

Luminescences sous excitation visible des diamants noirs irradiés:

Les luminescences d'arêtes

Pierre-Yves BOILLAT Ing. Dipl. Phys. E.P.F.L., Franck NOTARI D.U.G., N.J.A., Candice GROBON
Laboratoire GEMTECHLAB, Genève

Résumé

La majorité des diamants noirs irradiés présentent des luminescences d'arêtes marquées lorsqu'ils sont excités par une lumière de longueur d'onde centrée à 420 ± 25 [nm]. L'exploitation des phénomènes de luminescence permet ainsi d'aider à la détection du traitement par irradiation, en s'affranchissant des problèmes liés à l'opacité parfois totale des échantillons.

Abstract

Most of irradiated black diamonds show strong facet junctions luminescence when they are excited with a light of wavelength centred at 420 ± 25 [nm]. Luminescence phenomena exploitation is helpful for irradiation treatment detection, avoiding the opacity problems of some samples.

Introduction

Les diamants noirs irradiés ont en général une couleur dans la masse verte ou brun-orangé saturée (très foncée). La couleur verte est le résultat d'une irradiation simple.

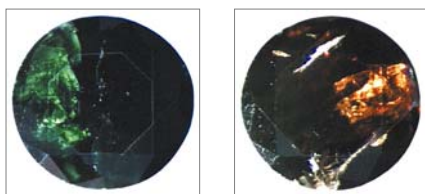


Fig. 1 : Diamants noirs irradiés (irradié et chauffé, à droite) éclairés par fibre optique. 50x - Irradiated diamonds (irradiated and annealed, on right) illuminated with optical fibre. 50x

La couleur brun-orangé est due à une irradiation suivie d'un chauffage à haute température. La mise en évidence de ces couleurs permet d'identifier le traitement. Pour ce faire, on examine la pierre au microscope en l'éclairant fortement à l'aide d'une fibre optique. La lumière se réfléchissant sur les reliefs internes (fractures, inclusions) révèle la couleur de masse (Fig. 1). Toutefois, cette technique se heurte à l'opacité de certains échantillons très saturés ou sans reliefs internes.

Il est également possible d'identifier l'irradiation suivie d'un chauffage ou non par spectrométrie UV-VIS (par la présence d'un pic à 595 nm, pour l'irradiation) ou infrarouge (FTIR) (par les pics H1b: 4940 cm^{-1} et H1c: 5165 cm^{-1} , pour l'irradiation et chauffage à $T^\circ > 1000^\circ\text{C}$) (Fig. 2).

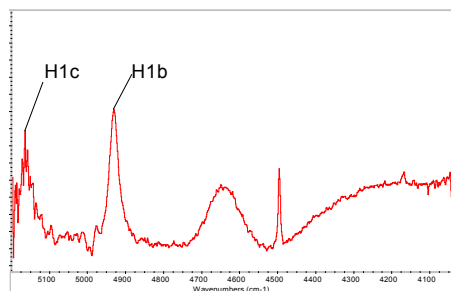


Fig. 2 : Spectre infrarouge caractéristique d'un diamant jaune-brun irradié et chauffé. Characteristic infrared spectrum of a brownish yellow irradiated and annealed diamond.

Pour ces analyses, le problème d'opacité est encore plus important. A cela s'ajoute la difficulté d'analyser des échantillons souvent de petite taille. Un très faible pourcentage de ces diamants pourra alors être analysé en routine par ces techniques.

Les luminescences d'arêtes

La plupart des diamants présentent une luminescence de masse (celle-ci peut être totalement ou en partie masquée par des "poisons de luminescence"). Cependant, les diamants noirs irradiés en laboratoire, par un faisceau de particules, présentent une singularité: des luminescences d'arêtes marquées (Fig. 3-4).

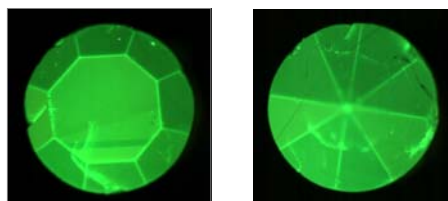


Fig. 3 : Luminescences d'arêtes d'un diamant noir irradié. (excit. vis.) 50x - Facet junctions luminescences of an irradiated black diamond. (vis. excit.) 50x

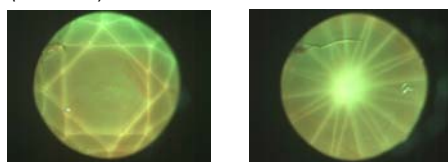


Fig. 4 : Luminescences d'arêtes d'un diamant noir irradié et chauffé. (excit. vis.) 50x - Facet junctions luminescences of an irradiated and annealed black diamond. (vis. excit.) 50x

Ces luminescences d'arêtes sont dites "marquées", car elles luminescent plus intensément que la masse. Elles n'apparaissent, de façon plus ou moins nette, que dans les diamants irradiés présentant une luminescence de masse perceptible.

Ce phénomène n'a jamais été observé dans les diamants noirs non traités.

Applications

L'observation des luminescences d'arêtes permet d'analyser rapidement des lots de

pierres, parfois totalement opaques ou de très petite taille, et d'en retirer immédiatement les pierres présentant cette indication d'irradiation. Les diamants brun-orangé, irradiés par faisceau, présentant des luminescences d'arêtes (Fig. 4), peuvent ainsi être séparés des naturels, notamment ceux commercialisés sous l'appellation "Diamants fauves".

Conditions d'observation

Pour permettre l'observation des luminescences présentées ici, les diamants noirs sont excités par un faisceau intense, à focalisation variable, de longueur d'onde $\lambda = 420 \pm 25$ [nm], couplé sur le canal d'observation d'un microscope. Le système permet l'examen d'échantillons à des grossissements de 10 à 400 x. Un jeu de filtres de coupure, de bandes passantes différentes, supprime les réflexions de l'excitatrice, ne laissant passer que les longueurs d'onde propres aux diverses luminescences des échantillons. Remarque: l'excitation utilisée ici a une énergie inférieure à celle des UV. Il ne s'agit pas de la fluorescence habituellement observée.

Généralités sur l'irradiation:

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

- des rayons gamma (masse nulle; pénétration profonde; énergie = env. 1 MeV), avec une source, ex. Co_{60} .
- des neutrons (masse importante; électriquement neutre), dans un réacteur nucléaire
- des électrons (petite masse; faible pénétration; chargé électriquement), dans un accélérateur linéaire.

Ces particules couvrent des gammes d'énergie différentes et leurs profondeurs de pénétration varient également. Du type d'irradiation utilisée dépendent donc les effets engendrés dans le cristal: lacunes, défauts interstitiels (substitutions), ainsi que déplacements d'électrons. Ces défauts, induits dans le réseau, seront responsables de la couleur observée après irradiation.

Notons finalement que celle-ci peut être combinée, volontairement ou non, à un traitement thermique.

Théorie de la luminescence

Nombre de matières minérales luminescent lorsqu'elles sont soumises à une excitation, soit électronique (cathodoluminescence) soit électromagnétique (lumière visible ou UV). L'échantillon excité absorbe une partie de la lumière reçue (cas qui nous intéresse) et réémet dans une gamme spectrale d'énergie inférieure (c'est-à-dire une lumière de longueur d'onde supérieure). Ainsi, dans le visible, un échantillon excité par une lumière bleue pourra luminescer du bleu-vert au rouge, mais pas dans le violet (qui est plus "énergétique"). La fluorescence d'une gemme exposée aux UV longs et courts - test bien connu des gemmologues - est une forme de luminescence. Le schéma général du phénomène de luminescence est exposé à la figure 5.

Les structures permettant la luminescence découlent de différents "défauts" du réseau cristallin, tels que ions étrangers ou lacunes atomiques.

Le diamant regroupe une large variété de ce genre de défauts, la plupart impliquant des impuretés, telles que l'azote, l'hydrogène et le bore. Les défauts liés à l'azote sont les plus communs, et leur influence sur la luminescence (fluorescence) du diamant a été largement étudiée (Clark *et al.*, 1992 – Collins, 1992 – Moses *et al.*, 1997).

Les phénomènes physiques qui entrent en jeu, et donc les luminescences observées, varient selon l'énergie apportée par l'excitation et le type d'échantillon.

Ainsi un même diamant ne présente pas la même couleur de luminescence sous excitation visible ou ultraviolette. On voit également que pour une même excitation, différentes couleurs et intensités de luminescence apparaîtront, selon la nature des diamants (Fig. 6). D'après nos observations, un peu plus des deux tiers des

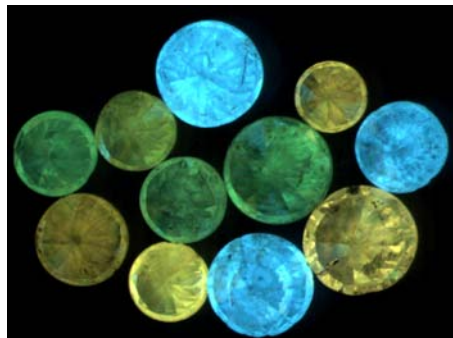


Fig. 6 : Diverses couleurs de luminescences de diamants naturels (excit. vis.). 8x – Various luminescences colours of natural diamonds (vis. excit.). 8x

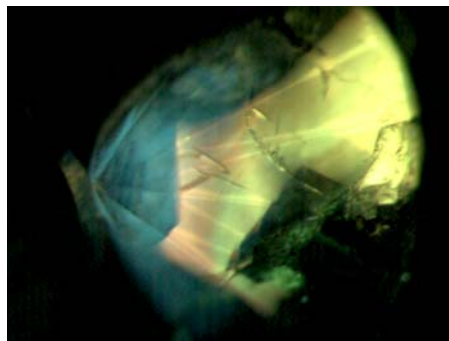


Fig. 7 : Diverses luminescences en secteurs d'un diamant noir naturel (excit. vis.). 45x – Various luminescences by areas on natural black diamond (vis. excit.). 45x

diamants noirs naturels luminescent, au moins en partie.

Un même échantillon peut présenter différentes luminescences en secteurs (Fig. 7). Ce sont les différences de concentration d'impuretés, la nature des défauts dans lesquelles elles sont piégées et la répartition des "poisons de luminescence", qui expliquent les diverses couleurs de luminescence (Fig. 7 et 8).

L'observation de la luminescence peut aussi mettre en évidence les structures de croissance du diamant. La figure 9 montre, dans un diamant incolore de Ø 1.6 [mm], les premières étapes de croissance (limites flexueuses, en jaune) au sein d'une

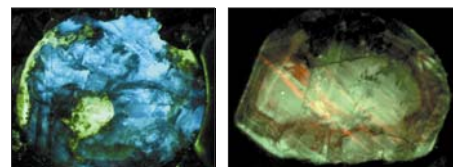


Fig. 8 : Couleurs de luminescence de bleu à rouge, observées dans des diamants noirs naturels. (excit. vis.) 50x – Luminescence colours from blue to red, observed in natural black diamonds. (vis. excit.) 50x

structure octaédrique. Remarquons que les structures de croissance peuvent présenter diverses configurations (selon l'orientation du cristal par rapport à la taille) et couleurs de luminescence (Fig. 10).



Fig. 9 : Structures de croissance d'un diamant incolore (excit. vis.). 50x – Growing structures of a colorless diamond (vis. excit.). 50x

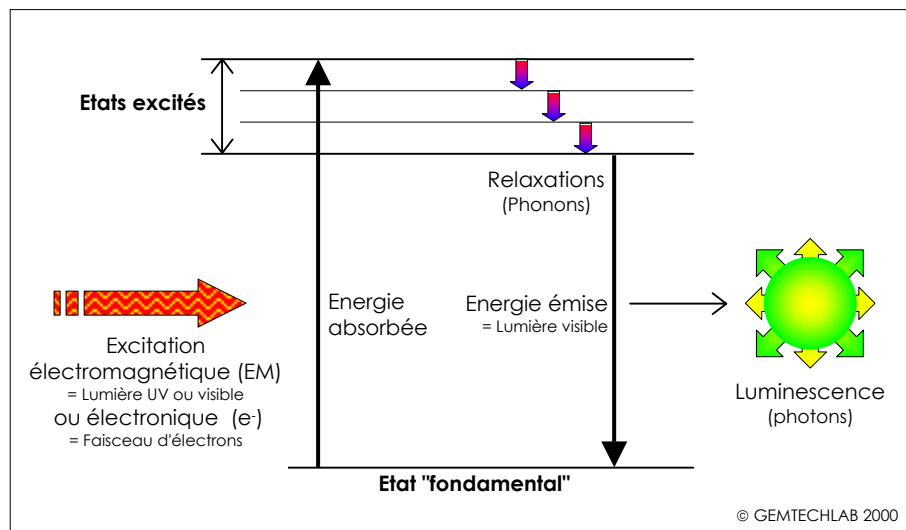


Fig. 5 : Principe général du phénomène de luminescence. L'énergie apportée par l'excitation permet à un électron d'accéder à un niveau d'énergie supérieur. En revenant à son état initial, il restitue cette énergie d'abord sous forme non radiative (vibrations = phonons), puis sous forme de lumière (luminescence = photons).

General principle of the luminescence phenomena. The excitation energy allows an electron to access to a higher energy level. By coming to his initial state, the electron releases this energy, first as a non radiative form (vibrations = phonons), then as light (luminescence = photons).

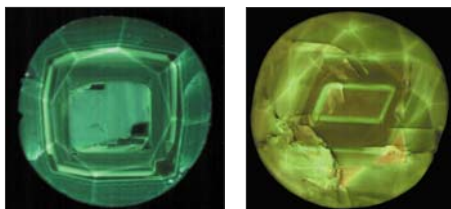


Fig. 10 : Diverses structures de croissance dans deux diamants noirs irradiés. (excit. vis.) 30x - *Different growing structures in two irradiated black diamonds. (vis. excit.) 30x*

La figure 5 explique le principe général de la luminescence, mais elle ne rend pas compte des différents processus physiques qui interviennent, selon l'énergie d'excitation. En effet, comme nous l'avons dit, les mécanismes mis en jeu dans tel ou tel type de luminescence – fluorescence (UV), luminescence (visible), etc. – vont dépendre de l'énergie apportée par l'excitation. Les luminescences observées sur un diamant ne sont pas attribuables à un mécanisme en particulier, mais sont probablement la résultante de plusieurs effets.

Observations

Il est important de noter que la couleur des luminescences d'arêtes reprend toujours celle de masse. Elle peut aller du bleu-vert à l'orange (Fig. 11).

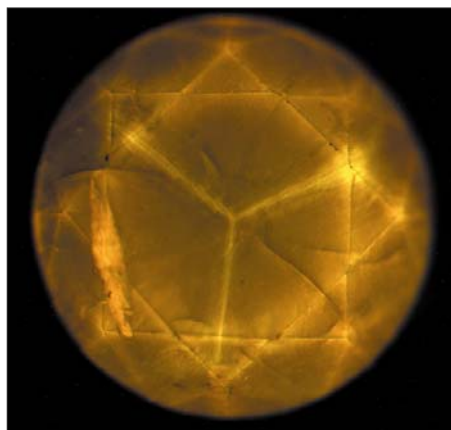


Fig. 11 : Luminescence jaune-orangé (masse et arêtes) d'un diamant noir irradié et chauffé. (excit. vis.) 50x - *Orangy yellow luminescence (body and facet junctions) of an irradiated and annealed black diamond. (vis. excit.) 50x*

Les luminescences d'arêtes sont moins marquées lorsque la luminescence de masse est importante, ou que l'échantillon est transparent. Cela s'explique vraisemblablement par l'effet de diminution de contraste dû à la forte

luminescence de masse de certains échantillons. Les réflexions internes des spécimens transparents n'empêchent toutefois pas de distinguer clairement les luminescences d'arêtes (Fig. 12).



Fig. 12 : Luminescence d'arêtes sur une petite facette surnuméraire d'un diamant transparent, vert clair, irradié. (excit. visible) 120x

Facet junctions luminescence on a small extrafacet of an irradiated

Il apparaît que pour les diamants noirs simplement irradiés (verts saturés) et non luminescents (ou de très faible luminescence de masse), la cause de non luminescence soit instable à la chaleur. En effet, après chauffage à $\pm 800^\circ\text{C}$ (env. 3 minutes) ces diamants, devenus brun-rouge, présentent une luminescence de masse faible à forte et des luminescences d'arêtes toujours marquées, vert-jaune à jaune (Fig. 13).

Cette même expérience a été réalisée sur des diamants présentant préalablement des luminescences de masse et d'arêtes marquées, de couleur verte. Après chauffage, les luminescences d'arêtes (ainsi que celle de masse) étaient toujours présentes, mais de couleur jaune (Fig. 14).

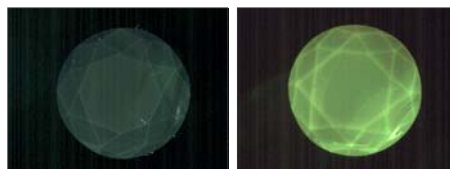


Fig. 13 : Diamant noir irradié à faibles luminescences, avant chauffage (gauche) et après (droite), $T \pm 830^\circ\text{C}$, 3'. Avant le chauffage, les luminescences sont peu visibles et vert-bleu. Après chauffage, elles sont fortes (14 x plus lumineuses) et jaune-vert. (excit. vis.) 30x - *Irradiated black diamond with weak luminescences, before (left) and after (right) heating, $T^\circ \pm 830^\circ\text{C}$, 3'. Before heating, the luminescences are almost not visible and bluish green. They came strong after (14 x more bright) and yellowish green. (vis. excit.) 30x*

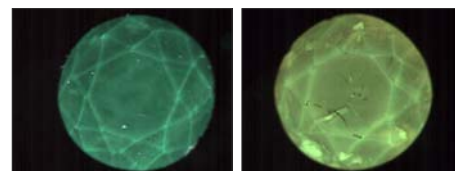


Fig. 14 : Diamant noir irradié, avant chauffage (gauche) et après (droite), $T^\circ \pm 830^\circ\text{C}$. Les couleurs de luminescences (masse et arêtes) sont modifiées. (excit. vis.) 30x - *Irradiated black diamond, before (left) and after (right) heating, $T^\circ \pm 830^\circ\text{C}$. The luminescence colours (body and facet junctions) are modified (vis. excit.). 30x*

Certains diamants irradiés et chauffés (bruns saturés) peuvent présenter de légers changements de couleur de luminescences d'arêtes après un nouveau chauffage à $T^\circ \pm 830^\circ\text{C}$ (Fig. 15, **a**), probablement en fonction de l'importance du chauffage appliqué lors du traitement initial.

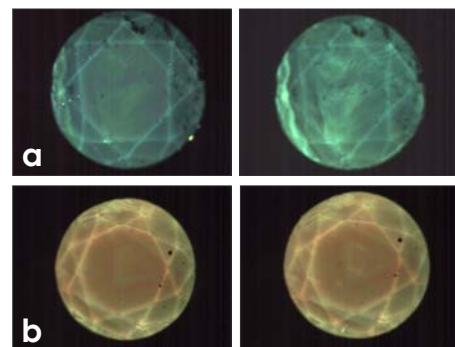


Fig. 15 : Diamants noirs irradiés et chauffés avant re-chauffage (à gauche) et après (à droite), $T^\circ \pm 830^\circ\text{C}$. Le diamant "a" montre une légère différence de couleur de luminescence. (excit. vis.) 30x - *Irradiated and annealed black diamonds, before (left) and after (right) re-heating, $T^\circ \pm 830^\circ\text{C}$. The "a" diamond show a small difference of luminescence colour. (vis. excit.) 30x*

Remarque: la luminescence des diamants noirs (brun-orangé saturés) naturels - i.e. ne présentant pas de luminescences d'arêtes marquées - n'est pas modifiée par le chauffage.

Discussion:

Les luminescences d'arêtes sont probablement la résultante de deux phénomènes:

1. les effets dus à la taille de la gemme.
 2. l'effet dû à une irradiation préalable.
- L'effet de taille (1.) provoque parfois une pseudo-luminescence d'arêtes dans le diamant, que celui-ci soit irradié ou non.

Celle-ci dépend principalement de deux facteurs:

1.a Orientation de la surface luminescente par rapport à l'observateur, et énergie d'excitation reçue par unité de surface de l'échantillon:

Selon l'orientation de l'excitation par rapport à l'échantillon et la position de l'observateur, une gemme taillée peut, dans certains cas, présenter une apparence de luminescence d'arêtes. Mais cette luminescence n'est pas "intrinsèque" à la pierre et disparaît lorsqu'on la tourne légèrement.

Comme il s'agit ici d'un problème d'orientation, seules quelques arêtes "bien placées" luminescent plus fortement, les autres sont inertes.

1.b Effet "guide d'onde":

Les lois de propagation de la lumière dans un solide (réflexions, réfraction etc.) peuvent être à l'origine de pseudo-luminescences

d'arêtes. A la figure 16, ce sont les réflexions internes des rayons lumineux dans le diamant qui "concentrent" la lumière aux bords de l'esquille (i.e. aux arêtes). Le même phénomène peut par exemple être observé en éclairant une plaque de Plexiglas.

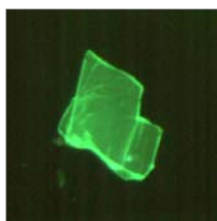


Fig. 16: Luminescence d'un fragment de diamant noir irradié. (excit. vis.) 100x
Luminescence of an irradiated black diamond fragment. (vis. excit.) 100x

Le deuxième effet (2.) résulte vraisemblablement de l'irradiation qu'a subi l'échantillon. Ici, toutes les arêtes luminescent, et non pas quelques unes, comme pour l'effet de taille. Ce phénomène de "concentration" de la luminescence aux arêtes, due à l'irradiation, n'est pas encore clairement expliqué physiquement.

Les figures 17 et 18 montrent les luminescences de deux diamants noirs irradiés. Tous deux présentent des luminescences d'arêtes marquées. Cependant, on peut remarquer qu'elles s'estompent dans les régions où la luminescence de masse est faible (zones sombres). On peut dire, de ces photographies, que les luminescences d'arêtes, et donc les défauts qui en sont la cause, sont vraisemblablement liés aux impuretés. Le contraste mettant en

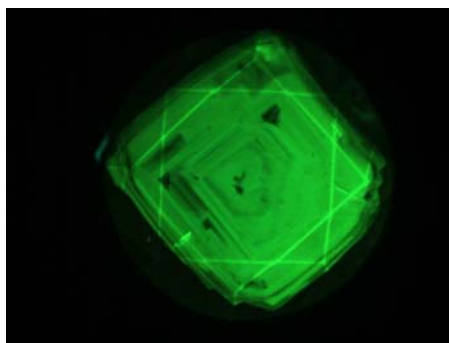


Fig. 17: Luminescences d'arêtes et de masse, montrant les structures de croissance dans un diamant irradié de Ø 2.5 mm. (excit. vis.) 30x
Facet junctions and mass luminescence, showing the growing structures on irradiated diamond of Ø 2.5 mm. (vis. excit.) 30x

évidence les structures de croissance est manifestement représentatif de variations de concentration desdites impuretés dans le diamant. On voit clairement que l'intensité des luminescences d'arêtes "suit" celle des structures de croissance (Fig. 17).

Conclusion:

L'observation des luminescences est un "deuxième regard" en microscopie. Les techniques d'observation, ainsi que les critères à considérer, sont différents de ceux de la microscopie habituelle, mais les informations fournies sont aussi riches et nombreuses.

La luminescence sous excitation visible nous dévoile une "intimité" de la structure des diamants qui se rapproche de ce que nous montrent la cathodoluminescence ou les images fournies par le "Diamond View" de De Beers.

L'étude des luminescences d'arêtes représente une méthode supplémentaire pour l'identification des diamants noirs irradiés par faisceau de particules.

Elle offre la possibilité de faire un tri préliminaire rapide des lots de diamants noirs, réduisant considérablement le temps qui est nécessaire à en retirer les pierres irradiées.

La technique est applicable sur des diamants sertis.

Échantillonnage:

Cette étude repose sur une population de ± 4800 diamants noirs (± 1300 diamants simplement irradiés (verts saturés), et ± 3500 diamants dits "atypiques" (bruns saturés), divisibles en 60% d'irradiés et chauffés, et 40% de naturels).

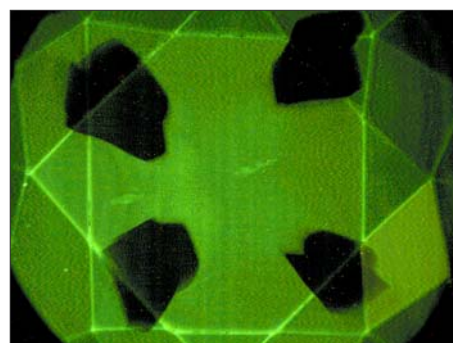


Fig. 18: Luminescences d'arêtes et de masse avec zones non luminescentes dans un diamant irradié. (excit. vis.) 16x - Facet junctions and mass luminescence with non-luminescent
Remerciements:

Les auteurs tiennent à remercier vivement pour leur aide attentive:

- Monsieur Emmanuel FRITSCH
Professeur à l'Université de Nantes, France
- Mademoiselle Anna GJONI
Doctorante en physique EPFL, Suisse
- Monsieur Michael DOPPLER
Minéralogiste
- La maison DE GRISOGONO à Genève,
pour le prêt de nombreux échantillons de
diamants noirs naturels.
- La maison DIASTON à Genève pour la
retaille d'échantillons.

Laboratoire GEMTECHLAB
2, rue de Chantepoulet
CH - 1201 GENEVE, SUISSE

Tél.: +4122 731 58 80 - Fax: +4122 732 56 61
e-mail: gemtechlab@bluewin.ch

www.gemtechlab.ch

Crédit photographique: GEMTECHLAB, 1999 - 2000

Tous les clichés de luminescence ont été réalisés à l'aide de U-VISIO, système d'imagerie et d'analyse spectrale, mis au point au laboratoire Gemtechlab, en collaboration avec la société Leica Microsystems, sur une base MZFL III.

Bibliographie:

- Atkins P. (2000), *Chimie Physique*, Oxford University Press, Traduction française: De Boeck Université, Paris, Bruxelles
- Bonnard J.-M. (1996), *Etude par microscopie électronique des propriétés structurales et optiques de lasers à semi-conducteur*. Thèse N° 1499, E.P.F.L., Lausanne, CH
- Collins A. T. (1992), *The characterisation of point defects in diamonds by luminescence spectroscopy*, Diamond and related materials, Vol. 1, N° 5-6, pp 457-469
- Clark C. D. et al. (1965) *Optical properties of natural diamonds*, in: Physical properties of

- diamonds, pp 295 – 318, Ed. R. Berman, Clarendon Press, Oxford, GB
- Clark C. D. et al.(1992) *Absorption and luminescence spectroscopy*, in: Properties of natural and synthetic diamonds, pp 35 – 79, Academic Press Ltd, London, GB
 - Field J. (1992), *Properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press Ltd, London, GB
 - Fritsch E. et al. (1989), *Contribution to the identification of treated colored diamonds: diamonds with peculiar color-zoned pavilions*, G. & G., Vol. 25, N° 2, pp 95 - 101, USA
 - Klingshirn C.F. (1997), *Semiconductor Optics*. Springer, D
 - Moses T. et al. (1997), *A contribution to understanding the effects of blue fluorescence on the appearance of diamonds*, G. & G., Vol. 33, N°4, pp 244 - 259, USA
 - Woods G.S. et al. (1986), *New developments in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds*. J. Gemm., april, vol. 20, N°2, pp 75 - 82, GB
 - Walker J. (1979), *Optical absorption and luminescence in diamonds*, Rep. Prog. Phys., Vol. 42, pp., GB.
 - Hecht E. (1998) *Optics*. Third edition. Addison-Wesley, GB