Année 2016 – 2017

DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

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

Mlle Annabelle HERREWEGHE

Étude de la couleur brune dans un échantillonnage de diamants bruns naturels et synthétiques CVD



TABLE DES MATIERES

١.	IN	TRODUCTION	4
١١.	ΕT	AT DES CONNAISSANCES	5
A.		Formation du diamant	5
В.		Classification par types des diamants	6
C.		Les défauts dans le diamant	7
	1.	Défauts ponctuels : lacunes ou atomes interstitiels	7
	2.	Défauts étendus : les dislocations	8
D.		La couleur brune dans le diamant	9
	1.	La déformation plastique10	C
	2.	Les Amber centers1	1
	3.	Les diamants naturels de type <i>lla</i> et les synthétiques CVD bruns12	2
	4.	Le traitement HPHT1	3
III.		MATERIAUX ET METHODES	5
A.		Descriptions des échantillons1	5
В.		Méthodes utilisées1	7
	1.	Techniques de "gemmologie classique"1	7
	2.	Techniques de "gemmologie de laboratoire"18	8
IV.		PRESENTATION DES RESULTATS	2
A.		Propriétés gemmologiques22	2
	1.	Couleur	2
	2.	Observation à la binoculaire2	5
	3.	Observation de la luminescence30	C
	4.	Diamond view3	1
В.		Spectrométrie	2
	1.	Infrarouge	2
	2.	UV-VIS-NIR	9
	3.	Photoluminescence42	2
	4.	DFI Mid-UV Laser ⁺ 44	4
۷.	IN	TERPRETATION / DISCUSSION	6
VI.		CONCLUSION	8
VII.		REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES4	9
VIII.		INDEX DES TABLEAUX ET DES FIGURES52	2
IX.		ANNEXES	4

REMERCIEMENTS

Ce DUG fait partie d'une reconversion commencée en septembre 2016 avec le diplôme de gemmologie du LFG. L'envie de changer, d'avancer, d'évoluer et un retour aux sources qui m'a fait revenir 20 ans après dans cette université.

Avant de plonger dans les méandres de la couleur brune du diamant, je souhaite remercier différentes personnes à commencer par nos enseignants : Emmanuel Fritsch, Benjamin Rondeau, Stéphanos Karampelas et Frank Notari. Merci pour la patiente et l'échange de votre savoir !

Merci à Aurélien, Eloïse, Emmanuel et Françoise pour les échantillons ! Merci à l'ensemble de mes collègues du Laboratoire Français de Gemmologie pour les conseils, le soutien et quelques échantillons aussi.

Merci énormément à ma famille pour son soutien et ses encouragements ! Un grand merci à mes amis Claire, Eloïse et Johann pour leurs corrections, conseils et leur "incommensurable" soutien !

Merci aussi Sophie, amie et collègue de DUG, pour le partage de cette expérience, ce stress... et toutes les émotions qui vont avec la rédaction d'un mémoire !! Merci à l'ensemble des étudiants de cette année et bonne continuation à vous.

Et comme me l'a si bien dit Emmanuel un jour « il est temps d'utiliser son cerveau ! ». J'espère qu'il ne m'aura pas trop fait défaut pour la rédaction de ce mémoire !!

I. INTRODUCTION

Le diamant est un minéral appartenant à la famille des éléments natifs, composé uniquement de carbone et cristallisant dans le système cubique. Cette simplicité apparente s'oppose à la complexité de sa structure interne qui peut accueillir de nombreux défauts. Ce sont ces imperfections du réseau cristallin qui peuvent générer cette variété de couleurs dans le diamant.

La grande majorité des diamants extraits sont de couleurs jaunâtres ou brunâtres. Ces diamants étaient considérés comme de qualité industrielle et ne présentaient que peu d'intérêt pour la filière joaillière jusque dans les années 1980. C'est avec l'ouverture de la mine d'Argyle en Australie, plus grand producteur de diamants bruns (Shigley et al., 2001), qu'une stratégie marketing a été mise en place afin de valoriser leur utilisation en bijouterie (Cf. section II.D)

Egalement et depuis quelques années, les diamants bruns sont devenus intéressants car ils sont utilisés dans le traitement haute pression haute température (HPHT) conduisant à la suppression ou diminution de la couleur brune et ainsi générer des gemmes incolores ou de couleurs plus attrayantes difficilement discernables des diamants incolores non traité. Mais c'est aussi le désir de comprendre la couleur brune des diamants synthétiques de type *lla* fabriqués par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chimical Vapor Deposition*) qui leur confère un intérêt grandissant.

La couleur brune peut être composée de différentes teintes et donc très complexe. Dans la plupart des diamants bruns naturels, la couleur semble être principalement confinée à des plans colorés parallèles étroits et pointus nommés "*graining* coloré".

La théorie généralement acceptée pour la coloration brune est une distorsion du réseau cristallin (glissements le long des plans octaédriques (111)) causée par la déformation plastique des diamants pendant leur croissance ou lors de leur remontée vers la surface de la Terre via des processus volcaniques (Cf. section II.A). Cette distorsion engendre la formation de défauts mais leurs formes et leurs tailles demeurent peu connues.

Il existe des doutes à propos de cette théorie découlant du fait que l'on trouve des diamants incolores avec des distorsions du réseau très apparentes. Les diamants incolores de type *lla* en sont un exemple parfait. De plus, diverses expériences sur le traitement HPHT ont montré que le "profil" de la déformation observé avant le traitement des diamants bruns ne changeait pratiquement pas après le traitement HPHT (Collins 2000, Bangert 2009, Fujita 2009).

Une théorie plus récente conclut que la graphitisation (création de carbone lié sp2) dans le réseau de diamant (formé de carbone lié sp3), au cœur des dislocations du diamant, pourrait être responsable de la coloration brune (Bangert 2009)

II. ETAT DES CONNAISSANCES

A. Formation du diamant

Le diamant est la forme haute pression haute température du carbone (Figure 1). Il se forme à de grandes profondeurs, dans le manteau terrestre, à partir de 140 km de profondeur et au moins 950°C (Sautter & Gillet, 1994 ; Cartigny, 2005). Le diamant cristallise à partir de liquides riches en carbones circulant dans les roches du manteau terrestre, principalement la péridotite, et plus localement l'éclogite.



Figure 1 : Diagramme de phase du carbone, avec les domaines de stabilité du graphite, du diamant, et les conditions de genèse du diamant synthétique. Source : Dobrzhinetskaya (2012).

De telles profondeurs sont inaccessibles. S'il existe du diamant à la surface de la Terre, c'est grâce à des procédés volcaniques qui permettent sa remontée. Peu de magma trouvent leur source à de si grandes profondeurs sauf les magmas de type kimberlitique ou lamproïtique. Lors de leur remontée violente à la surface de la Terre, ils arrachent des morceaux du manteau terrestre, qui sont parfois porteurs de diamants. La présence de diamant résulte donc d'un concours de circonstance : présence de diamant sur le trajet du magma, résistance du diamant à la dissolution, et remontée rapide qui évite la transformation du diamant en graphite.

Ce type de magmatisme si particulier est généralement localisé sous des croûtes continentales anciennes (entre 3,5 et 1 milliards d'années, archéennes à protérozoïques) et donc épaisses, appelées cratons. Les diamants se trouvent sous ces anciens continents, tels qu'en Afrique du Sud, au Canada, au Brésil ou encore en Russie par exemple (Figure 2).



Figure 2 : Répartition des gisements de diamants dans le monde. Notons la correspondance entre les gisements de diamants et les cratons. Archon : plus vieux que 2,5 Ga ; Proton : entre 1,6 et 2,5 Ga et Tecton entre 0,8 et 1.6 Ga. Source : Hounsome et Davies (2005).

B. Classification par types des diamants

Les diamants sont classés en deux types en fonction de leur teneur en azote et/ou transparence aux UV (Robertson et al. 1934). Le type I regroupe les diamants contenant de l'azote en impuretés dans sa structure cristalline à des concentrations élevés détectable en spectrométrie infrarouge (IR), tandis que le type II n'a pas ou peu d'azote mesurable par cette spectroscopie. Le type I se subdivise suivant comment l'azote se présente dans la structure du diamant :

- type *la* si l'azote est sous une forme d'agrégat A (ou centre A) correspondant à une paire d'azote en remplacement d'un atome de carbone et/ d'agrégat B (centre B) correspondant à quatre atomes d'azote entourant une lacune.
- type *Ib* si l'azote est sous la forme d'un atome d'azote isolé (centre C).

De même le type II se subdivise en type *IIa*, sans azote détectable par spectroscopie IR, et type *IIb*, sans azote détectable mais avec du bore en substitution du carbone (Tableau 1).

L'état d'agrégation de l'azote est fonction de la température et du temps de résidence dans le milieu de croissance. L'azote est d'abord incorporé sous forme isolée dans la structure du diamant, puis s'agrège sous forme d'agrégat A et enfin d'agrégat B, par des procédés de diffusion qui sont possibles avec le temps et des températures et pressions élevées régnant dans le manteau terrestre (Woods, 1986).

Туре	Définition	Couleur possibles	Défauts	Population
la	Petits groupes d'azote Contient 0,3 % d'azote	Incolore, jaune, brun, rose	agrégats A, B, centres N3, H3, B	98 %
۱b	Azote isolé Contient 0,1 % d'azote	Jaune intense, orange, brun	Centre C	Rare Environ 1 %
ll a	Pure sans azote	Incolore, brun, rose, rouge	Dislocations	Environ 0,8 % Très rare
ll b	Sans azote avec 0,1 % de bore	Bleu et gris	Bore	Environ 0,2 % Extrêmement rare

Les diamants de type *la* sont les plus répandus et les types *IIb* le moins. Les diamants de type *Ila* ont la particularité d'être transparents aux ultraviolets courts (UVC : 254 nm) et les type *Ilb* sont des semi-conducteurs.

Les diamants synthétiques sont classés suivant la même typologie. Cependant les diamants synthétiques par méthode de croissance HPHT sont souvent des types *Ib* jaunes car il est difficile de s'affranchir de l'azote présent dans l'air sauf s'il est ajouté des pièges à azote dans la solution mère donnant alors des types *IIa* (voir *IIb* par ajout de bore). Les diamants synthétiques par croissance CVD sont principalement des types *IIa* légèrement gris à incolore ou des *IIa* dopé en azote (croissance rapide) donc bruns (Cours DUG : Diamant synthétique HPHT et CVD).

Certaines couleurs peuvent être associées à certains types de diamants, comme indiqué dans le tableau 1. Cela est dû à la présence de défauts qui peuvent être responsables d'une couleur, tels que les défauts de l'azote dans le diamant de type I. Ainsi les diamants jaunes de type I contiennent de l'azote dans divers défauts comme le centre C responsable de la couleur jaune, ou le centre A, le centre B et le centre N-V (un atome d'azote N + une lacune V) qui en se combinant produisent des teintes jaunes. La couleur bleue est généralement causée par des défauts du bore en substitution, par conséquent ces diamants bleus sont de type *IIb*. Les diamants verts sont produits par irradiation (naturelle ou artificielle) pour produire des lacunes isolées qui induisent une absorption à \approx 741 nm (GR1) (Walker 1979, Hounsome 2007, Hounsome et al. 2006 et 2007).

C. Les défauts dans le diamant

Les défauts dans le diamant peuvent être de deux types. Les **défauts ponctuels** constitués de quelques atomes ou lacunes, et sont de l'ordre du nanomètre. Les **défauts étendus** beaucoup plus grands pouvant atteindre des centaines de nanomètres, et sont visibles sur le plan optique.

1. Défauts ponctuels : lacunes ou atomes interstitiels

Les défauts ponctuels du diamant peuvent être internes ou externe. Les défauts intrinsèques sont des "désordres" dans l'alignement du réseau. Ils correspondent à des lacunes ou des atomes interstitiels mais n'impliquent aucun élément étranger. Les défauts externes impliquent des éléments qui ne devraient pas être présents dans la structure du diamant dont les plus courants pour le diamant : l'azote le plus souvent, hydrogène, et plus rarement le bore.

De nombreux défauts sont une combinaison de défauts à la fois internes et externes. En fonction de la configuration des électrons, les défauts peuvent être détectés par résonance paramagnétique électronique (EPR), et leur structure électronique peut produire une photoluminescence (Hounsome 2007). Les principaux défauts et leurs propriétés connues sont répertoriés dans le tableau 2.

Défaut	Structure	Absorption principale
Centre A	N-N	1280 cm ⁻¹
Centre B	4N-V	1170 cm ⁻¹
Centre C	Ν	$1344 / 1130 \text{ cm}^{-1}$
N3	3N-V	415 nm
H3	N-V-N	503 nm
H2	N-V-N⁻	986 nm
N-V ⁰		575 nm
N-V		637 nm
GR1	V ⁰	741 nm

Tableau 1 : les principaux défauts du diamant, d'après Hounsome 2007

2. Défauts étendus : les dislocations

Les défauts étendus se présentent sous la forme de dislocations. D'après la microscopie électronique à transmission (MET), elles sont présentes à des densités de 10⁸-10⁹ cm⁻² dans les diamants bruns naturels, mais à des densités beaucoup plus faibles dans les diamants synthétiques CVD ou HPHT, souvent seulement 10⁵ cm⁻². Ces dernières engendrent des défauts responsables d'une luminescence généralement bleue ou orange. (Hofer 1998, Martineau et al. 2004, Hounsome 2007, Hounsome et al. 2006 et 2007).

Les dislocations jouent un rôle important dans les propriétés physiques des matériaux cristallins car en se déplaçant elles propagent la déformation plastique. Les dislocations correspondent à un glissement dans la structure cristalline lié au cisaillement d'une partie du cristal suivant un plan. Dans le diamant, les plans de glissement privilégiés sont l'ensemble des plans octaédriques (111), et les dislocations se trouvent habituellement dans les directions (110). Les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent le déplacement des atomes et peuvent ainsi piéger des défauts.

Deux types de dislocations existent :

- La dislocation coin créée par l'insertion ou le retrait d'un demi-plan d'atomes. Elle est aussi appelée dislocation à 90°. (Figure 3)
- La dislocation vis provoquée par le décalage d'une zone du réseau par rapport à une autre le long d'un plan (Figure 3) et permettant aussi la croissance du cristal.



Figure 3 : schéma explicatif d'une dislocation coin et d'une dislocation vis (Source Google image)

En réalité, de nombreuses dislocations sont un mélange des types coin et vis et elles ne sont jamais parfaitement rectilignes. Elles contiennent des kinks et des "steps ou jogs" (Figure 4).



Figure 4 : Kink et Step dans une dislocation vis (screw dislocation) et dans une dislocation coin (edge dislocation)

De nombreux diamants naturels, dont les diamants bruns présentent une déformation plastique. Elle est associée au mouvement des dislocations et considérée comme la principale source de formation des lacunes dans le diamant.

D. La couleur brune dans le diamant

Tous les pays producteurs de diamants extraient des diamants bruns mais la plus grosse production provient de la mine d'Argyle en Australie (Shigley et al., 2001). Une échelle de couleur a été mise en place par Rio Tinto, l'exploitant de la mine d'Argyle, afin de rendre plus commerciale la couleur brune. Elle se base sur deux termes visuels descriptifs :"champagne", pour un brun clair, et "cognac" pour un brun foncé, avec une échelle de saturation allant de C1, champagne léger, à C7, cognac (Figure 5).



Figure 5 : Échelle de couleur pour les diamants bruns

La difficulté pour déterminer l'origine de la couleur brune vient du fait qu'elle existe dans les diamants de types I comme de types II. Il est alors difficile de relier la couleur à une impureté ou à un défaut en particulier. Plusieurs théories existent dont la plus admise est qu'elle tient son origine dans la déformation plastique. Une autre théorie suppose un phénomène de graphitisation au cœur des dislocations (Ewels et al. 2001, Bangert et al. 2009) ou encore la présence de carbone amorphe le long de ces dislocations (Jones et al. 2009). Quelle que soit son origine, la grande majorité des diamants bruns présentent une déformation plastique sous la forme d'un graining brun avec parfois une absorption IR particulière : l'Amber center définis plus bas (Cf. section II.D.2). Mais tous les diamants déformés plastiquement ne sont pas bruns. Lorsqu'il n'y a pas de *graining* visible, il peut s'agir de diamants bruns riches en hydrogène et/ou en CO_2 (Massi 2005).

1. La déformation plastique

De nombreux travaux ont lié la couleur brune des diamants à la déformation plastique, qu'ils soient de type I ou II (Collins 1982 et 2001, Fritsch 1998, De Weerdt et al. 2001, Hainschwang 2003 et 2004, Massi et al. 2005, Massi 2006, Jones et al. 2009, Tappert & Tappert 2011, et tant d'autres). En effet les diamants bruns naturels montrent des signes de déformation plastique due à des contraintes subies pendant et surtout après leur croissance dans le manteau terrestre et/ou lors de leur remontée.

Cette déformation plastique engendre la formation d'un grand nombre de dislocations le long des plans de glissement du diamant (plans octaédriques 111) visibles sous la forme de *graining* pouvant être coloré (brun, rose à rouge, violet) ou incolore. (Collins 1982 et 2001, Fritsch 1988, Hounsome et al. 2006 et 2007, Massi 2005, Gailou et al. 2010 et 2012, Byrnes et al. 2012). Le *graining* correspond à des lamelles parallèles entre elles situées le long des plans cristallographiques (111) dans une matrice incolore à quasi-incolore. Théoriquement jusqu'à quatre familles de lamelles peuvent être présentes dans une même pierre, mais en pratique deux familles sont le plus souvent observées (Tappert & Tappert 2011).

Des études en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*electron energy loss spectrocopy EELS*) ont montré que ces dislocations, présentes dans les diamants naturels autant bruns qu'incolores, permettaient des états d'énergie électronique dans la bande interdite du diamant (*bandgap* du diamant entre 0 et 5.5 eV soit entre la bande de valence et la bande de conduction). Ces états d'énergie électronique donnent lieu à des spectres EELS ressemblant à ceux des dislocations mixtes (cf. B.2). Mais la densité et les états sont estimés trop faible pour provoquer une absorption optique significative notamment dans le cas des diamants naturels de types *IIa*. Elles n'engendrent qu'une bande étroite d'états électroniques dans la *bandgap* pas suffisante pour expliquer la large absorption des diamants bruns à moins qu'ils ne soient fortement contaminés par des impuretés ou des défauts ponctuels (Bangert et al. 2009, Fujita et al. 2009, Jones et al. 2009).

De plus des études de biréfringence révèlent que les régions à forte déformation (associés aux dislocations) ne se situent pas qu'au niveau des régions brunes mais aussi des régions incolores (Jones 2009). Cela suggère que les dislocations ne sont pas la seule cause de la couleur. On peut supposer un élément chromogène supplémentaire combiné/relié aux dislocations afin d'obtenir la couleur brune.

Actuellement la théorie privilégiée pour le défaut associé suppose que la déformation plastique (se produisant à haute pression haute température) engendre la formation de lacunes, groupement de lacunes au voisinage des dislocations par "montée" du réseau. Des études en spectroscopie d'annihilation de positrons (SAP) et de résonance paramagnétique (EPR) menées sur des échantillons de diamants bruns, ont montré que des complexes lacune-atome interstitiel ainsi que de grands amas sphériques de lacunes optiquement actif se forment au cours de la déformation plastique (Avalos et al. 2003, Jones et al. 2009, Mäki et al. 2009). Pour que ces défauts soient responsables de

la couleur brune, ils doivent rendre possible des états électroniques dans la *bandgap* du diamant. Des calculs théoriques ont montré que les lacunes et autres défauts lié à l'inoccupation produisent des états électroniques à partir de 1 eV avec des transitions possibles pouvant expliquer une absorption dans le visible (1.6 eV – 3.2 eV) et donc être responsable de la couleur brune (Wilks et Wilks., 1991, Bangert et al. 2009, Ficher et al. 2009, Mäki et al., 2009).

Les dislocations sont fréquentes dans tous les diamants naturels et peuvent introduire des états électroniques dans le *bandgap* du diamant mais de faible énergie n'expliquant pas l'absorption à large bande des diamants bruns. Mais elles permettent la formation de lacunes dans le réseau cristallin du diamant. Plusieurs études (SAP, EELS, MET) ont montré que ces lacunes sont présentes en grand nombre dans les diamants bruns naturels et notamment sous la forme de grands amas sphériques d'au moins 30 et 50 lacunes. Ce sont ces amas globulaires, plus que des lacunes monovacantes, associés aux dislocations qui seraient responsables de la couleur brune en permettant des états d'énergie électronique dans la *bandgap* du diamant.

Il est constaté que le traitement thermique des diamants bruns de type la engendre une production accrue de défauts azote-lacune tels que les centres N-V, H3 et N3 (Jones R. et al, 2009) supposant la présence de nombreuses lacunes avant traitement. En effet, ce traitement peut permettre la dissipation de ces lacunes par leur migration et leur piégeage préférentiel aux impuretés fréquentes d'azote. Quel qu'ils soient, le ou les défauts responsables doivent être stables aux énergies élevées, comme en témoignent les températures requises pour l'élimination de la couleur brune : 1400-1600°C pour le matériau CVD et 2000°C pour le diamant naturel (Martineau et al. 2004, Hounsome 2007, Jones et al. 2009).

2. Les Amber centers

Une absorption particulière a été observée dans certains diamants bruns de type I présentant du *graining*. C'est en 1965, dans sa thèse de doctorat, que DuPreez définis pour la première fois les *Amber centers*. Il s'agit d'une structure complexe présentant des absorptions dans le proche infrarouge entre 3900 et 9000 cm⁻¹ (Hainschwang 2003 et 2004, Massi 2005, Massi et al. 2005) dont l'absorption principale se situe aux environs de 4165 cm⁻¹ (Figure 6). Ils ont été observés dans les diamants bruns de type *Ia* contenant de l'azote sous la forme d'agrégat A au moins, et plus rarement dans des types *Ib* (azote sous forme isolée). Ils n'ont pas été observé dans les diamants de type II pour le moment. Notons que tous les diamants bruns de type I avec du *graining* n'ont pas les absorptions des *Amber centers*.



Figure 6 : Spectre infrarouge d'un diamant brun (i) contenant des Amber centers et d'un diamant de type II (ii) (D'après DuPreez) source Massi et al. 2006

L'intensité de l'absorption liée aux *Amber centers* est d'autant plus importante qu'il y a d'agrégats A (types *IaA*, *IaAB* avec A>B) et inexistante lorsque tout l'azote est sous forme d'agrégats B (les types *IaB* purs). De même la couleur brune est d'autant plus intense que les absorptions liées aux *Amber centers* sont importantes. Mais il n'y a pour le moment pas de corrélation établit entre l'intensité de l'absorption et la concentration d'azote quelle que soit sa forme.

En outre, comme cela fut constaté par Hainschwang (2003, 2004) et Massi et al. (2005, 2006), ces centres *Amber centers* disparaissent par traitement HPHT avec la disparition de la couleur brune. Ce défaut est donc lié à l'azote sous forme A et C combiné à la déformation plastique. Hainschwang (2003, 2004), émet l'hypothèse que ce défaut soit formé par la déformation plastique et ne devient actif qu'en s'associant à l'azote sous forme d'agrégats A ou d'atome isolé. Massi et al. (2005, 2006) définissent quatre catégories d'*Amber centers*, tous associés à la couleur brune. D'après lui, la forme la plus commune trouvée dans les diamants de type *la* serait causée par un agrégat A défectueux : le modèle proposé est N-C-C-N+ (Massi et al. 2005, Massi 2006).

3. Les diamants naturels de type *lla* et les synthétiques CVD bruns

Comme expliquée précédemment (Cf. section II.C.1), l'origine la plus admise de la couleur brune est la présence de défauts créés lors de la déformation plastique. Les dislocations sont considérées comme une cause probable de la couleur brune en engendrant la création de groupements lacunaires.

Les diamants naturels de type *lla* possèdent un large réseau de dislocations. Des études MET donnent des densités de l'ordre de 10⁹ cm⁻², mais pas assez élevées pour que les dislocations soient responsables de l'absorption optique donnant une couleur brune. D'autant que les diamants synthétiques CVD bruns peuvent avoir très peu de dislocations (densité 10⁵ cm⁻²). De plus la structure des dislocations dans les CVD diffère de celles des naturels de type *lla*. Au lieu de dislocations situées suivant les plans (111), formés par la déformation plastique, les dislocations dans le diamant CVD se trouvent dans des plans proches de l'axe de croissance soit suivant les faces du cube (001). Ces dislocations se forment au cours de la croissance à cause de défauts sur le substrat et/ou d'inclusions dans la couche en croissance (Jones et al. 2009).

Les diamants naturels de type *lla* sont connus pour avoir peu d'impuretés et la couleur brune est donc probablement due à des défauts intrinsèques. Ils ont aussi subi une déformation plastique à l'origine du réseau de dislocations typique de ces diamants (visible par imagerie *DiamondView* ou par cathodoluminescence). La couleur brune des diamants de types *lla* n'est pas uniquement due à ce réseau de dislocation car il est aussi observable dans les incolores. Des études en niveaux d'énergie ont montré que les dislocations mixtes possèdent en leur centre des atomes de carbone avec des liaisons "pendantes", à l'origine de pics d'absorption dans la *bandgap* du diamant à partir de 2 eV. Ces atomes de carbones pourraient rendre les dislocations optiquement/électroniquement actives (Bangert et al. 2009, Jones et al. 2009).

Ce modèle souffre de plusieurs problèmes : la densité des dislocations dans les diamants naturels bruns de type *IIa* et surtout dans les CVD reste trop faible pour expliquer l'absorption ; les dislocations les plus stables n'ont pas de liaisons carbone "pendantes" en leur centre ; et de récentes études EELS montrent que les "centres" bruns se trouvent entre les bandes de glissement. (Jones et al. 2009).

Des données SAP sur des diamants de type *lla* montrent que les CVD bruns possèdent de très grands vides au sein du réseau cristallin en plus de groupements lacunaires et de lacunes monovacantes décrit précédemment ; les *lla* bruns possèderaient uniquement des groupements lacunaires. La concentration de ces groupements serait plus élevée dans les CVD bruns et les naturels que dans les incolores (Mäki et al., 2007). Les résultats de ces expériences suggèrent que ces groupements de lacunes pourraient aussi être responsables de la couleur brune dans les diamants de type *lla* naturels comme synthétiques bien que les conditions de formation soient différentes.

Toutefois, la couleur brune dans les CVD disparaissant à une température beaucoup plus basse (\approx 1600°C) que dans les naturels (\approx 2000°C) suggère un défaut moins stable (Hounsome 2007, Fisher et al., 2009, Jones et al. 2009). Le défaut associé aux dislocations ne serait donc pas le même pour les diamants bruns naturels de type *IIa* que pour les diamants bruns synthétiques CVD.

Des inclusions graphitiques ont été détectées par des études MET dans les diamants bruns naturels comme dans les CVD bruns. Jones et al (2009) suggèrent que ces inclusions graphitiques puissent contribuer à la couleur brune des diamants CVD. Cependant, l'absence d'une signature Raman du carbone sp2 autour de 1500 cm⁻¹ nécessite d'autres recherches.

4. Le traitement HPHT

Les diamants bruns sont la matière première du traitement HPHT. Il vise à améliorer leur couleur afin d'augmenter leur valeur. Les changements de couleur produits par le traitement HPHT des diamants impliquent l'élimination de la couleur brune et le résultat obtenu dépendra de la matière de départ et des conditions de traitement utilisées. Un résumé des changements de couleur est donné dans le tableau 3 (Fisher et al., 2009).

		Diamond type			
	Type IIa	Type IIb	Type IaAB	Type IaB	
Starting colour	Brown	Brown/grey	Brown	Brown	
Colour after HPHT treatment at intermediate temperature	Pale brown or pink		Yellow/green	Near-colourless	
Colour after HPHT treatment at high temperature	Colourless	Blue	Yellow/orange	Yellow	

Tableau 2 : changements de couleur induit par le traitement HPHT, d'après Fisher et al., 2009)

Le mécanisme responsable de la disparition de la couleur brune n'est pas bien connu. Être capable de dire si un tel traitement a été appliqué, et élucider l'origine de la couleur brune ainsi que le mécanisme de sa perte, présente un intérêt considérable pour les gemmologues.

Pour les CVD bruns, le continuum d'absorption (donnant la couleur brune) disparaît vers 1400-1600°C mais pour le diamant naturel de type *IIa* brun, des températures supérieures à 2200°C sont nécessaires pour éliminer la couleur brune (Martineau et al. 2004, Hounsome 2007, Fisher et al., 2009, Jones et al. 2009). Cela suggère que les défauts responsables de la couleur brune dans les diamants CVD sont moins stables que dans les diamants *IIa* naturels, ou que le mécanisme de perte de la couleur est différent. L'énergie d'activation nécessaire pour l'élimination de la couleur dans les diamants naturels de type *IIa* a été estimée à 8.0 ± 0.3eV par Fisher et al. (2009). Cette énergie d'activation suggère que les diamants bruns ont probablement eu leur couleur générée tard dans leur histoire. Une déformation précoce suivie d'une résidence dans le manteau terrestre à une température d'environ 1200°C entraînerait une réduction de 99% de la couleur brune. Un tel processus semble s'être produit pour les diamants incolores de type *IIa*, car ceux-ci montrent des vestiges de la déformation plastique sous la forme de réseaux polygonaux de dislocations (Fisher et al., 2009) visible en imagerie de luminescence DiamondView et/ou cathodoluminescence.

Si on suppose que la couleur brune est due à des groupements importants de lacunes, la question se pose concernant le devenir de ces derniers lors du traitement HPHT. Bangert et al. 2009, suggèrent que ces groupements lacunaires piégées dans les dislocations, augmentent en taille mais diminuent en nombre. En supposant que l'absorption optique de ces défauts soit proportionnelle à leur densité, une diminution de leur densité pourrait entrainer une perte de couleur en réduisant significativement l'absorption optique.

Dans les diamants bruns de type *IIa*, la densité des dislocations avant et après traitement HPHT n'est pas modifiée. Collins et al. (2000), Hounsome et al. (2006 et 2007), Jones et al. (2009) supposent que les dislocations pourraient être transformées en des dislocations plus stables énergétiquement et optiquement inactives avec l'énergie fournie par le traitement HPHT. La transformation des dislocations lors du traitement thermique aurait tendance à éliminer les "centres" actifs et à les transformer en segments inactifs.

Même si la couleur brune peut disparaître de cette façon, le nombre de lacunes observées dans certains diamants bruns ne serait toujours pas suffisamment réduit par le glissement des dislocations, et une question demeure : où va le reste des lacunes ? De plus est ce que les sites actifs restent actifs à mesure que la taille du groupement diminue ou tous les sites des groupements sont supprimés lorsque le défaut diminue en dessous d'une taille critique ?

III. MATERIAUX ET METHODES

A. Descriptions des échantillons

Les échantillons pour cette étude proviennent de plusieurs sources : prêt de 6 diamants naturels facettés par M. Aurélien DELAUNAY, responsable du Laboratoire Français de Gemmologie de Paris (LFG); prêt de 3 diamants naturels facettés par Dr Éloïse GAILLOU, conservatrice au Musée de Minéralogie de l'École des Mines ParisTech ; prêt de 4 diamants naturels facettés par Françoise DELAUTRE, gemmologue et enseignante ; prêt d'un diamant brut par Dr. Emmanuel FRITSCH, professeur à l'Université de Nantes ; prêt de 2 diamants synthétiques CVD de la collection du LFG. (Tableau 3)

La taille des échantillons varie entre 0.78ct et 0.03ct. Ils ont tous été analysés par spectrométrie infrarouge, UV-VIS-NIR et en photoluminescence, ce qui n'a pas été facile pour les plus petits. De plus la société Rubel & Ménashé m'a permis d'utiliser leur DFI Mid-UV laser+.

N°	Photo	Couleur	Forme	Masse (ct)	Dimension (mm)	Type, quantité d'azote	Particularité IR
AH01		brun - jaune	Rond brillant	0,11520	3,04 - 3,07 x 1,88	lla	
AH02		brun	Rond brillant	0,13545	3,09 - 3,12 x 2,08	lb	Amber Center
AH03		brun clair	Rond brillant	0,06230	2,52 - 2,53 x 1,51	laB	
AH04		brun - jaune	Rond brillant	0,07155	2,55 - 2,58 x 1,63	lla	
AH05		brun - jaune	Rond brillant	0,06865	2,48 - 2,51 x 1,69	lla	
AH06		brun - jaune	Rond brillant	0,03700	2,04 - 2,08 x 1,33	lla	

Tableau 3 : Tableau des échantillons

AH07	C	brun - rose	Taille Rose	0,19840	3,51 - 3,59 x 1,96	Ia A>>B	H élevé
AH08		brun orangé	Rond brillant	0,09070	2,78 - 2,81 x 1,74	IaA>>B	H moyen
AH09		brun	Rond brillant	0,09295	2,81 - 2,85 x 1,75	IaA>B	AC + H très faible
AH10		brun légèrement rose	Ovale brillant	0,14460	3,78 x 2,81 x 1,97	IaB	H moyen
AH11		brun orangé	Rond brillant	0,09925	1,87 - 1,89 x 1,81	IaA>>B	H moyen + plaquette moyen
AH12		brun	Rond brillant	0,08460	2,70 - 2,73 x 1,77	IaA>B	AC faible + plaquette moyen
AH13		brun clair	Rond brillant	0,05190	2,38 - 2,44 x 1,20	laB>A	AC faible + plaquette élevée
AH14		brun et	Brut	0 78610	8 22 v 4 24 v 2 25	brun : IaA>>B	H moyen + plaquette moyen
		incolore	brut	0,78010	6,22 * 4,24 * 2,23	Incolore : IaA>B	H très faible
AH15	A CALL	brun	Rond brillant	0,01295	1,47 - 1,48 x 0,905	lla	centre Si-V
AH16		brun	Rond brillant	0,00915	1,33 - 1,34 x 0,82	lla	centre Si-V

B. Méthodes utilisées

1. Techniques de "gemmologie classique"

a) La Binoculaire

La binoculaire est un outil permettant l'analyse des gemmes. Elle est notamment utilisée pour l'observation de la répartition de la couleur, des inclusions ainsi que de l'état de surface de la gemme.

Dans cette étude des binoculaires de la marque **ZEISS**, modèles **Stemi 508 et Discovery V8** équipé d'une caméra *Toupview* (Figures 7 et 8), ont été utilisées avec différents types de lumière (incidente, transmise et UV), ainsi que dans différentes conditions d'observation (dans l'air ou en immersion), couplée ou non à des polariseurs croisés (CPF). De plus l'observation des inclusions pourra se faire sous une lumière concentrée champs noir *dark field* (DF) grâce au socle *Gemmaster*. Les légendes des photos tiennent compte des conditions d'observation et de l'agrandissement utilisé.



Figure 7 :Binoculaire ZEISS Stemi 508



Figure 8 : Binoculaire ZEISS Discovery V8

b) Luminescence

Une luminescence est caractérisée par son énergie d'émission et sa durée de vie. Lors de son observation il faut prendre en compte sa couleur, son intensité, sa turbidité, sa durée et sa distribution.

Deux méthodes sont utilisées pour observer la luminescence des échantillons de cette étude. La lampe UV utilisée est une **VILBERT LOURMAT** d'une puissance de 6 watts avec une **cabine UV CN-6** (Figure 9) qui fournit des UV courts (UVC 254 nm) et des UV Longs (UVL 365 nm). La gradation de la fluorescence des diamants se fait sur un support noir non luminescent et par comparaison avec des étalons de luminescence de faible à très fort (Figure 10)



Figure 9 : Lampe et cabine UV



Figure 10 : Étalons de luminescence du LFG

Un microscope de luminescence correspondant à la binoculaire **Discovery V8** à laquelle on ajoute une source UV (240nm à 400nm) **HAMAMATSU** modèle **LIGHTNINGCURE Spot light LC8**, a aussi été utilisé. Il est possible d'acquérir des photos avec une caméra *Toupview*.

c) Microphotographie

Le microscope numérique **HIROX KH-3000** (Figure 11) permet de photographier les gemmes et leurs inclusions grâce à une lentille optique MX 2016C (x20 à x160) à laquelle on peut ajouter des adaptateurs afin de réduire l'agrandissement (x6 à x48) ou de l'augmenter (x40 à x320).



Figure 11 : Microscope numérique HIROX KH-3000

2. Techniques de "gemmologie de laboratoire"

a) Spectroscopie d'absorption Infrarouge

Le spectromètre Infrarouge analyse les vibrations des molécules pour l'identification de la matière, mais aussi des traitements et synthèses.

Deux spectromètres d'absorption infrarouge ont été utilisés pour l'acquisition des spectres de nos échantillons :

- Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) **NICOLET MAGNA 560** équipé d'une sphère intégratrice (Figure 12) en absorbance du LFG.



Figure 12 : Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourrier NICOLET MAGNA 560 et son accessoire sphère intégratrice

Les paramètres d'expérimentation : résolution de 2 cm⁻¹ et domaine spectrale de 400 à 6000 cm⁻¹. Pour chaque spectre, 1000 scans ont été acquis pour obtenir un bon rapport signal/bruit (S/N) d'autant que nos échantillons sont petits.

- Spectromètre d'absorption FTIR **BRUKER TENSOR 27** (Figure 13) en absorbance et son accessoire le microscope **HYPERION** (Figure 14) du LFG.



Figure 13 : Spectromètre d'absorption FTIR BRUKER TENSOR 27



Figure 14 : Microscope HYPERION

Les paramètres d'expérimentation sont : résolution de 2 cm⁻¹ et domaine spectrale de 400 à 6000 cm⁻¹. Pour chaque spectre, 1000 scans ont été acquis pour obtenir un bon rapport signal/bruit (S/N). Le microscope HYPERION a été utilisé en transmittance sur l'échantillon AH14 pour l'acquisition des spectres IR dans la partie brune et la partie incolore

b) Spectroscopie de diffusion Raman

Un spectromètre de diffusion Raman a été utilisé afin d'effectuer des mesure de photoluminescence. En Photoluminescence, le diamant est excité à basse température à l'aide d'un laser et les pics d'émission caractéristiques de défauts structuraux sont analysés.

Le spectromètre de diffusion Raman **RENISHAW IN-VIA** du LFG (Figure 15) a été utilisé.

Les paramètres d'expérimentation sont : laser Argon de longueur d'onde 514 nm à une puissance de 30mW, une résolution de 1 cm⁻¹, entre 530 et 800 nm et jusqu'à 5 scans d'accumulation. Le diamant est positionné dans une cellule puis refroidi à température de l'azote liquide (-120°C).



Figure 15 : Spectromètre Raman RENISHAW IN-VIA

c) Spectroscopie UV-VIS-NIR

Le spectromètre UV-VIS-NIR permet de mesure les absorptions et transmissions dans le domaine ultraviolet (UV) à proche infrarouge (NIR), et d'en déduire l'origine de la couleur, la présence de traitement, les synthèses et l'origine géographique pour certaines gemmes.



Le spectrophotomètre UV-VIS-PIR **JASCO V670** (Figure 16) du LFG a été utilisé pour l'ensemble des acquisitions. Il couvre le domaine 190 – 2700 nm, depuis l'UV jusqu'au proche IR

Figure 16 : Spectromètre UV-VIS-PIR JASCO V670

Les paramètres d'expérience sont : domaine spectrale 250 – 800 nm, résolution spectrale de 1 nm, vitesse de défilement de 40 à 100 nm/min suivant les échantillons.

d) Imagerie de luminescence : DiamondView

Le *DiamondView* est un appareil d'imagerie de luminescence qui va exciter le diamant à une longueur d'onde de 225 nm permettant de révéler son eventuelle fluorescence (parfois phosphorescence). Les couleurs de luminescence diffèrent suivant la nature des secteurs de croissance (compositions chimiques, incorporation des défauts, etc.) et vont mettre en avant les

morphologies de croissance. Le *DiamondView* permet notamment de séparer les diamants synthétiques des diamants naturels grâce aux figures de croissance révélées.

Le *DiamondView* du LFG (Figure 17) a été utilisé pour l'acquisition d'imagerie de luminescence sur l'ensemble des échantillons. Pas de paramétrage spécifique nécessaire.



Figure 17 : Imagerie de luminescence par DTC Diamond View

e) DFI Mid-UV Laser⁺

Le *DFI Mid-UV Laser*⁺ permet l'identification des diamants naturels, synthétiques et des imitations en s'appuyant sur l'imagerie de luminescence UV (couleur, intensité, distribution et phosphorescence), la photoluminescence et la spectroscopie de diffusion Raman (laser à 405 nm) le tout en même temps.

Les échantillons de cette étude ont été analysés au *DFI Mid-UV Laser*⁺ de la maison Rubel & Ménasché à Paris (Figure 18).



Figure 18 : DFI Mid-UV Laser Photo@GGTLLaboratories

IV. PRESENTATION DES RESULTATS

En plus des propriétés gemmologiques de base des diamants : indice de réfraction de 2.42, masse spécifique de 3.52 et dureté de 10 sur l'échelle de Mohs ; nos échantillons présentent pour certains des particularités énumérées ci-dessous.

- A. Propriétés gemmologiques
 - 1. Couleur

Pour tous les diamants étudiés, leur couleur principale est brune et dans certains cas on peut percevoir une composante secondaire jaune, ambré ou rose. Les couleurs observées vont du brun clair au brun foncé et certains présentent une teinte orangée supplémentaire. L'échantillon AH02 présente à l'observation en lumière transmise sous un *darkfield* (DF) une luminescence verte probablement due à la présence d'un centre H3 (figure 19).



Figure 19 : AH02, 0.14 ct : luminescence verte induite en lumière réfléchie au DF, agrandissement x20

Généralement les diamants bruns présentent une distribution de couleur inhomogène. Elle est associée à la notion de *graining* brun qui apparait sous la forme de bandes étroites et parallèles, plus ou moins régulières suivant les plans octaédriques (111) dans une matrice incolore ou presque incolore (Figure 20).



Figure 20 : graining brun suivant une seule direction {111}, 5.39 ct, agrandissement x30

Comme attendu, nos diamants bruns naturels possèdent ce *graining*. Mais la distribution de couleur ne s'est pas toujours présentée sous la même forme. Toutes les observations de cette distribution de couleur ont été faite sous lumière diffuse et en immersion :

 \rightarrow Couleur confinée à des bandes étroites et parallèle dans une matrice presque incolore et suivant une direction des plans octaédriques {111} (Figure 21).



Figure 21 : Graining brun, AH02 0.14 ct, agrandissement x40

 \rightarrow Couleur distribuée sous forme de *graining* dans deux directions (111) (Figure 22)



Figure 22 : graining brun dans deux directions {111}, AH02 0.14ct et AH03 0.06ct, agrandissement x50



 \rightarrow Graining très fins dans deux directions {111} formant un angle de 120° (Figure 23)

Figure 23 : graining dans deux directions {111} formant un angle de 120°, AH13 0.05 ct, agrandissement x80

 \rightarrow Bandes larges de couleur brun-rose (Figure 24).



Figure 24 : graining dans une direction au sein d'une matrice de couleur assez homogène, AH07 0.20ct, agrandissement x20

→ Couleur partiellement inégale ou homogène mais d'aspect granuleux (Figure 25).



Figure 25 : couleur homogène ou inégale et d'aspect granuleux, AH08 0.09ct (x50 à gauche) et AH14 0.79ct (x25 à droite)

 \rightarrow Distribution de couleur par zonage (Figure 26).



Figure 26 : Distribution de couleur par zonage, AH11 0.10ct, agrandissement x30

Tous nos échantillons de diamants bruns naturels possèdent donc une distribution inhomogène de leur couleur qu'ils soient bruns ou avec une couleur secondaire.

Les deux diamants synthétiques CVD présentent aussi une distribution de la couleur suivant des bandes parallèles très marquées. D'après la littérature, ces bandes ne sont pas suivant les plans octaédriques {111} mais suivant les plans {001} du fait de l'orientation du germe suivant les faces du cube dans cette méthode de croissance (Figure 27).



Figure 27 : bandes contrastées parallèles, AH16 0.01ct, agrandissement x40

2. Observation à la binoculaire

L'ensemble des 17 diamants ont été observés sous différent type de lumière (réfléchie, transmise et diffuse) parfois avec un *darkfield*, et dans différentes conditions : en immersion (imm) et entre polariseurs croisés (CPF).

Ces observations nous ont permis d'apprécier la distribution inhomogène de la couleur présentées précédemment, mais aussi l'observation des inclusions et défauts de surface ainsi que les phénomènes d'anomalie de double réfringence (ADR).

Les défauts de surface le plus souvent observés dans nos échantillons sont des ébréchures, plus ou moins importantes, et des rayures dues au polissage de la pierre. En termes d'inclusions, nous avons observés principalement des glaces et/ou dislocations, plus ou moins rentrantes, et des cristaux assez gros compte-tenu de la taille de certains échantillons (Tableau 4).

Numéro	Inclusions	Photos
AH01	colette ébréchée, ébréchure sur couronne	
AH02	ébréchure importante sur table	
AH03	cristal incolore sous table et glaces sous couronne	
AH04	glaces sous couronne	

Tableau 4 : Tableau des inclusions

AH05	Témoin de brut et ébréchure	
AH06	glaces sous couronne	
AH07	cristaux incolores sous table et nombreuses ébréchures	
AH08	cristal incolore sous table et ébréchures en culasse	
AH09	nombreuses glaces dans toute la pierre	
AH10	nombreuses glaces dans toute la pierre et ébréchure sur couronne	

AH11	nombreux cristaux dont un de taille importante	
AH12	ébréchures et glaces sur table	
AH13	pierre cassée	
AH14	pierre brute avec centre brun et contour incolore, nombreuses glaces	
AH15	zone de couleur brune et glace sous couronne	
AH16	glace oxydée sur couronne	

Bien que les diamants soient isotropes, car cristallisant dans le système cubique, ils présentent fréquemment des anomalies de double réfringence (ADR) visibles par une observation entre polariseurs croisés (renforcé si observation en immersion). Ces anomalies sont dues aux fortes contraintes/tensions subit par les diamants lors de sa résidence dans le manteau terrestre. D'après Shigley et al. (1993) les diamants bruns font partie de ceux présentant le plus de tensions. Ces anomalies se manifestent sous la forme de motif avec des couleurs d'interférences quand la pierre est observée entre CPF. Elles indiquent que nos diamants ne sont pas parfaitement isotropes.

Dans nos échantillons, les motifs des contraintes suivent le *graining* brun (Figure 28). Dans deux pierres, les contraintes sont très intenses car présentant des couleurs vives en CPF (Figure 29).



Figure 28 : ADR suivant le graining, AH02 0.14ct (x40 en imm et CPF à gauche et x40 en imm à droite)



Figure 29 : Contraintes intenses visibles même sans CPF, AH09 0.09ct (x50 en imm et CPF à gauche et x50 en imm à droite)

Dans les échantillons contenant des cristaux ou des glaces, les contraintes sont concentrées au niveau de ces derniers (Figures 30 et 31) avec un rayonnement suivant quatre directions. En effet les cristaux provoquent des tensions au sein de la structure du diamant et les glaces sont notamment provoquées suite à de trop fortes tensions. Nous constatons notamment des tâches de couleur brune au niveau des contraintes.



Figure 30 : Zones de contraintes entourant le cristal, AH11 0.10ct, (x50 en imm et CPF à gauche et x50 en imm à droite)



Figure 31 : Tensions au niveau des glaces et motifs incurvés, AH14 0.78ct (x30 en imm et CPF à gauche et x30 en imm à droite)

Dans certaines pierres, les ADR ne sont pas linéaires mais forment un motif tordu et/ou incurvé sans orientation particulière (Figure 32).



Figure 32 : Motifs tordu sans orientation particulière AH10 0.14ct, x20 en imm et CPF

Ces motifs ADR sont souvent décrits comme "tatamis" dans les diamants de type *Ila* (Figure 33).



Figure 33 : motif tatami dans un diamant de type IIa, AH04 0.07ct, x40 en imm et CPF

Les diamants synthétiques CVD présentent aussi des ADR sous la forme de "*brush patterns*" très similaires au "tatami" des diamants de type *IIa* (Figure 34). À la différence des diamants synthétiques HPHT qui sont optiquement "parfaits", totalement isotropes et donc présentant très peu de contraintes.



Figure 34 : motif brush pattern dans un diamant synthétique CVD, AH15 0.01ct, x50 en imm et CPF

3. Observation de la luminescence

L'observation de la fluorescence sous UVC (254nm) et UVL (365nm), et de la phosphorescence après arrêt de la source, a donné des résultats très variés en fonction du type du diamant.

Nos diamants de type I ont donnée des fluorescences différentes mais toujours plutôt homogènes et laiteuses :

- 7 échantillons présentent une fluorescence jaune allant de très faible à forte. Parmi eux, 3 échantillons de type I contenant un Amber centre (environ 4165cm⁻¹) ont une fluorescence jaune très faible à faible : deux sont des types *IaA>B* et un de type *Ib*. Les 4 autres échantillons sont des types *IaA>B* contenant de l'hydrogène (3107cm⁻¹) mais sans *Amber center*. Ils présentent une fluorescence jaune laiteuse moyenne à forte. Pour ces derniers, plus l'absorption liée à l'hydrogène est importante plus la fluorescence jaune est intense.
- 3 échantillons présentent une fluorescence bleue allant de très faible à moyenne. Il s'agit toujours de diamant de type I dont la teneur en agrégats B et supérieur aux agrégats A.

Le centre H3 (503 nm) dans les diamants contenant un *Amber center* (AH02, AH09, AH12) est certainement responsable de la forte fluorescence vert jaunâtre visible en lumière transmise sous un *darkfield* (Figure 19).

L'ensemble des diamants de type II (6 échantillons), qu'ils soient naturels ou synthétiques, sont inertes aux UVC comme aux UVL. Toutefois les échantillons AH15 et AH16, les synthétiques CVD, possèdent une luminescence orange faible à moyenne sous la fibre UV de forte énergie.

L'observation de la luminescence montre que parmi nos diamants de type I, ceux possédant plus d'agrégats A présentent une fluorescence jaune alors que ceux possédant plus d'agrégats B présentent une fluorescence bleue. La luminescence jaune est probablement due à la présence de centre H3 (N-V-N, 503 nm) lié au Amber center et à la déformation plastique et/ou à la présence d'hydrogène. La luminescence bleue est liée à la présence du centre N3 (3N-V, 451 nm) (Collins, 1982 et 2001, Hofer 1998). Quant à la luminescence orange des synthétiques CVD, elle est probablement due à la présence de centre N-V⁰ (575 nm).

4. Diamond view

Les 16 diamants ont été analysés au *DiamondView* du Laboratoire Français de Gemmologie. Cet appareil utilise une longueur d'onde d'excitation à 225 nm permettant d'exciter la luminescence des diamants plus que des longueurs d'ondes plus longues, car l'énergie délivrée est plus élevée. Les images résultantes permettent de mettre en évidence les secteurs de croissance.

Les diamants naturels de type *lla* présentent une luminescence bleue homogène avec un "maillage" de dislocations difficilement visible compte-tenu de la taille des échantillons (Figure 35).



Figure 35 : image DiamondView d'un diamant de type IIa, AH01 0.11ct

Au contraire les diamants de type I présentent des secteurs de croissance non réguliers avec des couleurs de luminescence différentes. Dans la nature les conditions de pression et température du milieu de croissance du diamant ne sont pas forcément stables, expliquant des épisodes de croissance non régulière, parfois entrecoupés d'épisodes de dissolution. De plus en fonction des secteurs de croissance, les défauts s'incorporent plus ou moins bien d'où des couleurs de luminescence différentes.

La luminescence est très sectorisée dans nos échantillons de type *IaA>B* possédant de l'hydrogène (Figure 36).



Figure 36 : Secteur de croissance dans un diamant IaA>B (AH08 0.09ct)

Elle semble souligner le graining dans nos échantillons possédant des Amber centers (Figure 37).



Figure 37 : Fluorescence verte linéaire soulignant le graining, AH09, 0.08 ct (à gauche agrandissement x50)

Au *DiamondView*, les synthétiques CVD présentent une luminescence orange intense en plans. (Figure 38)



Figure 38 : Luminescence orange dans un diamant CVD bruns, AH16, 0.09 ct

Le *DiamondView* est un appareil important dans l'identification des diamants naturels ou synthétiques par l'étude de la morphologie interne. Il donne aussi des indications sur les secteurs riches en défauts.

- B. Spectrométrie
 - 1. Infrarouge

Le spectre infrarouge du diamant se divise en trois zones suivant le nombre de phonons qui interviennent lors des transitions vibrationnelles. Nous avons donc les zones à un, deux et trois phonons, respectivement entre 0 - 1500 cm⁻¹, 1500 - 2700 cm⁻¹ et 2700 - 3900 cm⁻¹ environ (Figure 37).



Figure 39 : Spectre Infrarouge d'un diamant « pur », AH01 0.12 ct

La zone à un phonon est aussi appelé "zone des défauts" ou abusivement "région de l'azote". En effet les absorptions observées dans cette zone sont liées aux défauts présents au sein du réseau cristallin. Certains éléments chimiques, molécules et/ou défauts provoquant une déformation / un déséquilibre dans la matrice diamant vont générer leurs propres absorptions qui vont se superposer aux absorptions intrinsèques du diamant situées dans les zones à deux et trois phonons.

Les diamants bruns sont généralement de type mixte IaA / B, parfois de type IIa. Les diamants de type IIa étant pratiquement dépourvus d'azote, il est supposé la couleur brune n'est pas directement liée à une absorption de l'azote (Fisher 2009). Comme présentée dans la première partie de ce mémoire, dans la majorité des cas la couleur brune des diamants de type I comme de type II est liée au réseau de dislocations (engendré par la déformation plastique) combiné à la présence de défauts lacunaires formant le *graining* brun. Dans certains cas, ces diamants avec *graining* brun présentent l'absorption d'un *Amber center* (aux environs de 4160 – 4180 cm⁻¹) lui aussi renforçant la couleur brune en lui apportant une nuance ambrée.

Mais il existe aussi des diamants bruns ne présentant pas de *graining*. Ceux-ci peuvent être des diamants de type *lb* avec une couleur jaune très saturée apparaissant brune, des diamants riches en hydrogène (absorption IR à 3107cm⁻¹ > à l'absorption intrinsèque du diamant à 2450 cm⁻¹ et absorption UV-VIS à 474 nm et 583 nm donnant la couleur brune) et/ou des diamants riches en CO₂. (Hainschwang 2003 et 2004, Massi 2005)

La majorité de nos échantillons présentent un *graining* brun qu'ils soient de type I ou II, synthétiques ou naturels, ou du moins des zonations de couleur. En plus des absorptions IR intrinsèques du diamant et de l'azote, certains type *Ia* de notre échantillonnage présentent l'absorption d'un *Amber center*, d'autres sont riches en hydrogène. Malheureusement dans les différents échantillons prêtés, nous n'avons pas eu de riche en CO₂. Trois diamants présentent des pics du CO₂ mais très probablement atmosphérique du fait des conditions de mesure sous air. Les résultats sont regroupés suivant : la présence d'un *Amber center*, la teneur en hydrogène et le dernier groupe est composé des diamants de type II.

Régulièrement, on observe dans les spectres IR de nos échantillons la bande Raman du diamant (1332 cm⁻¹) rendu visible dans certains cas par perte de symétrie.

a) Les types I avec Amber center

Quatre échantillons présentent cette absorption du *Amber center* à environ 4165 cm⁻¹ telle qu'elle a été défini d'après Du Preez en 1965 (Hainschwang 2003 et 2004 ; Massi et al. 2006). Trois sont de type *la* et un échantillon est de type *lb*.

Les trois diamants de type *la* font partie de la catégorie des "diamants bruns typiques" telle qu'elle a été définie par Hainschwang (2003, 2004). Cette catégorie regroupe les pierres à *graining* brun régulier possédant une absorption du *Amber centre* (Figure 40). Ils possèdent tous les trois des agrégats A (1280 et 1215 cm⁻¹) et B (1175, 1094 et 1008 cm⁻¹) en proportion différentes : deux sont plus riches en agrégats A (AH09 et AH12) et un plus riche en agrégats B (AH13) (Figure 41).



Figure 40 : Diamant brun de type IaA>B avec graining et Amber center, AH 02 0.093 ct et AH12 0.085 ct



Figure 41 : Diamant brun de type IaB>A avec un Amber center, AH13 0.052 ct

On constate aussi que l'intensité de *l'Amber center*, même si elle reste faible dans ces trois échantillons, est d'autant plus forte que la quantité d'agrégats A est importante comme observé par Massi et al. (2006). De même la saturation de la couleur brune est d'autant plus importante que *l'Amber center* est important allant du bruns au brun clair.

Le quatrième échantillon possédant un *Amber center* est un type *Ib* avec une très faible composante *IaA*. Il est celui qui présente la plus forte absorption d'*Amber center* (Figure 42). Ce centre apparait comme une double absorption à 4160 et 4110 cm⁻¹.



Figure 42 : Diamant de type Ib presque pur avec un double Amber centre, AH02 0.14 ct

Dans ces échantillons, la quantité d'azote isolé (1344 et 1130 cm⁻¹) est faible, il a fallu dilater le spectre pour faire apparaitre les centres A et C. *L'Amber center* est corrélé à l'azote sous forme A ou C. De même la couleur brun-ambré est d'autant plus intense que l'absorption de *l'Amber center* est importante.

b) Les Type I sans Amber center avec hydrogène

Dans cette catégorie, je regroupe les diamants de type I présentant des absorptions de l'hydrogène $(3107 \text{ cm}^{-1} - 1405 \text{ cm}^{-1})$

Les échantillons AH08 et AH11 présentent des absorptions moyennes d'hydrogène. Ils sont tous les deux de type $IaA \gg B$, avec très peu d'agrégats B, et sont de couleur brun-orangé. Les pics à 2360 et 668 cm⁻¹ sont les absorptions du CO₂ atmosphériques dues aux conditions de mesures (Figure 43). Ces deux échantillons ne présentent pas de *graining* régulier mais plutôt des zones de couleur.



Figure 43 Diamant brun orangé IaA »B avec une absorption de l'hydrogène, AH08 0.09 ct et AH11 0.099 ct

L'échantillon AH07, brun-rose, est de type *IaAB*, avec A≫B, et riche en hydrogène (Figure 44). L'échantillon AH10, aussi de couleur brun-rose, possède une absorption moyenne en hydrogène mais il est de type *IaB* presque pur (Figure 44). De même que précédemment la couleur de ces deux diamants se présentent sous forme d'un zonage.



Figure 44 : Diamant brun-rose IaA >>> B riche en hydrogène, AH07 0.20 ct et diamant AH10, 0.14 ct de type IaB présentant une absorption moyenne de l'hydrogène

L'échantillon AH14 est un brut qui a la particularité de présenter un centre brun avec un contour incolore. Les deux zones sont de type IaA>B mais la zone brune présente une plus forte absorption des plaquettes (1365 cm⁻¹) + une absorption de l'hydrogène. (Figure 45).

La partie brune est une zone à forte contrainte comme en témoigne les observations entre CPF (Cf. Annexes). Les plaquettes sont des atomes de carbone interstitiel, reliquat de la transformation des agrégats A en B (Woods et al., 1986).



Figure 45 : Brut bicolore centre brun, AH14, 0.79 ct

Aux vues de ces résultats, plusieurs questions se posent : la présence d'hydrogène peut engendrer une couleur brune (Massi 2005 et cours DUG) mais sa concentration joue-t-elle sur une nuance. L'intensité de la nuance orange peut-elle être relié à la teneur en agrégats A par rapport aux agrégats B ? Dans sa thèse, Massi (2005) suppose que la nuance orange soit liée à la présence du centre H3 lui-même corrélé aux agrégats A et à la déformation plastique. De même la couleur rose serait elle aussi liée à la déformation plastique mais avec un autre défaut (Gaillou et al., 2010, 2012 ; Byrne et al., 2012). Nos 2 échantillons présentant cette nuance rose possèdent tous deux de l'hydrogène. Est-il lié au défaut responsable de la nuance rose ? Avec deux échantillons présentant cette nuance, il n'est pas possible de conclure car non représentatif d'un ensemble.

c) Les diamants de type IIa et les types I sans hydrogène

Nos 6 échantillons de diamants de type *Ila* (4 naturels, 2 CVD) présentent un spectre IR typique de diamants dits "purs" avec uniquement les absorptions intrinsèques du diamant. (Figure 46)

Les 4 échantillons naturels présentent tous une couleur brun-jaune. Il est vrai que les diamants de type *lla* peuvent avoir une très faible quantité d'azote non détectable en spectrométrie IR. Toutefois, compte-tenu de l'intensité de cette nuance jaune, on peut se demander s'il existe une autre origine possible pour cette nuance que la présence d'azote, idée déjà soulevée par Hainschwang dans son mémoire de DUG en 2003.



Figure 46 : Diamant brun-jaune de type IIa, AH04 0.72 ct

Les deux diamants bruns CVD possèdent une couleur brune plus ou moins soutenue compte-tenu de leur taille. À la différence des naturels, ils présentent un pic à 3107cm⁻¹ (hydrogène) probablement lié à la méthode de fabrication (Figure 47).



Figure 47 : Diamant brun CVD type IIa, AH16 0.009 ct

L'échantillon AH03 est aussi inclus dans cette catégorie. Il s'agit d'un type *IaB* mais avec tellement peu d'agrégats B qu'il a fallu dilaté le spectre IR pour faire ressortir les absorptions (Figure 48). Il ne présente ni *Amber center*, ni hydrogène mais possède un *graining* régulier. Il est de couleur brun clair à la différence des *IIa* de notre échantillonnage qui présentent tous une nuance jaune. La quantité d'agrégats B étant si faible nous conduit à considérer qu'il a plus un "comportement" de *IIa*.



Figure 48 : Diamant brun de type IaB très faible, AH03 0.62 ct

2. UV-VIS-NIR

Les spectres UV-VIS-NIR à température ambiante de certains échantillons ont été obtenus. Des tentatives d'acquisition de spectres à basse température ont été effectuées sans grand succès compte-tenu du système complexe pour le faire au LFG. Les spectres étaient très bruités et n'apportaient pas d'informations plus précises que ceux à température ambiante.

Toutes les pierres présentent l'absorption continue attendue pour les diamants bruns, avec de larges bandes sur toute la gamme du spectre (entre 250-300 et 800 nm). Ce continuum croit progressivement du proche infrarouge (NIR) aux UV, avec une bande large entre \approx 560 nm à 760 nm qui est responsable de la couleur brune de nos diamants.

À basse température, on aurait pu observer, sur ce continuum, certaines absorptions dans certains diamants, à l'origine d'une nuance dans la couleur : pic à 415 nm pour le centre N3 avec le centre N2 (478nm) pour une nuance jaune, pic à 503 nm due au centre H3 pour une nuance orange et enfin une bande large centrée à 550 nm pour une nuance rose (Collins 1982, Hofer 1998, Massi 2005). Mais ces absorptions étant plus visibles à basse température, il a été difficile voire impossible de les observer.

Les diamants de type *la* possédant un *Amber center* présentent un continuum avec une absorption totale entre 380 et 450 nm, courant dans les diamants bruns, ainsi que le pic du centre N3 à 415 nm et sa structure vibronique associée. Dans notre échantillon AH09, le N3 est très intense (Figure 49).



Figure 49 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante d'un diamant de type IaA>B avec Amber center à température ambiante montrant un continuum surmonté d'un bande large centrée à environ 630 nm et le centre N3 à 415 nm avec sa structure vibronique associée

Pour la catégorie des diamants bruns sans *Amber center* et avec de l'hydrogène, on observe toujours ce continuum mais suivant si l'échantillon possède une nuance orange ou rose nous avons des pics d'absorption différents.

Lorsque l'on a une nuance rose, on observe une fenêtre de transmission dans l'UV entre \approx 350 nm et \approx 400 nm ainsi qu'une bande large centrée à entre 500 - 550 nm (Figure 50).



Figure 50 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant brun-rose de type la A >>> B présentant une fenêtre de transmission dans l'UV centré à 370 nm et une bande large centrée à 500nm

Les échantillons AH08 et AH11 possédant une nuance orange n'ont rien de particulier d'observable pouvant l'expliquer. L'échantillon AH08 possède des pics à 385 – 393 – 455 nm présents dans les diamants bruns ayant une luminescence jaune (Zaitsev 2001) (Figure 51).



Figure 51 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant brun orangé AH08 de type la A >> B présentant un continuum et des absorptions liée à sa luminescence jaune

Les spectres UV-VIS-NIR de nos quatre diamants de types *lla* présentent toujours un continuum avec une absorption totale vers les 400 – 420 nm. Ils présentent tous une bande large centrée à 670 nm appelée aussi "bande B" parfois observable dans les types *lla* (Zaitsev, 2001) (Figure 52)



Figure 52 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant de type IIa AH01

Pour les deux diamants bruns CVD, un *continuum* est également présent. Une petite bande large centrée à 690 nm est parfois présente dans les synthétiques CVD ou HPHT (Zaitsev, 2001) (Figure 53)



Figure 53 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant synthétique CVD AH15

L'analyse spectroscopique UV-VIS-NIR montre que l'ensemble de nos diamants bruns présentent un continuum s'étendant du proche infrarouge aux UV avec parfois la présence d'un N3 (415 nm) plus ou moins intense. S'ils présentent une luminescence jaune des absorptions fines seront visibles sur le continuum (385-393-455 nm). Lorsqu'ils présentent une nuance rose alors une bande large centrée vers 500 - 550 nm sera présente sur le continuum. L'ensemble des types *lla* naturels présente une bande large centrée à 670 nm et les CVD bruns une petite bande large à 690 nm.

3. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) a permis l'observation de différents défauts non détectables en spectroscopie UV-VIS-NIR. Tous les spectres ont été réalisés à température de l'azote liquide (-120°C) avec une excitation au laser vert (514 nm). Le pic à 552 nm est un pic Raman du diamant, il est plus ou moins intense mais présent sur nos les spectres.

Les spectres PL de deux des diamants de type *lla* sont typique : très faible pics à 575 nm $(N-V^0)$ et 637 nm (N-V). Ceci indique que même en très faible quantité l'azote est tout de même présent dans les types *lla*. Le spectre de la pierre AH01 montre la présence d'un GR1 (741 nm) qui correspond à une lacune neutre (V^0) apparaissant par irradiation, ici naturelle. (Figure 54)



Figure 54 : Spectre PL du diamant AH01 de type lla montrant un GR1 (741 nm) et les centres N-V plus faiblement

Les deux autres diamants de type *lla* présentent des absorptions plus souvent observées dans les types *la* bruns. En effet le pic à 537 nm, lié à la déformation plastique (Zaitsev, 2001), est présent ainsi que le pic du centre N-V⁰ plus intense (Figure 55). Les pics à 556 – 566 - 569 nm représentent probablement la structure vibronique de la bande à 537 nm. L'échantillon AH03, de type *laB* très faible présente un spectre PL très similaire.

Les pierres AH04 et AH06 sont des types lla ont probablement été plus impacté par la déformation plastique, ce qui pourrait aussi expliquer l'origine de leur couleur brune.



Figure 55 : Spectre PL du diamant de type IIa "atypique", AH04, présentant un pic à 537 nm et un centre N-V (575 nm) intense

Les diamants brun de type *la* présentent tous un spectre PL similaire avec des centre NV très marqués (Figure 56). Certains montrent aussi des pics d'absorptions décrit mais juste définit comme présents dans les diamants bruns naturels comme le pic à 612 nm (peut-être lié aux agrégats ?). L'échantillon AH07 qui possède une forte luminescence jaune aux UVL, montre un pic à 581 nm décrit comme lié à cette luminescence.



Figure 56 : Spectre PL du diamant brun de type IaA>B (AH02) présentant un pic à 537 nm faible, les centres NV et un pic à 612 nm intense

Les deux diamants synthétiques CVD ont le même spectre PL avec les pics des centres NV très intenses en plus d'autres pics indicateurs d'une synthèse dont le pic à 737 nm (centre Si - V) et le pic à 596 nm. Le pic du N-V⁻ (637 nm) intense indique que nos CVD sont probablement "dopés" à l'azote. (Figure 57).

La présence de nombreux centres NV explique aussi la luminescence orange observé notamment au *DiamondView*.



Figure 57 : Spectre PL du diamant brun synthétique CVD (AH16) présentant des pics des centres NV très intenses, le pic à 737 nm (Centre SI) et le pic à 596 nm.

La spectroscopie de photoluminescence indique la présence des centres NV en quantité plus ou moins importante dans l'ensemble de nos échantillons. De plus les différents spectres PL montrent de nombreuses absorptions qu'il est difficile d'identifier et/ou attribuer.

La spectroscopie de photoluminescence est utile pour la distinction naturel/synthétique mais aussi dans la recherche de traitement.

4. DFI Mid-UV Laser⁺

Le *DFI Mid-UV Laser*⁺ et la spectroscopie de photoluminescence se complètent. En utilisant un laser à 405 nm, cet appareil donne quelques informations supplémentaires comme la présence du centre N3 (415 nm + sa structure vibronique) et du centre H3 (503 nm) dans la plupart de nos échantillons de type *Ia* (Figure 58) ainsi que dans nos types *IIa*.



Figure 58 : Spectre DFI du diamant de type IaBA, AH13

Pour nos diamants bruns de type *lla* naturels, des pics à 415 nm (centre N3, faible) et à 424 nm (pic Raman du diamant) sont observés ainsi qu'un faible centre H3 (503nm)(Figure 59).



Figure 59 : Spectre DFI du diamant de type IIa AH05 montrant le pic raman du diamant à 424 nm en plus des émissions des centres N3 et H3

Les deux synthétiques CVD montrent un pic intense et large du centre N-V⁰ (575 nm) et probablement l'émission d'un centre H3 (503 nm), ainsi que différentes absorptions rencontrées dans nos deux synthèses CVD. (Figure 60)



Figure 60 : Spectre DFI du diamant brun synthétique CVD AH16 montrant une émission intense du centre N-V

V. INTERPRETATION / DISCUSSION

Les résultats obtenus permettent de proposer certaines corrélations entre la couleur et/ou sa distribution, les inclusions, le type et/ou les absorptions FTIR du diamant, la fluorescence et les spectres PL couplés aux spectres DFI.

La spectrométrie FTIR a permis de classer nos échantillons suivant trois groupes : les types I présentant une absorption du *Amber center* (4165 cm⁻¹) ; les types la sans *Amber center* et les types IIa naturels et synthétiques.

Il apparait que la présence de l'Amber center joue un rôle dans l'intensité de la couleur brune de nos échantillons. En effet plus l'absorption est intense plus la couleur brune sera soutenue. Il fait aussi apparaitre une nuance ambrée dans nos échantillons. Il est aussi corrélé à la quantité d'agrégat A par rapport aux agrégats B. Si la majorité de l'azote est présent sous forme du centre B alors l'absorption de *l'Amber center* sera faible et la couleur sera moins intense. Plus la quantité d'agrégat A est importante plus l'absorption de *l'Amber center* est importante et plus la couleur est intense. Toutefois dans nos échantillons, la plus forte absorption de *l'Amber center* est observée dans un type *lb*. L'absorption est un peu différente car il s'agit d'un doublet probablement dût à l'association avec le centre C plutôt que A. Ces résultats supposent que le défaut entrainant l'absorption de l'*Amber center* est corrélé à la présence et à la quantité d'agrégat A et d'azote isolé comme exposé par la théorie (Hainschwang 2003 et 2004, Massi 2006 et Massi et al. 2005).

La présence de *l'Amber center* est aussi liée à une distribution de couleur. L'ensemble de nos échantillons présentant un *Amber center* possèdent un *graining* brun bien visible. Ce dernier est engendré par la déformation plastique. Dans certains cas, elle permettrait la formation d'un *Amber center* mais tous les diamants bruns avec graining ne possèdent pas d'*Amber center*.

Les données UV-VIS-NIR obtenues à température ambiante n'apportent que peu d'informations hormis la présence d'un *continuum* pour l'ensemble de nos diamants, résultat attendu d'après la littérature (Shigley et al. 1993, Collins 2001, De Weerdt 2001, Massi 2006...). Dans deux échantillons de type *IaAB* (sans *Amber center*), nuance rose est observée. Une bande large centrée à environ 550 nm est alors observée (Gaillou et al. 2010, 2012). Nos deux échantillons présentant cette nuance possèdent aussi une absorption d'hydrogène de forte à moyenne, est-il lié à la nuance ?

Deux autres échantillons de type *IaAB* (sans *Amber center*) présentent une nuance orange décrite dans la littérature comme pouvant être lié au centre H3 (Massi 2006). Ils présentent en effet une luminescence jaune-vert typique du H3 mais il n'a pas été observé dans les spectres DFI. Ils présentent des spectres PL très similaires avec très peu de centres NV mais la présence de différentes émissions réparties entre 800 nm et 885 nm souvent attribuées au nickel (doublet à 883 – 884 cm⁻¹ faible dans l'échantillon AH08) est observée. Dans ces échantillons la couleur n'est pas répartie suivant un graining mais plutôt suivant des zones de couleur. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur une corrélation entre le H3 et la nuance orange mais il est possible de se demander quel rôle peut jouer le nickel ?

La présence d'azote dans nos diamants n'agirait pas sur l'intensité de la couleur brune mais elle pourrait apporter une nuance jaune. Tous les diamants de type I de notre échantillonnage, possédant par définition de l'azote, n'ont pas forcément une nuance jaune. Par contre nos diamants de type II, sans azote détectable par spectrométrie FTIR, possèdent une nuance jaune. Il est possible de supposer que : d'une part l'azote n'agit probablement pas sur l'origine de la couleur brune puisqu'ils existent des diamants de type IIa, sans azote détectable, de couleur brune ; d'autre part la présence d'azote sous une certaine forme, même en très faible quantité, pourrait apporter une nuance jaune dans les diamants de type I et II. Les spectres PL de nos échantillons montrent la présence d'azote sous la forme des centre N-V en faible quantité certes. Alors quel est le défaut qui permet la couleur brune dans les types I sans *Amber center* et les types II ? Est-ce le même ?

Concernant la luminescence, lorsque l'échantillon possède une importante quantité d'agrégat A alors il sera plutôt inerte. L'agrégat A est un poison pour la luminescence (Hofer 1998). Généralement lorsqu'une luminescence est observée dans les diamants, quel que soit le type, elle sera de couleur bleue attribuée à la présence du centre N3 d'après la littérature. En effet nos échantillons présentant cette luminescence, possèdent sur leurs spectres DFI l'émission du N3 à 415 nm environ.

Les deux diamants synthétiques CVD ne présentent pas de luminescence visible aux UVL et UVC. Par contre lorsqu'ils sont excités à des énergies plus fortes (220 – 225 nm), ils présentent une luminescence orange intense attribuée aux centres NV (575 nm et 637 nm) d'après la théorie. D'ailleurs suivant les résultats obtenus pour ces CVD, ils possèdent beaucoup de centres NV.

La luminescence montre aussi que dans certains diamants, elle est très zonée et marque les secteurs d'assimilation plus ou moins facile des défauts.

Le brut AH14 est un échantillon intéressant car il possède un cœur brun entouré d'une zone incolore. En spectrométrie FTIR, les différences observées entre les deux zones sont une absorption des plaquettes (\approx 1365 cm⁻¹) et de l'hydrogène plus importante dans la zone brune. Ce brut a subi beaucoup de tension comme en témoigne les observations entre polariseurs croisés. La couleur est plus ou moins homogène mais d'aspect granuleuse.

Pourrait-on supposer que lors de sa résidence dans le manteau ou pendant sa remontée, ce brut ait subi une "chauffe" entrainant la perte de couleur par migration des lacunes vers d'autres défauts permettant sa dissipation (suivant la même théorie pour le traitement thermique). En ce cas, cela pourrait-il expliquer la diminution des plaquettes entre la zone brune et la zone incolore. Mais pourquoi ce phénomène reste localiser au contour avec une limite assez franche entre les deux zones ?

Dans la première partie de ce mémoire est présentée la théorie la plus communément admise pour l'origine de la couleur brune : la déformation plastique engendrant la formation d'un réseau de dislocations à l'origine d'un *graining* coloré. La grande majorité de nos échantillons montrent ce graining que le diamant soient de type I ou de type II, d'autant plus visible par observation en immersion. Pourtant certains échantillons ne présentent pas cette répartition en plans parallèles mais plutôt des zones de couleur avec parfois un aspect granuleux. Les échantillons brun-rose et brun-orangé (AH07, AH08, AH11) ne montrent pas de figures d'anomalie de biréfringence généralement observées lorsque le diamant a subi beaucoup de tensions. Elles sont concentrées au niveau des inclusions, souvent des cristaux. Ils provoquent une distorsion dans le réseau comme le feraient les dislocations. Inversement l'échantillon brun-rose AH10, pas de graining visible mais une couleur plutôt homogène, présente de fortes contraintes visibles en CPF. D'ailleurs les échantillons AH07, AH08 et AH11 ne présentent pas le pic à 537 nm lié à la déformation plastique, en PL alors qu'il est présent pour AH10. Alors quelle est l'origine de la couleur dans ces échantillons ne montrant pas de marque de la déformation plastique visible ?

VI. CONCLUSION

Cette étude d'un échantillonnage de diamants bruns montre la complexité de cette couleur. La variété de brun et de nuance, le fait qu'il existe des diamants bruns de type I et de type II rendent difficile l'attribution la couleur à une origine unique.

Dans la première partie de ce mémoire, l'origine de la couleur brune la plus admise est la présence d'un réseau de dislocations engendré par la déformation plastique sous la forme d'un *graining* coloré. Mais ces dislocations ne peuvent être seules responsables de la couleur brune. En effet il existe des diamants incolores présentant un réseau de dislocations dont les représentants les plus significatifs sont les diamants de type IIa. Un autre défaut chromifère couplé au réseau de dislocations est nécessaire. Toute la question est là : quel est ce défaut ? Est-ce le même dans les types l et II ?

La théorie la plus admise est la présence de groupement de lacunes engendré par les dislocations lors de la déformation plastique. Ces groupements de lacunes permettraient des états d'énergie électronique dans la *bandgap* du diamant à l'origine d'une bande d'absorption suffisamment large pour entrainer la couleur brune.

Une grande partie de notre échantillonnage se compose de diamants présentant du *graining* brun. Il est observable dans les types I comme les types II. La présence d'azote n'étant probablement pas nécessaire à la couleur brune, Il est possible de supposer une origine commune dans les diamants de type I et de type II, avec *graining*, soit la présence de lacunes au sein des dislocations. Elles sont déjà présentes dans le réseau sous la forme des centres NV, H3 et/ou N3 même si les diamants de type II en possèdent moins. Les diamants CVD montrent une très grande quantité de ces centres NV à l'origine d'une luminescence orange par excitation à forte énergie. Des mesures SAP corroborent aussi la présence de ces groupements de lacunes dans les diamants de type I et II.

Certains diamant de type I montrent une absorption du *Amber center* qui joue aussi sur l'intensité de la couleur en fonction de la concentration d'agrégat A par rapport aux agrégats B et/ou son association avec le centre C. Il est observable dans les diamants de type I avec *graining* mais pas toujours présent et n'a jamais été observé dans les diamants de type II. Pourquoi est-il parfois présent ? Quel mécanisme fait qu'il apparait dans certains diamants de type I ?

Une autre question se pose : quelle est l'origine de la couleur brune lorsqu'il n'y a pas de graining observable ? Dans notre étude, la répartition de la couleur est alors plutôt homogène et l'observation en CPF ne montre pas toujours des anomalies de biréfringence témoin de tensions internes subies. Un autre défaut que la présence de groupement de lacunes est-il à l'origine de la couleur ? Une théorie suppose la présence de liaisons carbone non satisfaite. Dans notre étude, aucune observation n'a été faite en ce sens mais est-ce une possibilité lorsque la couleur ne se présente pas sous forme d'un *graining* brun.

Derrière la simplicité de sa chimie, le diamant cache beaucoup de complexité. Beaucoup de questions subsistent encore quand à l'origine de la couleur brune et de son processus de dissipation lors du traitement thermique.

VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AVALOS, V. et DANNEFAER, S. Vacancy-type defects in brown diamonds investigated by positron annihilation. Physica B: Condensed Matter, 2003, vol. 340, p. 76-79.

BANGERT, U., BARNES, R., GASS, M. H., BLELOCH, A.L., et GODFREY, I.S. Vacancy clusters, dislocations and brown colouration in diamond. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, vol. 21, no 36.

BYRNE, K. S., ANSTIE, J. D., CHAPMAN, J. G., et LUITEN A.N. Infrared microspectroscopy of natural Argyle pink diamond. Diamond and Related Materials, 2012, vol. 23, 125–29.

CARTIGNY P. Stable isotopes and the origin of diamond. Elements, 2005, vol. 1, 79-84.

COLLINS, A. T. Colour centres in diamond. Journal of Gemmology, 1982, vol. 18, no 1, p. 37-75.

COLLINS, A. T., KANDA, H., et KITAWAKI, H., Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment. Diamond and Related Materials, 2000, vol. 9, no 2, p. 113-122.

COLLINS, A. T. The colour of diamond and how it may be changed. Journal of gemology, 2001, vol. 27, no 6, p. 341-359.

DE WEERDT, F. et VAN ROYEN, J. Defects in coloured natural diamonds. Diamond and related materials, 2001, vol. 10, no 3, p. 474-479.

DOBRZHINETSKAYA L.F. Microdiamonds — Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. Gondwana Research, 2012, vol. 21, 207-223.

FISHER, D., SIBLEY, S. J., et KELLY, C. J. Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour-inducing defects. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, vol. 21, no 36, p. 364213.

FRITSCH, E., The nature of color in diamonds. The Nature of Diamonds, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998, p. 23-47.

FUJITA, N., JONES, R., ÖBERG, S., et BRIDDON, P.R. Large spherical vacancy clusters in diamond– Origin of the brown colouration?. Diamond and related materials, 2009, vol. 18, no 5, p. 843-845.

GAILLOU E., POST J.E., ROSE T., et BUTLER J.E. Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds. Microscopy and Microanalysis, 2012, vol. 18, no 6, pp. 1292-1303.

GAILLOU E., POST J.E., BASSIM N., FRIES M., ROSE T., STROUD R., et BUTLER J.E. Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds. Diamond & Related Materials, 2010 vol. 19, pp. 1207-1220.

HAINSCHWANG, T. Classification and color origin of brown diamonds. Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG), University of Nantes/France, 2003.

HAINSCHWANG, T. Les diamants bruns : classification et origine de la couleur. Revue de gemmologie afg, 2004, no 150, p. 13-17.

HARLOW, G.E., et DAVIES, R.M. Diamonds. Elements, 2005, vol. 1, pp. 67-70.

HOFER, S.C., Collecting and classifying coloured diamonds: an illustrated study of the Aurora collection. Ashland Press, 1998.

HOUNSOME, L. S., JONES, R., MARTINEAU, P. M., FISCHER D., SHAW, M.J., BRIDDON, P.R., et OBERG, S, Origin of brown coloration in diamond. Physical Review B, 2006, vol. 73, no 12, p. 125203.

HOUNSOME, L. S., Investigations on the origin of brown colouration in diamond. 2007. Thèse de doctorat. University of Exeter.

HOUNSOME, L. S., JONES, R., MARTINEAU, P. M., FISHER, D., SHAW, M. J., BRIDDON, P. R., et ÖBERG, S., Role of extended defects in brown colouration of diamond. physica status solidi (c), 2007, vol. 4, no 8, p. 2950-2957.

JONES, R. Dislocations, vacancies and the brown colour of CVD and natural diamond. Diamond and related materials, 2009, vol. 18, no 5, p. 820-826.

MÄKI, J.-M., TUOMISTO, F., KELLY, C. J., FISCHER D., et MARTINEAU P.M., Properties of optically active vacancy clusters in type IIa diamond. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, vol. 21, no 36.

MARTINEAU, P. M., LAWSON, S. C., TAYLOR, A. J., QUINN, S.J., EVANS, D.J.F., et CROWDER M.J., Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). Gems & Gemology, 2004, vol. 40, no 1, p. 2-25.

MASSI, L., Étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène. 2006. Thèse de doctorat. Nantes.

MASSI, L., FRITSCH, E., COLLINS, A. T., HAINSCHWANG, T., et NOTARI, F., The "amber centres" and their relation to the brown colour in diamond. Diamond and related materials, 2005, vol. 14, no 10, p. 1623-1629.

ROBERTSON, Robert, FOX, J. J., et MARTIN, A. E. Two types of diamond. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1934, vol. 232, p. 463-535.

SAUTTER, V., et GILLET P., Les diamants, messagers des profondeurs de la Terre. La Recherche, 1994, vol. 25, pp. 1238-1245.

SHIGLEY, J. E., CHAPMAN, J., et ELLISON, R. K., Discovery and mining of the Argyle diamond deposit, Australia. Gems & Gemology, 2001, vol. 37, no 1, p. 26-41.

SHIGLEY, J. E. et FRITSCH, E., A notable red-brown diamond. Journal of Gemmology, 1993, vol. 23, no 5, p. 259-266.

TAPPERT, R. et TAPPERT, M.C., Diamonds in nature: a guide to rough diamonds. Springer Science & Business Media, 2011.

WALKER, J., Optical absorption and luminescence in diamond. Reports on Progress in Physics, 1979, vol. 42, no 10, p. 1605.

WILKS, J. et WILKS, E., Properties and applications of diamond. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1991.

WOODS, G. S. Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds. Proceedings of the Royal Society A, 1986, vol. 407, pp. 219–38.

Sites internet consultés : www.google.images.com

VIII. INDEX DES TABLEAUX ET DES FIGURES

Tableau 1 : les principaux défauts du diamant, d'après Hounsome 2007	8
Tableau 2 : changements de couleur induit par le traitement HPHT, d'après Fisher et al., 2009)	14
Tableau 3 : Tableau des échantillons	15
Tableau 4 : Tableau des inclusions	25

Figure 1 : Diagramme de phase du carbone, avec les domaines de stabilité du graphite, du diamant, et les conditions de genèse du diamant synthétique. Source : Dobrzhinetskaya (2012)	5
Figure 2 : Répartition des gisements de diamants dans le monde. Notons la correspondance entre les gisemen de diamants et les cratons. Archon : plus vieux que 2,5 Ga ; Proton : entre 1,6 et 2,5 Ga et Tecton entre 0,8 et	ts
1.6 Ga. Source : Harlow et Davies (2005)	6
Figure 3 : schéma explicatif d'une dislocation coin et d'une dislocation vis (Source Google image)	9
Figure 4 : Kink et Step dans une dislocation vis (screw dislocation) et dans une dislocation coin (edge dislocatio	n)
	9
Figure 5 : Échelle de couleur pour les diamants bruns	9
Figure 6 : Spectre infrarouge d'un diamant brun (i) contenant des Amber centers et d'un diamant de type II (ii) (D'après DuPreez) source Massi et al. 2006	12
Figure 7 :Binoculaire ZEISS Stemi 508	17
Figure 8 : Binoculaire ZEISS Discovery V8	17
Figure 9 : Lampe et cabine UV	17
Figure 10 : Étalons de luminescence du LFG	17
Figure 11 : Microscope numérique HIROX KH-3000	18
Figure 12 : Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourrier NICOLET MAGNA 560 et son	
accessoire sphère intégratrice	18
Figure 13 : Spectromètre d'absorption FTIR BRUKER TENSOR 27	19
Figure 14 : Microscope HYPERION	19
Figure 15 : Spectromètre Raman RENISHAW IN-VIA	20
Figure 16 : Spectromètre UV-VIS-PIR JASCO V670	20
Figure 17 : Imagerie de luminescence par DTC Diamond View	21
Figure 18 : DFI Mid-UV Laser Photo@GGTLLaboratories	21
Figure 19 : AH02, 0.14 ct : luminescence verte induite en lumière réfléchie au DF, agrandissement x20	22
Figure 20 : graining brun suivant une seule direction {111}, 5.39 ct, agrandissement x30	22
Figure 21 : Graining brun, AH02 0.14 ct, agrandissement x40	23
Figure 22 : graining brun dans deux directions {111}, AH02 0.14ct et AH03 0.06ct, agrandissement x50	23
Figure 23 : graining dans deux directions {111} formant un angle de 120°, AH13 0.05 ct, agrandissement x80 .	23
Figure 24 : graining dans une direction au sein d'une matrice de couleur assez homogène, AH07 0.20ct,	
agrandissement x20	23
Figure 25 : couleur homogène ou inégale et d'aspect granuleux, AH08 0.09ct (x50 à gauche) et AH14 0.79ct (x	25
à droite)	24
Figure 26 : Distribution de couleur par zonage, AH11 0.10ct, agrandissement x30	24
Figure 27 : bandes contrastées parallèles, AH16 0.01ct, agrandissement x40	24
Figure 28 : ADR suivant le graining, AH02 0.14ct (x40 en imm et CPF à gauche et x40 en imm à droite)	28
Figure 29 : Contraintes intenses visibles même sans CPF, AH09 0.09ct (x50 en imm et CPF à gauche et x50 en	
imm à droite)	28
Figure 30 : Zones de contraintes entourant le cristal, AH11 0.10ct, (x50 en imm et CPF à gauche et x50 en imm	à
droite)	28
Figure 31 : Tensions au niveau des glaces et motifs incurvés, AH14 0.78ct (x30 en imm et CPF à gauche et x30	en
imm à droite)	29

Figure 32 : Motifs tordu sans orientation particulière AH10 0.14ct, x20 en imm et CPF	29
Figure 33 : motif tatami dans un diamant de type IIa, AH04 0.07ct, x40 en imm et CPF	29
Figure 34 : motif brush pattern dans un diamant synthétique CVD, AH15 0.01ct, x50 en imm et CPF	30
Figure 35 : image DiamondView d'un diamant de type IIa, AH01 0.11ct	31
Figure 36 : Secteur de croissance dans un diamant IaA>B (AH08 0.09ct)	31
Figure 37 : Fluorescence verte linéaire soulignant le graining, AH09, 0.08 ct (à gauche agrandissement x50)	31
Figure 38 : Luminescence orange dans un diamant CVD bruns, AH16, 0.09 ct	32
Figure 39 : Spectre Infrarouge d'un diamant « pur », AH01 0.12 ct	32
Figure 40 : Diamant brun de type IaA>B avec graining et Amber center, AH12 0.085 ct	34
Figure 41 : Diamant brun de type IaB>A avec un Amber center, AH13 0.052 ct	34
Figure 42 : Diamant de type Ib presque pur avec un double Amber centre, AH02 0.14 ct	35
Figure 43 Diamant brun orangé IaA >>>B avec une absorption moyenne de l'hydrogène, AH08 0.09 ct	35
Figure 44 : Diamant brun-rose IaA≫B riche en hydrogène, AH07 0.20 ct et diamant AH10, 0.14 ct de type IaB	
présentant une absorption moyenne de l'hydrogène	36
Figure 45 : Brut bicolore centre brun, AH14, 0.79 ct	36
Figure 46 : Diamant brun-jaune de type IIa, AH04 0.72 ct	37
Figure 47 : Diamant brun CVD type IIa, AH16 0.009 ct	38
Figure 48 : Diamant brun de type IaB très faible, AH03 0.62 ct	38
Figure 49 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante d'un diamant de type IaA>B avec Amber center à	
température ambiante montrant un continuum surmonté d'un bande large centrée à environ 630 nm et le	
centre N3 à 415 nm avec sa structure vibronique associée	39
Figure 50 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant brun-rose de type la A>>B présentant une	
fenêtre de transmission dans l'UV centré à 370 nm et une bande large centrée à 500nm	40
Figure 51 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant brun orangé AH08 de type Ia A \gg B	
présentant un continuum et des absorptions liée à sa luminescence jaune	40
Figure 52 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant de type IIa AH01	41
Figure 53 : Spectre UV-VIS-NIR à température ambiante du diamant synthétique CVD AH15	41
Figure 54 : Spectre PL du diamant AH01 de type IIa montrant un GR1 (741 nm) et les centres N-V plus	
faiblement	42
Figure 55 : Spectre PL du diamant de type IIa "atypique", AH04, présentant un pic à 537 nm et un centre N-V	
(575 nm) intense	42
Figure 56 : Spectre PL du diamant brun de type IaA>B (AH02) présentant un pic à 537 nm faible, les centres NV	/
et un pic à 612 nm intense	43
Figure 57 : Spectre PL du diamant brun synthétique CVD (AH16) présentant des pics des centres NV très	
intenses, le pic à 737 nm (Centre SI) et le pic à 596 nm	43
Figure 58 : Spectre DFI du diamant de type IaBA, AH13	44
Figure 59 : Spectre DFI du diamant de type IIa AH05 montrant le pic raman du diamant à 424 nm en plus des	
émissions des centres N3 et H3	44
Figure 60 : Spectre DFI du diamant brun synthétique CVD AH16 montrant une émission intense du centre N-V	45

IX. ANNEXES

TABLEAU DISTRIBUTION COULEUR / ADR / DIAMOND VIEW

Numéro	Graining / Zonation couleur	ADR	Diamond View
AH01			
AH02			
AH03			
AH04			
AH05			
AH06		W. may	

AH07		
AH08	Ter Contraction	
AH09		
AH10		
AH11		
AH12		

AH13		
AH14		
AH15	De Min	
AH16	270	

LUMINESCENCE UVL









SPECTRES UV-VIS-NIR significatifs et non présentés dans le mémoire :









59







AH03 PL514



















AH09 PL514













AH15 PL514