

Diamants de couleur traités à haute température et à haute pression

Dr. Eric EREL¹

Introduction

Le traitement sous des conditions de haute pression et de haute température (HPHT) correspond à un procédé d'embellissement de la couleur des diamants, qui a été développé en Russie, depuis la fin des années 60 [Overton, 2008]. Son utilisation commerciale remonte, quant à elle, à la fin des années 90. Ce procédé qui s'applique, à la fois aux diamants bruts et taillés, permet de changer la couleur peu attrayante d'un diamant.

L'acronyme HPHT conduit bien souvent à des confusions. En effet, ces quatre lettres caractérisent, non seulement, la méthode de croissance des diamants synthétiques qui est la plus répandue à l'heure actuelle, mais aussi une méthode de traitement des diamants. La synthèse des diamants HPHT se réalise à l'intérieur d'une enceinte de croissance pressurisée, à une pression comprise entre 50 et 65 kbars, et à une température qui varie de 1350 à 1600°C [Erel, 2007]. Le traitement HPHT s'effectue, quant à lui, aussi bien sur des diamants d'origine naturelle que synthétique. Les enceintes de traitement sont identiques à celles employées pour la croissance des diamants synthétiques. La pression y est de l'ordre de 60 kbars et la température supérieure à 1800°C [Collins, 2000 ; Reinitz, 2000].

Le résultat d'un traitement HPHT découle en grande partie des propriétés chimiques du diamant avant traitement. En effet, le traitement HPHT peut se réaliser sur des diamants de type I (riche en azote), de type IIa («sans» azote) mais aussi de type IIb (contenant du bore). Pour chacune de ces catégories, les changements de couleur occasionnés peuvent varier. Après traitement, la couleur des diamants bruns de type Ia, devient généralement jaune, verte, ou orange. Le traitement HPHT des diamants de type II transforme, en général, un diamant brun de type IIa en un diamant incolore. Il arrive parfois que certains d'entre eux deviennent de couleur rose ou jaune. Concernant la catégorie des diamants gris bleuté de type IIb, la composante grise de la couleur peut être énormément atténuée par le traitement HPHT. La couleur bleue de ces diamants est alors plus prononcée.

Etant donné que les couleurs obtenues après traitement sont influencées par le type du diamant traité, le contenu de cet article se focalise uniquement sur le traitement des diamants du type Ia.

Le but de cet article est, d'une part, de présenter les changements de couleur des diamants de type Ia qui sont produits par le traitement HPHT, et d'autre part, d'expliquer les modifica-

tions spectroscopiques qui en découlent. Il s'agit également d'énoncer certains critères de différenciation entre diamants naturels et traités. Cependant, avant de décrire les gemmes traitées, il convient de présenter les diamants avant traitement.

Diamants naturels utilisés pour le traitement HPHT

La couleur et la pureté correspondent à deux des principaux critères qui déterminent la valeur d'un diamant. Le choix des diamants destinés au traitement se réalise donc directement en fonction de ces deux caractéristiques. Afin d'éviter la destruction ou l'endommagement des pierres soumises aux conditions de température et de pression élevées, il est généralement recommandé de sélectionner des diamants ayant une pureté élevée. Cependant, il est fréquent de rencontrer des diamants traités contenant des fractures et des inclusions cristallines, qui ne sont pas altérées par le traitement. Plus que la pureté, la couleur des diamants est le critère déterminant. En effet, chaque diamant de type Ia, du fait de la présence d'atomes d'azote dans le cristal, va changer de couleur ou d'intensité de couleur, sous l'effet du traitement. Compte tenu des différences de prix importantes qui existent entre d'une part, un diamant naturel incolore de couleur élevée (D, E, ...) ou de couleur fantaisie (jaune, orange, ...), et d'autre part, un diamant traité (indépendamment de la couleur après traitement), les diamants qui sont généralement destinés au traitement ont une couleur très répandue, notamment brune ou jaune claire. Les diamants jaune clair de type Ia sont communément appelés diamants «Cape». Leur coloration, graduée sur l'échelle D à Z, se situe entre le milieu et la fin du segment. La couleur jaune clair de la pierre s'observe à travers la table du diamant. Elle se différencie néanmoins de celle des diamants jaunes Cape de type fantaisie (Fancy yellow, Fancy intense yellow, ...), car la couleur de ces derniers est beaucoup plus saturée.

La couleur des diamants jaune clair et jaune fantaisie résulte de la présence du centre coloré N3. Ce dernier est composé de trois atomes d'azote qui se trouvent en position cristallographique substitutionnelle, dans le réseau cristallin du diamant. Ils entourent une lacune (atome de carbone manquant dans la structure cristalline). Ce centre coloré possède une ligne d'absorption à zéro phonon à 415 nm (N3) ainsi qu'une bande d'absorption associée à longueur d'onde inférieure. Ce système, qui absorbe les radiations lumineuses visibles situées dans la partie violette du spectre électromagnétique, est en partie responsable de la couleur de ces diamants de couleur jaune. Une seconde transition, moins intense, se produit également au niveau du centre N3 et donne naissance à un pic d'absorption situé à 478 nm (N2) ainsi qu'à d'autres pics moins intenses à longueurs d'onde inférieures.

¹ Dr. Eric Erel, Gübelin Gübelin Gemmological Laboratory, Maihofstrasse 102, 6006 Lucerne, Suisse. (e.ere1@gubelingemlab.ch)

L'ensemble de ces lignes d'absorption est aussi connu sous le nom des «lignes de Cape» [Figure 1].

Le centre coloré N3 contribue également à déterminer la couleur d'autres diamants, tels que les diamants bruns de type Ia. Contrairement aux diamants jaunes de type Cape, la couleur des diamants bruns résulte non seulement de la présence du centre coloré N3, mais également de la présence d'autres absorptions [Figure 2]. En effet, la présence d'un continuum d'absorption, qui absorbe les longueurs d'ondes de manière croissante entre la partie rouge et violette du spectre électromagnétique, est en grande partie responsable de la coloration des diamants bruns. Souvent, une bande d'absorption, très large et centrée à 550 nm, se superpose à ce continuum. Ce centre coloré est attribué à des déformations plastiques qui concernent le réseau cristallin du diamant. Celles-ci surviennent lors de son séjour sous terre, et se caractérisent microscopiquement par la présence de bandes colorées brunes qui sont parallèles aux faces octaédriques du diamant [Figure 3]. Lorsque le diamant est soumis à un éclairage puissant, comme celui d'une fibre optique, les pierres, dont la structure cristalline a été altérée, émettent fréquemment une lumière verte au niveau des plans de déformations plastiques.

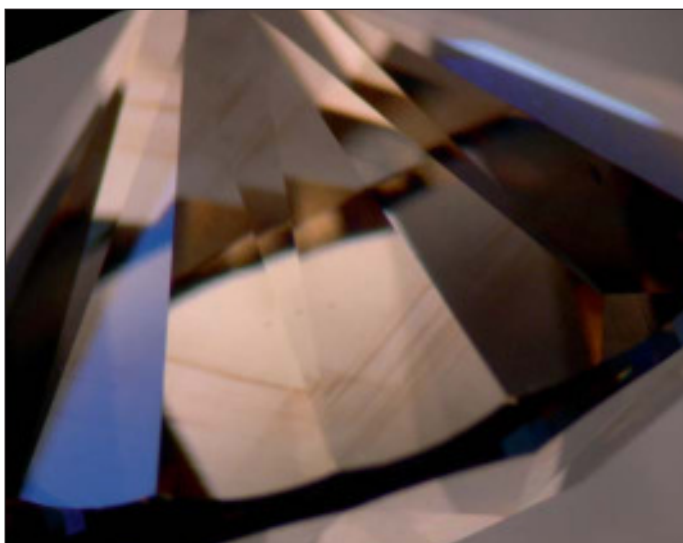


Figure 3 : Bandes de couleur brune "graining coloré" dans un diamant naturel. Photo : E. Erel

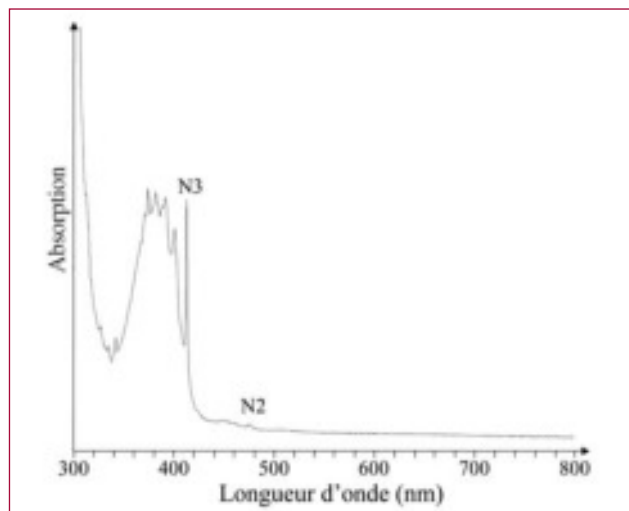


Figure 1 : Spectre d'absorption visible d'un diamant jaune naturel "Cape". Analyse effectuée à 25°C.

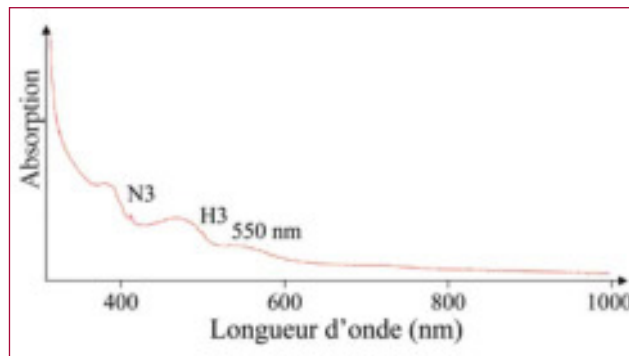


Figure 2 : Spectre d'absorption d'un diamant brun naturel. Analyse effectuée à 25°C.

Cette luminescence verte est produite par le centre coloré H3, qui est composé de deux atomes d'azote voisins en position substitutionnelle qui sont associés avec une lacune. Du point de vue spectroscopique, ce centre coloré est mis en évidence, d'une part, par l'intermédiaire d'une ligne d'absorption à zéro phonon à 503 nm et, d'autre part, par le biais d'une bande d'absorption associée à des longueurs d'ondes inférieures [Figure 2].

D'autres types de diamants aux propriétés spectroscopiques différentes peuvent également être utilisés comme point de départ pour le traitement HPHT. Plus récemment [Wang, 2008], des diamants traités riches en hydrogène ont également été observés sur le marché. Dans la majorité des cas, les diamants naturels riches en hydrogène de type Ia ont une couleur qui associe le jaune, le brun et le gris. La couleur, qui en résulte, est due à la présence du centre N3, ainsi qu'à de nombreuses autres bandes d'absorption qui sont attribuées à des centres incluant des atomes d'hydrogène [Fritsch, 2007].

La présence de ces derniers est également mise en évidence par la spectrométrie infrarouge, notamment grâce au pic qui se situe au nombre d'onde de 3107cm^{-1} . Celui-ci est attribué à un mode de vibration de la liaison entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Lorsque la quantité d'hydrogène présente dans le diamant est élevée, de nombreux autres pics sont alors détectés sur



Figure 4 : Nuage de particules dans un diamant de couleur jaune brun naturel riche en hydrogène. Photo : E. Erel

l’empreinte infrarouge du diamant. Du point de vue microscopique, une quantité élevée d’hydrogène peut se caractériser par la présence d’un ou plusieurs nuages denses et symétriques, aux contours angulaires, qui sont composés de minuscules particules blanches [Figure 4]. La présence de ces nuages de particules dans un diamant de couleur peut être particulièrement visible, notamment si la couleur y est peu saturée. Le traitement de ces diamants conduit non seulement à embellir leur couleur, mais également à rendre le nuage de particules moins visible. Cette dernière condition est remplie si la couleur obtenue est plus saturée que celle du diamant avant traitement.

Ce paragraphe regroupe une partie des caractéristiques, spectroscopiques et microscopiques, de quelques groupes de diamants de type Ia qui sont utilisés pour réaliser le traitement HPHT. La description de ces caractéristiques constitue une condition préalable à la compréhension des modifications induites par le traitement HPHT pour la majorité des diamants du type Ia.

Diamants traités HPHT

Le traitement HPHT des diamants de type Ia permet de créer des couleurs très vives et très saturées, comparables aux plus beaux et aux plus rares des diamants naturels de couleur fantaisie. Cependant, du fait de l’utilisation de conditions de température et de pression très élevées, il arrive que le traitement puisse endommager la pierre. Ce paragraphe vise ainsi à présenter les conséquences du traitement HPHT sur les diamants, en ce qui concerne leur altération et leur modification de couleur.

Altérations induites par le traitement HPHT

Dans les conditions «standards» de température et de pression, le traitement HPHT prend place, non pas dans le domaine de stabilité thermodynamique du diamant, mais dans celui du graphite [Reinitz, 2000]. La durée de traitement du diamant doit alors être optimisée pour minimiser les dégradations causées. La transformation partielle du diamant en graphite prend majoritairement place au niveau de la surface du diamant, et dans une moindre mesure, au niveau de ses inclusions. En effet, si chaque diamant taillé nécessite d’être repoli après traitement, en raison de l’aspect altéré de sa surface [Figure 5], les inclusions ne sont,

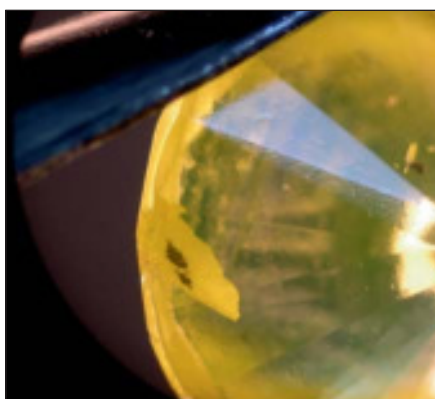


Figure 5 : Diamant jaune avec luminescence verte traité HPHT. La surface a été altérée par le traitement et donne un aspect translucide à la pierre. De plus, une fracture montre également un aspect altéré et partiellement noirci. Photo : E. Erel

quant à elles, pas systématiquement modifiées par le traitement [Figure 6]. Les fractures et les inclusions cristallines noircies des diamants traités sont fréquemment citées comme étant indicatives d’un traitement. Néanmoins, il existe également des diamants traités qui montrent des inclusions cristallines et des fractures non endommagées. De



Figure 6 : Diamant orange après traitement HPHT. Certaines fractures et autres discoïdes ont été, partiellement ou totalement, noirci à l’issue du traitement. Photo : E. Erel

plus, on rencontre des diamants naturels, colorés ou non, qui montrent des fractures présentant des tâches noires [Figure 7], et des cristaux noirs ou partiellement noircis. Comme le graphite et les cristaux noirs de sulfure ou de chromite [Koivula, 2002] s’observent dans les diamants naturels, la présence d’inclusions noires ne doit pas être considérée comme caractéristique du traitement HPHT.

L’observation microscopique des diamants n’est généralement pas suffisante pour identifier un diamant qui a été traité HPHT. Les seules méthodes efficaces d’identification combinent l’utilisation des différentes techniques spectroscopiques. Celles-ci permettent d’observer les modifications, qui sont induites par le traitement HPHT sur les centres colorés.

Modifications de couleur induites par le traitement HPHT

En règle générale, le traitement HPHT permet de produire des diamants de type Ia traités qui possèdent des couleurs très saturées. Les diamants traités, présentant une couleur jaune ou verte, furent les premiers à être produits pour le marché des gemmes. La coloration verte de ces derniers ne résulte non pas d’un phénomène d’absorption de la lumière, comme dans le cas des dia-

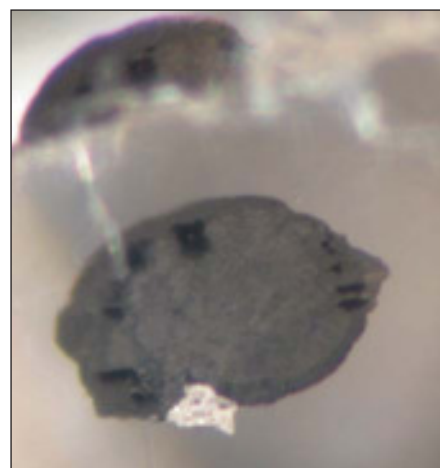


Figure 7 : Inclusion avec aspect noirci dans un diamant naturel. (Photo : E. Erel)

ants verts colorés par la présence de centres colorés GR1 (produits par l’irradiation naturelle ou artificielle [Erel, 2008]), mais d’un phénomène de luminescence créé par le traitement. Des diamants orange, roses ou rouges, mais aussi jaunes sans luminescence verte, firent leur apparition plus tardivement. Les diffé-

rences qui existent en terme de couleur sont à mettre en relation directement avec les caractéristiques spectroscopiques des diamants traités. Pour comprendre les implications spectroscopiques du traitement HPHT, et l'origine des couleurs observées, il est nécessaire de commencer par faire le bilan des espèces chimiques (atomes et agrégats), autres que le carbone, qui sont présentes dans le diamant.

Défauts ponctuels des diamants

Il existe deux principaux types de diamant qui sont basés sur la présence et l'absence d'atome d'azote. Les diamants du type II ne contiennent pas d'atomes d'azote qui soient détectables par spectrométrie infrarouge. Les diamants du type I sont, quant à eux, « riches » en azote. Les atomes d'azote peuvent être présents de différentes manières dans le diamant. Il peut notamment s'agir d'atomes d'azote isolés, qui sont placés en position cristallographique substitutionnelle, et qui forment le centre nommé C. Celui-ci est caractéristique des diamants de type Ib. Dans certains cas, les atomes d'azote sont incorporés dans différents agrégats azotés. Il existe deux types d'agrégats qui caractérisent les diamants de type Ia. L'agrégat A est composé de l'association de deux atomes d'azote voisins en position cristallographique substitutionnelle. L'agrégat B, quant à lui, est constitué de quatre atomes

d'azote qui se trouvent en position substitutionnelle et qui entourent une lacune. Du point de vue spectroscopique, ces agrégats se détectent en spectrométrie infrarouge aux nombres d'ondes 1282 (agrégat A) et 1170 cm^{-1} (agrégat B).

Les mécanismes qui conduisent à la formation de ces agrégats azotés sont complexes. Dans le milieu naturel, ils prennent place dans le manteau terrestre supérieur, à des températures comprises entre 1100 et 1500 °C. Ces mécanismes qui se produisent durant une très longue période, conduisent à la formation des agrégats A et B à partir des centres C [Kiflawi, 2000 ; Taylor, 1996]. Le modèle agrégationnel, qui conduit deux centres C à s'associer pour former un agrégat A, semble accepté par la communauté scientifique pour expliquer la formation de ce dernier. Par contre, les mécanismes d'agrégation qui conduisent à la formation des agrégats B, comme le centre coloré N3, font toujours débats [Kiflawi, 2000]. Durant les phénomènes d'agrégation de l'azote qui conduisent à la formation des agrégats A et B,

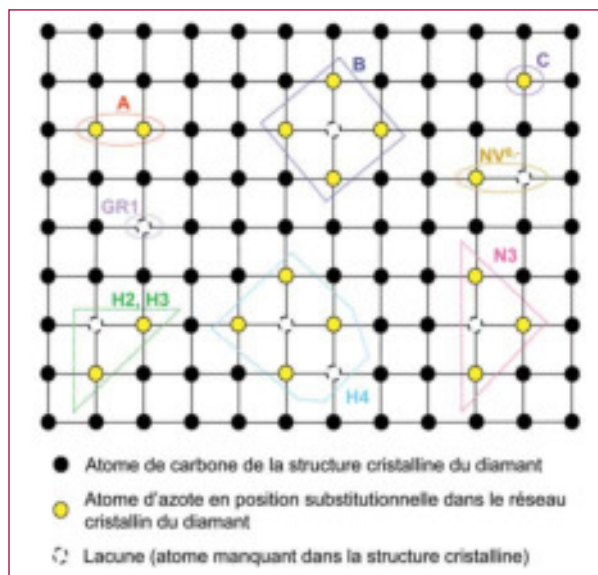


Figure 8 : Représentation bidimensionnelle de défauts ponctuels dans la structure cristalline du diamant.

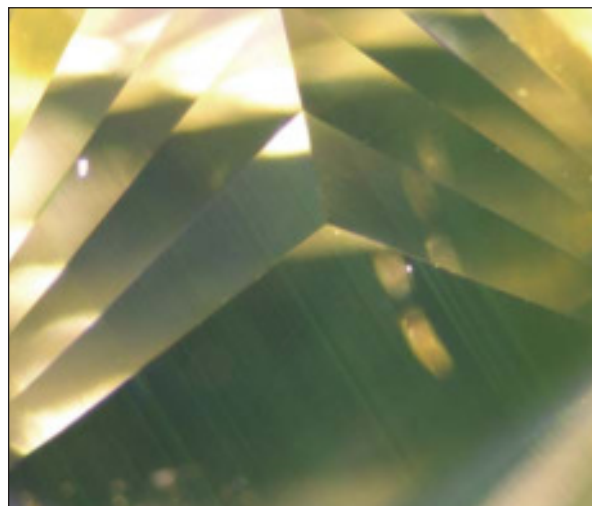


Figure 9 : Diamant vert jaune traité HPHT. La luminescence est émise au niveau des plans de déformation plastique. Photo : E. Erel

d'autres centres azotés, tels que les centres colorés N3, H3 (agrégat A associé avec une lacune), H4 (agrégat B associé avec une lacune) ou encore le centre H2 (agrégat A associé avec une lacune dans un état de charge négatif) peuvent également être créés [Figure 8]. L'existence de ces derniers, qui contiennent des lacunes dans leurs structures, est également influencée par le milieu environnant. De façon générale, ce sont les conditions de température et la stabilité thermique des agrégats qui conduisent à leur formation. La modification, par le traitement HPHT, de l'état d'agrégation des différents agrégats, permet alors de transformer la couleur des diamants.

Diamants jaunes avec luminescence verte traités HPHT

Les diamants jaunes qui présentent une luminescence verte sont vraisemblablement les diamants traités, les plus connus. La luminescence verte peut être très forte. En règle générale, l'intensité de la luminescence est d'autant plus forte que le centre coloré H3 est intense. La forte concentration en agrégats A peut, cependant, diminuer cet effet [Collins, 2000]. Suivant l'intensité de la luminescence, la couleur du diamant apparaîtra tantôt majoritairement jaune, tantôt majoritairement verte. La luminescence verte s'observe fréquemment au niveau des plans de déformations plastiques, que

ce soit pour les diamants naturels ou traités [Figure 9]. Parallèlement, l'observation des diamants traités sous lumière diffuse laisse parfois entrevoir des zonations de couleur allant du jaune au brun. Celles-ci sont orientées le long d'une ou plusieurs directions octaédriques [Reinitz, 2000]. Dans d'autres cas, les diamants traités auront une couleur homogène.

Du point de vue spectroscopique, la couleur de ces diamants résulte principalement de la superposition des centres colorés N3 et H3, ainsi que du centre H2 [Figure 10]. La ligne d'absorption à zéro phonon du centre H2 se situe à 987 nm et ne contribue pas directement à la couleur du diamant traité. En effet, celle-ci n'absorbe pas la lumière visible. Par contre, si le centre H2 est intensément créé, la bande d'absorption qui est associée à la ligne à zéro phonon sera très développée et absorbera les longueurs d'onde jusqu'à 600 nm environ. La bande d'absorption centrée à 550 nm pourra également s'observer si le diamant était brun avant traitement.

La température du traitement, sa durée ainsi que les caractéristiques des diamants avant traitement initient les différents mécanismes d'agrégation et de dissociation de l'azote. Ils contrôlent ainsi la formation des centres colorés qui apparaissent sur la figure 10.

L'un des premiers processus, qui s'enclenche lors de l'augmentation de la température du diamant, est la génération de lacunes. Celle-ci prend place au niveau des plans de déformation plastique [Collins, 2003]. Les lacunes initialement présentes dans le diamant, et celles générées, sont mobiles aux températures du traitement HPHT (supérieure à 1800°C). Elles vont donc migrer et prendre part aux différents processus d'agrégation de l'azote.

Une fois créées, les lacunes vont pouvoir s'associer avec les agrégats A. Ce processus conduit à l'apparition ou à l'augmentation de la concentration des centres colorés H3. Contrairement à l'agrégat A, l'association d'une lacune et d'un agrégat B ne forme pas un centre stable à haute température. Le centre H4 n'est donc généralement pas détecté sur le spectre d'absorption visible. Parallèlement au phénomène d'agrégation des agrégats A et des lacunes, d'autres mécanismes vont se produire. Dans les conditions de température du milieu naturel, l'agrégation de deux centres C conduit, généralement, tous les atomes d'azote isolés à s'agréger, pour former des agrégats A. Ce phénomène est différent à la température du traitement HPHT. En effet, la stabilité des agrégats A, entre autre, est affectée à haute température. Pour des températures supérieures à 2000°C, certains agrégats A vont commencer à se décomposer et à reformer des centres C [Collins, 2000]. La formation des centres C est mise en évidence par la spectrométrie d'absorption infrarouge. Elle se traduit par l'apparition d'un pic caractéristique au nombre d'onde de 1344 cm⁻¹ [Figure 11]. La contribution des centres C va alors s'ajouter aux mécanismes déjà existants. Etant donné que les atomes d'azote isolés

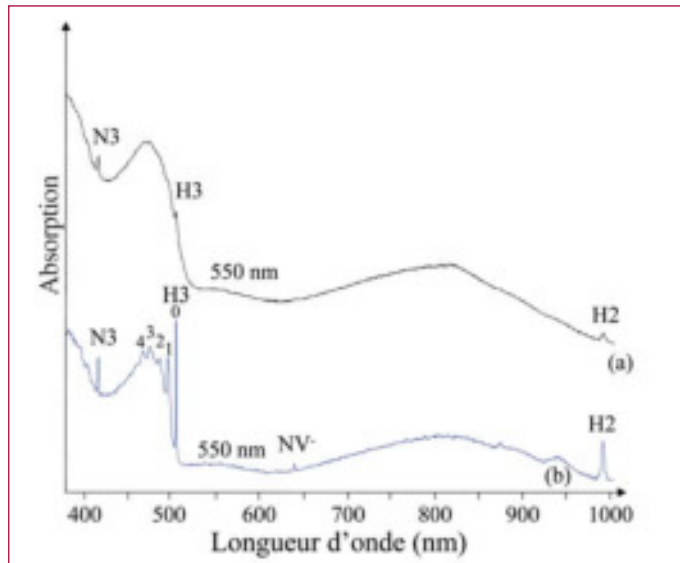


Figure 10 : Spectres d'absorption d'un diamant jaune traité HPHT présentant une luminescence verte. (a) Analyse effectuée à 25°C. (b) Analyse effectuée à -196°C. Les analyses réalisées à la température de l'azote liquide permettent grandement d'améliorer la sensibilité et la résolution des pics et bandes d'absorption détectés à température ambiante.

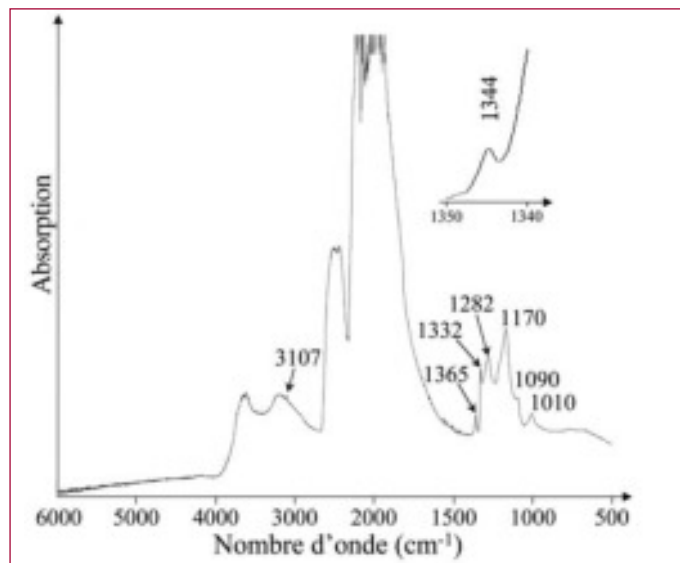


Figure 11 : Spectre d'absorption infrarouge d'un diamant jaune traité HPHT présentant une luminescence verte. Ce diamant de type IaB possède également un caractère Ib comme le montre la présence du pic situé au nombre d'onde 1344cm⁻¹. Le pic situé à 3107 cm⁻¹ souligne la présence d'atomes d'hydrogène dans le diamant. Le pic à 1282 est relatif à l'agrégat A et ceux à 1170, 1090 et 1010 cm⁻¹ sont assignés à l'agrégat B. Le pic à 1365 cm⁻¹ est quant à lui attribué à la présence d'un défaut nommé «platelets».

possèdent un électron de plus que les atomes de carbone du diamant, ils vont alors se comporter comme des donneurs d'électrons. L'apparition des centres C va alors permettre de créer différents centres chargés négativement. Cette observation concerne le centre H2, qui résulte de la capture d'un électron par le centre coloré H3. Le centre NV⁻ (ligne à zéro phonon à 637 nm) est également un de ces centres qui est chargé négativement. Il s'agit d'un centre C qui est associé à une lacune et un électron. Il est généralement très peu intense, et n'a donc pas beaucoup d'influence sur la couleur du diamant traité. Dans la majorité des cas, sa détection n'est rendue possible qu'en effectuant des analyses spectrophotométriques dans une enceinte cryogénique. Le diamant y est alors refroidi à la température de l'azote liquide (77 Kelvin, soit -196°C) [Figure 10b].

L'analyse des diamants à basse température se justifie par la nature des centres observés (N3, H2, H3, H4, NV, ...). Ces derniers sont des centres de nature électronique et vibrationnelle. Ceci signifie que les bandes, que l'on peut observer par les techniques spectroscopiques d'absorption et de luminescence, résultent de l'excitation d'un électron dans le centre considéré.

Dans le même temps, une partie de l'énergie est transférée vers le cristal sous forme vibrationnelle. Ces ondes vibrationnelles qui se propagent dans le cristal sont

nommées phonon. Si l'on prend comme exemple le centre coloré H3 de la figure 10b, le pic d'absorption long et fin annoté «0» correspond à une transition électronique pure, sans contribution vibrationnelle. Elle est donc nommée ligne à zéro phonon (sans phonon) et se situe à 503 nm. La large bande, qui est associée à ce pic, et qui se situe à longueur d'ondes inférieures (approximativement entre 500 et 425 nm), souligne la contribution vibrationnelle des transitions. Ces pics, annotés «1», «2», «3» et «4», qui émergent de la bande, sont, quant à eux, appelés premier, second, troisième et quatrième répliques de phonon

[Collins, 1982]. Comme les atomes des cristaux vibrent perpétuellement, excepté au zéro absolu (0 Kelvin, soit -273°C), la température, à laquelle les analyses vont être menées, va alors directement affecter les amplitudes de vibrations. On comprend alors l'intérêt de refroidir les diamants durant les analyses. Le refroidissement, d'une part, conduit, comme le montre la figure 10b, à une meilleure résolution de la bande dite «vibrationnelle», et d'autre part, permet d'augmenter l'intensité de la ligne à zéro phonon (ZPL) par rapport à celle de la bande «vibrationnelle».

Bien que les centres N3, H3 et H2 soient détectés quand les analyses sont réalisées à température ambiante, la détection du pic associé au centre coloré NV- nécessite de réaliser les analyses à basse température [Figure 10b].

Certains des mécanismes, qui se produisent pendant le traitement HPHT des diamants, ont été présentés. Ils permettent d'expliquer les processus qui conduisent à la modification de la couleur.

Les diamants jaunes naturels, qui possèdent une luminescence verte, se rencontrent également. Ces pierres sont appelées «charreuses» et sont relativement rares. Ils sont également de type Ia et possèdent par conséquent les agrégats A et B. L'origine de leur couleur est similaire à celle des diamants qui sont traités HPHT. Ils sont également colorés par l'intermédiaire des centres colorés N3 et H3, dont l'intensité relative de l'un par rapport à l'autre peut varier en fonction des échantillons. De plus, ils présentent très souvent des centres H2 de très faible intensité, qui sont très difficiles à détecter à température ambiante. Dans la plupart des cas, une analyse réalisée à la température de l'azote liquide permet de les détecter. Cependant la très faible intensité du centre H2 n'est pas un critère permettant de différencier un diamant naturel d'un diamant traité. En effet, l'intensité du centre H2 n'est pas toujours élevée pour les diamants traités HPHT [Figure 10b]. Par contre, la présence d'un centre H2 intense, constitue une très bonne indication de traitement.

Les diamants de couleur jaune, présentant une luminescence verte, constituent une partie des couleurs qui peuvent être produites par traitement. D'autres diamants jaunes, sans luminescence verte, ainsi que des diamants orange, peuvent également être obtenus après traitement.

Diamants jaunes et orange traités HPHT

Les diamants jaunes et oranges traités, appartenant à cette catégorie, possèdent des couleurs très vives et très saturées. Le spectre d'absorption ultraviolet, visible et proche infrarouge (UV-VIS-NIR) est présenté sur la figure 12. L'origine de la couleur

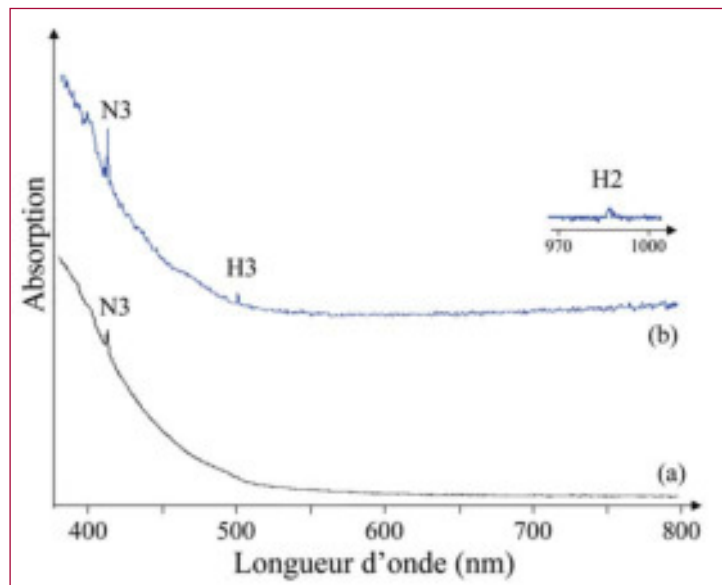


Figure 12 : Spectres d'absorption d'un diamant jaune traité HPHT. (a) Analyse effectuée à 25°C. (b) Analyse effectuée à -196°C .

est comparable à celle des diamants naturels jaunes «Canari». Cet «oiseau», qui appartient aux diamants du type Ib, a une coloration qui résulte de la présence des centres C. Ceux-ci absorbent la lumière de manière croissante au fur et à mesure que la longueur d'onde passe sous le seuil des 500 nm.

Ce profil d'absorption est similaire à celui des diamants jaunes de type Ia traités. Par ailleurs, les centres N3, H3 et H2, de faible intensité, peuvent également figurer sur l'empreinte spectrale de ces diamants traités. Ces derniers sont généralement mis en évi-

dence par l'intermédiaire d'analyses réalisées à la température de l'azote liquide.

Le profil d'absorption des diamants orange traités est similaire à celui des diamants jaunes traités. Cependant, la valeur, pour laquelle l'absorption de la lumière débute, se situe à une longueur d'onde plus grande, de l'ordre de 700 nm. Comme pour les diamants jaunes traités, les diamants orange traités peuvent également montrer la présence du centre H2 en faible intensité. Cependant, les centres colorés N3 et H3 ne sont généralement pas détectés sur le spectre d'absorption, car l'absorption est totale pour les longueurs d'onde qui sont situées autour de 500 nm.

Contrairement aux diamants jaunes avec luminescence verte traités, les centres C ne jouent pas uniquement le rôle d'intermédiaire pour la génération de centres (tels que H2), mais ont un impact direct sur la couleur de ces diamants jaunes et orange traités. Ce phénomène peut s'expliquer par une plus forte production des centres C sous les conditions de traitement de ces diamants. Quant à la faible intensité des centres H2 et H3, elle peut s'expliquer par la faible stabilité thermique de ces centres sous les conditions du traitement. Le profil d'absorption de ces diamants a également d'autres explications [Collins, 2003]. Celles-ci supposent que le diamant contient peu ou pas de déformations plastiques. Le traitement HPHT produit ainsi très peu de lacunes et donc très peu de centres colorés. Les centres C, créés par la dissociation de certains agrégats A, ont alors un rôle prépondérant au niveau de la couleur. Ces derniers produisent ainsi une coloration jaune. Du point de vue de l'identification, les spectroscopies d'absorption infrarouge et UV-VIS-NIR ne permettent pas de différencier aisément diamants naturels et traités. En effet, certains diamants jaunes naturels de type Ia, ont des propriétés similaires à celles énoncées pour les diamants traités [King, 2005].

Les diamants de couleur orange et jaune, avec ou sans luminescence verte, constituent l'essentiel des colorations obtenues après un traitement HPHT. Le fait que les diamants de type Ia

puissent produire des atomes d'azote isolés (centres C) ouvre néanmoins de nouvelles applications pour le développement d'autres couleurs. En effet, ceci a déjà été mis en évidence lors des traitements des diamants de type Ib, qui ont été réalisés par irradiation et chauffage à basse température [Erel, 2008].

Diamants roses et rouges traités

Il est à priori surprenant de rencontrer des diamants roses et rouges traités de type Ia. En effet, les méthodes classiques de traitement (l'irradiation et

le chauffage à basse température) qui permettaient jusqu'alors d'obtenir des diamants roses et rouges traités, nécessitaient de traiter un diamant de type Ib. De fait, il contenait déjà des centres C. La «nouvelle» méthode reprend ce procédé de traitement, mais le précède d'un traitement HPHT. Le traitement HPHT est utilisé afin de donner un caractère Ib au diamant de type Ia. Celui-ci est consécutif à la dissociation des agrégats A qui forment les centres C. A l'issue de

cette combinaison de traitements, la coloration des diamants est à présent rose ou rouge. Du point de vue spectroscopique [Figure 13], la couleur de ces diamants traités résulte principalement de la forte absorption causée par le centre coloré NV⁻ qui a été massivement créé à l'issue du traitement par irradiation électronique et par chauffage à basse température. En effet, la bande d'absorption associée à la ligne à phonon zéro située à 637 nm, absorbe les longueurs d'ondes entre 630 et 500 nm, ce qui coïncide approximativement avec le

domaine d'absorption de la bande centrée à 550 nm. Celle-ci est en grande partie responsable de la coloration des diamants roses et rouges naturels. En plus de cette forte absorption, d'autres centres, tels que H2, H3 et N3, sont également détectés. D'autres pics moins intenses et consécutifs à la combinaison de traitements, notamment à l'utilisation de l'irradiation et du chauffage à basse température, peuvent également être présents. Il s'agit de H4, NV⁰, 595 nm et GR1 [Wang, 2005]. Concernant la spectrométrie d'absorption infrarouge, elle

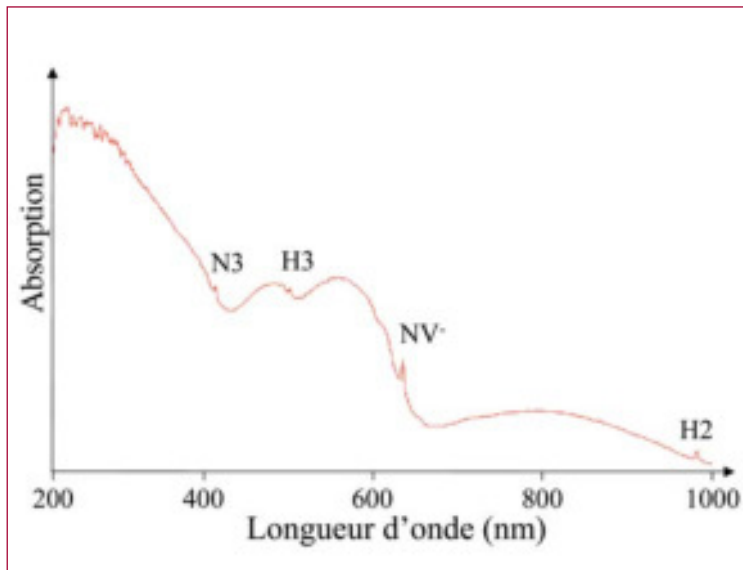


Figure 13 : Spectre d'absorption d'un diamant rouge traité par combinaison de traitements (HPHT, irradiation électronique et chauffage à basse température). Analyse effectuée à 25°C.

Le traitement HPHT est mis en évidence par l'intermédiaire du pic à 1344 cm⁻¹ relatif aux centres C qui sont créés lors de la première étape du traitement. Quant aux étapes d'irradiation et de chauffage à basse température, elles peuvent se caractériser par la présence de pics situés à environ 5165 cm⁻¹ (H1c) et 4935 cm⁻¹ (H1b). [Wang, 2005]. Les diamants ainsi traités possèdent des caractéristiques spectroscopiques uniques. En effet, aucun dia-

mant rose ou rouge naturel de type Ia, coloré par l'intermédiaire d'une très forte absorption causée par le centre NV⁻, n'a été rapporté à ce jour. Du point de vue microscopique, les diamants traités laissent entrevoir des zonations de couleur, qui peuvent être linéaires, angulaires ou de formes irrégulières [Wang, 2005]. Celles-ci ont un aspect qui est généralement différent de celui du délicat veinage coloré des diamants roses et rouges naturels [Figure 14].

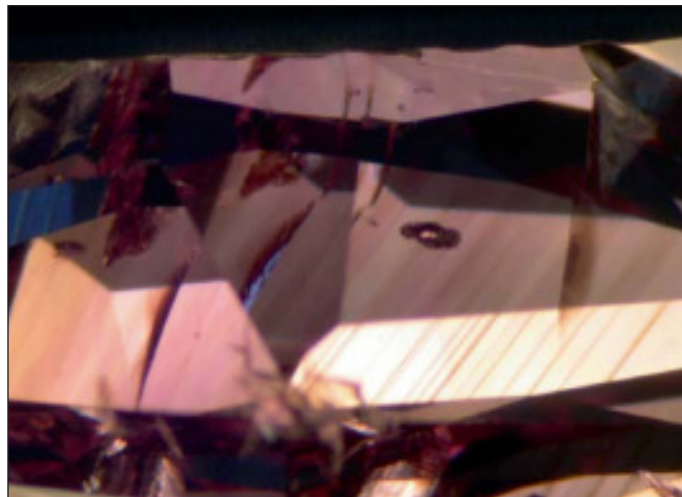


Figure 14 : Diamant rose naturel dont la couleur est répartie en bandes roses et brunes parallèles. Photo: E. Erel

Conclusion

Le traitement HPHT des diamants est largement utilisé à l'heure actuelle, notamment en Europe, en Asie, ainsi qu'en Amérique du Nord. Il vise à embellir la couleur des diamants d'origine naturelle, mais également synthétique.

Lorsque celui-ci est appliqué à des diamants riches en azote, il permet de produire des couleurs jaunes, vertes et orange très saturées. S'il est utilisé en combinaison avec d'autres traitements, tels l'irradiation et le traitement thermique à basse température, il est

également possible de créer des diamants présentant des couleurs roses et rouges.

L'identification de tels traitements est rarement possible par l'intermédiaire des techniques gemmologiques classiques. Seule l'utilisation de méthodes d'analyses spectrométriques permet de réaliser la différenciation entre les diamants de couleur naturelle et traitée. ■

Références bibliographiques

Collins A.T; Colour centres in diamond; Journal of Gemmology; 18; 1; 37-75; 1982.

Collins A.T, Kanda H, Kitawaki H; Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment; *Diamond and Related Materials*; 9; 113-122; 2000.

Collins A.T; The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy; *Diamond and Related Materials*; 12; 1976-1983; 2003.

Erel E; Eléments de caractérisation des diamants naturels et synthétiques colorés; *Revue de l'Association Française de Gemmologie*; No.162; 4-8; 2007.

Erel E; Diamants de couleur traités par irradiation puis chauffage à basse température; *Revue de l'Association Française de Gemmologie*; No.164; 6-10; 2008.

Fritsch E, Hainschwang T, Massi L, Rondeau B; Hydrogen-related optical centers in natural diamond: an update; *New diamond and Frontier carbon technology*; Vol 17; No 2; 63-89; 2007.

Kiflawi I, Bruley J; The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond; *Diamond and Related Materials*; 9; 87-93; 2000.

King J.M, Shigley J.E, Gelb T.H, Guhin S.S, Hall M, Wang W; Characterization and grading of natural-color yellow diamonds; *Gems&Gemology*; Vol.41; No.2; 88-115; 2005.

Koivula; Musée des profondeurs; Pour la Science-Dossier hors série, 26-29, Avril-Juin 2002.

Overton T.W, Shigley J.E; A history of diamond treatments; *Gems&Gemology*; Vol.44; No.1; 32-55; 2008.

Reinitz I.M, Buerki P.R, Shigley J.E, McClure S.F, Moses T.M; Identification of HPHT-treated yellow to green diamonds; *Gems&Gemology*; Vol.36; No.2; 128-137; 2000.

Taylor W.R, Canil D, Milledge H.J; Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; Vol.60; No.23; 4725-4733; 1996.

Wang W, Smith C.P, Hall M.S, Breeding C.M, Moses T.M; Treated-color pink to red diamonds from Lucent Diamond Inc.; *Gems&Gemology*; Vol.41; No.1; 6-19; 2005.

Wang W, Hall M, Moses T; Yet another treatment; *Rapaport*; Vol.31; No.14; 42-43; 2008.



PAUL DES ROCHES


Négociant en gemmes,
spécialiste en pierres fines



271 chaussée Jules César - 95250 BEAUCHAMP - France

Tel/Fax : 01 39 59 21 13
E-mail : paul.des.roches@wanadoo.fr

C. Savigny

<h2>L'Ecole des Gemmes</h2> 	
<p>16 bis, rue de la Chancellerie 78000 Versailles</p> <p>Tel. : 01 30 21 88 57</p> <p>www.ecoledesgemmes.fr</p>	<p>Centre de formation qualifiante pour les particuliers et les professionnels:</p> <ul style="list-style-type: none">• Cours de gemmologie, d'utilisation des instruments et de pratique.• Centre agréé pour la préparation au diplôme de gemmologue-FGA, de la Gem-A britannique qui jouit d'une réputation internationale dans le monde de la gemmologie.• Formations à la carte. 