traitement thermique
Ila	Forme la plus pure du diamant Pas ou peu d'azote (non détectable en infrarouge)	<input type="checkbox"/> - Incolore <input checked="" type="checkbox"/> - "Blanc laiteux" (micro inclusions) <input type="checkbox"/> - Brun à brun léger <input type="checkbox"/> - Rose <input type="checkbox"/> - Orange à orange léger <input type="checkbox"/> - Gris léger <input type="checkbox"/> - Jaune <input type="checkbox"/> - Vert		Isolant	- Type rare	- Bleu à vert après irradiation - Peut retrouver sa couleur après traitement thermique
Ilb	Contient du bore Pas ou très peu d'azote	<input type="checkbox"/> - Bleu <input type="checkbox"/> - Gris	- Absorption de l'infrarouge au bleu ± 700 à ± 480 nm	Conducteur	- Type le plus rare	- Jamais traité
Ia: IaA IaB IaAB	Contient jusqu'à $\pm 0,5\%$ d'azote (Prelas <i>et al.</i> , 1998): a) sous forme de plaquettes: défauts plans (N+C) b) sous forme d'agrégats 2N: agrégats A, 2 atomes d'azote 3N (centre chromogène): 3 atomes d'azote + 1 lacune 4N: agrégats B, 4 atomes d'azote + 1 lacune	<input type="checkbox"/> - Incolore à jaune: de la couleur D à la couleur Z (Cape) <input type="checkbox"/> - Jaune orangé à orange <input type="checkbox"/> - Jaune <input type="checkbox"/> - Rose léger à rouge à pourpre <input type="checkbox"/> - Brun léger à marron <input type="checkbox"/> - Vert jaune à bleu vert <input type="checkbox"/> - Gris vert à jaune brun <input type="checkbox"/> - Gris à gris-bleu à violet (riche en H) <input type="checkbox"/> - Noir <input checked="" type="checkbox"/> - "Blanc laiteux" (micro inclusions)	Lignes du Cap avec lignes marquées à 415 nm (N3) + 477 nm (N2)	Isolant	- Majorité des diamants	- Vert, bleu après irradiation - Brun, orange, jaune; d'intensité variable traitement thermique
Ib	Contient des atomes d'azote isolés et dispersés dans la structure. L'azote joue le rôle de centre chromogène	<input type="checkbox"/> - Jaune "canari" <input type="checkbox"/> - Jaune orangé à orange <input type="checkbox"/> - Brun rouge à brun <input type="checkbox"/> - Jaune verdâtre <input type="checkbox"/> - "Olive" (brun, jaune, vert, gris)	-Une absorption très intense de 560 nm vers l'UV	Isolant	- Type rare - Les diamants synthétiques jaunes sont de type Ib	- Rose à rouge à pourpre après irradiation

3. Les traitements du diamant

3.1. Pourquoi des diamants traités?

Pour les diamants, comme pour les gemmes en général, le but premier des traitements vise à modifier, intensifier ou diminuer, dans certains cas, leur couleur de manière à en augmenter leur attrait et ainsi leur valeur (fig. 1.32).

En effet, de nombreux diamants ont des teintes peu séduisantes, jaunâtres, grisâtres ou brunâtres. Grâce aux différents traitements, on donne aux diamants des couleurs que l'on ne trouve que rarement à l'état naturel; par exemple rouge, rose, orange ou vert. On peut aussi obtenir de belles couleurs à partir de teintes médiocres et non "commerciales".

Les diamants les plus couramment utilisés pour le traitement par irradiation sont des pierres de type Ia avec une teinte jaunâtre, couleur peu prisée (Wilks et Wilks, 1991).

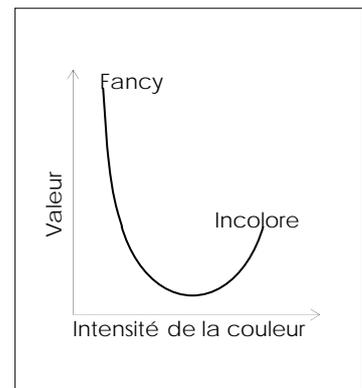


Fig. 1.32 - Illustration schématique de la valeur d'un diamant taillé en fonction de l'intensité de sa teinte jaune. D'après Woods et Collins, 1986.

La demande en diamants de couleur (ou *fancy color diamonds*) (aussi appelés autrefois diamants de couleur fantaisie) est très importante par rapport au nombre de diamants disponibles. Or si certaines couleurs sont rares en général, certaines couleurs de diamants sont rares à l'état naturel, d'où la création de traitements pour les produire.

Sans oublier ma famille ainsi qu'Olivier et Antoine pour leur soutien financier durant deux années placées sous le signe du sandwich et des assédics.

Avant propos

Après une formation de gemmologue à Paris début 2003, je suis entré en stage à Genève au laboratoire Gemtechlab auprès de M. Notari. Simultanément, durant cette période, j'ai obtenu le diplôme européen de gemmologie ainsi que le diplôme de gradeur de diamant au HRD à Anvers. Je me suis alors lancé dans la préparation du Diplôme d'Université de Gemmologie. C'est dans ce cadre que ce mémoire a été rédigé. Pendant ce stage au laboratoire, j'ai effectué plus de 10'000 spectres de diamant en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. En janvier 2005, j'ai été engagé et le laboratoire est devenu GIA Switzerland SA, mais c'est une autre histoire...

Introduction

De 1999 à 2003, M. Notari a créé une base de données de certaines absorptions infrarouges qu'il avait observées dans les diamants et qui n'étaient pas à ce jour expliquées ni même décrites ou incomplètement interprétées.

Sous l'impulsion du Professeur Fritsch et de M. Notari, mon sujet est né de cette base de données. Toutefois, lorsque le sujet de ce DUG m'a été confié par le Professeur Fritsch, mes connaissances sur le diamant étaient, hormis les notions de bases, quasi inexistantes. C'est pourquoi l'objectif de ce DUG était double pour moi. D'une part, apprendre ce qu'était le matériau diamant et d'autre part, traiter le sujet qui m'avait été soumis.

Je me suis alors intéressé dans un premier temps à rassembler les informations connues à ce jour sur le diamant, particulièrement son spectre infrarouge. Puis, dans un deuxième temps, à identifier et à tenter d'expliquer la ou les causes de certaines absorptions peu ou pas connues rencontrées ou apparues lors de mes analyses au laboratoire.

3.2. Les différentes techniques de traitement du diamant

Pour modifier la couleur d'un diamant, on peut soit l'irradier, soit le chauffer (avec ou sans pression selon la température atteinte), soit combiner les deux (Woods et Collins, 1986).

La couleur finale issue d'un traitement dépendra de différents facteurs: bien sûr de la couleur initiale du diamant mais également du type du matériau de départ (forme, teneur en azote, défauts déjà présents dans la pierre), du type d'irradiation et du chauffage (Wilks et Wilks, 1991; Fritsch, cours DUG 2004). L'intensité du changement de couleur s'accroît typiquement avec le temps d'exposition et la dose d'irradiation.

Une autre méthode de traitement du diamant est la méthode par haute pression et haute température, dite HPHT.

Par irradiation

Il existe deux procédés principaux d'irradiation: soit à l'aide de particules (électrons, neutrons, particules alpha (α); soit par rayonnement (rayons gamma (γ)). Toutefois, les particules alpha ne sont pas utilisées pour les diamants destinés à être commercialisés car les diamants restent radioactifs (Nassau, 1984; Liddicoat *et al.*, 1993; Boillat *et al.*, 2001). Pour traiter des diamants, les électrons peuvent être accélérés avec des énergies de l'ordre de 0.1 à 5 méga électrons Volt (MeV). Les particules alpha peuvent aussi être obtenus avec des sels de radium ou d'américium mais elles ne modifient la couleur qu'en surface et la pierre devient radioactive (Nassau, 1984). Le traitement avec des neutrons est obtenu via un réacteur nucléaire alors qu'avec les électrons on utilise un accélérateur. Avec les neutrons, les pierres peuvent devenir facilement radioactives (création de radionucléides). Avec les électrons, la probabilité est beaucoup plus faible, à moins d'employer de très fortes énergies (10 MeV).

Pour irradier un diamant, on le soumet à de fortes doses d'irradiation et à des énergies élevées (0.1 à 5 MeV) (Fritsch et Shigley, 2002-b). Il en résulte la création de défauts dans la structure cristalline sous forme de lacunes (V) (atome de carbone déplacé de son site) et de

carbones interstitiels (*I*) (atome de carbone positionné dans un site hors des sites structuraux) (fig. 1.33) (Berman, 1965; Collins, 1982; Woods, 1992-f). La lacune neutre absorbe fortement dans le domaine rouge à orange du spectre visible, d'où le changement de couleur du diamant.

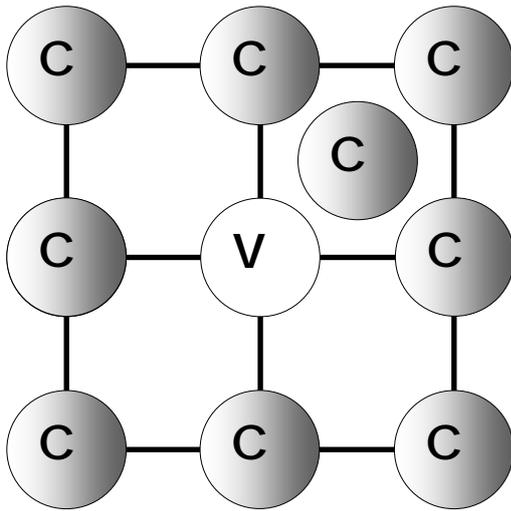


Fig.1.33 - Représentation en plan simplifié d'un atome de carbone déplacé de son site structurel (V) et d'un carbone interstitiel.
D'après Smith *et al.*, 2000.

La couleur finale va dépendre de la nature, de la dose et de l'énergie de l'irradiation. Plus on irradie la pierre, plus on déplace d'atomes (augmentant ainsi le nombre de lacunes et d'atomes interstitiels) et plus la couleur de la pierre est intense. Le plus souvent, les diamants jaunâtres, ou légèrement bruns à l'origine, deviennent bleus, verts ou verdâtres (en raison des lacunes neutres responsables du centre GR1; cf. chapitre II.2). Ils possèdent une couleur dans la masse saturée et apparaissent généralement noir à l'œil nu en éclairage normal (Nassau, 1980; Woods et Collins, 1986; Wilks et Wilks, 1991; Collins, 2001; Fritsch et Shigley, 2002-b).

On peut irradier les diamants de diverses manières, en utilisant:

- les électrons (e^- , charge électrique négative) qui ont une petite masse et un faible pouvoir de pénétration. De par sa facilité d'emploi, c'est la technique la plus adaptée et la plus utilisée aujourd'hui pour irradier les diamants.

Les électrons sont créés en chauffant un filament (comme dans un tube cathodique) puis sont accélérés dans un champ électrique. Ils sont alors projetés à grande vitesse sous forme d'un faisceau via un accélérateur linéaire (d'énergie de l'ordre de quelques MeV) et viennent frapper les pierres comme sur un écran de télévision (Notari, 2002). On utilise un circuit de refroidissement à eau pour conserver la température ambiante et ainsi éviter que les échantillons ne chauffent et que la couleur ne change.

Un accélérateur (fig. 1.34) peut également produire des milliards d'électronvolts (GeV, Giga électrons Volts) mais ces puissances ne sont pas utilisées car l'énorme quantité d'énergie développée générerait une radioactivité rémanente de la pierre. En effet, des énergies supérieures à 7 MeV risquent d'engendrer des changements nucléaires très importants qui conduisent à la formation de radionucléides.

Une masse plus faible confère aux électrons, lors de l'accélération, un pouvoir de pénétration plus élevé que les neutrons ou les rayonnements. Ce traitement crée des défauts électroniques qui causent des absorptions dans le spectre visible (Pagel-Theisen, 2001). Un atome de carbone peut, par exemple, être alors éjecté de son site normal, laissant derrière lui une lacune.

En règle générale, en projetant des électrons de relativement faible énergie, on obtient des pierres de couleur bleue à vert-bleu et avec des électrons de haute énergie on obtient du vert. Si un diamant incolore ou brun clair, de type Ia, est irradié aux électrons, on obtient habituellement du bleu. Si on utilise des diamants un peu jaune (série Cape), catégorie généralement utilisée lors des traitements, la combinaison des absorptions du GR et des absorptions de N2 et N3 produit des pierres vertes à bleu verdâtre (Cours DUG, 2004; cf. chapitre II.2).

Les pierres ont une couleur uniforme en raison de la bonne pénétration des particules (due à l'accélérateur), entre 2 et 5 mm, (Collins, 1982) et elle est stable (Nassau, 1984). Toutefois, la pénétration des particules dépend de leur énergie. En effet, si l'énergie est relativement faible, les électrons pénètrent peu et de ce fait la couleur peut n'occuper qu'une très faible épaisseur de la pierre. C'est pourquoi un diamant traité de cette manière peut, après retaille ou repolissage, perdre sa couleur acquise lors de l'irradiation (Hargett, 1990).

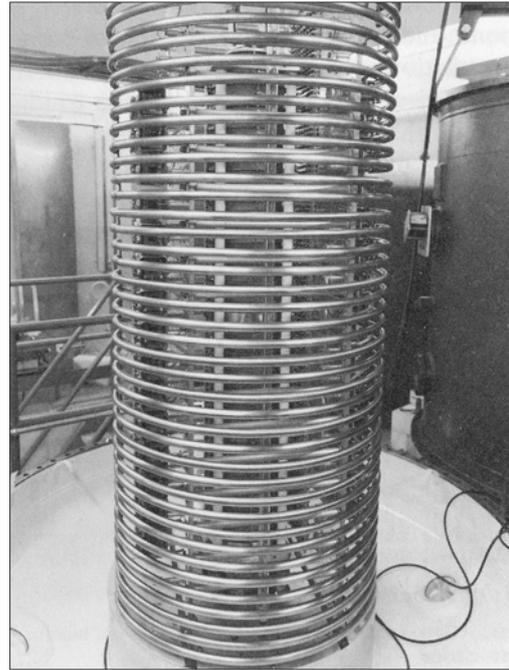
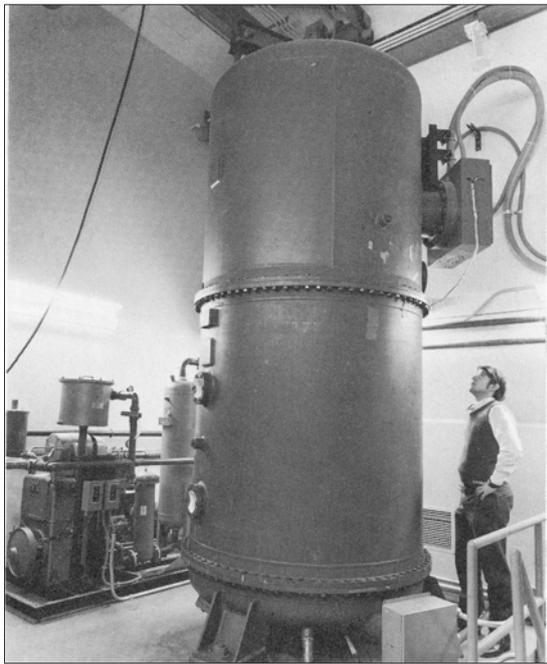


Fig. 1.34 - L'accélérateur d'électrons des laboratoires Bell. Vue générale et vue intérieure extraites de Gemstone Enhancement, Nassau, 1984.

- les neutrons (n), qui ont une masse importante (2000 fois plus lourds que les électrons), sont électriquement neutres. Ils sont utilisés pour induire un grand nombre de défauts dans la pierre (Cours DUG, 2004). Ils sont produits par un réacteur nucléaire ou dans des piles, à des énergies d'environ 1 MeV (neutrons rapides). Les pierres sont tout simplement insérées dans le réacteur. L'avantage est que le changement de couleur voulu est réparti uniformément dans la masse (Wilks et Wilks, 1991) et peut être appliqué non seulement à une pierre taillée mais également à un brut. Comme avec les électrons, la couleur est stable à température ambiante jusqu'à environ 200°C. Toutefois, ce traitement peut générer une radioactivité rémanente durant quelques jours (Rayonnement ionisant, Wikipedia, 2006).

Une irradiation aux neutrons crée typiquement de grandes concentrations de défauts dans le spectre visible ainsi que dans le spectre infrarouge. La couleur de la pierre est d'abord vert foncé pour ensuite tendre vers le noir (en fait vert extrêmement foncé) (Wilks et Wilks, 1991; Cours DUG, 2004).

- les particules alpha (He^{2+}), les protons (p^+) et les deutérons (D^+) : ils peuvent avoir pour origine soit l'utilisation d'accélérateur (accélérateur linéaire, cyclotron, synchrotron), soit des sels radioactifs de radium (Ra) (qui émettent des particules alpha) ou d'américium (Am), dans lesquels les diamants sont immergés jusqu'à un an. Dans les deux cas, les pierres deviennent vertes ou optiquement noires et restent longtemps fortement radioactives (au minimum 50 années) car quelques atomes du radio-isotope, suite à l'implantation d'ions dans la surface, peuvent diffuser à l'état solide dans les premières couches atomiques du cristal. L'implantation se limitant toutefois à la surface, cette radioactivité peut également être "éliminée" après repolissage ou dans le cas de pierres traitées à l'américium par des procédés de nettoyage, mais la couleur disparaît aussi (Nassau, 1984 ; Wilks et Wilks, 1991; Liddicoat *et al.*, 1993; Boillat *et al.*, 2001; Fritsch et Shigley, 2002-b; Notari, 2002).

Si on effectue un chauffage complémentaire, la couleur verte due à l'irradiation est éliminée mais la pierre reste radioactive (Nassau, 1984).

Depuis début 2000, l'entreprise américaine "Incolor" crée des diamants verts traités par implantation d'ions avec une implantation superficielle. Le lustre métallique, les couleurs iridescentes vives le long du pavillon et une coloration subtile vert pâle, autour de la partie supérieure du pavillon peuvent permettre de les reconnaître. Les couleurs observées vont de vert léger à vert profond (Pagel-Theisen, 2001).

"Ces particules couvrent des gammes d'énergie différentes et leurs profondeurs de pénétration varient également. Du type d'irradiation utilisée et du temps d'exposition dépendent donc les effets engendrés dans le cristal: lacunes, défauts interstitiels, ainsi que déplacement d'électrons. Ces défauts, induits dans le réseau, seront responsables de la couleur observée après irradiation. Celle-ci peut être combinée, volontairement ou non, à un traitement thermique" (Boillat *et al.*, 2001).

- Chauffage basse pression:

Une fois le diamant irradié, on peut le chauffer. Le but étant de faire bouger les lacunes et les atomes interstitiels (si on crée une lacune on crée également un atome interstitiel) (Cours DUG, Fritsch, 2004).

En effet, lors du traitement thermique, les atomes interstitiels et les lacunes créées lors de l'irradiation deviennent mobiles, vers 200°C pour les interstitiels et vers 500°C pour les lacunes (Woods et Collins, 1986).

Certains carbones interstitiels peuvent reprendre leur place d'origine et faire ainsi disparaître certaines lacunes.

Quand les lacunes vont devenir mobiles, elles vont se faire piéger par des défauts, en l'occurrence l'azote sous différentes formes (fig. 1.35):

- Si l'azote est isolé (type Ib), on forme le centre N-V⁰ avec une ligne à zéro phonon à 575 nm ou N-V⁻ avec une ligne à zéro phonon à 637 nm (cf. chapitre II.2.).
- Si l'azote est sous forme d'agrégats A (type IaA; 2N), on forme le centre H3 (N-V-N; neutre) à 503 nm ou le centre H2 (N-V-N; négatif s'il y a un excès d'e⁻) avec une ligne à zéro phonon à 986 nm (cf. chapitre II.2.).
- Si l'azote est sous forme d'agrégats B (type IaB; 4N + lacune), on forme le centre B-V appelé centre H4 avec une ligne à zéro phonon à 496 nm (cf. chapitre II.2.) (Collins, 1982; Davies et Collins, 1993; cours DUG, 2004).

Dans les diamants de type Ia (les plus employés), l'irradiation suivie de chauffage crée les centres H3 et H4 parmi d'autres centres et le panel de couleur s'étend de jaune à brun ou orange (le orange étant rare à l'état naturel).

Dans les diamants de type Ib, l'irradiation suivie de chauffage crée un centre N-V⁻ intense (si on chauffe d'emblée à 800°C) et on obtient des diamants roses, mauves ou rouges beaucoup plus commerciaux (Berman, 1965; Bruton, 1978; Collins, 1982; Wilks et Wilks, 1991; Hainschwang, 2003).

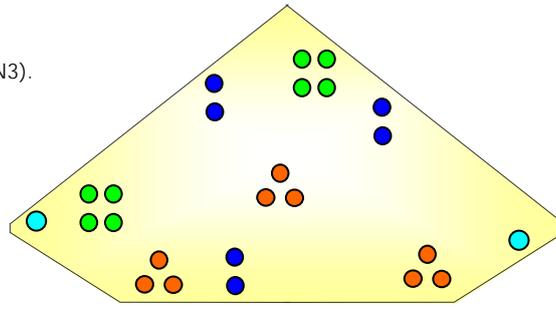
Si la température continue d'augmenter et passe de 500 à 800°C, l'intensité de la bande du GR1 décroît jusqu'à disparaître tandis que l'intensité des absorptions de H3, H4 augmente continuellement jusqu'à atteindre leur valeur maximum (Collins, 1982) (cf. chapitre II.2.).

Durant ce chauffage (500 - 800°C), la couleur du diamant change de bleu, vert ou vert « olive » (couleur après irradiation) à jaune, brun, orange, rose ou mauve. Le chauffage complémentaire n'est pas toujours nécessaire et par exemple les lignes du GR, de H3 et de H4 peuvent être présentes simultanément si le diamant n'était pas efficacement refroidi pendant l'irradiation (Collins, 1982).

Dans les diamants de type Ia, irradiés, verts, on obtient avec le chauffage complémentaire, du jaune, de l'orange ou du brun.

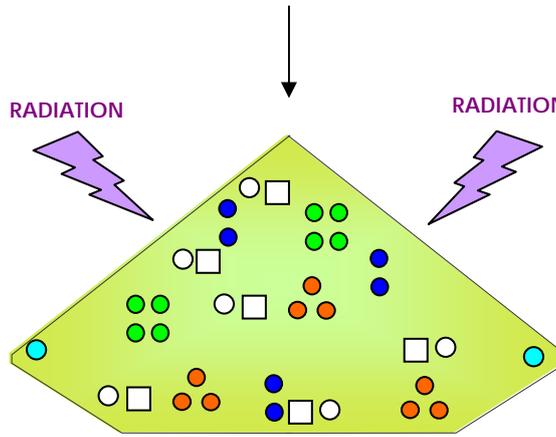
Dans les diamants de type Ib, l'irradiation seule crée la lacune négative $V\cdot$ (centre ND1) avec une absorption à 393.6 nm. Si l'irradiation est suivie d'un chauffage supérieur à 800°C on induit le centre $NV\cdot$ avec une ligne à zéro phonon (ZPL) à 637 nm. Un chauffage complémentaire dans les diamants de type Ib, souvent "olive" à brun ou de couleur vert jaune après irradiation, génère une couleur rose.

AVANT TRAITEMENT:
JAUNE CLAIR (QUELQUES CENTRES N3).



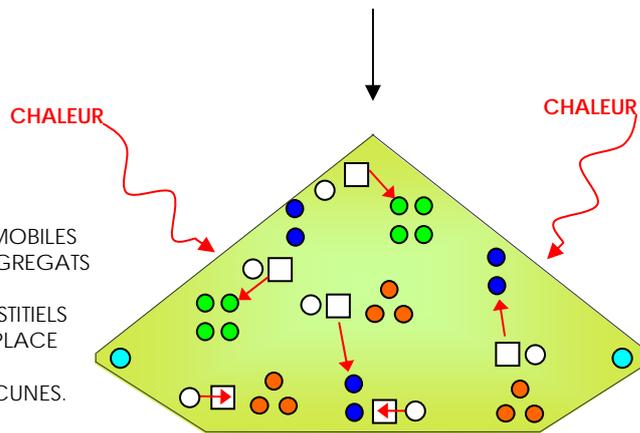
- Azote isolé (N)
- AGREGAT A (2 atomes d'azote en substitution d'atomes de carbone).
- CENTRE N3 (3 atomes d'azote entourant une lacune).
- AGREGAT B (association de 4 atomes d'azote autour d'une lacune).

IRRADIATION:
CREATION DE LACUNES.

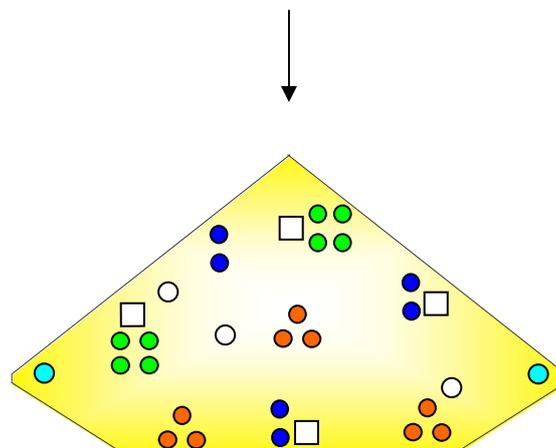


- LACUNE (V)
- CARBONE INTERSTITIEL (I)

CHAUFFAGE:
LES LACUNES DEVIENNENT MOBILES ET SONT PIEGEES PAR LES AGREGATS OU L'AZOTE ISOLE. CERTAINS CARBONES INTERSTITIELS PEUVENT REPRENDRE LEUR PLACE D'ORIGINE ET FAIRE AINSI DISPARAÎTRE CERTAINES LACUNES.



APRES TRAITEMENT:
JAUNE PLUS FONCE CAUSE PAR QUELQUES CENTRES N3 ET DES CENTRES H3 ET H4 NOUVELLEMENT CREEES.



- CENTRE H3
- CENTRE H4

Fig. 1.35 - Représentations simplifiées des mécanismes physiques permettant de rendre jaune foncé un diamant initialement jaune très clair.
D'après Fritsch et Shigley in "Pour la Science", 2002.

- Chauffage haute pression
ou Traitement par Haute Pression et Haute Température
(HPHT ; *High Pressure High Temperature*)

C'est un traitement délicat à mettre en évidence. Ce procédé, rarement identifié par les tests de gemmologie classique, requiert des techniques de laboratoire comme la spectroscopie infrarouge, l'UV-Vis-NIR ou la photoluminescence (Hainschwang, 2004).

Ce procédé, révélé en 1979 et breveté en 1981 par la General Electric (GE), consiste à recuire le diamant en termes de pression et de température, ce qui permet de le recristalliser en éliminant certains défauts structuraux et en relâchant les contraintes internes (Fritsch et Shigley, 2002-b). En règle générale, la pression appliquée est de l'ordre de 5 à 6 GPa et les températures comprises entre 1800 et 2300°C (Fritsch et Shigley, 2002-b). Toutefois, il arrive que des pressions supérieures à 6.5 GPa et des températures supérieures à 2500°C soient employées.

Cette technique permet de valoriser certains diamants de couleur, le plus couramment les diamants bruns, commercialement sous-évalués. Pour leur donner de la valeur, il faut soit les rendre incolores, soit leur conférer une couleur vive. Le traitement HPHT peut faire les deux.

Par exemple, dans les diamants bruns ou brunâtres (de type I ou II) le traitement atténue la couleur brune. Dans un diamant de type I, de nouveaux défauts sont créés (centre de type NV) et les pierres deviennent jaunes à jaune-vert à orange. Dans les diamants de type II, souvent avec une sous teinte brune, brun-rose ou brun-bleue, on ne crée pas de nouveaux défauts car il n'y a pas ou presque pas d'azote. On obtient des pierres incolores et très rarement des pierres roses ou bleues (type IIb).

Comme lors de traitements par irradiation et chauffage, les couleurs obtenues varient en fonction de la forme et du type initial du diamant, du temps, de la température ainsi que de la pression.

Les traitements appliqués à certains diamants sont complexes et nécessitent pour les détecter des structures et des moyens importants. Il est possible de voir des pierres traitées HPHT, puis irradiées puis chauffées ou encore irradiées, chauffées puis irradiées de nouveau (comm. pers. T. Hainschwang, 2005; Rapaport News, 2006).

- Chauffage sans pression (atmosphère ambiante ou gaz inerte)

Pour les diamants naturels inclus à très inclus, un chauffage seul, sans irradiation, les rend optiquement noirs (fig. 1.36); (Hall, 2001; Notari, 2002; Fritsch et Shigley, 2002-b). En effet, un chauffage sous vide ou sous atmosphère d'argon avec des températures comprises entre 800°C et 900°C, engendre la formation de graphite dans les fractures et autour des inclusions (Notari, 2002).



Fig. 1.36 - Diamant incolore très inclus avant et après chauffage. Photos F. Notari.

Le sujet est motivé par le fait que de nombreuses absorptions ne sont pas décrites dans la littérature et aussi parce que les nombreux ouvrages et publications ne rassemblent pas toutes les informations disponibles à ce jour.

Depuis de nombreuses années les diamants sont traités par irradiation suivie ou non de chauffage dans le but d'en modifier ou d'améliorer la couleur. Mais depuis une dizaine d'année l'utilisation de ces traitements s'est accrue et généralisée avec l'utilisation croissante du diamant noir en bijouterie. En effet, les réserves de diamants noirs naturels utilisables en bijouterie ont été rapidement épuisées. La demande est restée très forte et afin de satisfaire cette demande de nombreux diamants ont été traités par irradiation artificielle suivie de chauffage. Le but était de rendre ces diamants, à l'origine d'une autre couleur, optiquement noirs.

Suite à ces traitements, les lots de diamants noirs destinés à être montés ont alors dû être contrôlés en laboratoire. C'est pourquoi il m'a été possible d'étudier un très grand nombre de diamants soumis au laboratoire pour y être analysés, même s'ils sont, pour la majorité, très foncés.

*** Sauf mention contraire, toutes les photos, dessins ou graphiques sont de l'auteur.**

**Différentes couleurs obtenues après irradiation suivie ou non de chauffage:
bleu et vert sont le résultat de l'irradiation seule ;
brun, jaune, orange, rose, etc., résultent de la combinaison de l'irradiation suivie d'un chauffage.**



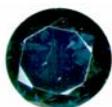
GTL-3528
Poids: 0.03ct
Irradiation simple.



5 pierres de 0.71 à 0.10 ct.
Traitées à l'aide de radium 226 (²²⁶Ra).
Photos: F. Notari



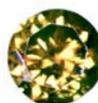
12.86 ct.
Echelle: ± 1:1
Irradié au plomb 210 (²¹⁰Pb).



GTL-3519
Poids: 0.01ct
Irradié par faisceau
d'électrons.



GTL-319
Poids: 0.06ct
Irradié et chauffé à
850°C.



GTL-538
Poids: 0.05ct
Irradié et chauffé à plus
de 1000°C.



GTL-539
Poids: 0.03ct
Irradié et chauffé à
1300°C.



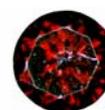
GTL-776
Poids: 0.06ct
Irradié et chauffé.



Poids: 0.07ct
Irradié et chauffé.



GTL-5032
Poids: 0.16ct
Irradié aux neutrons et
chauffé.



GTL-665
Poids: 0.01ct
Irradié par faisceau d'électrons et
chauffé à 850°C.



GTL-5031
Poids: 1.12ct
Irradié par faisceau
d'électrons.



GTL-3787
Poids: 0.12ct
Irradié puis chauffé à 800°C.

Rappel des informations importantes du chapitre I

- Le diamant se forme dans le manteau terrestre à de très grandes profondeurs à hautes pressions et hautes températures.
- Le diamant pur est constitué d'atomes de carbone. Toutefois, des impuretés peuvent se loger dans la maille cristalline du diamant (azote, hydrogène ou bore par exemple).
- Le diamant appartient au système cubique et est isotrope.
- Son indice de réfraction est de 2.42, sa dispersion de 0.044 et sa densité de 3.52g/cm³.
- Le diamant possède une dureté de 10, la plus élevée sur l'échelle de Mohs.
- Ses caractéristiques physiques, chimiques, optiques, thermiques ou électriques en font un matériau très prisé dans de nombreux domaines (industriel, médical, automobile, informatique, aéronautique, optique, spatial, etc.).
- Le diamant est divisé en deux groupes et quatre sous types selon sa transparence dans l'ultraviolet et ses absorptions dans le moyen infrarouge.
- On traite les diamants pour modifier, intensifier ou diminuer leur couleur. Les diamants sont traités, le plus souvent, par irradiation (particules ou rayonnement) suivie ou non de chauffage ou par HPHT selon la couleur à obtenir.
- La couleur obtenue dépend de nombreux paramètres tels que le type de diamant, le temps d'exposition lors de l'irradiation, du type d'irradiation, de l'énergie, de la température ou de la durée du temps de chauffage.

II : Etat actuel des connaissances

Lorsque dans un laboratoire, une gemme est identifiée comme naturelle, synthétique ou naturelle traitée, il est essentiel de pouvoir en apporter la preuve scientifique. Cette preuve scientifique ne peut se baser sur un seul critère mais sur une accumulation de critères dont les résultats doivent être cohérents et reproductibles.

Le nombre, la cohérence et l'indépendance de critères sont importants. En effet, il s'est avéré que pour identifier des diamants traités, certains critères considérés comme caractéristiques d'un traitement existaient également dans des pierres naturelles non traitées. La différence entre un diamant de couleur naturelle et un diamant traité s'observe notamment par les modifications d'absorption du spectre infrarouge à visible, et de photoluminescence. Plusieurs méthodes d'analyse en plus de l'infrarouge sont nécessaires pour statuer. C'est pourquoi nous présentons ici les absorptions (liées aux traitements ou non) les plus connues et caractéristiques en infrarouge mais aussi dans le domaine visible. Ces deux domaines sont difficilement dissociables l'un de l'autre dans le cadre d'une analyse d'origine de la couleur d'un diamant.

1. Absorptions connues en spectrométrie infrarouge

H1a : 1450 cm^{-1} (6987 nm) ; (Woods et Collins, 1982; Woods, 1984; Woods et Collins, 1986; Zaitsev, 2001) (fig. 2.1):

Absorption due à une liaison carbone - azote (C-N), l'azote étant en position interstitielle (Woods et Collins, 1982 ; Zaitsev, 2001). Cette absorption est visible dans les diamants de type Ia et Ib (naturels et synthétiques) irradiés et chauffés. Dans certains cas, le chauffage lié à l'irradiation seule peut la faire apparaître.

Son intensité est liée à la concentration d'atomes d'azote isolé et varie selon la température de chauffage. Elle atteint son intensité maximum vers 400°C , décroît avec la progression de l'élévation de la température vers $1300 - 1400^\circ\text{C}$ et disparaît vers 1500°C (Woods et Collins, 1986; Zaitsev, 2001).

Trois lignes plus faibles, situées à 1438, 1358 et 1355 cm^{-1} , se développent simultanément avec H1a et ont été observées aussi bien dans les types Ia que dans les types Ib, irradiés aux électrons ou aux neutrons (Woods, 1984). Toutefois, ces lignes sont souvent cachées par l'absorption entre 1358 et 1380 cm^{-1} correspondant aux plaquettes.

Parmi les diamants de type Ia irradiés par électrons, certains développent la bande à 1450 cm^{-1} immédiatement après irradiation. Dans les diamants Ia irradiés par neutrons, un chauffage à au moins 250°C est nécessaire avant que le H1a ne se développe (Woods, 1984).

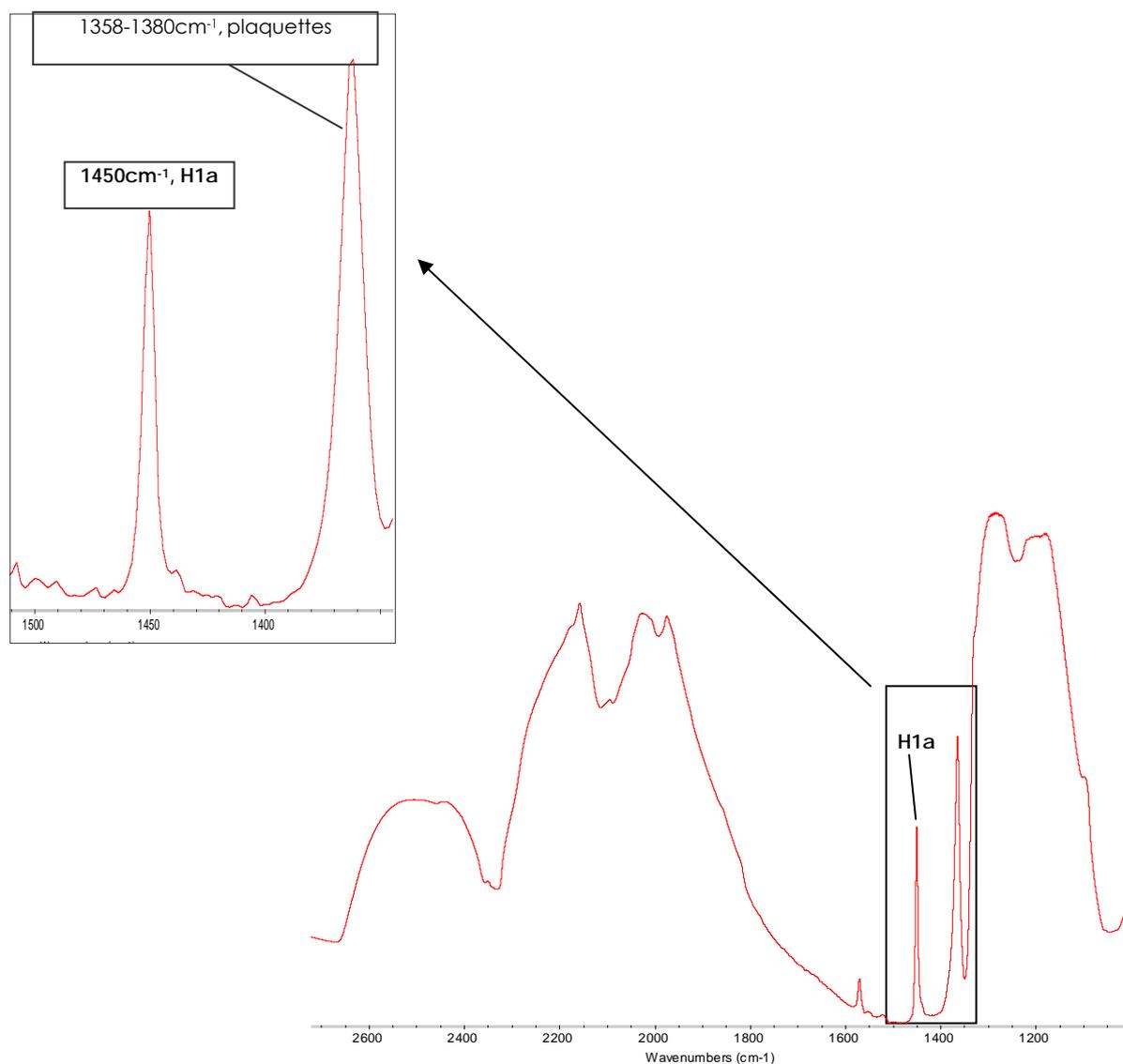


Fig. 2.1 - Spectre infrarouge montrant un H1a à 1450 cm^{-1} dans un diamant irradié de type IaAB.

Les caractéristiques de H1b et H1c sont bien connues des absorptions liées aux conséquences de l'irradiation/chauffage dans le spectre du proche infrarouge des diamants de type Ia (Collins *et al.*, 1986). Ces deux absorptions, habituellement faibles (i.e. coefficient d'absorption inférieur à 1 cm⁻¹) et étroites se trouvent respectivement à 4941 et 5171 cm⁻¹ (2024 et 1934 nm) (Zaitsev, 2001).

On sait que H1b et/ou H1c apparaissent dans les diamants de type Ia après une exposition à une irradiation suivie d'un chauffage.

H1b : 4940 cm⁻¹ (2024 nm) ; (Woods, 1984; Collins *et al.*, 1986; Woods et Collins, 1986) (fig. 2.2) :
Egalement rencontré à 4932 cm⁻¹ (Notari et Hainschwang, comm. pers. 2000).

Cette absorption d'origine électronique, qui implique les agrégats A, apparaît dans les diamants de type Ia suite à une irradiation suivie d'un chauffage, dès 650°C (Fritsch *et al.*, 1988). Elle disparaît vers 1400°C et par conséquent lors du traitement HPHT. On la rencontre dans les diamants de type IaA traités dans la gamme de couleur jaune à brun (Fritsch *et al.*, 1988) et dans certains diamants naturels de type Ia de couleur brun à olive ou même incolore, mais très faible (Comm. pers. F. Notari, 2003 et E. Fritsch, 2006).

H1c : 5170 cm⁻¹ (1935 nm) ; (Woods, 1984; Woods et Collins, 1986) (fig. 2.2):

Cette absorption d'origine électronique, qui implique les agrégats B, est attribuée aux effets d'une irradiation suivie d'un chauffage à 650°C (Fritsch *et al.*, 1988). Elle disparaît vers 1400°C. On la rencontre dans les diamants de type IaB et dans la gamme de couleur jaune à brun (Fritsch *et al.*, 1988). H1c disparaît lors du traitement HPHT.

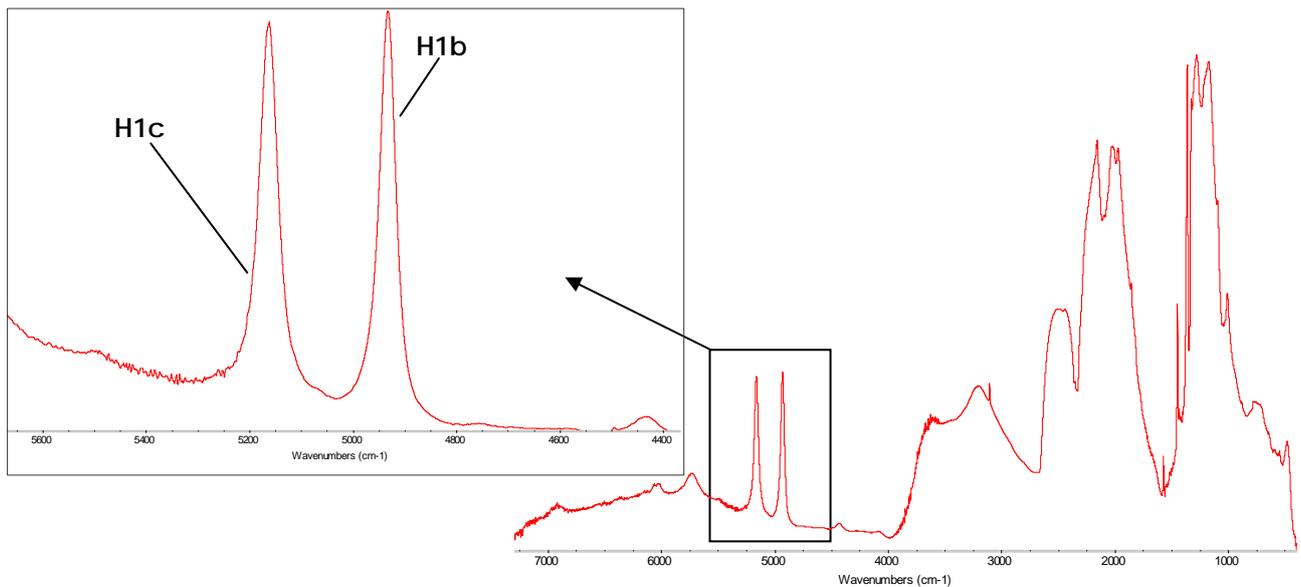


Fig. 2.2 - Spectre infrarouge présentant les absorptions de H1b et H1c à 4940 et 5170 cm^{-1} , exceptionnellement développées, dans un diamant irradié et chauffé de type IaAB.

H1b et H1c ne sont pas affectés par une nouvelle irradiation lorsque l'on veut redonner une couleur verte aux diamants. C'est par conséquent une preuve irréfutable du traitement par irradiation et chauffage pour les diamants, même si ceux-ci présentent une couleur verte dans la masse (Fritsch et Shigley, 1991).

2. Absorptions connues en UV-Visible

Centre coloré : un centre coloré est un terme générique et une notion encore mal définie. C'est un défaut ponctuel (lacune: atome manquant; interstitiel: atome additionnel; impuretés: azote, bore) créé par le déplacement d'un atome ou d'un électron qui peut être piégé à une impureté. Ce défaut généré dans la structure cristalline absorbe la lumière visible et de ce fait modifie la couleur du diamant.

Dans la plupart des minéraux, l'irradiation, au lieu de déloger un atome, arrache un électron (Fritsch et Rossman, 1988). Les centres colorés sont parfois aussi faciles à détruire qu'à créer. Les diamants caméléons contiennent probablement une sorte de centre coloré. Le diamant caméléon change de couleur par rapport à une exposition à la lumière du jour si il est

conservé dans le noir ou légèrement chauffé ($\pm \geq 150^{\circ}\text{C}$) (fig. 2.3) (Hainschwang & *al.*, 2005). Il passe de vert - gris à une couleur jaune orangé. La lumière ou une exposition aux ultraviolets lui redonne sa couleur initiale. Il montre une forte fluorescence et phosphorescence jaune.

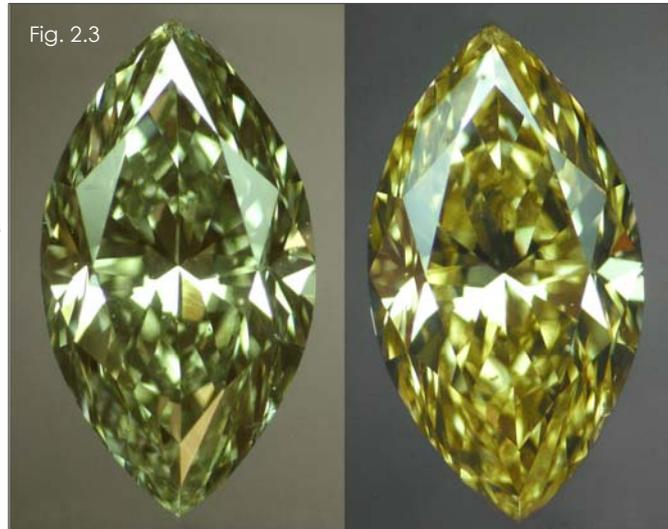


Fig. 2.3 - Diamant caméléon avant et après un léger chauffage à $\pm 150^{\circ}\text{C}$. Ce diamant passe de vert olive à jaune orangé.
Photos : T. Hainschwang, 2004.

415 nm ou Centre N3; (*Natural 3rd in a series, N1 à N9*) ou raies ou séries du Cap : centre coloré vibronique.

Agrégat formé de trois atomes d'azote qui se substituent à trois atomes de carbone entourant une lacune (Woods, 1984; Wilks et Wilks, 1991; Woods, 1992-d; Smith *et al.*, 2000; Fritsch et Shigley, 2002-a), (fig. 2.4). Cet agrégat n'est pas détectable en infrarouge, contrairement aux agrégats A et B.

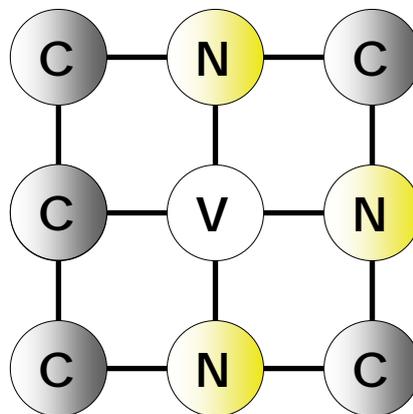


Fig. 2.4 - Représentation simplifiée en plan du centre N3, agrégat formé de trois atomes d'azote entourant une lacune.
D'après Smith *et al.*, 2000.

Ce centre s'observe dans le domaine visible, en photoluminescence et en cathodoluminescence, dans la plupart des diamants de type Ia, dans lesquels il se développe en sous produit de la formation agrégats B (Bursill et Glaiser, 1985; Woods, 1992-c). On ne le trouve que rarement dans certains IIa : en effet, bien que purs, on commence parfois à distinguer en spectrométrie infrarouge des traces d'azote dans ce type de diamant. En revanche, on ne le rencontre pas dans les IIb (Walker, 1979). Le centre N3 possède plusieurs états excités, dont un correspond à une absorption vibronique notée **N2** (cf. 2.5), active dans le visible à 477 nm qui, absorbant dans le bleu, est principalement responsable de la couleur jaune ("*Cape*") des diamants de type Ia (Collins, 1982; Wilks et Wilks, 1991; Woods, 1992-d; cours DUG, 2004) (fig. 2.5). Lorsque des diamants de type Ia ('Série *Cape*') sont illuminés aux ultraviolets longs (365nm), environ un tiers présente une luminescence bleue plus ou moins intense. Cette luminescence est due au centre N3 (cours DUG, 2004).

Les lignes du Cap ne sont pas altérées par l'irradiation et le chauffage et peuvent fournir des indications sur la couleur du diamant avant traitement (Nassau, 1984). En revanche elles sont altérées par le traitement HPHT.

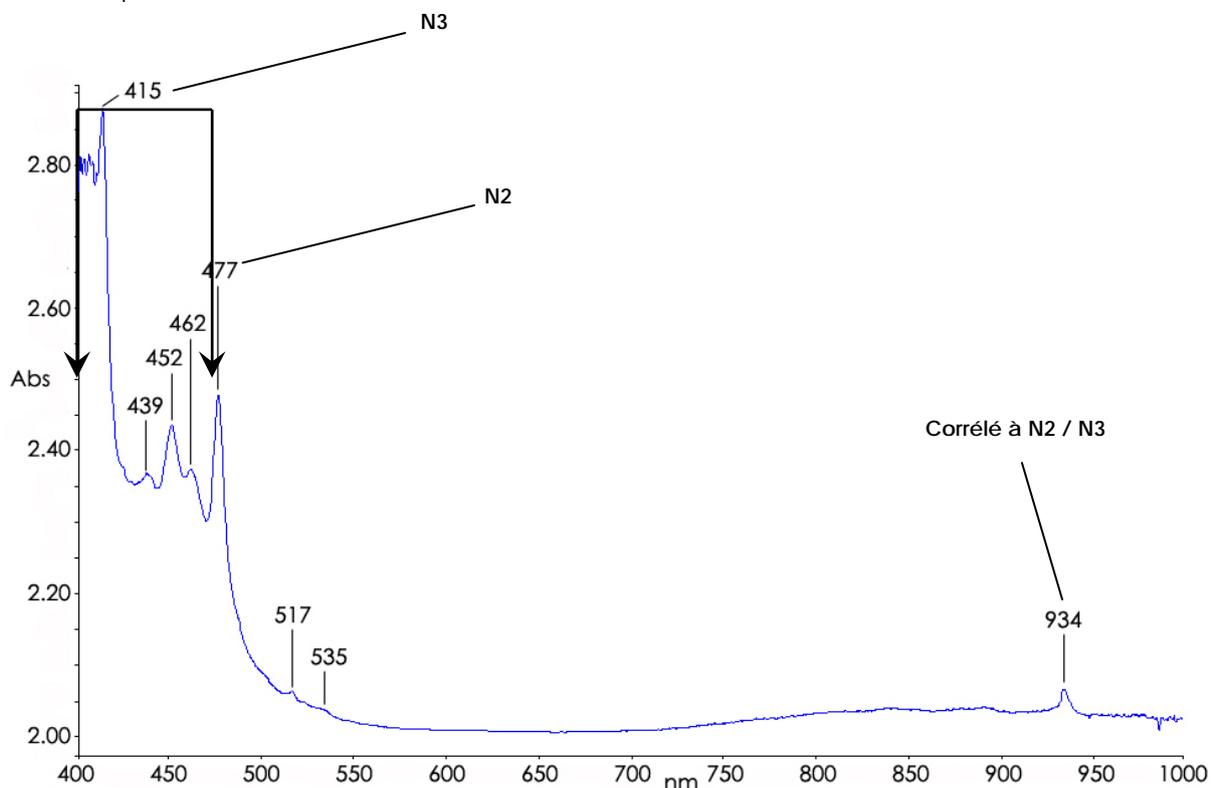


Fig. 2.5 - Les centres N3 (415 nm) et N2 (477 nm) dans un diamant naturel non-traité de type IaAB.
Spectre : T. Hainschwang.

637 nm ; centre N-V ou centre N-V (*Nitrogen Vacancy*) (Zaitsev, 2001) (fig. 2.7) :

Davies et Hamer (1976) ont montré que le centre N-V se forme lorsqu'un atome d'azote (N) isolé est piégé par une lacune (V) (fig. 2.6) (Collins, 1982 ; Davies et Manson, 1993-b).

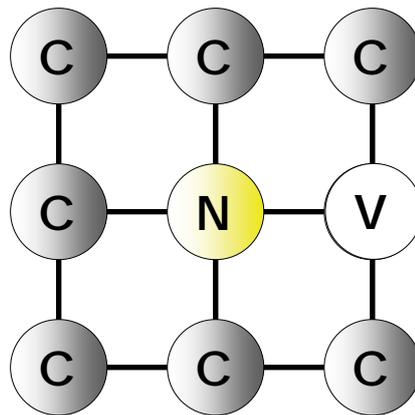


Fig. 2.6 - Représentation simplifiée en plan du Centre N-V formé par un atome d'azote isolé (N) piégé par une lacune (V). D'après Smith *et al.*, 2000.

On peut le trouver avant ou après traitement par irradiation et chauffage au dessus de 800°C. Dans les diamants non irradiés le centre est stable jusqu'à 1500°C (Collins, 1982). Dans les diamants traités par électrons il peut disparaître vers 1400 - 1500°C. L'absorption à 637 nm apparaît dans les diamants de type Ib, naturels ou synthétiques, traités par irradiation et chauffage (> 600°C) et parfois dans les diamants de type Ia (Walker, 1979; Pagel-Thiesen, 2001).

Le comportement du centre N-V lors du chauffage dépend grandement du type et de l'intensité de l'irradiation de départ (un diamant de type IaA ou Ib de couleur jaune pâle ayant subi une faible irradiation aura une couleur rose, alors qu'avec une irradiation plus longue on obtiendra une couleur mauve). Les couleurs obtenues artificiellement sont très proches des couleurs naturelles (Collins, 1982). La couleur finale de la pierre dépendra également de l'intensité de la couleur jaune avant le traitement.

Une pierre présentant une couleur "*fancy*" jaune, avec les absorptions caractéristiques des diamants Ib, peut être certifiée non traitée même si certaines présentent parfois une ligne à 637 nm lors d'un spectre à basse température (Collins, 1982).

Le centre N-V est majoritairement responsable de la couleur rose à rouge à pourpre des diamants de type Ib irradiés et chauffés. Il peut l'être également dans les diamants roses non traités de type Ila, mais généralement ces derniers doivent leur couleur à la déformation plastique ou "*graining*".

Dans les pierres naturelles, l'absorption liée à ce centre n'est jamais intense. Dans les diamants de type Ia naturels, par exemple, il est presque impossible d'avoir un centre N-V marqué dans le spectre visible. Un diamant rose de type Ia sans centre N-V, avec une bande à 550 nm et des déformations plastiques (*graining*) est une pierre naturelle non traitée.

Dans les pierres de type Ib de couleur plutôt jaune orangé à olive, le centre N-V est parfois détectable dans le spectre visible mais pas de manière intense. Lorsque c'est le cas, la pierre peut être considérée comme non traitée, mais avec réserves.

En revanche, un diamant de type Ib présentant une couleur rose, pourpre à mauve à rouge, et un centre N-V fort est un diamant traité. En effet, il n'existe pas de diamants roses naturels de type Ib. Ils sont toujours de type Ia ou Ila, les Ila devant leur couleur au centre N-V avec une bande peu marquée mais suffisante pour colorer la pierre (Collins, 2001; Cours Dug, 2004).

Les diamants naturels de type Ib de couleur olive à brun ou jaune - olive peuvent également présenter un centre N-V.

Dans les diamants Ib traités, d'autres bandes peuvent venir se joindre à la 637 nm, en particulier à 575, 595 et 503 nm (H3) (Collins, 1982). Toutefois, le centre H3 est uniquement visible si le diamant n'est pas un Ib pur mais contient un peu d'agrégats A. L'intensité de la bande à 575 nm dépendant, elle, de l'intensité du chauffage.

Le centre N-V est plus facilement visible en spectroscopie de photoluminescence qu'en UV-Vis-NIR. Il est mis en évidence dans presque toutes les pierres traitées par irradiation/chauffage et HPHT.

I. Le diamant: état des lieux

1 : Le diamant

1.1. Généralités

Le diamant est un minéral qui se forme dans le manteau terrestre à de très grandes profondeurs, ± 150 kilomètres (avec des extrêmes s'étalant de ± 60 à 2900 kilomètres) (Field, 1992; Sautter *et al.*, 2002), et donc à hautes pressions (± 5 Gpa soit 40 tonnes par cm^2 !) et hautes températures (entre 900 et 1300°C) (Gillet, 2002). C'est un des rares matériaux à échantillonner tout le manteau terrestre (Sautter *et al.*, 2002) via ses inclusions, parfois sans modification ultérieure de ces dernières (Koivula, 2002). Il nous permet d'obtenir des renseignements sur la minéralogie des profondeurs qu'on ne peut obtenir autrement. En effet, les forages les plus profonds ne dépassent pas 14 km à l'heure actuelle (Koivula, 2002; Sautter *et al.*, 2002). On rencontre parfois du diamant dans les météorites (Bardet, 1973; D'Hendencourt *et al.*, 2002); mais il peut aussi se former du diamant lorsque ces dernières heurtent la terre car on retrouve alors les conditions de hautes pressions et hautes températures nécessaires à sa genèse .

La maille cristalline idéale d'un diamant contient uniquement des atomes de carbone (C) (Hershey, 1940; Bruton, 1978). Ces derniers sont ordonnés selon une structure en trois dimensions bien définie, appartenant au système cubique.

Le carbone est le 6^{ème} élément chimique, ce qui signifie que l'atome de carbone a 6 protons (+), et 6 électrons (-). Lorsqu'il y a 6 neutrons (neutre), il prend le nom de carbone 12 (^{12}C); 7 neutrons, carbone 13 (^{13}C) et 8 neutrons, carbone 14 (^{14}C) (Harlow, 1998). Chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone formant

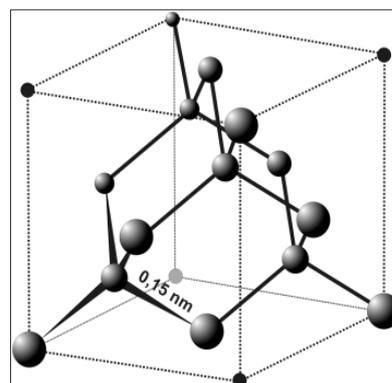


Fig. 1.1 - Structure atomique du diamant. Source: Wikipedia.

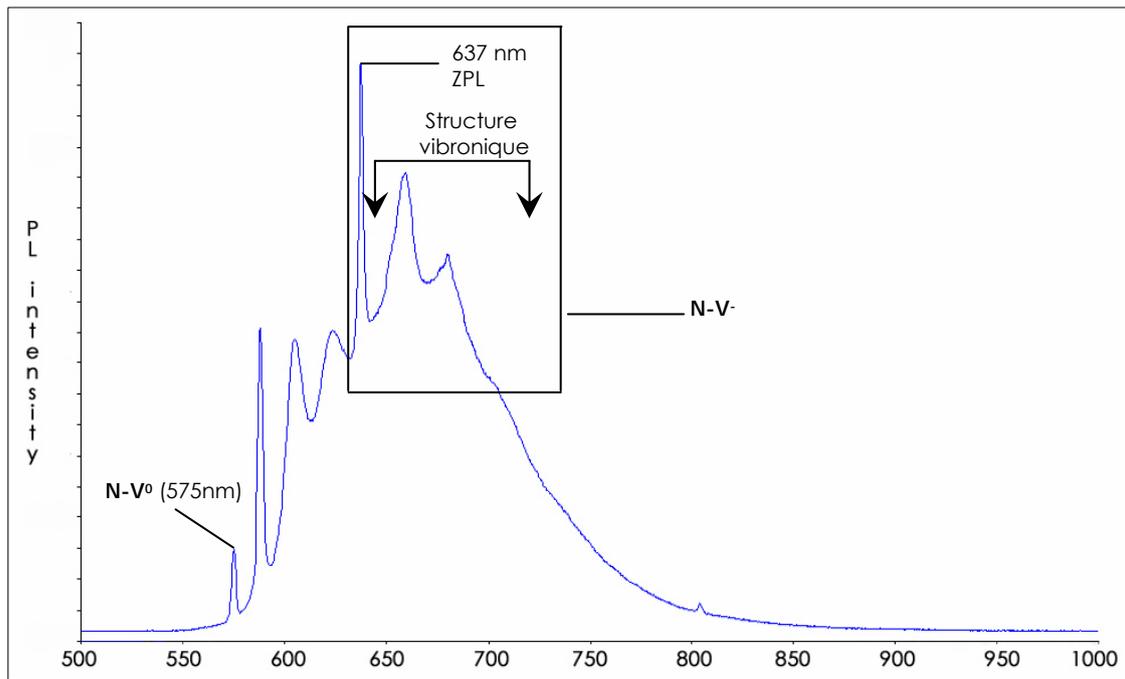


Fig. 2.7 - Les centres NV^0 (575 nm) et NV^- (637 nm) dans un diamant irradié et chauffé de couleur finale jaune.
Spectre : T. Hainschwang.

575 nm ; centre $N-V^0$ (Nitrogen Vacancy) (fig. 2.7): ce centre est chargé positivement et laisse trois liaisons pendantes. Comme pour le centre $N-V^-$, le centre $N-V^0$ est rarement intense dans les pierres naturelles.

Il apparaît dans les diamants de type Ia et Ib irradiés et chauffés à $\pm 600 - 800^\circ\text{C}$ (Walker, 1979). Il peut toutefois apparaître à des températures plus basses et disparaître à des températures proches de 1100°C (Walker, 1979).

Ce centre peut être observé dans certains diamants bruns naturels mais est souvent accompagné d'une ligne à 536 nm (Collins, 1982). Ce centre est responsable de la luminescence orange des diamants roses naturels de type Ia et des diamants roses traités de type Ib (cours DUG, 2004).

595 nm (centre) (fig. 2.8): Après irradiation, le chauffage crée de nouvelles bandes d'absorption dont la plus remarquable est celle-ci. Cette ligne apparaît dans les diamants de type Ia irradiés et chauffés à environ 800°C (Collins, 1982) pour créer des pierres jaunes ou orange (Collins, 1982) et dans les diamants de type Ib.

Cette ligne est détectable dès 275°C. Elle est stable jusqu'à environ 800°C où son intensité est maximale. Elle est détruite et disparaît vers 1000 - 1100°C sans toutefois affecter la couleur de manière significative (Collins, 1982; Nassau, 1984; Woods et Collins, 1986; Collins, 2001; Cours DUG, 2004).

Mais alors que 595 nm disparaît, H1b et H1c apparaissent (Collins, 2001). Trouver ces lignes ou le centre H4 dans un diamant naturel étant extrêmement rare, on peut considérer comme traité un diamant dans lequel ces lignes apparaissent. Dans certains cas, la seule chaleur induite lors de la taille peut les faire apparaître. H1b et H1c peuvent être éliminés avec un chauffage à environ 1400°C. A cette température, H2, (qui peut apparaître dès 800°C), s'il est assez intense donne au diamant une teinte verdâtre. Il y a donc à nouveau la preuve d'un traitement (Collins, 2001).

Dans les diamants de type Ia, la ligne à 595 nm est généralement assez forte pour pouvoir être observée au spectroscope à main.

La seule chaleur générée par l'irradiation artificielle peut la faire apparaître. Elle est généralement accompagnée des centres H3 et H4 à 503 et 496 nm respectivement. A l'inverse des diamants de couleur naturelle, les diamants de type Ia traités peuvent avoir une ligne à 496 nm (H4) souvent plus intense que celle à 503 nm (H3) et proportionnellement au ratio des agrégats A et B.

Les méthodes pour identifier les diamants traités ont été décrites par Collins (1982-a) et Woods et Collins (1986): ils montrent qu'un diamant qui ne présente pas d'absorption à 595 nm, ni H1b, ni H1c est presque sûrement non traité (Wilks et Wilks, 1991).

En revanche, dans le passé, si la bande à 595 nm était combinée aux centres H3 et H4, la pierre était fortement suspectée d'avoir subi un traitement en laboratoire (Fritsch et Shigley, 1991). Elle est en fait assez commune dans les non traités verts à bleus (Fritsch et Shigley, 1991).

La présence de cette ligne à 595 nm dans un diamant de type Ia de couleur jaune (sans sous teinte verte et sans luminescence verte) rose, orange ou brun doit faire suspecter un traitement.

Collins (1982) fait état d'une pierre taille ancienne, de source sûre et de couleur naturelle vert-jaune dans laquelle on trouve H3, H4, ainsi que la bande à 595 nm. Le spectre infrarouge en absorption de cette pierre est identique aux spectres des diamants jaunes dit du Cap dont la couleur a été artificiellement modifiée. La couleur est une couleur dans la masse et il n'y a pas de radioactivité donc la pierre n'a pu être irradiée par des particules alpha. D'autre part, une partie du rondiste n'a pas été polie (surface brute) et montre des marques brunes caractéristiques des conséquences d'une irradiation naturelle de surface.

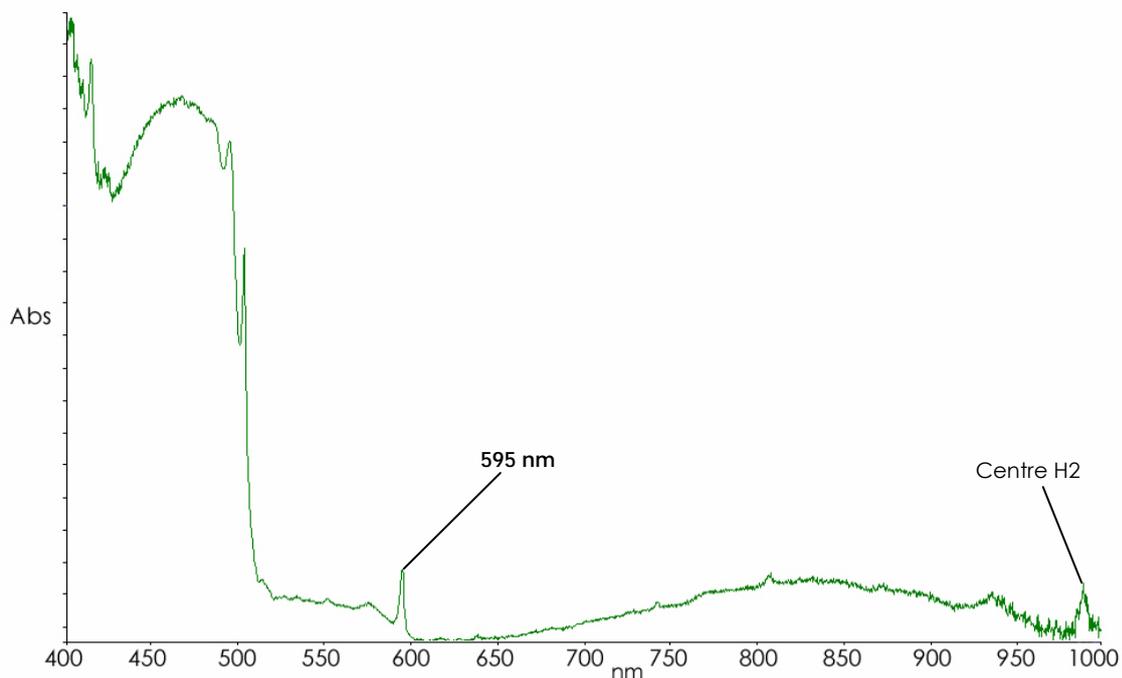


Fig. 2.8 - Spectre UV-Visible dans un diamant irradié et chauffé, de couleur finale jaune, dans lequel on peut observer la ligne à 595 nm ainsi que le centre H2. Spectre : T. Hainschwang.

Ce critère est appliqué pour différencier les diamants de type I bruns naturels des traités, dans lesquels l'absorption à 503 nm peut être considérablement marquée. Les diamants bruns de type II de couleur naturelle ne laissent pas apparaître de telles lignes car il n'y a pas d'azote (Pagel-Theisen, 2001).

Les diamants naturels roses et rougeâtres traités par irradiation et chauffage sont rares car il faut au départ des diamants de type Ib. Ces diamants traités présentent une forte fluorescence orange caractéristique sous UV longs. Les diamants roses de couleur naturelle peuvent également présenter une forte fluorescence orange. Toutefois, ces diamants

appartiennent au type IIa et sont exempts d'azote détectable en infrarouge (Pagel-Theisen, 2001).

741 nm ; GR1 (V^0 , lacune neutre de carbone) (fig. 2.9): (Collins, 1982; Nassau, 1980; Woods et Collins, 1986; Field, 1992; Woods, 1992; Zaitsev, 2001).

L'irradiation déplace des atomes de carbone et pour chaque atome ses quatre électrons de valence (Davies et Manson, 1993-a) de leur site d'origine dans la structure cristalline, créant alors des lacunes (V^0). Ces lacunes donnent lieu à des centres appelés et référencés sous l'abréviation GR pour "*General Radiation*" également nommé lacune neutre ou "*neutral vacancy*". C'est le plus simple des centres colorés découverts dans la structure des diamants naturels. Il est associé à un atome de carbone manquant (lacune). Ils existent huit absorptions nommées de GR1 à GR8 (le même centre, 8 états excités).

La plus simple et la plus importante de ces absorptions est le centre GR1 avec une étroite bande d'absorption à 741 nm. Le GR1 apparaît dans les diamants suite à une irradiation naturelle ou artificielle. Le GR1 absorbe la lumière dans la partie orange et rouge du spectre (Walker, 1979; Collins, 1982). De plus, comme de nombreux diamants contenant de l'azote absorbent déjà dans le violet de la fin du spectre, cela laisse une fenêtre de transmission dans le bleu-vert ou plus couramment dans le vert (Fritsch et Rossman, 1988-a; Fritsch *et al.*, 1988; Kane *et al.*, 1990).

On trouve le GR1 dans tous les types de diamants, excepté dans les Ib purs, lors de tous les types d'irradiation (neutrons, électrons, rayons gamma, particules alpha, etc.) (Collins, 1982). Il est plus important dans les diamants contenant peu d'azote et les diamants de type IIa (Davies et Collins, 1993).

S'il y a une autre absorption conférant au diamant une couleur jaune - brun, tel que le centre N3 ou du graining brun, alors la conséquence de l'irradiation sera de donner à la pierre une teinte verte mais pas une couleur saturée, c'est à dire vert émeraude, mais plutôt une couleur à sous teinte brune, jaune ou bleutée (Harlow, 1998).

Les diamants verts dont la couleur est naturelle ou artificielle deviennent jaunes, orange ou bruns après chauffage.

Dans le cas du diamant nommé le "Vert de Dresde", un diamant de type IIa, la couleur est due à des lacunes réparties dans toute la pierre (Kane *et al.*, 1990). Le GR1 induit une couleur verte peu intense. Toutefois, dans le cas du "Vert de Dresde", la couleur verte est visible du fait de la grande taille de la pierre (40.7 ct) (Collins, 2001). En effet, le GR1 est intrinsèquement large, donc ne peut pas donner de couleur saturée à moins d'une absorption extrêmement intense. Tous les diamants naturels avec une couleur verte naturelle sont extrêmement rares. Le "Vert de Dresde" est le plus grand exemple connu (Bosshart, 1989; Kane *et al.*, 1990).

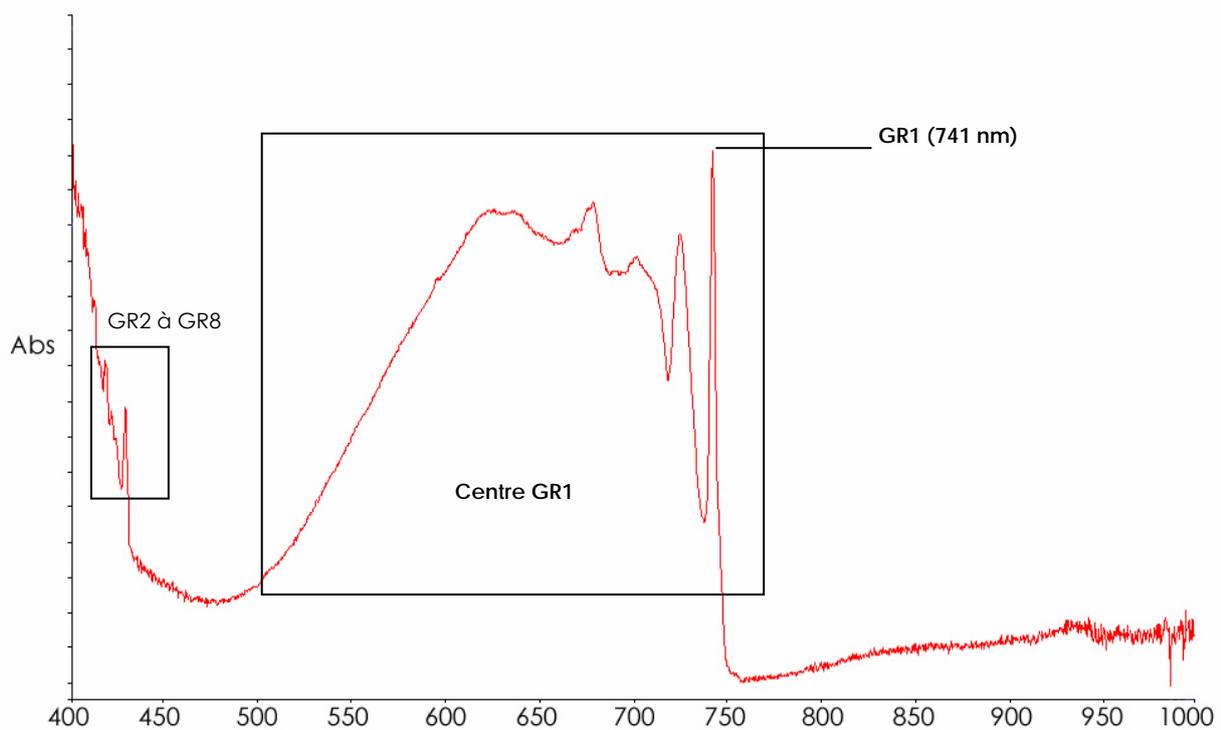


Fig. 2.9 - Spectre UV-visible d'un diamant irradié, de couleur de masse vert, présentant le centre GR1 avec l'absorption principale à 741 nm et ses absorptions secondaires ainsi que le centre GR2 à GR8.
Spectre : T. Hainschwang.

De manière générale, le chauffage est largement utilisé pour modifier les couleurs obtenues lors de l'irradiation. Sauf exception, on obtient à partir du bleu (bleu verdâtre) ou vert, soit du jaune, soit de l'orange, ou encore du brun, en fonction de l'intensité du chauffage (Nassau, 1984). Le chauffage "altère" le GR1, et ce dès 400°C, bien que certaines expériences donnent la température de 600°C. Le GR1 décroît en hauteur et se rétrécit en largeur vers 600°C et plus. A mesure qu'il décroît, les lignes à 503 et 496 nm (centres H3 et H4) (Woods et

Collins, 1986) s'intensifient ou émergent ainsi que celle à 595 nm qui s'accroît fortement vers 800°C.

Lorsque les diamants contenant des lacunes sont chauffés à 800°C, les lacunes deviennent très mobiles et après une heure de chauffage environ, l'absorption GR1 disparaît (Woods et Collins, 1986; Collins, 2001).

En spectroscopie, le "Vert de Dresde" présente les mêmes absorptions que les diamants verts traités de façon moderne; c'est pourquoi les laboratoires, à l'heure actuelle, ne se prononcent que très rarement sur l'origine de la couleur verte.

La couleur verte peut avoir une autre origine. En effet, les diamants naturels bruts dits "*green skin*" (peau verte) ou couleur "mousse" (*mossy green*), le sont par irradiation naturelle de particules alpha (cette irradiation serait attribuée à une solution aqueuse de sels radioactifs - ²³⁸U, isotope de l'uranium - adjacente au diamant durant son séjour dans les eaux souterraines pendant de très longues périodes) (Collins, 1982; Kane *et al.*, 1990). La couleur se répartit soit en taches (*patches, spots, stains*) soit paraît uniforme en raison de la coalescence des taches (Collins, 1982; Wilks et Wilks, 1991). Ces taches peuvent parfois être brunes si les pierres ont été soumises à des températures de 500 - 550°C (début de mobilité des lacunes) après ou durant l'irradiation (fig. 2.10 et 2.11). La présence de taches vertes est une preuve que le diamant n'a pas été chauffé à une température supérieure à environ 600°C (Fritsch et Shigley, 1991). Les mesures spectroscopiques montrent que la teinte verte de ces diamants est due au centre GR1 (Collins, 1982). La couleur n'occupe que quelques micromètres (μm , 10^{-6} mètre) d'épaisseur en surface et disparaît de facto avec la taille. On obtient alors, généralement, un diamant incolore.

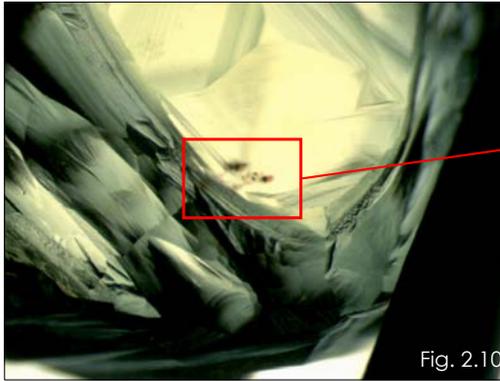


Fig. 2.10 - Diamant naturel brut de 3.03 ct de couleur jaune-vert. On distingue nettement les taches brunes et vertes sombres issues de l'irradiation naturelle. Grossissement : x 45, immersion.

Fig. 2.11 - Détail. Grossissement : x 100, immersion.

Les centres H (*H* pour *Heat Treatment*) : les plus intenses sont les centres H2, H3 et H4.

Les centres H3 et H4 : A environ 500°C, les lacunes deviennent mobiles et le GR1 commence à décroître, pour finalement disparaître vers 800°C. Simultanément apparaissent les centres H3 et H4 (Woods et Collins, 1986).

Les absorptions des centres H3 et H4 se situent à 503 nm et 496 nm.

Centre H3 ; 503 nm (Woods et Collins 1986); N-V-N⁰; A+V (fig. 2.12): association d'un agrégat A (A) avec une lacune (V), laissant deux liaisons pendantes (Collins, 1982; Bursill et Glaisher, 1985; Woods et Collins, 1986; Davies et Collins, 1993; Davies et Manson, 1993-b) (fig. 2.13).

Centre coloré généré lors du traitement thermique jouant un rôle particulièrement important au niveau de la couleur car il absorbe dans le bleu jusqu'au vert. Suivant son intensité cette absorption produit la couleur jaune, orange ou brune dans les diamants naturels et traités (Collins, 1982 ; Collins, 2001). Le centre H3 peut être observé en absorption, en photoluminescence et en cathodoluminescence.

Collins a montré que les lacunes deviennent mobiles dès 500°C, seuil de température nécessaire pour la production du centre H3. Les lacunes sont piégées par les agrégats A et le réarrangement des atomes crée la structure N-V-N (Collins, 2001). Lorsque tout l'azote est concentré dans les agrégats A, le centre est en état de charge neutre et produit l'absorption dans le système H3 avec une raie à 503 nm.

Dans les pierres traitées, H3 apparaît après une irradiation suivie d'un chauffage à 500°C et plus. Il est stable jusqu'à au moins 1100°C (Walker, 1979) et disparaît vers 1200°C et plus.

On sait que dans les la irradiés par électrons certains diamants développent le centre H3 immédiatement après irradiation, probablement le résultat d'un mauvais refroidissement de l'ensemble lors de l'irradiation. Dans les la irradiés par neutrons, un chauffage à au moins 250°C est nécessaire avant que le centre H3 ne se développe (Woods, 1984).

Ce centre génère une couleur dans la masse jaune assez intense dans des conditions d'observation normales. Aux ultraviolets, ce centre est vert fluorescent et cette luminescence est souvent visible sous un éclairage directionnel intense. Des diamants avec une luminescence verte suffisamment excitée par la lumière visible sont appelés "*green transmitter*". Cette propriété a été observée dans des diamants naturels et traités (Fritsch *et al.*, 1988). Ce terme peut s'appliquer au diamant brun dans la masse. Il arrive parfois qu'un diamant jaune ou brun léger présente cet effet. Il apparaît vert à la lumière visible à cause de sa luminescence intense et porte alors le nom commercial de couleur "chartreuse" (Fritsch, 1998; Collins, 2001).

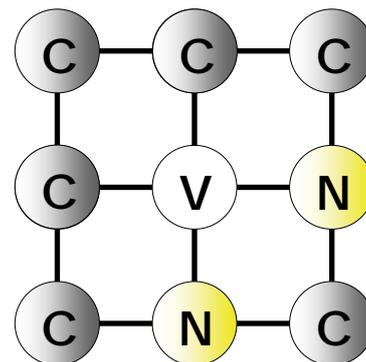


Fig. 2.13 - Représentation simplifiée en plan des centres H3 et H2. Association d'un agrégat A avec une lacune. H3 est chargé positivement alors que H2 est chargé négativement. D'après Smith *et al.*, 2000.

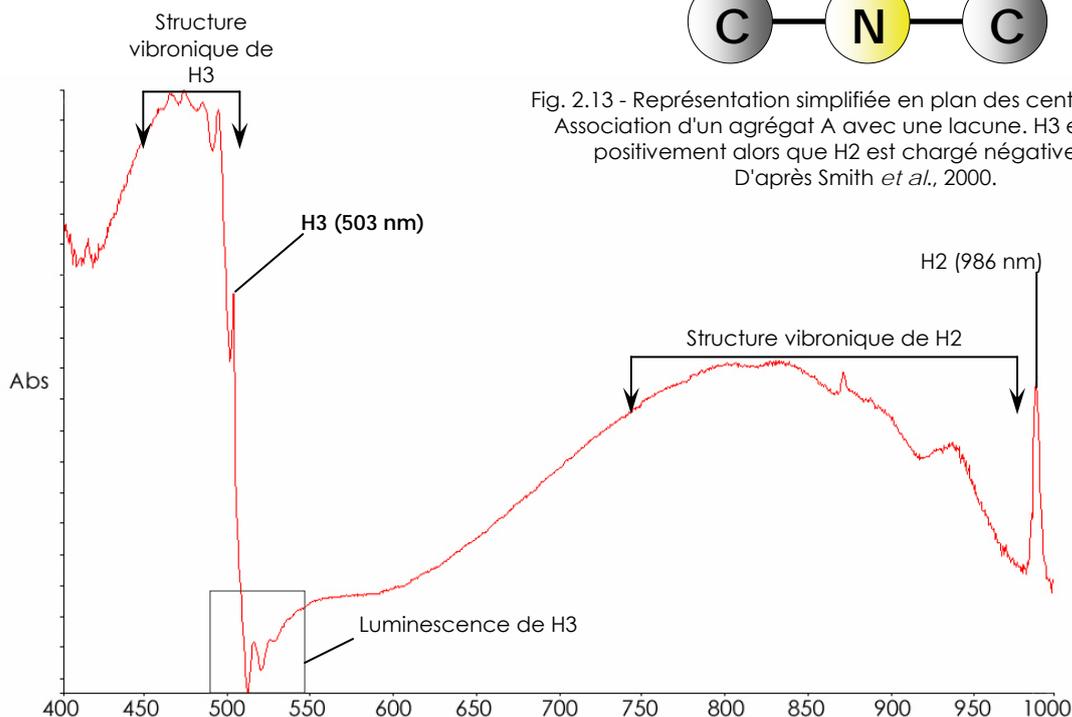


Fig. 2.12 - Spectre UV-visible d'un diamant traité HPHT à 2100°C et de couleur finale vert-jaune dans lequel on observe les centres H3 à 503 nm et H2 à 986 nm. Spectre : T. Hainschwang.

Centre H4 ; 496 nm (Woods et Collins, 1986) (B+V) (fig. 2.15): ce centre n'est jamais très intense mais il accentue l'absorption de H3. Il est le résultat de l'association d'un agrégat B et d'une lacune (fig. 2.14) (Walker, 1979; Collins, 1982; Woods et Collins, 1986; Woods, 1992-f; Davies et Manson, 1993-b). Les lacunes sont piégées par les agrégats B et produisent le centre H4 donnant une absorption à 496 nm (Davies et Collins, 1993; Collins, 2001).

On peut le rencontrer, mais très rarement, dans des diamants naturels de type Ia (Collins, 1982).

Dans les diamants de type IaB, il apparaît suite à une irradiation suivie d'un chauffage supérieur à 600°C. Ce centre n'est pas stable à haute température (> 900°C) et peut être complètement éliminé vers 1400°C (Woods et Collins, 1986).

Si des diamants avec des centres H4 sont chauffés à 1500°C, l'intensité de l'absorption H4 décroît alors que H3 augmente (Collins, 1979, 1982).

Comme pour le centre H3 la couleur, là aussi, dépend du taux d'irradiation et donne également les couleurs jaune, orange, et brune.

La plupart des diamants de type Ia étant un mélange de type IaA et IaB, ceux-ci montrent, après irradiation et chauffage, une absorption double avec H3 et H4.

Pour les diamants irradiés puis chauffés à des températures supérieures à 1200°C, le ratio de l'intensité des absorptions H3:H4 est proportionnel au ratio de la concentration en azote des agrégats A:B (Woods et Collins, 1986).

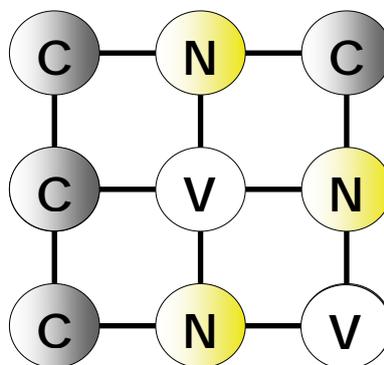


Fig. 2.14 - Représentation simplifiée en plan du centre H4.
Association d'un agrégat B et d'une lacune.
D'après Smith *et al.*, 2000.

Lorsqu'un diamant est très fortement irradié, puis chauffé, les absorptions H3 et H4 sont intenses et la pierre devient pratiquement opaque aux longueurs d'ondes inférieures à 500 nm. Le diamant prend alors une couleur orange, peu différente en ton et en intensité des diamants orange naturels.

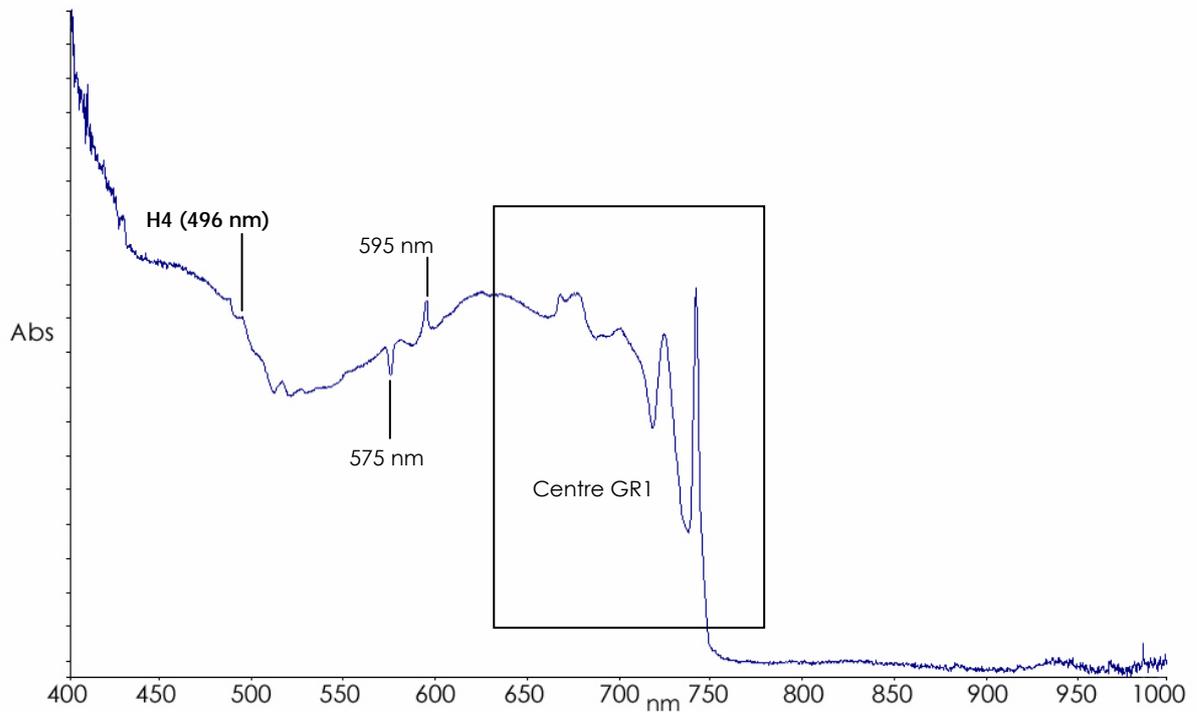


Fig. 2.15 - Spectre Uv-Visible d'un diamant irradié, de couleur finale vert-olive, dans lequel on peut observer le centre H4 à 496 nm.
Spectre : T. Hainschwang.

Toutefois, un diamant de type Ia présentant le centre H3 ou le centre H4 n'est pas nécessairement traité. Si H3 ou H4 sont très intenses, on peut toutefois avoir des doutes (Cours DUG, 2004).

Centre H2 (986 nm) (fig. 2.16) : il possède la même structure atomique que le centre H3 (fig. 2.14) mais chargé négativement (Buerki, 1999) en raison de l'effet donneur d'électrons de l'azote isolé.

On le trouve dans les diamants de type Ia et Ib traités par irradiation et chauffage ou HPHT.

H2 absorbe dans le proche infrarouge à 986 nm avec une absorption plus faible à 871 nm (Collins, 2001).

un arrangement tétraédrique (Berman, 1965; Bardet, 1973; Bruton, 1978; Collins, 1982), (fig. 1.1).

Les liaisons entre les atomes sont dites covalentes (Collins, 1982) car chaque atome de carbone met en commun ses deux électrons de valence avec chaque atome de carbone voisin. Chimiquement, c'est la liaison la plus solide que l'on puisse trouver (Hershey, 1940; Tolansky, 1962; Bardet, 1973; Bruton, 1978; Harlow, 1998).

Le diamant possède une densité élevée qui est constante et de 3.52 g/cm^3 ; c'est à dire qu'un cm^3 de diamant pèse 3.52 grammes. Un carat est égal à 0.056 cm^3 de diamant.



Fig. 1.2 - Diamant incolore, taille ronde brillant. Photo: F. Notari.

Un diamant "pur", c'est à dire chimiquement pur (uniquement composé de carbone) sera incolore (fig. 1.2), optiquement pur et transparent aux ultraviolets jusqu'à environ 230 nm (Collins, 1982; Wilks et Wilks, 1991; Bernier et Lefrant, 1997).

Contrairement aux gemmes qui sont généralement colorées par des impuretés métalliques (Fritsch et Rossman, 1987) (*i.e.* chrome pour le rubis et l'émeraude; fer pour l'améthyste, le péridot et le grenat rouge), les cristaux de diamant doivent leur couleur à d'autres impuretés ou à des défauts dans leur structure (Harlow, 1998).

La couleur des diamants est souvent à lier à la présence d'atomes d'azote (N) qui s'insèrent dans le réseau cristallin. On distingue sur cette base deux groupes principaux: les diamants de type I qui contiennent de l'azote et ceux de type II qui n'en contiennent pas (Kaiser et Bond, 1959 in Webster, 1994).

Les impuretés de taille macroscopique, comme par exemple les inclusions, peuvent colorer la pierre (*i.e.* diamant incolore fortement graphité paraissant optiquement noir; Notari, 2002-b). La couleur peut également être liée à des défauts intrinsèques ou des défauts divers non identifiés. Les déformations plastiques, qui sont des distortions de structure, provoquent des centres colorés (diamants bruns, rose à rouge à pourpre, "olive"), (Wilks et Wilks 1987, 1991; Field, 1992; Fritsch et Shigley, 2002).

On peut observer ce centre dans des diamants de type Ia traités par irradiation et chauffage (dès 800°C) et dans de très rares diamants de type Ia naturels supposés irradiés et chauffés (jusqu'à 1250°C) durant leur séjour sous terre (Buerki, 1999). La température à laquelle H2 disparaît n'est pas connue à ce jour.

Le centre H2 n'est pas rare dans les diamants de caractère Ib (IaA + Ib en fait, sinon pas de H2) de couleur naturelle orange. Il peut être fortement accentué, avec une ligne à zéro phonon très développée, par un chauffage à une température supérieure à 1400°C. Dans n'importe quel diamant de type Ib le centre H2 peut être induit par irradiation et chauffage à relativement basse température (environ 500°C).

Si le centre H2 est intense (fig. 2.16), il absorbe une partie des longueurs d'ondes du spectre visible de rouge à orange et donne à la pierre une couleur verte mais peu vive (Fritsch et Shigley, 2002-b).

Il apparaît également lors du traitement HPHT dans les diamants bruns lorsque la température devient supérieure à $\pm 2000^\circ\text{C}$.

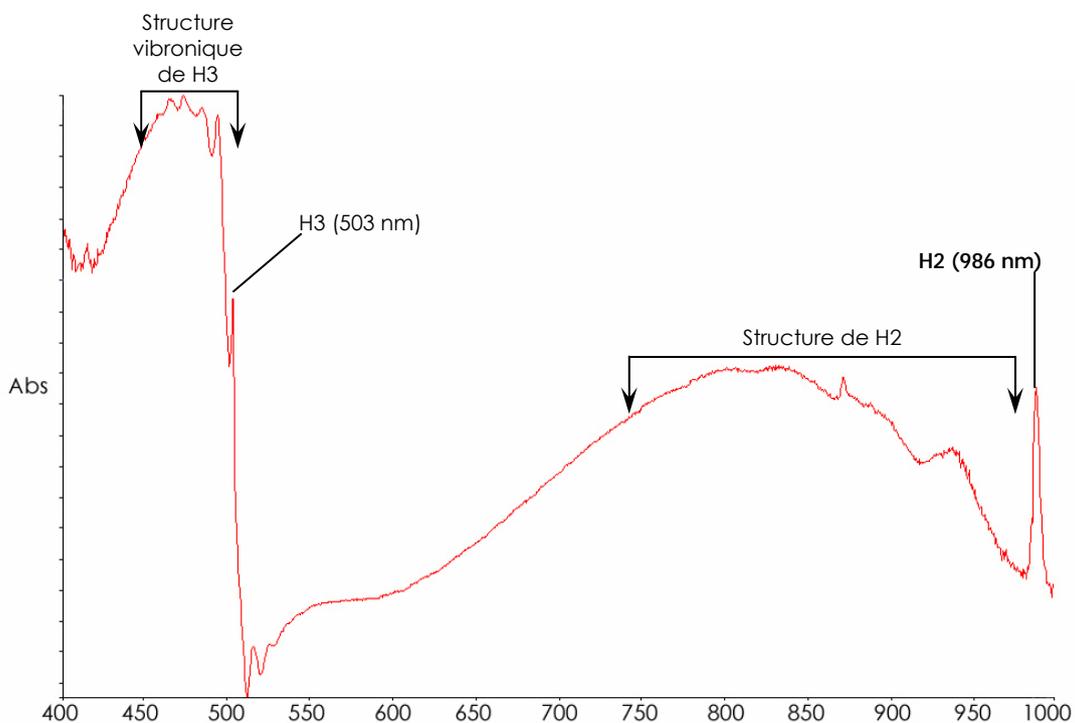


Fig. 2.16 - Spectre UV-visible d'un diamant traité HPHT à 2100°C et de couleur finale vert-jaune dans lequel on peut observer les centres H3 à 503 nm et H2 à 986 nm. Lorsque le pic à 986 nm est intense, on a une bande large qui absorbe le rouge-orange du spectre visible donnant à la pierre une couleur plus ou moins verte. Inversement, si le pic à 986 nm est peu intense il en est de même pour la bande large et donc de l'absorption et de la couleur. Spectre : T. Hainschwang.

Lors d'une observation sous une excitation de rayons ultraviolets, la majorité des diamants gemmes sont inertes. Les autres présentent une couleur de luminescence généralement bleue mais elle peut également être jaune, orange, verte et plus rarement rouge (fig. 1.3) (Bruton, 1978; Collins, 1982; Moses *et al.*, 1997; Notari, 2002). Certains diamants sont également phosphorescents (Tolansky, 1962).

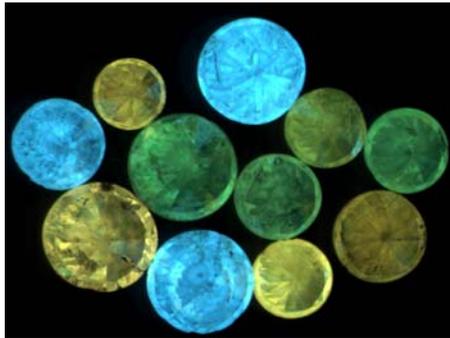


Fig. 1.3 - Différentes couleurs de luminescence dans des diamants sous excitation aux UV longs (366 nm).
Photo: F. Notari, 2001.

Comme nous l'avons déjà dit, le diamant naturel cristallise dans le système cubique. Il présente majoritairement les formes cristallines de croissance suivantes: octaèdre {111}, la forme la plus fréquente, (fig. 1.4), cuboïde {100} et diverses morphologies, arrondies ou plates, souvent dues à la dissolution. Certains diamants peuvent même présenter une association de plusieurs formes cristallines (Sunagawa, 1995) (fig. 1.5).

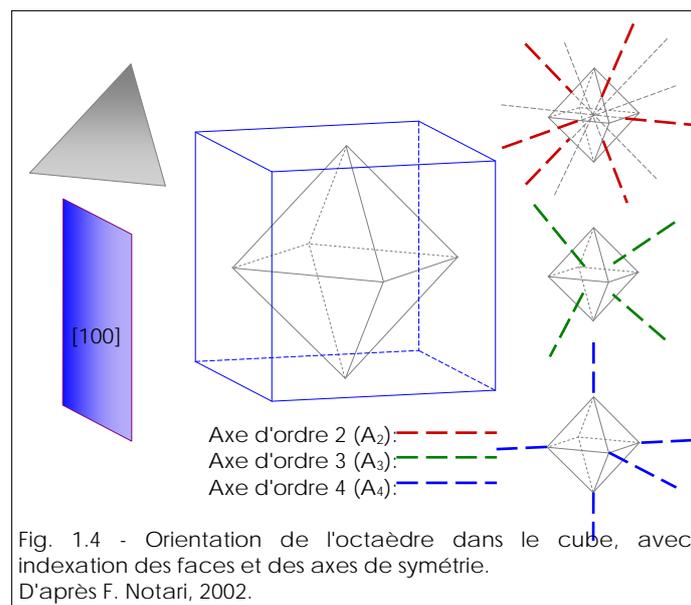




Fig. 1.5 - a, b, c: cristaux de diamants bruts.

- a: "coated diamond": octaèdre recouvert de diamant fibreux faisant apparaître des pseudo faces du dodécaèdre et du cube.
- b: cristal avec une morphologie essentiellement octaédrique en croissance parallèle.
- c: cristal surnommé "Teddy Bear" en raison de sa forme très particulière due à une variante de dissolution plutôt rare.

Photos: F. Notari.

Le diamant a une forte attirance pour la graisse et une aversion pour l'eau. Schématiquement, on peut expliquer l'attirance du diamant pour la graisse par le fait que la surface du diamant est une reconstruction de surface avec de l'hydrogène et que la graisse adhère aux matières qui, comme elle, ne contiennent pas d'oxygène ni de molécules hydrophiles (Comm. pers. E. Fritsch, 2005). Ainsi, la graisse adhère fortement au diamant. Cette propriété est utilisée pour extraire les diamants des graviers qui les contiennent à l'aide de tapis roulants enduits de graisse.

La répulsion du diamant pour l'eau s'explique, elle, par le fait que l'eau (fig. 1.6) adhère à des surfaces présentant des atomes d'oxygène (O_2), l'hydrogène (H) de l'eau se liant alors aux atomes d'oxygène des matières hydrophiles. Le diamant ne contenant pas d'oxygène, l'eau ne peut y adhérer (fig. 1.6 bis); (Bardet, 1973; Field, 1992; Harlow, 1998).

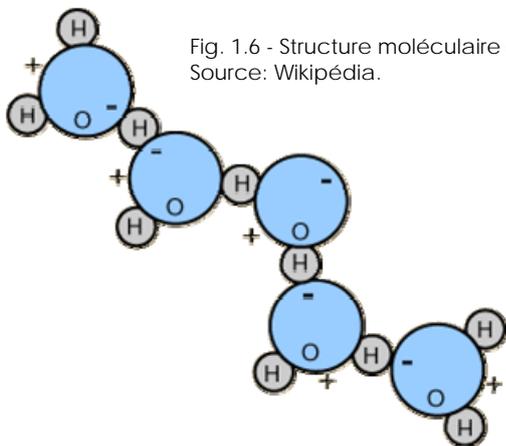


Fig. 1.6 - Structure moléculaire de l'eau.
Source: Wikipédia.



Fig. 1.6 bis - Manifestation de l'aversion du diamant pour l'eau sur un diamant brun orangé de 23.27 ct. L'eau est comme repoussée par le diamant. La goutte d'eau ne s'étale pas en surface du diamant. Le comportement de l'eau vis à vis du diamant est identique à celui que l'on rencontre sur une voiture fraîchement cirée.

Dans l'échantillon AR-019, de type IaB pur, H1c diminue d'un facteur 3.5 à 1000°C, augmente à nouveau de 2.5 à 1050°C, et retourne quasiment à son intensité initiale de 950°C après le palier à 1100°C.

L'absorption correspondant au H1b (4932 cm^{-1}), a été détectée dans un échantillon après le chauffage à 550°C, température considérée comme basse, et le H1c (5160 cm^{-1}), à 700°C.

Dans deux autres échantillons, H1b et H1c ont été détectés à 700°C. Dans l'échantillon dans lequel H1b apparaît après une température peu élevée, H1b atteint une intensité extraordinaire d'environ 17.3 cm^{-1} à 1000°C, ce qui est 40% supérieur par rapport aux bandes intrinsèques du diamant à 1995 cm^{-1} .

Durant nos analyses nous avons collecté, en infrarouge et en Vis-PIR, des informations sur le comportement après chauffage de H1b, H1c et en parallèle de l'absorption à 595 nm. Nous avons constaté, comme l'ont écrit Collins et ses coauteurs en 1986, que les absorptions correspondantes à H1b et H1c n'apparaissent pas après l'irradiation seule. En revanche, nous avons trouvé des résultats un peu différents avec ceux donnés dans les précédentes publications comme l'apparition de H1b à une température supérieure ou égale à 650°C (Zaitsev, 2001)).

De plus, nous avons observé dans certaines pierres, après le chauffage à 1100°C, des absorptions très intenses pour H1b et H1c. Pour H1b, une bande large apparaît dans le spectre infrarouge. Cette large bande pourrait être un système d'absorptions lié à H1b et peut être de nature vibronique (fig. 4.7).

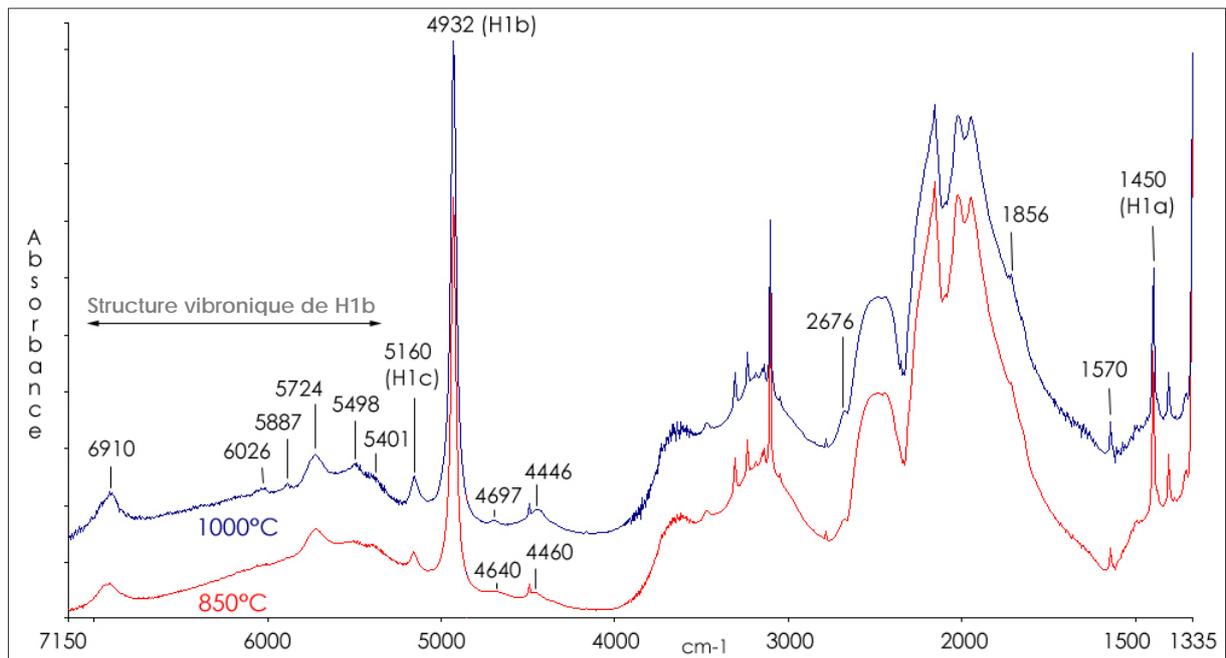


Fig.4.7 - Le spectre infrarouge de l'échantillon AR-031 après le chauffage à 850°C montre un H1b extraordinaire avec une intensité de 12.5 cm^{-1} . Les bandes larges à 5401, 5498 et 5724 cm^{-1} sont probablement associées à H1b. Spectres: T. Hainschwang et A. Respinger.

A cela, il faut ajouter que H1b apparaît à une température relativement faible et inhabituelle comprise entre 550 et 600°C, alors que celle-ci est donnée dans la littérature pour apparaître au dessus de 650°C. Les absorptions de H1b et de H1c atteignent des intensités jusqu'à 19.6 cm^{-1} pour H1b et jusqu'à 7.7 cm^{-1} pour H1c (fig. 4.8).

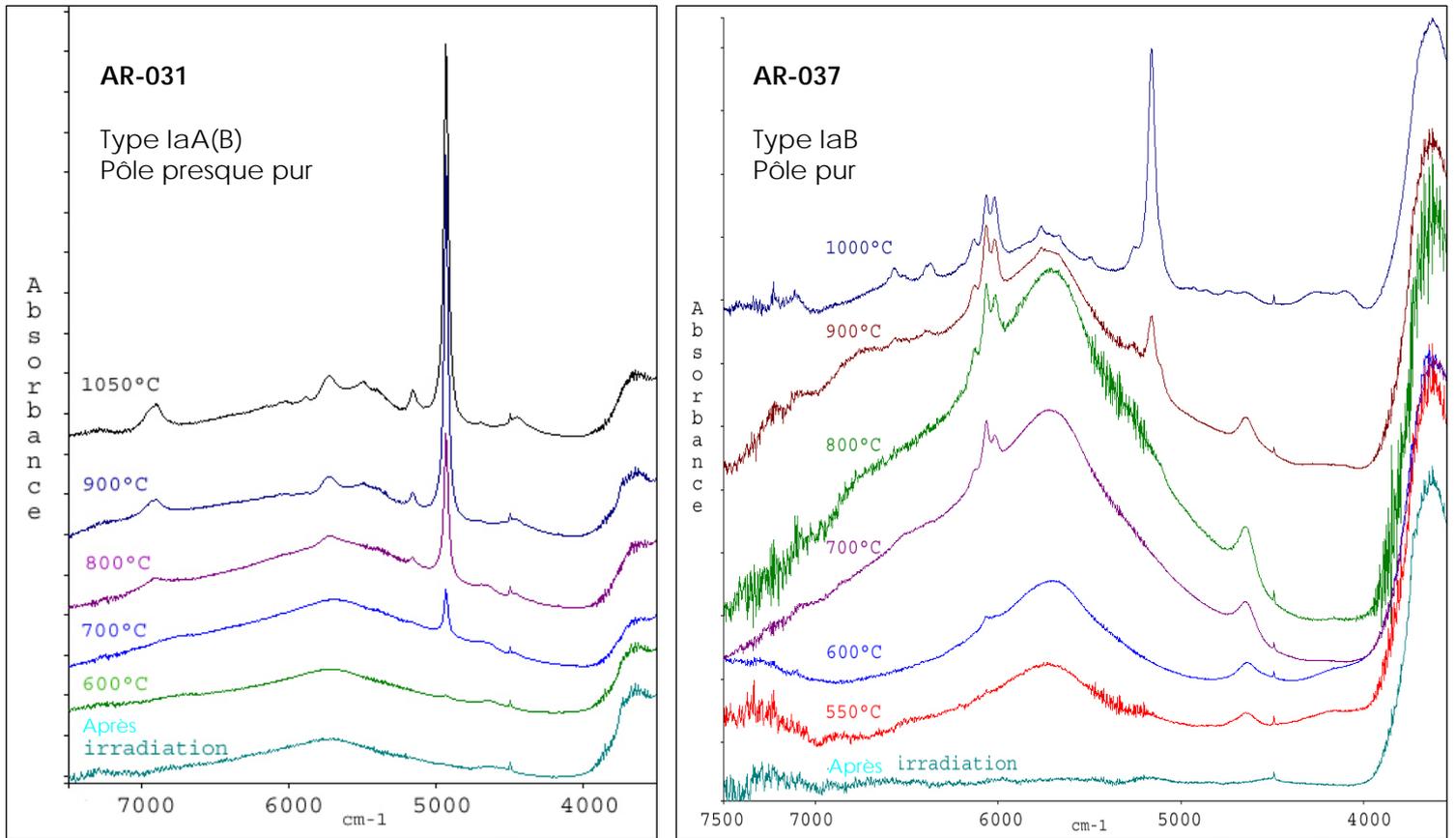


Fig. 4.8 - Le spectre dans le proche infrarouge de l'échantillon AR-031 et de l'échantillon AR-037 après irradiation et après les cycles de chauffage les plus importants. Dans l'échantillon AR-031 on peut observer à 600°C un H1b faible (en fait déjà visible à 550°C), et un H1c faible détecté à 700°C. En comparaison, le H1c de l'échantillon AR-037 apparaît seulement à 800°C. Les spectres ont été modifiés verticalement pour plus de clarté. Spectres: T. Hainschwang et A. Respinger.

Il faut noter que nous avons trouvé l'absorption H1b à 4932 - 4933 cm^{-1} et H1c à 5162 - 5165 cm^{-1} ; ce qui est un changement significatif de position par rapport aux positions précédemment publiées à 4941 et 5171 cm^{-1} .

Des H1b et H1c extraordinairement intenses ont été trouvés dans le spectre de certains diamants après un chauffage supérieur à 900°C. H1b atteint une intensité beaucoup plus grande que les pics intrinsèques du diamant (qui ont un coefficient d'absorption de 12.3 cm^{-1} à 1995 cm^{-1}) (Field, 1992).

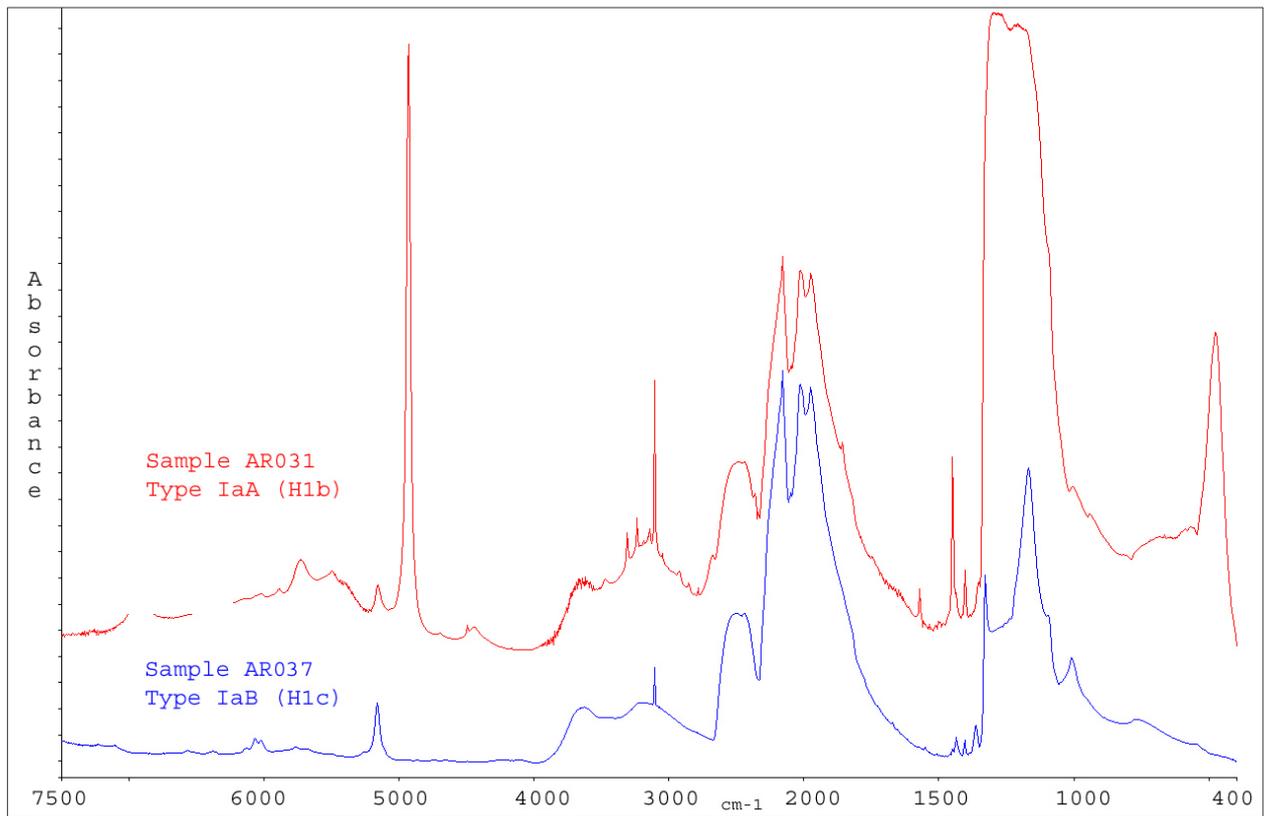


Fig. 4.9 - Le spectre infrarouge de l'échantillon AR-031 (en rouge) et de AR-037 (en bleu) après irradiation et chauffage à 1100°C. L'échantillon AR-031 est un diamant pratiquement de type IaA pur (avec très peu d'agrégats B) tandis que l'échantillon AR-037 est un diamant de type IaB pur. C'est pourquoi l'échantillon AR-031 présente un H1b très dominant et AR-037 seulement H1c. H1b a été mesuré avec un coefficient de 19.6 cm⁻¹ à 1100°C (AR-031, en rouge); la ligne à zéro phonon la plus intense du H1c est clairement plus faible mais néanmoins avec un coefficient d'absorption de 7.7 cm⁻¹ (AR-037, en bleu). Les spectres ont été déplacés verticalement pour plus de clarté.
Spectres: T. Hainschwang et A. Respinger.

Quand H1b est suffisamment fort, une bande large se développe du côté des énergies plus hautes que la ligne à zéro phonon de H1b, avec des pics à 5401, 5498, 5724, 5887, 6162, 6249, 6392, 6565 et 6910 cm⁻¹ (fig. 4.10). Cette "structure" apparaît simultanément avec le développement de la ligne à zéro phonon de H1b et a été observée dans tous les échantillons dans lesquels H1b atteint un coefficient d'absorption supérieur ou égal à 3.5 cm⁻¹ à température ambiante.

Dans les échantillons montrant seulement H1c, cette bande large n'est pas visible.

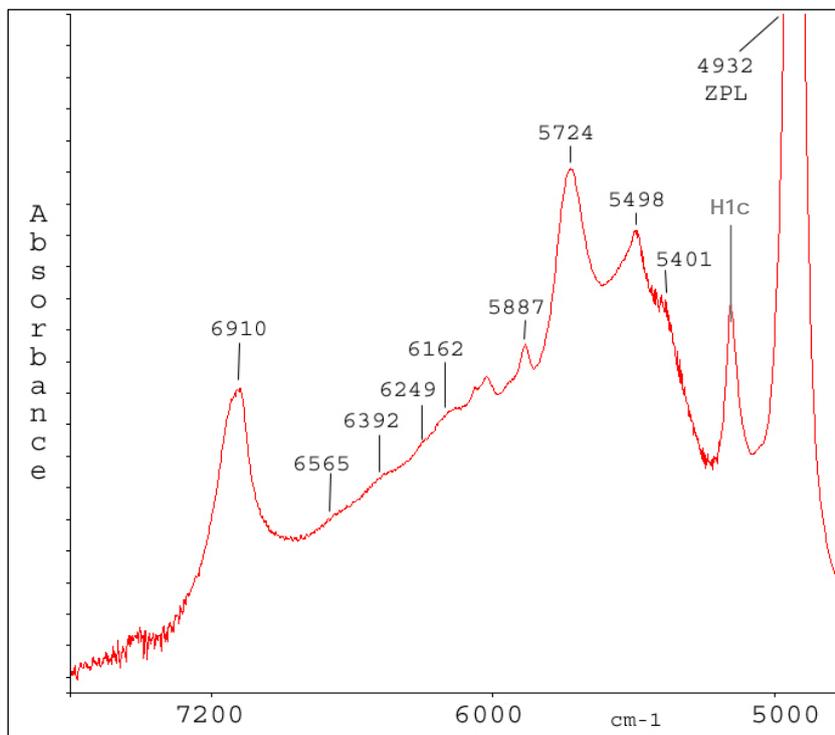


Fig. 4.10 - H1b et sa structure associée, telle qu'on peut l'observer dans l'échantillon AR-031. Le H1c est trop faible pour influencer la structure du H1b, surtout que ce dernier est 22 fois plus intense que H1c. Spectres: T. Hainschwang et A. Respinger.

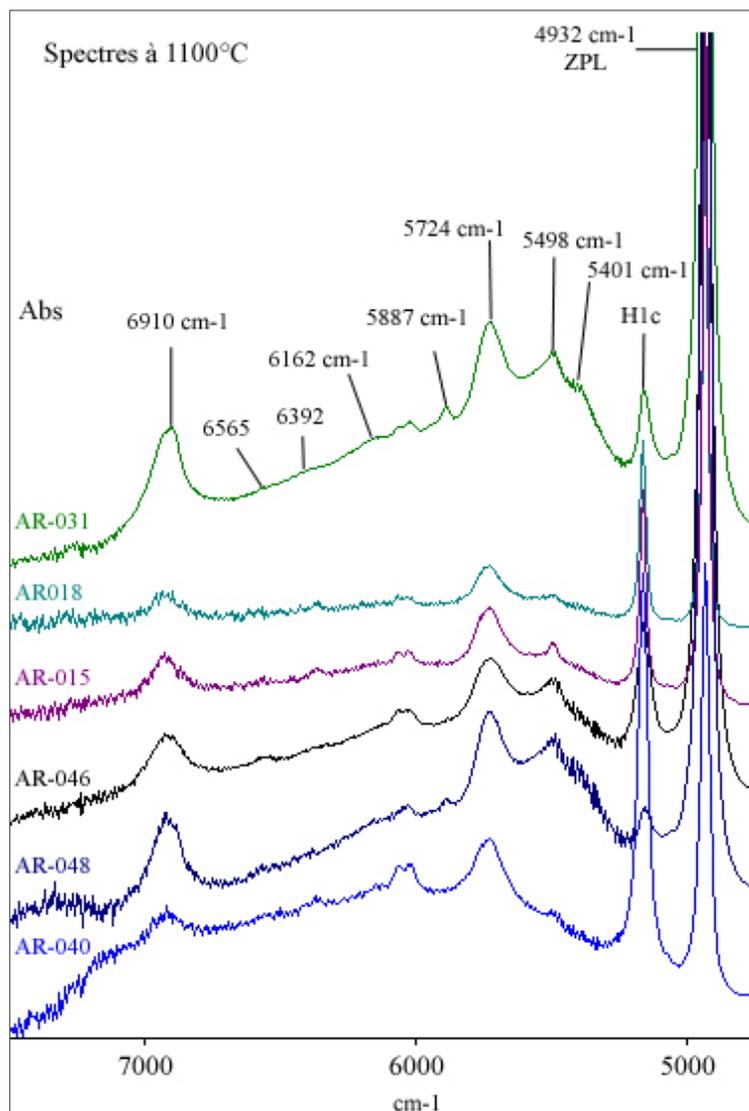


Fig. 4.11 - H1b et sa structure associée, dans les échantillons AR-015, 018, 031, 040, 046 et 048, nous permettant de comparer les proportions relatives de la structure et son intensité. La structure de l'échantillon AR-018 est faible tandis que celle de AR-031 est plus intense. Spectres: T. Hainschwang et A. Respinger.

A 3190 cm^{-1} (cf. VIII.3, AR-018), on trouve une bande large qui se développe dans la majorité des échantillons exceptés dans les échantillons AR-031 et AR-048.

Dans plusieurs échantillons, une bande large apparaît à 3210 cm^{-1} et se développe sous une des bandes intrinsèques du diamant. Cette bande large se développe dès 550°C et atteint son maximum vers 800°C . Curieusement, sa position se déplace de 3210 à 3158 cm^{-1} entre 850 et 900°C puis retrouve sa position initiale à 3210 cm^{-1} à 950°C (fig. 4.12). Cela est peut être du à plusieurs bandes de proportion relative et différentes. Une peut être à 3210 et l'autre à 3158 cm^{-1} .

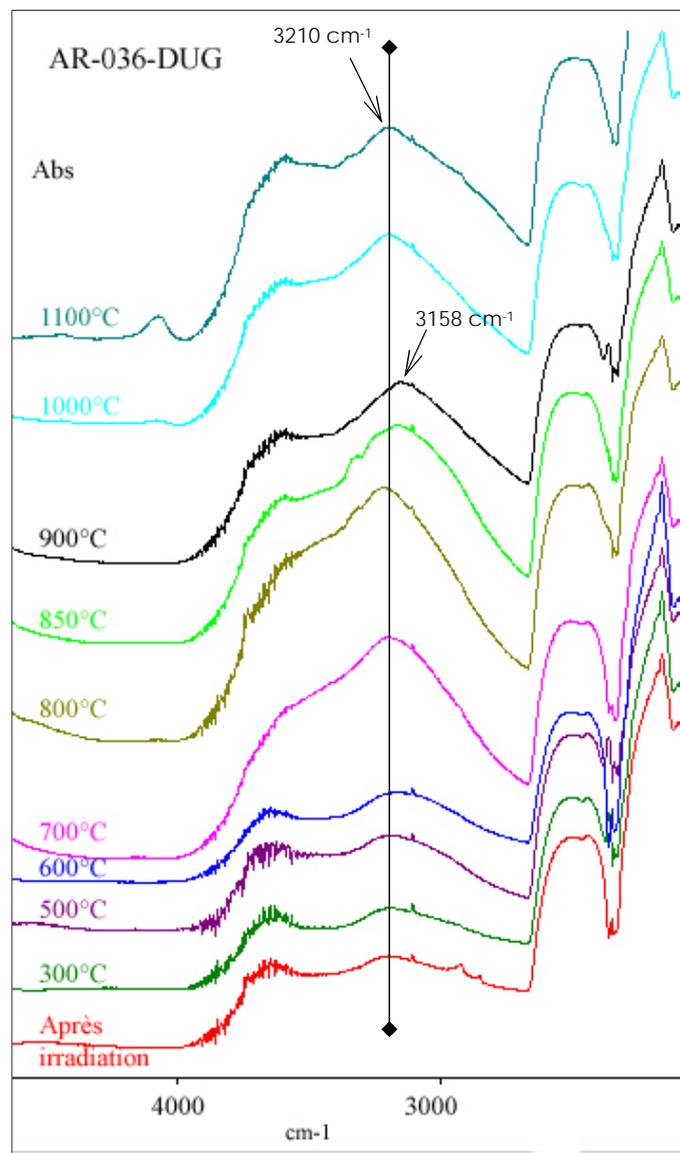


Fig. 4.12 - L'échantillon AR-036 et les principaux paliers de chauffage. A 550°C , la bande large à 3210 cm^{-1} commence à se développer. Entre 700 et 900°C , on observe un changement de position à 3158 cm^{-1} .

Dans les échantillons AR-018, AR-019 (fig. 4.13), AR-024, AR-036 (fig. 4.14) et AR-038, les absorptions enregistrées dans la zone à un phonon ne semblent répondre à aucune logique. Les absorptions à 950, 805, 700, 625 594, 548 et 457 cm^{-1} apparaissent ou disparaissent de manière apparemment aléatoire au gré des paliers de chauffage.

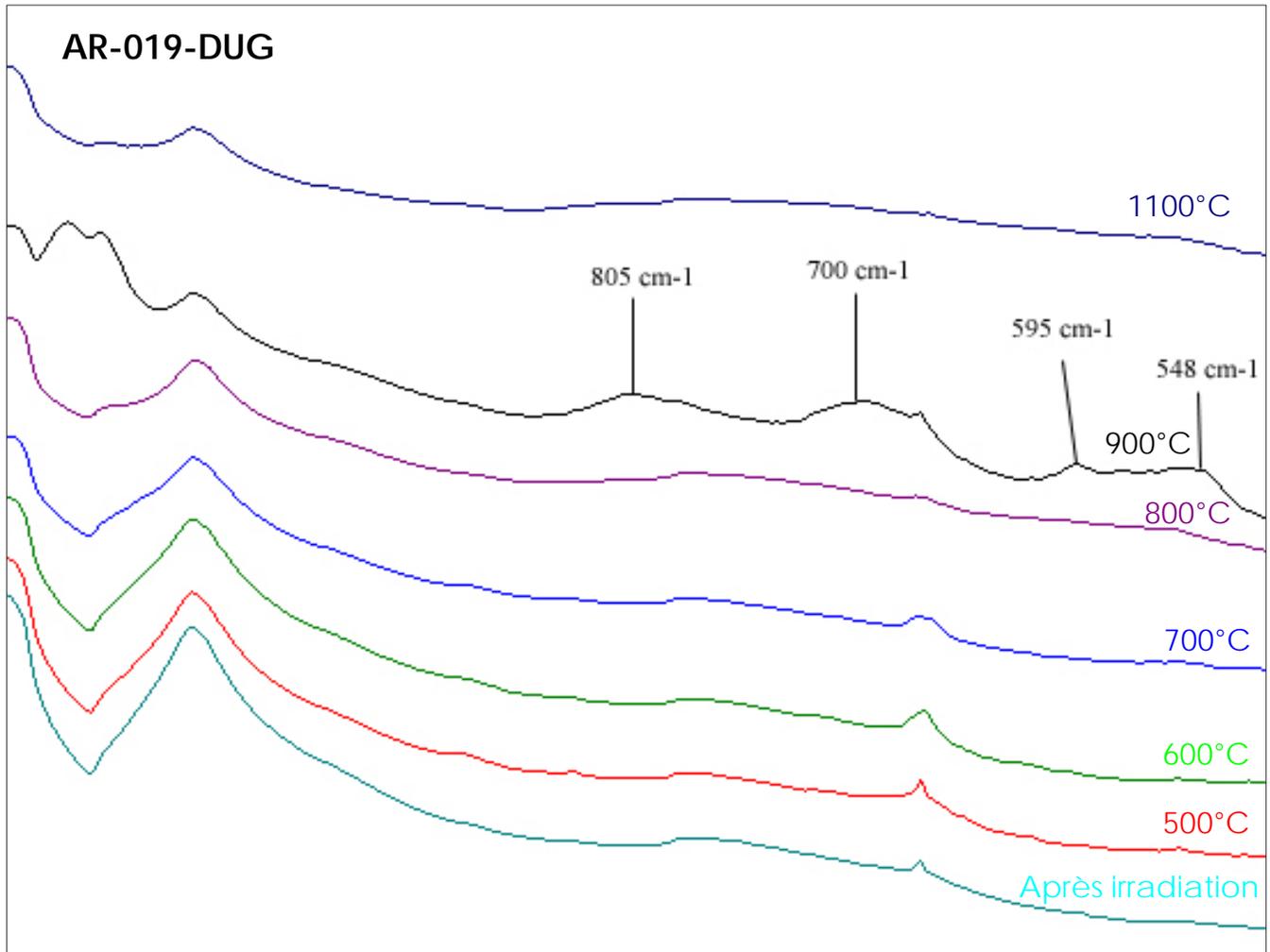


Fig. 4.13 - Détail d'une partie de la zone à un phonon de l'échantillon AR-019.

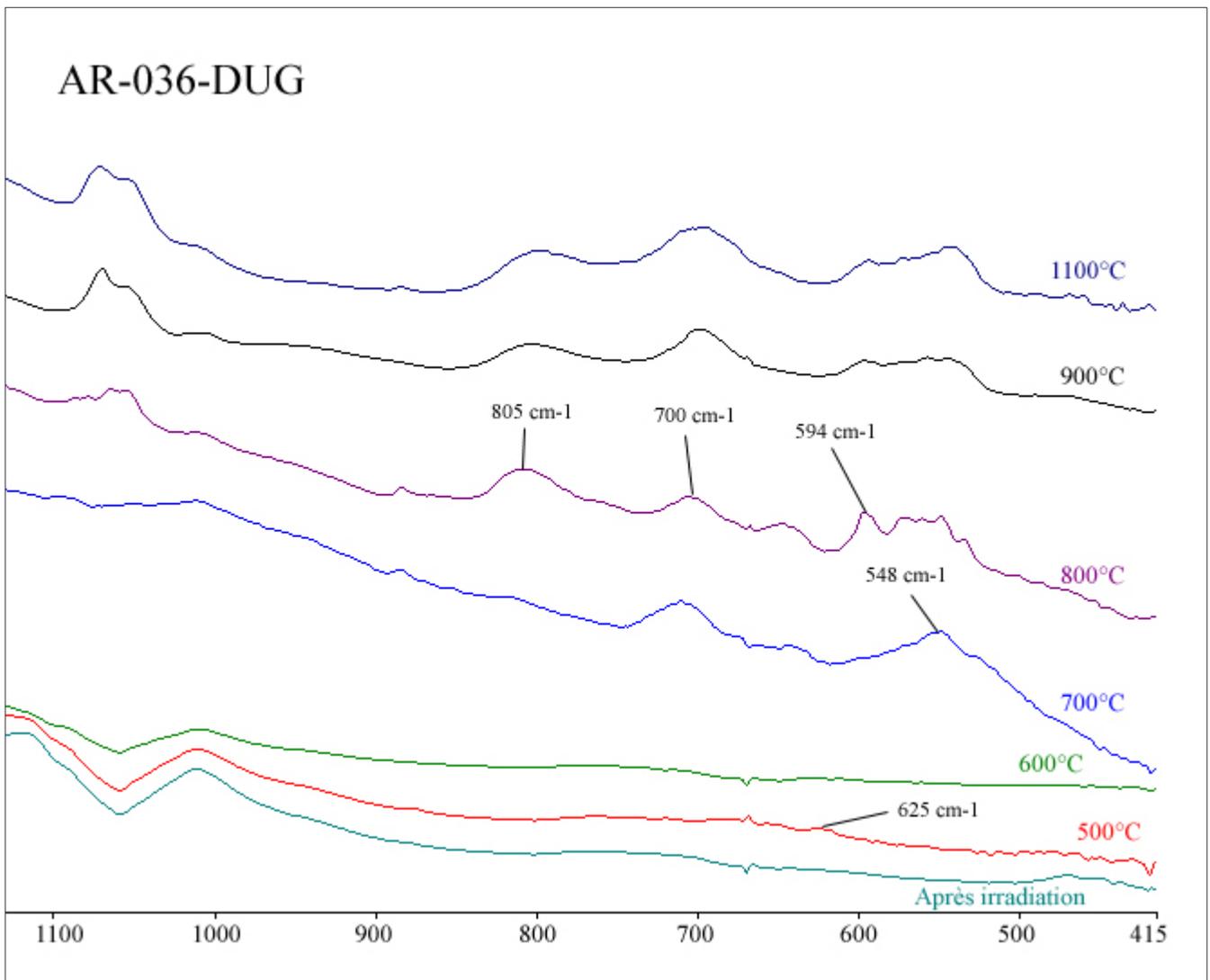


Fig. 4.14 - Détail d'une partie de la zone à un phonon de l'échantillon AR-036.

Dans l'échantillon AR-025, on peut observer à 800°C l'apparition d'une absorption large et trapue à 693 cm⁻¹. Cette absorption s'accompagne à 1100°C de l'absorption à 2454 cm⁻¹ et d'une large bande centrée à ± 3152 cm⁻¹. L'absorption à 693 cm⁻¹ se développe fortement à 1100°C (fig. 4.14).

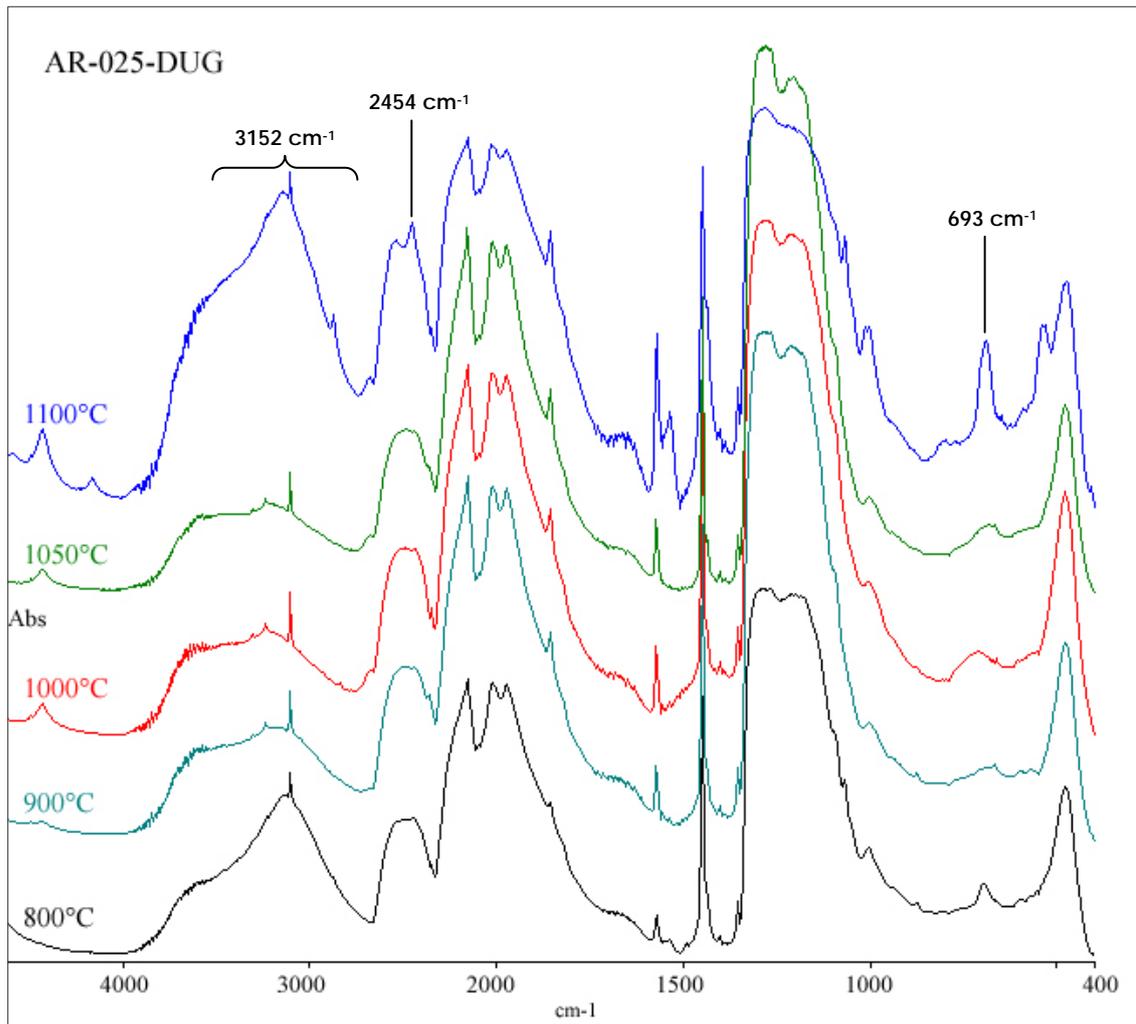


Fig. 4.14 - Spectre infrarouge de l'échantillon de AR-025 à différentes températures montrant l'apparition des bandes et absorptions à 693, 2454 et 3152 cm⁻¹.

Rappel des informations importantes du chapitre IV

- Evolution de la couleur des échantillons.
- Absorptions particulièrement intenses pour H1a, H1b et H1c.
- Triplet à 6021, 6070 et 6139 cm^{-1} .
- Apparition d'un système d'absorption complexe qui se développe simultanément à H1b.
- Apparition d'absorptions inconnues dans la zone à 1,2 et 3 phonons ainsi que dans le proche infrarouge (PIR).
- Diminution du contraste de couleur en luminescence de manière importante.

IV.2. Tableaux des propriétés et des absorptions infrarouges

Echantillons DUG	Type	Commentaires	Hydrogène Quantification relative à la bande intrinsèque du diamant à 2450 cm ⁻¹	Commentaires
AR-015	laAB	(A >> B)	Pauvre	
AR-016	laAB	(A > B)	Pauvre	
AR-018	laAB	(A > B)	Assez riche	
AR-019	laB	--	Assez riche	Pôle pur
AR-024	--	--	Pauvre	
AR-025	laAB	(A >> B)	Assez riche	
AR-027	laAB	(B > A)	Riche	
AR-028	laAB	(B >> A)	Riche	
AR-030	laAB	(A >> B)	Riche	
AR-031	laAB	(A >>> B)	Très riche	Pôle presque pur
AR-034	laAB	(A = B)	Pauvre	
AR-035	laAB	(A = B)	Riche	
AR-036	laAB	(B > A)	Pauvre	
AR-037	laB	--	Riche	Pôle pur
AR-038	--	--	Pauvre	
AR-040	laAB	(A = B)	Pauvre	
AR-044	laAB	(A >> B)	Pauvre	
AR-045	laAB	(B >> A)	Riche	
AR-046	laAB	(A = B)	Très très riche	
AR-048	laA	(A >>> B)	Riche	Pôle presque pur

AR-015/016/025/027/028 030/031/034/035/037 040/044/045/048 -DUG Position cm ⁻¹	Absorption absente de la compilation de Zaitsev	Observée(s) dans échantillons AR- :	Apparaît à ou dès T°C	Intensité maximum à T°C	Disparaît à ou dès T°C	Commentaires
7130		027	950°C	Non observé	n.o.	Possiblement associée à H1c.
6931	Absente	027/031	950°C	n.o.	n.o.	Possiblement associée à H1c.
6910	Absente	015/016/025/027/030/031 034/035/040/048	750°C	n.o.	n.o.	Possiblement associée à H1b.
6763	Absente	018/019/028/034/035/036 037/038/040/044	700°C	850°C	900°C	Bande large.
6368	Absente	027/034/035	1000°C	n.o.	n.o.	
6021 / 6070 / 6139	Absente	015/025/027/028/030/034 035/037/040/045	Après irradiation jusqu'à 400°C	n.o.	n.o.	Triplet, s'intensifie à 1000°C ; corrélé aux agrégats B.
5724	Absente	027/034/035/040/045	Après irradiation	850°C	Environ 1000°C	Très large bande (FWHM ± 1160 cm ⁻¹) ; diminue fortement ou disparaît à 1000°C. Peut être plusieurs bandes.
5162 - 5165 (H1c)	Zaitsev	015/016/025/028/030/031 034/035/037/040/045/044 048	700-900°C	950°C dans AR- 028	n.o.	N'apparaît pas avant 700°C, même dans les échantillons avec un H1c très développé ; diminue à 1000°C dans un échantillon.
4932 - 4933 (H1b) ; les bandes à 5401, 5498, 5724, 5887, 6026 et 6910 sont probablement des bandes associées à H1b.	Zaitsev	015/016/025/027/028/030 031/034/035/040/044/045 048	550 jusqu'à 750°C	n.o. 1000°C dans AR-028	n.o.	La température de détection la plus basse dépend de l'intensité de H1b. Dans les pierres avec un H1b "faible", celui-ci apparaît à 700°C, et dans les diamants avec un H1b "fort" il apparaît dès 550°C. S'intensifie jusqu'à 1000°C.
4697	Absente	037	650°C	n.o.	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1000°C.
4650	Absente	015/025/027/034/035/037 040/045/048	Après irradiation	850°C	950-1000°C	Bande large (FWHM ± 105 cm ⁻¹).
4460	Absente	027/028/030	650-700°C	n.o.	n.o.	Se déplace à 4446 cm ⁻¹ à 900- 950°C. S'intensifie jusqu'à 1000°C.
4432	Absente	015/016/025/027/040/044 048	800-900°C	1000°C dans AR-015	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1100°C.
3620 Suite: page suivante	Absente	015/016/025/027/028/030 031/034/035/037/040/044 045/048	S'intensifie à 1000°C	n.o.	n.o.	Bande large.

3470	Absente	031/048	950°C	n.o.	n.o.	Bande large.
3348	Absente	048	950°C	n.o.	1000°C	Bande large.
3190	Absente	015/016/027/028/034/036 037/038/040/044	S'intensifie à 600°C	750-800°C	900-950°C	Bande large (AR-015) se déplace à 3210 cm ⁻¹ à 800 °C et à 3240 cm ⁻¹ à 950°C.
2676	Absente	025/030/031/044/048	750°C	n.o.	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1000°C.
1856	Zaitsev	015/016/025/027/028/030 031/034/035/040/041/045 048	Après irradiation	n.o.	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1100°C.
1573	Absente	015/016/025/027/028/030 031/034/035/037/040/044 045/048	750-800°C	n.o.	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1100°C.
1570	Zaitsev	015/016/025/027/028/030 031/034/035/037/040/044 045/048	Après irradiation	550°C	750-800°C	
1530	Zaitsev	025/030/044	Après irradiation	Après irradiation	400°C	
1450 (H1a)	Zaitsev	015/016/025/027/028/030 031/034/035/037/040/045 048	Après irradiation	n.o.	n.o.	
1436	Absente	015/034/035/037/040	Après irradiation	800-1100°C	n.o.	Intensité stable jusqu'à 800°C. Plus intense au-delà et jusqu'à 1100°C.
1355	Zaitsev	025/044	Après irradiation	n.o.	n.o.	Bande faible et assez intense.
1070 / 1053	Absente	044	Après irradiation	n.o.	n.o.	Doublet puis bande. Disparaît quasiment après 800°C.

AR-018/019/024/036/038 -DUG Position cm ⁻¹	Absorption(s) ou référence	Observée(s) dans échantillons AR- :	Apparaît à ou dès T°C	Intensité maximum à T°C	Disparaît à ou dès T°C	Commentaires
7112	Absente	019	950°C	Non observé	n.o.	
6910	Absente	018	750°C	n.o.	n.o.	Possiblement associée à H1b.
6770	Absente	038	800°C	900°C	1000°C	Bande large.
6569	Absente	019/024	900°C	n.o.	n.o.	
6372/6394	Absente	019/024/036	950°C	n.o.	n.o.	Doublet
6021/6070/6139	Absente	018/019/024/036	Après irradiation, jusqu'à 400°C	n.o.	n.o.	Triplet, s'intensifie à 1000°C, corrélé aux agrégats B.
5724	Absente	019	800°C	n.o.	n.o.	
5712	Absente	018/019/024/036/038	400°C	n.o.	n.o.	Continue à s'intensifier à 1100°C. Stable entre 650 et 900°C (038).
5670	Absente	019	950°C	n.o.	n.o.	Très large bande. Elle diminue ou disparaît à 1000°C.
5496	Absente	019	950°C	n.o.	n.o.	
5262	Absente	019	800°C	1000°C	1100°C	
5160 - 5164 (H1c)	Zaitsev	018/019/036/038	800°C	n.o.	n.o.	
5115	Absente	019	850°C	1000°C	n.o.	Masqué à 1100°C par H1c.
5068	Absente	019	950°C	n.o.	n.o.	Peut être corrélé à H1c.
4932 - 4933 (H1b) ; les bandes à 5401, 5498, 5724, 5887, 6026 et 6910 sont probablement des bandes associées à H1b.	Zaitsev	018/036/038	700°C	n.o.	n.o.	La température de détection la plus basse dépend de l'intensité de H1b. S'intensifie jusqu'à 1000°C.
4650	Absente	018/019/024/036/038	Après irradiation	850°C	1000°C	Bande large.
4550	Absente	019	Après irradiation	900°C	1100°C	Bande. Comportement bizarre.
4432	Absente	018/036	850°C	n.o.	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1100°C (018). Faible et peu intense (036).
4074	Absente	019/024/038	950°C	n.o.	n.o.	Bande large. Double d'intensité à chaque palier (038).
3385	Absente	019	650°C	950°C	1050°C	Petite absorption.
3190	Absente	018/019/024/036	S'intensifie à 600°C	750-800°C	900-950°C	Bande large située dans les bandes intrinsèques du diamant mais difficiles à décomposer de celles-ci.
3150 - 3200	Absente	038	≈ 900-950°C	n.o.	n.o.	Large bande dans les intrinsèques. Se

						déplace.
1856	Zaitsev	018	Après irradiation	n.o.	n.o.	S'intensifie jusqu'à 1100°C.
1570	Zaitsev	018/019/024/036/038	Après irradiation	400°C	950°C	Pic fort dès l'irradiation, puis s'intensifie et décroît progressivement. Intense jusqu'à 700°C, diminue à 750°C, stable jusqu'à 1100°C (036, 038).
1530	Zaitsev	019/024/038	Après irradiation	300°C	450°C	
1495	Zaitsev	019/036/038	Après irradiation	750°C	1000°C	Cette ligne décroît entre 400 et 650°C, puis grandit à nouveau entre 700 et 750°C. Pic peu intense (038).
1450 (H1a)	Zaitsev	018/036/038	Après irradiation	500°C	n.o.	Assez constant en intensité à tous les paliers (036). Plus faible à 700°C (038).
1436	Absente	018/019	Après irradiation	n.o.	n.o.	Croit progressivement jusqu'à 900°C puis reste stable jusqu'à 1100°C.
1386	Absente	038	Après irradiation	Après irradiation	600°C	Bande faible en intensité.
1366	Absente	019/036/038	Après irradiation	400°C	700°C	Bande peu intense mais large (019, 038). Très bruitée (038).
1117	Zaitsev	024	Après irradiation	500°C	800°C	Partiellement masquée par une absorption à 1108 cm ⁻¹ .
1070 / 1053	Absente	019/024/036/038	800°C	900°C	1000°C	Doublet asymétrique droit à son apparition. S'inverse à 900°C (024) ou 950°C (036, 038).
1010	Zaitsev	018/019/024/036/038	Après irradiation	300°C	850°C	Diminue vers 550°C. A 850°C devient moins large et diminue jusqu'à 1100°C (019).
950	Zaitsev	019/024	850°C	850°C	900°C	Bande large. Apparaît en même temps que les bandes à 805-795 cm ⁻¹ et 457 cm ⁻¹ .
805 - 795	Zaitsev	019	850°C	850°C	900°C	Bande large. La position varie. Apparaît en même temps que les bandes à 950 cm ⁻¹ et 457 cm ⁻¹ .
719	Absente	019	900°C	950°C	1000°C	
596	Absente	019	900°C	900°C	950°C	
457	Absente	019	850°C	850°C	900°C	Bande large. Apparaît en même temps que les bandes à 805-795 cm ⁻¹ et 950 cm ⁻¹ .

Centre 3H ; 503.4 nm (fig. 2.17): on sait que les bandes à 503.2 et 496 nm sont obtenues après chauffage, et ce vers 800°C, et correspondent aux centres H3 et H4. Toutefois, Davies a montré dans ses travaux que la ligne obtenue à 503.4 nm avec des températures de chauffage moins élevées est la ligne à zéro phonon d'un autre centre optique légèrement différent. Le centre a été nommé 3H en raison de sa proximité avec H3. En spectroscopie (haute résolution) H3 et 3H se situent respectivement à 503.2 et 503.6 nm et leur structure vibronique est légèrement différente.

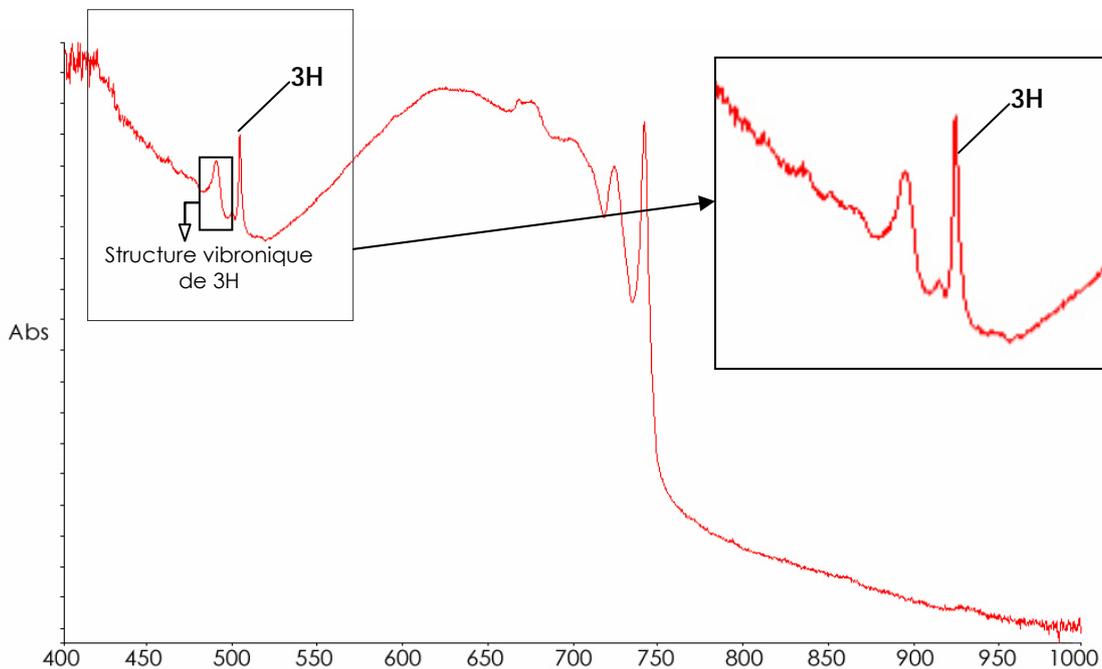


Fig. 2.17 - Spectre UV-visible d'un diamant irradié, de couleur verte. Si la bande du 3H est très proche de H3 (*cf.* chap. Vocabulaire) sa structure est toutefois très différente. La bande à 490 nm, peu étudiée à ce jour, pourrait être liée au 3H. Spectre : T. Hainschwang.

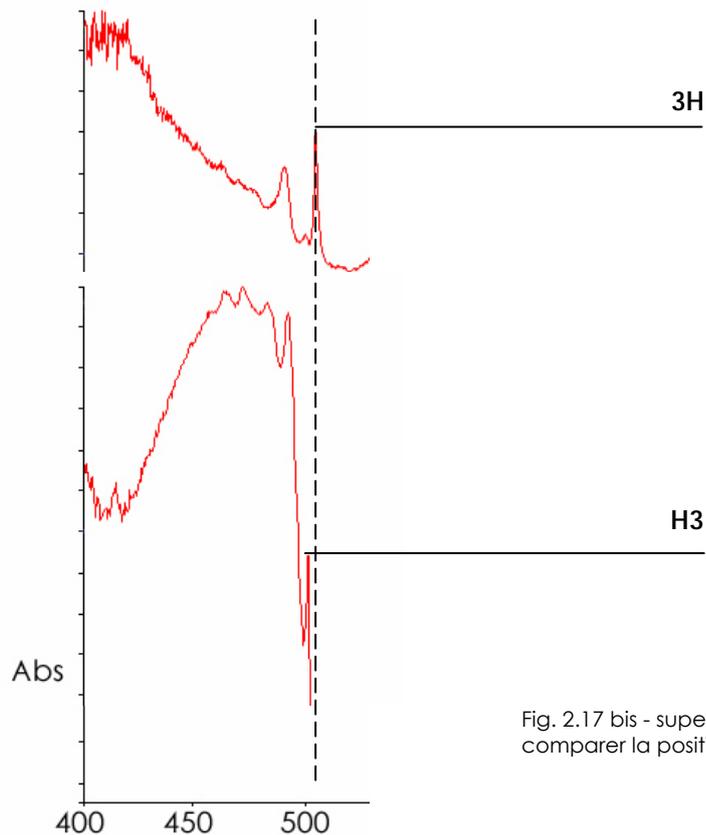


Fig. 2.17 bis - superposition de H3 et du 3H afin de pouvoir comparer la position des pics.

3. Autres connaissances

Effet parapluie (*umbrella effect*) (fig. 2.18) et effet de luminescence d'arêtes (*color-zoned pavilion*) (fig. 2.19) :

Les traitements par synchrotron ou cyclotron créent une concentration de la couleur dans la culasse. Cet effet est nommé "effet parapluie" ou "*umbrella effect*" (Nassau, 1984; Kane *et al.*, 1990; Hurwit, 1990; Fritsch et Shigley, 1989, 1991, 2001) en raison de la ressemblance avec la forme d'un parapluie ouvert. Les diamants sont verts sous un éclairage puissant (fibre optique). Lorsque observés à travers la table sous un microscope, l'effet "*umbrella*" est visible, preuve que le diamant a été irradié depuis le pavillon (Crowningshield, 1993). Cette concentration est plus facilement visible à l'observation microscopique en immersion (Nassau, 1980; Fritsch et Shigley, 2002), ou parfois seulement en luminescence (Comm. pers. Notari).

A l'heure actuelle, l'effet parapluie n'est presque plus visible, la couleur étant souvent homogène lorsque les pierres sont traitées avec des électrons de haute énergie ($E > 5\text{MeV}$).

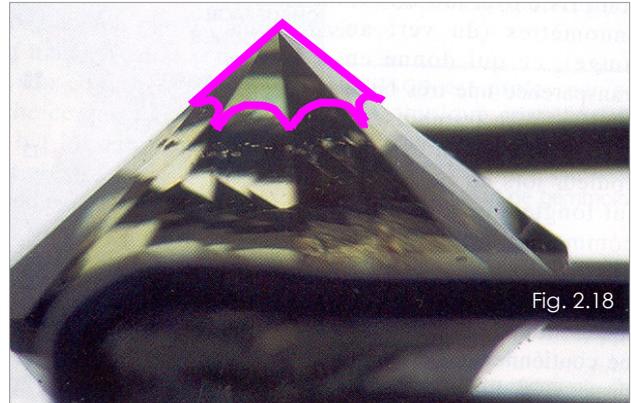
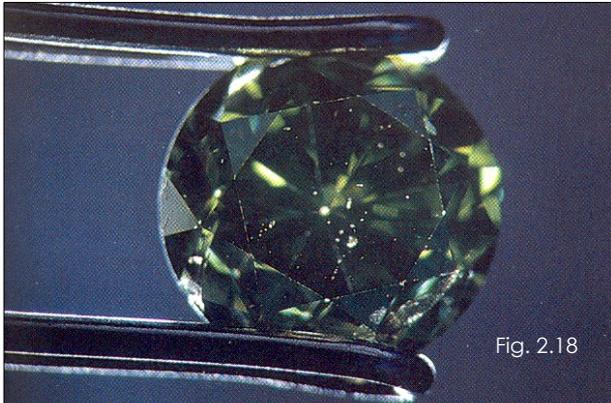


Fig. 2.18 - Effet parapluie: la couleur est concentrée presque entièrement à la pointe de la culasse. Cet effet est typique des diamants traités par irradiation aux électrons de relativement faible énergie.
Photos : Fritsch et Shigley in "Dossiers pour la science", 2002.

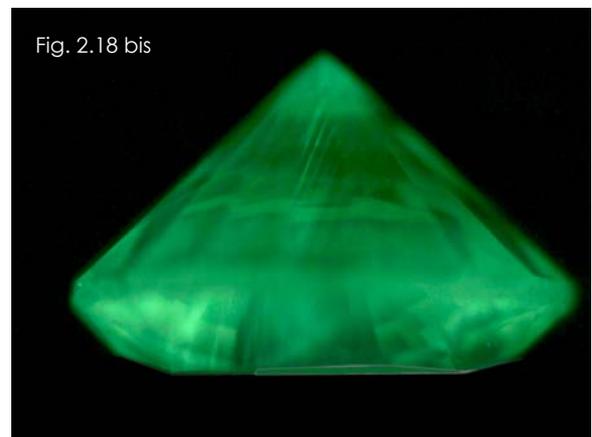


Fig. 2.18 bis - Effet luminescence d'arête: mise en évidence de la concentration de l'effet à la pointe de la culasse en luminescence.

Autre phénomène, celui de la luminescence d'arête sous excitation visible des diamants noirs irradiés ou irradiés et chauffés (fig. 2.19 et 2.19 bis). Les arêtes luminescent plus intensément que la masse du diamant. En effet la majorité des diamants noirs irradiés présentent des luminescences d'arêtes lorsqu'ils sont excités à une certaine longueur d'onde ($420\text{ nm} \pm 25\text{ nm}$). Ces luminescences aident à la détection du traitement par irradiation et cela même sur des pierres totalement opaques. Ce phénomène n'a jamais été observé dans des diamants noirs non traités (2.19 ter) (Boillat *et al.*, 2001).

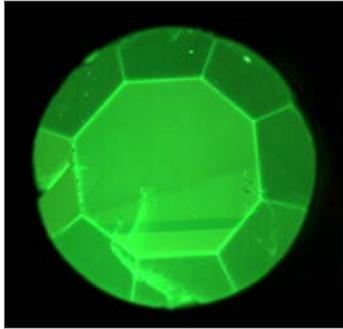


Fig. 2.19 - Luminescence d'arêtes d'un diamant noir irradié. (excit. vis.) 50x.
Photo F. Notari.

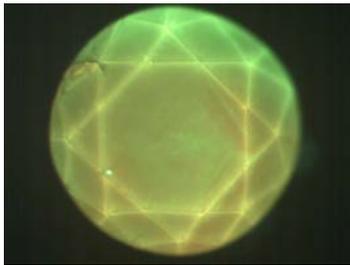
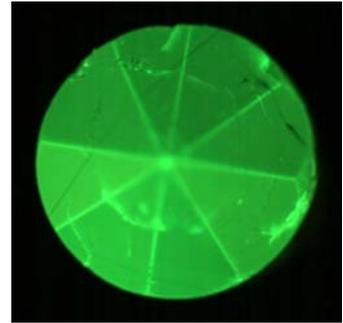


Fig. 2.19 bis - Luminescence d'arêtes d'un diamant noir irradié et chauffé. (excit. vis.) 50x.
Photo F. Notari.

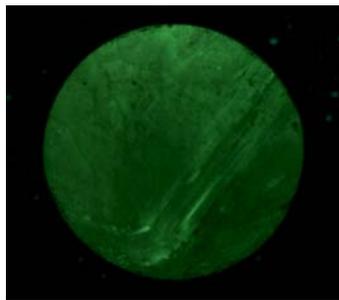
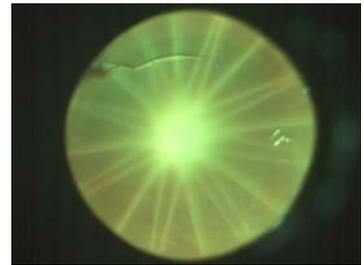
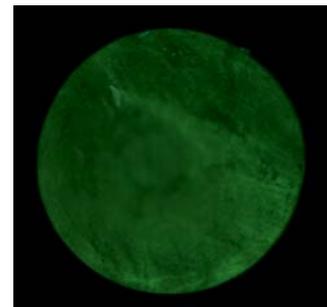


Fig. 2.19 ter - Luminescence d'un diamant noir naturel. (excit. vis.) 50x.
Photo F. Notari.



Rappel des informations importantes du chapitre II

• Absorptions connues en spectrométrie infrarouge

H1a: irradiation + chauffage.

H1b: irradiation + chauffage. Implique les agrégats A.

H1c: irradiation + chauffage. Implique les agrégats B.

• Absorptions connues en Uv-Visible

415 nm: centre N3. Présent dans les pierres non traitées. Non altéré par l'irradiation + chauffage. Altéré par traitement HPHT.

496 nm: centre H4. Existe parfois dans les pierres non traitées. Apparaît suite irradiation + chauffage.

503 nm: centre H3. Irradiation + chauffage.

575 nm: centre NV⁰. Irradiation + chauffage.

595 nm: Irradiation + chauffage.

637 nm: centre NV.

741 nm: GR1. Irradiation.

986 nm: centre H2. Irradiation + chauffage ou suite traitement HPHT.

On peut observer ces absorptions dans des pierres naturelles ou traitées.

II.4. Tableau récapitulatif des couleurs des diamants, naturelles ou artificielles, et les centres visibles qui y sont liés:

D'après Harlow, 1998 / Enrichi. Photos: A. Respinger, F. Notari.

	Couleur	Nuances	Type	Causes	Nom du centre
	Violet Pas traité	--	la	Défauts liés à l'hydrogène, azote et nickel	--
 	Bleu Bleu traité	Gris	IIb la la et IIa	Bore (jamais traité) Hydrogène, azote et nickel Irradiation	GR1 (741 nm)
	Vert Vert traité	Jaune Gris Gris-vert Bleuté à jaune	la et IIa la la la / Ib la	Irradiation Fluorescence Défaut peut-être lié C-H-N Caméléon: défaut peut-être lié à H Défauts variés Irradiation	H3 (503 nm) GR1 (741 nm)
 	Jaune Jaune traité	Gris Brun	la la / Ib la Ib la la	Agrégats de 3N autour d'une lacune Bande à 480nm Défauts liés à l'hydrogène Azote isolé N3 + lacune piégée par un agrégat d'azote N3 + lacune piégée par un agrégat d'azote	N3 (415 nm) N3 (415 nm) + H3 (503 nm) et H4 (496 nm) N3 (415 nm) + H3 (503 nm) parfois H4 (496 nm)
 	Orange Orange traité	Jaune orange à orange pur	la Ib la	Inconnu, lié à l'azote isolé	H4 (496 nm) + H3 (503 nm)

	Couleur	Nuances	Type	Causes	Nom du centre
	<p>Rose, rouge, pourpre</p> <p>Rose à pourpre traité</p>		<p>la et Ila</p> <p>Ib (souvent avec IaA)</p>	<p>Inconnu, lié à la déformation</p> <p>Azote isolé avec une lacune</p> <p>Azote isolé avec une lacune</p>	<p>N-V (637 nm)</p> <p>H4 (496 nm), H3 (503 nm), 575 nm, 595 nm, et N-V (637 nm)</p>
	<p>Brun</p> <p>Brun traité</p>		<p>Tous les types</p> <p>Ib</p> <p>Ia</p>	<p>Centre lié à l'hydrogène. Donne une couleur jaune-brun foncée</p> <p>Défauts variés liés à l'hydrogène</p>	<p>N3 (415 nm), H3 (503 nm), H4 (496 nm), autres</p>
	<p>Noir</p> <p>Noir traité</p> <p>Noir traité</p>		<p>Tous les types</p> <p>Ia</p> <p>Tous les types</p>	<p>Inclusions noires de carbone graphite ou autres (rouille, etc)</p> <p>Couleur foncée: diffusion de la lumière à partir de micros particules incluses</p> <p>Irradiation</p> <p>Graphitisation</p>	<p>GR1 (741 nm)</p>
	<p>Gris</p> <p>Pas traité</p>	<p>Souvent jaune</p> <p>Souvent bleuté</p>	<p>Ia</p> <p>Iib</p>	<p>Défauts liés à l'hydrogène, azote et nickel</p> <p>Bore + défauts</p>	
	<p>Blanc</p> <p>Pas traité</p>		<p>Ia</p>	<p>Micro inclusions inconnues. Pierres toujours riches en hydrogène</p>	

III : Matériaux et méthodes d'analyse

1. Matériaux

Les diamants sélectionnés pour ma recherche ont été prélevés sur un échantillonnage d'environ 2 500 000 pierres. L'ensemble de ces diamants est d'origine très hétérogène tant au niveau géographique, que des fournisseurs, et nous donne une bonne idée de ce qui peut circuler actuellement sur le marché. Les pierres sont soit issues de bijoux confiés en analyse au laboratoire et dont les diamants traités ont été remplacés par les propriétaires des objets, soit extraites de lots dits "mêlés", avant commercialisation.

Le problème avec ce type de diamant survient lors de l'analyse en FTIR et surtout en UV-Vis-NIR. En effet, les analyses deviennent de plus en plus difficiles, voir impossibles, au fur et à mesure que les échantillons deviennent plus petits et plus foncés.

Nous avons effectué les spectres infrarouges de 301 diamants irradiés et de couleur verte dans la masse. Ils sont référencés de AR 001- DUG à AR 301- DUG.

Vingt échantillons, de 0.02 à 0.14 carat, ont été retenus pour ce travail. Le spectre infrarouge, obtenu jusqu'à 7500 cm^{-1} , a déterminé le choix de ces échantillons.

Ces vingt échantillons ont été soumis à un chauffage par palier.



Echantillon AR-024-DUG
Poids: 0.03ct



Echantillon AR-015-DUG
Poids: 0.09ct



Echantillon AR-018-DUG
Poids: 0.07ct



Echantillon AR-031-DUG
Poids: 0.02ct



Echantillon AR-016-DUG
Poids: 0.14ct

Cinq échantillons du DUG irradiés, avant chauffage, présentant une gamme de couleur verte plus ou moins saturée et foncée.

2. Méthodes d'analyse

- Spectroscopie infrarouge

Si un diamant "pur" ne crée pas d'absorption dans le spectre visible, il peut montrer en revanche des absorptions dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge (Wilks et Wilks, 1991). C'est dans le domaine de l'infrarouge, en spectroscopie, que nous travaillerons.

Définition: en spectroscopie, il est nécessaire de faire la distinction entre le proche infrarouge (λ PIR: 750 à 2500 nm ou 13333 à 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (λ MIR: 2500 à 25000 nm ou 4000 à 400 cm^{-1}) et l'infrarouge lointain (25000 à 666666 nm ou 400 à 15 cm^{-1}) (Mc Millan et Hofmeister, 1988).

Dans le cadre de notre étude, c'est une spectroscopie d'absorption dans le domaine du proche et du moyen infrarouge. Elle est du plus grand intérêt d'un point de vue gemmologique (Fritsch et Stockton, 1987).

Principe: Si des radiations dans l'infrarouge interagissent avec une substance, cette substance peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'ondes qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements moléculaires la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

L'irradiation artificielle suivie ou non d'un chauffage complémentaire, implique des défauts et des désordres dans la structure cristalline et donc dans les vibrations des groupements. Ces défauts et ces désordres se traduisent par un changement, parfois mineur, du spectre infrarouge (Collins, 1982; Fritsch et Stockton, 1987; Mc Millan et Hofmeister, 1988; C2RMF, 2004).

Méthode: Les spectres ont tous été effectués sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F.), Thermo Nicolet, modèle Nexus (fig. 3.1), avec détecteur DTGS (Deutérium Tri Glycine Sulfate), une séparatrice KBr (bromure de potassium). Ils ont été effectués en transmittance en utilisant un concentrateur de faisceau classique pour les pierres de taille importante et un accessoire de réflectance diffuse (utilisé comme concentrateur de faisceau) qui concentre le faisceau (mais mesure la transmittance) et permet de travailler sur de très petites pierres (jusqu'à 0.7 mm de diamètre) (fig. 3.2).

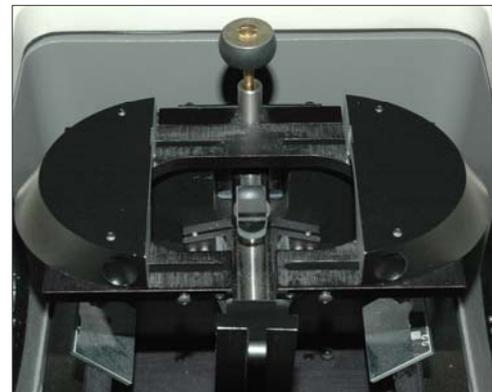


Fig. 3.1 - Spectromètre Thermo Nicolet: vue générale et porte-échantillon avec son miroir.

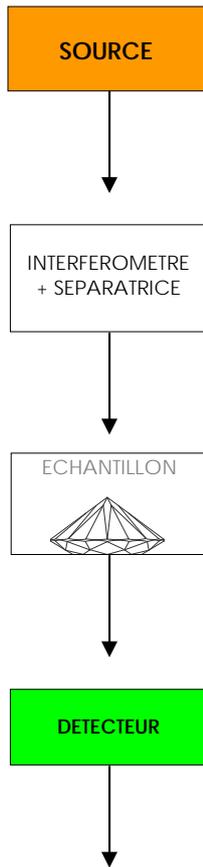


Diagramme du spectromètre à transformée de Fourier (IRTF: InfraRouge à Transformée de Fourier ou FTIR: *Fourier Transmission InfraRed*).

De façon simplifiée, les radiations issues de la **source** frappent la **séparatrice** (film semi-transparent de germanium déposé sur une lame KBr). Ce dispositif génère 2 faisceaux (un dirigé vers un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile).

Les 2 faisceaux traversent alors l'**échantillon** puis viennent frapper le **détecteur**. La différence de trajet optique des 2 faisceaux est recueillie et analysée par un microprocesseur. Un convertisseur retranscrit les amplitudes de longueurs d'ondes (spectre) via un écran d'ordinateur.

Pour obtenir le spectre d'un échantillon, on enregistre 2 spectres des intensités transmises: le premier sans échantillon (fond d'absorption ou "*background*") et le second avec l'échantillon. Le **spectre final** est issu du rapport du spectre du background et du spectre de l'échantillon.

Diagramme et texte d'après Rouessac *et al.*, 2004.

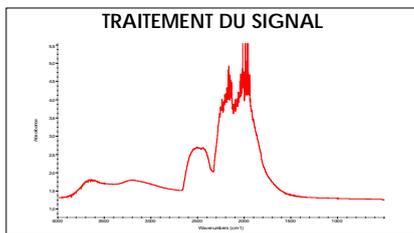
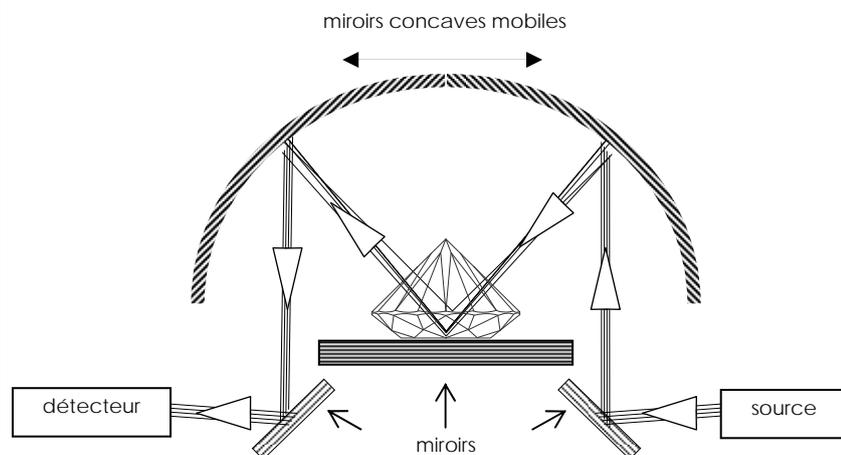


Fig. 3.2 - Ci-contre, vue schématique de l'accessoire de réflectance diffuse utilisé comme concentrateur de faisceau. Le faisceau réduit est plus ou moins perpendiculaire à la surface d'entrée et de sortie de l'échantillon. Avec les diamants taille ronde, brillant, cette méthode réduit les effets de réflexion induite par la géométrie de l'échantillon et permet en routine d'analyser de très petits échantillons ($\varnothing < 1\text{mm}$).
Schéma: F. Notari, 2004



Avant tout spectre, un "background" (blanc) est effectué (fig. 3.3). Le "background" contient les absorptions de l'eau et du gaz carbonique présents dans l'air ambiant. Il permet de soustraire de l'air le gaz carbonique (CO₂) et l'eau (H₂O) lors de l'analyse de l'échantillon. Le "background" est renouvelé dès que les conditions atmosphériques ont changé et font apparaître des artefacts dans les spectres. Lors de nos analyses le "background" est renouvelé toutes les 60 minutes.

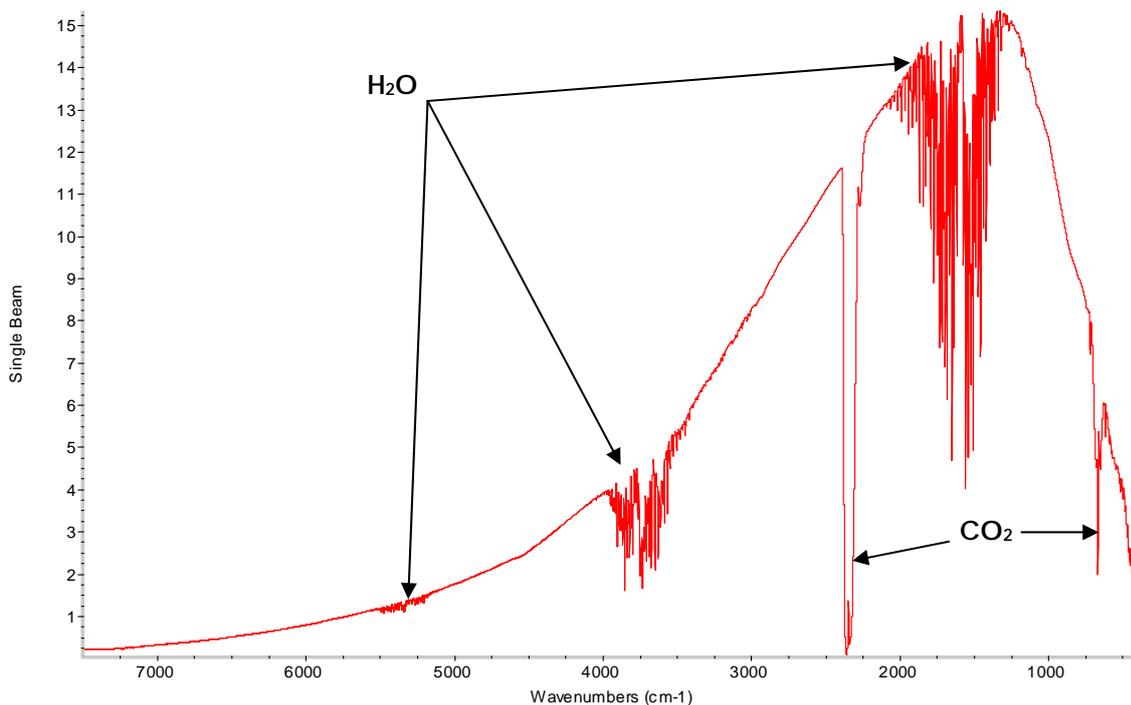


Fig. 3.3 - Spectre infrarouge d'un background avec les zones de l'eau (H₂O) et du gaz carbonique (CO₂).

Les spectres ont été effectués à température ambiante, dans le domaine spectral entre 7500 et 400 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹. Nous avons moyenné 300 "scans" en routine et jusqu'à 2000 "scans" pour certaines pierres.

Dans le cadre de notre étude, la spectroscopie est particulièrement utile car elle permet de déterminer le type de diamant et/ou la concentration d'impuretés présente. Elle est également d'autant plus importante que certains traitements ne sont possibles que pour certains types de diamants.

Lorsque nous avons terminé de collecter tous les spectres infrarouges, ceux-ci ont été normalisés avec pour référence le creux de l'absorption intrinsèque du diamant à 1995 cm^{-1} (intensité moyenne de 12.3 cm^{-1} et qui sert de référence pour calculer le coefficient d'absorption) de manière à pouvoir comparer l'intensité des absorptions liées à l'irradiation et au chauffage.

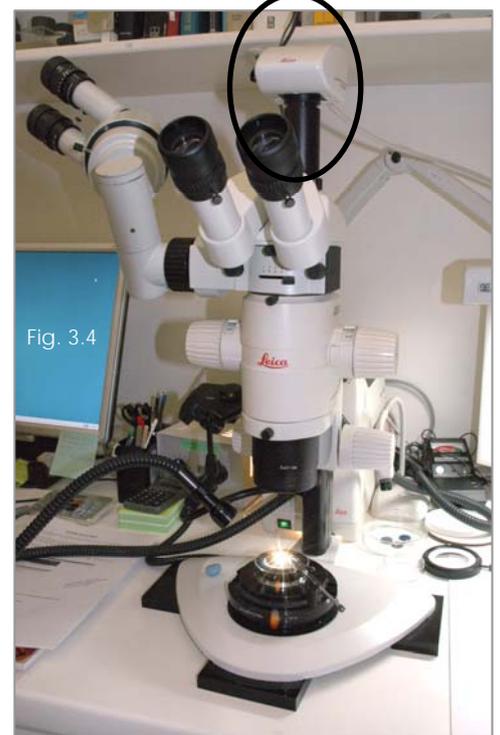
N.B.: Les analyses et les données recueillies tout au long de ce travail nous laissent à penser que nos échantillons proviennent de lots fortement irradiés aux neutrons, traitement souvent utilisé pour obtenir ce type de couleur optiquement noir (en effet, dans le cadre d'un travail de recherche sur le comportement au chauffage des diamants irradiés, nous avons fait irradié aux neutrons 29 diamants incolores (diamètre moyen 3mm, pureté VVS à VS ; couleur E à J ; 28 de type Ia et 1 de type IIa). Nous avons chauffés trois diamants de type Ia directement à 1000°C avec un protocole identique à celui appliqué dans ce DUG. Ils s'avèrent que les spectres infrarouges et visibles de ces pierres sont identiques à ceux recueillis lors de ce travail. De plus, une pierre de 1.36 carat irradiée aux neutrons nous a été confié au laboratoire pour y être analysée. Cette pierre présentait les mêmes caractéristiques que celles rencontrées dans ce travail.

• Microscopie

Pour les observations en microscopie, le travail a été réalisé avec des microscopes Leica de type MZ12₅ avec différents éclairages (diffus, fibre optique (150 Watts, 6000K), diascopie, épiscopie et immersion).

Les photos ont été prises à l'aide d'une caméra Leica DC 100 couplée à un tube photographique de facteur 0.5 (fig. 3.4).

Caméra et tube photographique



- Chauffage

Le protocole établi pour les vingt échantillons est:

- premier palier fixé à 300°C, puis augmentation de la température par palier de 50°C jusqu'à 1100°C (température maximum de notre four de laboratoire) pour déterminer au plus près les changements du spectre infrarouge et du spectre visible ainsi que l'évolution de la couleur.
- le four est programmé pour atteindre la température désirée en une heure puis pour rester trois heures à température constante.
- la plaque avec les échantillons est placée dans le four dès le départ.
- à la fin, la porte du four est ouverte et les échantillons retirés.
- à chaque palier de température, les échantillons sont analysés : spectrométrie infrarouge, UV-Vis, puis observation à la binoculaire de la pierre et de ses inclusions, en immersion si nécessaire, prise de photos, pour observer toute évolution ou changement.

NB : À partir de 700°C les pierres ont été protégées avec du borax (fig. 3.5). Dès la fin du palier de température la plaque porte échantillons est retirée du four afin d'extraire les échantillons de leur logement avant que le borax ne se solidifie. Le borax résiduel est dissous avec un produit de prothèse dentaire couramment utilisé en bijouterie : du Neacid® en poudre, acide amidosulphurique dilué dans de l'eau tiède (250 cm³ d'eau : 65 g de poudre).

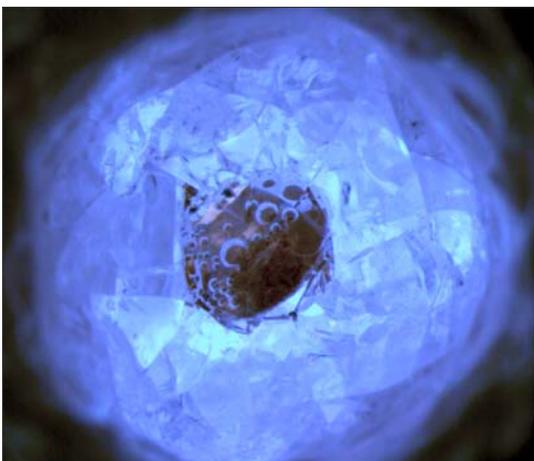


Fig. 3.5 - Un des échantillons "enrobé" dans le borax fondu après chauffage à 1050°C. On voit bien ici le rôle « isolant » que joue le borax. Eclairage en diascopie avec un filtre bleu.

Les échantillons ont été chauffés dans un four électrique Nabertherm® modèle L3 (3 litres) de 2001 (fig. 3.6) avec un programmateur "Program Controller S27". Four vide, les températures maxima que l'on peut atteindre sont de l'ordre de 1100°C en environ une heure.

La température du four a été contrôlée à vide à 530°C avec un thermomètre électronique (modèle Center 301, type K, de -200 à 1370°C) externe dont la sonde était placée au centre du cube formé par le four. Le thermomètre électronique affiche 5°C de moins que le four.

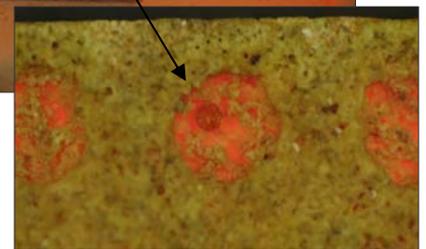
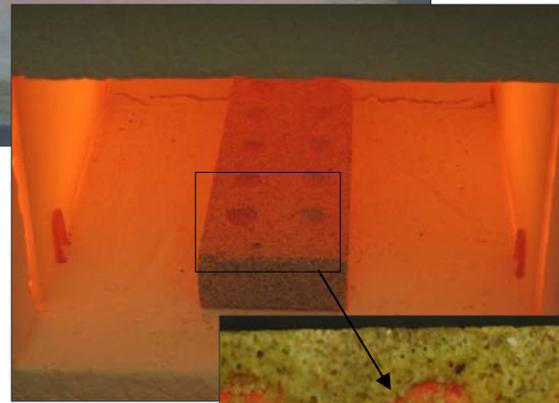
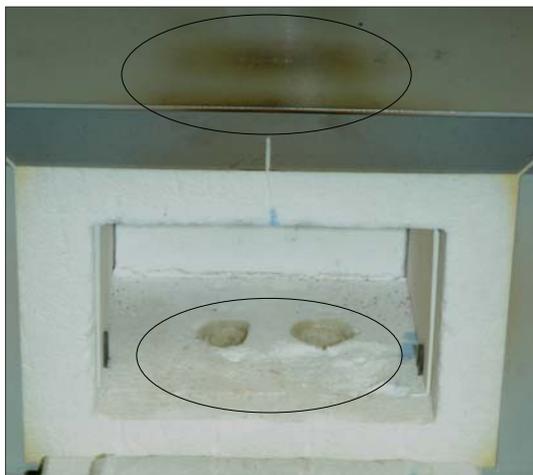


Fig. 3.6 - Le four Nabertherm® porte ouverte : avant chauffage et lors d'essais sur des échantillons.

Fig. 3.6 bis - Détail de la plaque porte échantillons.



Le four à la fin de toutes les étapes de chauffage des échantillons. On remarque une certaine altération des plaques isolantes internes ainsi que de la peinture extérieure.

Pour les porte échantillons, nous avons utilisé deux plaques isolantes en "skamolex"; agrégats de micas (silicium (Si), potassium (K) et aluminium (Al)) (fig. X). A la base, ces plaques sont utilisées en bijouterie pour les travaux de soudure; nous avons percé des logements de façon à pouvoir y disposer dix échantillons (Fig. 3.7).



Fig. 3.7 - Plaque "skamolex" n°1 et ses 10 logements.
Le biseautage sert de repère haut-bas et le trou marque la plaque n°1.
Echelle: $\pm 1 : 2$.

Avant de débiter le chauffage des échantillons, les plaques ont été placées dans le four en milieu oxydant durant deux heures à 600°C (air à $\pm 20\%$ d'O₂), ceci afin d'éliminer toute pollution antérieure (graisse de doigt, poussière etc.).

Tout le matériel utilisé, pinces, bécher, coupelles, plan de travail, a été constamment nettoyé ou trempé dans de l'acétone de manière à dissoudre toutes traces de graisse pouvant faire office de catalyseur lors du chauffage.

Pour laisser refroidir les échantillons, ceux-ci étaient placés dans des Béchers en Pyrex de 10ml recouverts d'une coupelle (fig. 3.8).

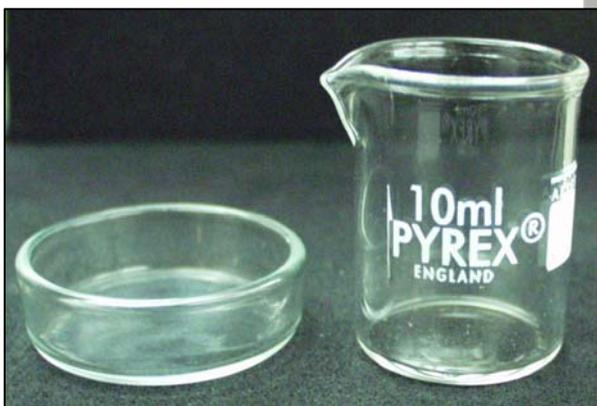


Fig. 3.8 - Coupelle et Bécher en pyrex.



Trois échantillons dans de l'acétone afin de les dégraisser avant chauffage.

Toutefois, le chauffage de diamants n'est pas une opération anodine et peut réserver bien des surprises comme nous avons pu le constater.

Lors d'essais de chauffage à 1100°C, température maximum du four, le borax a rendu poreux le liant de la plaque en micas, tel du contreplaqué prenant l'eau. Cet effet, combiné à la forte chaleur, a littéralement fait fondre le porte échantillon et la plaque de protection (fig. 3.9 et 3.10). Le revêtement interne du four a lui aussi été endommagé.

Lorsque le porte-échantillons a été retiré du four, celui-ci s'est fendu en plusieurs parties suite au choc thermique et le borax vitrifié, en plus de l'acide, a du être cassé à l'aide d'un marteau pour pouvoir extraire les échantillons (fig. 3.11 et 3.11 bis).

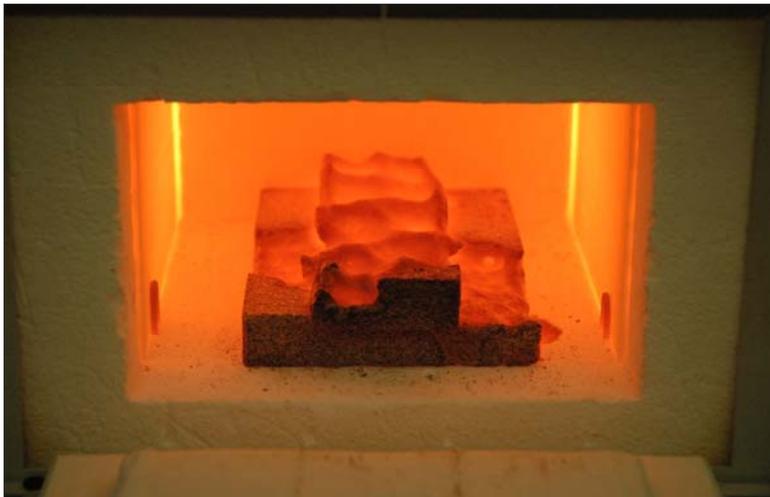


Fig. 3.9 et 3.9 bis - Le porte échantillon et la plaque de protection quelque peu altérés (!) après 4 heures de chauffage à 1100°C.



Lors des paliers de chauffage, avec les échantillons du DUG cette fois, les "symptômes" se sont faits ressentir lors des paliers entre 700°C et 850°C; les porte-échantillons, peu à peu altérés, sont devenus inutilisables après le chauffage à 900°C.

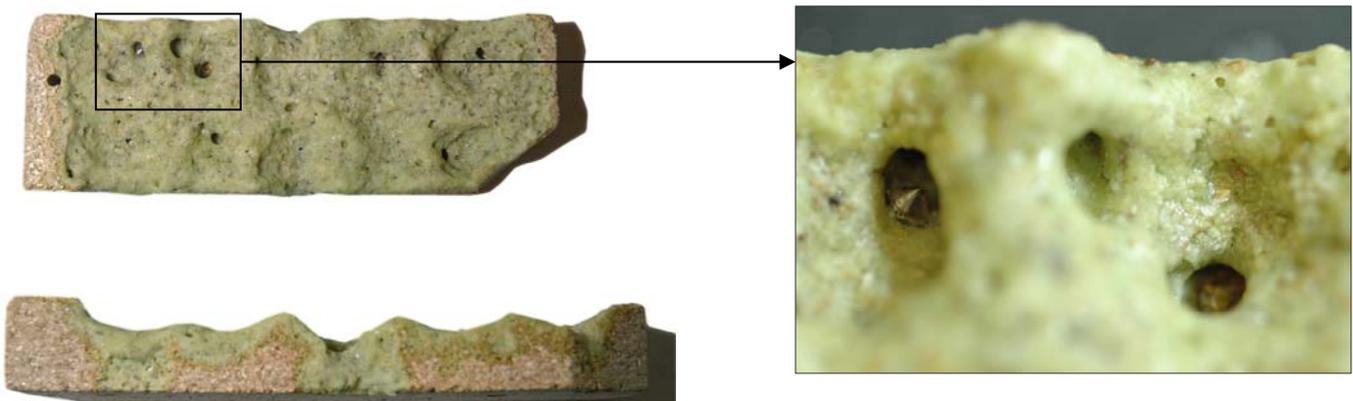


Fig. 3.10 - La plaque porte échantillons numéro 1 à sa sortie du four après un chauffage à 900°C. Vue apicale et latérale.



Fig. 3.11 et 3.11 bis - La plaque fendue suite au choc thermique et "l'extraction" des échantillons au marteau!

Avec deux plaques en "skamolex" neuves, il a encore été possible de faire le chauffage à 950°C. En revanche, à partir de 1000°C, nous avons dû remplacer les plaques en micas par une plaque en sillimanite (Al_2SiO_5), plus résistante (Fig. 3.12).



Fig. 3.12 - La plaque en sillimanite avec les dix logements dans lesquels on aperçoit les échantillons avant chauffage.

Après le palier à 900°C, nous nous sommes aperçu lors de l'observation à la binoculaire que certains échantillons présentait une altération de surface, semblable à des cloques (fig. 3.13).

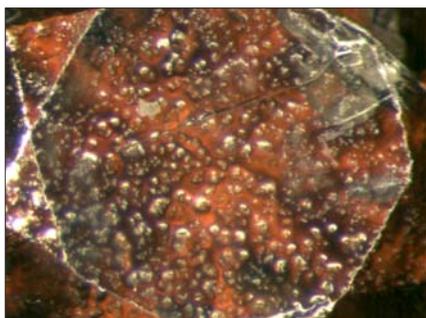


Fig. 3.13 - L'échantillon AR-037 présentant un aspect cloqué en surface. Eclairage latéral avec une fibre optique en épiscopie.

Le spectre infrarouge de ces pierres nous a paru légèrement modifié dans la zone à un phonon car il présentait de nouveaux pics. Ces pics pouvaient avoir pour origine :

- soit l'utilisation du borax qui à cette température aurait pu pénétrer dans certaines fractures et ne pas être totalement dissous lors du bain de Néacid® ;
- soit que le borax lors de sa fonte a fait fondre également le mica présent dans la plaque porte échantillons.
- ou peut être est ce la combinaison des deux ?

Autre hypothèse : il est possible que la température élevée, le borax et la plaque en mica aient non seulement altérées la surface du diamant, mais aussi fait comme une couche sur la surface du diamant non dissoute par le bain de Néacid®.

Afin d'en avoir le cœur net nous avons effectué la chimie de l'échantillon AR-037. Celui-ci présente des traces de silicium (Si), de titane (Ti), de phosphore (P) et de potassium (K).

Pour la débarrasser des résidus étrangers, la pierre a été immergée 12 heures dans de l'acide fluorhydrique (HF) mais sans aucun changement en infrarouge et en chimie (!).

Nous avons donc fait fondre à 850°C du borax seul sur une plaque en inox propre, afin d'obtenir une lame assez transparente (fig. 3.14) pour pouvoir être analysée en infrarouge, en transmission, et voir si la position de ces nouveaux pics étaient le résultats de résidus de borax.

Les résultats obtenus nous ont montré que le borax ne créait pas d'absorptions dans la zone entre 5000 et 7500 cm^{-1} mais plutôt des bandes larges. En revanche, dans la zone à un phonon il est possible que celui-ci ait créé certaines absorptions (fig. 3.15).

Afin de pouvoir statuer, la pierre a été entièrement repolie. A son retour les pics en infrarouge dans la zone à un phonon n'étaient plus présents.

Fort de ces informations, nous avons pu interpréter les résultats obtenus en infrarouge dans les échantillons qui présentaient cet aspect.

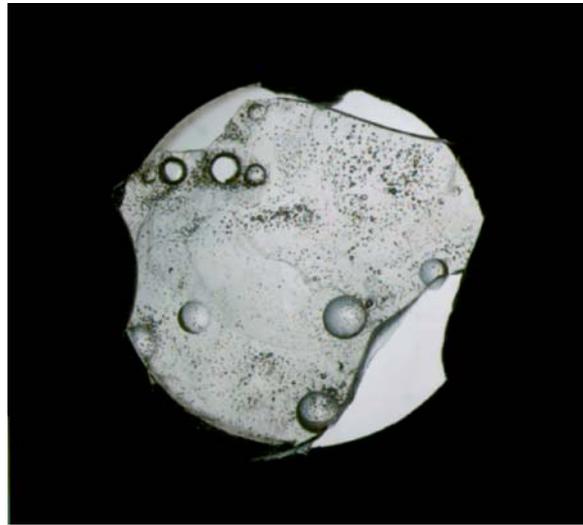


Fig. 3.14 - lame transparente de borax sur le porte échantillon FTIR avant son analyse en transmission.

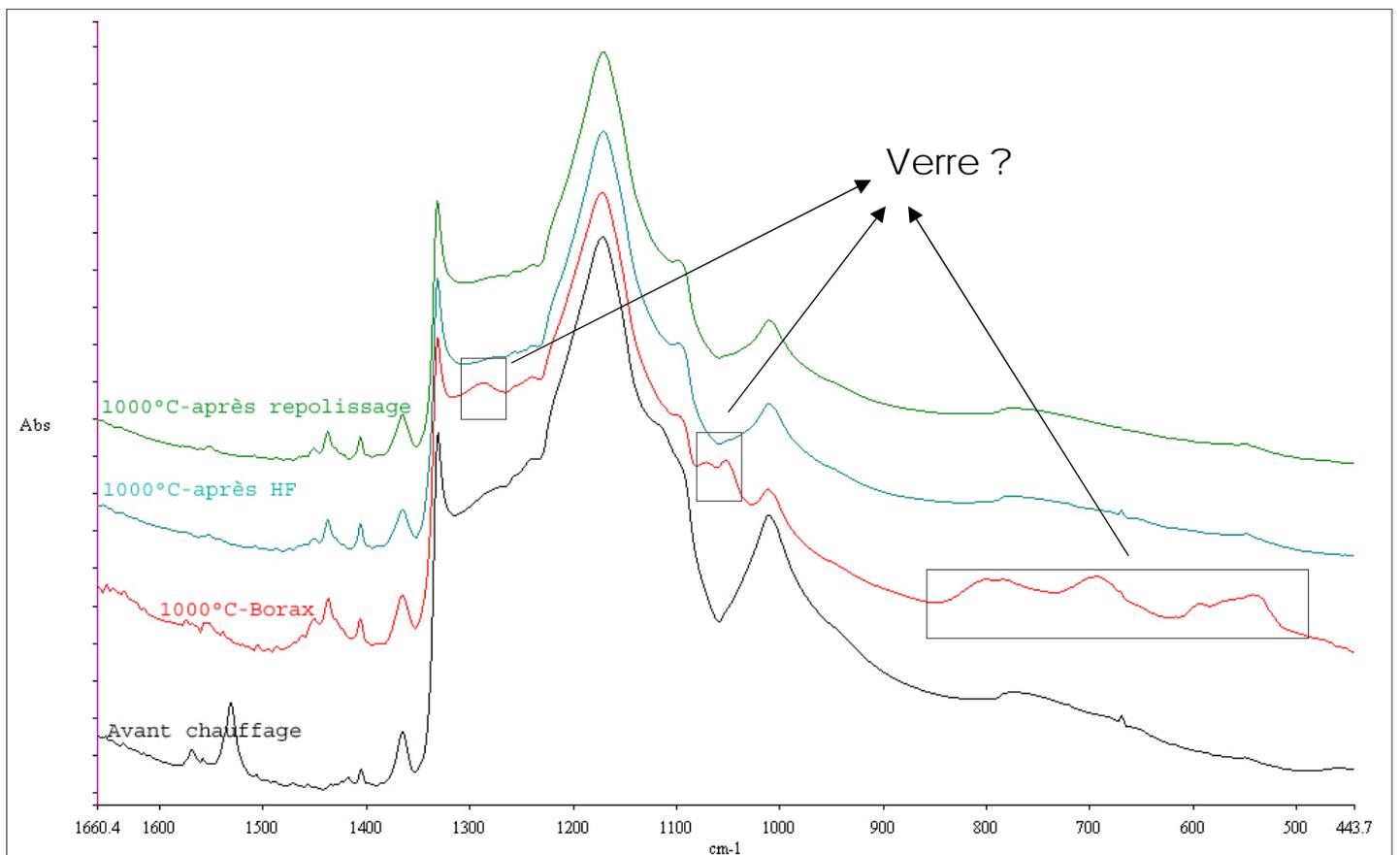


Fig. 3.15 - Spectres infrarouges de la zone à un phonon de l'échantillon AR-037. Bien que l'aspect cloqué en surface du diamant soit encore présent après le bain d'acide fluorhydrique, les absorptions infrarouges, elles, ont disparu.

- Spectroscopie Vis-PIR (Visible et Proche Infrarouge) :

Grâce à cette méthode, on peut obtenir un spectre complet dans une zone comprise entre 190 et 1000 nm. Le principe consiste à mesurer quelle quantité de lumière est absorbée ou transmise, par une substance (pour nous le diamant) et à quelle longueur d'onde. Les informations recueillies sont ensuite retranscrites graphiquement sur un écran (fig. 3.17). Le spectre obtenu permet d'obtenir un grand nombre d'informations à propos de la couleur du diamant. La plupart des centres colorés (défauts dans la structure cristalline responsable de la couleur) sont décelés par cette technique (Hainschwang, 2003).

Dans le cadre de ce mémoire, cette technique n'a malheureusement pu être utilisée que pour trois pierres; les autres échantillons étant trop foncés pour être analysés ainsi.

Nous avons ainsi pu observer, en plus des changements apparus dans l'infrarouge, les changements éventuels du spectre visible et ce dès les premiers paliers de chauffage.

Les spectres ont été réalisés en absorption dans le proche infrarouge et à basse température.

Nous avons employé un spectromètre modifié "maison" équipé avec un spectromètre Ocean Optics SD2000 à deux canaux, un détecteur linéaire CCD (*Charge Coupled Device* ou détecteur semi conducteur spécial) silicium à 2048 éléments. Les échantillons étaient analysés en utilisant une sphère d'intégration très fortement illuminée (50 watts, température équivalente à 4700 K) comme réceptacle de lumière (fig. 3.18). On obtient avec ce spectromètre une résolution de 1.5 nm dans le domaine de 400 à 1000nm. Lors des analyses les diamants (AR015, AR016 et AR031) étaient directement immergés et refroidis dans de l'azote liquide à -196°C (77K) (fig. 3.19).

Notre accessoire de réflectance diffuse pour l'infrarouge et la sphère d'intégration lumineuse en Vis-NIR nous ont permis de pouvoir effectuer des analyses sur des échantillons très sombres. Si nous avions utilisé un spectromètre et un UV-Vis-NIR standard, l'analyse de tels échantillons aurait été pratiquement impossible.

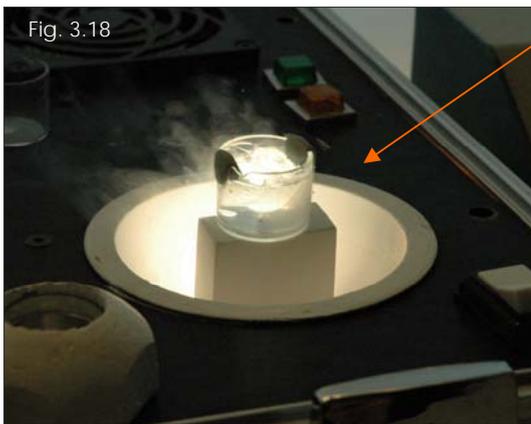
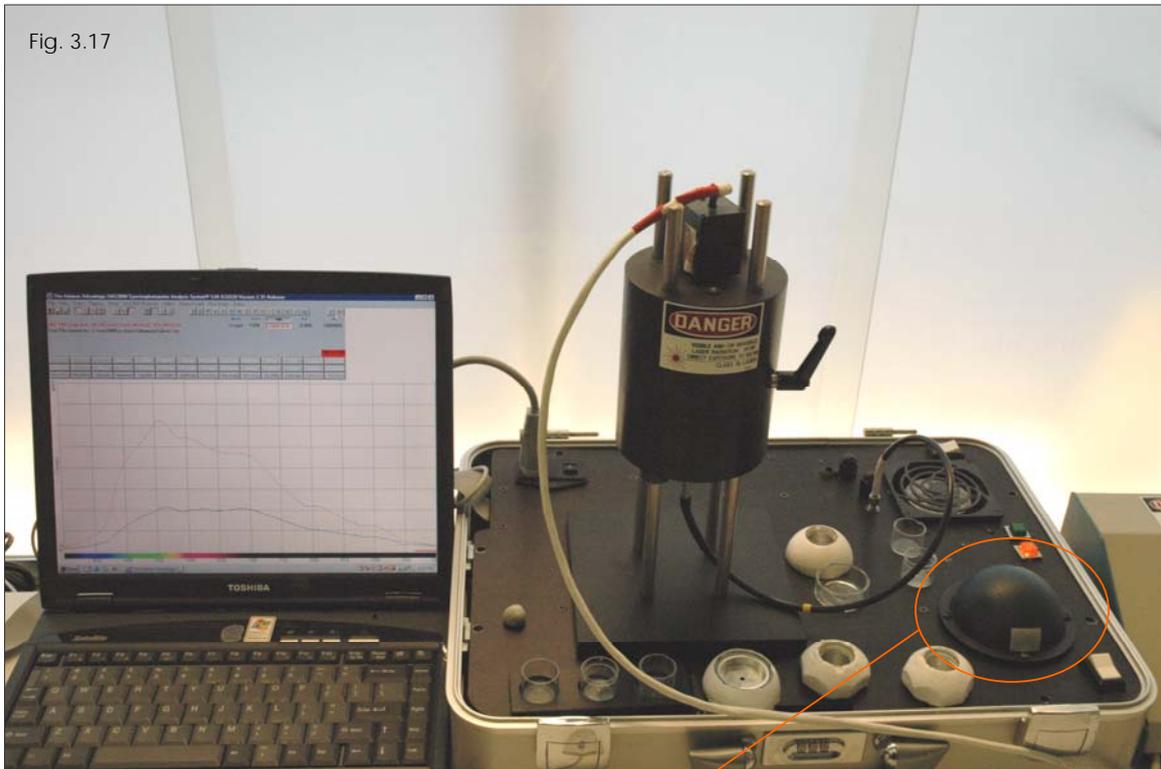


Fig. 3.17 - Le spectromètre SD2000 couplé à un écran d'ordinateur sur lequel sont retranscrits les spectres.

Fig. 3.18 - Détail de la sphère d'intégration (sphère ouverte).

Fig. 3.19 - Diamant en immersion dans de l'azote liquide.

Toutefois, bien que cette méthode ait été utilisée parallèlement aux analyses infrarouges en particulier pour l'absorption à 595 nm, nous ne rentrerons pas plus dans les détails; celle-ci n'étant pas le sujet de ce mémoire.

IV. Résultats

Les 20 diamants étudiés étaient au départ de couleur dans la masse vert très sombre à extrêmement sombre, apparaissant noir à l'œil nu (cf. chapitre I.3.). Lors du chauffage, tous les échantillons ont commencé à changer de couleur de manière considérable entre 550 et 600°C et sont devenus jaunes, orange ou bruns (fig. 4.1). Le changement de couleur le plus marqué a été atteint aux alentours de 800 - 850°C. Au-delà, et jusqu'à 1100°C, les changements de couleurs ont été moins importants et/ou moins prononcés. Au final, certains échantillons sont devenus beaucoup plus clairs qu'avant le chauffage, alors que d'autres sont demeurés noirs à l'œil nu.

Apparence générale des échantillons utilisés durant le DUG.

Avant chauffage (à gauche) et après chauffage à 750°C (à droite).

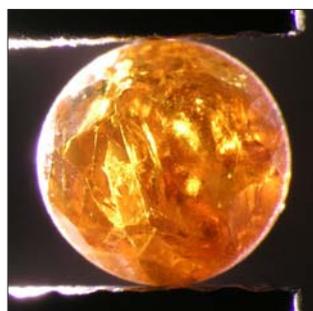
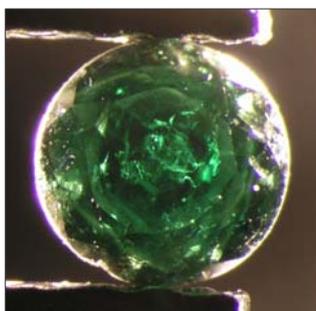


Fig. 4.1 - Les photos du haut sont prises en épiscopie et sous lumière du jour; les photos du bas en diascopie avec un "dark field".

Photos: Thomas Hainschwang.

Les spectres publiés s'arrêtent généralement à 5500 cm^{-1} et peu de recherches ont été faites au delà. Nous avons travaillé avec un protocole s'étalant jusqu'à 7500 cm^{-1} et cela nous a permis d'observer un nombre important de bandes non décrites, inconnues ou non publiées. L'interprétation des résultats et la classification des spectres a été faite selon leur apparence générale et la présence de certaines absorptions caractéristiques : H1a, H1b, H1c et triplet à 6021/6070/6139 cm^{-1} (fig. 4.2).

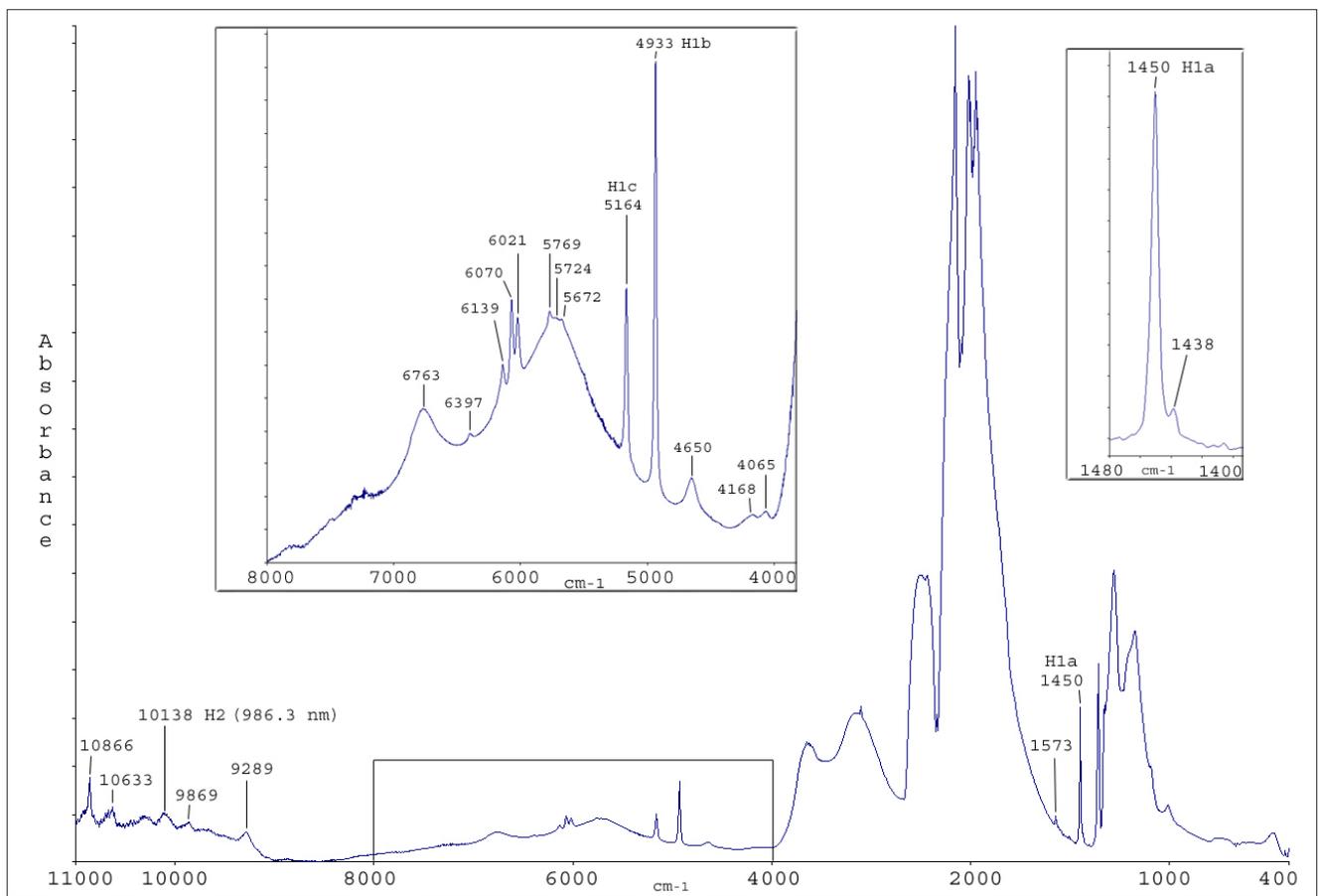


Fig.4.2 - Le spectre infrarouge est caractérisé par un H1a fort, la présence de H1b et H1c, mais montre également différentes absorptions non décrites tel que le triplet à 6021, 6070 et 6139 cm^{-1} .
Spectre: T. Hainschwang et A. Respinger.

Cinq échantillons ont été analysés séparément en raison de leur apparence spectrale peu courante dans la zone à un phonon.

La forte intensité des absorptions et leur nombre élevé après irradiation et chauffage, sont indépendants de la façon dont la pierre a été chauffée de 300 à 1100°C.

En effet, nous avons chauffé directement à 1100°C quatre échantillons irradiés et présentant les mêmes caractéristiques que ceux analysés dans ce travail. Les spectres et les couleurs sont, après 4 heures de chauffage, équivalents aux spectres et aux couleurs des échantillons qui ont été chauffés de 300 à 1100°C par palier, soit 68 heures de chauffage cumulées (fig. 4.3 et photos).

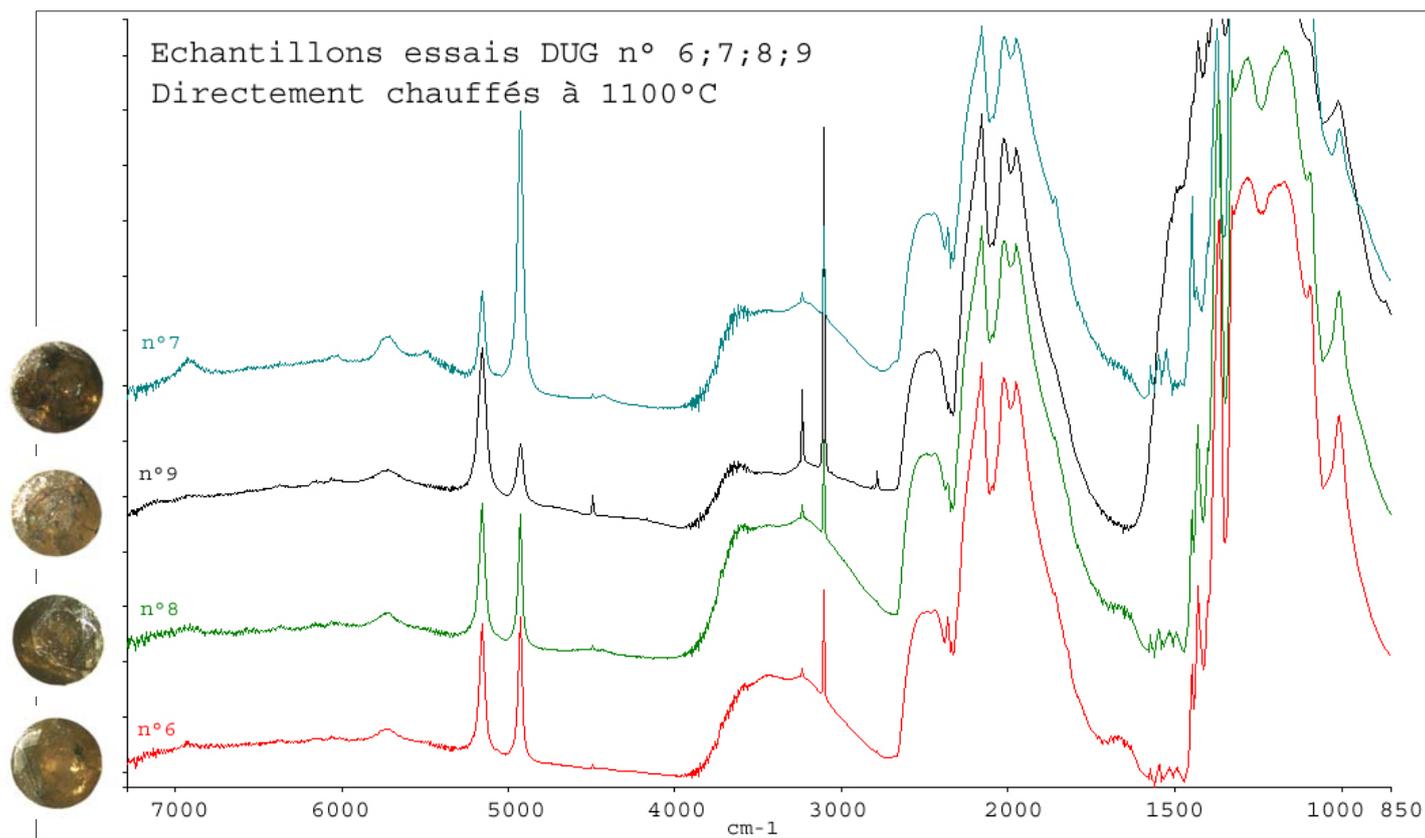


Fig. 4.3 - Les 4 échantillons irradiés et chauffés directement à 1100°C. Ceux-ci présentent les mêmes gammes de couleurs et les mêmes absorptions que ceux ayant cumulé les paliers de température.

Deux diamants irradiés aux neutrons et chauffés directement à 1000°C (fig. 4.4) présentent également les mêmes caractéristiques en terme de couleur, d'absorptions dans le spectre infrarouge (fig. 4.5) et visible que les échantillons employés lors de ce travail.

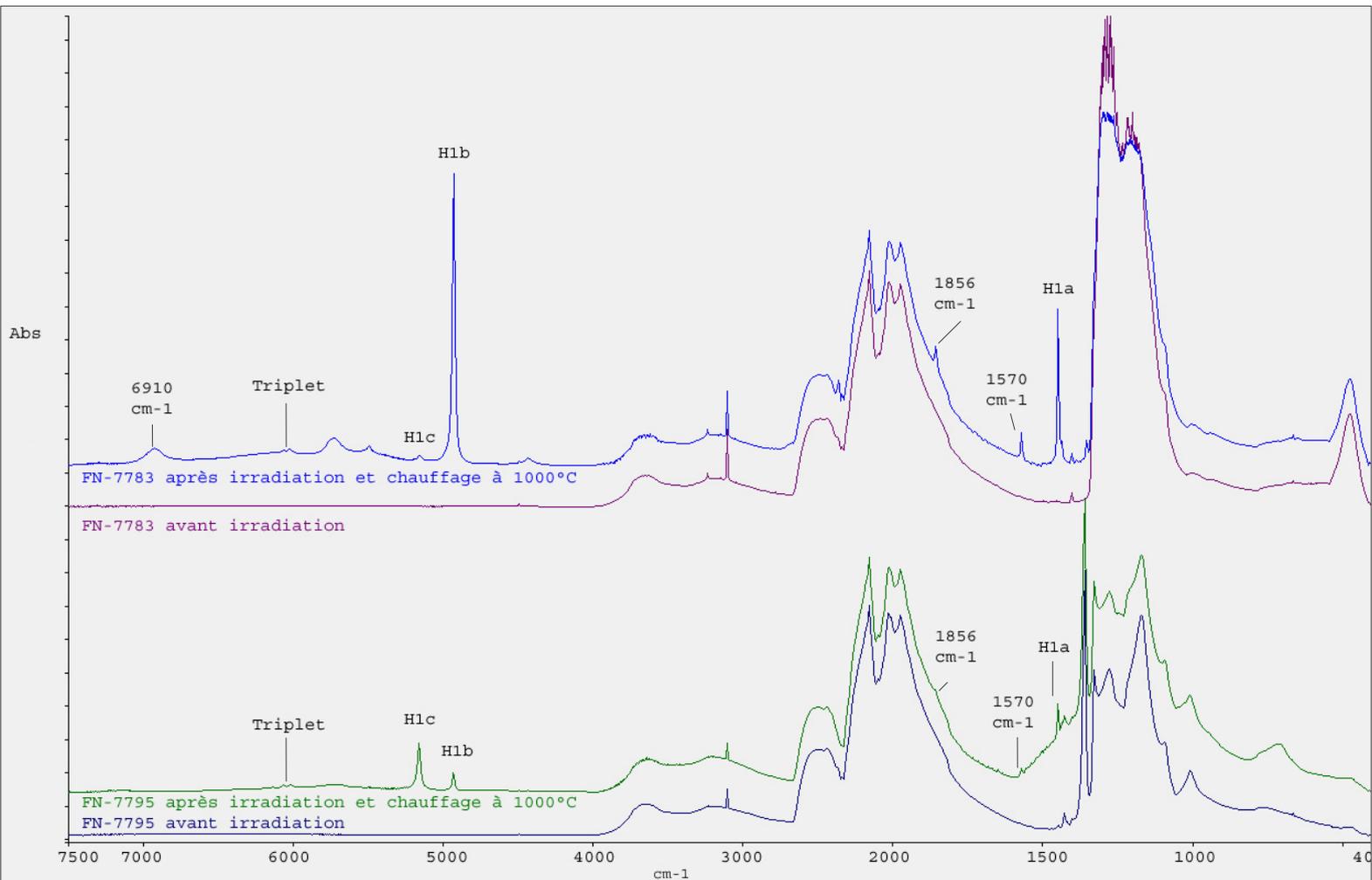


Fig. 4.5 - Spectres infrarouges des échantillons FN - 7783 et FN - 7795 avant et après irradiation aux neutrons suivi d'un chauffage à 1000°C.

IV.1. Absorptions connues, nouvelles et/ou peu connues

Dans les spectres de certaines pierres après irradiation:

Nous avons détecté:

- une bande faible et très large centrée à environ 5670 cm⁻¹ (entre 7500 et 4000 cm⁻¹),
- une bande faible et large à 4650 cm⁻¹,
- des bandes marquées à 1570, 1544, 1521 et 1450 cm⁻¹ (H1a).
- dans une des pierres, un triplet à 6021, 6070 et 6139 cm⁻¹ est visible mais très faiblement. Ce triplet s'est fortement développé après 600°C.

Dans les spectres de deux échantillons, le pic du H1a était très intense avec des hauteurs proches de 6 cm⁻¹ (environ la moitié de l'intensité des bandes intrinsèques du diamant à 1995 cm⁻¹).

Dans 14 échantillons après irradiation et chauffage:

- dès le premier chauffage, le H1a reste stable et ce, jusqu'à 1100°C. Dans un échantillon, son intensité augmente jusqu'à 550°C puis diminue et disparaît à 700°C.
- le triplet à 6021, 6070 et 6139 cm⁻¹ est visible.
- les bandes larges à environ 5670 cm⁻¹ et à 4650 cm⁻¹ dans le proche infrarouge s'intensifient au fur et à mesure que la température augmente.
- H1b et H1c sont détectés à des températures variables. H1b se forme entre 500 et 700°C. H1c est détecté à des températures plus élevées. Il apparaît autour de 700°C et 900°C dans tous les échantillons. H1b augmente ou demeure stable jusqu'à 1100°C, sauf dans l'échantillon AR-030 dans lequel l'absorption commence à diminuer à 1050°C. Dans les deux échantillons dans lesquels le H1b est le plus intense (AR-031 et AR-048), H1b diminue à 950°C, puis reprend sa croissance au palier suivant.

Dans six échantillons (AR-025, AR-031, AR-035, AR-036, AR-044 et AR-048) H1b est détecté entre 200 et 250°C avant qu' H1c n'apparaisse, indépendamment de l'intensité des pics. Dans tous les autres échantillons, excepté pour l'échantillon AR-028 dans lequel H1b et H1c ont été détecté simultanément à 750°C, H1c a été détecté entre 50 et 150°C après H1b. Dans la

majorité des échantillons, l'intensité maximum de H1c s'est révélé être avant 1100°C et dans certaines pierres dès 950°C (Fig. 4.6).

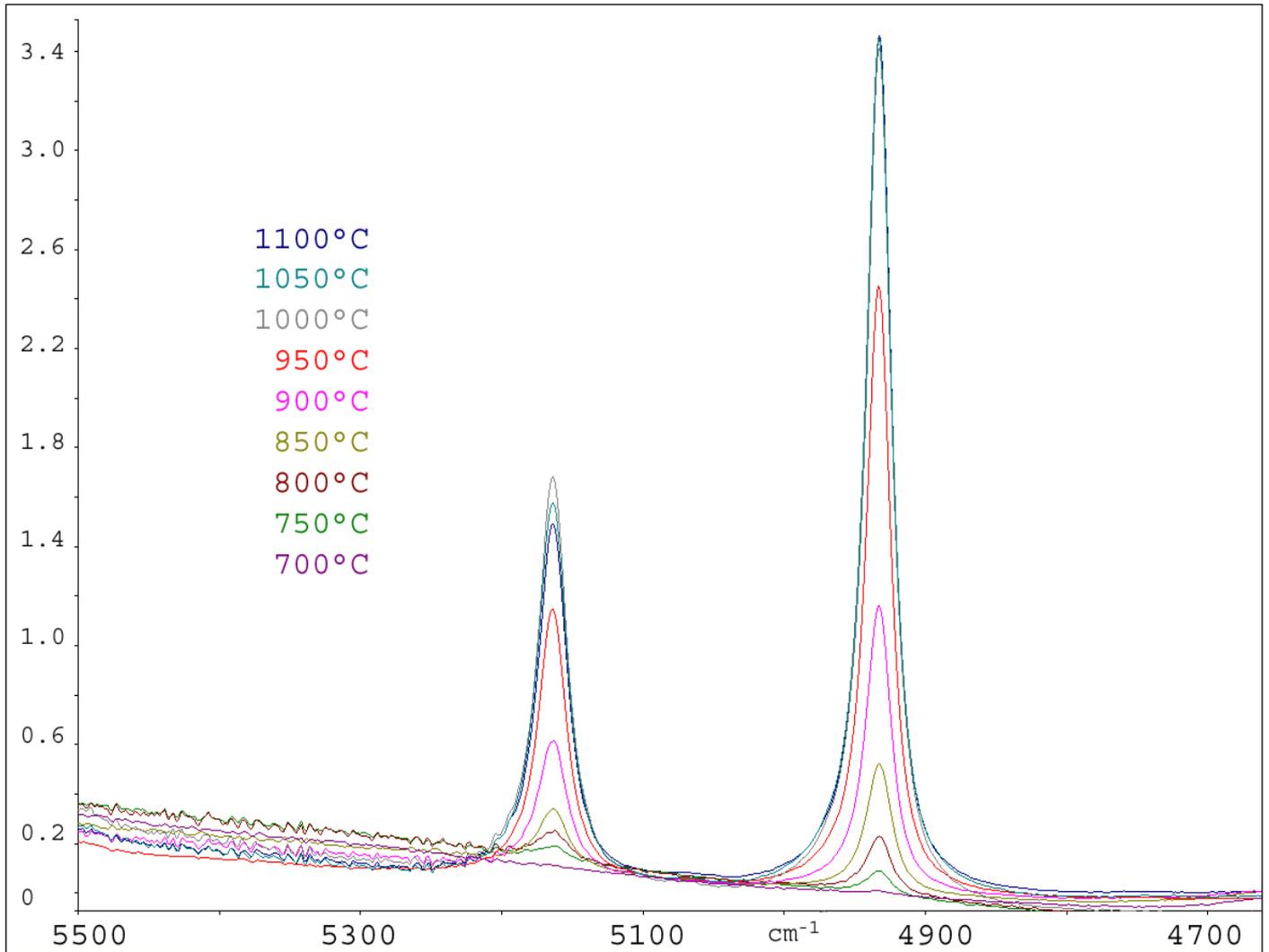


Fig. 4.6 -L'évolution de H1b et H1c dans l'échantillon AR-016. H1b est plus intense à 1100°C alors que H1c est plus intense à 1000°C et diminue en intensité d'environ 10% jusqu'à 1100°C.
Spectres: T. Hainschwang et A. Respinger.

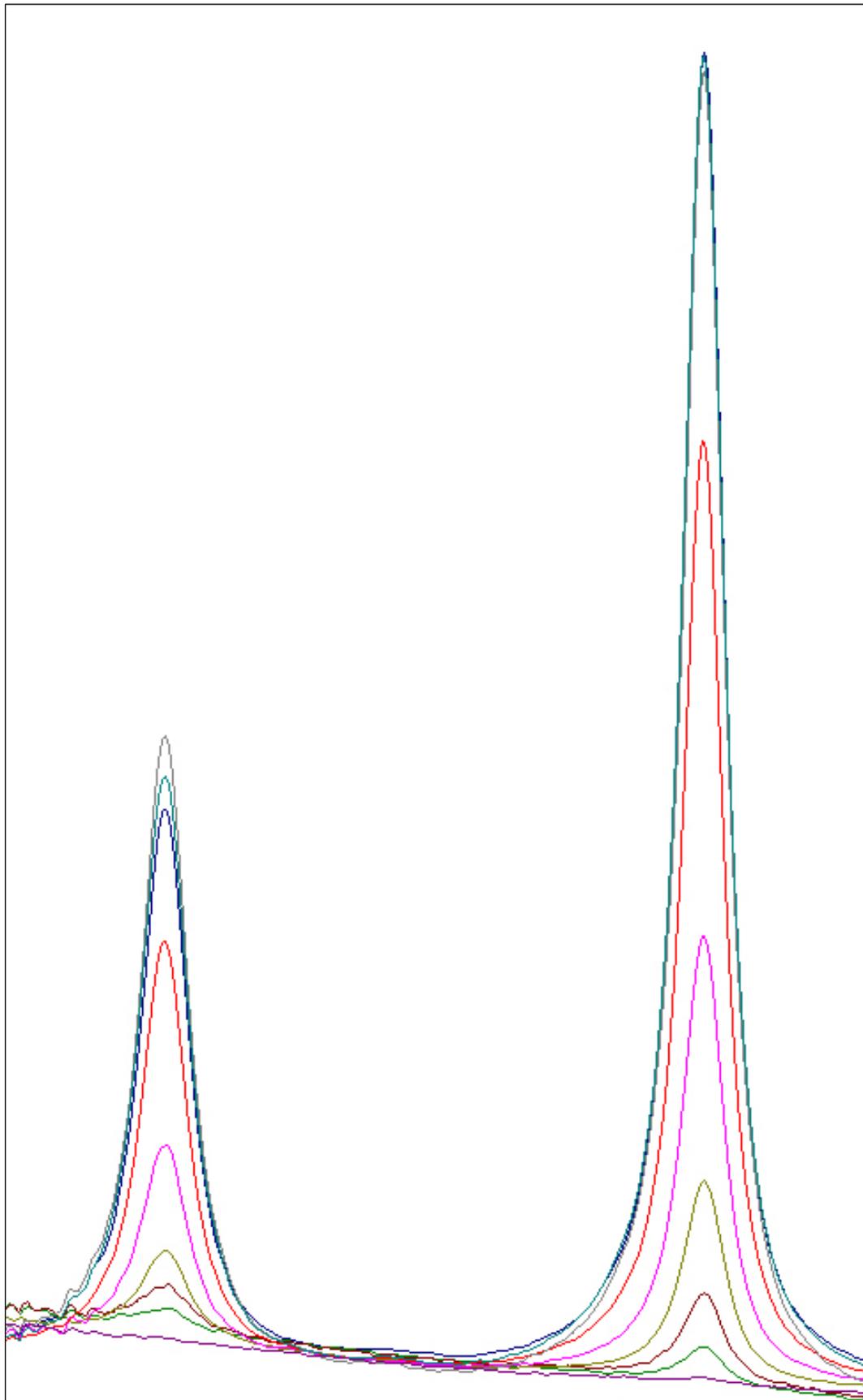
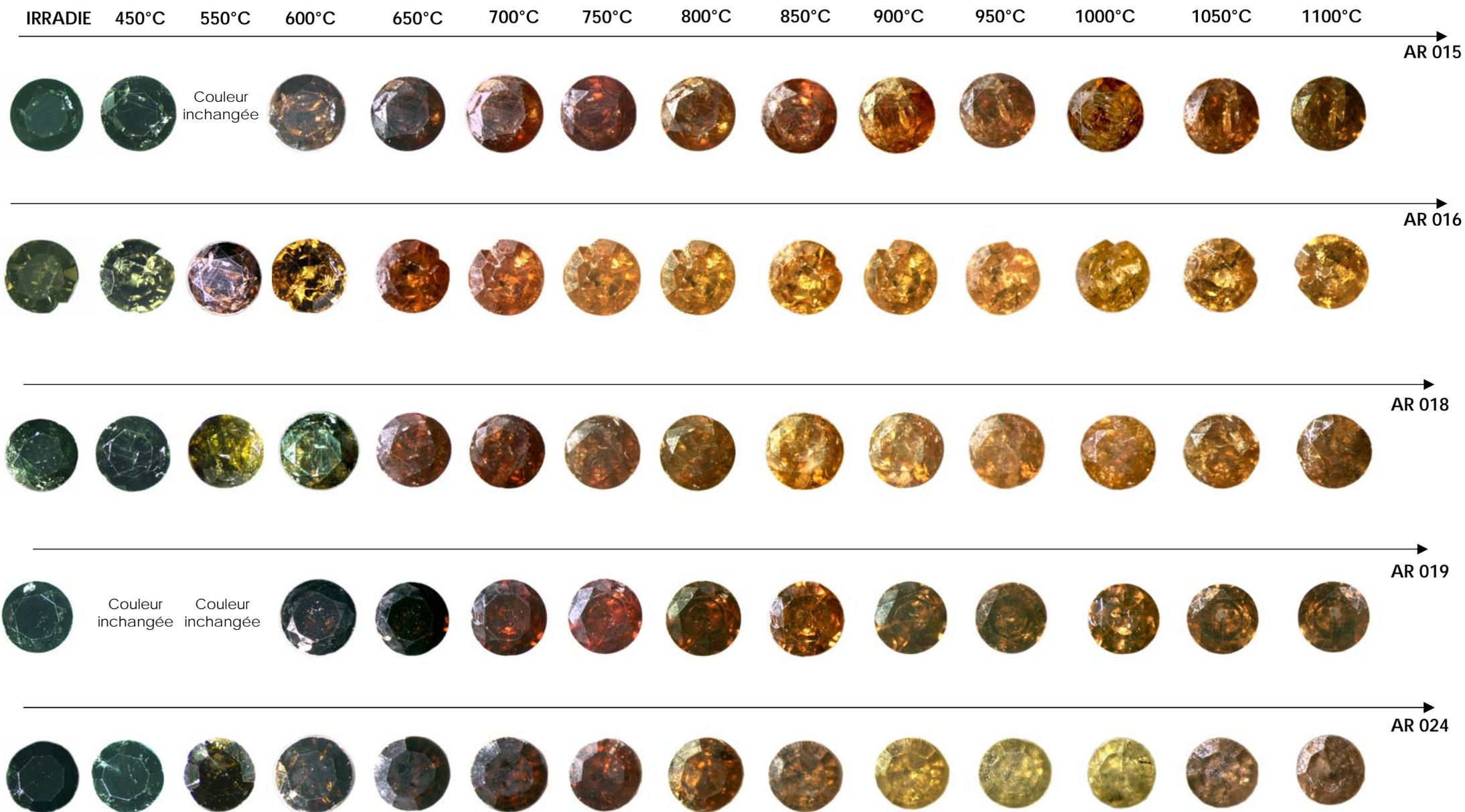


Fig. 4.6 - Agrandissement de la zone d'intérêt entre 5250 et 4850 cm^{-1} présentant H1b et H1c.

IV.3 Photos aux différents stades de chauffage des échantillons AR-015 à AR-048

Les couleurs sont celles observées au moment de la photo. Eclairage latéral et apical en lumière du jour à l'aide d'une fibre optique à 3250°K.
Les photos ont été traitées à l'aide du programme Adobe Photoshop™ avec un écran calibré.



IRRADIE 450°C 600°C 700°C 800°C 900°C 1000°C 1100°C → AR 025



→ AR 027



→ AR 028



→ AR 030



→ AR 031



IRRADIE 450°C 600°C 700°C 800°C 900°C 1000°C 1100°C → AR 034



→ AR 035



→ AR 036



→ AR 037



→ AR 038



IRRADIE

450°C

600°C

700°C

800°C

900°C

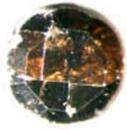
1000°C

1100°C

AR 040



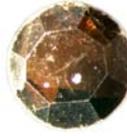
Couleur inchangée Couleur inchangée



AR 044



Couleur inchangée



AR 045



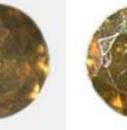
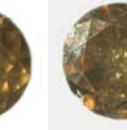
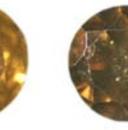
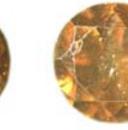
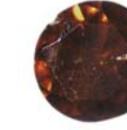
Couleur inchangée Couleur inchangée



AR 046



Couleur inchangée



AR 048



Couleur inchangée



V. Discussion - interprétation

De nombreuses absorptions peu connues ou non décrites ont pu être observées durant ce travail. Mais ce que nous avons relevé en particulier, ce sont les absorptions exceptionnellement intenses de H1a, H1b, H1c parallèlement à celle à 595 nm ou le triplet à 6021/6070/6139 cm^{-1} .

L'intensité de H1b et H1c est particulièrement surprenante du fait que ces bandes sont en général très faibles et n'excèdent que rarement un coefficient d'absorption de 1 cm^{-1} . Quant au triplet, aucune publication ne le mentionne à notre connaissance.

D'un point de vue spectral, l'absorption avec un coefficient d'absorption de 19.6 cm^{-1} pour H1b (AR-031) et de 7.7 cm^{-1} pour H1c (AR-027) provient de la très haute quantité de défauts dans ces échantillons.

En revanche, il nous est difficile d'expliquer pourquoi nous avons trouvé H1b et H1c à des positions qui diffèrent respectivement de 8 à 9 et de 6 à 9 cm^{-1} de celles données en 1982 par Collins et ses collaborateurs.

Deux raisons peuvent peut être expliquer cette différence notable.

Premièrement, peut être parce que Collins et ses collaborateurs ont effectué leurs spectres à basse température (-196°C ou 77K) avec un spectromètre Vis-NIR à dispersion. Nos spectres ont été réalisés à température ambiante ($\pm 23^\circ\text{C}$ / 300K) à l'aide d'un spectromètre FTIR.

Deuxièmement, et peut être la plus simple des raisons, est qu'en 20 ans, les instruments ont considérablement évolués devenant plus sensibles et donc plus précis.

De surcroît, les spectromètres à dispersion peuvent montrer une position légèrement différente comparé aux spectromètres FTIR.

Quant au chauffage, Collins et ses collaborateurs donnent la formation de H1b et H1c après un chauffage supérieur à 700°C .

Dans notre étude, nous avons une situation quelque peu embarrassante car nos résultats ne corroborent pas ceux publiés en 1986. La situation est la suivante: dans le spectre de l'échantillon AR-015, H1b devrait, en accord avec ce qui a été publié sur ce sujet, se former à 800°C. Or, nous l'observons dès 600°C.

H1c est lui aussi détecté plus tôt que ce qui est noté dans la littérature; à 750°C, soit 150°C après l'apparition de H1b. Dans l'échantillon AR-031, la situation est quasiment identique. H1b apparaît à 550°C et H1c, 150°C plus tard, à 700°C. De plus, dans ces deux échantillons, H1b et H1c augmentent continuellement, et ce jusqu'à notre maximum de 1100°C (Il faut néanmoins considérer que les pierres sont inhomogènes, ce qui peut influencer les résultats observés).

Ce phénomène a été observé dans tous les diamants. Dans deux échantillons, les absorptions ont été trouvées après le même palier de température, indépendamment de l'intensité de chacune des absorptions.

Bien que H1b soit détecté plus tôt dans les échantillons dans lesquels se développe le H1b le plus intense à 1100°C (échantillons AR-031 et AR-048), ce critère n'est pas applicable pour tous les diamants. Dans de nombreux cas, H1b et H1c ont été détectés à des températures plus basses dans des pierres présentant un H1b et un H1c de manière moins intenses à 1100°C que les échantillons présentant des H1b et H1c plus intenses à la même température.

Ce travail permet, à travers les échantillons étudiés, de clairement démontrer et confirmer la corrélation entre H1b et les agrégats A et H1c et les agrégats B.

L'observation surprenante de ce système d'absorption associé à H1b est directement corrélée avec l'intensité de la ligne à zéro phonon de H1b. La largeur de ces bandes et l'apparence de cette structure complexe nous indiquent qu'elle est possiblement de nature vibronique.

Comme l'ont écrit Collins et ses collaborateurs (1986), H1b et H1c sont généralement peu intenses, et par conséquent la structure vibronique de ces centres est pratiquement

indélectable. Seul le fait d'avoir un H1b très développé nous permet de les voir dans ce travail.

Malheureusement, seulement deux échantillons de type laB pur (AR-019 et AR-037) ont pu être analysés et le spectre présentant le plus intense H1c a un coefficient d'absorption de 2 cm^{-1} . Dans l'échantillon avec le plus fort H1c, H1b est également intense. Par conséquent, toute la structure vibronique potentielle de H1c s'en trouve très probablement masquée par celle de H1b. Ainsi, le manque de structure pour H1c peut être dû au fait que H1c soit plus faible que H1b, ou simplement du fait du manque d'échantillons de type laB pur montrant un H1c vraiment intense.

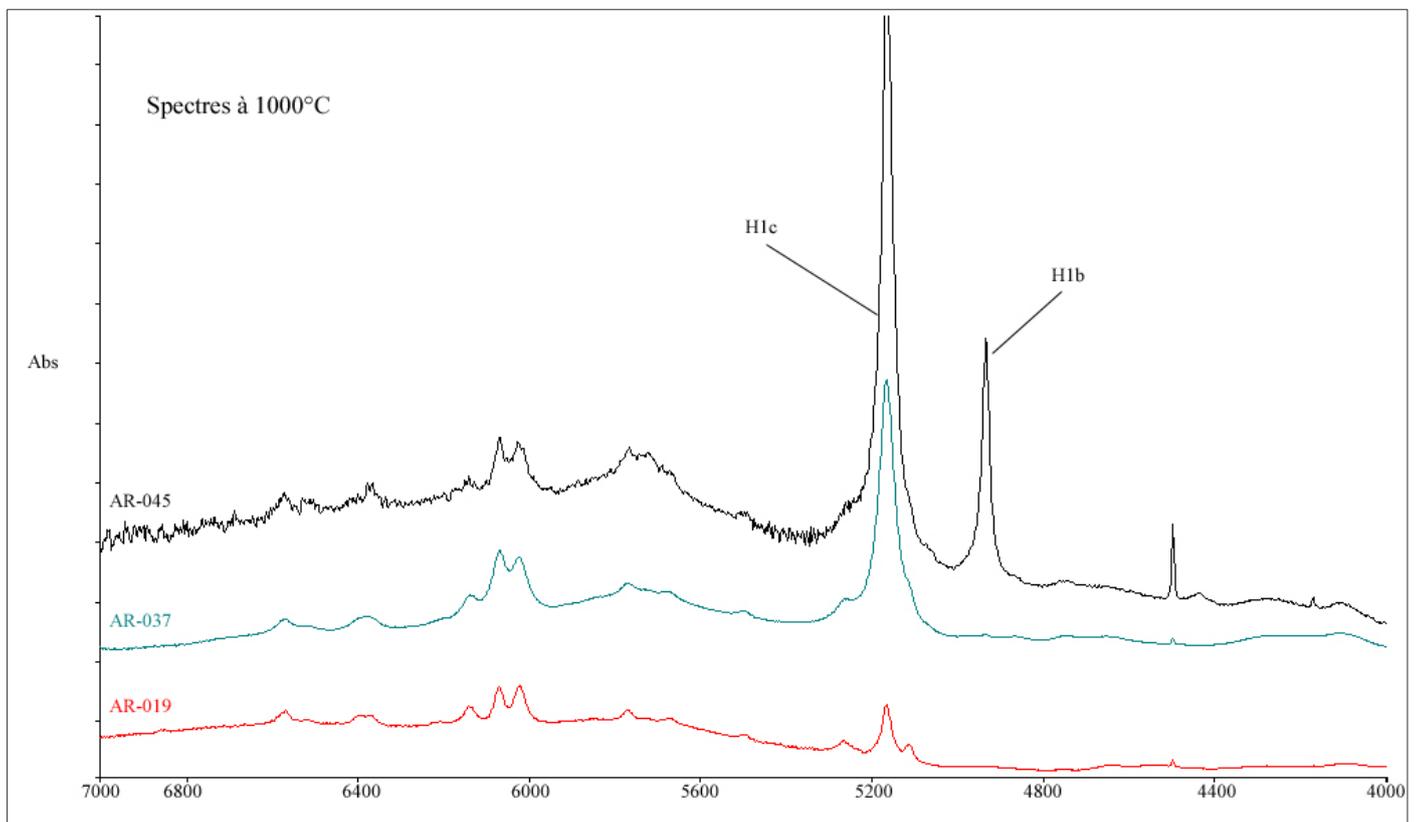


Fig. 5.1 - Les échantillons AR-019, 037 et 045. AR-019 et AR-037 sont de type laB pur et AR-045 de type laAB (B)A).

Le triplet à $6021/6070/6139 \text{ cm}^{-1}$, observé à 1000°C , est présent dans quatorze échantillons de type laAB et deux échantillons de type laB. Il n'est pas présent dans les laA purs ou presque purs. Dans les laB purs et dans les laAB avec les agrégats B majoritaires, il est plus marqué et les trois pics sont clairement visibles.

On peut donc penser que la présence et l'intensité du triplet à 6021/6070/6139 cm^{-1} sont liées aux agrégats B.

La zone à un phonon, avec des absorptions inhabituelles et supplémentaires, des échantillons AR-018, 019, 024, 036 et 038 peut éventuellement s'expliquer de cette manière: l'irradiation, le chauffage, l'inhomogénéité des pierres ou les trois, ont pu créer un grand désordre et de nombreuses tensions au niveau de la structure. Il nous est difficile d'interpréter ou d'expliquer la formation des absorptions ou bandes qui surviennent dans cette zone.

Quant aux bandes et absorptions qui surviennent à ± 3152 , 2454 et 693 cm^{-1} dans l'échantillon AR-025, elles pourraient peut être liées à la décomposition d'inclusions.

L'observation en luminescence des échantillons sous U-Visio® nous permet de dire que les techniques basées sur la luminescence sont moins efficaces. En effet, le contraste est considérablement réduit une fois la pierre chauffée à des températures élevées ($\geq 1000^\circ\text{C}$) (cf. IV. Résultats, fig. 4.15).

VI. Conclusion

Il faut garder à l'esprit que le diamant, même s'il possède une des formules chimiques les plus simples qui soit, reste un matériau extrêmement complexe avec encore à ce jour de nombreuses inconnues.

Lors de cette étude, la spectrométrie infrarouge nous a permis de mettre en évidence plusieurs nouvelles absorptions infrarouges ainsi que d'approfondir la compréhension de certaines absorptions connues. Le fait de travailler au-delà de 5500 cm^{-1} nous a permis de découvrir de nombreuses absorptions nouvelles ou peu connues. Mais certaines absorptions rencontrées se sont trouvées être bien plus complexes que nous ne l'avions imaginé. En effet, si pour certaines absorptions nous avons tenté de démontrer leur origine et/ou leur mécanisme de formation et/ou d'évolution, leur trouver à toute une interprétation est difficile, voire impossible.

Toutefois, ce travail nous a permis d'obtenir de nouvelles informations sur le comportement de H1b, H1c et, parallèlement, du centre à 595 nm . Ces trois centres sont inhabituellement intenses dans les échantillons que nous avons analysés. De plus, ces absorptions ont un comportement au chauffage qui n'est pas celui donné dans les publications précédentes et le modèle proposé pour H1b et H1c. En effet, nous avons détectés H1b et H1c avant les températures données dans la littérature.

La bande large détectée entre ± 5200 et $\pm 7200\text{ cm}^{-1}$, et qui se développe du côté des énergies plus hautes que la ligne à zéro phonon de H1b, est très probablement le système associé de H1b.

Toutes ces données et résultats nous laissent perplexes vis-à-vis du modèle actuellement proposé pour H1b et H1c.

La comparaison des spectres infrarouges et des spectres Vis-NIR n'a pas révélé d'autres centres qui disparaissent simultanément avec le développement de H1b et H1c.

C'est pourquoi de plus amples recherches avec des échantillons montrant un H1b et un H1c très intenses devront être faites car le modèle actuel proposé permet de se poser des questions.

De plus, H1b et H1c se forment parfois avec 300°C d'écart, indépendamment de la forme dominante des agrégats et de la quantité d'azote.

Nous avons pu démontrer que le triplet à 6021, 6070 et 6139 cm^{-1} est corrélé aux agrégats B.

Si l'infrarouge permet la détection de certains traitements (irradiation, chauffage), des traitements complexes ont fait leur apparition (diamants traités HPHT puis irradiés puis chauffés; *cf.* 1-3). L'infrarouge s'inscrit donc dans un ensemble d'analyses à effectuer en vue de déterminer l'origine de la couleur d'un diamant en complément d'autres méthodes telles que la microscopie, U-Visio® et la cathodoluminescence, l'UV-Visible ou Proche Infrarouge en immersion dans de l'azote liquide. Ces bandes nouvelles que nous avons mises en évidence apportent au gemmologue de laboratoire une aide pour la discrimination des diamants avec suspicion de traitements.

Des exemples récents nous ont également montré que l'utilisation d'un détecteur de radioactivité pour les diamants de couleur verte n'était pas obsolète car certains diamants verts immergés dans des sels radioactifs ont refait leur apparition...

Lors de ce travail, nous avons obtenu assez de résultats pour que nos échantillons soient utilisés en tant qu'échantillons de référence lors de la rédaction de deux articles ayant pour sujet les traitements par irradiation et chauffage du diamant. Ces deux articles sont mentionnés dans la bibliographie (Hainschwang et Respinger, 2006 et Hainschwang *et al.*, 2006).

VII. Références bibliographiques des ouvrages, revues, articles et sites internet consultés ou lus

- **Bardet M.G.**, (1973), Géologie du diamant, Mémoires du B.R.G.M. N°83, Tome 1, Paris, pp. 9 - 20.
- **Bari H., Sautter V.**, Eds., (2001), Diamants: Au cœur de la Terre, au cœur des Etoiles, au cœur du Pouvoir, Editions Adam Biro, Paris, France, 352 p.
- **Berman R.**, Ed. (1965), Physical Properties of Diamond, Clarendon, Oxford, UK, p. 54, pp. 251 - 273, 295 - 319 et 394 - 421.
- **Bernier P., Lefrant S.**, (1997), Le carbone dans tous ses états, Gordon and Breach Science Publishers, pp. 9 - 15, 24, 210 - 213, 217 - 218, 481 - 482 et 499 - 503.
- **Blakey G.G.**, (1977), The Diamond, Paddington Press Ltd, New York, USA, 280 p.
- **Bosshart G.**, (1989), Le Dresde Vert, Journal suisse des horlogers et des bijoutiers orfèvres, N°3, 36 p.
- **Boillat P.-Y., Notari F., Grobon C.**, (2001), Luminescence sous excitation visible des diamants noirs irradiés: Les luminescences d'arêtes, Revue de Gemmologie AFG, N° 141/142, pp. 37 - 41.
- **Bursill L.A., Glaisher R.W.**, (1985), Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in Type Ia diamond, American Mineralogist, Volume 70, pp. 608-618.
- **Bruet E.**, (1952), Le Diamant, Bibliothèque Scientifique, Payot, Paris, pp. 1 - 48.
- **Bruton E.**, (1978), Diamonds, second edition, Chilton book company, Radnor, PA, USA, 532 p.
- **Buerki P.R., Reinitz I.M., Muhlmeister S., Elen S.**, (1999), Observation of the H2 defect in gem-quality type Ia diamond, Diamond and related materials 8, pp. 1061 - 1066.
Site: www.elsevier.com
- **Cartigny P.**, (2002), La genèse du diamant, Pour la science, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 12 - 15.
- **Carvill Lewis H.**, (1887), The genesis and matrix of the diamond, Longmans Green and Co. London, GB, 72 p.
- **Charette J.J.**, (1961), Essai de classification des bandes d'absorption infrarouge du diamant, Physica, Volume 27, Issue 11, Novembre 1961, pp. 1061 - 1073. Extrait.
Site: www.sciencedirect.com. Consulté le 20.03.2005.
- **Cherns D., Kaneko K., Hovsepian A., Lang A.**, (1997), Measurement of the lattice displacement across {100} platelets in diamond by large-angle convergent-beam electron diffraction, Physical Magazine A, vol. 75, N°6, pp. 1553 - 1566.
- **Clive H.**, (2002), Couteau et enclume, Pour la science, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, p. 68.
- **Clarck C.D., Mitchell E.W.J., Parsons B.J.**, (1979), Colour Centres and Optical Properties, in Field, J.E., Ed. Field, The Properties of Diamond, Academic, London, UK, chapitre 2.
- **Coates J.**, (2000), Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 10815 - 10837.
- **Collins A.T.**, (1982), Colour centers in diamond, Journal of Gemmology, vol. 18, N°1, pp. 37 - 75.
- **Collins A.T., Davies G., Woods G.S.**, (1986), Spectroscopic studies of the H1b and H1c absorption lines in irradiated, annealed type-Ia diamonds, Abstract, Journal of Physics C: Solid State Physics, 19, pp. 3933 - 3944. Site: www.iop.org; Consulté 03/2005.
- **Collins A.T.**, (1998), Handbook of industrial diamonds and diamond films, Marcel Dekker, USA, pp. 10-11.
- **Collins A.T.**, (2001), The color of diamonds and how it may be changed, Journal of Gemmology, vol. 27, pp. 341 - 359.

- **Crowningshield** G.R., (1977), Highlights at the Gem Trade Laboratory: Notes on Fancy Colored Diamond, *Gems & Gemology*, Volume 15, N°10, pp. 306 - 307.
- **Crowningshield** G.R., (1993), Diamond Cyclotron-Treated, *Gems & Gemology*, Volume 29, N°4, pp. 278 - 279.
- **C2RMF**, (2004), Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Musée du Louvre. Site: www.c2rmf.com, consulté en mai 2004.
- **Davies** G., **Collins** A.T., (1993), Vacancy complexes in diamond, *Diamond and Related Materials* 2, pp. 80 - 86.
- **Davies** G., **Manson** N.B., (1993-a), Optical properties of vacancies in diamond, in: *Properties and growth of diamond*, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 159 - 165.
- **Davies** G., **Manson** N.B., (1993-b), Optical properties of vacancy-nitrogen aggregates in diamond, in: *Properties and growth of diamond*, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 173 - 175.
- **Davies** G., (1994), *Properties and growth of diamond*, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 83 - 100, 143 - 144, 159 - 164, 173 - 175.
- **De Beers**, (1997), *Diamant: Schémas, types, synthèses, habitus cristallin, rapport interne*, 15 p.
- **Demazeau** G., (2002), *Diamants de synthèse et produits dérivés*, Pour la science, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, p. 48.
- **De Weerd** F., **Van Royen** J., (2001), Defects in coloured natural diamonds, *Diamond and related materials* 10, pp. 474 - 479. Site: www.elsevier.com
- **De Weerd** F., **Pal'yanov** Y. N., **Collins** A. T., (2003), Absorption spectra of hydrogen in ¹³C diamond produced by high-pressure, high temperature synthesis, Institute of Physics Publishing, *Journal of Physics, Condensed Matter* 15, pp. 3163 - 3170.
- **Element**, (2005), *An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology*, Volume 1, Number 2, March 2005, pp. 67 - 128.
- **Element Six**, société de recherche et de développement du diamant synthétique, www.e6.com. Consulté le 30.01.2006.
- **Farmer** V.C., (1974), *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, Monograph 4, Printed by Adlard & Son Ltd., Bartholomew Press, Dorking, Surrey, 539 p.
- **Field** J.E. Ed., (1992), *The properties of natural and synthetic Diamond*, Academic Press, London, England, pp. 4-12 et pp. 668 - 697.
- **Foucault** A., **Raoult** J-F., (2000), *Dictionnaire de géologie*, 5^{ème} édition, Masson Sciences, Edition Dunod, p.105.
- **Friol** M-F., **Lasnier** B., **Chétanneau** A., **Lisbona** A., (1995), Radioactivité, effets secondaires et gemmes radioactives, fait suite au DUG de Friol M-F, (1994), transparence scientifique en gemmologie, codification internationale des traitements.
- **Fritsch** E., **Stockton** C., (1987), *Infrared spectroscopy in gem identification*, *Gems & Gemology*, Volume 23, N° 1, pp. 18 - 26.
- **Fritsch** E., **Rossman** G.R., (1987), An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems & Gemology* 23, N° 3, pp. 126 - 139.
- **Fritsch** E., **Rossman** G.R., (1988-a), An update on color in gems. Part 2: Colors involving multiple atoms and color centers. *Gems & Gemology* 24, N° 1, pp. 3 - 15.
- **Fritsch** E., **Rossman** G.R., (1988-b), An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena. *Gems & Gemology* 24, N° 2, pp. 81 - 102.
- **Fritsch** E., **Shigley** J.E., **Stockton** C.M., **Koivula** J.I., (1988), Detection of treatment in two unusual green diamonds, *Gems & Gemology*, Volume 24, N° 3, pp. 165 - 168.
- **Fritsch** E., **Shigley** J., (1989), Contribution to the identification of treated colored diamonds: diamonds with peculiar color-zoned pavilions, *Gems & Gemology*, Volume 25, N° 2, pp. 95 - 101.
- **Fritsch** E., **Scarratt** K., **Collins** A., (1991), Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content, *New Diamond Science and Technology*, MRS, Int. Conf. Proc.
- **Fritsch** E., **Shigley** J., (1991), Optical properties of some natural-color and laboratory-irradiated green to blue diamonds, *New Diamond Science and Technology*, MRS Int. Conf. Proc. pp. 677 - 681.
- **Fritsch** E., **Scarrat** K., (1992), Natural-Color Nonconductive Gray-to-Blue Diamonds, *Gems & Gemology* 28, N° 1, pp. 38 - 39.

- **Fritsch E., Scarrat K.**, (1993), Gemmological properties of Type Ia diamonds with an unusually high hydrogen content, *The Journal of Gemmology*, Volume 23, N° 8, pp. 451 - 460.
- **Fritsch E.**, (1998), The nature of color in diamonds. *The nature of diamond*, Ed. Harlow, G.E., Cambridge University Press, UK, pp. 23 - 47.
- **Fritsch E., Shigley J.**, (2002-a), La couleur des diamants, *Pour la science*, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 84 - 91.
- **Fritsch E., Shigley J.**, (2002-b), Des diamants bien traités, *Pour la science*, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 78 - 83.
- **Fritsch E., Notari F., Respinger A., Grobon C.**, (2004), Au Royaume des Diamants, Deuxième Partie, Le Diamant Caméléon, une pierre d'exception; Un diamant caméléon exceptionnel, pp. 28 - 34, Ott Imprimeur-Wasselonne.
- **Goss J.P., Coomer B.J., Jones R., Shaw T.D., Briddon P.R., Öberg S.**, (2001), Interstitial aggregates in diamond, *Diamond and Related Materials* 10, pp. 434 - 438.
Site: www.elsevier.com
- **Hainschwang T.**, (2002), Gemlab, Research 4, Defects produced in natural diamond by color treatments. Site: www.gemlab.net
- **Hainschwang T.**, (2003), Classification and color origin of brown diamonds, Diplôme d'Université de Gemmologie, 91p.
- **Hainschwang T., Simic D., Fritsch E., Deljanin B., Woodring S., DelRe N.**, (2005), A Gemmological Study of A Collection of Chameleon Diamonds, *Gems & Gemology*, Vol. 41, N°1, pp.20 - 34.
- **Hainschwang T., Respinger A.**, (2006), New data on the annealing behaviour of H1b and H1c in heavily irradiated type Ia diamond, soumis en 2006, *Journal of Gemmology*.
- **Hainschwang T., Respinger A., Notari F., Surbeck H.**, (2006), The annealing behaviour of neutron irradiated "black" diamonds, soumis en juin 2006, *Gems & Gemology*.
- **Hall M.**, (2001), Heat-Treated Black Diamond: Before and After. *Gems & Gemology*, Vol. 37, N°3, pp. 214 - 216.
- **Hargett D.**, (1990), Diamond Electron Irradiated, *Gems & Gemology*, Volume 26, N°3, pp. 220 - 221.
- **Harlow G.E.**, (1998), The nature of color in diamonds. *The nature of diamond*, Ed. Harlow, G.E., Cambridge University Press, UK, pp. 5 - 22.
- **Harvey H.**, (1994), Fancy-color diamonds, Fancoldi Registered Trust, Liechtenstein, 184 p.
- **Hendencourt (D') L., Jones A., Hill H.**, (2002), Les diamants interstellaires, *Pour la science*, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 40 - 43.
- **Herschey J. W.**, (1940), The book of diamond, Their curious lore, properties, tests and synthetic manufacture, Hearthsides Press, New-York, USA, chap. 8.
- **Hurwit K.N.**, (1990), Treated Green, *Gems & Gemology*, Volume 26, N°4, p. 296.
- **Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J., Dogadkin N.N., Shiryayev A.A.**, (2001), Optical characterization of some irradiation-induced centers in diamond, *Diamond and Related Materials*, Volume 10, Issue 1, Janvier 2001, pp. 18 - 26. Abstract.
Site: www.sciencedirect.com. Consulté: 6.12.2004
- **Jacobs H., Chatrian N.**, (1884), *Le Diamant*, G. Masson éditeur, 356 p.
- **Kaminsky F.V., Khachatryan G.K.**, (2001), Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data. *The Canadian Mineralogist*, 39(6), 2001, pp. 1733 - 1745.
- **Kane R.E., McClure F., Menzhausen J.**, (1990), The Legendary Dresden Green Diamond, *Gems & Gemology*, Volume 26, N°4, pp. 248 - 266.
- **Kiflawi I., Bruley J.**, (2000), The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidities In diamonds. *Diamond and Related Material*, Vol. 9, pp. 87 - 93.
- **King J.M., Moses T. M., Shigley J.E., Welbourn C. M., Lawson S. C., Cooper M.**, (1998), Characterizing Natural-Color Type IIb Blue Diamonds, *Gems & Gemology*, vol. 34, N°4, pp. 246 - 268.
- **Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E.**, (1992c), Gem News: More on irradiated "black" diamonds, *Gems & Gemology* 28, N°4, pp. 276-277.
- **Koivula J.I.**, (2002), *Pour la science*, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 26 - 29.
- **Liddicoat R.T., Hummel J.H., Avshalomov D.**, (1993), *The GIA Diamond Dictionary*, Third

- edition, Gemological Institute of America, Santa Monica, CA, USA, pp. 118-119.
- **Liddicoat** R.T., (1993), Handbook of Gem Identification, 3rd edition, G.I.A., Santa Monica, USA, chapitres 2, 3, 24 et pp. 157 - 162, chapitre 14.
 - **McClure** S.F., **Smith** C.P., (2000), Gemstone Enhancement and Detection in the 1990's, Gems & Gemology, Volume 36, N°4, pp. 340, 344 et 345.
 - **Mc Millan** P.F., **Hofmeister** A.M., (1988), Reviews in Mineralogy, Volume 18, Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Hawthorne F.C. Editor, Mineralogical Society of America, Chapter 4, Infrared and Raman Spectroscopy, pp. 99 - 129.
 - **Massi** L., (2003), Défauts responsables de la couleur brune dans les diamants, Diplôme d'Etudes Approfondies "Sciences des Matériaux", Mémoire de stage, Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, France, 35 p.
 - **Massi** L., **Fritsch** E., **Collins** A.T., **Hainschwang** T., **Notari** F. (2005), The "amber centres" and their relation to the brown colour in diamond, Diamond and Related Materials, Vol. 14, pp. 1623 - 1629.
 - **Mathieu** J.P., **Kastler** A., **Fleury** P., (1991), Dictionnaire de physique, 3^{ème} édition, Masson, Eyrolles, F, 567 p.
 - **Meyer** H.O.A., **Seal** M., (1998), Natural diamond, Handbook of industrial diamonds and diamond films, Marcel Dekker, USA, p. 505.
 - **Moses** T., **Reinitz** I.M., **Johnson** M.L., **King** J.M., **Shigley** J., (1997), A Contribution to Understanding the Effect of Blue Fluorescence on the Appearance of Diamonds, Gems & Gemology, Volume 33, N° 4, pp. 244 - 259.
 - **Nassau** K., (1980), Irradiation-Induced Colors In Gemstones, Gems & Gemology, vol. 16, N°3, pp. 343 - 355.
 - **Nassau** K., (1983), The Physics and Chemistry of Color, The Fifteen Causes of Color, Wiley interscience. Part V: Color involving band theory, chapter 8: Colors in Metals and Semiconductors, Semiconductor Color Caused by Impurities, pp. 172 - 179; chapter 9: Color Centers, Color-Center-Like Color Changes p. 201.
 - **Nassau** K., (1984), Gemstone Enhancement, Butterworths, GB, pp. 124 - 132.
 - **Nazaré** M.H., (1992), Isolated substitutional nitrogen in diamond, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 85-87.
 - **Notari** F., (2002-a), Les diamants incolores de bijouterie, Pour la science, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 92 - 104.
 - **Notari** F., (2002-b), Traitement du diamant noir par graphitisation "Interne", Revue de Gemmologie AFG, N° 145 / 146, pp. 42 - 59.
 - **Notari** F., **Surbeck** H., **Hainschwang** T., **Baptist** M., **Bosshart** G., **Grobon** C., **Respinger** A., (2006), Strongly radioactive treated green diamonds, Gems and Gemology, non soumis.
 - **Pagel-Theisen** V., (2001), Diamond grading ABC, The Manual, 9th new revised and enlarged edition, Rubin and son n.v., Printed by Drucksercice Styrian GmbH, Graz, pp. 86 - 94.
 - **Palmer** D.W., (1993), Rate of production of radiation damage in diamond (especially by electrons in the MeV range), in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 143 - 144.
 - **Pierson** H.O., (1993), Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, Noyes, N.J., USA p. 1 - 42, 244 - 276, 290 - 300.
 - **Prelas** M.A., **Popovici** G., **Bigelow** L.K., (1998), Handbook of industrial diamonds and diamond films, chapitre 10.
 - **Rapaport News**, Imperial Red Diamonds, www.diamonds.net, site consulté le 16.08.2006.
 - **Reinitz** I., **Johnson** M.L., (1994), Americium-Treated Green Diamond, Gems & Gemology, Volume 30, N° 3, p.185.
 - **Reinitz** I., **Koivula** J.I., **Elen** S., **Buerki** P., **Mulhmeister** S., (2000), Gem Trade Lab Notes: With Evidence of Another New Diamond Treatment, Gems & Gemology, Volume 36, N°1, pp. 61-62.
 - **Robertson** R., **Fox** J.J., **Martin** A.E., (1934), Two types of diamond, Philosophical Transactions, A232, pp. 463-535.
 - **Rondeau** B., **Fritsch** E., **Guiraud** M., **Chalain** J-P., **Notari** F., (2004), Three historical "asteriated" hydrogen-rich diamonds: growth history and sector dependent impurity incorporation, Diamond and Related Materials 13, pp. 1658 - 1673. Site: www.elsevier.com

- **Rouessac F., Rouessac A., Cruché D.**, (2004), Analyse Chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, chapitre 10: spectrométrie du moyen et du proche infrarouge, pp. 175 - 200, 6^{ème} édition, Edition Dunod.
- **Saada D.**, (2000), Vacancy in diamond, extrait de thèse. Site: www.phycomp.technion.ac.il
Consulté le 11.11.2003.
- **Saada D.**, (2000), Hydrogen in diamond, extrait de thèse. Site: www.phycomp.technion.ac.il
Consulté le 11.11.2003.
- **Sarmant J.-P.**, (1992), Dictionnaire de physique, Hachette, 311 p.
- **Sautter V., Lorand J.-P., Gillet P.**, (2002), Pour la science, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 2 - 11.
- **Schrauder M., Navon O.**, (1993), Solid carbon dioxide in a natural diamond, Nature, volume 365, pp. 42 - 44, septembre 1993.
- **Setton R.**, (1997), in Bernier et Lefrant.
- **Shigley J.E., Fritsch E., Stockton C.M., Koivula J.I., Fryer C.W., Kane R.E.**, (1986), The geological properties of the Sumitomo gem-quality synthetic yellow diamonds, Gems & Gemology, volume 22, N° 4, p. 197.
- **Smith C.P., Bosshart G., Ponahlo J., Hammer V.M.F., Klapper H., Schmetzer K.**, (2000), Ge Pol Diamonds; Before and after, Understanding vacancies, interstitials, and color centers, Gems & Gemology, Vol. 36, N° 3, pp. 194 - 195.
- **Sunagawa I.**, (1995), The distinction of natural from synthetic diamonds, The Journal of Gemmology, Volume 24, N°7, pp. 493 - 495.
- **Sunagawa I., Fritsch E.**, (2002), La forme des cristaux, Pour la science, dossier n°35, Les diamants, hors série avril/juin 2002, pp. 34 - 39.
- **Tolansky S.**, (1962), The History and Use of Diamond, Methuen & Co., Ltd., London, England, chapitres 2 et 9.
- **Wannenburg A.J., Johnson P.**, (1990), Diamond People, Norfolk House Publishers, chapitre 5.
- **Walker J.**, (1979), Optical absorption and luminescence in diamond, Rep. Prog. Phys., 42, GB, pp. 1605 - 1659.
- **Wang W., Gelb T.**, (2004), Rare Type Ila Pink Diamond, with Green Radiation Stains, Gems & Gemology, Volume 40, N°1, pp. 59 - 60.
- **Ward F.**, (1979), The incredible crystal diamonds, National Geographic, Vol. 155, N°1, January 1979, pp. 85 - 113.
- **Webster R.**, (1994), Gems, Their Sources, Description and Identification 5th Ed. Rev. by B.W. Anderson, Butterworth-Heinemann Ltd, London, GB, 1026 p.
- **Wikipedia**, L'Encyclopédie libre, recherche faite avec les mots diamants et irradiation, www.wikipedia.com, consulté le 04.01.2005.
- **Wilks E., Wilks J.**, (1991), Properties and applications of Diamonds, Butterworth-Heinemann, pp. 62 - 94, 166 - 173 et 278 - 289.
- **Woods G.S., Collins A.T.**, (1982), The 1450 cm⁻¹ infrared absorption in annealed, electron-irradiated type I diamonds, Abstract, Journal of Physics C, Solid State Physics, 15, L949-L952. Site: www.iop.org Consulté en mars 2005.
- **Woods G.S.**, (1984), Infrared absorption studies of the annealing of irradiated diamonds, Philosophical Magazine B, 1984, GB, Vol. 50, N° 6, pp. 673 - 688.
- **Woods G.S., Collins A.T.**, (1986), New developments in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds, The Journal of Gemmology, Vol. 20 n° 2, pp. 75 - 82.
- **Woods G.S.**, (1992-a), The "type" terminology for diamonds, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 83 - 84.
- **Woods G.S.**, (1992-b), The A aggregate of nitrogen in diamond, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 88 - 89.
- **Woods G.S.**, (1992-c), The B aggregate of nitrogen in diamond, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 90 - 91.
- **Woods G.S.**, (1992-d), Other nitrogen aggregates in diamond, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 92 - 93.

- **Woods** G.S., (1992-e), Planar defects observed in nitrogen-rich diamond, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 94 - 96.
- **Woods** G.S., (1992-f), Interconversion between the various forms of nitrogen in diamond, in: Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, published by INSPEC, IEE, London, UK, pp. 98 - 100.
- **Woods** G.S., **Collins** A.T., (1986), New developments in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds, The Journal of Gemmology, Volume 20, N° 2, pp. 75 - 82.
- **Zaitsev** A.M., (1998), Optical properties, Handbook of industrial diamond and films, Marcel Dekker, USA, pp. 227 - 376.
- **Zaitsev** A.M., (2001), Optical properties of diamond, a Data Handbook, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 19 - 68, 125 - 402 et 429 - 446.

VIII. Annexes

VIII.1. Fiches des échantillons

Echantillons	Poids en ct	Dimensions en mm	Fluorescence UVL (366 nm) et intensité après irradiation et chauffage	Fluorescence UVC (254 nm) et intensité après irradiation et chauffage
AR-015-DUG	0.09 ₄	∅ ± 2.76 - 2.79 / 1.85	Inerte	Inerte
AR-016-DUG	0.14 ₅	∅ ± 3.31 - 3.39 / 2.00	Jaune, moyen	Orange, faible
AR-018-DUG	0.07 ₀	∅ ± 2.47 - 2.58 / 1.61	Jaune, moyen	Inerte
AR-019-DUG	0.10 ₁	∅ ± 2.91 - 2.95 / 1.75	Jaune vert, fort	Jaune vert, fort
AR-024-DUG	0.03 ₇	∅ ± 2.08 - 2.14 / 1.27	Jaune, faible	Orangé
AR-025-DUG	0.03 ₇	∅ ± 2.07 - 2.10 / 1.20	Inerte	Inerte
AR-027-DUG	0.05 ₂	∅ ± 2.12 - 2.17 / 1.61	Jaune vert, moyen	Inerte
AR-028-DUG	0.05 ₀	∅ ± 2.24 - 2.28 / 1.45	Jaune vert, fort	Jaune vert, faible
AR-030-DUG	0.04 ₃	∅ ± 2.03 - 2.06 / 1.46	Jaune vert, léger	Inerte
AR-031-DUG	0.02 ₀	∅ ± 1.53 - 1.57 / 1.17	Inerte	Inerte
AR-034-DUG	0.03 ₂	∅ ± 1.97 - 2.03 / 1.26	Jaune, léger	Inerte
AR-035-DUG	0.05 ₈	∅ ± 2.10 - 2.13 / 1.61	Jaune vert, fort	Jaune vert, faible
AR-036-DUG	0.03 ₄	∅ ± 1.87 - 1.95 / 1.25	Jaune vert, moyen	Inerte
AR-037-DUG	0.03 ₉	∅ ± 2.06 - 2.10 / 1.40	Vert jaune, fort	Vert jaune, faible
AR-038-DUG	0.03 ₂	∅ ± 1.81 - 1.84 / 1.30	Orange, moyen	Inerte
AR-040-DUG	0.05 ₀	∅ ± 2.13 - 2.18 / 1.47	Vert jaune, fort	Jaune, faible
AR-044-DUG	0.04 ₄	∅ ± 2.06 - 2.09 / 1.44	Jaune vert,	Jaune vert, léger
AR-045-DUG	0.02 ₁	∅ ± 1.57 - 1.61 / 1.14	Jaune vert, fort	Jaune vert, faible
AR-046-DUG	0.04 ₆	∅ ± 2.17 - 2.23 / 1.48	--	--
AR-048-DUG	0.01 ₉	∅ ± 1.54 - 1.58 / 1.06	Inerte	Inerte

VIII.2. Nouvelle numérotation de référence des échantillons

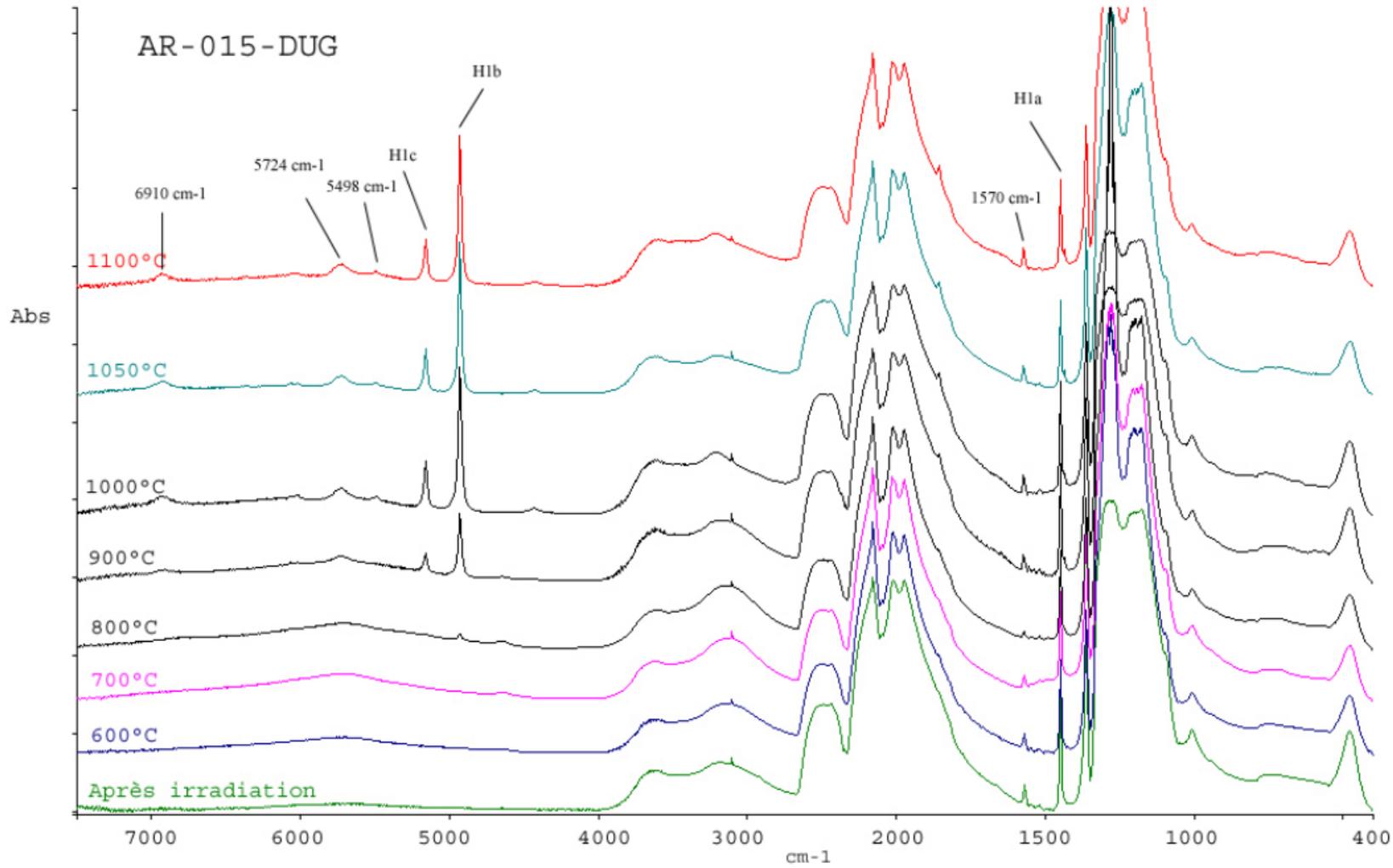
Les échantillons portant les références AR015, 016, 018, 019, 024, 025, 027, 028, 030, 031, 034 à 038, 040, 044 à 046 et 048, et les essais n°6, 7, 8 et 9 sont portés à la collection Franck Notari et sont référencés sous les numéros correspondant à celle-ci.

Correspondance des échantillons :

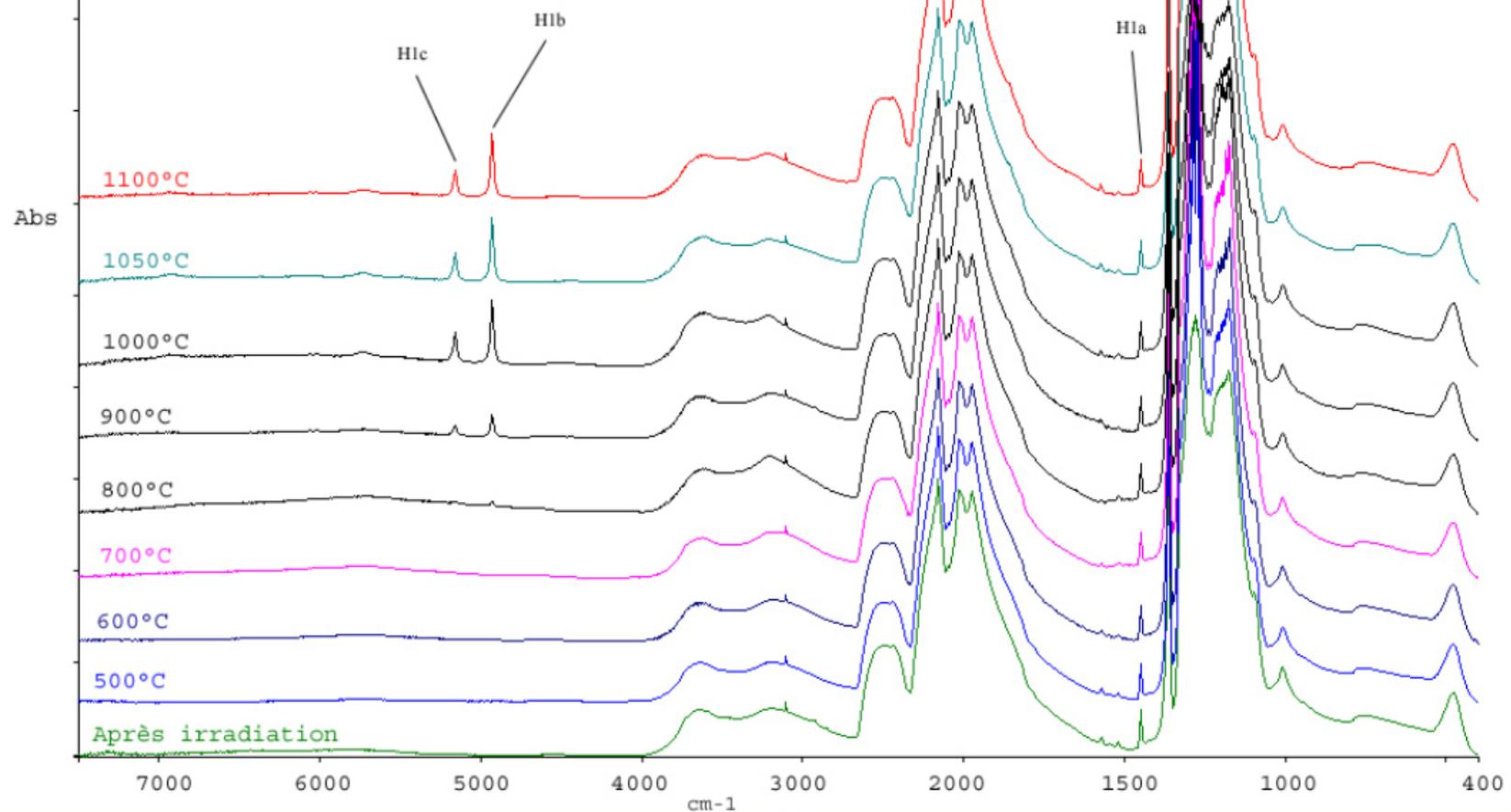
Numéros de référence échantillons DUG	Numéros de référence collection F. Notari
AR-015-DUG	FN-7810
AR-016-DUG	FN-7811
AR-018-DUG	FN-7812
AR-019-DUG	FN-7813
AR-024-DUG	FN-7814
AR-025-DUG	FN-7815
AR-027-DUG	FN-7816
AR-028-DUG	FN-7817
AR-030-DUG	FN-7818
AR-031-DUG	FN-7819
AR-034-DUG	FN-7820
AR-035-DUG	FN-7821
AR-036-DUG	FN-7822
AR-037-DUG	FN-7823
AR-038-DUG	FN-7824
AR-040-DUG	FN-7825
AR-044-DUG	FN-7826
AR-045-DUG	FN-7827
AR-046-DUG	FN-7828
AR-048-DUG	FN-7829
Essai n°6	FN-7830
Essai n°7	FN-7831
Essai n°8	FN-7832
Essai n°9	FN-7833

VIII.3. Spectres infrarouges des échantillons, groupés par palier de température

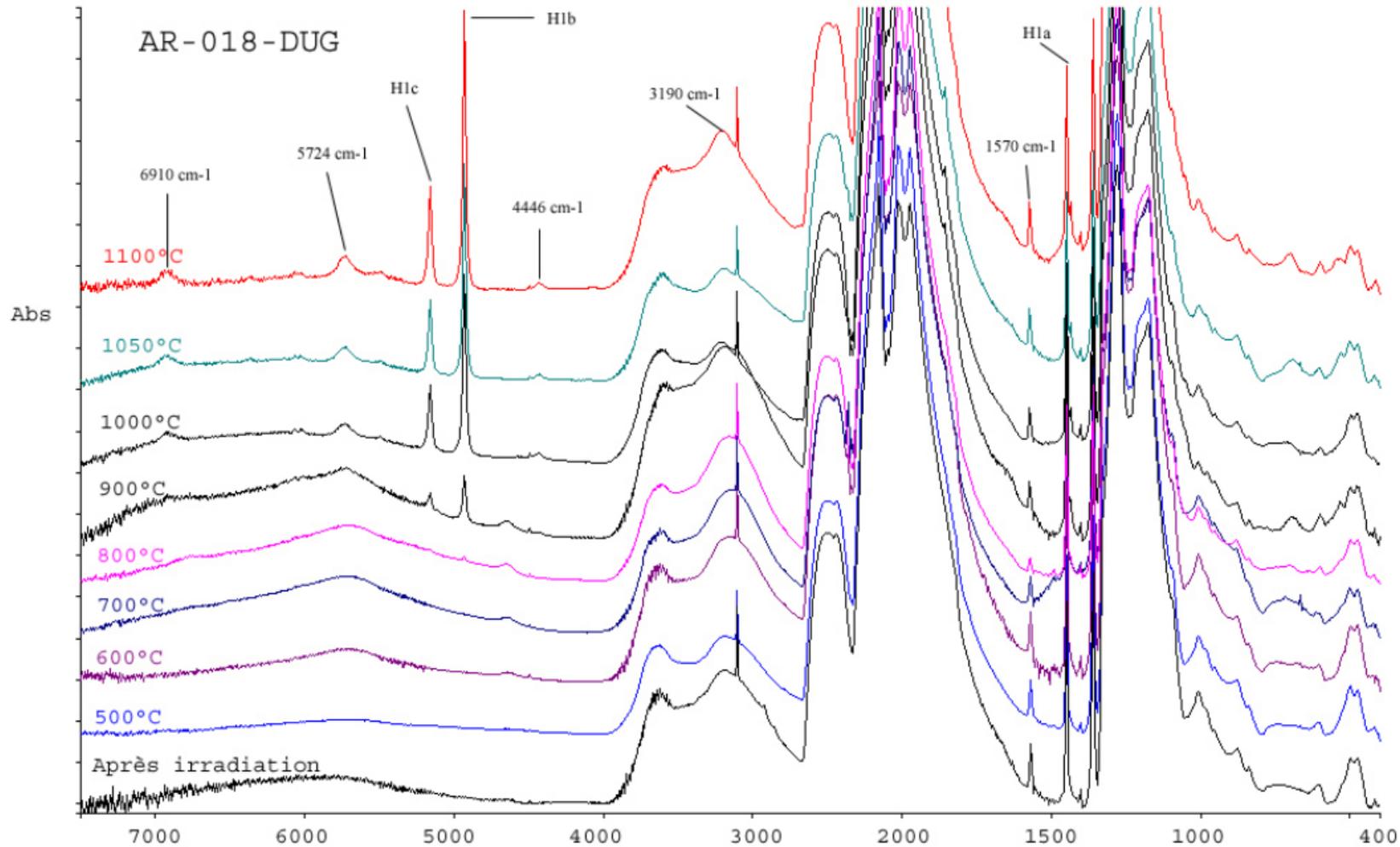
AR-015-DUG



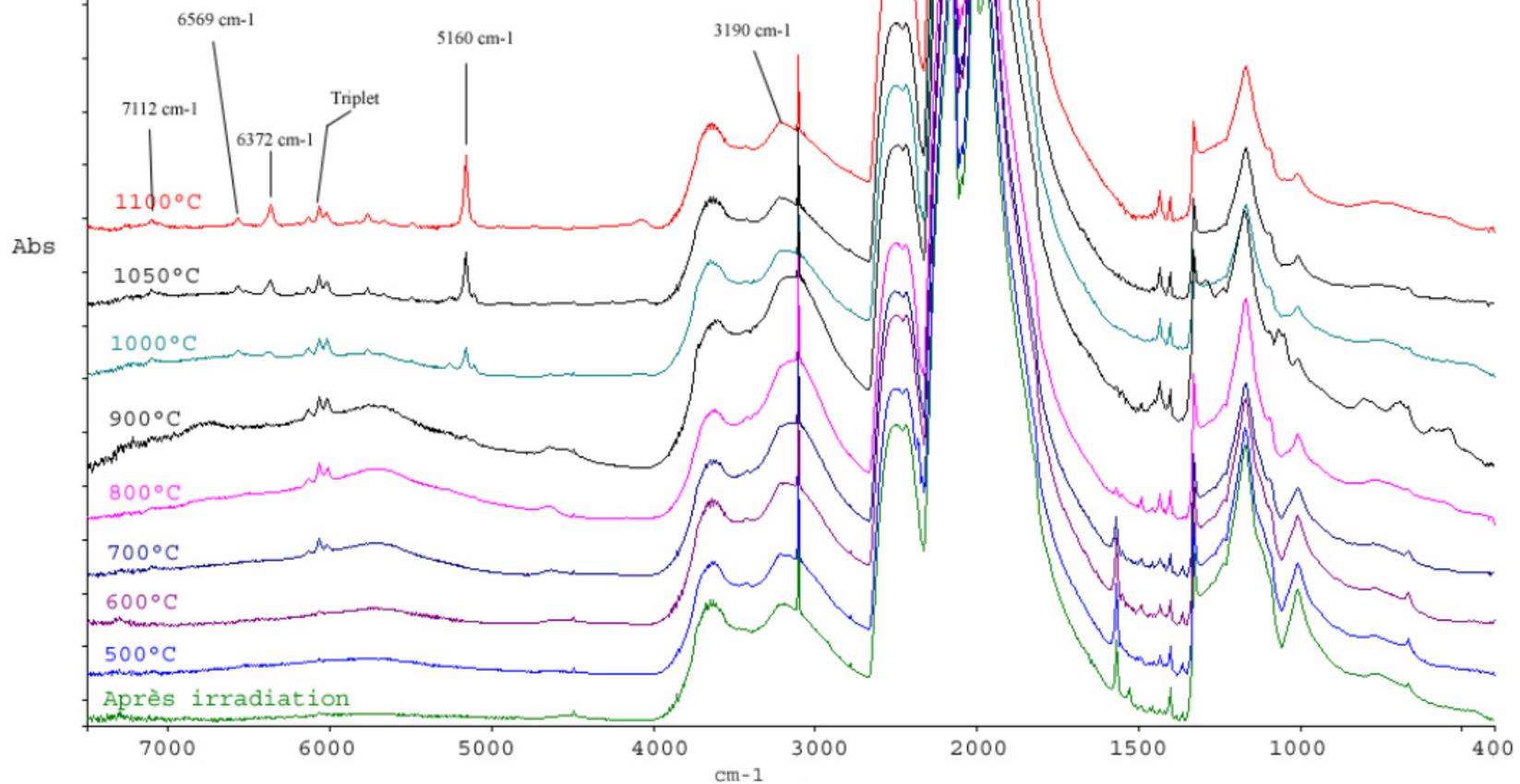
AR-016-DUG



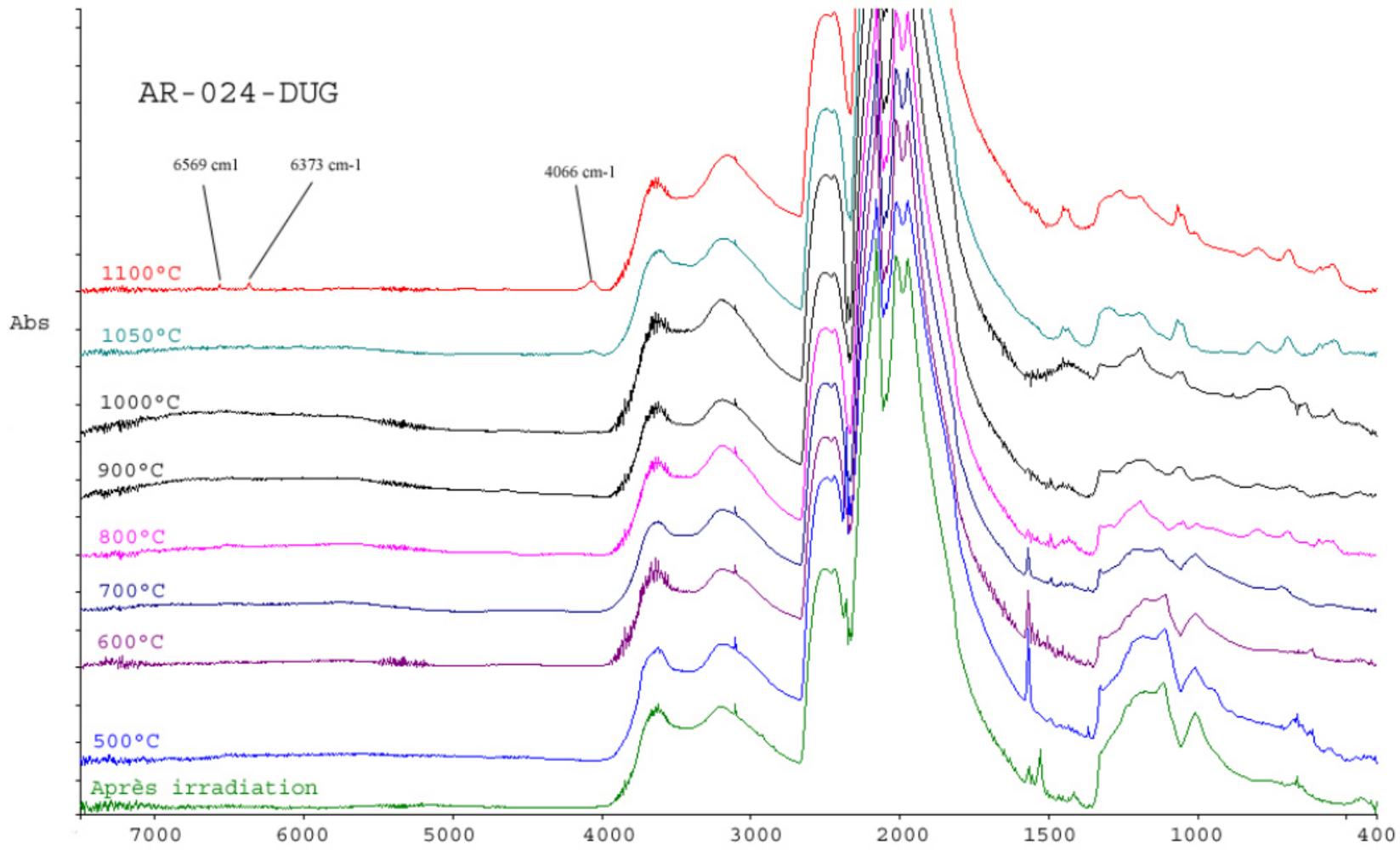
AR-018-DUG

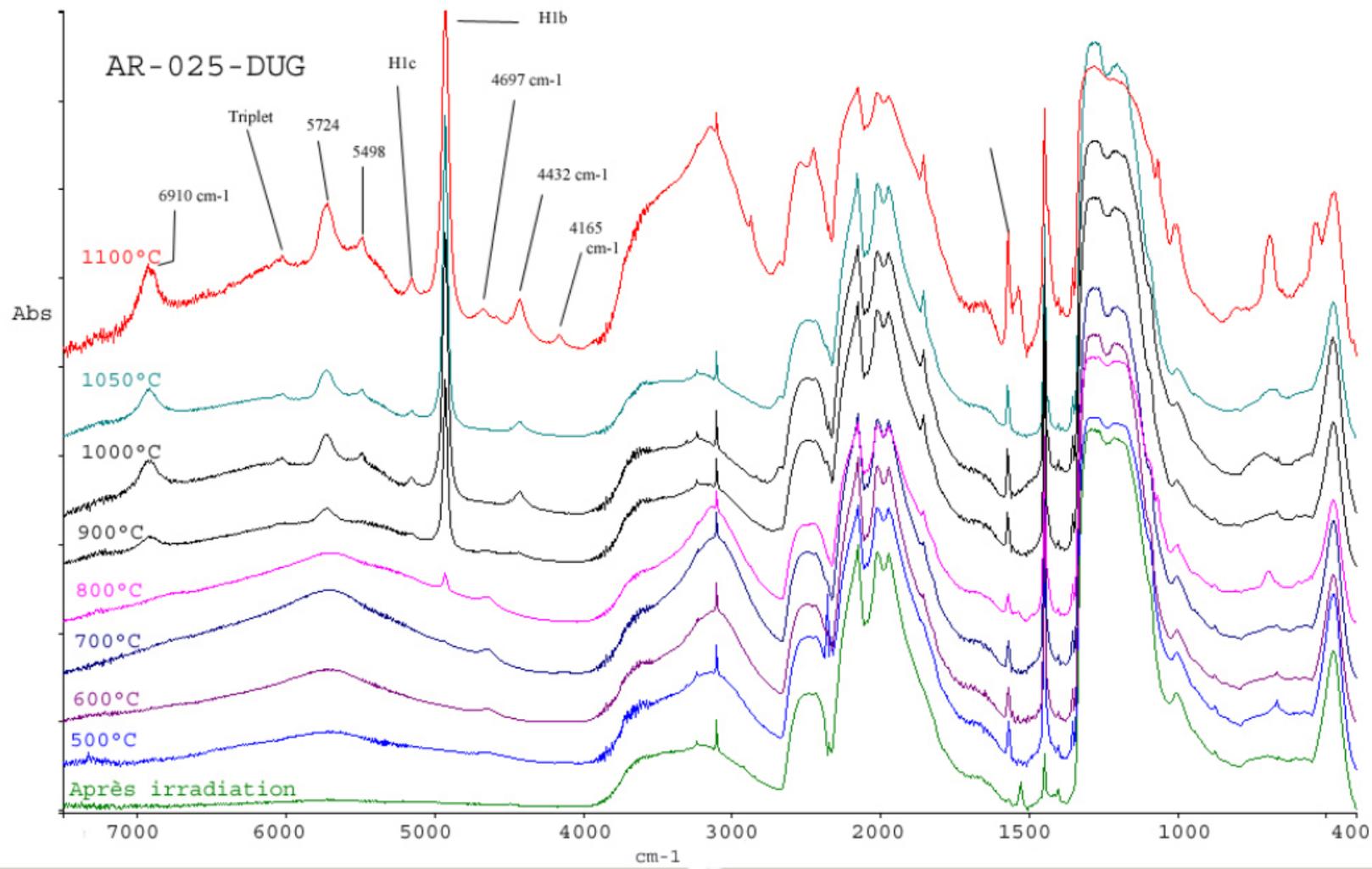


AR-019-DUG

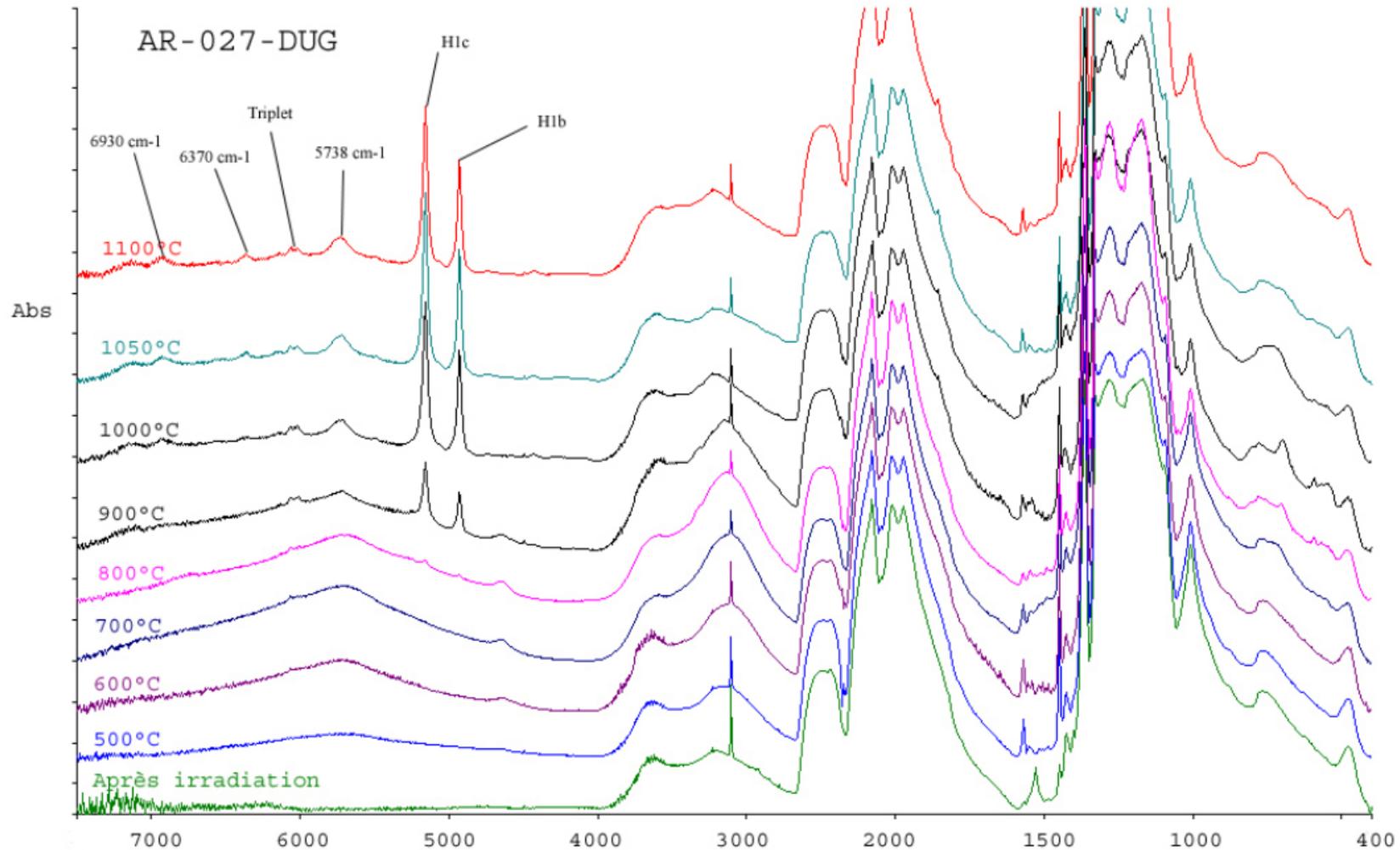


AR-024-DUG

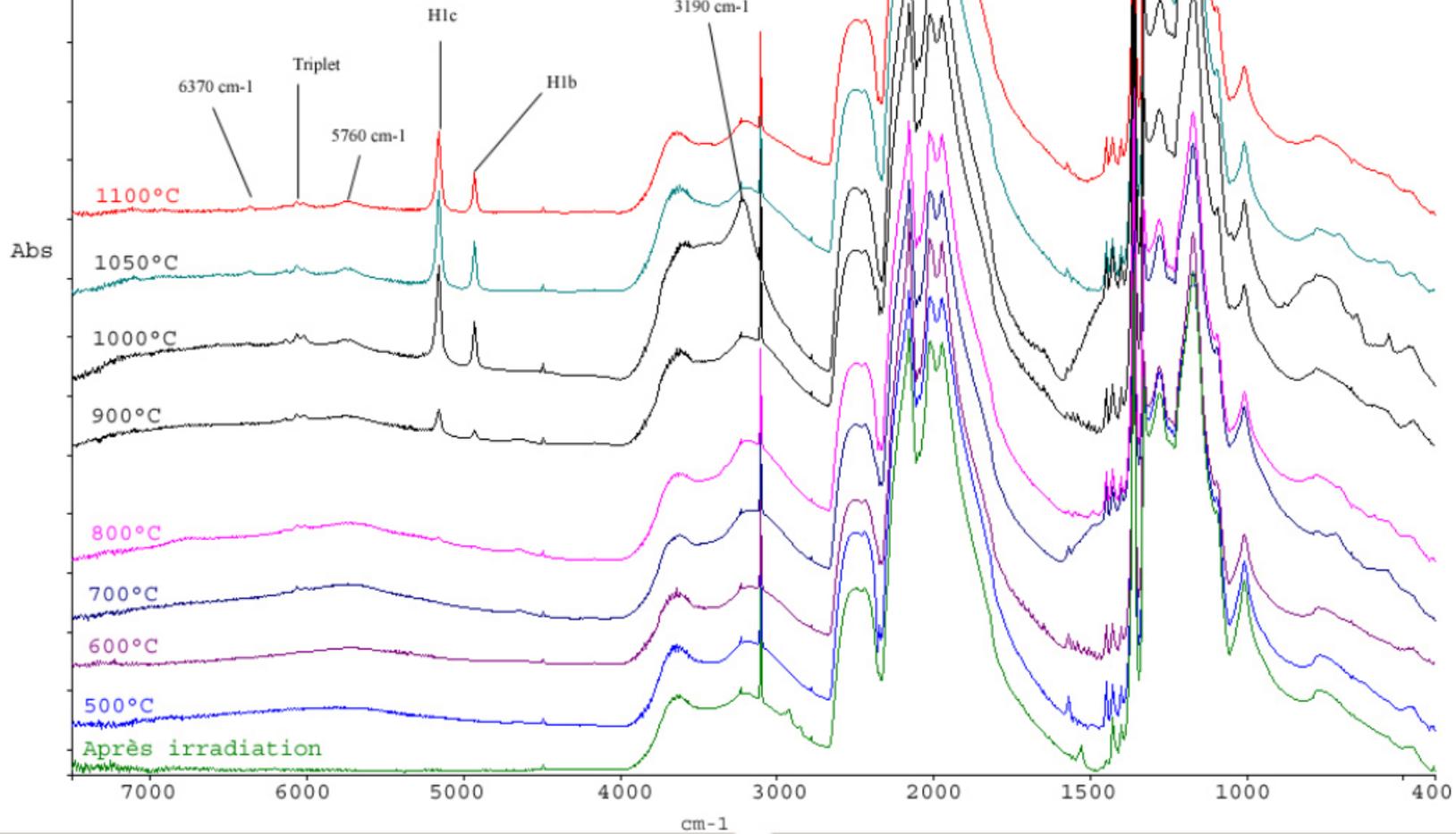




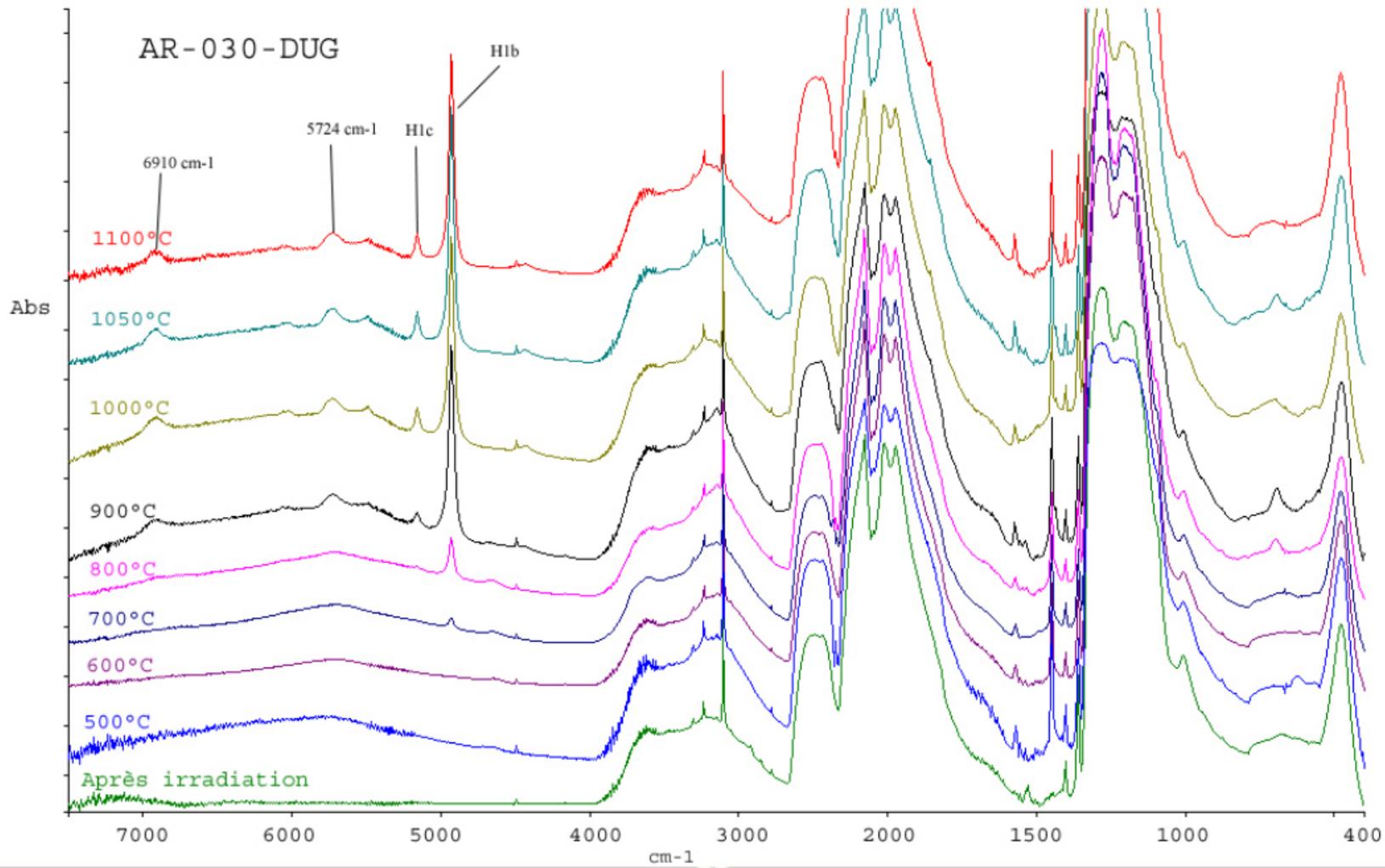
AR-027-DUG



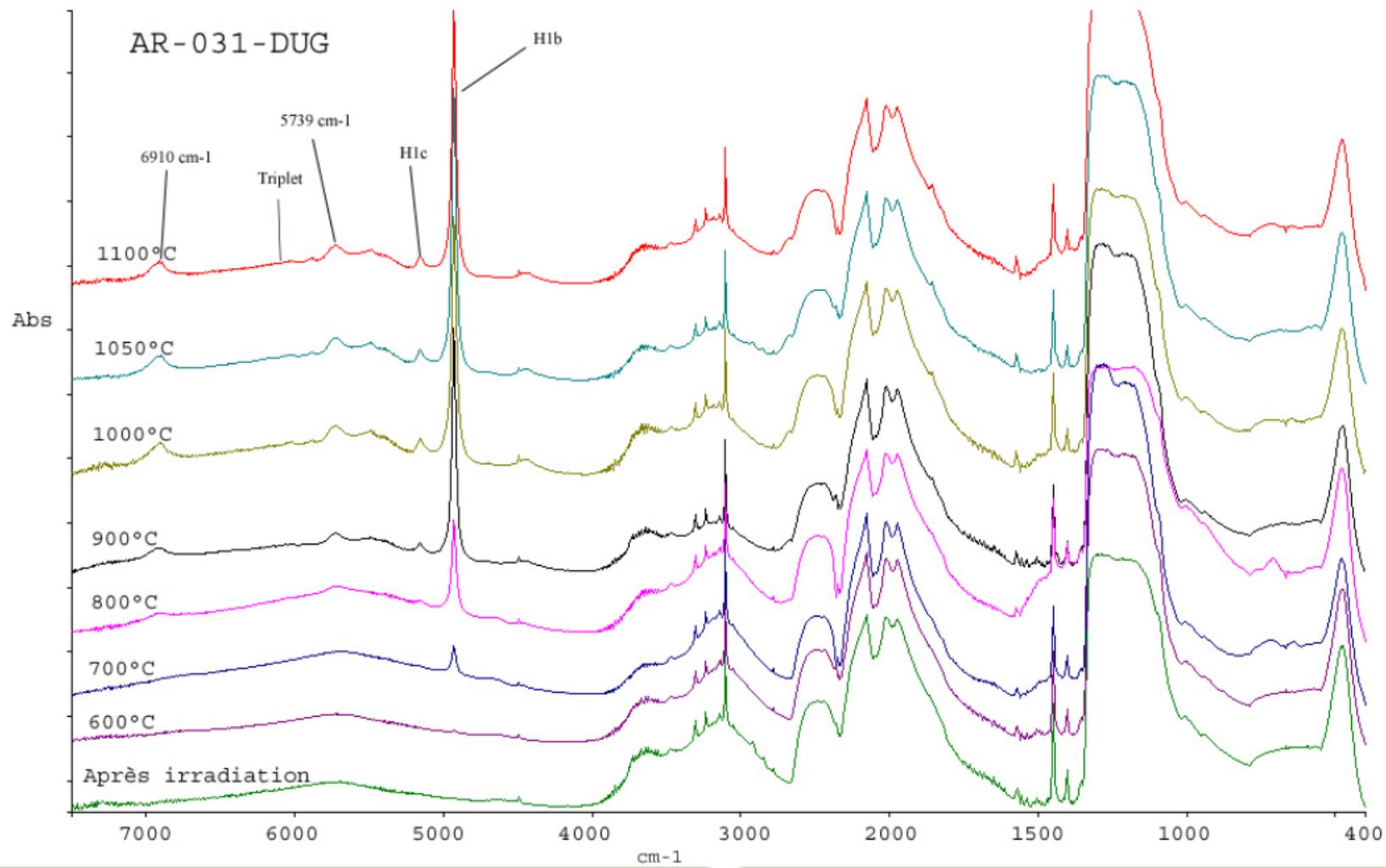
AR-028-DUG

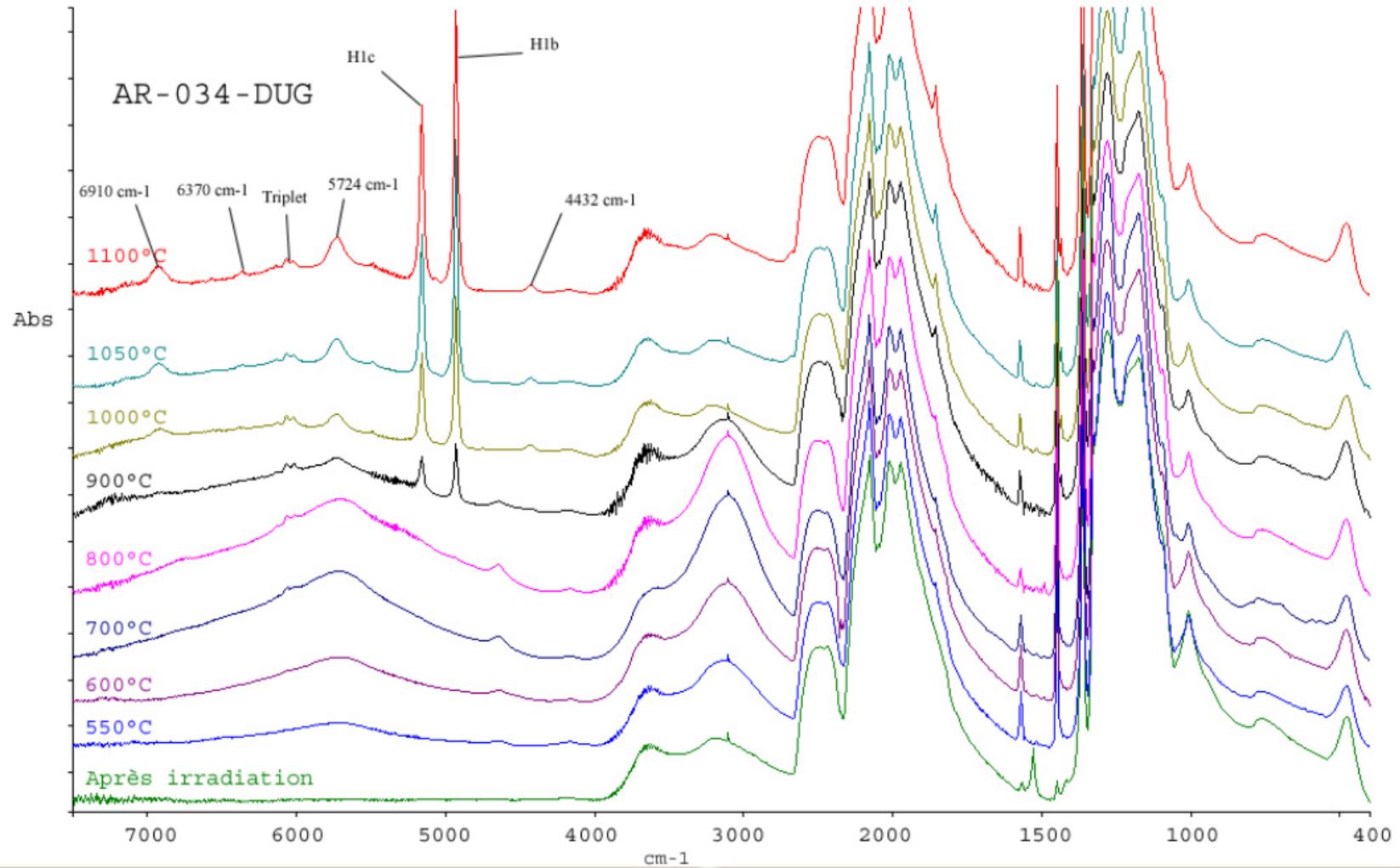


AR-030-DUG

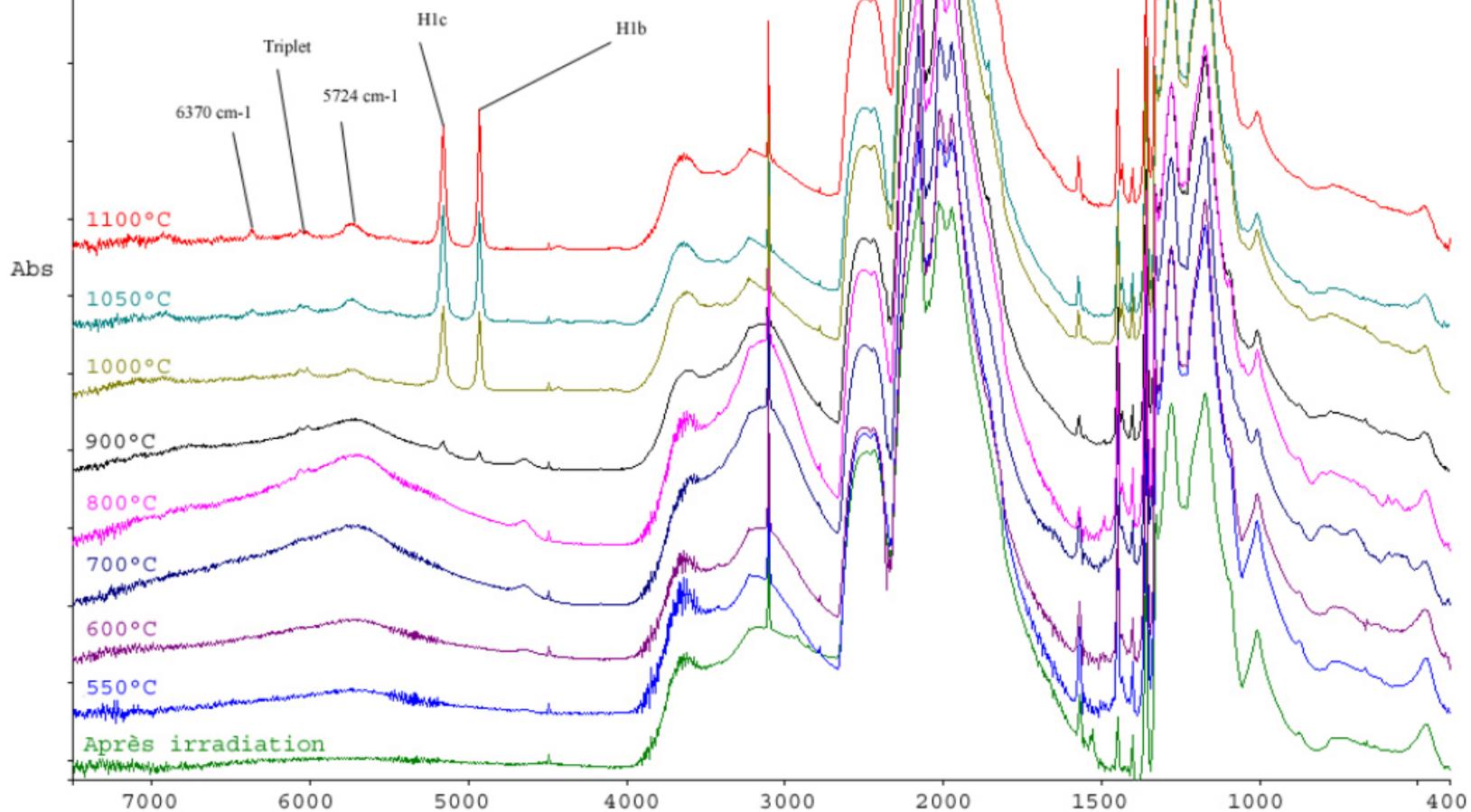


AR-031-DUG

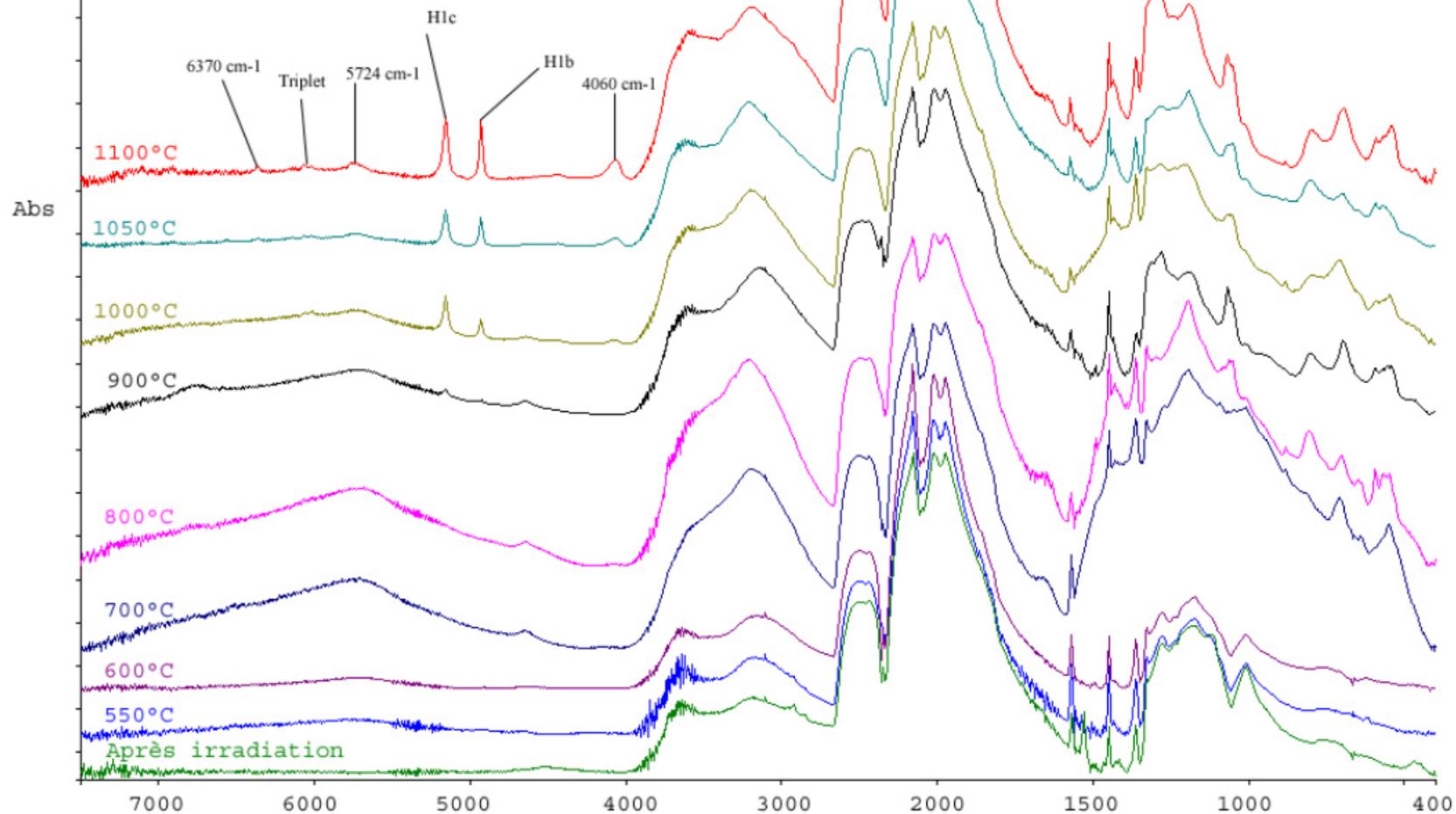




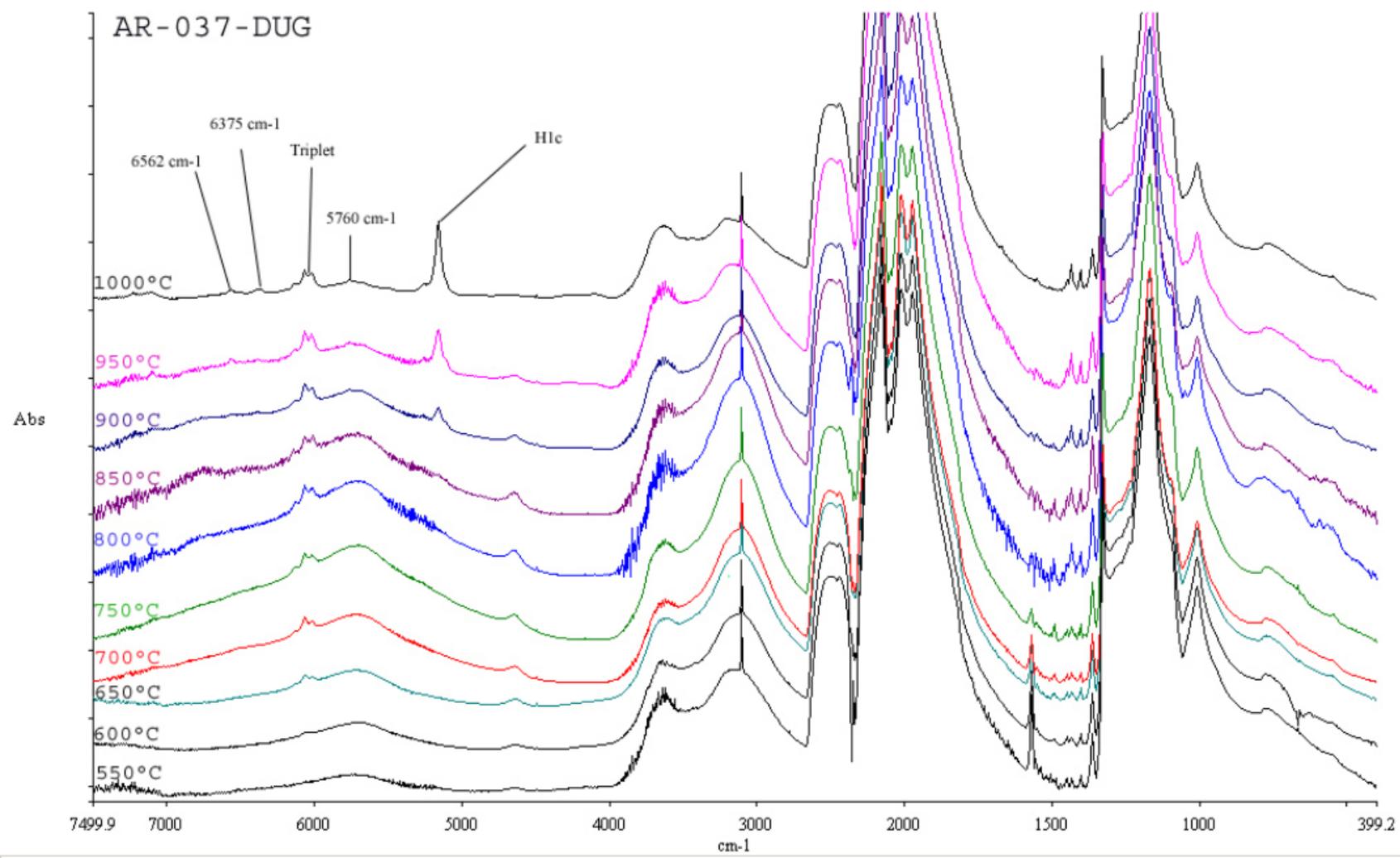
AR-035-DUG



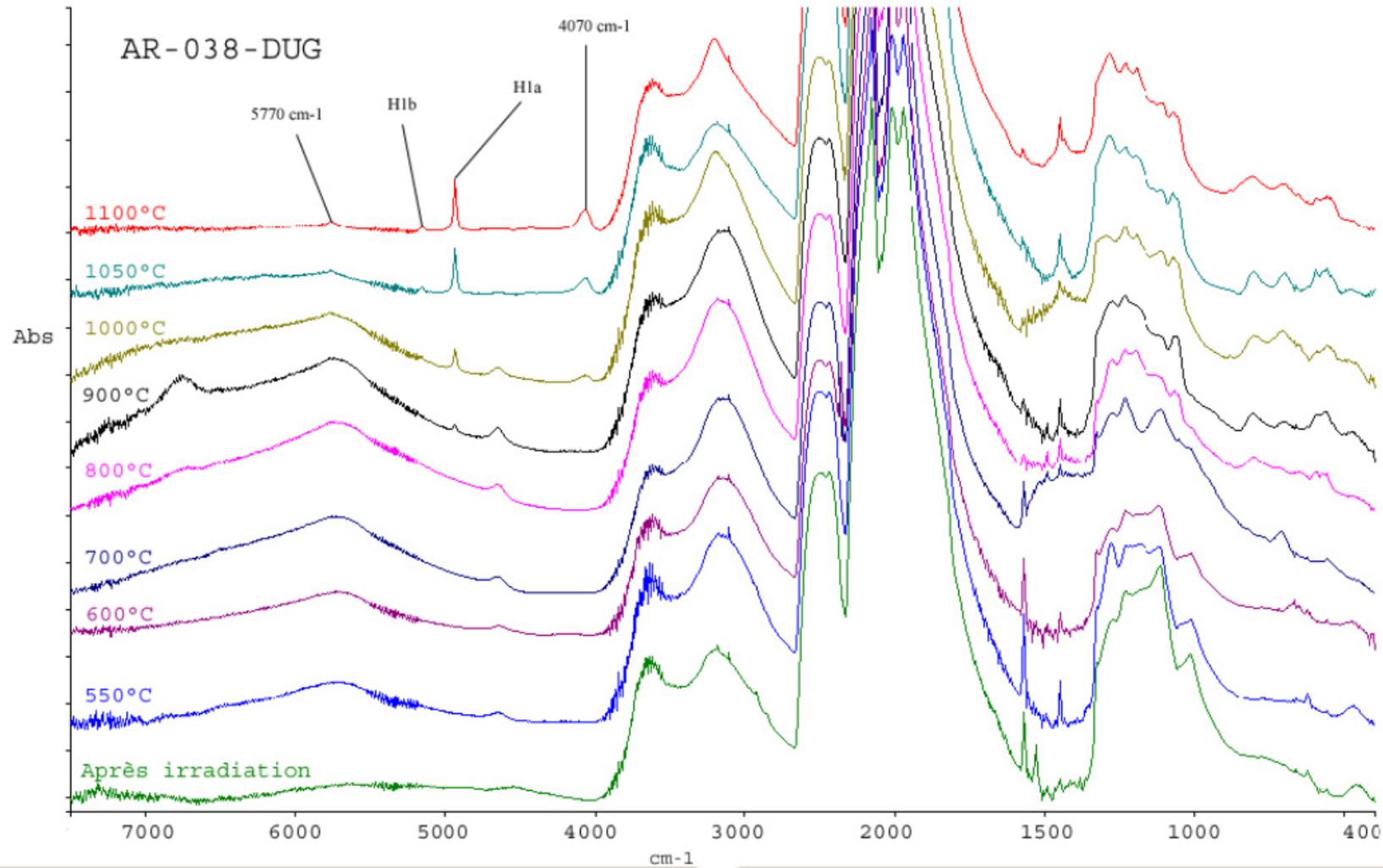
AR-036-DUG



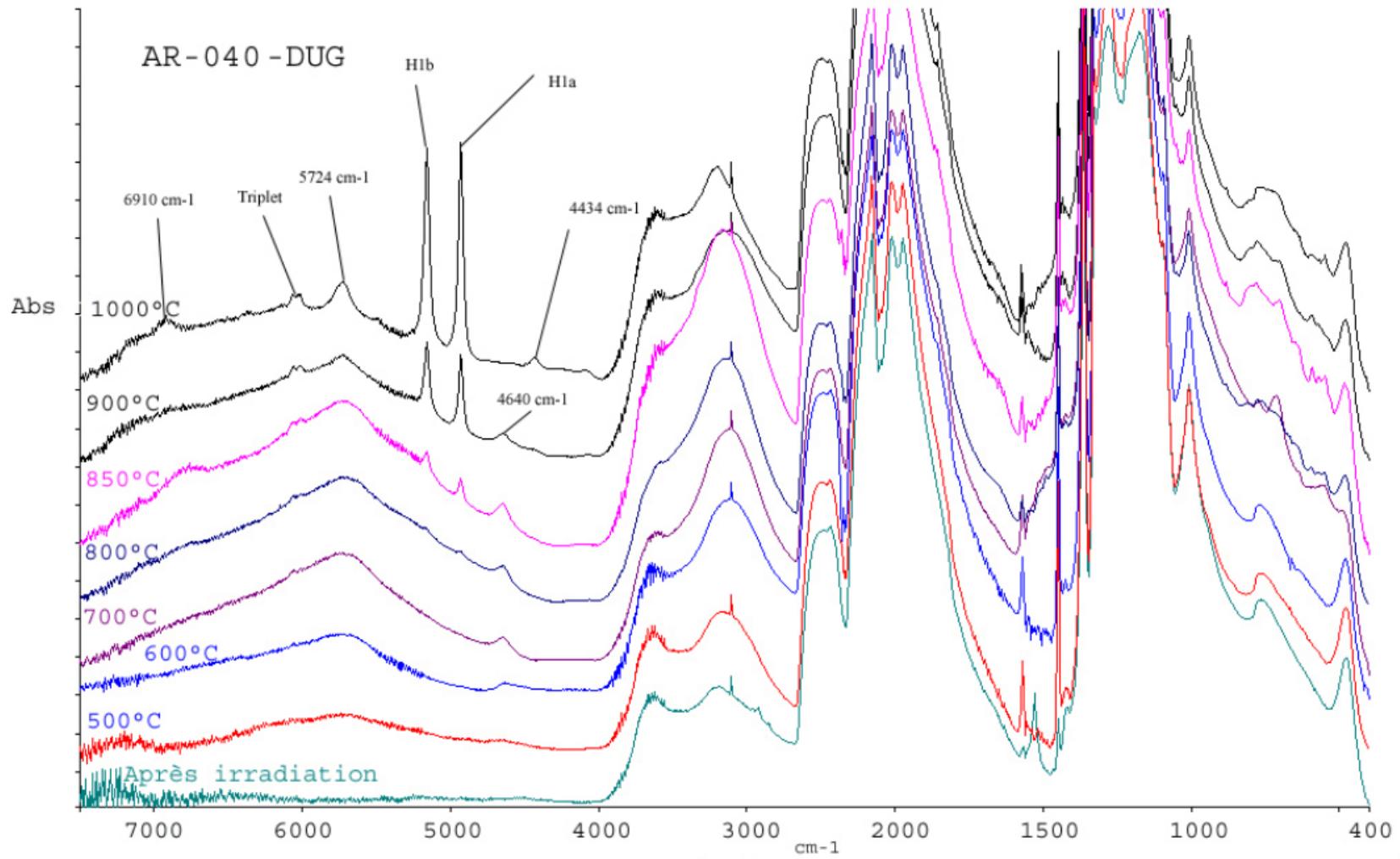
AR-037-DUG



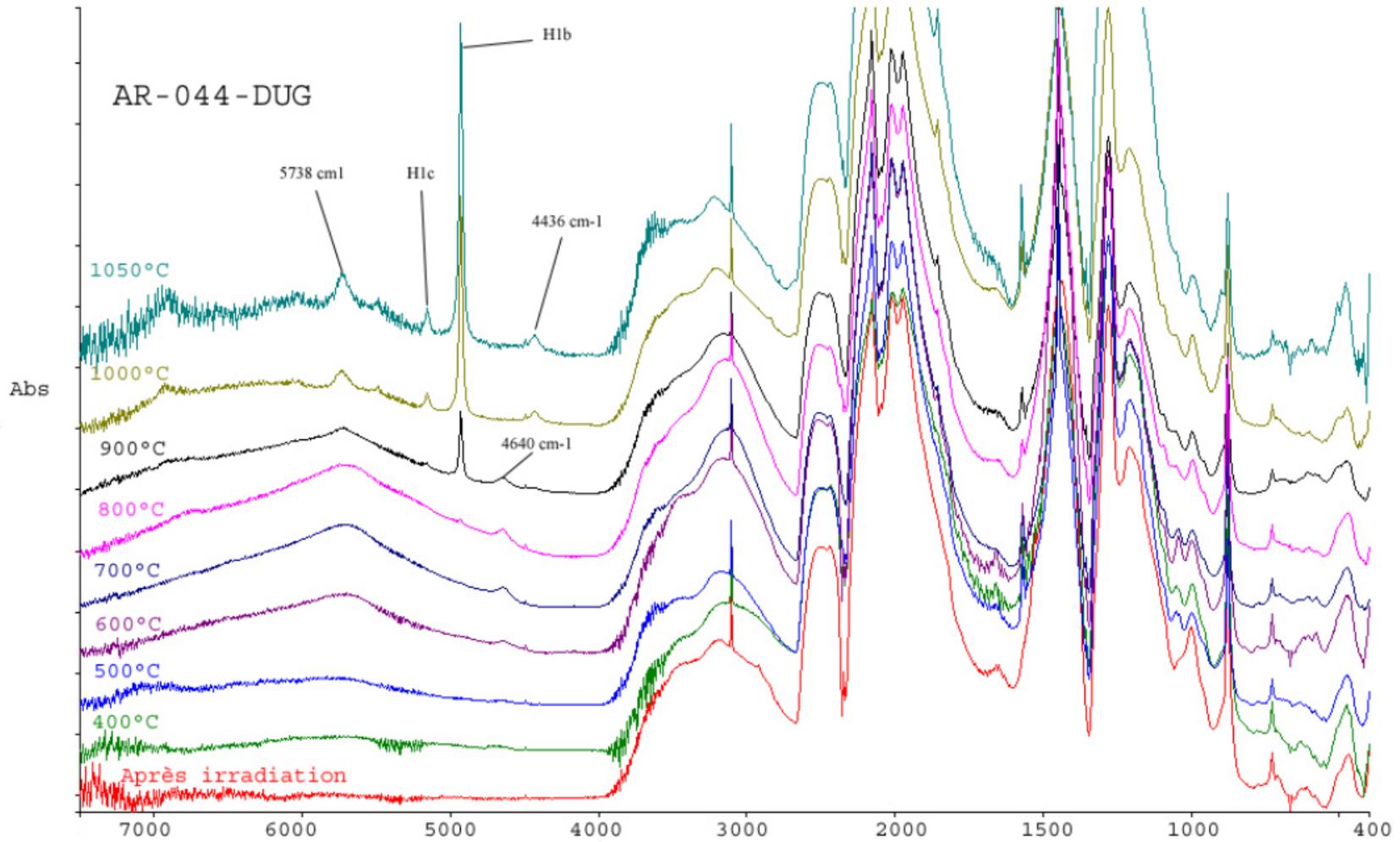
AR-038-DUG



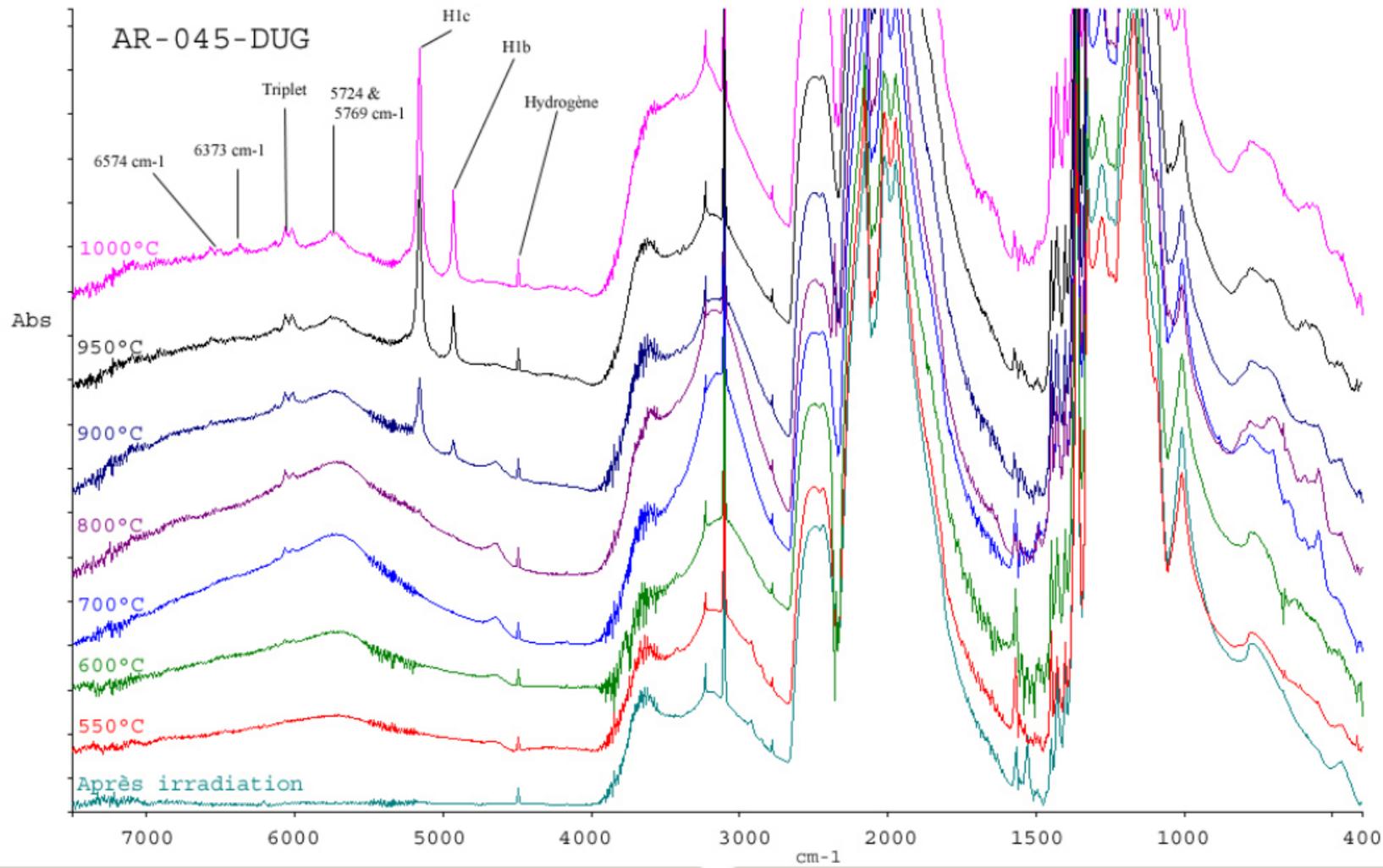
AR-040 - DUG



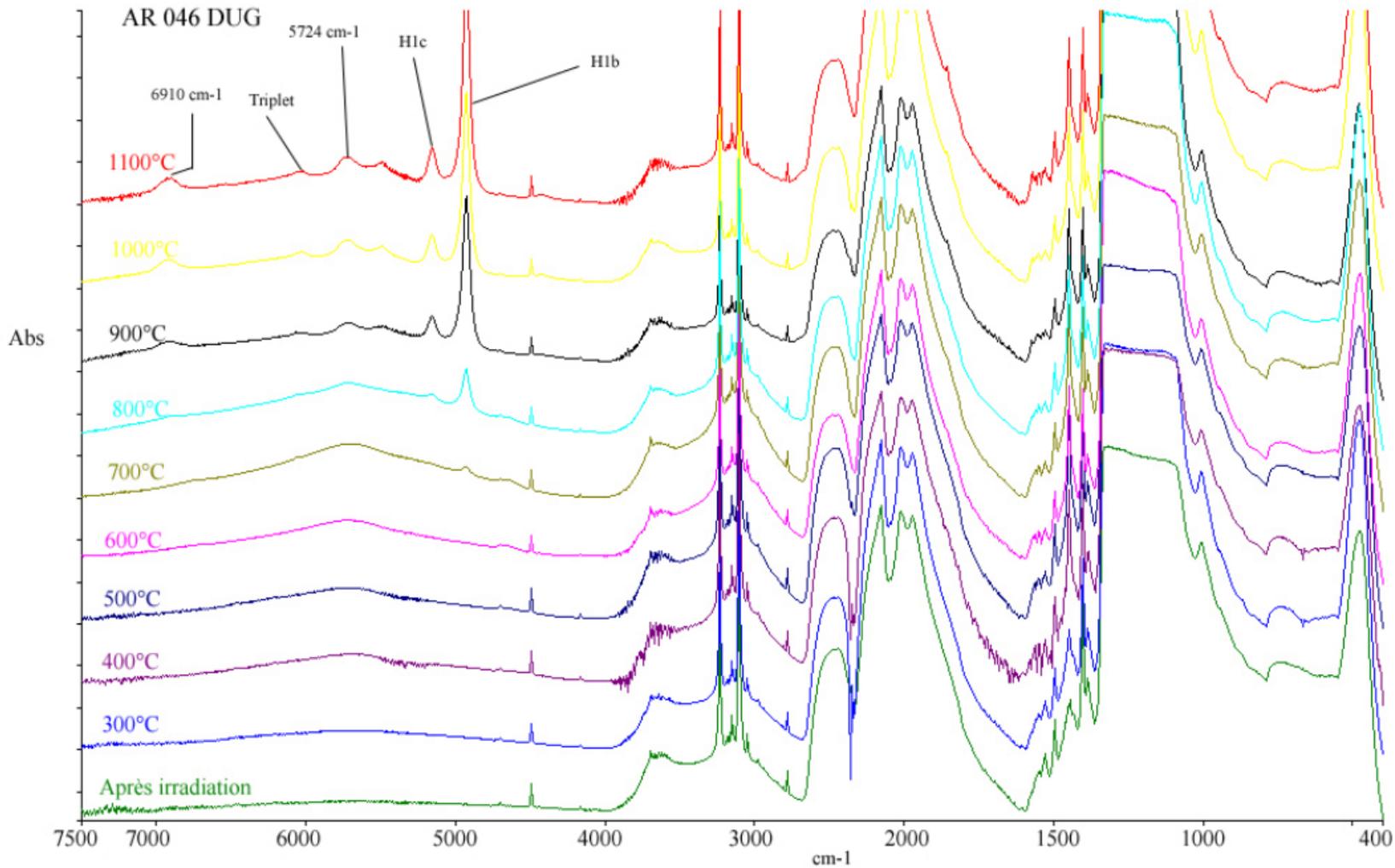
AR-044-DUG



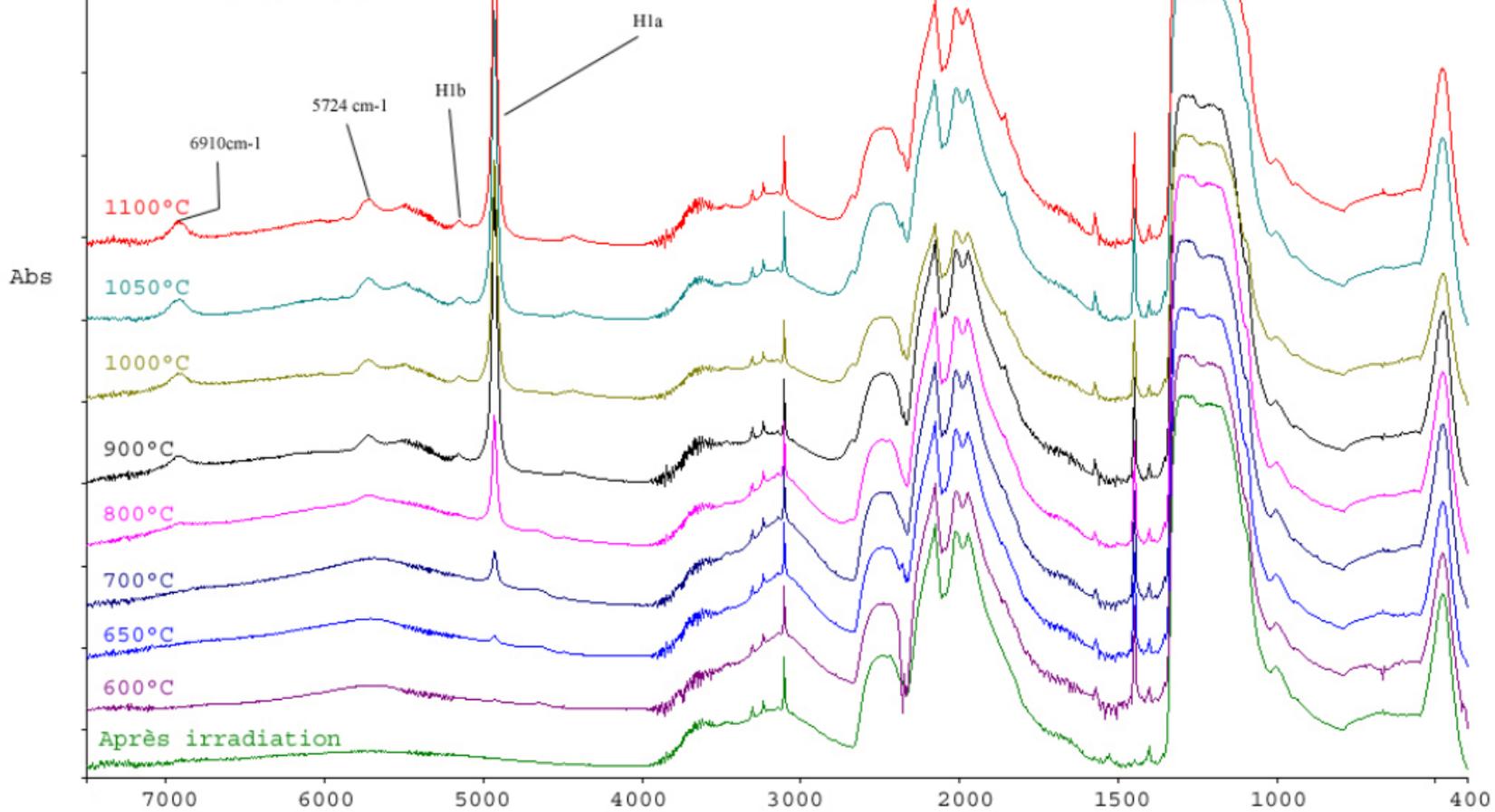
AR-045-DUG



AR 046 DUG



AR-048-DUG



VIII.4. Vocabulaire:

"Amber centres": Terme utilisé par DuPreez pour la première fois en 1965 lors de sa thèse dans des diamants de couleur "ambre". On rencontre ce centre dans les diamants de type Ia, donc les "amber centres" sont liés à l'azote. Ce fait est observable en spectrométrie infrarouge : plus les "amber centres" sont importants, plus les agrégats A sont nombreux. Ce centre génère un système complexe d'absorptions et est corrélé à la couleur brune du diamant (les déformations plastiques sont responsables de l'absorption d'une partie des ondes du spectre visible et donnent une couleur brune (Wilks et Wilks, 1991)). Il peut être simple ou double avec une asymétrie gauche ou droite. Le centre ambré disparaît lors du traitement HPHT et de facto la couleur brune. En effet, le traitement HPHT recréant les conditions de cristallisation du diamant, la structure se réarrange et le centre ambré étant une déformation structurelle, ce dernier disparaît (Comm. pers., F. Notari, 2004).

Plaquettes (*Platelets*) ou B'; 1358 à 1380 cm^{-1} (la position dépendant de la taille des plaquettes) (Woods, 1992; Goss *et al*, 2001; Zaitsev, 2001) :

association d'atomes d'azote et de carbone sous forme d'ensembles plans selon {100} (Fritsch et Shigley, 2002) (fig. 8.1). Leur taille varie de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres (Wilks et Wilks, 1991; Woods, 1992). Bien qu'elles aient été observées au microscope électronique à transmission (MET) (fig. 8.2) pour la première fois en 1962 par Evans et Phaal, la structure exacte de ces plaquettes n'est pas encore aujourd'hui totalement établie (Woods, 1992). Toutefois, le fait que le pic à 1370cm^{-1} soit uniquement observé dans des diamants avec une forte concentration d'azote laisse supposer que les plaquettes elles-mêmes contiennent en partie ou entièrement de l'azote (Wilks et Wilks, 1991). Les plaquettes ne créent ni absorption ni couleur dans le spectre visible (Wilks et Wilks, 1991).

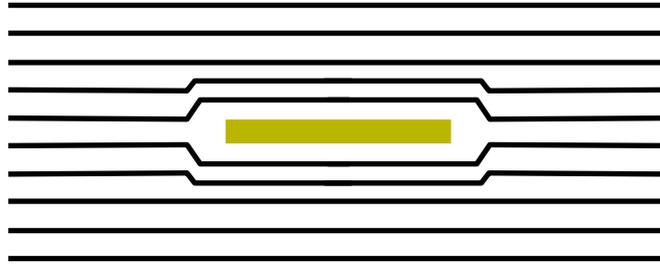


Fig. 8.1 - Représentation schématique des plaquettes. D'après rapport de De Beers, 1997.

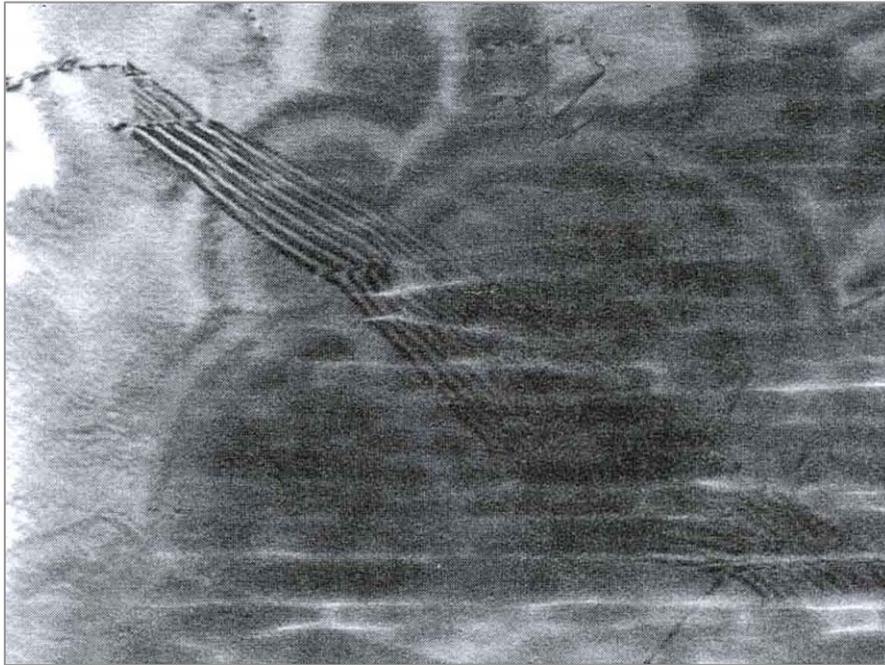


Fig. 8.2 - Micrographie de plaquettes par diffraction d'électron dans un diamant. Cherns *et al.*, 1997.

Radioactivité : La radioactivité est la "propriété que possèdent certains éléments de se transformer par désintégration en un autre élément par suite d'une modification du noyau de l'atome en émettant des rayonnements corpusculaires " (Larousse; Friol *et al.*, 1995), ou, la transformation totale d'un noyau atomique en un autre de manière spontanée (Petit Robert).

Elle est soit:

- naturelle : désintégration spontanée du noyau des éléments naturels ou artificiels.
- artificielle : production, par une réaction nucléaire, d'un noyau radioactif, qui se désintègre ensuite. Elle est le résultat de transformations du noyau atomique.

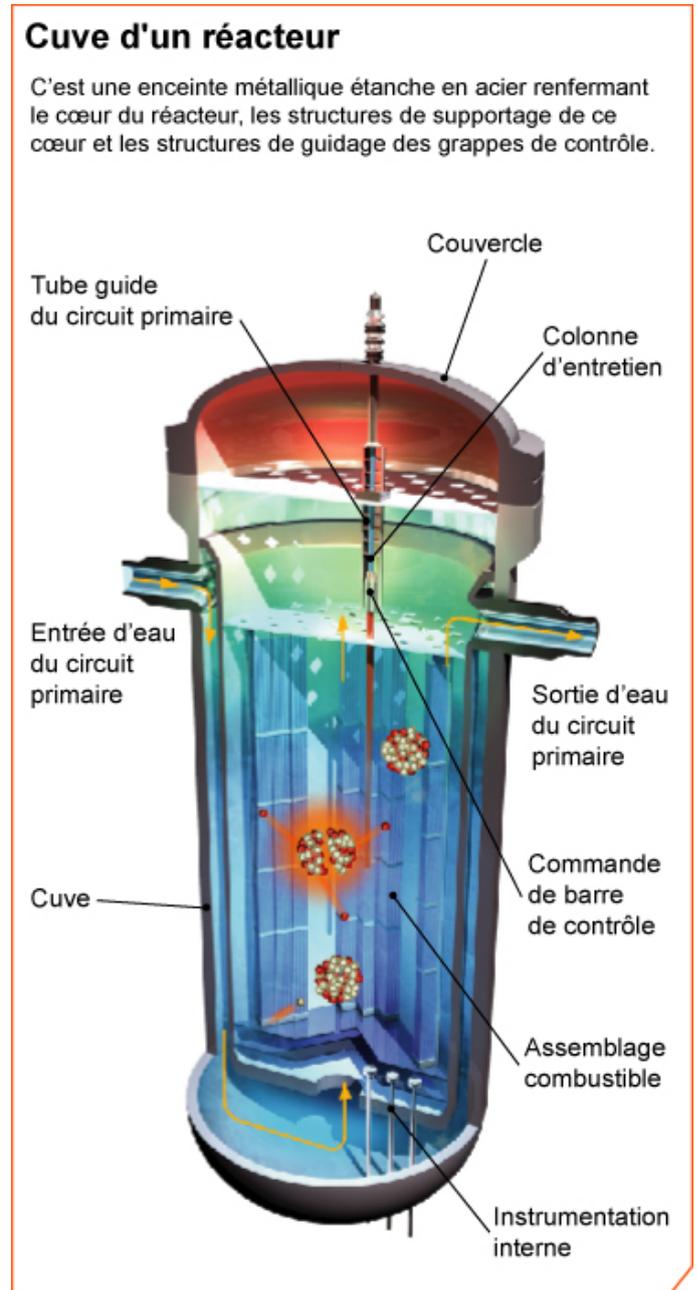
Radioactif : doué de radioactivité.

Radiation : émission de particules ou rayonnement, monochromatique.

Irradiation : exposition d'un corps à un rayonnement ionisant.

Réacteur nucléaire : dispositif qui amorce et contrôle la séparation des atomes dans des matières radioactives tel que l'uranium ou le plutonium. Les rayons gammas et les neutrons issus de ce procédé peuvent être utilisés pour modifier la couleur des diamants.

Dessin: source: Wikipedia



Transformée de Fourier : d'une manière générale, une transformée est une opération mathématique permettant de passer d'un domaine de mesure à un autre, par exemple du temps à la longueur d'onde.

Le mathématicien français J.B. **Fourier** (1768-1830) est célèbre pour avoir publié en 1808 un traité sur la propagation de la chaleur. Le principe de ses calculs est aujourd'hui appliqué

dans de nombreux logiciels mathématiques pour le traitement des spectres (acoustique, optique) et des images (Rouessac *et al.*, 2004).

Vibronique : contraction du mot vibrationnel et électronique. Il est utilisé pour décrire les bandes d'absorptions qui apparaissent lorsqu'un électron est excité dans un centre optique et qu'au même moment l'énergie vibrationnelle est absorbé par le cristal (Collins, 1982).

Ligne à zéro phonon (Zero Phonon Line ; ZPL) : C'est la transition électronique pure, sans contribution vibrationnelle, d'où le nom. En absorption, c'est donc la bande la plus étroite, à l'énergie la moins élevée (Fig. 8.3) (Collins, 1982).

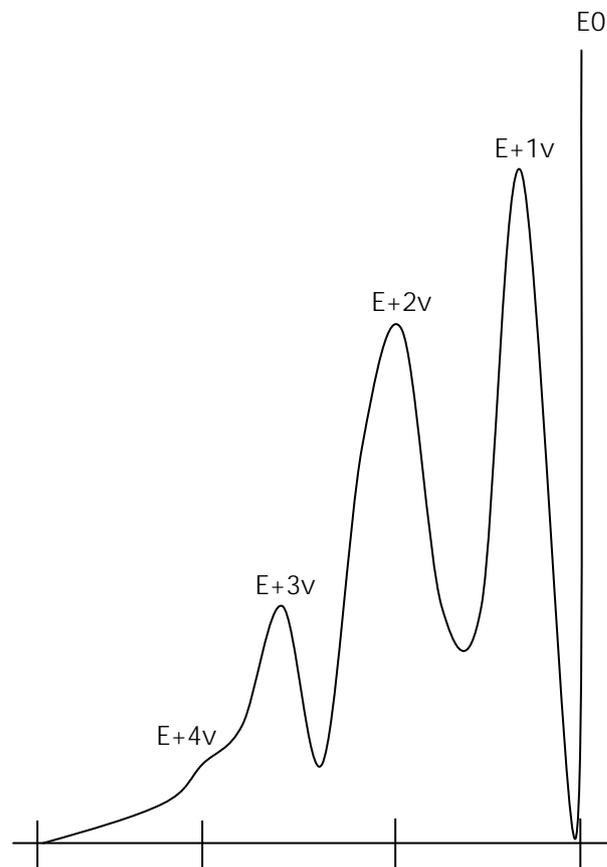
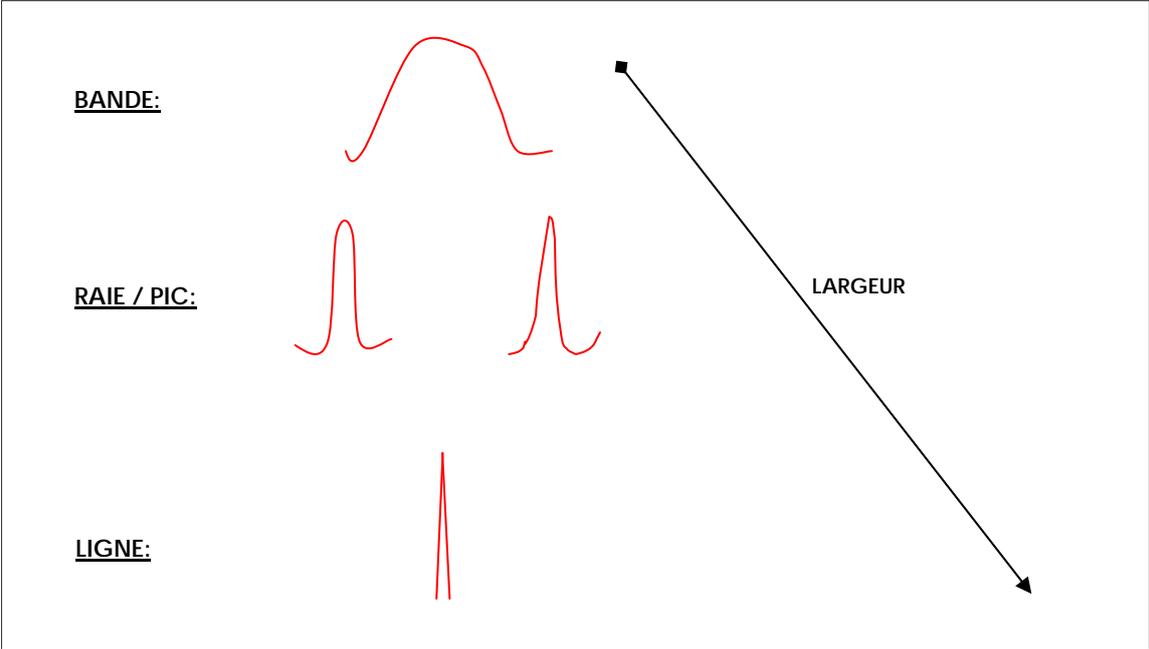


Fig. 8.3 - Spectre théorique représentant un spectre d'absorption avec une structure vibronique parfaite. E0 (énergie 0) représente la ligne à zéro phonon et 1, 2, 3 les répliques vibrationnelles. D'après Collins, 1982.

Différence entre ligne, raie et bande:



VIII.5. Luminescence des échantillons

L'observation de la luminescence des échantillons sous U-Visio® (fig. 4.15) nous a apporté des informations intéressantes. En effet, nous avons pu constater que le chauffage diminuait le contraste de couleur en luminescence de manière importante. Cette diminution de contraste va de inerte (AR-025) jusqu'à importante (AR-019).

Le système de microscopie de luminescence U-Visio® est équipé d'une source Osram Xenon 300W. Les photos de luminescence ont été enregistrées avec une caméra Leica CCD, modèle DC 100. En routine, l'observation sous U-Visio s'effectue entre 460 et 700 nm (le filtre transmet à 1000nm).

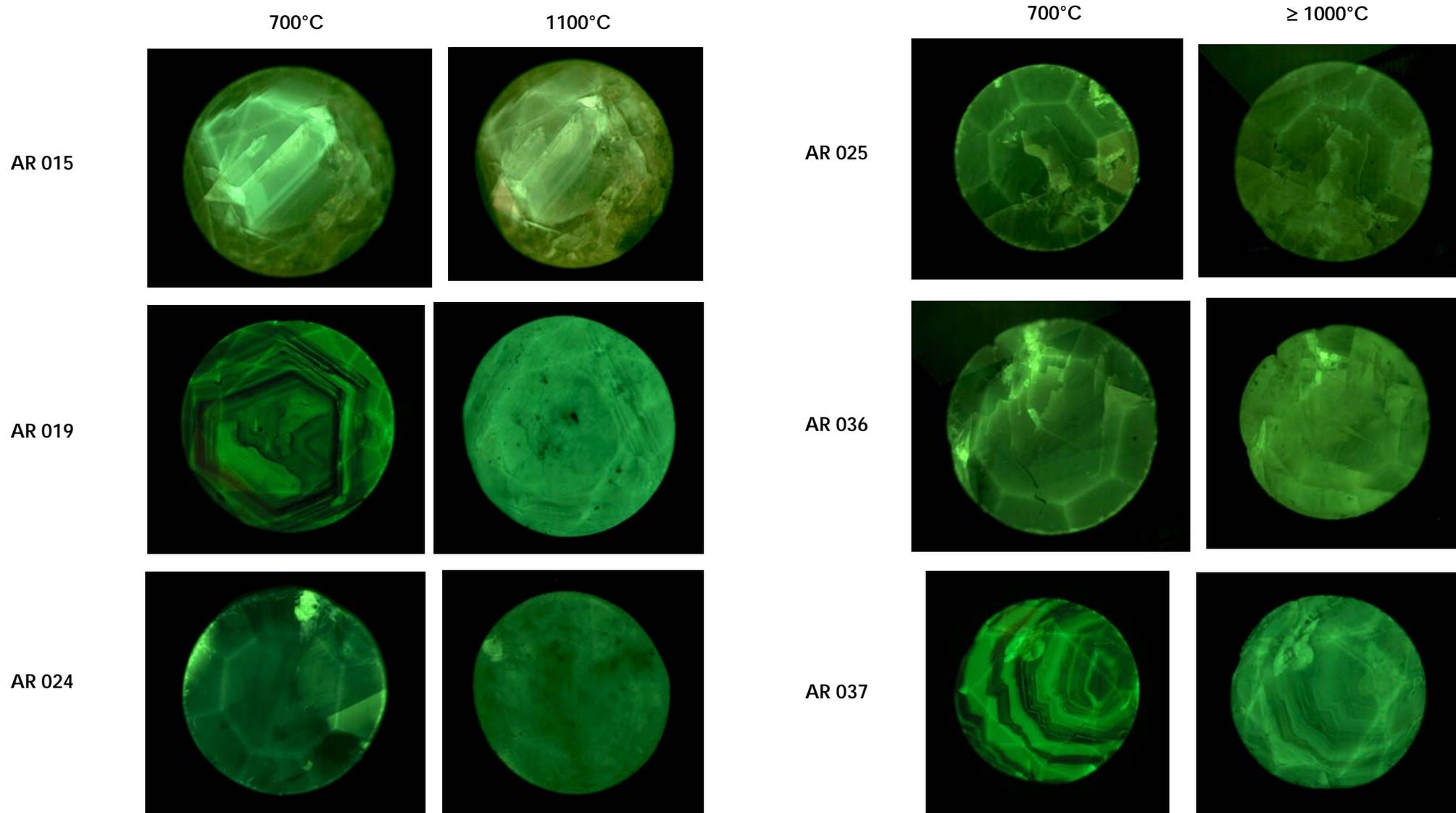


Fig. 4.15 - 6 échantillons sous U-Visio® parmi les plus caractéristiques. On observe la diminution importante de contraste de la structure de croissance entre 700 et 1100°C. Pour chaque échantillon les photos sont presque toutes orientées dans la même position.

Mon « *Dugenchiffre* » :

- 3 ans entre le premier cours à l'Université et la soutenance à Nantes,
- Un nombre d'heure de travail d'au moins 1500 heures (rédaction, photos, expérimentations, etc.).
- 1 spectroscope,
- 300 échantillons,
- 500 spectres infrarouges,
- 1 four électrique qui a souffert...
- 9 plaques à souder,
- 17 paliers de chauffage,
- 80 heures de chauffage cumulées,
- 96 kilowatts de consommation électrique,
- 1 kilo de borax,
- 250 ml d'acide amidosulphurique,
- 1 litre d'acétone,
- 132 litres d'azote liquide,
- 3 ordinateurs,
- 5 sauvegardes permanentes et renouvelées sur différents supports,
- 500 photos,
- 120 ouvrages, documents, sites internet etc. consultés ou lus,
- 1 classeur de photocopies de documents de 3 kilos,
- environ 500 sandwiches pour le déjeuner (toutes les combinaisons ont été essayées!),
- une dizaine de kilos de pâtes pour le déjeuner (idem que pour les sandwiches...),
- la patience de quelques collaborateurs/trices,
- quelques heures de téléphone,
- le repolissage de certains échantillons.

Résumé

En spectrométrie infrarouge (IRTF), H1a, H1b et H1c sont des absorptions qui apparaissent et se développent dans le spectre du diamant après un traitement par irradiation suivi de chauffage. Ces absorptions ont été observées, étudiées et décrites depuis les années 80. Toutefois, d'autres absorptions peu ou pas connues peuvent également apparaître. Celles-ci, lorsqu'elles sont associées à d'autres critères spectrométriques, peuvent être très utiles pour mettre en évidence les traitements par irradiation suivis ou non de chauffage.

Ce travail regroupe les propriétés et les caractéristiques sur le diamant et recense les absorptions infrarouges (IR) et Uv-Visible (Uv-Vis) les plus connues à ce jour. Ces deux domaines sont difficilement dissociables l'un de l'autre lors de l'analyse d'un diamant.

Nous avons sélectionné vingt échantillons très probablement irradiés aux neutrons et nous les avons chauffés de 300 à 1100°C, par palier de 50°C, de manière à observer tous les changements qui pouvaient survenir dans le spectre infrarouge. Nous avons travaillé dans le spectre infrarouge entre 7500 et 400 cm^{-1} . La zone à 3 phonons et le proche infrarouge (PIR) se sont révélés particulièrement riches en informations. Parallèlement à nos analyses en infrarouge, nous avons observé tous les autres changements survenus lors de chaque étape du chauffage. Nous avons observé les pierres au microscope, parfois en immersion, photographié les inclusions, capturé les modifications de couleur des pierres, étudié les spectres dans le visible et le proche infrarouge (Vis-PIR) en immersion dans de l'azote liquide et comparé la couleur de luminescence des pierres à 700 et 1100°C.

Nous avons pu confirmer que H1b et H1c n'apparaissent pas après l'irradiation seule. Nous avons observé l'apparition de H1b et H1c à des températures inférieures à celles publiées et remarqué que la position des absorptions H1b et H1c différait de manière significative de celle donnée dans les précédentes publications. Des absorptions H1a, H1b et H1c particulièrement intenses ont été trouvées dans de nombreux échantillons. Nous avons observé pour H1b des absorptions supérieures en intensité aux pics intrinsèques du diamant; assez intenses pour permettre l'observation d'un système d'absorption complexe situé du côté des énergies plus élevée que la ligne à zéro phonon (ZPL) de H1b. Parallèlement aux informations collectées sur H1b et H1c, nous avons analysé quelques échantillons en spectroscopie visible et proche infrarouge (Vis-PIR) à basse température (azote liquide) afin d'obtenir des informations sur l'absorption à 595 nm.

Un triplet situé à 6021, 6070 et 6139 cm^{-1} devient visible et se développe fortement après le chauffage.

D'autres bandes moins spectaculaires dans la zone à un, deux ou trois phonons, ont été observées, sans toutefois pouvoir toujours les expliquer.

Durant notre travail, nous avons remarqué que le chauffage diminuait de manière significative le contraste de couleur observé en luminescence entre 700 et 1100°C.

Abstract

In infrared spectroscopy (FTIR), H1a, H1b and H1c are absorptions which appear and develop in the spectra of diamond after irradiation followed by annealing. These absorptions have been observed, studied and described since the 80's. However, other little or unknown absorptions can also occur. These ones, when combined with other spectroscopic criteria, can be very useful to determine the treatments by irradiation and irradiation followed by annealing.

This work gathers all the properties and characteristics of the diamond and supplies an inventory of the best known infrared (IR) and Uv-Visible (Uv-Vis) absorptions. These two domains are hardly separable from one another during a diamond analysis.

We have selected twenty samples very likely irradiated by neutrons and annealed them from 300 to 1100°C, in steps of 50°C, in order to observe every modification which could occur in the infrared spectrum. The FTIR spectra covered the region of 7500 to 400 cm^{-1} . The 3-phonon area and the near infrared (NIR) appeared to be very rich in data. Beside the infrared analysis, we observed all the other changes which occurred during each step of the annealing. We observed the stones by microscopy, sometimes in immersion, photographed the inclusions and captured the stones colour modification, studied the Vis-NIR spectrum in liquid nitrogen immersion and compared the luminescence colour of the stones at 700 and 1100°C.

We were able to confirm that H1b and H1c do not occur after irradiation only. We observed the appearance of H1b and H1c at lower temperature than the ones published and noticed that the absorption positions of H1b and H1c was significantly differing from the ones indicated in previous publications. Particularly intense H1a, H1b and H1c absorptions were found in many samples. We observed H1b absorptions higher than the intrinsic diamond peaks, that were intense enough to allow the observation of a complicated absorption system at high energy side of the H1b zero phonon line (ZPL). This absorption system appears to correlate with H1b and may be of vibronic nature. Synchronously with the infrared data collection, we analyzed some samples by visible and near infrared (Vis-NIR) spectroscopy at liquid nitrogen (LN) temperature to obtain data on the 595 nm absorption.

A triplet located at 6021, 6070 and 6139 cm^{-1} becomes visible and develops strongly after annealing.

In the one-, two- and three-phonon area some other less spectacular bands were observed but it was not always possible to supply an explanation for them.

During our work we noticed that the colour contrast in luminescence was strongly reduced by annealing between 700 and 1100°C.