

Résumé:

Depuis un peu plus de trois ans, d'importantes quantités de diamants noirs traités par graphitisation dite "interne" ont fait leur apparition sur le marché.

La première partie de cet article se propose de décrire sous l'angle physique et cristallographique le cadre dans lequel la graphitisation peut se manifester (Théorie de la graphitisation). Puis, dans la deuxième partie, nous décrivons les quatre méthodes que nous avons rencontrées qui permettent la graphitisation des diamants de joaillerie, avec illustration des cas rencontrés et quelques critères de reconnaissance usuels.

Nous avons identifié quatre méthodes pour induire la graphitisation dans un diamant. Toutes ces méthodes utilisent des diamants de basse qualité comportant un nombre élevé de cavités et fractures fermées afin que les graphites induits soient isolés de l'oxygène. Les deux premières méthodes consistent en un traitement thermique, dans diverses conditions de pression et/ou de milieu, soit sur des bruts (Fig. 9 à 21), soit sur des diamants taillés de petite taille (mêlé) (Fig. 22 à 38). La troisième méthode est l'induction de produits pyrographitiques par la température des techniques de façonnage (fig. 39 à 56); elle ne se rencontre que sur des pierres de petite taille. La quatrième méthode, bien plus rare et plus complexe, a été rencontrée sur des diamants de taille plus importante ($> \pm 2-3$ carats). Elle met en jeu des applications précises de la technique des faisceaux ioniques, associés en général à un chauffage (Fig. 57 à 64).

Deux conséquences du traitement justifient un contrôle minutieux des pierres traitées:

1) La présence de substances vitreuses dans les fissures et cavités ouvertes (Fig. 11, 12, 22 à 27, 29, 30, 45). Ces substances sont produites par les deux méthodes de chauffage. Elles sont soit la résultante de la fusion des matières minérales naturelles contenues dans les fissures, soit de la fusion de matières dites de pollution (autres substances mêlées aux diamants lors du chauffage ou issues des revêtements et isolants des fours).

2) La présence de carbone synthétique à la surface des pierres, soit sous la forme de films (Fig. 59 à 64) (comme du diamant polycristallin, pour les diamants traités par faisceaux ioniques), soit sous forme hybride (Fig. 22 à 24, 32, 44, 59, 60) (en points de nucléation et "DLC") pour les diamants traités thermiquement en milieu contrôlé, après la taille.

L'identification du traitement s'effectue par examen microscopique classique sous éclairage puissant ($\pm 200\text{W}/\text{cm}^2$, en épiscopie et en diascopie). La microscopie de luminescence est également utilisée. L'usage d'un simple testeur thermique s'avère utile pour l'identification du graphite sur des surfaces présentant un poli altéré ou pouvant être éventuellement recouvertes d'un film de diamant synthétique.

Finalement, la spectrométrie de diffusion Raman, permet d'identifier les différents états du carbone, présent sur ces diamants. Glossaire des termes techniques en fin d'article.

Abstract:

Important quantities of black diamonds treated by the so called "internal" graphitization have appeared on the market for approximately three years.

The first part of this article describes the graphitization theory, from the physical and crystallographic point of view. The second part will describe the different methods of diamond graphitization. Illustrations of samples and a few useful identification criteria are provided.

Four basic ways are known to induce graphitization in a diamond. All need low quality diamonds which show a great number of closed fractures and cavities so that the induced pyrolytic graphites are isolated from oxygen. The first two methods consist in a thermal treatment applied in various conditions of pressure and environment. Both are applied to rough diamonds (Fig. 9 to 21) and small cut diamonds (Fig. 22 to 38) (mêlée).

The third method forms pyrographitic products due to the temperature induced during fashioning and is used on small stones only (Fig. 39 to 56).

The fourth method, much more complex and rare, is found in bigger diamonds ($> \pm 2-3$ carats) and requires ion beam techniques usually associated with heating (Fig. 57 to 64).

The above processes may have two consequences:

1) Presence of glassy substances in fractures and open cavities (Fig. 11, 12, 22 to 27, 29, 30, 45). Produced during heating, these substances are caused by melting of materials contained in the fractures. They are also caused by melting of pollution substances, such as foreign materials on the surface or coming from the oven coating and insulation materials.

2) Presence of synthetic carbons on the stones surface. They are present as films (Fig. 59 to 64) (as polycrystalline diamond, on stones treated by ion beam) or as nucleation points ("DLC") (Fig. 22 to 24, 32, 44, 59, 60) for the faceted diamonds heated in a controlled environment after cutting.

The treatments are identified by the classical microscopic examinations under powerful lighting ($\pm 200\text{W}/\text{cm}^2$), in episcopy and diascopy. Other methods are also used such as the luminescence microscopy. The thermal diamond tester is quite useful for identifying the graphite on surface with damaged polish or covered by a film of synthetic carbon. Finally Raman spectrometry allows identifying the different states of carbon present in this diamonds.

Etat des lieux:

Jusqu'à présent, les traitements visant à l'obtention de diamants de couleur apparente noire étaient principalement effectués par irradiation classique, à l'aide de rayons gamma ou de neutrons. Plus récemment sont apparus les premiers diamants traités essentiellement en surface par irradiation par faisceaux ioniques (typiquement des ions de C⁺).

- L'irradiation par gammas ou neutrons peut être suivie d'un chauffage qui modifie alors en jaun-brun la couleur vert foncé initialement induite par l'irradiation. La couleur vert très foncé dans une masse transparente (Fig. 1) n'existe pas dans la nature et peut être identifiée à l'aide d'une simple loupe. Par contre, après le chauffage, étant donné que la couleur jaun-brun existe dans les diamants naturels, la mise en évidence du traitement

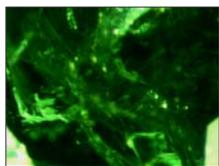


Fig. 1 – Diamant noir irradié. *Irradiated black diamond. 60x*

nécessite une démarche spectroscopique (UV-Visible pour T° de chauffage < 1000°C: absorption à 595nm; et Infrarouge pour T° de chauffage > 1000°C: absorptions à ± 4940 cm⁻¹ = "H1b" et ± 5170 cm⁻¹ = "H1c"). La microscopie de luminescence (Fig. 2) est également efficace, notamment pour les diamants sertis, par la mise en évidence des luminescences d'arêtes (Boillat *et al.*, 2001)

- Il existe, selon la littérature, un traitement utilisant un faisceau ionique et qui génère uniquement à la surface des pierres déjà taillées une mince couche de DLC ("Diamond Like Carbon": phase désordonnée

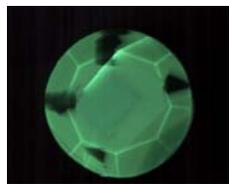


Fig. 2 – Luminescences d'arêtes d'un diamant noir irradié. *Facet junctions luminescence of an irradiated black diamond. 10x*

mêlant du graphite pyrolytique et du carbone adamantin amorphe). Cette couche présente une résistance moindre à l'abrasion et tend à s'effriter, notamment aux arêtes. Ce traitement est identifiable par simple examen microscopique, voire à la loupe (Fig. 3). Les fissures de ces diamants présentent une très légère graphitisation d'aspect brunâtre. Ce traitement n'est pas comparable à la graphitisation "interne" en termes de

durabilité, de pénétration et d'aspect de surface.

- Aujourd'hui, la graphitisation "interne" prend le pas sur ces précédentes méthodes, en raison de la simplicité de la technique. En effet, les conditions de température et/ou pression requises n'étant pas très élevées, elles permettent une graphitisation du diamant efficace et à faible coût.



Fig. 3 - Diamant à "DLC" en surface montrant des égrisures d'arêtes. *Diamond with "DLC" on the surface showing facets abrasions. 20x*

Théorie de la graphitisation "interne":

La graphitisation du diamant dite "interne" est obtenue par traitement thermique dans des conditions de pression et/ou température variables, mais qui s'inscrivent "de facto" dans le diagramme de phases du carbone (Fig. 4). Par traitement thermique, il est entendu l'utilisation de chaleur sous forme radiative (four) et/ou par effet Joule, en utilisant un courant électrique de fort ampérage et de faible tension (Craig *et al.*, 1992, Millet, 1965), méthode applicable dès lors qu'une substance conductrice et/ou graphitable est présente à la surface des diamants. La zone du diagramme qui nous intéresse est celle qui est délimitée par une température de ± 2300K (± 2000°C) et une pression ± 7 Gpa. Le but est de modifier les liaisons du carbone du diamant (liaisons sp³, Fig. 5) pour obtenir des liaisons de type graphite (liaisons sp²), (encadré N° 1). Dans les conditions de température requises, ce mécanisme s'effectue facilement en raison de l'instabilité du diamant

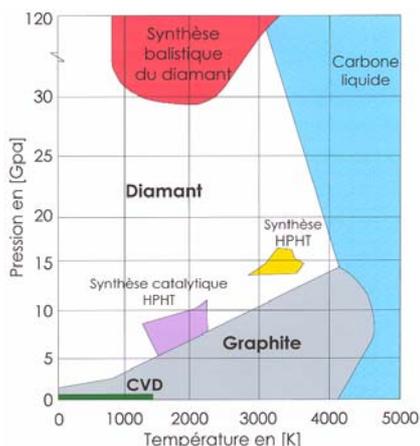


Fig. 4 – Diagramme de phases du carbone. *Phases diagram for carbon.*

à basse pression. Les graphites ainsi obtenus sont hétérogènes et ne sont pas des formes macrocristallines. Il s'agit principalement de graphites pyrolytiques (noir de carbone) ou pyrocarbones.

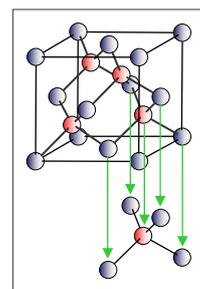


Fig. 5 - Structure atomique du diamant. *Diamond atomic structure.*

Ces derniers sont des graphites de structure turbostratique c'est-à-dire qu'ils forment des groupes hexagonaux d'atomes en feuillets parallèles, sans orientation précise les uns par rapport aux autres. Ils se forment avant le diamant (T° >

Encadré N° 1: Liaisons sp³ → sp²:

Transformation de la liaison simple C-C typique du diamant, en liaison double C=C, typique du graphite. La liaison C-C a lieu entre orbitales hybridées sp³ (mélange de la s et des trois p), formant un angle de 109°5 (tétraèdre) tandis que la liaison C=C a lieu entre orbitales hybridées sp² (mélange de la s et deux p), formant un angle de 120°. Les feuillets du graphite sont réunis par des liaisons faibles entre les orbitales p, perpendiculaires aux plans (force de Van der Waals).

630°C) et à des températures plus basses dans les milieux contenant un réactant.

Le développement de la graphitisation à ces basses pressions s'effectue dans des orientations privilégiées. Tout d'abord pour le diamant, ce sont les faces de l'octaèdre {111} qui graphiteront préférentiellement. Dans ce cas, le graphite croîtra en orientant ses plans {0001} parallèlement aux faces {111} du diamant (Fig. 6) (Evans *et al.*, 1963). Dans les conditions du traitement, cette orientation produit essentiellement des graphites de structure turbostratique.

Ainsi orienté, le développement du graphite s'effectuera perpendiculairement au substrat (⊥ {111}) (Kern G., 1998). Nous verrons plus loin que cette orientation épitaxiale autorise un critère de

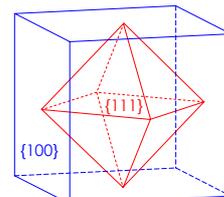


Fig. 6 – Indexation des faces: octaèdre et cube. *Faces indexation: octahedron and cube.*

reconnaissance du traitement. Notons que cette structure est similaire à celle de certains films de diamant synthétique générés sur un substrat présentant la même orientation cristalline. Ce processus peut se manifester sur des surfaces d'orientation indéterminée lorsque des agents catalytiques sont présents. Dans ce cas ce seront des matériaux carbonés moins homogènes et moins organisés, du groupe des "noirs de carbone", qui seront produits.

Une caractéristique importante de ces graphites pyrolytiques est leur instabilité à la chaleur en présence de O₂, dès 560°C (dès ± 200°C en présence d'agents catalytiques). Dans de telles conditions, ils se transforment en monoxyde de carbone (CO), lequel CO, toujours en raison de la température, se transforme en CO₂ (encadré N°2). Cette instabilité fournit un critère de reconnaissance fondamental dans la mesure où, nous le verrons plus loin, les étapes de façonnage et de polissage du diamant pouvant générer des températures élevées provoqueront la mise en phase gazeuse des graphites pyrolytiques. Ce phénomène donne naissance à un certain nombre d'indices qui permettent de statuer par simple examen microscopique sur la nature du traitement qu'un diamant noir a subi.

En effet, c'est l'observation de la nature des inclusions des différents graphites, de l'aspect des cavités et des fractures (ouvertes et fermées) et de la surface des pierres qui permet de reconnaître les diamants

Encadré N° 2:

Instabilité du graphite pyrolytique:

L'élévation de la température, en présence de O₂, provoque la mise en phase gazeuse du graphite pyrolytique généré à partir du diamant, selon les mécanismes suivants (où C-C correspond à une liaison sp³ et C=C à une liaison sp²):

dès T° > 630°C: C-C → C=C

et, si T° > 560°C: C=C + O₂ → 2CO

et, si T° > 400°C: 2CO = CO₂ + C

En présence de catalyseurs, la décomposition du CO peut s'opérer à des températures plus basses (dès ± 250°C avec H).

graphités. Cette observation doit bien entendu s'effectuer en relation avec la compréhension des mécanismes physico-chimiques impliqués.

Les sites de graphitisation:

Le diamant ne peut graphiter dans sa masse car l'apparition de graphite au sein d'un réseau de diamant homogène et constitué uniquement d'atomes issus de ce dernier, provoquerait d'importants dégâts par simple effet de dilatation (encadré N°3). C'est donc uniquement à l'interface air/diamant que le processus

Encadré N° 3:

Volumes diamant/graphite

Le diamant naturel ne peut théoriquement pas être intensément graphité au sein de sa masse sans dégâts importants en raison de l'accroissement du volume. En effet, à nombre d'atomes égal, le graphite occupe plus ou moins le double du volume du diamant. Plus précisément, la distance entre les atomes du diamant est de 1.54 Å au sein du tétraèdre, avec une arête du cube de 3.57 Å alors que la distance qui sépare les atomes du graphite cristallisé (le plus dense, type ABAB ou ABCABC) est dans le plan de 1.421 Å, avec surtout une distance inter couches du de 3.354 Å (Bacon, 1948). Cela représente un taux de remplissage de 34.0% pour le diamant, alors qu'il n'est que de 16.8% pour le graphite.

pourra s'accomplir. Pour cela, tous les diamants utilisés dans le cadre du traitement par graphitisation sont des diamants de basse qualité, qui présentent de nombreuses fissures et cavités (Fig.7). Indépendamment de la graphitisation pouvant être rencontrée à la surface des pierres, c'est uniquement dans les fissures fermées ou ouvertes et dans les cavités que le graphite s'installe et perdure.

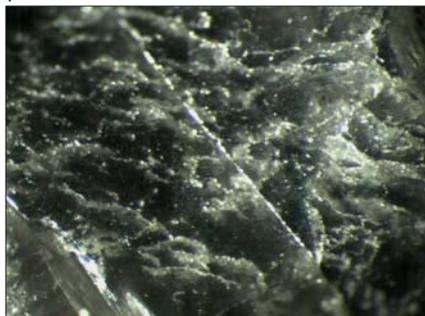


Fig. 7 – Diamant brut riche en cavités et fissures, RSA. *Rough diamond with numerous cavities and fractures, RSA. 40x*

Dans certains cas, il semble que la masse même est noircie mais c'est une impression erronée due à la présence d'un grand nombre de cavités graphitées de très petite



Fig. 8 – Microcavités dans un diamant incolore gemme. *Microcavities in a gem colourless diamond. 100x*

dimension. Certains diamants utilisés pour ce traitement présentent ainsi des microcavités de l'ordre de ± 2 à 3 µm (Fig. 8) qui donnent une apparence noire très intense et homogène après chauffage.

Méthodes:

La graphitisation du diamant noir est possible au moins par quatre méthodes: trois d'entre elles sont un simple traitement thermique et la quatrième nécessite l'utilisation d'un faisceau ionique. Chacun de ces traitements présente des caractéristiques propres, que l'on peut reconnaître au microscope. Les trois méthodes thermiques sont généralement appliquées aux diamants de petite taille, la méthode par faisceau ionique, plus rare, aux pierres plus importantes.

Première méthode: traitement thermique des bruts.

Description:

Cette méthode utilise des diamants bruts généralement de petite taille (< 5ct) (Fig. 9). Tous les types de cristaux peuvent être utilisés, cependant ceux présentant trop de complications (macles etc.) sont plus fragiles et offrent le plus grand pourcentage de déchet par fracture. En général, on utilise des cristaux déformés et souvent "naatés".

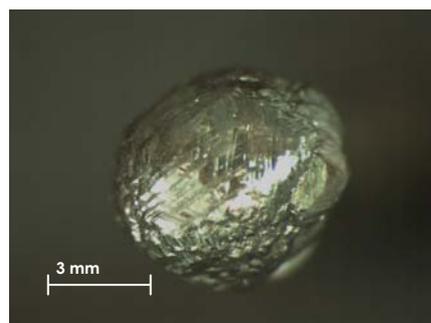


Fig. 9 – Petit diamant brut partiellement dissous, destiné au chauffage. *Small partially dissolved rough diamond, intended for heating 15x*



Fig. 10 – Pseudocube du Zaïre, 8.44ct. Pseudo-cube from Zaïre, 8.44ct.

les "coated" (cristaux à cœur gemme et périphérie fibreuse), les cuboïdes et les pseudo-cubes (Fig. 10). Les pierres sont chauffées

dans des conditions de pression et température très variables, mais inférieures et rarement égales aux maximales évoquées plus haut, à savoir ne dépassant pas $T^{\circ} \pm 2300K$ ($\pm 2000^{\circ}C$) et/ou ± 7 Gpa. Le chauffage génère des graphites pyrolytiques à tous les interfaces diamant/air soit: à la surface, dans les fissures ouvertes et dans les cavités internes. La pression, lorsqu'elle est utilisée, n'intervient que pour préserver l'intégrité des bruts. Jusqu'à $T^{\circ} \pm 1200^{\circ}C$, on peut remplacer la pression par un milieu non oxydant ou par le vide.

Effets et conséquences:

L'utilisation de ces températures très élevées provoque la fusion des substances minérales étrangères (Fig. 11) logées dans les fissures et cavités.

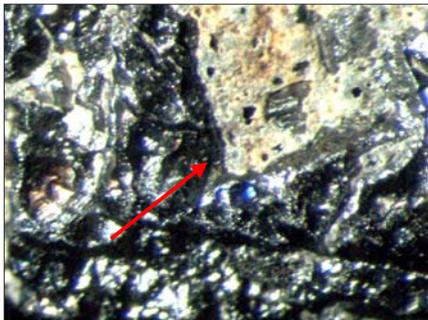


Fig. 11 – Substance vitreuse à la surface d'un diamant noir brut chauffé. Vitreous material on the surface of an heat treated rough black diamond. 25x

Ces diamants, une fois taillés, présenteront donc des remplissages par matières vitreuses (Fig. 12). Ceci est à rapprocher des "glass fillings" rencontrés dans les rubis chauffés.

Ces remplissages vitreux se présentent sous la forme d'un réseau dense de fines lignes à la surface ou de quelques lignes plus importantes, selon la taille des fissures. Lorsqu'elles aboutissent à la surface de la pierre, ces substances vitreuses ont un aspect blanchâtre à jaunâtre et paraissent opaque. On y observe parfois des bulles. Après le traitement, les cristaux présentent une couche graphitée

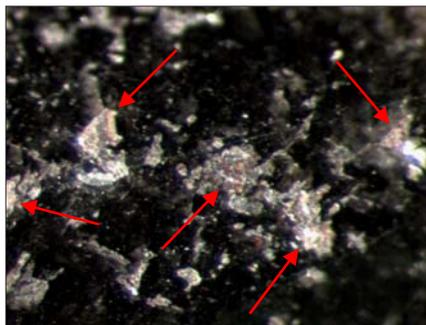


Fig. 12 – Diamant noir traité et poli montrant des cavités contenant des matières vitreuses. Heated and polished black diamond showing cavities containing vitreous material. 120x

sur toute leur surface, ainsi que des irisations caractéristiques (Fig. 13). Dans ces conditions de température, les fissures contenant du graphite naturel s'agrandissent. Ce développement résulte probablement de la dilatation du graphite cristallisé (encadré N°4), en conjonction avec l'état de stress thermique du diamant.

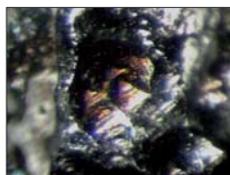


Fig. 13 – Irisations dues au chauffage. Irisations due to heat treatment. 80x

Lorsque les inclusions de graphite naturel sont plus ponctuelles, elles génèrent des petites fractures discoïdes et légèrement ondulées caractéristiques (Fig. 14). Ces dernières sont souvent plus ou moins orientées dans le même plan. Dans les zones gemmes, ces fractures provoquées par la dilatation d'une inclusion solide sont

Encadré N°4: Coefficients de dilatation du graphite

La dilatation thermique du graphite est fortement anisotrope. Elle est plus importante perpendiculairement aux plans des feuillets que parallèlement à ceux-ci.

Elle présente des valeurs moyennes de $\alpha_{\perp} = + 27 \cdot 10^{-6}/K$ à $T \pm 730^{\circ}C$ et peut s'élever à $\pm + 35 \cdot 10^{-6}/K$ à $T \pm 2230^{\circ}C$ (Flandrois, 1997) et de $\alpha_{\parallel} = - 1 \cdot 10^{-6}/K$ à T ambiante.

Notons que α_{\parallel} présente une valeur nulle vers $430^{\circ}C$

Elle ne dépasse pas $\pm + 1 \cdot 10^{-6}/K$ à T $730 - 2730^{\circ}C$ (Morgan, 1972). (T 15 – $800^{\circ}C$: $\alpha_{\perp} = 283 \cdot 10^{-7}$, $\alpha_{\parallel} = 15 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ pour Matuyama, 1955, 1958).

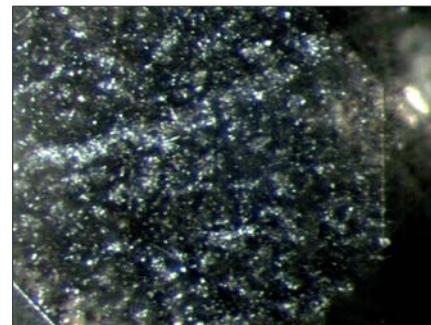


Fig. 14 – Nombreuses petites fractures discoïdes internes, résultant du chauffage. Numerous small discoidal internal fractures resulting from heat treatment. 100x

moyennement graphitées et ne traversent pas l'inclusion en son centre, mais sur son bord (comme un œuf au plat!) et sont souvent coniques (Fig. 15).



Fig. 15 – Fracture décalée par rapport à l'inclusion solide. Solid inclusion with a shifted fracture. 130x

Durant l'étape de façonnage des diamants ainsi traités, toutes les cavités ouvertes qui contiennent du graphite induit par le traitement, qui rappelons-le est du graphite pyrolytique et donc instable à la chaleur, vont se décolorer (Fig. 16) et prendre un aspect "sablé" "givré" caractéristique. Cet aspect des fissures a également été observé

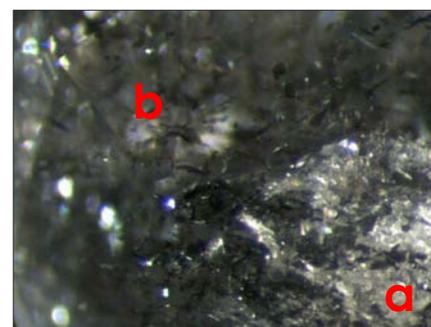


Fig. 16 – Zone "a": fractures ouvertes vidées par la chaleur du polissage, zone "b": fractures plus profondes fermées qui contiennent du graphite pyrolytique. Area "a": opened fractures emptied by the polishing heat, area "b": deeper fractures closed, which still contain pyrolytic graphite. 100x

dans les diamants GE POL (Smith C.P. et al., 2000), il semble que dans ce cas, l'aspect des fissures relève du même mécanisme que celui que l'on constate dans le cadre des diamants noirs traités.

Cette décoloration accompagnée d'une perte de brillance est un critère important à garder à l'esprit lorsque l'on examine des diamants noirs. On peut même l'établir en règle, qui veut que toutes les fractures des diamants noirs présentant cet aspect sont des fractures à l'interface desquelles du graphite s'est formé sous l'effet de la chaleur, puis a été ultérieurement mis en phase gazeuse sous l'effet d'une température élevée et en présence d'oxygène. Ceci est valable pour les diamants modifiés par chauffage au four et ceux qui l'ont été durant la taille.

Lorsque de tels diamants présentent également des fissures ouvertes encore remplies de graphite (Fig. 17), cela signifie que ce graphite n'est alors pas de nature pyrolytique, mais qu'il s'agit de

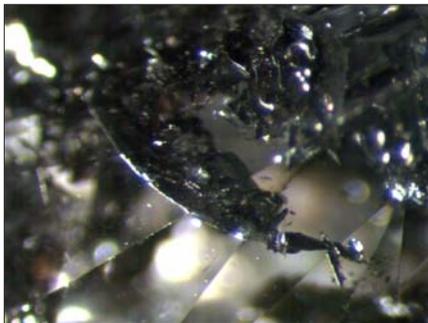


Fig. 17 - Graphite cristallisé naturel dans une fracture ouverte d'un diamant noir traité thermiquement puis repoli. *Crystallized natural graphite in an opened fracture of an heat treated and repolished black diamond. 90x*

graphite naturel cristallisé. Le graphite cristallisé (formes ABAB, ABCABC) ne peut pas se former dans les conditions du traitement par graphitisation et sa résistance élevée à la chaleur (Pierson, 1993) le met à l'abri de toute modification dans le cadre des conditions de température du façonnage. Les cavités fermées graphitées par traitement ne montreront aucun changement puisque durant l'élévation de la température, lors du façonnage, le graphite pyrolytique restera isolé de l'oxygène (Fig. 18).

Certaines pierres présentent un poli ponctué de petites cavités dues à des microéclatements (Fig. 20).

Encadré N° 5: Conductibilité thermique du graphite

La conductibilité thermique du graphite est très variable selon le type de graphite. Elle est également remarquablement anisotrope, plus faible d'un facteur de ± 200 perpendiculairement aux plans des feuillets (\perp à c) que parallèlement (\parallel à c).

Les valeurs de conductibilité thermique sont, à T 25°C: pour le graphite cristallisé \perp à c: 4180 W/m·K, pour le graphite pyrolytique rencontré dans le cadre du traitement du diamant noir, elles sont \perp à c: 390 W/m·K et \parallel à c: 2 W/m·K (Pierson 1993). Le diamant a, lui, une conductibilité thermique de 2000 - 2100 W/m·K (Type II à T 25°C), (Pierson 1993). (IIa: 2000 Wcm⁻¹K⁻¹, Kajzar & Chollet, 1997 - Seal, 1994).

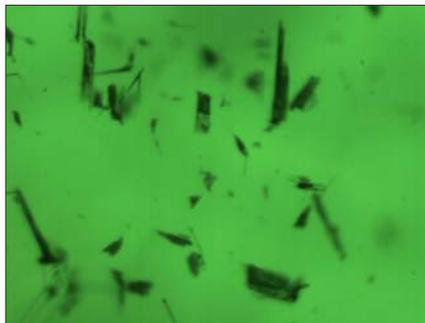


Fig. 18 - Microclivages graphités dans un diamant noir traité. Imagerie de luminescence 100x. *Graphitized microclivages in treated black diamond. Luminescence image, 100x.*

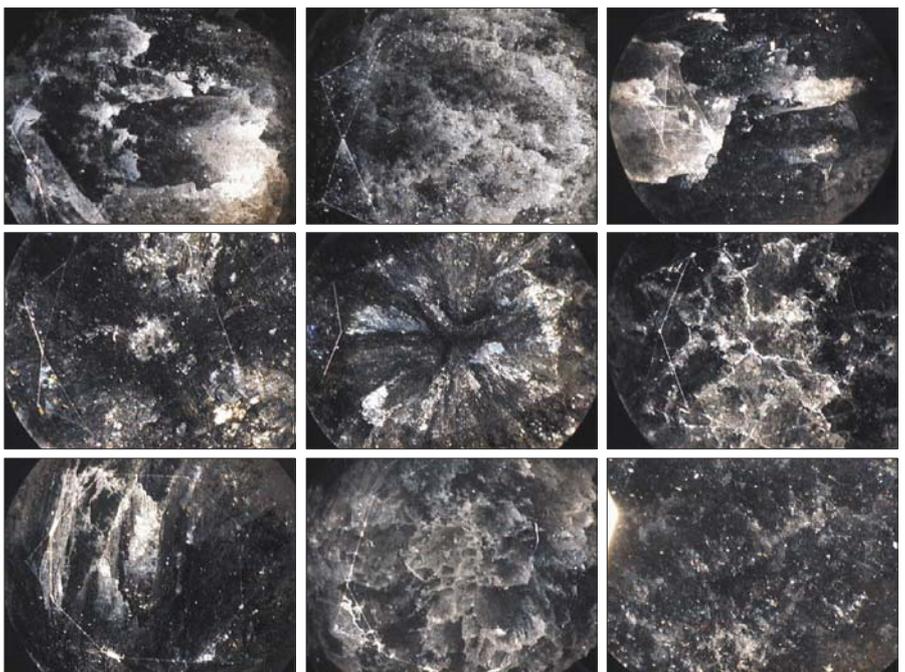


Fig. 19 - Différents aspects typiques de diamants noirs traités thermiquement et présentant des fissures vidées par la chaleur du polissage. *Different typical appearances of heat treated black diamonds showing fractures emptied by polishing heat. 10 - 15x*

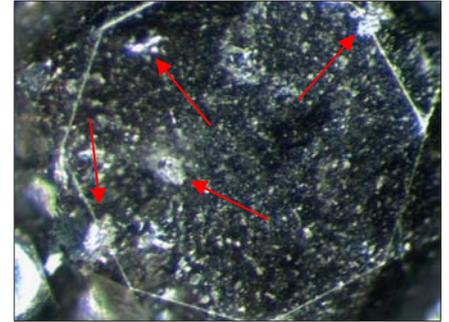


Fig. 20 - Microéclatements à la surface d'un diamant noir chauffé. *Microbursts at the surface of an heated black diamond. 50x*

Les "naturels" des diamants taillés présentent souvent à leur surface des irisations caractéristiques.

En raison de la nature fortement anisotropique du graphite qui s'est déposé à leur surface, ces diamants, en plus de l'examen microscopique, s'identifient très facilement à l'aide d'un simple testeur thermique (i.e. Diamond Tester). Il faut savoir que le graphite est un semi-métal qui présente une large fourchette de valeurs de conductibilité thermique selon qu'il s'agisse de graphite cristallisé ou de graphite pyrolytique (encadré N° 5). Sa forme pyrolytique, qui nous intéresse dans le cas présent, a des valeurs plus basses (à $\pm 25^\circ\text{C}$) d'un facteur $> 5x$ (\perp à c) et $> 1000x$ (\parallel à c) aux valeurs moyennes du diamant.

Un testeur thermique peut donc fournir une information utilisable en donnant pour les diamants simplement graphités en surface une réponse sonore identique à celle que l'on obtient au contact du métal. A noter que la graphitisation des zones poreuses (fibreuses) des couches opaques des "coated" traités et taillés (Fig. 21) est si riche en graphite pyrolytique que le testeur thermique donnera une réponse sonore comme à la surface des cristaux après traitement.



Fig. 21 - "Coated" montrant typiquement un cœur gemme et une périphérie fibreuse. "Coated" showing typically a gem core and a fibrous periphery . 40x.

Pour les diamants simplement graphités en surface, cette réponse sonore du testeur est supprimée après élimination du graphite par chauffage à $\pm 570^{\circ}\text{C}$ durant environ 3 minutes en milieu oxydant (O_2 pur). On notera qu'après la "dégraphitisation" des échantillons, les diamants présentent une conductibilité réduite. Ceci peut s'expliquer par un simple problème de contact en raison de l'altération topographique de la surface et/ou par la subsistance de liaisons hybrides qui peuvent modifier la conductibilité de surface.

Deuxième méthode: Le traitement thermique des diamants taillés.

Description:

Cette méthode utilise des diamants de petite taille, en général des lots de mêlé. Tous les types cristallographiques de diamants peuvent être utilisés. Les conditions de traitement sont globalement les mêmes que pour les bruts. Ces conditions de chauffage nécessitent d'être maîtrisées plus finement qu'avec les bruts car à de telles températures, les effets du traitement pourraient avoir de

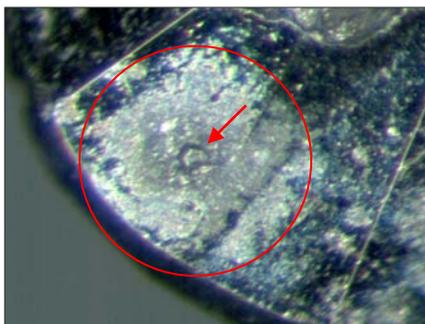


Fig. 22 - Points de nucléation et petite goutte de verre au centre d'une zone fortement graphitée. Nucleation points and small drop of glass at the centre of a strongly graphitized area. 100x

lourdes conséquences sur l'aspect de pierres qui, dans le cas des petites pierres (mêlé), ne sont en général pas repolies après coup (Fig. 22).

Le traitement de petites pierres déjà taillées peut également être associé à un faisceau ionique. Dans ce cas, les effets générés sont sensiblement les mêmes.

Effets et conséquences:

L'utilisation de diamants déjà taillés est certainement la plus mauvaise des méthodes car les pierres ainsi traitées ont un poli généralement altéré, parfois très sévèrement (Fig. 23). Pour les pierres simplement traitées thermiquement, les altérations se distribuent irrégulièrement à la surface. Les conditions étant globalement celles

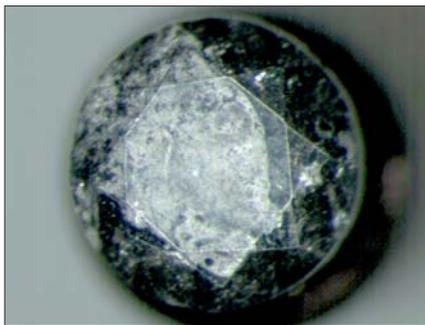


Fig. 23 - Importantes altérations à la surface de diamants noirs traités thermiquement après la taille. Important alterations on the surface of black diamonds heat treated after cutting. 20x

qui sont utilisées pour le chauffage des bruts, on pourrait s'attendre à ce que les effets de surface soient comparables. En fait, ils paraissent plus importants car infligés à des surfaces polies, ils se remarquent plus. Leur distribution est très inégale en termes d'intensité car des agents catalyseurs sont fréquemment présents dans les fissures et à la surface des pierres (corps gras, traces de doigts, gomme etc.). Lors de l'élévation de la température, ces agents vont en premier voir leur viscosité baisser, ce qui leur permettra de se répandre ou de sortir des fissures dans lesquelles ils sont logés. A ce stade de liquéfaction, ils vont par capillarité se répandre sur le diamant sur lequel ils se trouvent et également contaminer les autres pierres en contact. La température augmentant, ils joueront dès ± 250 à 300°C le rôle de catalyseur de la graphitisation du diamant, provoquant des taches irrégulières, qui seront des sites où le diamant aura graphité plus tôt et donc plus intensément (Fig. 24). Lorsque les diamants déjà taillés sont traités, on y rencontre en plus

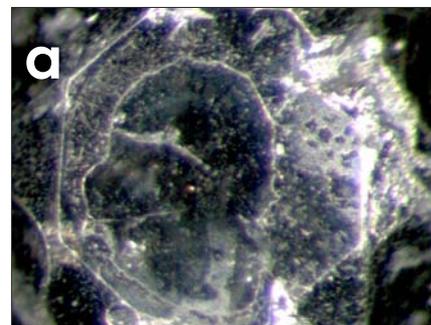


Fig. 24 - Substance étrangère fondue à la surface d'un diamant noir chauffé après la taille. Sur le cliché de luminescence "a", on peut voir que du graphite pyrolytique est piégé par la substance vitreuse. Foreign melted substance on the surface of a black diamond heated after cutting. On the luminescence picture "b" we can see that the vitreous material contains pyrolytic graphite. 50x

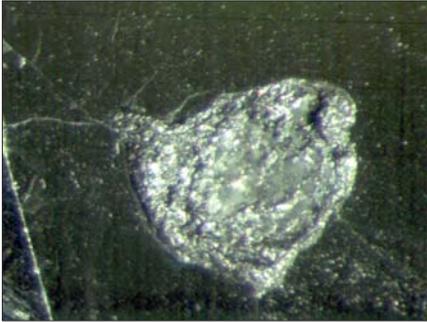


Fig. 25 - Diamant noir traité thermiquement après la taille, puis repoli: remplissage de cavité par matière vitreuse. Black diamond heat treated after cutting then repolished: cavity filling with vitreous material. 35x

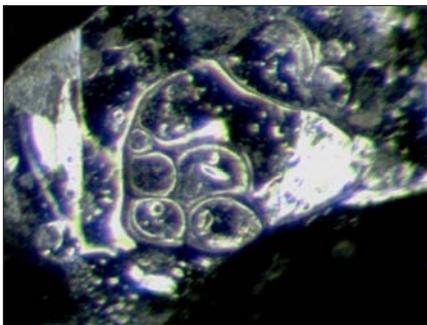


Fig. 26 - Substance vitreuse étrangère à la surface d'un diamant noir chauffé. Foreign vitreous material on the surface of an heated black diamond. 50x

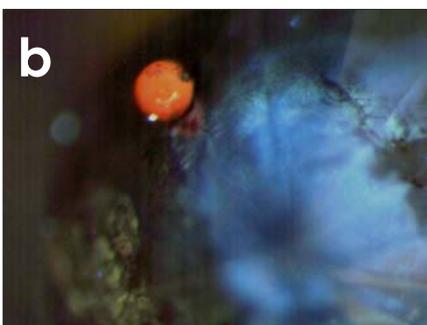
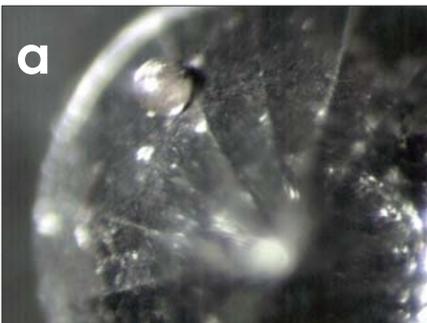


Fig. 27 - Goutte de matière vitreuse issue de pollution à la surface d'un diamant noir chauffé après la taille. "a" lumière blanche, "b" luminescence. Drop of vitreous material from pollution, on the surface of a black diamond heated after cutting. "a" white light, "b" luminescence. 65x

des matières vitreuses issues des substances minérales logées dans les fissures et cavités (Fig. 25, 29), d'autres substances qui proviennent soit de matières minérales ou autres, mélangées aux lots avant la chauffe (Fig. 26), soit des isolants des installations (Fig. 27). Nous avons pu observer que les matières vitreuses issues des isolants, lorsqu'elles sont suffisamment fluides, pouvaient pénétrer dans les fissures des diamants par capillarité (Fig. 30).

Les conditions de ce traitement permettent également l'apparition de DLC (diamond like carbon) à la surface des pierres (Fig. 32). En effet, quelles que soient les conditions régnant à l'intérieur des fours, il y a toujours formation de monoxyde de carbone. Or le CO peut jouer le rôle de réactant pour la formation du diamant (Bachmann *et al.*, 1991) et favoriser l'apparition des DLC. Pour finir, certaines matières, en général d'origine organique, vont former des dépôts à la surface des pierres. Ces dépôts vont carboniser durant le traitement et jouer le rôle de catalyseur, accentuant souvent sévèrement la graphitisation à leur surface de contact sur le diamant (Fig. 28).

Ainsi que nous l'avons vu pour les bruts chauffés, du graphite se dépose à la surface, ce qui permet également de les identifier à l'aide d'un testeur thermique.

Pour cette méthode, seules les pierres d'un certain volume sont repolies, les lots de petite taille (mêlé) ne le sont généralement pas, notamment pour des raisons de coût. Lorsque les pierres sont repolies, il subsiste des indices visibles au microscope (Fig. 31).

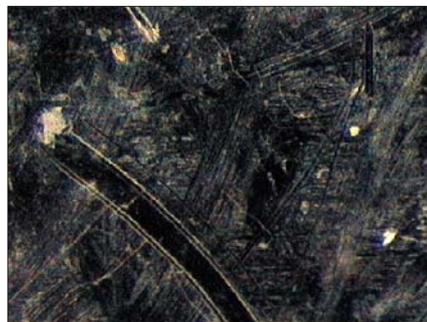


Fig. 28 - Ce diamant noir traité était sale lorsqu'il a été chauffé. La graphitisation est plus prononcée aux endroits qui étaient gras. This treated black diamond was dirty when it was heated. The graphitization is more pronounced on the spots that were greasy. 100x

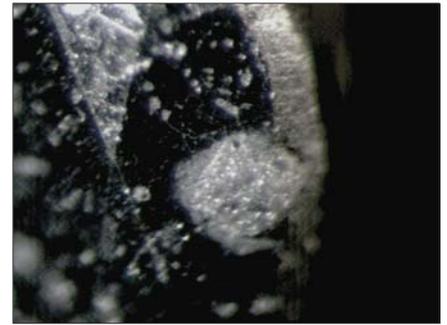


Fig. 29 - Diamant noir traité avec substance vitreuse dans une cavité. Treated black diamond with vitreous material in a cavity. 20x

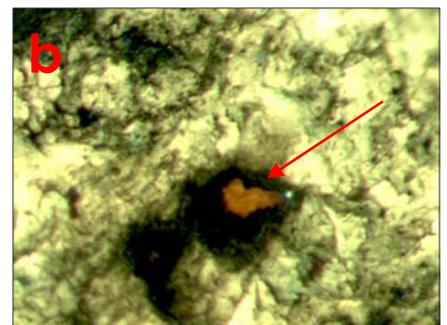
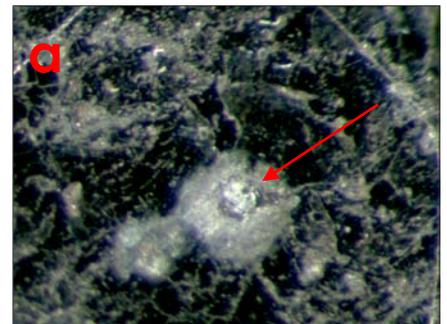


Fig. 30 - Diamant noir traité thermiquement après la taille puis repoli: remplissage de cavité par matière vitreuse artificielle. "a" lumière blanche, "b" luminescence. Heat treated then repolished black diamond: cavity filling made of an artificial vitreous substance. "a" white light, "b" luminescence. 55x



Fig. 31 - Diamant noir repoli après traitement. Le bord de la facette montre un liseré mat. Black diamond repolished after treatment. The facet has a frosted border. 20x

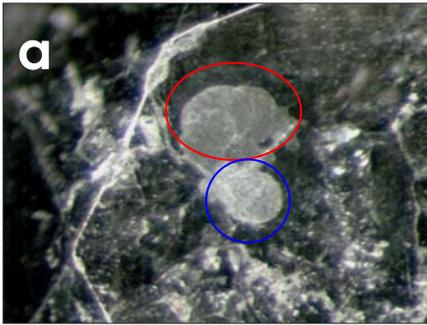


Fig. 32 - Diamant noir traité thermiquement en milieu contrôlé, après la taille. On observe des "patches" de graphitisation (en rouge) et de "DLC" plus graphite (en bleu). Le cliché "b" montre une luminescence dans la masse jaune et des luminescences de fissures vertes. *Black diamond heat treated in a controlled environment, after polishing. We observe patches of graphitization (in red) and "DLC" plus graphite (in blue). "b" shows yellow body luminescence and a green fracture luminescence. 35x*

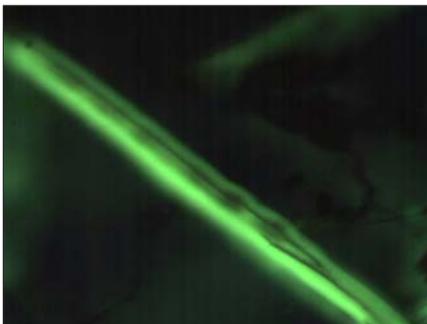


Fig. 33 - Luminescence de fissure induite par le traitement thermique. *Fracture luminescence induced by thermal treatment. 100x*



Fig. 34 - Luminescence de cavité induite par le traitement thermique. *Cavity luminescence induced by thermal treatment. 100x*

Lorsqu'elles sont excitées par un faisceau de $\lambda = \pm 420$ nm, certaines pierres de type I, chauffées en atmosphère contrôlée (Fig. 32) à des températures supérieures à 1500°C, présentent une caractéristique de luminescence limitée à des domaines restreints (zones), que nous n'avons pas encore clairement expliquée en termes de milieu (chauffage à "basse" pression). Il s'agit d'une luminescence toujours verte, quelle que soit la couleur de luminescence de masse du diamant qui l'exhibe (cette dernière peut être bleue (Fig. 35), orange, jaune etc.). Ce phénomène est probablement relié aux centres H3 (combinaison d'une lacune et d'un agrégat de 2 atomes d'azote). Cette luminescence est strictement cantonnée aux abords immédiats de l'interface diamant/air. Le plus souvent en bordure des fractures ouvertes (Fig. 33), mais également en périphérie des cavités (Fig. 34). Il semble que la notion de confinement joue un certain rôle dans son apparition lors du traitement. En effet nous ne l'avons jamais rencontrée en surface des pierres traitées malgré des observations régulières sous un angle approprié.

Elle ne se voit généralement pas en lumière visible (Fig. 37). Dans quelques très rares cas, elle est néanmoins perceptible sous un faisceau puissant de lumière blanche (Fig. 38).

Elle n'est jamais présente dans les diamants fortement graphités. C'est à dire ceux qui présentent une très grande densité de cavités ou les diamants de type fibreux ("coated"). Enfin, nous ne l'avons jamais rencontrée dans des

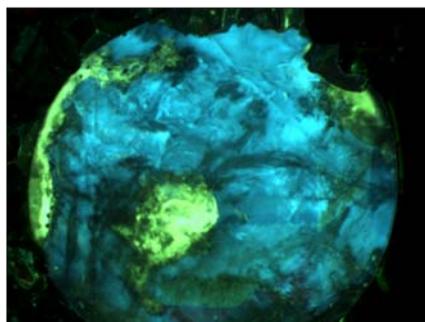


Fig. 35 - Diamant noir traité montrant une luminescence de masse bleue et une luminescence de cavités verte. *Treated black diamond showing a blue body luminescence and a green cavity luminescence. 20x*



Fig. 36 - Luminescence de cavités profondes. *Luminescence of deep cavities. 80x*

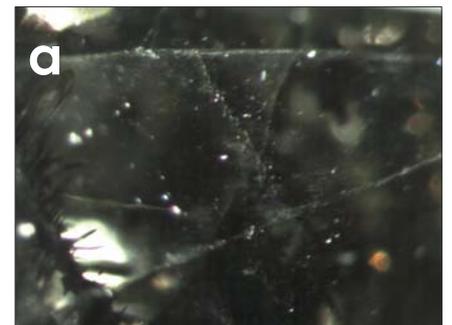


Fig. 37 - Diamant noir chauffé en milieu contrôlé. Les luminescences de fissures ne sont généralement pas observables sous lumière blanche: "a" lumière blanche, "b" luminescence. *Black diamond heated in controlled environment. Fracture luminescence is usually not observable under white light: "a" white light, "b" luminescence. 50x*

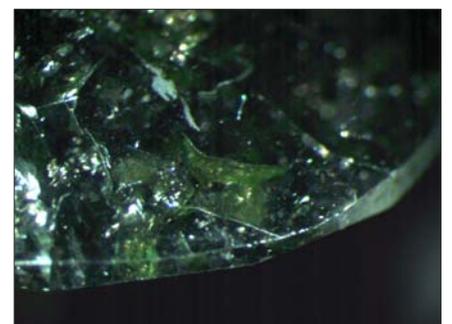


Fig. 38 - Rare cas de diamant noir traité thermiquement et présentant des luminescences de fissures observables sous lumière blanche. *Unusual case of heat treated black diamond showing fracture luminescence observable under white light. 20x*

diamants non traités. Pour finir, toujours en microscopie de luminescence, on peut constater dans les fractures ouvertes des pierres non repolies, une diminution de la noirceur proportionnelle à la profondeur de la fissure.

**Troisième méthode:
Le traitement thermique induit par la taille.**

Description:
L'utilisation de diamant présentant une densité élevée de cavités et de fractures fermées permet d'induire, dans une certaine mesure, une graphitisation uniquement par la chaleur générée lors du processus de façonnage.

Cette méthode n'en est à proprement parler pas une, mais peut être considérée comme un avatar de la taille. En effet, lorsqu'on examine des diamants noirs taillés pendant ces quinze dernières années, on peut se rendre compte que la graphitisation induite par cette technique est apparue progressivement. Les diamants taillés il y a quinze ans ne montrant quasiment pas de graphitisation. Par contre ces six ou sept dernières années, la graphitisation par la taille s'est accentuée. Aujourd'hui, presque toutes les pierres formant des lots de mêlé, montrent à des degrés variés une graphitisation "interne".

Les diamants se prêtant à la graphitisation lors de la taille sont



Fig. 39 - Aspect typique des bruts propices à la graphitisation par le processus de taille. Typical appearance of rough diamonds suitable for graphitization by cutting process. 80x

ceux de basse qualité (Fig. 39), souvent "naatés" et donc plus difficiles à travailler, nécessitant des pressions importantes lors du façonnage. Ceci se cumulant aux contraintes de production des tailleries qui doivent pouvoir tailler

un maximum de pierres toujours plus vite et donc avec plus de brutalité, fait que ces pierres atteignent pendant la taille des températures remarquablement élevées.

La graphitisation induite lors de la taille s'effectue à des températures inférieures à celles qui sont utilisées lors du traitement au four. Les effets sont donc moindres, tant au niveau de la graphitisation elle-même qu'au niveau du stress et donc des fractures. Ces effets consistent fondamentalement en une intensification de la couleur initiale. Cette intensification est inquantifiable et très variable (certaines pierres ne changeant



Fig. 40 - Diamants noirs graphitisés par la chaleur de la taille, dans les mêmes conditions. La modification est variable d'un individu à l'autre. Black diamonds graphitized by the polishing heat in the same conditions. The modification is variable. 20x

quasiment pas, Fig. 40, 41). Généralement ce sont des bruts gris clair à gris foncé, donc potentiellement noirs, qui sont utilisés. Il faut savoir que beaucoup de diamants taillés, apparemment noirs, sont en fait gris ou de diverses couleurs très sombres. Une fois sertis, ce n'est que par un effet de contraste qu'ils paraissent noirs. Les pierres taillées dans les couches poreuses des "coated" sont celles qui noirciront le plus intensément.



Fig. 41 - Diamant noir légèrement modifié par la chaleur de la taille. La fracture est dépolie par la formation de graphite immédiatement évaporé pendant le processus de taille. Black diamond slightly modified by the cutting heat. The frosted appearance of the fracture is due to graphite formation immediately evaporated during the cutting process. 65x

Durant la taille des diamants noirs, deux étapes peuvent induire une graphitisation: le préformage au laser et le façonnage direct.

Le préformage laser:

Le préformage par découpe au laser est largement répandu aujourd'hui pour le diamant noir, surtout pour les pierres d'un poids supérieur à un carat. Certains diamants ainsi préformés présentent une graphitisation des zones proches du trait de coupe (Fig. 42).

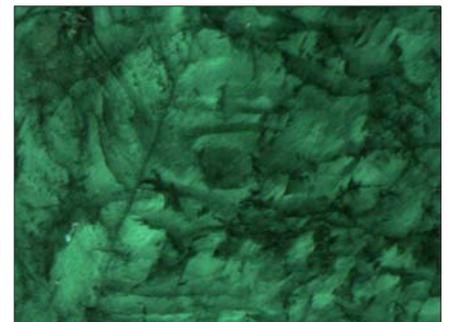


Fig. 42 - Noircissement de l'ouverture des fissures par la découpe laser. Luminescence. Blackening of the fracture openings by laser cutting. Luminescence. 50x

L'épaisseur de ces couches modifiées atteint, selon la puissance du laser et la vitesse de coupe, de 50 à 300µm depuis la surface créée par la coupe. La modification décroît avec la profondeur (Fig. 43),

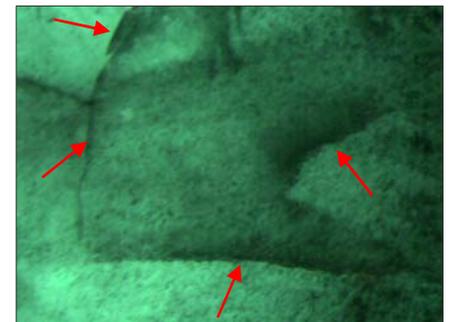


Fig. 43 - L'intensité du noircissement diminue proportionnellement à la profondeur de la fissure. Flèches rouges: ouvertures des fissures. Les points noirs sont les microcavités graphitisées. Luminescence. The blackening intensity decreases proportionally to the depth of the fracture. The black spots are graphitized microcavities. Red arrows: fracture openings. Luminescence. 140x

que ce soit pour les fissures ou pour les cavités qui ont graphité, mais la modification s'étend légèrement plus profondément pour les fractures que pour les cavités.

Nous avons vu que l'oxygène de l'air associé à la chaleur du polissage mettait les graphites pyrolytiques en phase gazeuse. Lors de la découpe au laser, les fissures fermées dans un diamant brut, mais devenues ouvertes lors du trait de coupe peuvent néanmoins rester graphitées malgré la chaleur du polissage. Ceci s'explique par l'apparition de tout un cortège de phases du carbone générées par la température du laser (Fig. 44). Ces substances vont immédiatement boucher l'ouverture de ces fissures, protégeant ainsi le graphite pyrolytique qui s'y sera formé.

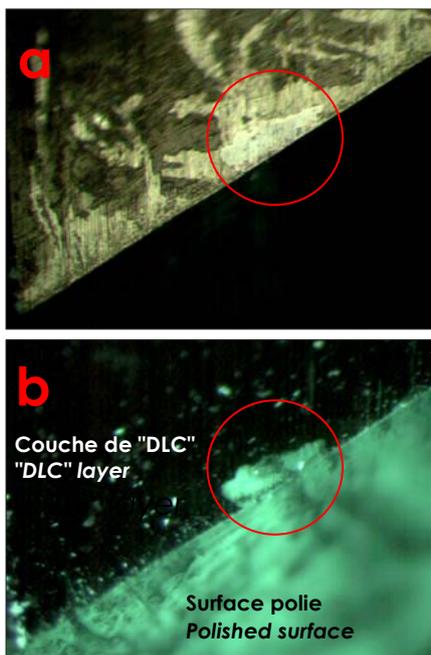


Fig. 44 - Couche de "DLC" et de graphites produits par la découpe laser d'un diamant noir. "a" lumière blanche, "b" la luminescence verte de masse ne traverse pas la couche. - "DLC" and graphites layer produced by laser cutting on a black diamond. "a" white light, "b" the green body luminescence cannot go through the layer. 70x

Ces phases sont formées de graphite désordonné, de liaisons sp^2 et sp^3 hybrides, de DLC etc. Certaines substances minérales étrangères, contenues dans les fissures, fondent et forment des gouttes et des masses vitreuses (Fig. 45). Lorsque ces surfaces coupées au laser présentent des cavités, ces substances vitreuses peuvent s'y déposer et les combler. Dans certains cas, on peut également observer quantité de microfissures, également graphitées, provoquées par le stress thermique de la découpe.

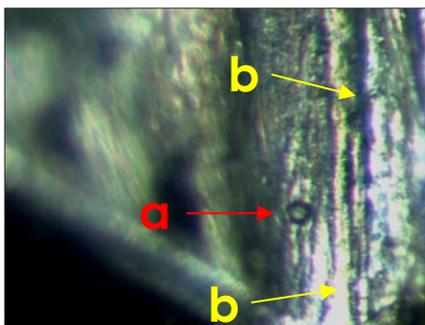


Fig. 45 - Substances étrangères fondues par la chaleur du laser. "a" goutte, "b" couche. *Melted foreign material induced by the laser heat. "a" drop, "b" layer.* 100x

Si les opérations qui suivent le préformage n'enlèvent pas trop de matière, les couches de diamant noircies par le laser seront donc suffisamment épaisses pour assombrir la pierre de manière homogène. Dans le cas des tailles en cœur, l'encoche n'est souvent pas polie après le préformage et montre les stries ondulées caractéristiques de la découpe laser (Fig. 46).

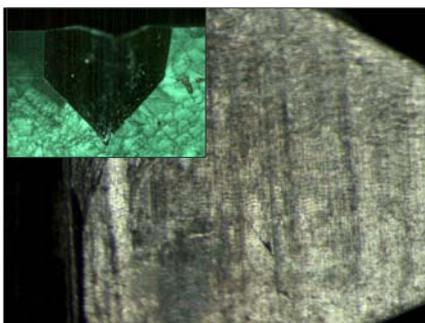


Fig. 46 - Surface typique de découpe laser dans l'encoche d'un cœur en diamant noir. *Typical surface of laser sawing in the notch of a heart shape black diamond.* 80x

Le façonnage:

Le façonnage sur meule ou plateau ne concerne que les pierres de petite taille (mêlé). Les bruts sont directement mis en forme et les contraintes mécaniques élevées génèrent des températures qui amènent très rapidement tout leur volume aux conditions de température permettant la graphitisation de l'ensemble de leurs cavités.

Les pierres ainsi modifiées montrent fréquemment de nombreuses marques dites de "brûlure" que l'on rencontre aussi dans les lots de diamants incolores de petite taille (Fig. 50), lorsque leur façonnage est aussi effectué "énergiquement".

Ces marques consistent en une altération des facettes déjà polies. Dans certains cas, toute une série de facettes montreront ces altérations. (Fig. 47).



Fig. 47 - Diamant noir graphité par le processus de façonnage. Tous les bézels sont dépolis par la chaleur. *Black diamond graphitized by the cutting process. All the bezel facets are tarnished by heat.* 20x

Habituellement, elles apparaissent à la surface des diamants comme des aires dépolis d'aspect laiteux, de morphologie variable (Fig. 48, 49) dépendant de l'orientation cristalline de la zone brûlée. Nous l'avons vu, c'est l'orientation $\{111\}$



Fig. 48 - Altérations de surface (brûlures). *Surface alterations (burn).* 20x

qui graphite préférentiellement, mais ce changement de phase du diamant peut se manifester sur des surfaces d'orientation indéterminée et à des températures peu élevées lorsque des agents catalyseurs sont présents (graisse, poussière métallique, etc.). Ce phénomène équivaut à la mise en phase gazeuse d'une petite fraction du diamant, via une phase graphite (voir encadré N° 2).



Fig. 49 - La température peut modifier très sévèrement le poli. *Heat can dramatically modify polish.* 20x

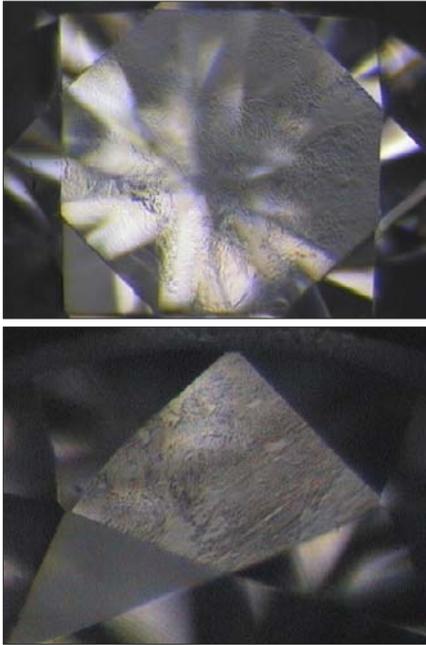


Fig. 50 - Diamants incolores: facettes brûlées lors de la taille. Colourless diamonds: facets burned during the polishing. 25x, 100x

Ces altérations de surface relèvent donc du même processus de vaporisation du graphite pyrolytique qui "vide" les fractures ouvertes graphitées par traitement.

Effets et conséquences:

Ces diamants noirs modifiés durant la taille présentent, comme ceux qui sont chauffés à l'état brut, une graphitisation pouvant modifier de très petites cavités (nanocavités: $< 1 \mu\text{m}$) (Fig. 51) ainsi que les micro plans de discontinuité allongés (clivages) orientés en $\{111\}$ souvent très nombreux dans certains diamants.

A ce sujet, nous avons pu constater que ces microplans de discontinuité

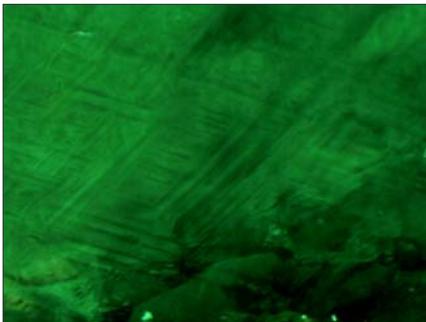


Fig. 51 - Nanocavités ($< 1 \mu\text{m}$), groupées en plans orientés parallèlement en $\{111\}$ et graphitées par le processus de façonnage. Luminescence. Nanocavities ($< 1 \mu\text{m}$) grouped together in planes oriented parallel to $\{111\}$ and graphitized by the cutting process. Luminescence. 140x

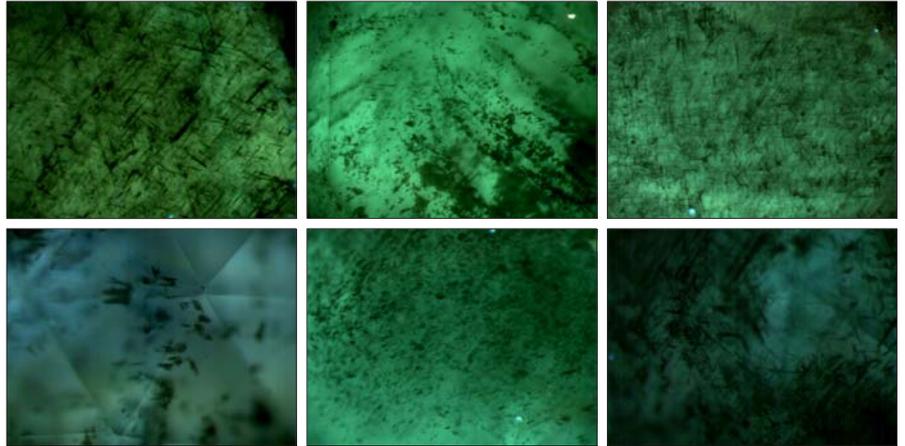


Fig. 52 - Différents aspects des cavités et microcavités graphitées par le processus de taille. Luminescence. Different appearances of cavities and microcavities graphitized by cutting process. Luminescence. 120x

se propageaient préférentiellement dans leur longueur sous l'effet de la température (dès $T^\circ < 600^\circ\text{C}$). Cette propagation, d'un facteur pouvant dépasser 8, peut générer des proportions $L/l > 20$. Comme pour les fractures discoïdes, il est possible que la présence de graphite pyrolytique induit ou de graphite naturel déjà présent puisse favoriser le développement de ce type de "clivage" par leur dilatation (voir encadré N° 4). Ceci bien entendu en association avec le stress provoqué par le chauffage. Ce postulat n'explique toutefois pas l'orientation privilégiée de leur propagation.

Beaucoup de diamants traités présentent ainsi dans leur masse ces inclusions sombres, plates et

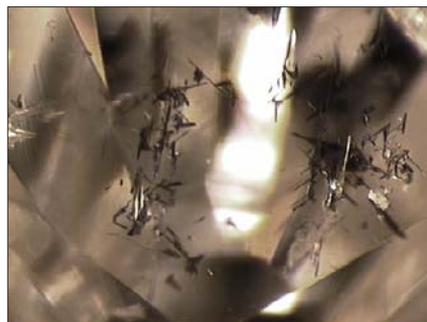


Fig. 53 - Inclusions naturelles et orientées de graphite. Natural, oriented graphite inclusions. 80x

allongées. Lorsqu'elles sont issues du traitement, elles semblent plus minces, parfois brunâtres en diascopie et un peu moins opaques que leurs équivalents naturels (Fig. 53), desquels il est très difficile de les différencier. A noter que les deux types peuvent cohabiter, puisque ce sont des diamants déjà plus ou moins noirs qui sont ainsi "améliorés".

Les zones des diamants comportant une forte densité de microlacunes présentent souvent un aspect fumé brunâtre. Cette couleur est un indice de traitement. Ne pas confondre avec les inclusions de composés ferriques souvent rencontrés dans les fissures de ce type de diamants (Fig. 54).

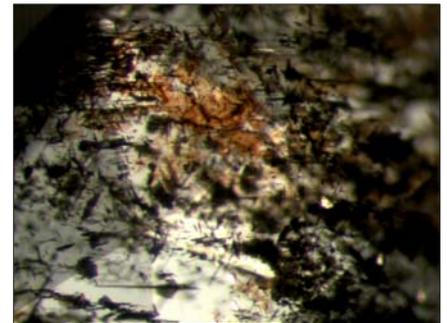


Fig. 54 - Diamant noir naturel: fissure contenant des composés ferriques, diascopie. Natural black diamond: fracture containing ferric compounds, diascopy. 100x

L'examen de ce type de lacune est délicat car, une fois repérées au microscope avec un éclairage apical ou en fond noir, il convient de les observer en diascopie (Fig. 55) afin de vérifier qu'elles ne

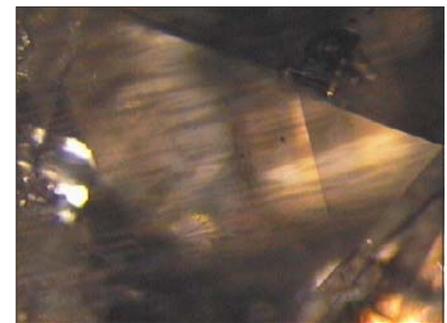


Fig. 55 - Nanocavités graphitées. Diascopie. Graphitized nanocavities. Diascopy. 120x

contiennent pas de graphite. La microscopie de luminescence s'avère efficace dans ce cas, car elle en permet l'observation en "ombre chinoise" sur fond de lumière diffuse sans jeux de réflexion (Fig. 56).

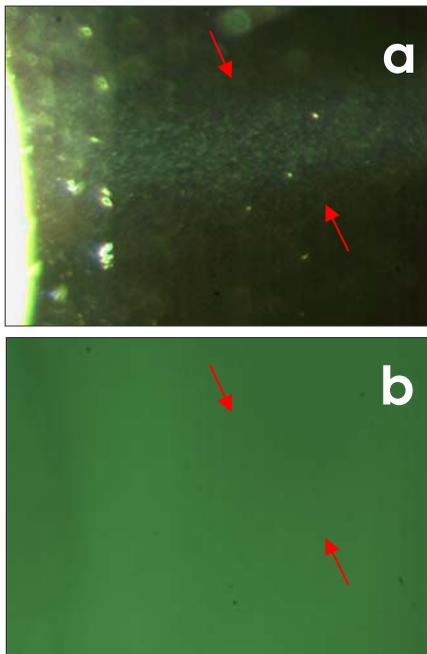


Fig. 56 - Diamant noir naturel. En "a", (épiscopie), les microcavités sont visibles dans le faisceau lumineux. En "b", (luminescence), les cavités, n'étant pas graphitées, ne sont pas visibles en "ombre chinoise". *Natural black diamond. In "a", (episcopy), the microcavities are observable in the light beam. In "b", (luminescence), the non graphitized cavities are not observable in shadowgraphs.* 100x

Une telle distribution de lacune de ce genre induit parfois une opacité remarquable dans les diamants et il est souvent impossible de les pénétrer du regard en microscopie classique. Le stress thermique étant moindre que pour le traitement par chauffage intentionnel, ces diamants ne présentent pas les petites fractures discoïdes décrites précédemment (Fig. 14). Ils ne présentent pas non plus de remplissage de fracture par matières vitreuses, ni de graphite en surface, exception faite des diamants préformés au laser et présentant des surfaces non repolies.

Quatrième méthode: Le traitement par faisceau ionique. Description:

Il s'agit d'un traitement rare qui est préférentiellement appliqué à des pierres d'un poids > à ± 2-3 carats.

La technique de graphitation par faisceau ionique présente beaucoup de variantes issues des recherches effectuées depuis longtemps en physique fondamentale. Si l'utilisation de ions peut s'identifier en spectrométrie Raman, il est impossible de connaître les conditions de mise en œuvre (puissance, milieu, température etc.) pour un diamant donné. On peut néanmoins tracer les grandes lignes théoriques de la technique et des effets sur les diamants.

Schématiquement, le procédé de graphitation par faisceau ionique s'effectue à partir d'implantation d'ions de C⁺ ou autres, qui vont provoquer une transformation des liaisons sp³ du diamant en liaisons sp². La simple transformation des liaisons peut être effectuée par l'utilisation d'éléments lourds tels que Xe, B, As, etc. Pour qu'il y ait graphitation, le traitement nécessite un apport de chaleur soit pendant l'implantation, selon l'énergie utilisée, soit après, pour les ions lourds (encadré N°6). Notons que le bombardement ionique génère probablement des liaisons sp¹ (Lettington, 1994), selon la composition chimique de l'environnement et les niveaux d'énergie et de température utilisés. La graphitation par ions de

Encadré N° 6:

Energie de faisceau et chaleur:

La chaleur générée lors des collisions C⁺/substrat peut provoquer une relaxation de la forte densité induite par l'implantation ionique (Seitz & Koehler, 1956). Cette chaleur se manifeste sous la forme de nombreux points (chaque point est généré par l'impact d'un ion) dont la chaleur va se dissiper par conductibilité thermique (Robertson, 1994). Toujours selon Robertson, l'énergie de faisceau idéale pour l'accroissement de densité, sans relaxation due à la chaleur est de ± 100 eV. A ces énergies, le pourcentage de liaisons sp³ dans les zones modifiées est alors > à 80%.

En milieu chaud, à des énergies de faisceau supérieures, il est possible de graphiter lors de l'irradiation en s'affranchissant de la relaxation.

C⁺ induit en surface (Fig. 57) et dans les rangées atomiques immédiates une couche noire présentant du carbone adamantin (DLC: diamond like carbon). Cette couche est désordonnée au niveau des liaisons (transformations sp³ → sp²), de la densité et de la nature des carbones.

Le C⁺ est implanté par faisceau de moyenne énergie (> 100 eV). Les ions de C⁺ s'insèrent directement dans les couches proches de la surface. Ils éjectent également certains atomes du réseau, créant des sites vacants, ou encore les déplacent en se substituant à eux. Les atomes de carbone éjectés de leurs sites iront se positionner plus profondément en position interstitielle ou pourront éjecter d'autres atomes du réseau. On peut assister alors à un effet "cascade" de déplacement atomique. La profondeur de l'effet peut varier selon de multiples facteurs: énergie de faisceau, masse des ions utilisés, température induite dans le substrat, orientation cristalline etc. Les dommages "froids" (sites vacants, ions implantés, atomes interstitiels) se distribuent à des profondeurs différentes. Les ions implantés atteindront des profondeurs supérieures aux sites vacants générés (i.e. > ± 10% pour B⁺ à une énergie de 120 keV (Ziegler et al., 1985)). Le procédé affecte, dans une moindre mesure et différemment, les fissures ouvertes, dépendant de leur

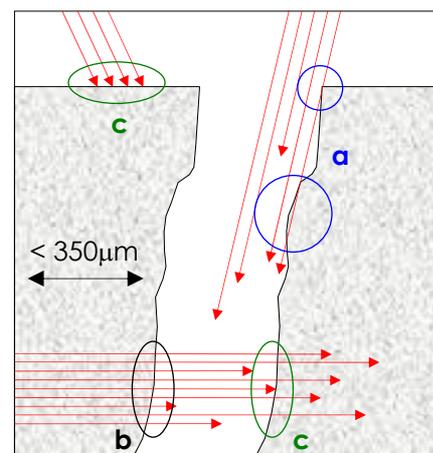


Fig. 57 - Représentation théorique de l'action des ions à l'interface diamant/air du diamant, en fonction de l'orientation du faisceau. (a): abrasions. (b): arrachages. (c): impacts. - *Ions action theoretical effect of the ions at the diamond/air interface, in relation with the ion beam orientation. "a" abrasion, "b" snatching, "c" impacts.*

orientation par rapport au faisceau. Les effets dans les fissures sont triples: abrasion, arrachage et impacts. Abrasion et arrachage sont majoritaires lorsque la trajectoire est parallèle au plan de la fissure, arrachage et impacts sont majoritaires lorsque le faisceau est perpendiculaire au plan de la fissure (Fig. 57). Ce dernier cas de figure ne se rencontre que dans des fissures très proches de la surface et parallèles à cette dernière.

L'utilisation d'éléments plus lourds (i.e. Xe, B, As) prépare le substrat en modifiant les liaisons ($sp^3 \rightarrow sp^2$) et c'est uniquement à partir des atomes de carbone du diamant que le chauffage ($T \pm 1000^\circ C$), lorsqu'il suit l'implantation, va induire la graphitisation.

Le chauffage du substrat modifié par implants ioniques (notamment de C^+) peut s'effectuer de plusieurs manières: soit lors de l'implantation, en utilisant et contrôlant l'énergie générée par le faisceau (implantation en "milieu chaud" à $T^0 > 550^\circ C$ (Kalish R., Praver S., 1995)), soit après l'implantation, à l'aide d'un four ou par effet Joule, dans des conditions (temps / pression) déterminées, ou même, pour des applications plus "high tech", à l'aide d'un faisceau laser, i.e. un laser au Nd (530 nm), à des temps d'irradiation très brefs (< 100 nanosecondes).

Dans l'implantation au C^+ , le chauffage déclenche le processus de graphitisation (dès $\pm 25 J/cm^2$, optimal $> 30 J/cm^2$) (Zaitsev, 1995). Dans ces conditions, les zones recelant les ions implantés graphitent complètement, puis la graphitisation se propage aux zones un peu plus profondes du substrat,

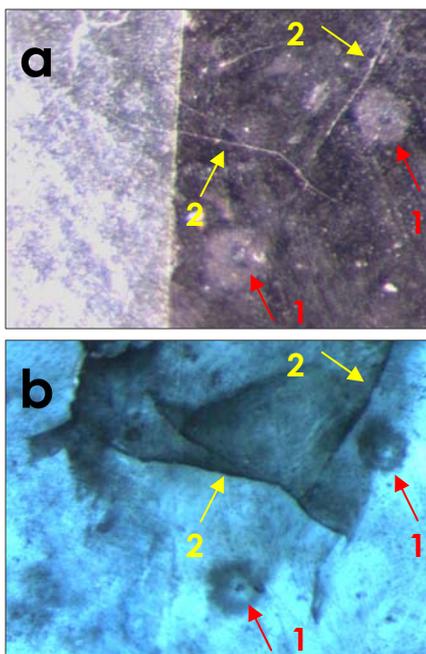


Fig. 58 - Diamant noir traité par faisceau ionique et non repoli. Photo "a" (lumière réfléchie) la surface paraît fortement altérée. Photo "b" (luminescence) les points de nucléation (1) sont visibles et les fractures (2) montrent que l'intensité de la graphitisation décroît avec la profondeur. La graphitisation de surface est strictement limitée à cette dernière et est irrégulière. *Black diamond treated with ion beam and not repolished. Picture "a" (reflected light) the surface appears strongly altered. Picture "b" (luminescence) nucleations points (1) are observable and fractures show the graphitization which is decreasing with depth. The surface graphitization is strictly confined to it and is irregular. 80x*

dont la structure et/ou les liaisons ont été perturbées par l'implantation ionique (atomes interstitiels et liaisons $sp^3 \rightarrow sp^2$). On constate aussi une graphitisation moins homogène et se limitant à

l'interface des fissures. Ceci se rencontre (à faible intensité) notamment dans toutes les fissures des diamants noirs traités en surface (i.e. InColor).

Une graphitisation globale (tout le volume) ne peut pas être obtenue uniquement par faisceau ionique. Seules les couches superficielles sont modifiées par cette technique (Fig. 58). Les effets plus profonds (i.e. graphitisation des fissures à plus de $350 \mu m$) sont une propagation du mécanisme sous forme d'effets secondaires. En effet, aux énergies usuellement utilisées, la profondeur de pénétration des ions ne peut excéder 300 à $350 \mu m$. L'utilisation d'énergies de faisceau supérieures provoquerait une altération sévère de la matière. En l'occurrence apparaîtrait une abrasion globale importante, associée à des abrasions ponctuelles profondes dans les zones de moindre résistance (dépendant de l'orientation) ainsi qu'un élargissement substantiel des fissures apparentes.

Effets et conséquences:

Les techniques utilisées sur les diamants traités par faisceaux que nous avons rencontrés sur le marché génèrent parfois des films partiellement composés de diamant synthétique polycristallin et de phases amorphes à la surface des pierres (Fig. 59, 60). La croissance simultanée du diamant et du graphite en milieu ionisé, a été démontrée dès 1988 (Spitsyn et al.). Les conditions de pression / température régnant lors des implantations s'inscrivant dans la zone "CVD" du diagramme de phase du diamant, il n'est donc pas

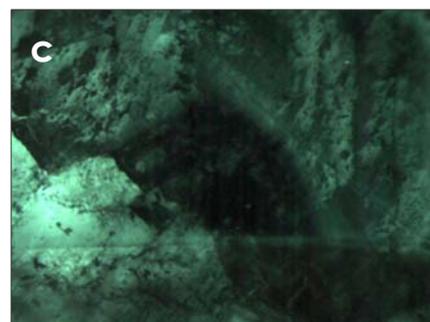
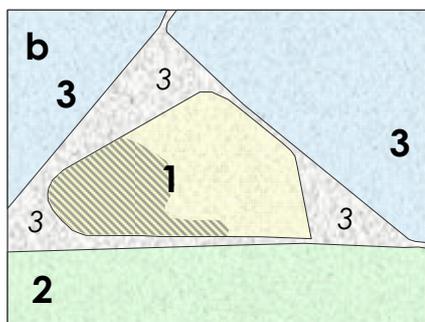
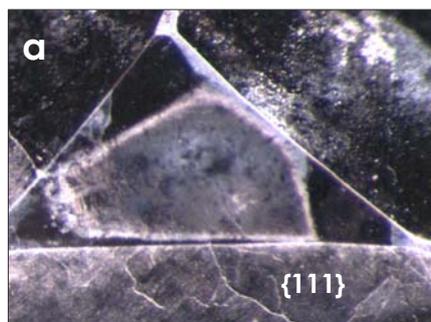


Fig. 59 - Diamant noir traité par faisceau ionique et repoli. "a": lumière réfléchie, "c": luminescence. Sur le schéma "b" les aires colorées représentent: 1: Le centre d'une facette (halefi) incomplètement repolié présentant une couche formée de différentes phases du carbone (graphite, "DLC", diamant synthétique polycristallin). 2: Rondiste. 3: Surfaces correctement repolies. *Black diamond treated by ion beam and repolished. "a": reflected light, "c": luminescence. On the "b" schema, coloured areas correspond to: 1: The centre of a facet (halefi) incompletely repolished showing a layer formed of different carbon phases (graphites, "DLC", polycrystalline synthetic diamond). 2: Girdle. 3: Correctly repolished surfaces. 100x.*

étonnant de rencontrer les deux phases à la surface des diamants ainsi traités. Notons que le bombardement ionique de substrats chauds (dès 400°C) est fondamentalement un facteur qui favorise la formation de films (Muller, 1989). Si les techniques visant à produire des films utilisent des hydrocarbures (i.e. méthane) comme réactant, on sait que le monoxyde de carbone peut remplir ce rôle (Bachmann *et al.*, 1991). La présence de ce dernier dans les conditions d'un bombardement ionique visant à la simple graphitisation est évidente. Sur certains échantillons, nous avons observé des "patches" ronds de phases diamant synthétique polycristallin et amorphe, mesurant \varnothing 15 à 250 μm avec une épaisseur de 5 à 10 μm . Les patches se rencontrent généralement à proximité de fissures et leur distribution suit assez fidèlement le tracé de ces dernières. Il existe donc une relation entre la formation de ces "patches" et les fissures, tout au moins avec des particularismes chimiques ou cristallins propres à l'environnement immédiat des fissures, dans les conditions du traitement. Ces films complexes ne peuvent couvrir la pierre de manière uniforme, dense de zones de morphologies mais se limitent la plupart du temps

à une distribution plus ou moins variables réparties aléatoirement sur la pierre. Ils sont souvent accompagnés de vrais points de nucléation (Fig. 60) dont le centre est probablement formé de phases adamantines amorphes. A noter la morphologie annulaire du halo de graphitisation autour du point de nucléation et séparé de ce dernier par une zone très peu ou pas graphitée. Ceci pourrait s'expliquer par un mécanisme d'accrétion du graphite vers le point central formé de "DLC" et donc plus "gourmand" en carbone que ce que nécessite la formation de simple graphite pyrolytique ou qu'il s'agisse d'impacts d'arcs électriques lors d'un chauffage par effet Joule.

En théorie, lorsque des films lisses et homogènes recouvrent des surfaces importantes, ils croissent latéralement à partir de zones où la surface polie forme un angle modéré (à partir de 4.5°, A. Gicquel, 2001, 4.0° pour Sato *et al.*) avec le "plan" du réseau cristallin (en {100}). Dans l'orientation {111}, leur croissance est verticale et leur capacité à s'étendre est amoindrie. Ils forment alors des "patches" de structures en "colonnes" imbriquées, issues de la compétition induite par la croissance issue de points multiples. Les films de diamant polycristallin ou de DLC qui recouvrent les pierres traitées par

faisceau présentent une conductibilité thermique qui diffère de celle des diamants naturels. Là aussi, le simple usage d'un testeur thermique peut alerter le gemmologue par l'affichage de valeurs anormales (encadré N° 6). Dans le cas de films "propres", avec peu de graphite ou de phases intermédiaires (en l'absence d'hydrogène atomique, il n'est pas possible d'obtenir des films de diamant purs), l'instrument indiquera une valeur trop basse. Dans le cas de films fortement pollués par du graphite (ce qui est la majorité des cas) ou recouverts par celui-ci, l'instrument produira un signal sonore comme pour les diamants graphités par chauffage.

Les diamants partiellement recouverts d'un film très fin ont souvent été repolis après traitement sans enlever tout à fait la base de ce film. Dans ce cas, le testeur thermique peut indiquer une valeur trop basse pour du diamant. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les films présentent une anisotropie remarquable qui est à lier à l'éloignement du point de mesure par rapport la base du film. Par exemple si pour un film de 350 μm , la conductibilité thermique sera de 2100 W m⁻¹K⁻¹ à la surface, elle pourra descendre à 7 W m⁻¹K⁻¹ près du substrat (Graebner *et al.*, 1992). Cette variation est induite non par



Fig. 60 - Diamant noir traité par faisceau ionique de C⁺. Microphotographies de la même zone; "a" en lumière réfléchie, "c" en luminescence et "b" mixte.

Des "patches" de diamant synthétique polycristallin et de "DLC" s'ordonnent de part et d'autre de la fissure. Le cliché "c" montre en transparence (flèches rouges) un assombrissement des "patches" qui semble proportionnel à leur épaisseur apparente. Sur le cliché "a", cette épaisseur apparente croît dans l'ordre 2, 2', 2'', 2'''. De même ils s'assombrissent dans le même ordre sur le cliché "c".

Sur les trois clichés la flèche N° 1 montre en surface - "a" sous lumière réfléchie - un point de nucléation avec un halo blanc dû à l'altération de la surface du diamant. En transparence ("c"), ce halo se révèle être une zone annulaire de graphitisation autour du point de nucléation. La fissure n'est pas remplie par le diamant synthétique polycristallin. L'extension des "patches" semble inhibée par les arêtes de jonction des facettes: cliché "a" et "c", flèche jaune (N°3). Grossissement: 60x.

C⁺ ion beam treated black diamond. Microphotography of the same area; "a" reflected light, "c" luminescence and "b" mixed.

Patches of polycrystalline synthetic diamond and "DLC" are distributed both sides of the fracture. The picture "c" shows (red arrows), in transparency, a darkening of the patches which seems proportional to the apparent thickness. On picture "a", this apparent thickness increase on the order: 2, 2', 2'', 2'''.

Also, on the picture "c", the darkening increase in the same order. On the three pictures arrow N°1 shows on the surface ("a") under reflected light, a nucleation point with a white halo due to diamond surface alteration. In transparency ("c") this halo reveals itself as a graphitized ring around the nucleation point. The fracture is not filled by the polycrystalline synthetic diamond. The patch extension seems inhibited by the facet junction edge: picture "a" and "c" yellow arrow (N°3). Magnification: 60x.

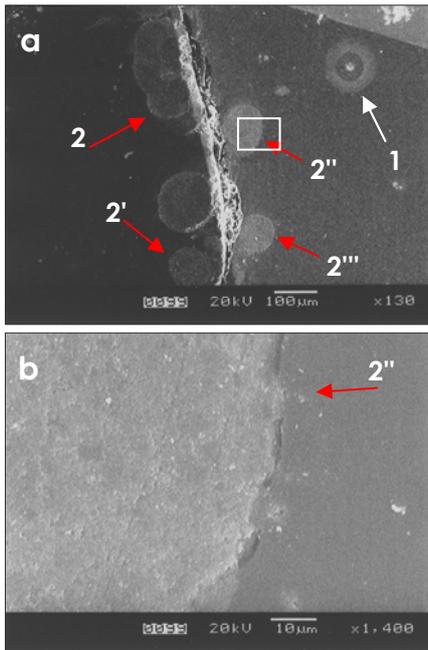


Fig. 61 - Clichés MEB. Sur le cliché "a" les points ont les mêmes indexations qu'à la figure 60. Le rectangle blanc figure l'agrandissement présenté au cliché "b". L'analyse chimique du "patch" et de la zone centrale du diamant n'a montré aucune différence (Fig. 64). Grossissement:130x, 1400x.

SEM pictures. On the picture "a" the points have the same indexation that on the picture 60. The white rectangle shows the magnification presented on the picture "b". The chemical analyses of the patch and of the central diamond area (Fig. 64) do not show any difference. Magnification: 130x, 1400x

l'épaisseur même du film, mais par la structure dite "de compétition" qui préside à la formation de ces films. Ce type de croissance présente des colonnes dont les aires sont plus grandes, parce que moins nombreuses, au sommet qu'à

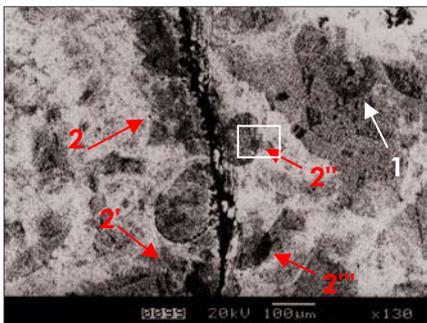


Fig. 62 - Image de cathodoluminescence. L'aspect en "mosaïque" de la surface confirme la présence de diamant synthétique polycristallin peu développé. Cathodoluminescence imagery. The mosaic pattern of the surface confirms the presence of underdeveloped polycrystalline synthetic diamond. 80x

la base. Pour mémoire, rappelons que la conductibilité thermique des diamants naturels est, à température ambiante, de 600 à 1000 $W m^{-1}K^{-1}$ pour le type Ia et de 2000 à 2200 $W m^{-1}K^{-1}$ pour le type IIa.

Utilisation de la spectrométrie de diffusion Raman:

Les graphites naturels rencontrés dans les diamants noirs monocristallins (inclus les "naatés") sont généralement des graphites cristallisés qui ne présentent pas le même profil spectral que les différents graphites d'origine pyrolytique générés par le traitement. Ces produits issus de traitements sont de nature très variable et plusieurs bandes sont utilisables. Pour le diamant noir traité on peut, d'un point de vue de diffusion

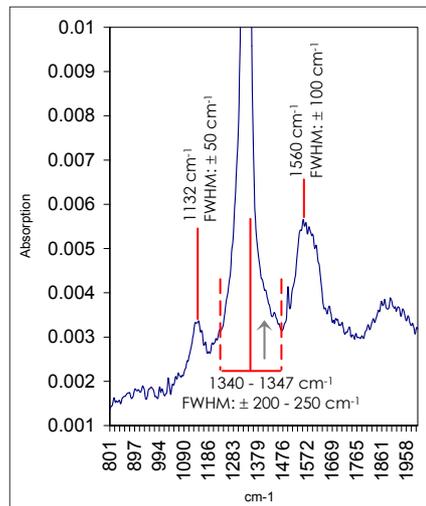


Fig. 63 - Spectre Raman de la surface de l'échantillon de la fig. 60. Les bandes observées sont attribuées à: **1132 cm^{-1}** : diamant nanocristallin (en l'occurrence diamant synthétique polycristallin), **1340-1347 cm^{-1}** et **1560 cm^{-1}** : graphite désordonné et liaisons sp^2 hybrides. Raman spectrum of the Fig. 60 sample surface. The observed bands are attributed to: **1132 cm^{-1}** : nanocrystalline diamond (in this case polycrystalline synthetic diamond), **1340-1347 cm^{-1}** and **1560 cm^{-1}** : disordered graphite and hybridized sp^2 bounds.

Raman, diviser les états du carbone en trois groupes: 1) les produits pyrographitiques résultant directement de la température du traitement, 2) les surfaces ou les masses présentant des liaisons perturbées ou hybrides, 3) les différentes phases de synthèse: les stades nucléatifs ponctuels et les films formés (à phases polycristallines et amorphes).

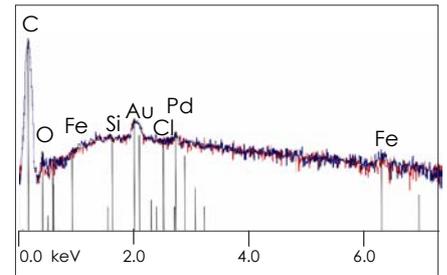


Fig. 64 - Analyse chimique comparée des patches et du diamant hôte (en bleu: patch, en orange: référence). Comparative chemical analysis between patches and host diamond (blue: patches, orange: reference).

Les intensités de ces bandes étant très faibles (souvent d'une intensité inférieure à celle des bandes du deuxième ordre), leur identification n'est pas toujours aisée, notamment en raison du rapport signal/bruit. A cette faiblesse d'intensité, il faut ajouter les incertitudes liées aux différentes orientations de multiples phases du carbone contenues dans un même échantillon. Cet état de fait oblige à identifier les bandes en corrélant toujours leur position spectrale avec leur "FWHM" (largeur totale du pic à la moitié de son intensité maximale) (Fig. 63). Le FWHM permet de confirmer l'identité d'une bande mais il peut être aussi un critère intrinsèque, notamment pour la bande du premier ordre.

Discussion:

Nous l'avons vu, le diamant noir présente une série linéaire croissante, de l'état naturel à l'état graphité artificiellement.

Traité, pas traité? Si les indices de graphitation par chauffage ou par faisceau ionique nous permettent aisément de dire que les pierres ainsi modifiées doivent être nommées "traitées", il n'en est pas de même pour les diamants graphités durant la taille.

En effet, cette modification provoquée lors de la taille pose un problème en ce sens que les laboratoires ne peuvent être comptables de l'intention des tailleurs. Cette graphitation est-elle induite par les seules méthodes de taille aux contraintes amplifiées par la nature "naatée" des diamants noirs bruts et les impératifs de production? Le tailleur a-t-il sciemment agi de manière à noircir les pierres? Les deux raisons se cumulent-elles?

Rappelons que la CIBJO, à l'article 6 al. 1, préconise que "Si la couleur naturelle d'un diamant a été artificiellement modifiée, il doit être clairement désigné comme "traité", "artificiellement coloré", "irradié" ou "de couleur artificiellement modifiée".

Or la graphitisation induite dans les diamants ne présentant que des discontinuités cristallines ("clivages" allongés à développement unidirectionnel) soulève le problème de la caractérisation. En effet, nous constatons d'une part que la modification induite est très variable en termes d'importance et qu'elle n'est pas quantifiable car les matières brutes utilisées présentent déjà des inclusions de même morphologie. D'autre part, les discontinuités cristallines graphitées induites sont de la même nature que celles que l'on rencontre dans les diamants incolores de même taille, dont les températures durant le façonnage ont été suffisamment élevées pour les provoquer. Si l'on décèle de telles inclusions à la loupe 10x dans un diamant incolore (ce qui arrive), doit-on le décrire comme "traité"?

La différence avec ces derniers se situe dans la nature des bruts utilisés. En effet, les bruts destinés à produire des diamants incolores sont cristallographiquement parlant plus homogènes et développeront peu de ces discontinuités graphitées en cas de surchauffe à la taille. Pourtant, les quelques inclusions graphitées rencontrées dans ces diamants incolores (montrant des indices de brûlure à

leur surface) ont bien été induites durant la taille.

Pour finir, il est scientifiquement très difficile de différencier les pierres pas ou très peu modifiées de leurs équivalents (en apparence) naturels. Et en tout état de cause, comme à chaque fois que nous sommes confrontés à une série linéaire, il est délicat de définir objectivement une limite le long d'une variation d'intensité d'un critère.

Pour les diamants noirs montrant une modification induite par la taille, le laboratoire Gemtechlab propose donc la formulation figurant à l'encadré N° 7.

Conclusion:

Le traitement par graphitisation du diamant noir est maintenant très présent sur le marché. Rappelons que ce traitement n'a rien à voir avec les précédents traitements visant à donner aux diamants une couleur apparente noire par irradiation "classique".

Contrairement au traitement visant à induire une pellicule de DLC en surface (i.e. InColor), le traitement par graphitisation dite "interne" est stable. Les graphites induits sont protégés par le diamant, et ne se modifieront manifestement pas avec le temps. Ces pierres peuvent être repolies sans changer d'apparence.

Exception faite des rares diamants graphités par faisceau ionique, le procédé se résume à un simple traitement thermique.

La théorie nous dit que la graphitisation du diamant apparaît dès

800°C (dans l'orientation {111}). Cela est vrai, mais ne doit pas nous faire oublier qu'elle peut apparaître à des températures beaucoup plus basses (dès 250 à 300°C) lorsque des agents catalyseurs sont présents. Le traitement n'est efficace et ne perdure que si les graphites induits sont isolés de l'oxygène. En effet, la chaleur du processus de façonnage des diamants met les graphites pyrolytiques en phase gazeuse. Pour ce faire, on utilise donc des diamants comportant un grand nombre de cavités fermées. Ce type de traitement génère principalement des inclusions de même morphologie que certaines inclusions naturelles, seule la structure cristalline de ces graphites diffère. La densité des inclusions ne peut être un facteur d'identification en lui-même, car il existe des diamants noirs naturels présentant une très haute densité d'inclusions de graphite.

Pour cela, il est difficile de différencier les pierres traitées des pierres non traitées. Les laboratoires doivent donc mettre en place des protocoles d'analyse très rigoureux pour l'identification des pierres traitées.

Les pierres graphitées, et commercialisées comme telles, doivent être néanmoins analysées pour la détection des substances vitreuses contenues dans leurs fissures et cavités ("Glass filling").

Le fait que les pierres de petite taille puissent être noircies durant le façonnage sans que l'on puisse en mesurer l'importance rend difficile leur expertise. Si les pierres graphitées par traitement thermique ou par faisceau ionique doivent être qualifiées de "traitées", il n'est pas absolument certain que ce terme soit adéquat pour qualifier les diamants noirs dont la couleur a été modifiée durant la taille.

Post scriptum:

Les critères d'analyse par spectrométrie à effet Raman feront l'objet d'un article ultérieur en collaboration avec le Prof. E. Fritsch M^{elle} Candice Grobon et M. Laurent Massi. La caractérisation du diamant noir naturel est le sujet de D.U.G. de M^{elle} Candice Grobon. Ce D.U.G. sera publié dans la présente Revue de Gemmologie A.F.G.

Encadré N° 7:

Formulation utilisée par le laboratoire Gemtechlab pour les diamants noirs dont la couleur est modifiée par les techniques de taille

Identification: **Diamants noirs.**
Identification: **Black Diamonds.**

Commentaires: Suivant notre protocole analytique, les diamants examinés sont d'origine naturelle. Indications de modification thermique de la couleur. Cette modification, non quantifiable, peut être induite par les techniques de taille modernes.

Comments: *According to our method of analysis, the diamonds examined are of natural origin. Indications of thermal colour enhancement. These non-quantifiable modifications may be induced by modern cutting techniques.*

Remerciements:

Prof. E. Fritsch, I.M.N., Nantes, France
(fritsch@cnsr-imn.fr)
M. J.-C. Grobon, Monnetier, France
M^{lle} Candice Grobon, Laboratoire
Gemtechlab, Genève
M. Laurent Massi, Paris, France

Glossaire:

Anisotropique: Qui ne présente pas les mêmes propriétés selon les directions.

Blanche (lumière): Lumière visible par l'homme, bande spectrale comprise entre approximativement 400 et 700 nm.

Catalytique (agent): Substance favorisant un processus.

Coated: (angl.) Se dit de cristaux de diamant à cœur gemme et "écorce" fibreuse.

Cuboïde: Se dit de cristaux de diamant dont la croissance suit des plans onduleux d'une orientation moyenne selon {100} (c'est à dire les plans du cube), d'où le nom.

DLC: (Diamond Like Carbon) Phase désordonnée mêlant du graphite et du carbone adamantin amorphe.

Épitaxial (orientation): Orientation réciproque constante entre deux substances cristallines différentes.

Graphitisation: Nom donné à l'ensemble des phénomènes physiques qui conduisent une substance graphitable à adopter l'ordre cristallographique du graphite.

Ionique: Se dit d'atomes ou groupe d'atomes ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Luminescence: Pour un matériau donné, après absorption d'énergie, restitution de tout ou partie de l'énergie reçue, à une longueur d'onde égale ou plus grande.

Microcavités: Cavités dont la dimension, inférieure à 1 mm, est de l'ordre de quelques micromètres (1 $\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$).

Naté: Diamant monocristallin à secteurs présentant des petites variations d'orientation cristalline. Naté n'est pas synonyme de maclé.

Nanocavités: Cavités dont la dimension, inférieure à 1 micromètre, est de l'ordre de quelques nanomètres (1 nm = 10^{-9}m).

Pseudocube: Cristal de diamant de morphologie cubique, présentant des faces {100} rugueuses.

Pyrolytique (graphite): Graphite obtenu par décomposition thermique, sans catalyseur. Dans

cet article, par commodité, les graphites produits à partir du diamant avec intervention de catalyseurs tels que graisse, huile, etc. sont appelés pyrolytiques.

Pyrocarbones: Graphite de structure turbostratique, obtenu par pyrolyse.

Réactant: Molécule induisant une réaction (nouvelle distribution électronique entre espèces participantes).

Turbostratique: Se dit de graphite formant des feuillets plus ou moins parallèles, sans orientation respective selon l'axe perpendiculaire aux plans formés par les feuillets.

Cet article a été publié dans la Revue de Gemmologie A.F.G. N° 145-146 juin 2002, pp 42-60 Photographies de l'auteur.

Franck Notari
Laboratoire GEMTECHLAB
2, rue de Chantepoulet
CH – 1201 GENÈVE
Tél.: +4122 731 58 80
Fax: +4122 732 56 61
E-mail: gemtechlab@bluewin.ch

Bibliographie consultée:

- Absalon Patrick, Bari Hubert, Bimbenet-Privat Michèle, Fréchet Robyn, Fritsch Emmanuel, Guiraud Michel, Hill Hugh, Levinson Alfred A., Lorand Jean-Pierre, Miciak Alan R., Morel Bernard, Okada Amina, Sautter Violaine, Seal Michael, Sevdemish Manahem, (2001), *Diamants, Au cœur de la Terre, au cœur des Étoiles, au cœur du pouvoir*, Ed. Société nouvelle Adam Biro, Paris - Mouawad National Company for Jewelry and Watches, Jeddah.
- Anthony T.R. et al., 1990, *Thermal diffusivity of isotopically enriched ¹²C diamond*, Phys. Rev. B **42**, 1104-1111
- Bachmann P.K., Lade H., Leers D., Wiechert D.U., Theunissen G.S.A.M., 1994, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 799-804
- Bachmann P.K., Leers D., Lydtin H., 1991, *Towards a general concept of diamond chemical vapor deposition*, *Diamond and Related Mater.*, **1**, 1-12
- Bachmann P.K., Wiechert D.U., 1991, *Characterization and properties of artificially grown diamond*, in Clausing R.E., Horton L.L., Angus J.C., Koidl P., *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*, Plenum Press, N-Y, USA, pp 677-713
- Beckman J., Jackman R.B., Foord J.S., 1994, *Capacitively coupled r.f. plasma sources: a viable approach for CVD diamond growth?* *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 602-607
- Berman R., 1965, *Physical Properties of Diamonds*, Clarendon Press, Oxford, England
- Boillat P.-Y., Notari F., Grobon C., 2001, *Luminescence sous excitation visible des diamants noirs irradiés*, *Les luminescences d'arêtes*, Revue de Gemmologie A.F.G., N° 141-142, pp 37-41
- Bowden F.P., Tabor D., 1965, *Deformation, friction and wear of diamond*, in *Physical*

Properties of Diamond, edited by R. Berman, Clarendon Press, Oxford, **7**, pp 184-220

- Charlier J.-C., Gonze X., Michenaud J.-P., 1994, *Carbon*, **32**, p 289
- Chia-Fu Chen, Sheng-Hsiung Chen, Hsien-Wen Ko, Hsu S.E., 1994, *Low temperature growth of diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition using CH₄ + CO₂ gas mixtures*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 443-447
- Craig N.C., Gee G.C., Johnson A.R., 1992, *J. Chem. Ed.*, **69**, p 664
- Delhaès P., 1997, *Le polymorphisme des solides carbonés*, in *Le carbone dans tous ses états*, Ed. P. Bernier et S. Lefrant, Gordon and Brech Science Publishers, Amsterdam, NL, pp 41 - 82
- Fayette L., Marcus B., Mermoux M., Abello L., Lucazeau G., 1994, *In-situ Raman investigation of diamond films during growth and etching processes*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 438-442
- Field J.E., 1992, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London, England
- Flandrois S., 1997, *Applications des carbonés*, in *Le Carbone dans tous ses états*, Edité par P. Bernier et S. Lefrant, Gordon & Breach Publ., **14**, pp 517-534
- Fritsch E., Shigley J., 2002, *La couleur des diamants*, Dossier Pour la Science, Hors-série "Les Diamants" avril-juin, pp 84 - 91
- Fritsch E., Shigley J., 2002, *Des diamants bien traités*, Dossier Pour la Science, Hors-série "Les Diamants" avril-juin, pp 78 - 83
- Gerber M., Weiler M., Sohr O., Jung K., Ehrhardt H., 1994, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 506-509
- Gheeraert E., Deneville A., Bonnot A.M., Abello L., 1992, *Diamond and Related Mater.*, **1**, pp 525-528
- Graebner J.E., Jin S., Kammlot G.W., Bacon B., Seibles L., Banholzer W., 1992, *In anisotropic thermal conductivity in CVD diamond*, *J. appl. Phys.*, **71**, pp 5353 - 5356
- Graebner J.E., Jin S., Kammlot G.W., Herb J.A., Gardinier C.F., 1992, *Unusually high thermal conductivity in diamond films*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, pp 1576 - 1578
- Graebner J.E., Mucha J.A., Seibles L., Kammlot G.W., 1992, *The thermal conductivity of chemical-vapor-deposited diamond films on silicon*, *J. appl. Phys.*, **71**, pp 3143 - 3146
- Grill A., 1999, *Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials*, *IBM Journal of Research&Development*, (<http://www.research.ibm.com/journal/rd/431/grillaut.html#grill>).
- Jamieson D.N., Prawer S., Nugent K.W., Dooley S.P., 1995, *Cross-sectional Raman microscopy of MeV implanted diamond*, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B106, pp 641-645
- John P., Milne D.K., Vijayarajah W.C., Jubber M.G., Wilson J.I.B., 1994, *The growth of (100) orientated diamond films*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 388-392
- Kalish R., Prawer S., 1995, *Graphitization of diamond by ion impact: Fundamentals and applications*, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B106, pp 492-499
- Kajzar F., Chollet P.A., 1997, *Propriétés optiques des formes allotropiques du carbone*, in *Le carbone dans tous ses états*, Ed. P. Bernier et S. Lefrant, Gordon and Brech Science Publishers, Amsterdam, NL, pp 363 - 403
- Kern G., 1998, *Molecular dynamics studies of the graphitization on flat and stepped diamond {111} surfaces*, MEST. (<http://thp.tuwien.ac.at/~kern/diss/node76.html>)
- Knight D.S., Pilione L., White W.B., in Messier R., Glass T.D., Butler J.E., Roy R., 1991, *New Diamond Science and Technology*, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, pp 753-758

- **Knight D.S., White B.**, 1989, *J. Mater. Res.*, **4**, p. 385
- **Lai P.F., Praver S., Spargo A.E.C., Bursill L.A.**, 1995, *Studies of defects on ion irradiated diamond*, presented at the Int. Conf. IBMM 95, Canberra, Australia, N° 07.046
- **Lannin J.**, 1997, *Propriétés vibrationnelles du carbone à l'état solide*, in *Le carbone dans tous ses états*, Ed. P.Bernier et S. Lefrant, Gordon and Brech Science Publishers, Amsterdam, NL, pp 327 - 362
- **LeGrice Y.M., Buehler E.C., Nemanich R.J., Glass J.T., Kobashi K., Jansen F., Machonkin M.A., Tsai C.C.**, 1990, in Glass J.T., Messier R., Fujimori N., *Diamond, SiC and Related Wide Gap Semiconductors*, Proc. Mater. Res. Soc., **162**, pp 267-272
- **Lettington A.H.**, 1994, *Application of diamond-like carbon thin films*, in *Thin film diamond*, edited by A.H. Lettington and J.W. Steeds, Roy. Soc., Chapman & Hall, London, **10**, pp 117-126
- **Lifshitz Y., Lempert G.D., Rotter S., Avigal I., Uzan-Saguy C., Kalish R., Kulik J., Marlon D., Rabalais J.W.**, 1994, *The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic (sp³/sp²) nature of carbon films deposited by ion beams*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 542-546
- **Liou Yung, Ma Yuan-Ron**, 1994, *Diamond formation in the carbon-hydrogen-oxygen system*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 573-576
- **Lobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T.**, 1988, *Phys. Rev. B*, **38**, pp 4067-4084
- **Matuyama E.**, 1955, *J. Sci. Instr.*, **32**, p 229
- **Matuyama E.**, 1958, *Carbon*, **7**, p 12
- **McNamara K.M., Gleason K.K., Vestyck D.J., Butler J.E.**, 1992, *Diamond and Related Mater.*, **1**, pp 1145-1155
- **McKenzie D.R., Yin Y., Marks N.A., Davis C.A., Pailthorpe B.A., Amaratunga G.A.J., Veerasamy V.S.**, 1994, *Hydrogen-free amorphous carbon preparation and properties*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 353-360
- **Mermoux M., Roy F., Marcus B., Abello L., Lucazeau G.**, 1992, *Diamond and Related Mater.*, **1**, p 519
- **Millet M.**, 1965, *Les Carbones*, Groupe français d'étude des carbones, Masson, Paris, **1**, p.13
- **Monthieux M.**, 1997, *Structure, texture et comportement thermique des solides polyaromatiques*, in *Le carbone dans tous ses états*, Ed. P.Bernier et S. Lefrant, Gordon and Brech Science Publishers, Amsterdam, NL, pp 127 - 182
- **Morgan W.C.**, 1972, *Carbon*, **10**, p 73
- **Muller K.H.**, 1989, *Film growth modification by concurrent ion bombardment: Theory and simulation*. In *Handbook of ion beam processing technology*, edited by J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel, H.R. Kaukman, Noyes Publications, N.J., USA
- **Muranaka Y., Yamashita H., Miyadera H.**, 1994, *Worldwide status of low temperature growth of diamond*. *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 313-318
- **Nemanich R.J., Glass J.T., Lucovsky G., Schroder R.E.**, 1988, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, pp 1783-1787
- **Oral B., Ece M.**, 1994, *Nucleation of diamond on graphitic carbon*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 495-499
- **Pacault A. et Letort M.**, Editeurs, 1965, *Les Carbones*, tomes 1 et 2, Groupe français d'étude des carbones, éd. Masson
- **Pierson H.O.**, 1993, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications, N.J., USA
- **Polo M.C., Cifre J., Esteve J.**, 1994, *Interfacial layer effects in the growth of CVD diamond*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 492-494
- **Robertson J.**, 1994, *The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 361-368
- **Rubshtein A.P., Trakhtenberg I.Sh., Vykhodets V.B.**, 1994, *An electron microscopy study of irradiation and thermal effects on C:H films*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 688-690
- **Sharma S.K., Mao H.K., Bell P.M., Xu J.A.**, 1985, *J. Raman Spectroscopy*, **16**, p 350
- **Sato S., Watanabe H., Takahashi T., Abe Y., Iwaki M.**, 1991, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **59/60**, pp 1391-1394
- **Sato Y., Kamo M.**, (1989,) *Surf. Coat. Technol.*, **39/40**, pp 183-188
- **Schroder R.E., Nemanich R.J., Glass J.T.**, 1990, *Phys. Rev. B*, **41**, p 3738
- **Seal M.**, 1994, *Thermal and optical applications of thin film diamond*, in *Thin film diamond*, edited by A.H. Lettington and J.W. Steeds, Roy. Soc., Chapman & Hall, London, **12**, pp 143-152
- **Setton R.** 1997, *Le carbone, élément fondamental pour la recherche et ses applications*, in *Le carbone dans tous ses états*, Ed. P.Bernier et S. Lefrant, Gordon and Brech Science Publishers, Amsterdam, NL, pp 1 - 39
- **Smith C. P., Bosshart G., Ponahlo J., Hammer V. M.F., Klapper H., Schmetzer K.**, (2000), *GE POL Diamonds: Before and After*, *Gems&Gemology*, Vol. XXXVI, N°3, pp 192-215
- **Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Dejarguin B.V.**, 1988, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **17**, p 70
- **Sunagawa I., Fritsch E.**, 2002, *La forme des cristaux*, Dossier Pour la Science, Hors-série "Les Diamants" avril-juin, pp 34 - 39
- **Thaler S.I.**, 1993, *Neural net predicted Raman spectra of the graphite to diamond transition*, Proc. of the Third Int. Symp. on Diam. Mat., Honolulu, May 16-21. (<http://www.imagination-engines.com/diamond/neural.htm>)
- **Tuinstra F., Koenig J.L.**, (1970), *Raman spectrum of graphite*, *J. chem. Phys.*, **53**, pp 1126-1130.
- **Ullmann J., Weber A., Mainz B., Stiegler J., Schuhrke T.**, 1994, *Low-energy ion-induced damage of polycrystalline diamond films*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 663-671
- **Vaughan G.**, 1997, *Structures et liaisons du carbone dans ses états solides*, in *Le carbone dans tous ses états*, Ed. P.Bernier et S. Lefrant, Gordon and Brech Science Publishers, Amsterdam, NL, pp 209 - 247
- **Visser E.P., Versteegen E.H., van Enckevort W.J.P.**, 1992, *Measurement of thermal Diffusion in thin films using a modulate laser technique: application to chemical-vapor-deposited diamond films*, *J. appl. Phys.*, **71**, pp 3238 - 3248
- **Vivensang C., Turban G., Anger E., Gicquel A.**, 1994, *Reactive ion etching of diamond and diamond-like carbon films*, *Diamond and Related Mater.*, **3**, pp 645-649
- **Yarbrough W.A., Roy R.**, 1988, in *Badzian A., Geis M., Johnson G. (eds), Diamond and Diamond-like Materials*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Extended abstracts, Vol. **EA-15**, p 33
- **Ziegler J.F., Biersack J.P., Litmark U.**, 1985, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, N-Y
- **Zaitsev A.M.**, 1998, *Optical properties*, in *Handbook of Industrial Diamonds and Diamonds Films*, edited by Prelas M.A., Popovici G., Bigelow L.K.- Marcel Dekker Inc., New York., USA