

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE • S. T. I. M.
« SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX »

Extrait de la THÈSE DE DOCTORAT

Étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène

2006

Discipline : Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Laurent MASSI

Le 15 septembre 2006, devant le jury ci-dessous

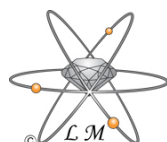
Président M. LEFRANT Serge, professeur • Université de Nantes, France

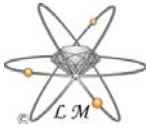
Rapporteurs M. HEGGIE Malcolm, professeur • Université de Sussex, Grande Bretagne
M. ACHARD Jocelyn, maître de conférences • Université Paris 13, France

Examineurs M. FAULQUES Eric, directeur de recherche au CNRS • Université de Nantes, France
M. NOTARI Franck, directeur de Recherche • GIA's Gemtechlab, Suisse

Membres invités M. HAINSWANG Thomas, chercheur gemmologue • GIA's Gemtechlab, Suisse
M. LASNIER Bernard, professeur émérite • Université de Nantes, France

Directeur de thèse : M. Emmanuel FRITSCH, professeur • Université de Nantes, France





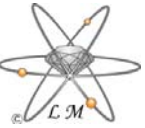
Nous nous sommes intéressés aux causes de la couleur brune et à la mise en évidence de systèmes liés à l'hydrogène dans les diamants naturels. Il existe quatre origines principales de la couleur brune dont la plus fréquente est la déformation plastique, que nous avons associée aux « amber centres ». Ces défauts, présents dans les diamants de type I, sont corrélés à l'intensité de la couleur brune. Le plus fréquent, AC1 se situe exclusivement dans le graining et serait un agrégat A défectif. Les causes suivantes de la couleur brune sont, par ordre décroissant de fréquence, la présence d'hydrogène, les « Ib bruns » dont la couleur est probablement liée à une distribution de défauts, et enfin, vraisemblablement indirectement, la présence de CO₂. Dans une seconde partie, nous avons analysé des diamants riches en hydrogène, classés par couleur (essentiellement brun, jaune, vert, gris et noir) et par systèmes liés à l'hydrogène actif en infrarouge. Un système rare, « H-complexe », est trouvé dans certains diamants « ABC ». Les diamants caméléon, une catégorie de diamants issus d'une croissance au moins en partie cuboïde, et contenant de l'hydrogène, sont thermo- et photochromiques. Nous avons proposé comme modèle du centre X-chrome un défaut contenant de l'azote et de l'hydrogène. Enfin, après avoir localisé de nouveaux systèmes liés à l'hydrogène dans les secteurs cuboïdes de pierres très zonées, nous avons listé toutes les nouvelles absorptions infrarouges, et proposé quelques éléments de corrélation.

Mots-clé : diamant, couleur, centre coloré, amber centres, hydrogène, effet caméléon, absorption infrarouge, absorption UV Visible.

STUDIES OF DEFECTS IN BROWN AND HYDROGEN-RICH DIAMONDS

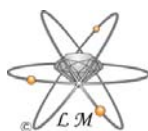
This study concerns the origin of brown coloration and identification of H-related centres in natural diamonds. There are four main causes for brown colour; the most frequent is plastic deformation, which is associated with “amber centres” defects. These defects, present in type I diamonds, are correlated with the brown colour intensity. The most common, AC1, is exclusively present in the graining and may be a defective A aggregate. Others causes of brown colour are, in order of decreasing frequency: the presence of H-related centres, the “brown Ib” category (whose colour is possibly related to a distribution of defects) and lastly, probably indirectly, the presence of CO₂. In the second section we analyze various H-rich diamonds and classified them by colour (essentially brown, yellow, green, grey and black) and by infrared active H-related systems. A scarce system, the “H-complex”, is found in so called “ABC” diamonds. Chameleon diamonds, which come from a part cuboid growth and are hydrogen containing, are thermo- and photo-chromic. We propose as a model for the X-chrome centre, a nitrogen - hydrogen complex. Lastly, we show that new H-related centres are localised in the cuboid sectors of inhomogeneous diamonds. We summarize all new infrared absorptions, and indicate potential correlations.

Keywords: diamond, colour, colour centre, amber centres, hydrogen, chameleon effect, infrared absorption and UV visible absorption.



LE DIAMANT

1. Introduction.....	5
2. Une petite histoire du diamant : aspects géologiques.....	5
3. Généralités.....	6
3.1. Le matériau diamant.....	6
3.2. Quelques morphologies du diamant naturel.....	8
3.2.1. Introduction.....	8
3.2.2. L'octaèdre.....	8
3.2.3. Le diamant fibreux.....	9
3.2.4. Le diamant cuboïde.....	9
3.2.5. Croissance mixte et dissolution.....	9
3.3. Les polymorphes du carbone.....	10
3.3.1. Graphite.....	10
3.3.2. Lonsdaleite.....	11
4. Le diamant naturel.....	11
4.1. Diamant de qualité gemme.....	12
4.1.1. Définition.....	12
4.1.2. Classification.....	12
4.1.3. Couleurs dans les diamants naturels non traités.....	13
4.1.3.1. Brune.....	13
4.1.3.2. Jaune.....	13
4.1.3.3. Rose.....	14
4.1.3.4. Bleue.....	15
4.1.3.5. Verte.....	15
4.1.3.6. Noire.....	16
4.2. Le diamant de qualité « near gem ».....	17
4.3. Le diamant de qualité industrielle.....	17
5. Propriétés vibrationnelles.....	18
5.1. Diffusion Raman.....	18
5.2. Absorption infrarouge.....	19
5.2.1. Introduction.....	19
5.2.2. Défauts utilisés pour classier les diamants par types.....	20
5.3. Classification par types.....	22



5.3.1. Type II	22
5.3.1.1. Type IIa	22
5.3.1.2. Type IIb	23
5.3.2. Type I	24
5.3.2.1. Type Ib	24
5.3.2.2. Type Ia	25
5.3.2.3. Cas « aux limites »	27
5.3.3. Diamant dit du « 3 ^{ème} type »	28
5.3.4. Nomenclature	29
5.4. Autres absorptions infrarouges d'intérêt	30
5.4.1. Les plaquettes	30
5.4.2. Liaison carbone - hydrogène standard	32
5.4.3. Les « amber centre »	33
5.4.4. Le CO ₂	34
6. Propriétés optiques et électroniques fondamentales.	35
6.1. Introduction	35
6.2. Structure électronique	36
6.2.1. Diamant idéalement pur	36
6.2.2. Dopage	38
6.2.2.1. L'azote et le dopage du type n	39
6.2.2.2. Le bore et le dopage du type p	39
6.3. Principaux défauts présents dans les diamants	40
6.3.1. Continuum	41
6.3.2. La lacune V	41
6.3.3. Le centre C	42
6.3.4. Les centres Ni (<i>i</i> = 1 à 10)	42



1. Introduction

S'il est un unique adjectif qui pourrait décrire les diverses propriétés du diamant en tant que matériau, ce serait « **exceptionnel** ». Bien que toutes exceptionnelles, seules les propriétés qui ont un lien avec ce travail de recherche seront abordées en détails. Il est néanmoins possible de trouver des informations complémentaires dans des ouvrages généraux sur le diamant tels que « Properties and Applications of Diamond » (Wilks et Wilks, 1991), « The Properties of Natural and Synthetic Diamond » (Field, 1992), ou encore « Properties and Growth of Diamond » (Davies, 1994).

2. Une petite histoire du diamant : aspects géologiques

Le diamant représente la **forme cristallisée stable à haute température et haute pression** de l'élément **carbone**. Sa **cristallisation** a lieu sur de courtes périodes de temps à l'échelle géologique, mais sa **résidence** au sein de notre planète a, elle, lieu sur de longues périodes (10^6 à 10^9 années) et à de très grandes profondeurs : entre 150 et 2900 km, c'est-à-dire dans le manteau terrestre (Sautter et Gillet, 1994 ; Sautter *et al.*, 2002). L'analyse des inclusions minérales qu'il est possible de trouver dans les diamants atteste que ceux-ci se forment principalement dans deux types de roches mantelliques, les **péridotites** et les **éclogites** (Meyer, 1985 ; Harris, 1992).

Après le début de leur formation, les diamants peuvent subir de nombreux cycles de **dissolution - recristallisation** lors de leur résidence au sein de la terre. Ce sont des activités volcaniques **rapides et intenses** qui vont permettre aux diamants de remonter des grandes profondeurs vers la surface de notre planète, un peu à la manière d'un ascenseur extrêmement rapide. Ce sont précisément ces **conditions cinétiques** particulières (remontée jusqu'à mach 2, Sautter *et al.*, 2002) qui vont empêcher la transformation du diamant en graphite, et ainsi permettre au diamant d'exister dans les conditions de température et de pression qui règnent à la surface de la Terre.

En gisements primaires, les diamants sont principalement extraits de deux types de roches volcaniques, de compositions chimiques et minéralogiques sensiblement différentes (Eberlé, 2002), les **kimberlites** (ex. mine Premier, Afrique du Sud ou mine Mir, Sibérie, Russie) et les **lamproïtes**, plus potassiques (ex. gisement AK1, Argyle, Australie). Ces roches, qui transportent les diamants, ne se rencontrent qu'en des points précis du globe.



Les diamants sont aussi extraits de **gisements secondaires** (appelés gisements alluviaux ou placers). Ces gisements sont formés suite au transport par les cours d'eau (alluvionnaire) de minéraux, dont le diamant, arrachés à toutes sortes de terrains par altération et érosion des gisements primaires.

C'est l'ensemble de ces conditions géologiques difficiles (formation à grande profondeur, cycle dissolution - recristallisation, remontées ultra-rapides) qui vont induire de nombreuses modifications dans les diamants (**dissolution, déformation plastique, clivage**). Ainsi, lors de l'étude des différentes propriétés d'un cristal de diamant (morphologie, inclusions, figures de croissance, etc.), il est bien souvent possible de déduire un fragment de son histoire...

3. Généralités

3.1. Le matériau diamant

Le diamant idéalement pur n'est composé que de l'élément carbone ($C, 1s^2 2s^2 2p^2$), dont il est, dans les **conditions dites normales de température et de pression, la forme cristalline métastable** (Figure 1). Le diamant naturel consiste en 98,9% de ^{12}C et 1,1% de ^{13}C .

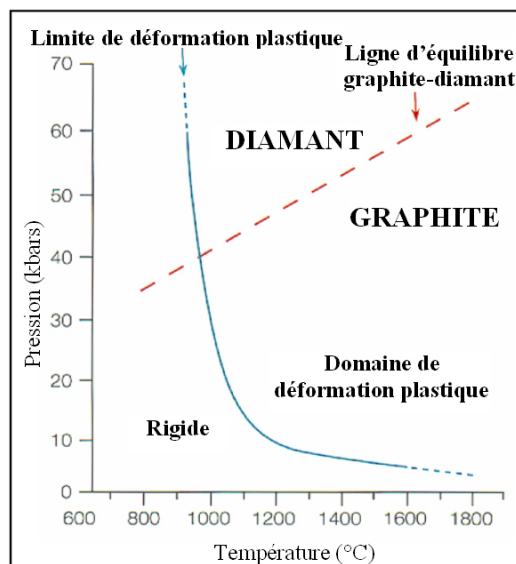
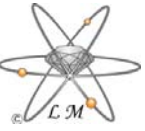


Figure 1 : Diagramme de phase (PT) du carbone (d'après DeVries, 1975). *P and T phase diagram of carbon, (from DeVries, 1975).*



Il cristallise dans le système cubique ($a = 3.5625 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$), appartient au groupe d'espace n°. 227 (notation d'Hermann-Mauguin : **Fd-3m**, i.e. : F = réseau face centrée, d = plan de glissement dit « **diamant** » dans les directions équivalentes [100], -3 = roto-inversion d'ordre 3 dans les directions équivalentes [111], m = plan de réflexion dans les directions équivalentes [110]; notation de Schönflies : **O_h⁷** : i.e. septième groupe d'espace lié au groupe ponctuel cubique Oh) avec **deux atomes par maille primitive** (en (0,0,0) et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$). La structure peut être vue 1- comme l'interpénétration de deux réseaux cubiques faces centrées déplacés l'un par rapport à l'autre de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ le long de la direction [111] ou bien 2- comme un réseau cubique faces centrées avec un site tétraédrique occupé sur deux (Figure 2).

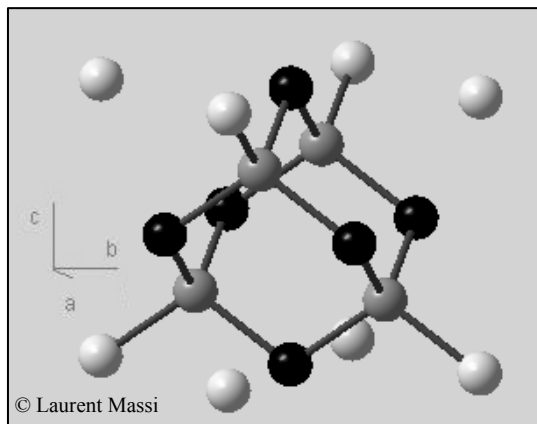


Figure 2 : Maille diamant avec, en blanc les atomes aux sommets (000), en noir les atomes sur les faces $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et en gris les atomes en site Td $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$. Face centred cubic lattice of diamond (white atoms: on vertex (000), black atoms : on faces $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ and grey atoms : at Td sites $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$).

Chaque atome de carbone est en hybridation sp^3 , c'est-à-dire au centre d'un tétraèdre régulier (coordination 4, distance C-C de 1.544 \AA , angle de liaison de $109,47^\circ$, énergie de liaison C-C $\approx 344 \text{ kJ/mol}$). Les liaisons sont des liaisons covalentes fortes, orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier. Sa masse volumique est de $3,52 \text{ g/cm}^3$. Sa compacité est de 30 %, ce qui fait du diamant une structure non compacte, c'est-à-dire relativement « vide » (i.e. possédant de nombreux sites vides). Les plans (111), plans de forte densité atomique, sont les plans de clivage du diamant (cf. Chapitre 4, §2.2.1).

Le diamant cristallisant dans le système cubique, les formes cristallines des cristaux trouvés à travers le monde sont toutes issues de ce système, dont la forme de base est le **cube**. Le diamant peut aussi se macler.

3.2. Quelques morphologies du diamant naturel

3.2.1. Introduction

En plus des diamants qui ne présentent pas de forme particulière (diamant cassé, fortement dissout ou clivé par exemple), sont extraits de nombreux cristaux de diamants bruts présentant de multiples formes cristallines, toutes issues du **système cubique**. On appelle **morphologie** l'apparence extérieure particulière de ces cristaux (présence notamment de faces et d'arêtes liées à la symétrie). Pour le diamant, ces morphologies peuvent être très différentes et variées, parfois même surprenantes (icosihexaèdre, pseudo « macle de Mohs-Rose » Figure 3). Au sein d'un même site d'extraction, certaines morphologies peuvent être d'ailleurs plus représentées que d'autres (ex. le pseudo-cube fibreux à M'buji-Mayi, RDC (ex-Zaire)). Les trois formes de croissance les plus répandues en terme de fréquence sont, dans l'ordre, la croissance **octaédrique**, **fibreuse** puis **cuboïde**. Les cristaux de chacune de ces catégories possèdent un mode de croissance, des formes et des propriétés bien spécifiques.

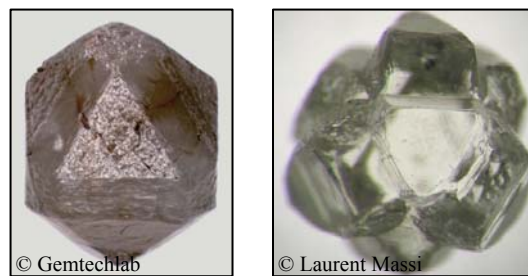
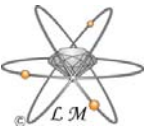


Figure 3 : Morphologies rares : icosihexaèdre (© Gemtechlab, reproduction autorisée) et pseudo « macle de Mohs -Rose ». *Rare morphologies: icosihexaedra (© Gemtechlab, reprinted by permission) and pseudo « Mohs-Rose » twin.*

3.2.2. L'octaèdre

L'octaèdre est la forme cristalline la plus répandue du diamant naturel (Harlow, 1998). Cette forme, un solide à 8 faces équilatérales (111), est liée à un mode de croissance lent, par propagation de dislocations vis (Sunagawa, 2005). Les faces des cristaux octaédriques sont souvent planes, mais peuvent aussi présenter des figures de dissolutions, qui correspondent à des zones ayant été localement dissoutes lors du séjour du diamant au sein de la planète.



3.2.3. Le diamant fibreux

Quand les conditions (i.e. température, pression et concentration en carbone) sont idoines pour une croissance rapide du diamant, le diamant octaédrique ne croît plus avec des faces régulières mais développe de longues fibres qui s'accolent (Sunagawa, 2005), chacune de ces fibres s'étirant dans une direction octaédrique (Rondeau *et al.*, 2005a). Le résultat macroscopique est la formation d'un cube aux faces granuleuses. Rondeau et ses collègues (2005a) ont proposé le terme de **pseudo-cube fibreux** pour décrire cette morphologie particulière, exclusivement naturelle.

3.2.4. Le diamant cuboïde

La morphologie cuboïde, exclusivement naturelle, est très différente de la morphologie cubique (faces planes et arêtes vives). En effet, les diamants **cuboïdes** (en grec : cubo- = cube, -oïdos = en forme de) possèdent des faces $\{100\}$ ondulées et des arêtes irrégulières. Ils peuvent posséder d'importantes concentrations d'hydrogène (Fritsch et Scarratt, 1989) visibles en infrarouge, ainsi que des centres liés à la présence de nickel. La présence de forte concentration d'hydrogène dans le milieu de croissance du diamant est probablement responsable de la croissance cuboïde au détriment de la croissance octaédrique (Rondeau *et al.*, 2005a).

3.2.5. Croissance mixte et dissolution

Il existe d'autres formes cristallines, liées à de la **dissolution** (par exemple formation du dodécaèdre rhomboïdal à faces courbes $\{110\}$) ou résultant de la combinaison de différents modes de croissance (par exemple **croissance mixte** simultanée cuboïde et octaédrique (Rondeau *et al.*, 2005b)). Les **octacubes** sont issus d'une croissance mixte **successive dans le temps**, croissance cuboïde puis octaédrique, tandis que les **cuboïd-octaèdres** sont issus d'une **croissance simultanée** cuboïde et octaèdre. Il ne faut pas confondre les cuboïd-octaèdres (naturels) avec les cubo-octaèdres (synthétiques) : le premier contient des secteurs cuboïdes, le second des secteurs cubiques. Certains diamants caméléon sont un exemple de cristaux à croissance mixte, avec coexistence de secteurs cuboïdes et octaédriques au sein du même cristal.

3.3. Les polymorphes du carbone

Si le carbone diamant est la phase cristalline métastable du carbone dans les conditions normales de température et de pression, il existe non seulement une forme stable mais aussi d'autres polymorphes du carbone, tels les **nanotubes de carbone** ou les **fullerènes**. Il est possible de trouver des informations sur ces polymorphes dans la littérature (Bernier et Lefrant (1997), Saito *et al.* (1998)). Nous n'aborderons, dans la suite de ce travail, que les polymorphes utilisés lors de nos recherches.

3.3.1. Graphite

C'est le polymorphe du carbone le plus connu après le diamant. Il existe à l'état naturel, il est possible d'en synthétiser et il est une des inclusions les plus fréquentes du diamant. Il cristallise dans le système hexagonal ($a = b = 2,461 \text{ \AA}$, $c = 6,708 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) et appartient au groupe d'espace N°. 186 ($P6_3/mmc$) avec deux atomes par maille élémentaire. Les atomes de carbone, liés entre eux par des liaisons fortes, i.e. covalentes ($d_{C-C} = 1,421 \text{ \AA}$), sont organisés en cycles hexagonaux plans (hybridation sp^2), l'ensemble de ces cycles formant un feuillet nommé graphène (Figure 4).

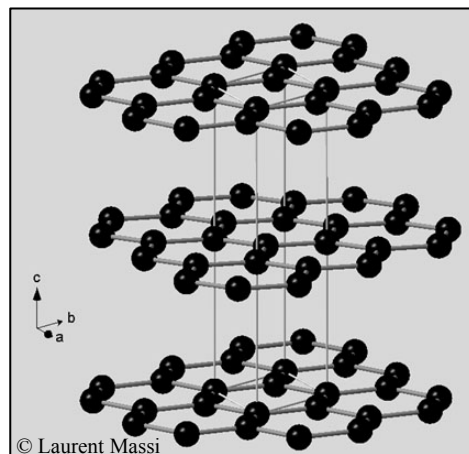
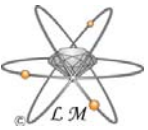


Figure 4 : Structure en feuillet du carbone graphite. *Layer structure of graphite.*

La structure cristalline du graphite peut être vue comme la superposition de ces graphènes, tous séparés les uns des autres par des liaisons faibles, dites de Van der Waals (distance entre deux graphènes de $3,354 \text{ \AA}$, Figure 4). Sa masse volumique est de $2,25 \text{ g/cm}^3$.



3.3.2. Lonsdaleite

C'est un polymorphe rare du carbone (Lonsdale, 1971), qui fut pour la première fois synthétisé en 1966 (Bundy et Kasper, 1967). Il a été par la suite possible de le trouver, toujours en petites quantités, dans des météorites (Hanneman *et al.*, 1967 ; Frondel et Marvin, 1971) ou dans des diamants synthétisés par ondes de choc sur du graphite parfaitement orienté (Sekine *et al.*, 1987). Ce polymorphe est parfois appelé « diamant hexagonal » (Wang et Ye, 2003), ce qui peut créer une confusion avec le diamant « classique », qui est cubique. La lonsdaleite est la forme cristallisée de type wurtzite (ZnS) du carbone (Frondel et Marvin, 1971). Les liaisons sont de type sp^3 . Elle cristallise dans le système hexagonal (paramètres de maille : $a = b = 2,52 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), appartient au groupe d'espace N°. 194 ($P6_3/mmc$) avec deux atomes par maille élémentaire. Sa densité étant égale à celle du diamant ($3,52 \text{ g/cm}^3$).

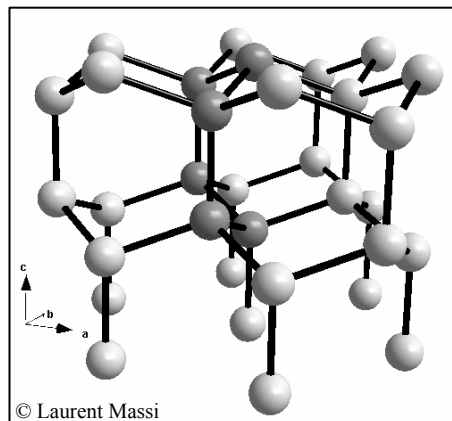


Figure 5 : Structure hexagonale de la lonsdaleite. *Hexagonal structure of lonsdaleite.*

Parallèlement aux axes verticaux, la conformation est « bateau » dans la lonsdaleite (atome de carbone en gris foncé sur la Figure 5) tandis qu'elle est « chaise » dans le diamant (Setton, 1997).

4. Le diamant naturel

Les diamants bruts, extraits des différentes mines à travers le monde, peuvent aujourd'hui se classer en trois grandes qualités : la qualité **gemme** (celle qui servira à la parure), la qualité dite « **near gem** » (celle qui sert de gemme, par exemple une fois traitée) et la qualité **industrielle** (celle dont les diamants sont utilisés dans l'industrie



pour découper, graver, forer etc. ou sont réduits en poudre). Chacune de ces catégories est à son tour subdivisée en plusieurs sous-catégories jusqu'à ce que chaque pierre puisse être identifiée pour un usage précis, qui va selon le cas, de la précieuse parure de haute joaillerie jusqu'aux têtes de forage serties de diamants industriels.

4.1. Diamant de qualité gemme

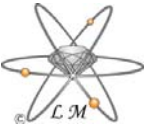
4.1.1. Définition

Le diamant gemme est celui qui, transparent et dont la couleur et l'éclat seront magnifiés par l'art du lapidaire (Bariand et Poirot, 1998), pourra être porté sur une parure. La notion de « **gemme** » **en tant qu'adjectif** renvoie donc à une propriété de transparence : plus un diamant (ou tout autre minéral) est de « qualité gemme », plus celui-ci sera transparent i.e. avec le moins d'inclusions possible pour un passage optimal de la lumière.

4.1.2. Classification

Tous les diamants ne sont pas égaux, notamment en termes de **couleur** et de **pureté**, critères de base de différenciation, et donc, de classification. De nos jours, l'ensemble des critères d'évaluation des pierres brutes, aussi bien que taillées, est défini et codifié. Même s'il existe plusieurs échelles de classification (GIA, HRD, CIBJO), les notions de bases sont sensiblement les mêmes. Les pierres gemmes taillées sont classées selon **5 critères gemmologiques** fondamentaux, critères qui vont permettre de positionner la pierre sur le marché (en terme de prix), mais aussi de lui donner une carte d'identité : la couleur, la pureté, la masse, la qualité de la symétrie (la taille) et la fluorescence. Le développement de chacun de ces critères est hors de propos dans ce travail, mais il est possible de les trouver dans des articles (Notari, 2002) ou des ouvrages dédiés (Roskin, 1994).

Les pierres peuvent aussi être classées selon un certain nombre de **critères scientifiques**, fondés principalement sur des analyses spectroscopiques, et qui vont venir compléter la carte d'identité gemmologique du diamant ; par exemple : type (infrarouge), nature des éléments traces (infrarouge et UV visible), des défauts (infrarouge et UV visible), des inclusions (Raman, infrarouge) et des centres



luminescents présents (photoluminescence). L'ensemble des critères de cette catégorie sera abordé de façon synthétique dans la suite de ce travail.

4.1.3. Couleurs dans les diamants naturels non traités

Les diamants existent dans presque toutes les couleurs du spectre visible. Toutes les origines précises des causes responsables de ces couleurs (i.e. les **centres chromogènes**) n'ont pas encore été déterminées avec précision. Tandis que certaines absorptions n'ont été que **décrites** (i.e. seulement nommées, sans idée sur la nature du défaut responsable), pour certains centres il existe des idées quant à leur **nature** (nature des éléments en jeu connue, mais pas le détail du modèle atomique) ; enfin il existe des centres aujourd'hui bien **identifiés** (éléments en jeu et modèle atomique connus). Nous présenterons des exemples dans la suite de ce paragraphe.

Pour des raisons évidentes de rareté, ou, ce qui revient au même, de grand prix, certaines couleurs du diamant sont difficilement disponibles pour des recherches en laboratoire (exemple, le rouge).

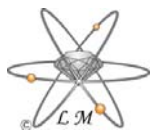
L'objectif est ici de présenter les couleurs principales des diamants, ainsi que leurs causes les plus répandues. Pour plus de détails quant à la classification des diamants de couleur, se reporter à des ouvrages tels que Harris (1994) et Hofer (1998) ou des articles (King *et al.*, 1998, 2002, 2005).

4.1.3.1. Brune

C'est la couleur la plus répandue dans le monde du diamant naturel. Parmi les origines recensées de la couleur, les plus fréquentes sont la présence de graining brun, d'hydrogène ou d'atomes d'azote isolé (Massi, 2003 ; Massi 2006).

4.1.3.2. Jaune

Il est souvent dit que le jaune est la seconde couleur la plus répandue pour le diamant alors que ce sont plutôt les couleurs « gris à noir ». C'est par contre la couleur la plus vendue sur le marché international. A titre d'exemple, en 2003, 58% des diamants de



couleurs soumis pour analyses au Gemological Institute of America (GIA) possédaient une teinte jaune (King *et al.*, 2005).

La couleur jaune est, en terme d'absorption, la couleur observée lorsque les matériaux absorbent dans la région du spectre visible qui comprend le violet et le bleu. Il existe six causes de la couleur jaune, toutes liées au **type I** (King *et al.*, 2005). Les trois plus importantes sont détaillées ci-dessous.

La plus fréquente d'entre elles est due à la présence d'azote agrégé sous la forme du **centre N3** (3 atomes d'azote et une lacune). Ce centre, à l'origine d'une absorption à 415 nm (2,98 eV), produit une légère coloration jaune typique des diamants nommés « Cape », en référence à une province d'Afrique du Sud, historique pays producteur de diamants. Il est possible d'observer sur les spectres UV visible des diamants possédant le N3 une absorption à 478 nm (2,60 eV), nommée N2, dont la **structure vibronique contribue en fait de façon majoritaire à la coloration jaune**.

La deuxième cause est liée à la présence de **défauts impliquant l'hydrogène** (Fritsch, 1998 ; Massi, 2006).

Enfin, la dernière cause, plus rare, est elle liée à la présence d'**azote isolé** au sein de la structure diamant. Dans ces diamants, dits de **type Ib**, l'azote est responsable d'une absorption vers 560 nm (2,21 eV). Cette absorption produit en moyenne une couleur jaune plus saturée (i.e. plus « riche » en jaune) que celle produite par le centre N2. Les diamants jaunes contenant de l'azote isolé sont parfois appelés « jaune canari », en référence au coloris du plumage de l'oiseau éponyme.

4.1.3.3. Rose

Les diamants roses peuvent être des deux types, Ia et IIa. La principale cause de la couleur rose est la présence d'un centre responsable d'une **absorption large et d'intensité variable centrée vers 550 nm** (2,25 eV). Bien que le modèle atomique de ce défaut ne soit pas identifié, il n'y a aucune preuve que cette coloration soit due à la présence d'éléments traces (King *et al.*, 2002). La cause de la couleur rose apparaît comme étant similaire à la cause principale de la couleur brune, c'est-à-dire un défaut du réseau à l'échelle atomique (défaut intrinsèque) qui absorberait une partie du spectre visible (Collins, 1982). Ce défaut est concentré dans le **graining**, dénomination gemmologique de l'ensemble des lamelles roses parallèles entre elles le long de plans



(111), présent au sein d'une matrice diamant cristalline et quasi incolore. Ces lamelles, de l'ordre de quelques centièmes de millimètres d'épaisseur sont dues à une forte déformation plastique (Collins, 1982), donc liées à d'intenses contraintes mécaniques que les diamants auraient subies.

La deuxième cause reconnue de la couleur rose est la présence du centre $(N-V)^{\cdot-}$ au sein de diamants de type IIa, couleur souvent pâle. Ce défaut impliquant un atome d'azote et une lacune est à l'origine d'une structure vibronique dont l'absorption à zéro phonon est un pic fin à 637 nm (1,95 eV). Les diamants roses possédant ce centre sont parfois appelés « rose Golconde » en référence à l'ancienne mine historique, située en Inde.

4.1.3.4. Bleue

L'origine la plus connue de la couleur bleue dans le diamant est la présence d'atome de **bore** au sein de la structure (King, 1998), à hauteur de seulement quelques ppm (Collins, 1982) (1000 parties par million (ppm) = 0.1 %). Une concentration de seulement 0,5 ppm de bore **non compensé** (cf. §5.3.1.2.) suffit à donner à un diamant une coloration bleutée (Chrenko, 1973). Ce défaut rend les diamants de type IIb semi-conducteurs de l'électricité.

Deux autres catégories de diamants bleus ont été mises en évidence au début des années 90 (Fritsch, 1998), les diamants étant des **isolants** dans les deux cas. Ainsi la deuxième cause de la couleur bleue est liée à une **irradiation naturelle** responsable, par déplacement d'atomes de carbone, de lacunes absorbant le rouge et l'orange. Dans ce rare cas, la couleur, souvent pâle, est de type aigue-marine (Fritsch, 1998). La dernière cause de la couleur bleue est la présence de **défauts liés à l'hydrogène** dans des diamants de type Ia. Ces diamants sont plus précisément gris avec de fortes composantes bleues ou violacées (Fritsch, 1992).

4.1.3.5. Verte

La couleur verte est une couleur rare, mais dont les origines sont très variées. La plus répandue est l'**irradiation naturelle** de diamants de type Ia ou IIa, avec création de lacune de carbone absorbant le rouge et l'orange. La lacune seule étant responsable d'une couleur bleue, un phénomène chromogène supplémentaire doit venir se superposer pour créer une impression de vert (Fritsch, 1998) : ce peut être la présence de centres N3 ou bien la présence de lamelles brunes (graining). Ces superpositions ont



pour conséquence d'engendrer des couleurs vertes avec dans certains cas une sous teinte brune, jaune ou bleutée.

Une autre famille de diamants verts, de type Ia, doit sa couleur à une **intense luminescence verte** sous excitation visible, sur des diamants colorés jaunes (Fritsch, 1998), orange ou bruns. Ces diamants sont parfois nommés diamants « Chartreuse » ou diamants « green transmitter ». Attention toutefois, cette terminologie, bien que couramment usitée, ne reflète pas la réalité physique du phénomène observé : c'est en réalité un effet de luminescence, donc d'**émission** de lumière verte qui intervient, et non un effet de **transmission** de lumière verte.

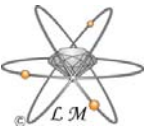
La troisième cause, plus rare, est liée à la présence de défauts impliquant de l'**hydrogène**. Dans cette catégorie de diamant se trouvent notamment les diamants caméléon, diamants gris vert ayant des propriétés photochromiques et thermochromiques (Massi, 2006).

La dernière cause de la couleur des diamants verts est la présence conjointe, sur le spectre d'absorption UV visible de ces pierres, d'un **continuum d'absorptions** croissant des faibles énergies vers les fortes et de deux **absorptions larges centrées** respectivement à **620 nm** (2,00 eV) et **700 nm** (1,77 eV). Sur ces bandes larges sont superposées plus d'une vingtaine d'absorptions fines et peu intenses (Reinitz *et al.*, 1998). Ces spectres sont parfois appelés « spectre en mâchoire de caïman » en référence à la juxtaposition des nombreuses dents fines qui ornent l'orifice buccal de ces reptiles.

4.1.3.6. Noire

Les diamants noirs ne sont que récemment apparus sur le marché du diamant dit de « qualité joaillerie », c'est-à-dire utilisés comme une gemme sur un bijou ou un joyau. C'est notamment le joaillier suisse De Grisogono (Gruosi, 1999) qui a popularisé cette « couleur » de diamant, avec des créations constituées de grands pavages de diamants noirs ou de pierres aux dimensions impressionnantes.

La « couleur » noire est ici principalement due à la présence, dans la masse même de la pierre, de **nombreuses inclusions noires ou grises** de natures diverses (carbone graphite ou sulfures par exemple), d'un **grand nombre de fractures**, ou à une **couleur de masse de très faible luminosité** (i.e. très foncée).



4.2. Le diamant de qualité « near gem »

Cette catégorie, aux frontières assez floues, est liée à la mise sur le marché de diamants autrefois classés comme diamants industriels. On pourrait ainsi définir cette « qualité » comme celle qui regroupe tous les diamants qui ne sont pas assez transparents, de couleurs jugées trop peu attrayantes ou quelque peu trop inclus pour être vendus en tant que pierre « d'ornement et de parure », mais qui se retrouvent tout de même sur le marché. En réalité, cette dénomination de « near gem » est apparue il y a seulement quelques années, poussée dans ses développements par le progrès des **traitements** (par exemple, diamants très fracturés remplis avec des verres d'indice élevé), des **modes** (popularisation du diamant noir ou des diamants bruts peu gemmes utilisés en l'état tels les cubes fibreux du Zaïre) ou des **techniques de tailles** (taille automatisée donc rentable sur des pierres de basse qualité). Cette catégorie est ainsi avant tout définie par le marché.

4.3. Le diamant de qualité industrielle

Les diamants dits « de qualité industrielle » sont ceux qui, de part une qualité très basse, ne peuvent être utilisés pour la joaillerie. Ces diamants sont classés en fonction de leurs poids et de leurs formes. C'est ici la plus connue des propriétés du diamant (la dureté) qui est mise à contribution pour forer, percer ou creuser tous types de matériaux. On retrouve aussi dans cette catégorie le « boart » ou « crushing bort » : c'est la plus basse qualité de diamant. Dans ce cas, les diamants sont de petites dimensions et peuvent être polycristallins et/ou très inclus et très riches en défauts. Ils ne peuvent alors qu'être pilés puis réduits en poudre. Les grains n'ont cependant pas tous la même dimension, la granulométrie variant d'environ 1 micron pour les plus petits d'entre eux, jusqu'à 400 microns suivant l'utilisation finale souhaitée. Cette poudre peut être utilisée comme abrasif, par exemple en étant liée à différentes résines ou métaux (sur disques ou forets diamantés).

Bien que les diamants de couleur soient recherchés et appréciés depuis très longtemps dans certaines régions du monde (Inde, Brésil...), en Occident, il y a encore peu, seul le diamant incolore était réellement prisé. Les diamants de couleur (notamment bruns et noirs) étaient systématiquement rejetés dans cette catégorie-ci. De nos jours ces diamants colorés ont, par promotion, intégré la catégorie des diamants « near gem » ou



gemmes. Quelques diamants colorés atteignent d'ailleurs bien souvent des prix identiques, voire supérieurs pour certaines couleurs, à leurs cousins incolores. Par exemple, suite à d'importants efforts de marketing, les diamants noirs (avec le joaillier De Grisogono, Genève) et les diamants bruns (avec l'« Argyle Diamond Mines Joint Venture », Australie) ont été promus au rang de diamants « utilisables en bijouterie/joaillerie ».

5. Propriétés vibrationnelles

Dans cette partie seront dans un premier temps décrites les propriétés vibrationnelles (Raman et infrarouge) du diamant considéré comme idéal, i.e. sans impureté ou défaut cristallin. Dans un deuxième temps, la classification en types des diamants sera abordée, fondée sur la présence et la nature des impuretés qu'il est possible de détecter dans le réseau.

5.1. Diffusion Raman

Le spectre Raman du premier ordre du diamant monocristallin présente une seule raie fine à 1332 cm^{-1} . Cette raie correspond à un mode de vibration de symétrie T_{2g} du groupe Oh (Knight et White, 1989) avec une largeur totale à mi hauteur de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 6). Cette bande est attribuée au mode LO=TO, les vibrations optique longitudinale (LO) et optique transversale (TO) du réseau étant dégénérées (elles possèdent la même énergie) en raison de la haute symétrie du réseau diamant (Nasdala *et al.*, 2004). Le spectre Raman du second ordre présente un certain nombre de pics et de discontinuités de pente dans le domaine $2050 - 2770 \text{ cm}^{-1}$ (Solin et Ramdas, 1970). Les pics principaux (Figure 6) sont situés à 2335 cm^{-1} , 2460 cm^{-1} (pic le plus intense), 2490 cm^{-1} et 2664 cm^{-1} (double de la raie Raman) (Zaitsev, 2001).

La raie unique à 1332 cm^{-1} est une indication fiable pour identifier rapidement, à l'aide d'un spectromètre Raman, un diamant **de toutes ses imitations** (moissanite, Y.A.G, SrTiO_3 , TiO_2 etc.).

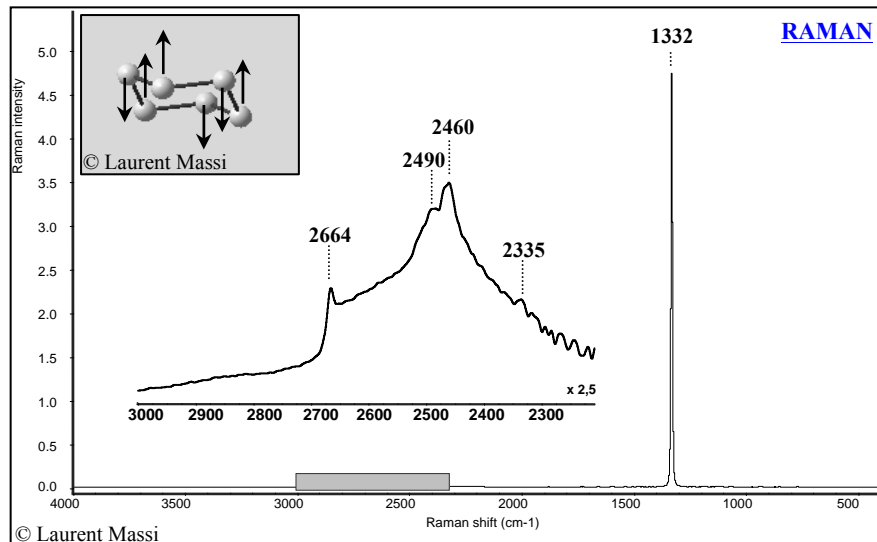
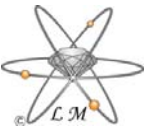


Figure 6 : Spectre de diffusion Raman d'un diamant naturel chimiquement « pur » (insert spectre : zone à deux phonons ; insert image : déplacement des atomes associés à la vibration Raman à 1332 cm^{-1} , les flèches symbolisant le mouvement des atomes de carbone). Raman diffusion spectrum of a natural chemically “pure” diamond (spectra inset: two phonon area, picture inset: atomic displacements associated with the Raman vibration, 1332 cm^{-1} , the arrows showing direction of carbon atom motion).

5.2. Absorption infrarouge

5.2.1. Introduction

Le spectre infrarouge du diamant est subdivisé suivant le nombre de phonons qui interviennent lors des transitions vibrationnelles. On distingue en général les **zones à un, deux et trois phonons**, respectivement : 0 - 1500 cm^{-1} , 1500 - 2700 cm^{-1} et 2700 - 3900 cm^{-1} environ (Figure 7). Pour plus de trois phonons, les probabilités de transition sont apparemment trop faibles pour donner lieu à une absorption mesurable.

Pour des raisons de symétrie, les absorptions dans la zone à un phonon sont interdites en infrarouge (mais permise en Raman). Les signaux observés dans cette zone (appelée aussi « **zone des défauts** » ou moins correctement « région de l'azote ») sont donc reliés aux défauts présents au sein du réseau diamant. Certains éléments ou association d'éléments (molécules), présents à l'état de trace, vont ainsi générer leurs propres absorptions qui vont se superposer au spectre du diamant « parfait ». Par des déformations localisées du réseau « parfait », certains défauts permettent souvent, par perte de symétrie, de faire apparaître le mode Raman à 1332 cm^{-1} sur le spectre infrarouge. La zone à deux et trois phonons contient, elle, les absorptions intrinsèques

du diamant, absorptions indépendantes de la présence d'impureté (Kaiser et Bond, 1959).

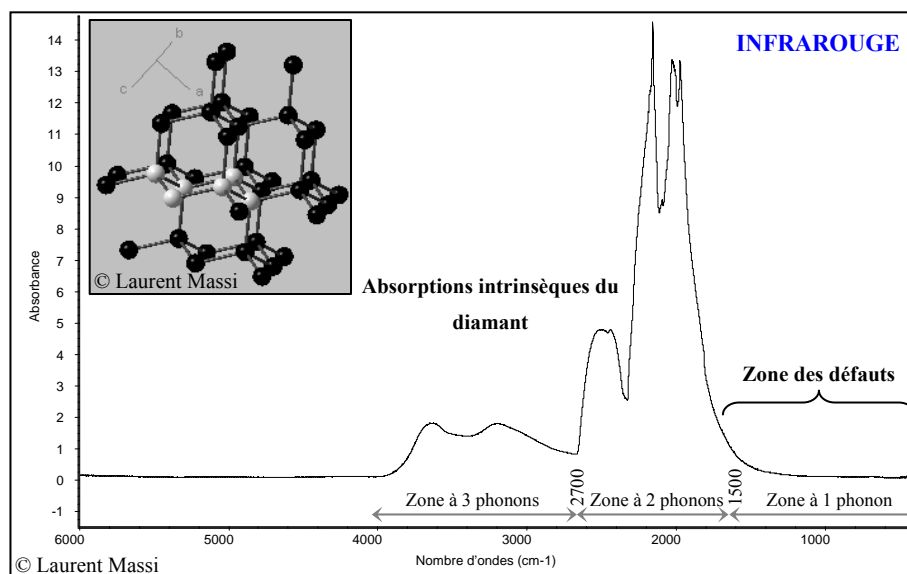


Figure 7 : Spectre infrarouge d'un diamant « pur » (insert : vue du réseau diamant). *Infrared spectrum of a "pure" diamond (inset: diamond lattice).*

5.2.2. Défauts utilisés pour classer les diamants par types

Agrégat A : cet agrégat correspond à l'association de deux atomes d'azotes substitués (défaut N-N en symétrie C_{3V} (Davies, 1976), Figure 8). D'un point de vue théorique, le gain en énergie quand deux atomes d'azote forment une paire est entre 2 (Mainwood, 1994) et 4 eV (Miyazaki *et al.*, 2002), ce qui est relativement favorable. L'équation de formation est : $N + N \rightleftharpoons A$, équation cinétique d'ordre deux (Evans et Qi, 1982). Ce centre est actif en infrarouge et inactif dans le visible. Les agrégats A ont de plus tendance à *quencher* (i.e. à diminuer) la luminescence (Collins et Mohammed, 1982). En infrarouge, la zone à un phonon présente un massif d'absorptions commençant à 1332 cm^{-1} (bande Raman du diamant) sur lequel se trouvent le pic principal à 1282 cm^{-1} et deux pics annexes, un à 1212 cm^{-1} et l'autre à 482 cm^{-1} (cf. Figure 13).

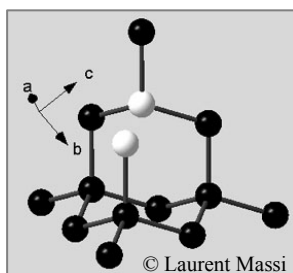
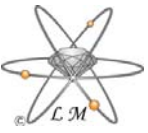


Figure 8 : Agrégat A (en blanc : atomes d'azote). *The A aggregate (in white: nitrogen atoms).*



Le coefficient d'absorption lié à la bande à 1282 cm^{-1} peut aller jusqu'à 85 cm^{-1} (Bokii *et al.*, 1986) ce qui, dans ce cas, en fait une des absorptions les plus intenses du spectre infrarouge du diamant.

Agrégat B : cet agrégat correspond à l'association de quatre atomes d'azote disposés autour d'une lacune de carbone (défaut **4N-V**, symétrie T_d , Figure 9). L'énergie d'activation pour transformer des agrégats A en agrégats B est comprise entre 6,5 et 7,6 eV (Evans et Qi, 1992). Cet agrégat est actif en infrarouge, inactif dans le visible, et n'est pas connu comme étant responsable d'une luminescence.

En infrarouge, la zone à un phonon présente aussi un massif d'absorptions commençant un peu avant 1332 cm^{-1} (bande Raman du diamant) sur lequel se trouvent un pic fin à cette énergie, un large pic à 1180 cm^{-1} avec un épaulement à 1096 cm^{-1} et un pic à 1010 cm^{-1} (Figure 14). Deux absorptions larges à 754 cm^{-1} (Ferrer et Nogues-Carulla, 1996) et environ 780 cm^{-1} (Bokii *et al.*, 1986) sont aussi rencontrées sur les spectres infrarouges des diamants possédant des agrégats B.

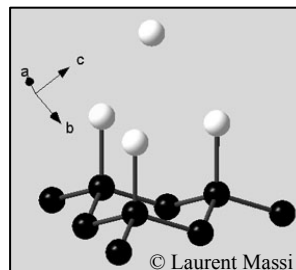


Figure 9 : Agrégat B (en blanc : atomes d'azote). *The B aggregate (in white: nitrogen atoms).*

Centre C : Ce centre correspond à un atome d'azote remplaçant un atome de carbone en laissant une liaison insaturée (défaut **N**, Figure 10). Ce centre est actif en infrarouge et dans le visible. Les centres C sont parfois responsables d'une luminescence jaune orangée dans les diamants naturels (Moses *et al.*, 1997).

En infrarouge, la zone à un phonon présente un maximum à 1130 cm^{-1} et un pic fin à 1344 cm^{-1} , ce dernier corrélant en intensité avec la bande à 1130 cm^{-1} (Woods, 1992). L'absorption à 1130 cm^{-1} est probablement associée à un mode de vibration quasi-local des atomes d'azote en substitution (Kurdumov *et al.*, 1994) et celle à 1344 cm^{-1} à une vibration de l'atome de carbone localisé sur la liaison C - N contenant l'électron non apparié (Collins *et al.*, 1993). Ce centre est très souvent présent dans les diamants contenant de très grandes quantités d'azote (Zaitsev, 2001).

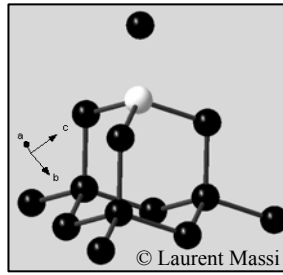


Figure 10 : Centre C : atome d'azote en substitution (en blanc: atome d'azote). *The C centre, a single substitutional nitrogen (in white: nitrogen atom).*

5.3. Classification par types

Afin de rendre compte de différentes propriétés physiques, Robertson *et al.* (1934) ont classé les diamants en les regroupant en deux types (I et II). Historiquement cette distinction a été réalisée sur la base de, premièrement, leur **transparence au rayonnement ultraviolet court** (le type I étant celui qui n'est pas transparent aux UV, tandis que le type II l'est jusqu'à environ 225 nm) et, deuxièmement, de leurs **absorptions dans le domaine du moyen infrarouge**. Aujourd'hui le classement se fonde principalement sur ce dernier critère. Les descriptions qui suivent ne sont valables que pour des « pôles purs », relativement rares naturellement, les diamants naturels étant le plus souvent un mélange à l'échelle microscopique de différents types.

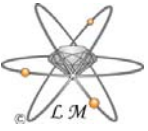
5.3.1. Type II

L'azote est ici en trop petite quantité pour être détecté à l'aide d'un spectromètre infrarouge classique. Dans la littérature, les concentrations en azote des diamants de type IIa sont données pour être inférieures à 40 ppm ($0 < [N_{\text{ppm}}] < 5$ (Chrenko et Strong), $[N_{\text{ppm}}] < 20$ (Badzian *et al.*, 1986) ; $[N_{\text{ppm}}] < 2$ ppm (Wilks et Wilks, 1991 et Woods, 1992), $4 < [N_{\text{ppm}}] < 40$ (Sellschop, 1992)).

On distingue deux sous types au type II :

5.3.1.1. Type IIa

Les diamants de type IIa sont dits « **purs** », i.e. idéalement sans autre élément que le carbone, bien que nous ayons vu que de petites quantités d'azote puissent être présentes. Quand il est présent, l'azote ne doit donc pas être détecté en infrarouge pour que le diamant puisse appartenir à cette catégorie. Les diamants de type IIa sont des isolants



électriques. La **zone des défauts** (Figure 7) du spectre infrarouge et le **spectre visible** de tels diamants ne présentent en principe pas d'absorption. Ces diamants sont très transparents dans l'UV, la longueur d'onde théorique inférieure étant 230 nm. A moins de contenir des défauts, ces diamants n'absorbent pas la lumière visible et sont par conséquent **incolors**.

5.3.1.2. Type IIb

Les diamants de type IIb sont des diamants ayant des propriétés de conduction électrique (les porteurs de charges étant les électrons) dues à la présence de l'élément **bore B** en substitution sur un site carbone. Le bore ($1s^2 2s^2 2p^1$) est un accepteur d'électrons avec un niveau à environ 0,4 eV au dessus de la bande de valence. Cet élément est présent à hauteur de quelques ppm maximum dans les diamants naturels de couleur bleue ($[B] < \text{quelques ppm}$ (Badzian *et al.*, 1986) ; $[B_{\text{ppm}}] < 1$ (Collins, 1993) ; $[B_{\text{ppm}}] < 10$ (Chrenko et Strong, 1975)). Pour obtenir une propriété de conduction électrique, le bore (accepteur d'électron) doit être en concentration supérieure à celle de l'azote (donneur d'électron) sinon il y a apparition d'une compensation donneur - accepteur et la présence du bore ne s'exprime plus sous forme d'accepteur.

Sur le spectre infrarouge de diamants de type IIb les principaux pics sont celui à 1290 cm^{-1} (zone à un phonon) et ceux à 2456, 2800, 2931 et 4090 cm^{-1} (zone à deux et trois phonons, Figure 11), tous liés à la présence des atomes de bore en substitution dans le réseau.

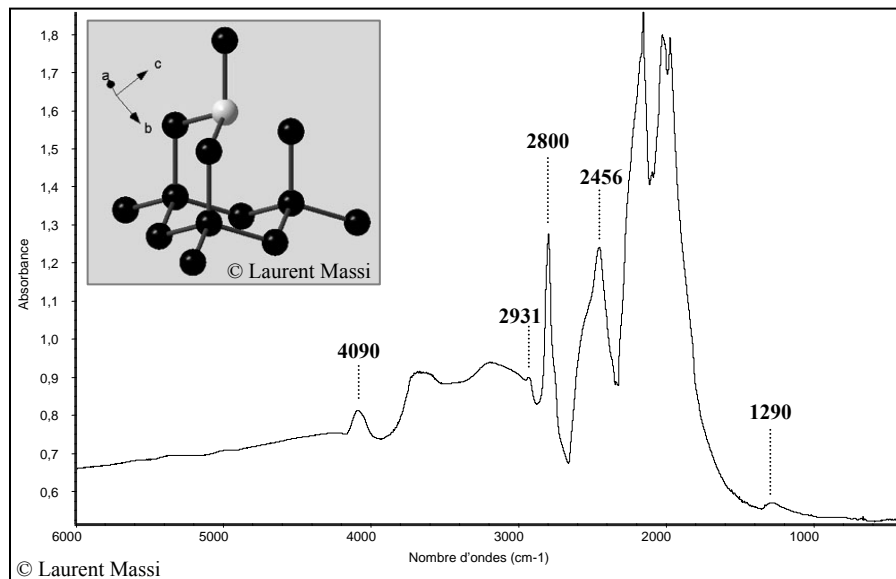


Figure 11 : Spectre infrarouge typique d'un diamant naturel de type IIb (insert : schéma de l'atome de bore au sein du réseau diamant). Infrared spectrum of a type IIb diamond (inset: a boron atom in the diamond lattice).

Les diamants naturels de type IIb sont le plus souvent bleus à gris bleu. En effet, la présence de bore en concentrations suffisantes induit une absorption dans l'infrarouge qui s'étend jusque dans le visible, absorbant le rouge et l'orange, et donc transmettant majoritairement le bleu.

5.3.2. Type I

Ce type est caractérisé par la présence d'azote N ($1s^2 2s^2 2p^3$) donneur d'électrons, comme principale impureté au sein du réseau diamant. En se fondant sur la forme du spectre d'absorption infrarouge des diamants de type I, on distingue deux catégories :

5.3.2.1. Type Ib

L'azote, sous forme dispersé (paramagnétique), est ici en concentration de l'ordre de la dizaine de ppm (Collins, 1980 ; Sellschop, 1992). Dans le réseau, l'atome d'azote, en substitution d'un atome de carbone, est sous forme neutre (Smith *et al.*, 1959). Les diamants de type Ib purs sont naturellement rares (0.1% environ ; Woods, 1992) mais très répandus pour les synthétiques (l'azote étant, pour les diamants synthétiques, incorporé sous forme atomique). Le caractère Ib, quant à lui, est fréquemment détecté dans les diamants de type Ia.

Le spectre infrarouge typique d'un diamant de type Ib présente des absorptions caractéristiques à 1344 cm^{-1} et 1130 cm^{-1} (Figure 12) ainsi qu'un pic à 1240 cm^{-1} (Woods et Collins, 1983).

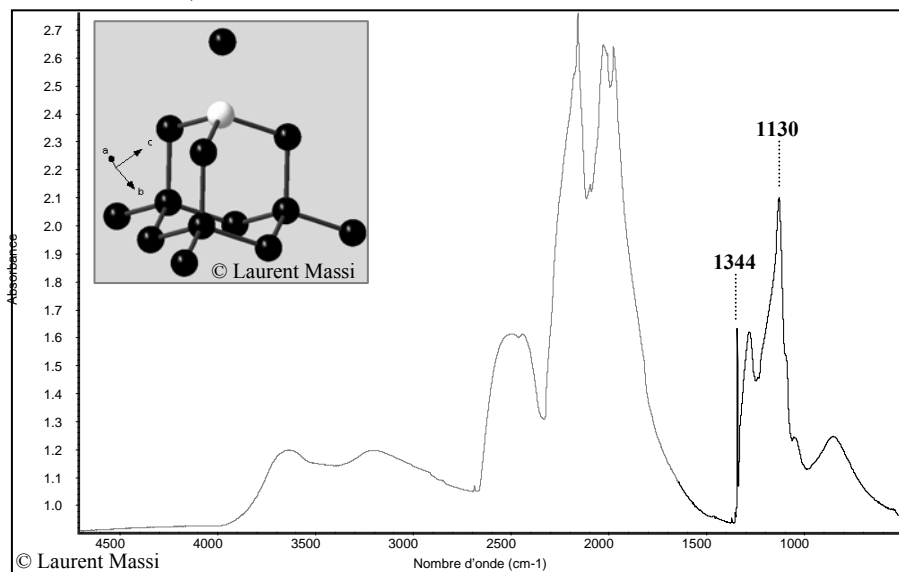
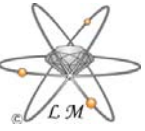


Figure 12 : Spectre infrarouge d'un diamant synthétique russe de type Ib >> IaA (insert : atome d'azote isolé (en blanc) dans la maille diamant). Infrared spectrum of a type Ib >> IaA Russian synthetic diamond (inset: single nitrogen atom (in white) in the diamond lattice).



5.3.2.2. Type Ia

L'azote, dont la concentration sous forme monoatomique est généralement importante (typiquement $[N] < 1500$ ppm), est présent sous forme d'**agrégats** nommés A ou B. La grande majorité des diamants naturels appartiennent à cette catégorie. En infrarouge, suivant l'analyse de la zone à un phonon, il est possible de distinguer les sous catégories suivantes :

- Type **IaA** (Figure 13) : ces diamants de type Ia contiennent presque exclusivement des agrégats A, cas assez courant.

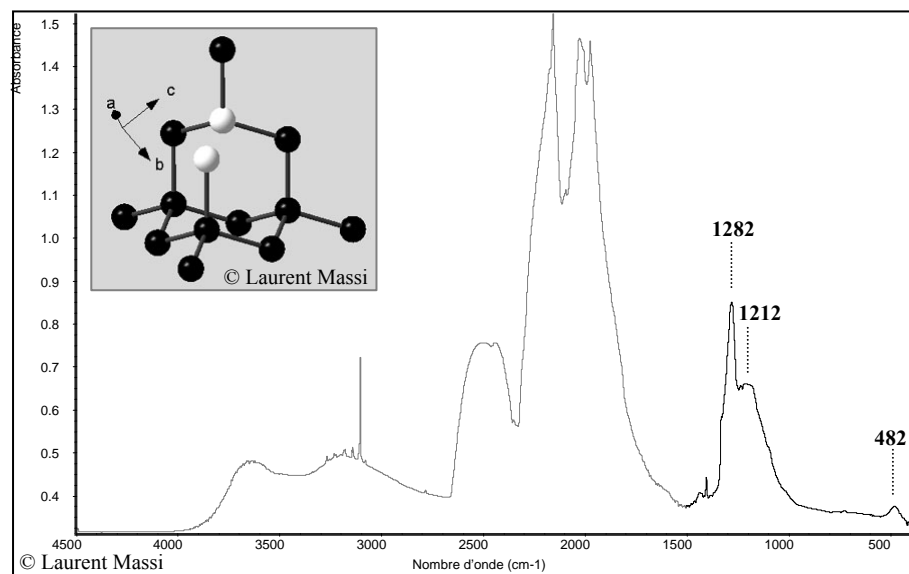


Figure 13 : Spectre infrarouge typique d'un diamant naturel de type IaA (insert : agrégats A dans le réseau diamant avec en blanc, les atomes d'azote). *Typical infrared spectrum of a natural type IaA diamond (inset: the A aggregate in the diamond lattice, nitrogen atoms in white).*

- Type **IaB** (Figure 14) : ces diamants de type Ia contiennent presque exclusivement des agrégats B. Ces diamants sont rares dans la nature.

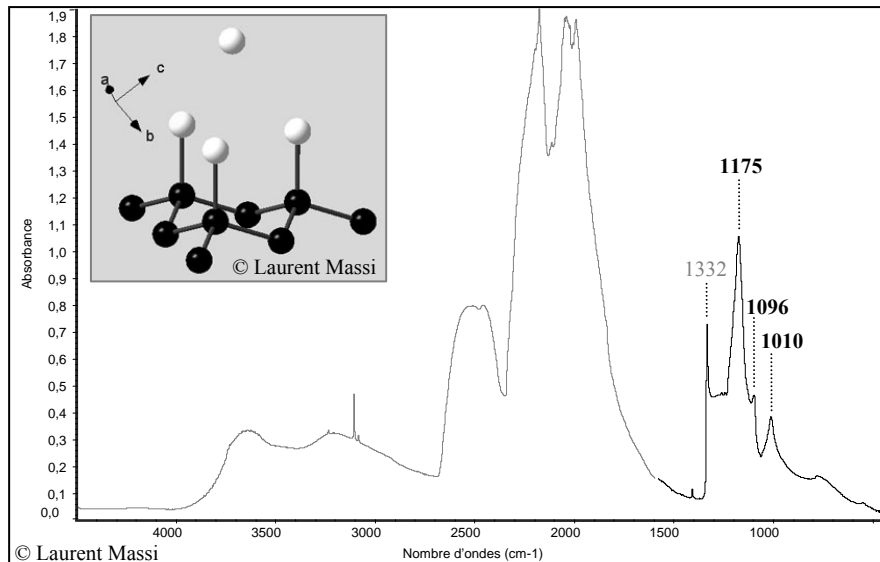


Figure 14 : Spectre infrarouge typique d'un diamant naturel de type IaB (insert : agrégat B dans le réseau diamant, avec en blanc, les atomes d'azote). *Typical infrared spectrum of a natural type IaB diamond (inset: the B aggregate in the diamond lattice, nitrogen atoms in white).*

- Type **IaAB** (Figure 15) : ces diamants de type Ia contiennent les deux types d'agrégats en proportions variables. **Ce cas est de loin le plus courant.** La présence d'agrégats A et/ou B dans un diamant n'a pas d'influence directe sur la couleur de celui-ci.

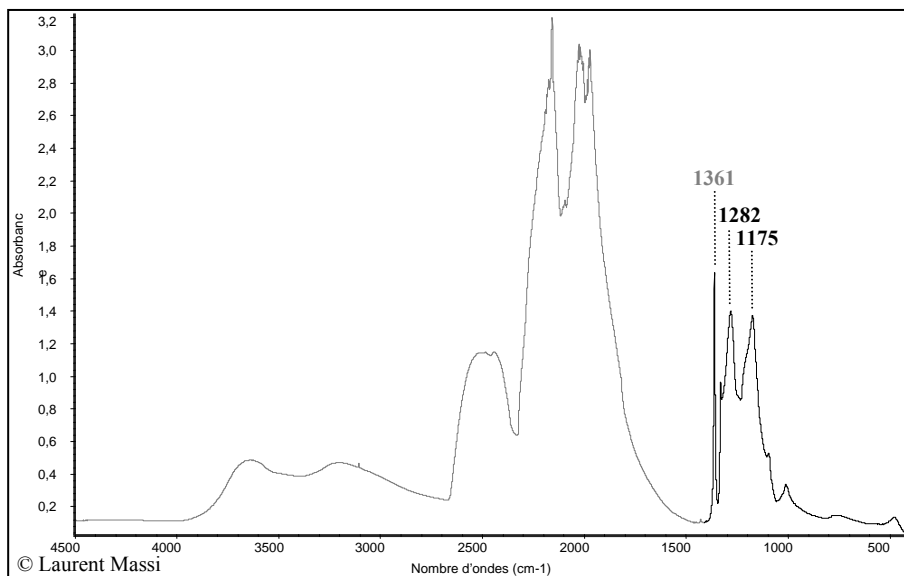
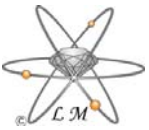


Figure 15 : Spectre infrarouge typique d'un diamant naturel de type IaAB (noter la forte présence de plaquettes, visibles à 1361 cm⁻¹). *Infrared spectrum of a natural type IaAB diamond (note the exceptional amount of platelets with absorption at 1361 cm⁻¹).*



- Type **IaAB + Ib** (Figure 16) : ces diamants sont également appelés « ABC » car ils contiennent à la fois des agrégats **A**, des agrégats **B** et des centres **C** (Hainschwang *et al.*, 2006). Les centres C doivent être présents en quantité suffisante pour que la principale absorption à 1130 cm^{-1} (ou celle à 1344 cm^{-1}) soit visible à côté de celles liées aux différents agrégats (A et B).

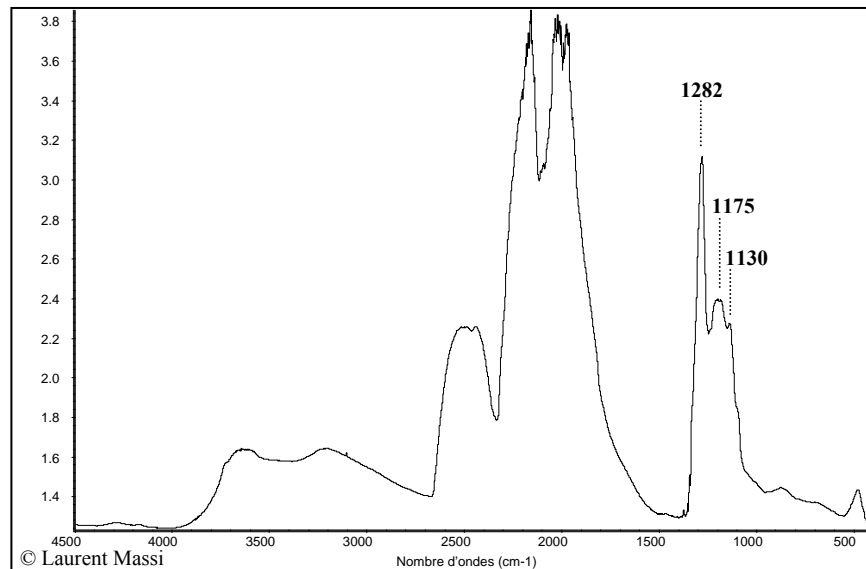


Figure 16 : Spectre infrarouge d'un diamant IaA>>B>C i.e. possédant à la fois des agrégats A (1282 cm^{-1}), des agrégats B (1175 cm^{-1}) et des centres C (1130 cm^{-1}). *Infrared spectrum of type IaA>>B>C diamond i.e. with A and B aggregates (1282 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}) and C centres (1130 cm^{-1}).*

Il est à noter que pour certains rares diamants, l'absorption liée au centre C est plus intense que celles liées aux agrégats A ou B.

5.3.2.3. Cas « aux limites »

Dans un diamant, il est parfois possible que les agrégats d'azote (A et B) soient présents en des quantités telles qu'il y ait alors **absorption totale** du faisceau infrarouge lors de l'analyse. Ceci arrive aussi avec les diamants très épais. Dans les deux cas, le détecteur ne reçoit plus de signal ; cela se traduit sur le spectre par une zone à un phonon où il n'est plus possible de distinguer le sommet des bandes liées aux agrégats A et B (1282 et 1175 cm^{-1} respectivement) et donc de déterminer précisément le type par cette méthode. Dans ce cas, il est donc nécessaire de déterminer le type du diamant analysé en se fondant sur la hauteur des pics à 1010 cm^{-1} pour l'agrégat B et 482 cm^{-1} pour l'agrégat A (Figure 17).

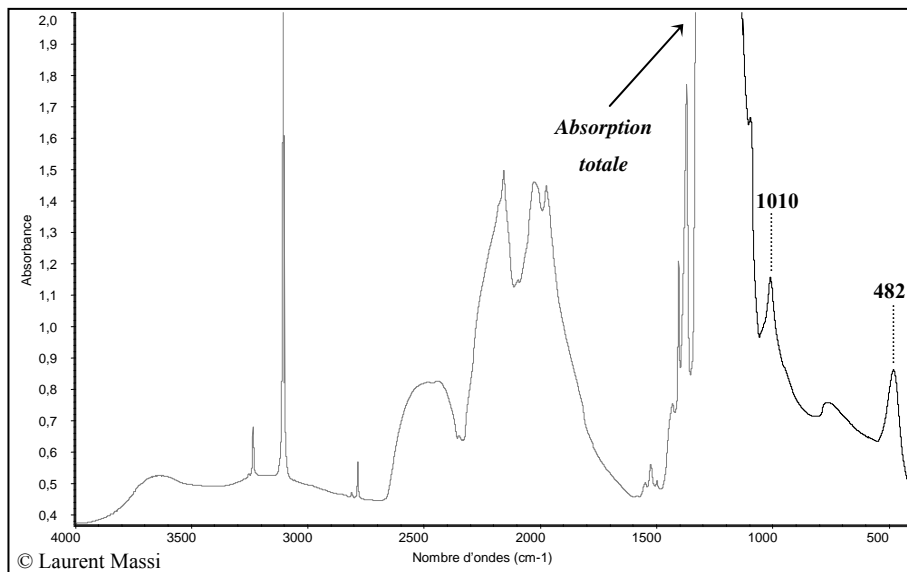


Figure 17 : Spectre infrarouge d'un diamant contenant une trop grande quantité d'azote pour observer le sommet des pics à 1282 et 1175 cm^{-1} . Les pics à 1010 cm^{-1} (agrégats B) et 482 cm^{-1} (agrégats A) sont utilisés pour déterminer le type (i.e. IaAB). *Infrared spectrum of a diamond with so much nitrogen that it is not possible to see the top of main aggregate related peaks. Peaks at 1010 (B aggregates) and 482 cm^{-1} (A aggregates) are used to assign the diamond's type (here IaAB).*

Par exemple, sur la Figure 17, la hauteur des pics à 1010 cm^{-1} et 482 cm^{-1} étant sensiblement la même, le diamant sera de type IaAB (cf. § 5.3.4. Nomenclature).

5.3.3. Diamant dit du « 3^{ème} type »

Certains diamants présentent sur leur spectre infrarouge une zone à un phonon si peu courante que les absorptions ne sont liées ni aux agrégats A ou B (dans leur forme classique tout du moins), ni à aucun autre centre aujourd'hui connu et identifié. Le type de ces diamants a été nommé « 3^{ème} type » en référence au deux premiers types déjà existants, type I et type II (comm. pers., E. Fritsch, 2003). Cette notation est plus une commodité de langage que le reflet d'une réelle connaissance de leur type. Ils présentent le plus souvent un spectre infrarouge comme celui présenté Figure 18.

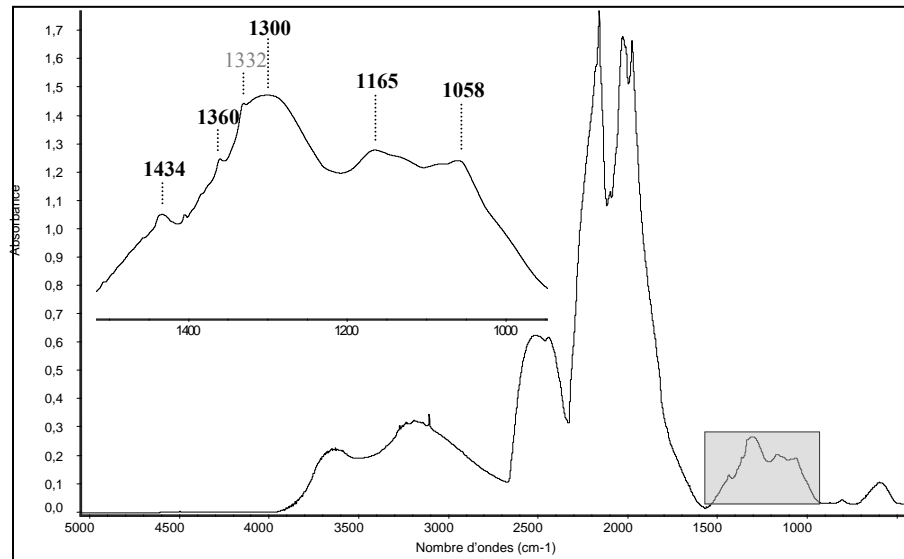
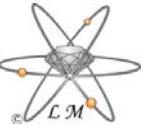


Figure 18 : Spectre infrarouge d'un diamant classé dans la catégorie des diamants dits du « troisième type »

(© F. Notari, reproduction autorisée). *Infrared spectrum of diamond classified as "third type" category*

(© F. Notari, reprinted by permission).

5.3.4. Nomenclature

Afin d'affiner la dénomination du **type des diamants**, une nomenclature est couramment utilisée dans la suite de travail, nomenclature utilisant les symboles « > » (supérieur) ainsi que « >> » (très supérieur) pour signifier quel défaut est respectivement majoritaire ou très majoritaire par rapport à un autre. Cette distinction se fonde sur l'observation de la zone des défauts (Figure 7). Ces critères morphologiques ne sont que qualitatifs mais bien commodes pour différencier des diamants aux propriétés différentes. Par exemple, dans le cas de la Figure 19, le diamant est de type IaA>>B car le signal relatif aux agrégats A est bien supérieur à celui dû aux agrégats B. Des mesures précises de concentration sont possibles grâce à des calibrations publiées, mais uniquement si les spectres infrarouges sont obtenus à une résolution inférieure ou égale à $0,5 \text{ cm}^{-1}$, résolution rarement atteinte en raison d'un rapport signal/bruit dans ce cas souvent trop faible.

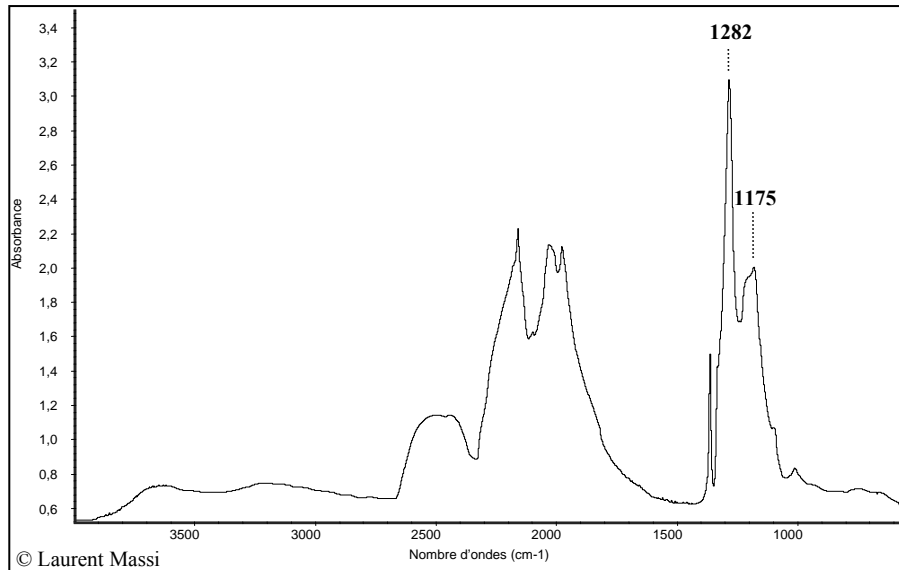


Figure 19 : Spectre infrarouge d'un diamant qui, selon la nomenclature, est de type IaA>>B. *Infrared spectrum of a diamond which type is, according to the nomenclature, IaA>>B.*

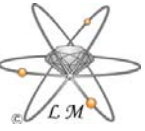
Attention toutefois, les défauts entre eux n'ont pas les mêmes propriétés d'absorption, certains absorbent plus ou moins que d'autres. Par exemple un agrégat B absorbe à 1282 cm^{-1} (au niveau du « plateau ») environ **6 fois plus** qu'un agrégat A (Field, 1992). Il faudrait en toute rigueur tenir compte de cela dans la dénomination du type d'un diamant (par exemple, lorsque l'on dit « type IaA>>B »). Mais la méthode qui consiste à comparer visuellement la hauteur des pics à 1282 cm^{-1} (agrégats A) et 1175 cm^{-1} (agrégats B) pour déterminer le type d'un diamant est néanmoins une méthode **commode de description, définie et qui s'affranchit de calculs.**

5.4. Autres absorptions infrarouges d'intérêt

En plus des absorptions infrarouges dues à des centres liés à l'azote ou au bore, d'autres défauts produisent des absorptions infrarouges sur les spectres de diamant. L'analyse de ces absorptions présente entre autre l'intérêt de mieux caractériser les diamants étudiés et donc d'affiner leur classification.

5.4.1. Les plaquettes

Les plaquettes correspondent à l'association complexe d'atomes d'azote et de carbone sous forme de **défauts plans étendus dans les plans {001}**, dans les diamants très



riches en azote (type Ia). Elles correspondent à un stade ultime d'agrégation. Leurs tailles varient de quelques nanomètres à quelques micromètres et leurs concentrations entre 10^{14} et 10^{16} par m^3 (Evans, 1992). Bien que les plaquettes aient été observées au microscope électronique à transmission (MET) pour la première fois en 1962 la structure exacte de ce défaut n'est pas encore aujourd'hui totalement établie (Goss *et al.*, 2006). Ce défaut est actif en infrarouge et inactif dans l'UV visible, bien que l'intensité de son absorption soit corrélée avec celle du centre N3 (Zaitsev, 2001).

L'absorption infrarouge liée aux plaquettes (Figure 20) se situe entre 1358 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} suivant la taille des plaquettes : plus ce défaut est grand, plus le sommet de l'absorption principale est décalé vers les faibles nombres d'ondes (Zaitsev, 2001).

Ce défaut est parfois nommé « B' » ou « agrégats B2 » car il n'est jamais observé seul, mais **toujours** en association avec les agrégats B (Brozel *et al.*, 1978). Les diamants de type Ia ont d'ailleurs été divisés en deux groupes, selon que sur leurs spectres infrarouges il y ait stricte proportionnalité entre l'intensité de l'absorption liée aux plaquettes et celle liée aux agrégats B (diamants dits « **réguliers** ») ou non (diamants dits « **irréguliers** »). Par convention, les diamants irréguliers présentent un spectre IR avec l'intensité de l'absorption liée aux plaquettes **plus faible** que celle attendue pour un diamant régulier (cf. absorption liée aux plaquettes à 1362 cm^{-1} , Figure 20).

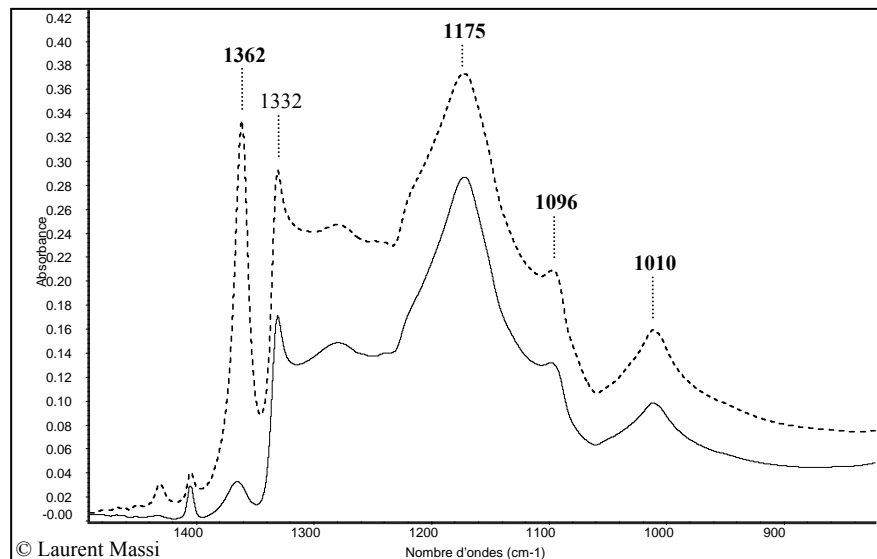


Figure 20 : Spectres infrarouges d'un diamant régulier (trait pointillé) et d'un diamant irrégulier (trait continu) différenciés selon le critère défini par Clark *et al.* (1992). Infrared spectra of a regular diamond (dotted line) and an irregular diamond (full line) according to the criteria defined by Clark *et al.* (1992).

Les diamants irréguliers sont des diamants au sein desquels une fraction des plaquettes a été dégradée, dégradation visible en microscopie électronique (Clark *et al.*, 1992).

5.4.2. Liaison carbone - hydrogène standard

L'hydrogène est, après l'azote, la principale impureté du diamant (de 0,1 à 1% atomique, Woods et Collins, 1983, De Weerd et Kupriyanov, 2002). Les pics dus à la présence d'hydrogène actif en infrarouge ne se trouvent pas seulement dans la zone à un phonon (zone des défauts) mais aussi, et principalement, dans les zones à deux et trois phonons. Ces pics se superposent donc aux absorptions intrinsèques du diamant (Figure 21). L'hydrogène est exclusivement présent dans les diamants de type Ia (Fritsch *et al.*, 1991), son incorporation semble donc liée à la présence d'azote.

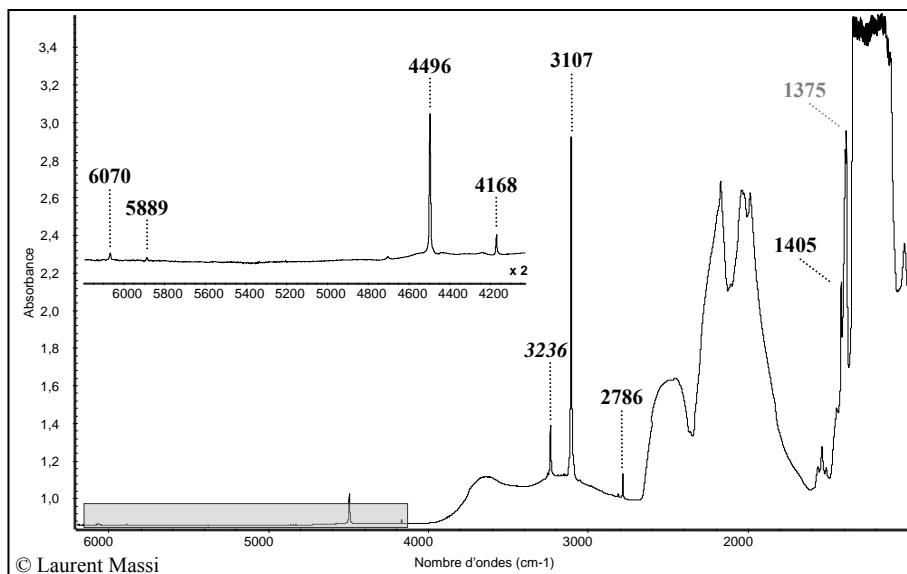
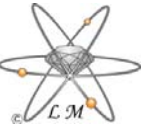


Figure 21 : Spectre infrarouge typique d'un diamant riche en hydrogène (interprétation des pics : voir texte).
Typical infrared spectrum of an H-rich diamond (see text for peaks interpretation).

Les principaux pics dus à l'hydrogène sont, dans l'ordre des énergies croissantes (Figure 21):

- **1405 cm⁻¹** : déformation angulaire de la liaison C-H (ν_B).
- 2786 cm⁻¹ : première harmonique de la déformation angulaire ($2\nu_B$).
- **3107 cm⁻¹** : élongation de la liaison C-H (ν_S).
- 3236 cm⁻¹ : lié à la liaison N-H (Woods et Collins, 1983 ; De Weerd *et al.*, 2003).
- 4168 cm⁻¹ : deuxième harmonique de la déformation angulaire ($3\nu_B$).
- 4496 cm⁻¹ : combinaison de l'élongation et de la déformation angulaire ($\nu_S + \nu_B$).
- 5889 cm⁻¹ : combinaison de l'élongation et de la première harmonique de la déformation angulaire ($\nu_S + 2\nu_B$).
- 6070 cm⁻¹ : première harmonique de l'élongation de la liaison ($2\nu_S$).



A noter qu'une absorption à 5555 cm^{-1} ($4v_B$) a aussi été signalée par Fritsch et ses collègues (1991) bien que non observée par d'autres auteurs (De Weerd *et al.*, 2003).

Pour les diamants contenant de l'hydrogène en quantités inhabituellement élevées, Fritsch et ses collègues ont défini une catégorie « **riche en hydrogène** » en se fondant sur un critère empirique : la **hauteur du pic correspondant aux C-H à 3107 cm^{-1}** plus élevée que la bande intrinsèque du diamant à 2450 cm^{-1} . Dans cette catégorie, ils ont distingué deux familles par la forme de leur spectre d'absorption UV Visible : la famille des diamants « brun à jaune gris » et celle des diamants « gris à violet » (Fritsch *et al.*, 1991).

5.4.3. Les « amber centre »

Historiquement, ces absorptions ont été décrites pour la première fois en 1965 par Du Preez dans sa thèse de doctorat (1965). La principale absorption associée à ces centres se situe vers 4168 cm^{-1} (Figure 22).

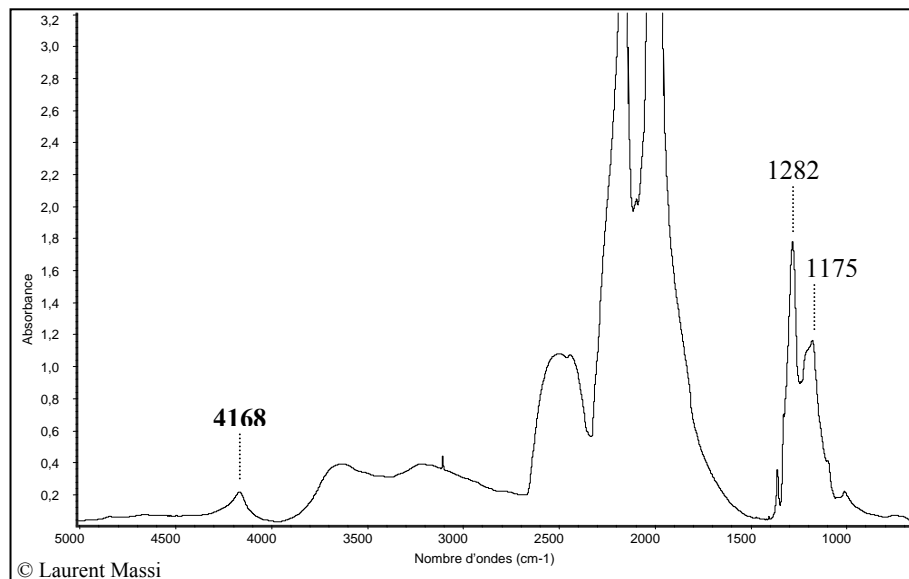


Figure 22 : Spectre infrarouge d'un diamant brun présentant une forte absorption liée à l'amber centre (4168 cm^{-1} environ). *Infrared spectrum of a brown diamond showing strong amber centre absorption at about 4168 cm^{-1} .*

Les connaissances actuelles sur ces défauts ont été présentés dans un article (Massi *et al.*, 2005).

5.4.4. Le CO₂

Le dioxyde de carbone est une molécule linéaire (D_{∞h}) qui possède trois modes de vibration (Figure 23): ν_1 : élongation symétrique (A_{1g}), ν_2 : déformation angulaire (E_{1u}) et ν_3 : élongation antisymétrique (A_{1u}). Les fréquences de vibration du **CO₂ gazeux** sous une atmosphère sont $\nu_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$. Dans les solides, des interactions intermoléculaires peuvent provoquer des déplacements de la fréquence des pics habituels. Il est à noter que pour des raisons liées à la symétrie, ν_2 et ν_3 sont actifs en infrarouge mais ν_1 est inactif, tandis que ν_1 est actif en Raman et ν_2 et ν_3 inactifs.

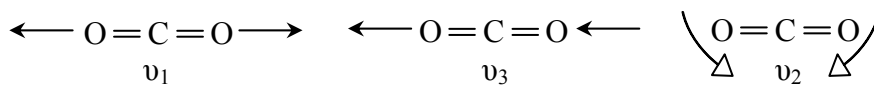


Figure 23 : Schéma de la molécule de CO_{2gaz} avec ses trois modes de vibration (les flèches représentent les directions de vibration de la liaison C=O). *Sketch of the CO_{2gas} molecule and its vibrations (arrows symbolize the motion of the C=O bond).*

La dernière hypothèse concernant la présence de CO₂ dans le diamant le donnerait sous la forme d'**inclusions solides submicroscopiques** (Schrauder et Navon, 1993), donc sous forme de phase séparée non liée au réseau, contrairement à l'hydrogène. Ici les absorptions liées à la présence de CO₂ possèdent, pour chaque fréquence ν_1 , ν_2 , ν_3 , toute une gamme de fréquences non encore parfaitement définie aujourd'hui. Ces décalages en fréquence sont liés à des **interactions intermoléculaires**, elles-mêmes probablement liées à la pression à laquelle se trouve le CO₂ piégé dans la matrice diamant (Aoki *et al.*, 1993). Par exemple : $\nu_1 = 1372 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 650 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 2380 \text{ cm}^{-1}$ (Schrauder et Navon, 1993), mais aussi $\nu_2 = 658 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 2375 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 24). ν_1 étant inactif en infrarouge, il peut en théorie se déduire par calcul lorsque qu'il est possible d'observer sur les spectres, des combinaisons dont une au moins implique ν_1 , par exemple ($\nu_3 + \nu_1$).

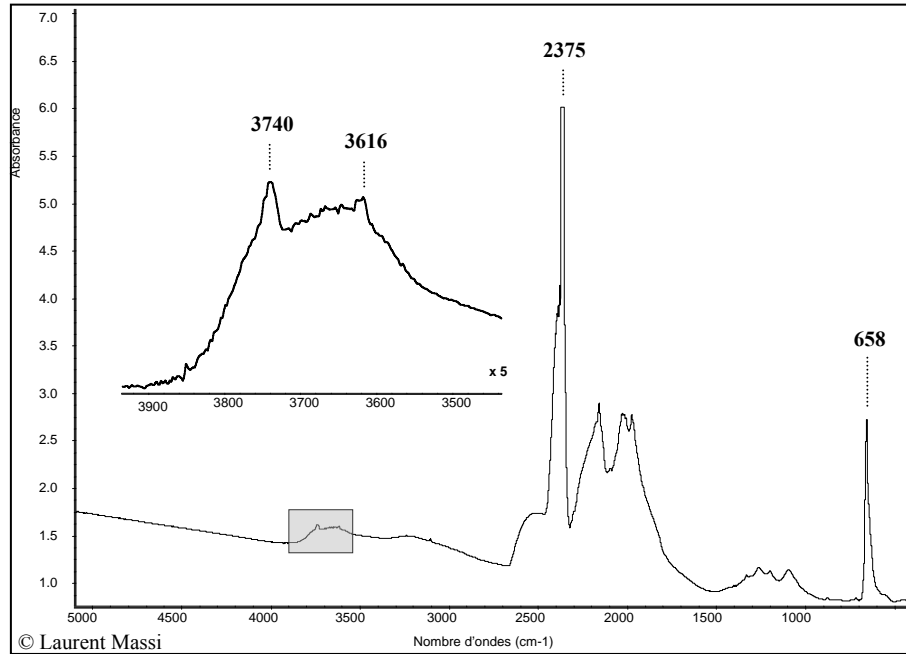
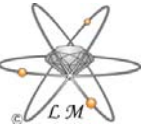


Figure 24 : Spectre infrarouge d'un diamant contenant une grande quantité de CO₂ (interprétation des pics : voir texte). *Infrared spectrum of a CO₂ rich diamond (see text for peaks interpretation).*

6. Propriétés optiques et électroniques fondamentales.

6.1. Introduction

Tout comme en infrarouge, une nomenclature spécifique est utilisée ici pour décrire les centres actifs dans l'UV visible (environ 1,65 - 3,26 eV). Ces centres, étant souvent de forts absorbeurs dans le visible, vont être responsables des différentes **couleurs** que peut posséder le diamant (en absorption ou en émission (luminescence)).

Jusqu'à 224 nm, le spectre UV visible d'un diamant idéalement pur ne présente aucune absorption (il est transparent dans cette gamme d'énergies). **Ce sont donc des impuretés ou des défauts présents au sein du réseau ordonné d'atomes de carbone qui vont jouer le rôle de centres chromogènes.**



6.2. Structure électronique

6.2.1. Diamant idéalement pur

Le diamant pur est un solide cristallin composé seulement d'atomes de carbone C ($1s^2 2s^2 2p^2$). Les 2 électrons sur l'orbitale atomique 1s sont dits « de cœur » et n'interviennent pas dans la liaison chimique. Les 4 électrons sur les orbitales atomiques 2s2p ($2p_x 2p_y 2p_z$) sont dits « de valence ». Ce sont eux qui vont intervenir dans la liaison. Les 4 orbitales atomiques par atome de carbone (contenant chacune un électron, donc 4 au total) vont jouer un rôle dans la liaison. Par combinaison linéaire (CL) ces orbitales atomiques vont former 4 orbitales atomiques **hybrides** (liantes et antiliantes, hybridation dite sp^3).

Le diamant possède 2 atomes de carbone par maille élémentaire ($Z = 2$), il y a donc 8 orbitales atomiques hybrides par maille élémentaire, 4 liantes et 4 antiliantes. Si on considère N mailles élémentaires pour former le cristal diamant, il y aura donc 8N orbitales atomiques hybrides (OH) en interaction pour former 8N orbitales moléculaires (OM). Le recouvrement, fort (liaisons de type σ), engendre la création de fortes interactions entre ces orbitales atomiques, et donc l'apparition d'un **gap** entre les 4N **orbitales moléculaires liantes** (OML) et les 4N **orbitales moléculaires antiliantes** (OMAL) (Figure 25). L'origine de l'ouverture de ce gap entre états liants et antiliants est due à la force de l'interaction covalente. Chaque orbitale peut contenir 2 électrons de spin opposés (principe d'exclusion de Pauli), les 4N OML vont donc contenir les 8N électrons de valence. Ces 4N OML vont former la bande dite de **valence** (bande occupée la plus haute) tandis que les 4N OMAL vont former la bande dite de **conduction** (bande inoccupée la plus basse). Entre les deux, se trouve la bande dite **interdite** ou « **gap** » (Figure 25).

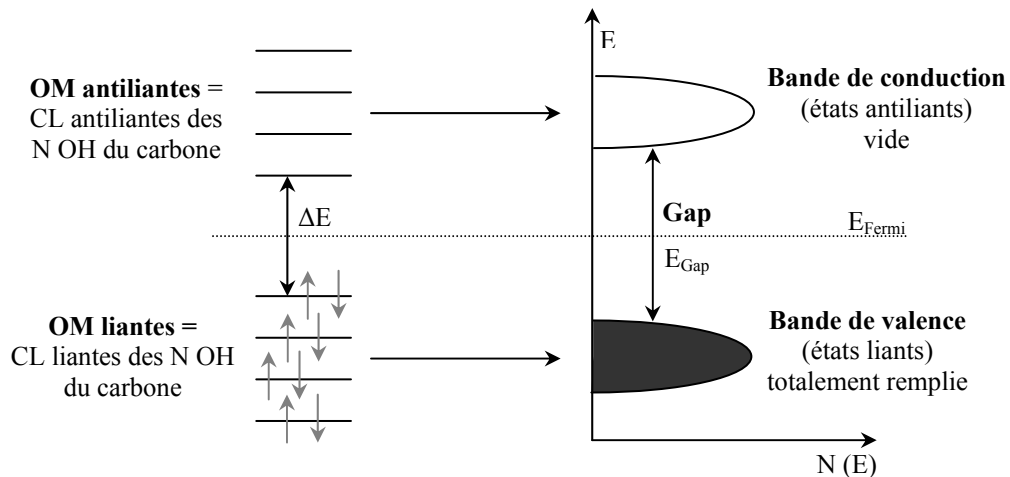
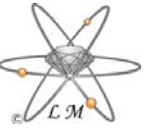


Figure 25 : Schéma de la formation du gap dans le diamant (les flèches verticales représentent les électrons sur un niveau). *Sketch of formation of the band gap in diamond (arrows symbolize electrons).*

La densité d'état au niveau de Fermi $N(E_F)$ étant nulle, le diamant est par conséquent un isolant. En fait, le diamant est un isolant à **grand gap**, dit **indirect** (i.e. quand le minimum de la bande de conduction ne correspond pas avec le maximum de la bande de valence, cf. Figure 26). Les énergies sont : $E_g^{\text{indirect}} = 5,47 \text{ eV}$ à **300K** ; $E_g^{\text{indirect}} = 5,50 \text{ eV}$ à 0K et $E_g^{\text{direct}} = 6.50 \text{ eV}$ à 300K (Fox, 2003).

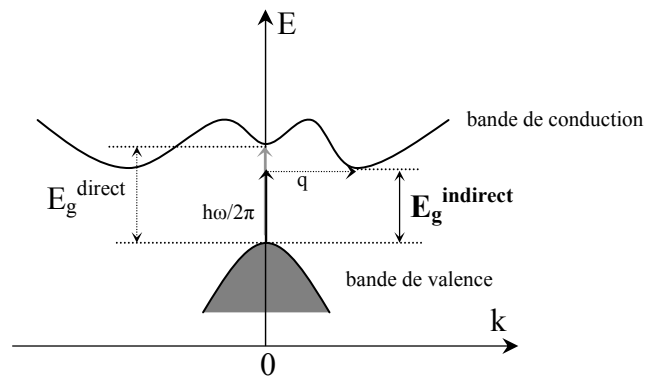


Figure 26 : Diagramme E - k, montrant les transitions interbandes : gap direct et gap indirect (flèche verticale : absorption d'un photon, flèche horizontale : absorption ou émission d'un phonon). *E - k diagram showing interband transitions: direct band gap and indirect band gap (vertical arrow: photon absorption, horizontal arrow: phonon absorption or emission).*

L'énergie nécessaire pour arracher un électron à la bande de valence étant située dans l'UV, ceci implique que le diamant « pur » soit un solide incolore. Les photons du visible (environ 1,6 - 3,2 eV) ne sont en effet pas assez énergétiques pour être absorbés i.e. pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (si c'est le cas, le diamant apparaît coloré).

En spectroscopie, le **spectre général d'absorption** d'un diamant « pur » correspond à sa « carte d'identité » structurale, mettant ainsi en évidence les longueurs d'onde que le diamant absorbe (absorptions intrinsèques) et celles qu'il laisse passer (Figure 27).

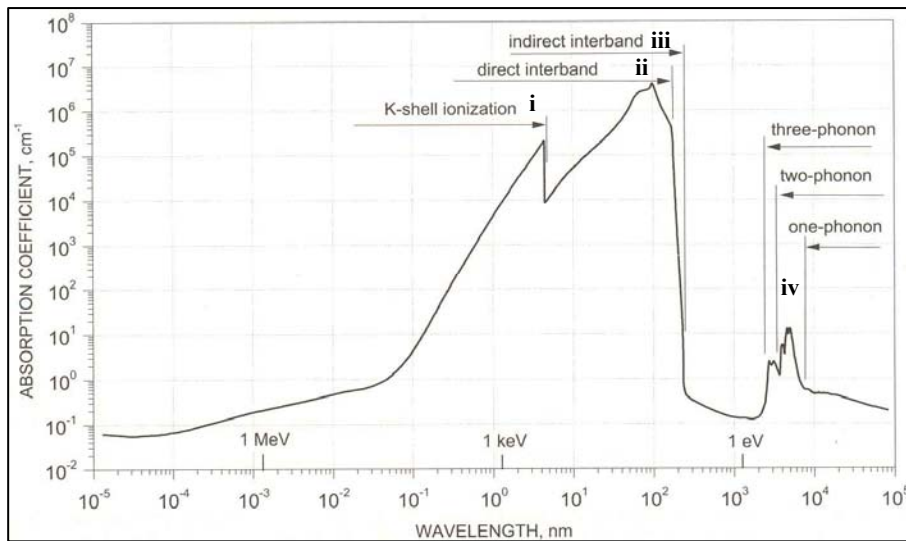
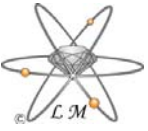


Figure 27 : Spectre général d'absorption d'un diamant « pur » (reproduction autorisée, © Zaitsev, 2001, avec la permission de Springer Science and Business Media). *General absorption spectrum of a "pure" diamond (taken from Zaitsev, © 2001, with kind permission of Springer Science and Business Media).*

Ce spectre consiste en (Figure 27) : **i** - continuum d'absorptions lié au niveau K de l'atome de carbone au dessous de 4,4 nm (282 eV), **ii** - absorptions dues aux transitions électroniques directes de la bande de valence vers la bande de conduction dans la gamme d'énergie 4,4 - 180 nm (282 - 6,89 eV), **iii** - absorptions dues aux transitions électroniques indirectes de la bande de valence vers la bande de conduction dans la gamme d'énergie 180 - 235 nm (6,89 – 5,28 eV) et **iv** - absorptions vibrationnelles du réseau diamant et des défauts dans la gamme d'énergie 1100 - 22000 nm (1,13 - 0,05 eV i.e. 9000 - 450 cm⁻¹). Toutes les absorptions qui vont se superposer à ce spectre général seront donc liées à des défauts, ponctuels ou étendus, au sein du réseau diamant supposé « parfait » (dans le cas de la présence d'impuretés, le diamant est dit **dopé**).

6.2.2. Dopage

La présence d'atomes étrangers au sein du réseau diamant en proportion de quelques parties par million (ppm) à quelques milliers de ppm va avoir comme effet de créer des niveaux électroniques d'énergies localisées (ou des bandes) au sein de la bande interdite (gap). Ces niveaux et/ou ces bandes vont être responsables de certaines propriétés que le diamant ne possède pas lorsqu'il est « pur » (i.e. non dopé), telles, par exemple, des



propriétés de conduction électrique. Les principaux dopants, rencontrés dans les **cristaux naturels**, sont l'**azote** (N, $1s^2 2s^2 2p^3$) et le **bore** (B, $1s^2 2s^2 2p^1$).

6.2.2.1. L'azote et le dopage du type n

L'atome d'azote possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome de carbone. Si quelques atomes d'azote viennent en substitution de quelques atomes de carbone, des niveaux peuplés d'électrons vont ainsi apparaître dans la bande interdite jusqu'à former une bande située à environ 1,9 eV en dessous de la bande de conduction (Mainwood, 1994). L'azote induit donc dans le gap des **niveaux donneurs** d'électrons (Figure 28). L'élargissement de la bande, induite par l'augmentation du nombre d'atomes d'azote et les vibrations thermiques, va ainsi permettre l'absorption des plus faibles longueurs d'onde du visible i.e. une **partie du vert** (typiquement à partir de 560 nm, Collins, 1982) et la **totalité du violet et du bleu** (ce qui est en accord avec le spectre UV visible d'un diamant de type Ib).

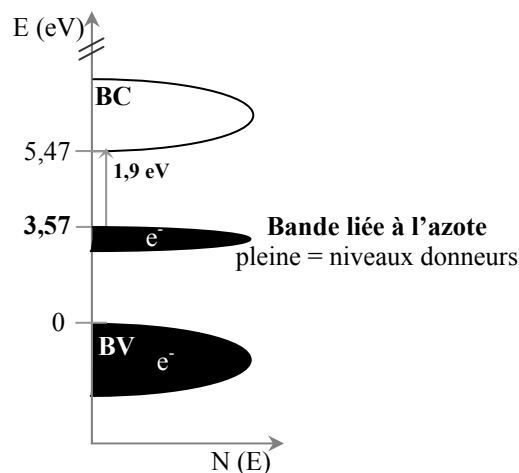


Figure 28 : Niveaux donneurs de l'azote situés dans le gap du diamant, formant une bande pleine. *Nitrogen donor levels in the gap lead to the creation of a full band.*

En absorbant ces longueurs d'onde, le diamant apparaît **jaune** (pour environ quelques dizaines de ppm d'azote).

6.2.2.2. Le bore et le dopage du type p

L'atome de bore possède un électron en moins par rapport à l'atome de carbone. Si quelques atomes de bore viennent en substitution de quelques atomes de carbone, des niveaux vides vont ainsi apparaître dans la bande interdite (à environ 0,4 eV au dessus du niveau de la bande de valence). Si le nombre d'atomes de bore en substitution

augmente, la totalité des niveaux va alors former une bande vide, d'autant plus large que le nombre d'atomes de bore augmente (Figure 29). Le bore induit donc dans le gap des **niveaux accepteurs** d'électrons.

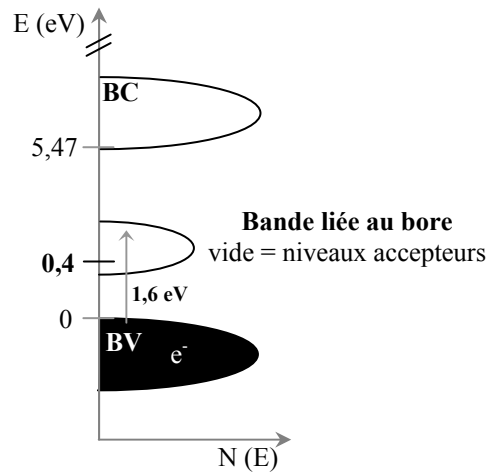
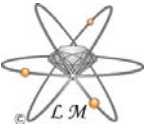


Figure 29 : Niveaux accepteurs du bore dans le gap du diamant, formant une bande vide. *Boron acceptor levels in the gap lead to the creation of an empty band.*

L'élargissement de la bande, induite par l'augmentation du nombre d'atomes de bore et les vibrations thermiques, va ainsi permettre l'absorption des grandes longueurs d'onde et notamment celles du rouge à l'orangé (par exemple à 1,6 eV, Figure 29). En absorbant ces longueurs d'onde, le diamant apparaît **bleu** (quelques ppm de bore sont suffisants). La création de trous dans la bande de valence, par promotion d'électrons vers les niveaux accepteurs va conférer aux diamants bleus des propriétés de conduction à température ambiante. Le matériau isolant (diamant « pur ») devient ainsi un semi-conducteur par dopage de type p.

6.3. Principaux défauts présents dans les diamants

C'est ici la spectroscopie UV visible qui va permettre d'identifier les défauts structuraux (ou centres) **optiquement actifs**. Cette méthode est fondée sur l'absorption des fréquences de la lumière visible et de l'UV par les défauts, absorptions liées à la **configuration atomique** et à la **concentration** de ces mêmes défauts. Le nom d'un centre fait référence à sa **nature atomique** (ex. GR1 : GR pour « *General Radiation* »), la valeur qui lui est associée (en nm ou en eV) à **une transition électronique de ce centre** (ex. 740,9 nm pour GR1).



6.3.1. Continuum

Il peut être responsable de la couleur brune du diamant s'il représente une vraie absorbance. Pour générer cette couleur brune, l'absorption varie comme une fonction en E^3 (Hounscome *et al.*, 2005), celle-ci augmentant graduellement des faibles énergies vers les hautes énergies, sans maximum apparent (Figure 30). Ces absorptions seraient dues à des transitions $\pi - \pi^*$ ou $\pi - \sigma^*$ de niveaux situés dans le gap (Heggie *et al.*, 2002).

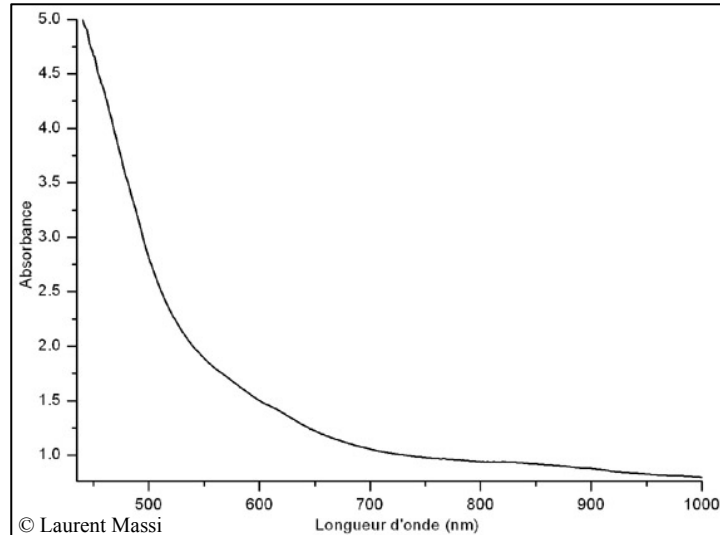


Figure 30 : Continuum d'absorptions UV visible responsable de la couleur brune. *UV visible continuum of absorptions responsible for the brown color.*

6.3.2. La lacune V

La lacune correspond à l'absence, dans le réseau, d'un atome de carbone sur un site carbone (donc création de quatre liaisons pendantes, Figure 31). La lacune de carbone peut être créée par tous types d'irradiations, naturelle ou artificielle.

Le centre lié à la présence de la **lacune neutre** (V°) est appelé **GR**. La transition électronique la plus importante liée à V° est nommée GR1 (à 740,9 nm) ; mais il existe aussi toute une série de fines absorptions entre 430,7 nm et 413,6 nm (nommée GR2-8) liée à ce centre. La transition électronique liée à GR1 a lieu entre le niveau 1E (état fondamental) et le niveau 1T_2 (état excité) du défaut de symétrie T_d (Zaitsev, 1992).

Le centre lié à la présence de la **lacune chargée négativement** (V^- i.e. 5 électrons) est appelé **ND1**. La transition électronique liée à V^- (393,6 nm) a lieu entre le niveau 4A_2 (fondamental) et le niveau 4T_1 (état excité) du défaut de symétrie ponctuelle T_d (Twitchen *et al.*, 1999).

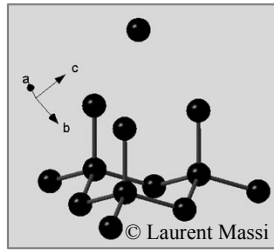


Figure 31 : Lacune de carbone. *Carbon vacancy.*

6.3.3. Le centre C

Le centre C correspond à un atome d'azote qui remplace un atome de carbone. Ce centre est actif en infrarouge (cf. § 5.3.2.1.) et dans le visible. Sur un spectre UV visible, ce centre est responsable d'un accroissement brutal de l'absorption (nommée « **cut off** ») à partir de 560 nm (Figure 32).

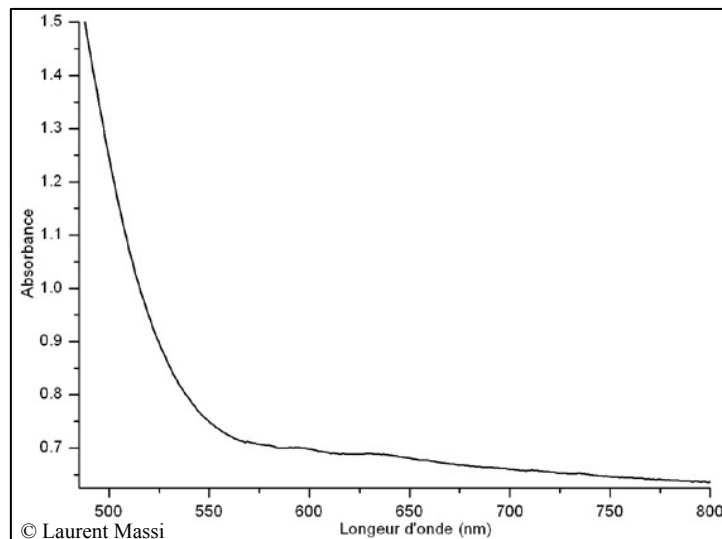


Figure 32 : Spectre UV visible typique d'un diamant synthétique jaune de type Ib. *Typical UV visible spectrum of a yellow type Ib diamond.*

L'absorption d'une partie du vert et de la totalité du bleu et du violet engendre les couleurs jaune à jaune orangé à orangé de ces diamants (Collins, 1982).

6.3.4. Les centres Ni ($i = 1$ à 10)

« N » pour « *Naturally occurring* ». Les absorptions liées à ces défauts se situent dans l'UV - visible - proche infrarouge (Tableau 1).

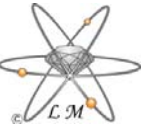


Tableau 1 : Liste des absorptions liées aux centres Ni ($i = 1$ à 10) (de Zaitsev, 2001). List of Ni ($i = 1$ to 10) centres (from Zaitsev, 2001).

Ni	longueur d'onde (nm)	N _i	Longueur d'onde (nm)
N10	248,0	N5	329,6
N9	235,9	N4	344,2
N8	296,0	N3	415,5
N7	306,5	N2	477,6
N6	315,6	N1	826,0

Les défauts les plus fréquemment rencontrés dans les diamants naturels sont **N3** (à 415,2 nm) et **N2** (à 477,6 nm).

Le centre N3 est un agrégat formé de **trois atomes d'azote substitués entourant une lacune de carbone** (défaut [N₃-V], Figure 33 en insert).

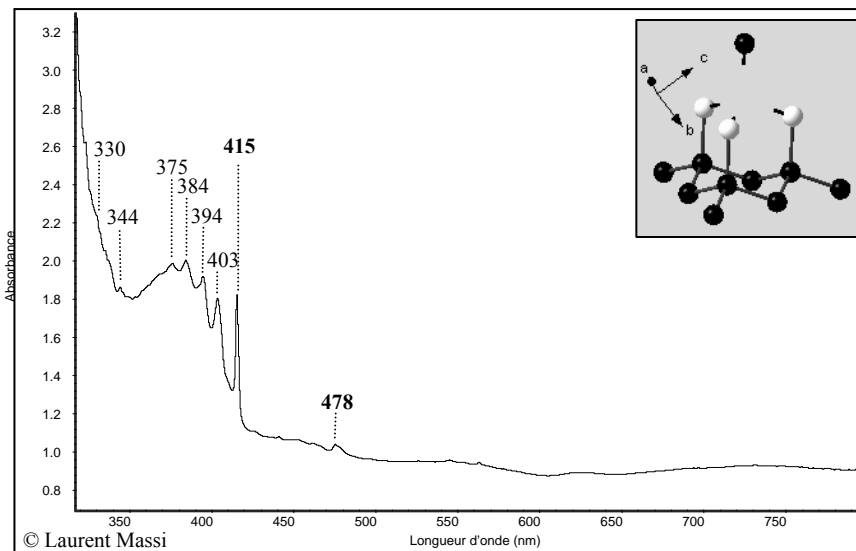


Figure 33 : Spectre UV visible d'un diamant jaune possédant le centre N3 (cf. en insert) ainsi que sa structure vibronique, et N2. UV visible spectrum of a fancy yellow diamond containing N3 (cf. the inset), and its vibronic structure, and N2 centre.

Très souvent détecté dans les diamants naturels de type Ia contenant des agrégats B (Zaitsev, 2001) il est inactif en infrarouge. L'absorption à zéro phonon est à 415,2 nm (2,985 eV) tandis que sa structure vibronique se situe pour partie dans le visible pour partie dans l'UV (à 403,6 ; 394,6 ; 384,5 et 375,8 nm, Figure 33).

Ce centre est associé à la transition électronique permise qui a lieu entre le niveau 2A_1 et 2E du groupe ponctuel C_{3v} (Mita *et al.*, 2001). Il est responsable de la luminescence **bleue**, la **couleur d'émission du diamant la plus répandue**. Tous les diamants

possédant des centres N3 ne sont pas obligatoirement luminescents. En effet, si ces diamants possèdent de grandes quantités d'agrégats A, l'émission de lumière due aux N3, toujours présente, sera *quenchée* (i.e. diminuée) par **transfert d'énergie** aux agrégats A, défaut connu comme « poison » de la luminescence. Pour un centre N3 la probabilité de ce transfert à un agrégat A est, en unité de temps, d'environ $0,3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ (Davies, 1994), ce qui fait de l'agrégat A un piège de la luminescence relativement efficace.

Tandis que la transition électronique liée à N3 est autorisée par les règles de sélection, le centre $[\text{N}_3\text{-V}]$ possède des transitions interdites, mais tout de même actives dans le visible (i.e. observables) par rupture de ces règles. La raison avancée à cette rupture des règles de sélection est une **distorsion du centre** (Davies et Thomaz, 1979). Les transitions interdites, qui partent de l'état fondamental commun à N3 (Davies *et al.*, 1978) sont observées à 477,6 nm (2,596 eV, **N2**) et 344,2 nm (3,603 eV, **N4**) (Figure 34).

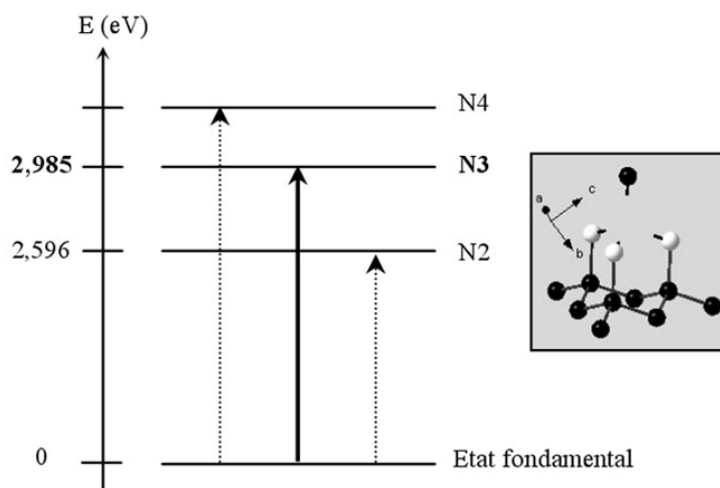
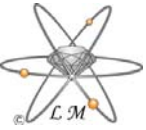


Figure 34 : Schéma des transitions électroniques du centre $[\text{N}_3\text{-V}]$ (insert) : N3 autorisée, N2 et N4 interdites mais mesurables grâce à une distorsion du centre. *Sketch of electronic transitions of $[\text{N}_3\text{-V}]$ (insert): N3 (allowed) and N2, N4 (forbidden). N2 and N4 become measurable because of distortion of the centre.*



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

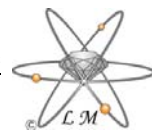
A	46
B	46
C	47
D	49
E	50
F	51
G	52
H	53
I	54
J	55
K	55
L	56
M	56
N	58
O	59
P	59
R	59
S	60
T	62
V	62
W	62
Z	63

**A**

- **Aïn M.** (1991) Spectroscopie, partie A, Université de Paris Sud, 72 pages.
- **Aoki K., Yamawaki H., Sakashita M.** (1993) Phase study of solid CO₂ to 20 GPa by infrared-absorption spectroscopy, Physical review B, vol. 48, No. 13, pp. 9231 - 9234.
- **Avalos V., Dannefaer S.** (2003) Vacancy type defects in brown diamonds investigated by positron annihilation, Physica B, vol. 340- 342, pp. 76 – 79.

B

- **Badzian A., Simonton T., Messier R., Spear K.E., Roy R.** (1986) Vapor deposition synthesis of diamond, in S.P.I.E. Proceedings Series, vol. 683, Infrared and Optical Transmitting Materials, Society for Photooptical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, pp. 127-138.
- **Bariand P., Poirot J-P.** (1998) Larousse des pierres précieuses, Edition Larousse Bordas, 286 pages.
- **Barnes R., Bangert U. Martineau P., Fisher D., Jones R., Hounscome L.** (2006) Combined TEM and STEM study of the brown colouration of natural diamonds, Journal of Physics: Conference Series, vol. 26, pp. 157 - 160.
- **Bastin J.A., Mitchell E.W., Whitehouse J.** (1959) Use of an integrating sphere to distinguish between absorption and scattering in solids, British Journal of Applied Physics, vol. 10, pp. 412 - 416.
- **Bauer M., Spencer L.J.** (1904) in Precious stone, C. Griffin and Co., London, p. 119.
- **Bernier P., Lefrant S.** éditeurs (1997) le carbone dans tous ses états, Gordon and Breach Science Publishers, 564 pages.
- **Blumenau A.T., Heggie M.I., Fall C.J., Jones R., Frauenheim** (2002) Dislocations in diamond: Core structures and energies, Physical Review B, vol. 65, pp. 205205-1 – 205205-8.
- **Blumenau A.T., Jones R., Frauenheim T., Willens B., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Fisher D., Martineau P.M.** (2003)a Dislocations in diamond, Dissociation into partials and their glide motion, Physical Review B, vol. 68, pp. 014115-1 – 014115-9.
- **Blumeau A.T., Jones R., Frauenheim T.** (2003)b The 60° dislocation in diamond and its dissociation, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 15, pp. S2951 - S2960.
- **Bokii G.B., Bezrukov G.N., Kluev Ju. A., Naletov A.M., Nepsha V.I.** (1986) Natural and Synthetic Diamonds, Nauka, Moscow (in Russian).



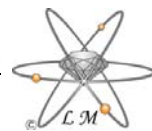
- Briddon P.R., Heggie M.I., Jones R.** (1992) Theory of nitrogen and platelets in diamond, *Materials Science Forum*, vol. 83 - 87, pp. 457 - 462.
- Briddon P.R., Jones R.** (1991) in *Proceedings of the Second International Conference on New Diamond Science and Technology*, Washington DC, 1990, Edited by Messier R., Glass J.T., Butler J.E., Roy T. (Material Research Society, Pittsburg, 1991), p. 63.
- Briddon P.R., Jones R., Lister G.M.S** (1988) Hydrogen in diamond, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, pp. L1027 - L1031.
- Briddon P.R., Jones R.** (1993) Theory of impurities in diamond, *Physica B, Condensed Matter*, vol. 185, No. 1-4, pp. 179-189.
- Brozel M. R., Evans T., Stephenson R. F.** (1978) Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 361, No. 1704, pp. 109-127.
- Bundy F.P., Kasper J.S.** (1967) Hexagonal diamond - A new form of carbon, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, No. 9, pp. 3437 - 3446.

C

- Cartigny P.** (2002) La genèse du diamant, *Pour la Science*, Dossier No. 35, pp. 12 - 15.
- Chalain J-P.** (2003) A natural yellow diamond with nickel-related optical centres, *Gem News International, Gems and Gemology*, vol. 39, No. 4, pp 325-326.
- Charrette J.J.** (1959) Le spectre infrarouge a grande dispersion des trois types de diamant et ses variations en fonction de la température, *Physica*, vol. 25, No. 7-12, 1303 - 1312.
- Charrette J.J.** (1961) Essai de classification des bandes d'absorption infrarouge du diamant, *Physica*, vol. 27, No. 11, 1061 - 1073.
- Cherns D., Kaneko K., Hovsepian A., Lang A.** (1997) Measurement of the lattice displacement across {100} platelets in diamond by large-angle convergent-beam electron diffraction, *Philosophical Magazine A*, vol. 75, No. 6, pp 1553-1566.
- Chevallier J., Jomard F., Teukam Z., Koizumi S., Kanda H., Sato Y., Deneuve A., Bernard M.** (2002) Hydrogen in n-type diamond, *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 1566 - 1571.



- **Chrenko R.M., McDonald R.S., Darrow K.A.** (1967) Infra-red spectra of diamond coat, *Nature*, vol. 4, pp. 474 - 476
- **Chrenko R.M., Strong H.M.** (1975) Physical properties of diamond, Report No. 75CRDO89, General Electric Company, Schenectady, New York.
- **Claessens-Peré A.M., Walgrave J.** (1993) A sparkling age: 17th Century Diamond Jewellery, publ. by the Diamantmuseum, Antwerp, Belgium, 233 pages.
- **Clark C.D., Ditchburn R.W., Dyer H.B.** (1956) The absorption spectra of irradiated diamonds after heat treatment, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, vol. 237, pp. 75-89.
- **Clark C.D., Collins A.T., Woods G.S.** (1992) Absorption and luminescence spectroscopy dans “The properties of natural and synthetic diamond”, Edited by Field J.E., Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, pp. 36 - 79.
- **Claxton T. A., Evans A., Symons M. C. R.** (1986) Self-consistent field cluster investigation of muonium-related paramagnetic centres in diamond, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 82, No. 11, pp. 2031 - 2037.
- **Collins A.T.** (1980) Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, pp. 2641 – 2650.
- **Collins A.T.** (1982) Colour centres in diamond, *Journal of gemmology*, vol. 18, No. 1, pp 37-75.
- **Collins A.T.** (1993) Overview of electrical conductivity in diamond, in “Properties and growth of diamond”, Edited by G. Davies, EMIS Datareviews Series No.9, IEE, Inspec, London, pp. 263-264.
- **Collins A.T.** (2001) The colour of diamond and how it may be changed, *Journal of Gemmology*, vol. 27, pp 341-359.
- **Collins A.T., Mohammed K.** (1982) Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamond, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, pp. 147-158.
- **Collins A.T., Woad P.J., Woods G.S., Kanda H.** (1983) Localised vibrational modes in diamonds grown from mixed carbon isotopes, *Diamond and Related Materials*, vol. 3, No. 2-4, pp. 136-141.
- **Collins A.T., Kanda H., Kitawaki H.** (2000) Colour changes produced in natural brown diamond by high pressure, high temperature treatment, *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp 113-122.



- Collins A. T., Woad P. J., Woods G. S., Kanda H.** (1993) Localised vibrational modes in diamonds grown from mixed carbon isotopes, *Diamond and Related Materials*, vol. 2, No. 2 - 4, pp. 136 - 141.
- Cox S.F.J., Symons M.C.R.** (1986) Molecular radical models for the muonium centres in solids, *Chemical Physics Letters*, vol. 126; No. 6, pp. 516 - 525.

D

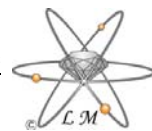
- Davies G.** (1976) The A nitrogen aggregate in diamond - its symmetry and possible structure, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 9, pp. L537-L542
- Davis G.** (1994) Properties and growth of diamond, *EMIS Datareviews Series No.9*, IEE, Inspec, London, 437 pages.
- Davies G., Hamer M.F.** (1976) Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, vol. 348, No. 1653, pp. 285-298.
- Davies G, Collins A.T., Spear P.** (1984) Sharp infra-red absorption lines in diamond, *Solid State Communication*, vol. 49, No. 5, pp. 433-436.
- Davies G., Welbourne [sic] C.M., Loubser J.H.N.** (1978) Optical and electron paramagnetic effects in yellow type Ia diamonds, *Diamond Research*, pp. 23 - 30.
- Davies G., Thomaz M.F.** (1979) The N3 centre, *Industrial Diamond Review*, pp. 18-23.
- De Beers Patent** (2000) High temperature / high pressure colour change of diamond, IPN: WO 01/72404 A1.
- De Beers Patent** (2000) High temperature / high pressure colour change of diamond, IPN: WO 01/72405 A1.
- De Corte K., Nouwen B., De Weerd F., Van Royen J.** (2001) Natural type Ib diamonds, *UHPM Workshop 2001 at Waseda University*, pp. 43 – 47.
- DeVries R.C.** (1975) Plastic deformation and “work-hardening” of diamond, *Materials Research Bulletin*, 10, 11, 1193-1199.
- De Weerd F.** (2001) Defect aggregation and dissociation in diamonds during annealing under HPHT conditions, *Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon technology Joint Conference*, Tzeng Y., Miyoshi K., Yoshikawa M., Murakawa M., Koga Y., Kobashi K., Amaratunga G.A.J. editors, 232-236.



- **De Weerd F., Kupriyanov I.N.** (2002) Report on the influence of HPHT annealing on the 3107 cm^{-1} hydrogen related absorption peak in natural type Ia diamond, *Diamond and Related Materials*, 11, 714-715.
- **De Weert F., Pal'yanov Y., Collins A.T.** (2003) Absorption spectra of hydrogen in ^{13}C diamond produced by HPHT synthesis, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. 3163 - 3170.
- **De Weerd F., Van Royen J.** (2001) Defect in coloured natural diamonds, *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp 474-479.
- **Dieulafait L.** (1874) *Diamonds and Precious Stones. A Popular Account of Gems*, NY: Scribner, Armstrong & Co., New York, 292 pages.
- **Du Preez L.** (1965) Electron paramagnetic resonance and optical investigations of defects centres in diamond, these de doctorat, University of the Witwatersrand, Johannesburg.

E

- **Eberlé J-M.** (2002) Les gisements de diamants, *Pour la science*, Dossier No. 35, pp. 18 - 25.
- **Estle T. L., Estreicher S., Marynick D. S.** (1987) Bond-centered hydrogen or muonium in diamond: The explanation for anomalous muonium and an example of metastability, *Physical review Letters*, vol. 58, No. 15, pp. 1547 - 1550.
- **Estreicher S., Ray A.K., Fry J.L., Marynick D.S.** (1985) Surface effects in cluster calculations of energy profiles of muonium in diamond, *Physical Review Letters*, vol. 55, No. 19, pp. 1976 - 1978.
- **Estreicher S., Ray A.K., Fry J.L., Marynick D.S.** (1986) Interstitial hydrogen in diamond: a detailed Hartree-Fock analysis, *Physical Review B*, vol. 34, No. 9, pp. 6071 - 6079.
- **Estreicher S., M.A. Roberson** (1994) Hydrogen and hydrogen dimers in c-C, Si, Ge, and α -Sn, *Physical Review B*, vol. 50, No. 17, pp. 17018 - 17027.
- **Evans T.** (1992) Aggregation of nitrogen in diamond, dans "The properties of natural and synthetic diamond", Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, p. 259 – 290.
- **Evans T., Qi Z.** (1982) The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond, *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 381, pp. 159-178.



•**Ewels C.P., Wilson N.T., Heggie M.I., Jones R., Briddon P.R.** (2001) Graphitization at diamond dislocation cores, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, pp. 8965-8972.

F

•**Ferrer N., Nogués-Carulla J.M.** (1996) Characterisation study of cut gem diamond by infrared spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, vol. 5, pp. 598-602.

•**Field J.E.** (1983) Diamond: properties and definitions. Paper presented at the DeBeers 1982 Diamond Conference.

•**Field J.E.** (1992) The properties of natural and synthetic diamond, Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, 710 pages.

•**Field J.E.** (1992) Appendix: tables of properties dans "The properties of natural and synthetic diamond", Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, p. 670.

•**Fisher D., Spits R.A.** (2000) Spectroscopic evidence of GE-POL HPHT-treated natural type IIa diamonds, *Gems and Gemology*, vol. 36, No. 1, pp 42-49.

•**Fritsch E.** (1998) "The nature of color in diamond" in "The nature of diamonds", editor G.E. Harlow, American Museum of Natural History, chap 2, pp. 23-47.

•**Fritsch E.** (2005) More on spectroscopy of yellow diamonds, *Letters, Gems and Gemology*, vol. 41, No. 4, pp 297.

•**Fritsch E., Deljanin B.** (2001) Les diamants de types I traits à HPHT: Novateck, General Electric, russes et suédois, *Association Française de Gemmologie*, vol. 141-142, pp 54-58.

•**Fritsch E., Waychunas G.A.** (1994) Gemstones, in *Fluorescence, Gems and Minerals under ultraviolet light*, Manuel Robbins, Geoscience Press Inc., Arizona, 374 pages.

•**Fritsch E., Scarratt K.** (1989) Optical properties of diamond with an unusual high hydrogen content, *Society for photooptical engineering (S.P.I.E.)*, vol. 1146: *Diamonds Optics II*, pp. 201 - 206.

•**Fritsch E., Scarratt K.** (1992) Natural-color nonconductive gray-to-blue diamonds, *Gems and Gemology*, vol. 28, No. 1, pp 35-42.

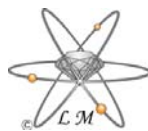
•**Fritsch E., Scarratt K.** (1993) Gemmological properties of type Ia diamonds with an usual high hydrogen content, *Journal of Gemmology*, vol. 23, No. 8, pp 451-460.



- Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T.** (1991) Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content, *New Diamond Science and Technology*, MRS International Conference Proceedings, MRS Pittsburgh PA, 671-676.
- Fritsch E., Rondeau B., Notari F., Massi L.** (2004) “Hydrogen-rich diamonds: a fresh look through old samples”, *De Beers Diamond Conference - Warwick*, United Kingdom.
- Fox M.** (2003) *Optical properties of solids*, Oxford University Press, New York, USA, 305 pages.
- Frondel C., Marvin U.B.** (1967) Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond, *Nature*, vol. 214, pp. 587-589.

G

- Giardini A.A., Melton C.E.** (1975) Chemical data on a colorless Arkansas diamond and its black amorphous C-Fe-Ni-S inclusion, *American Mineralogist*, vol. 60; No. 9 - 10, pp. 934 - 936.
- Goldschmidt V., von Fersman A.** (1955) *Der Diamant*, 566 pages.
- Goss J.P.** (2003) Theory of hydrogen in diamond, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, R551 - R580.
- Goss J. P., Briddon P. R., Jones R., Heggie M.I.** (2006) Platelets and the $\langle 110 \rangle_{a_0/4} \{001\}$ stacking fault in diamond, *Physical Review B*, vol. 73, pp. 115204(1) - 115204(6).
- Goss J.P., Coomer B.J., Jones R., Shaw T.D., Briddon P.R., Öberg S.** (2001) Interstitial aggregates in diamond, *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 434-438.
- Goss J.P., Jones R., Heggie M.I., Ewels C.P., Briddon P.R., Öberg S.** (2002) Theory of hydrogen in diamond, *Physical Review B*, vol. 65, pp. 115207-1 - 115207-13.
- Graham R.J., Buseck P. R.** (1994) Cathodoluminescence of brown diamonds as observed by transmission electron microscopy, *Philosophical Magazine B*, vol. 70, No. 6, pp 1177-1185.
- Gruosi F.** (1999) *Le diamant noir*, De Grisogono, Genève, 71 pages.
- Guillaumont R.** (1997) *Atomes, ions et molécules, Systèmes mono et polyélectroniques*, Ed. UPS, 215 pages.



•**Guymont M.** (2003) Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Belin, 448 pages.

H

•**Hainschwang T.** (2003) Classification and color origin of brown diamond, Diplôme d'Université de Gemmologie, Nantes, 91 pages.

•**Hainschwang T.** (2004) Les diamants bruns : classification et origine de la couleur, AFG Revue de Gemmologie, No. 150, pp. 13 – 17.

•**Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L.** (2006) Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC” diamonds), and the H2 absorption, Diamond and Related Materials, vol. 15, pp. 1555 - 1564.

•**Hall M.** (2004) “Summaries of some of presentation of the Materials Research Society, Boston, Massachusetts, 2003”, Gem New International, Gems and Gemology, vol. 40, No. 1, pp. 83.

•**Hall M., Moses T.M.** (2000) Diamond: blue and pink, HPHT annealed, Gem Trade Lab Notes, Gems and Gemology, vol. 36, No. 3, pp. 254 - 255.

•**Hanley, P. L., Kiflawi, I. and Lang, A. R.** (1977) On topographically identifiable sources of cathodoluminescence in natural diamonds, Philosophical transactions of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences, vol. 284, pp. 329-368.

•**Hanneman R.E., Strong H.M., Bundy F.P.** (1967) Hexagonal diamond in meteorites: implications, Science, vol. 155, pp. 995 - 997.

•**Hanson R.C., Jones L.H.** (1981) IR and Raman studies of pressure effects on the vibrational modes of solid CO₂, Journal of Chemical Physics, vol. 75, No. 3, pp. 1102 - 1112.

•**Haralyi N.L.E., Hasui Y., Rodrigues A.S.** (1994) The second biggest Brazilian diamond: 602 carats, Geociencias, vol. 13, No. 1, pp. 213 - 221.

•**Hargett D.** (1988) Diamond: grayish purple, Gem Trade Lab Notes, Gems and Gemology, vol. 24, No. 2, pp. 112.

•**Harlow G.E.** (1998) “What is diamond” dans “The nature of diamonds”, éditeur G.E. Harlow, American Museum of Natural History, chap 1, 5-22.

•**Harris H.** (1994) Fancy-color diamonds, Fancoldi Registered Trust, Liechtenstein, 184 pages.



- **Harris J.W.** (1987) Recent physical, chemical and isotopic research of diamond, in “Mantle Xenoliths” edited by P.H. Nixon, John Wiley and Sons Ltd edition, pp. 477 - 500.
- **Harris J.W.** (1992) Diamond geology, in “The properties of natural and synthetic diamond”, Edited by Field J.E., Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, pp. 345-393.
- **Heggie M.I., Jenkins S., Ewels C.P., Jemmer P., Jones R., Briddon P.R.** (2000) Theory of dislocations in diamond and silicon and their interaction with hydrogen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, pp. 10263-10270.
- **Heggie M.I., Ewels C.P., Martsinovich N., Scarle S., Jones R., Goss J-P., Hourahine B., Briddon P.R.** (2002) Glide dislocations in diamond: first principles calculations of similarities with and differences from silicon and the effects of hydrogen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 12689-12696.
- **Hofer S.C.** (1985) Pink diamonds from Australia, *Gems and Gemology*, vol. 21, No. 3, pp. 147 - 155.
- **Hofer S.C.** (1998) Coloured diamonds, Ashland Press, New York, USA, 742 pages.
- **Holbeck J. D., Nielsen B. B., Jones R., Sitch P., Öberg S.** (1993) H_2^* defect in crystalline silicon, *Physical Review Letter*, vol. 71, No. 6 - 9, pp. 875 - 878.
- **Holzschuh E., Kündig W., Meier P. F., Patterson B. D., Sellschop J. P. F., Stemmet M. C., Appel H.** (1982) Muonium in diamond, *Physical Review A*, vol. 25, No. 3, pp. 1272 - 1286.
- **Hounscome L. S., Jones R., Martineau P. M., Shaw M. J., Briddon P. R., Öberg S., Blumenau A. T., Fujita N.** (2005) Optical properties of vacancy related defects in diamond, *Physica Status Solidi a*, vol. 202, No. 11, pp. 2182 - 2187.
- **Hudson P.R.W., Tsong I.S.T.** (1977) Hydrogen impurity in natural gem diamond, *Journal of Materials Science*, vol. 12, No. 12, pp. 2389 - 2395.
- **Humble P., Hannink R.H.J.** (1978) Plastic deformation of diamond at room temperature, *Letters to Nature*, vol. 273, pp. 37 - 39.

I

- **Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J.** (2002) Optical characterization of natural Argyle diamonds, *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 125-131.



J

- **Jones N.** (2004) GM Marketing Rio Tinto Diamonds, NCDIA Basel speech, Basel Watch and Jewellery Fair.
- **Jorge M. I. B., Pereira M. E., Thomaz M. F., Davies G., Collins A. T.** (1983) Decay times of luminescence from brown diamonds, Portugal Physics, vol. 14, No. 3-4, pp. 195-210.

K

- **Kaiser W., Bond W.L.** (1959) Nitrogen, a major impurity in common type Ia diamond, Physical review, vol. 115, No. 4, pp. 857 - 863.
- **Kanai C., Shichibu Y., Watanabe K., Takakuwa Y.** (2002) Ab initio study on surface segregation of hydrogen from diamond C(100) surfaces, Physical Review B, vol. 65, No. 15, pp. 153312-1 - 153312-4.
- **Kane R.E.** (1987) Three notable fancy-color diamonds: purplish red, purple-pink and reddish purple, Notes and New Techniques, Gems and Gemology, vol. 23, No. 2, pp. 90 - 95.
- **Kane R.E., McClure S.F., Menzhausen J.** (1990) The legendary Dresden green diamond, Gems and Gemology, vol. 26, No. 4, pp. 248 - 266.
- **Katayama-Yoshida H., Nishimatsu T., Motoshiromitsu Y., Orita N.** (1999) International Symposium on Advances Materials (ISAM'99), p. 35.
- **Kaukonen M., Peräjoki J., Nieminen R. M., Jungnickel G., Frauenheim Th.** (2000) Locally activated Monte Carlo method for long-time-scale simulations, Physical Review B, vol. 61, No. 2, pp. 980 - 987.
- **Kiflawi I., Fisher D., Kanda H., Sittas G.** (1996) The creation of the 3107 cm^{-1} hydrogen absorption peak in synthetic diamond single crystals, Diamond and Related Materials, vol. 5, pp. 1516-1518.
- **Kiflawi I., Welbourn C.M., Woods G.S.** (1993) One-phonon absorption by type IIa diamonds, Solid State Communication, vol. 85, No. 6, pp. 551-552.
- **King J.M., Moses T.M., Shigley J.E., C.M. Welbourn, S. C. Lawson, M. Cooper** (1998) Characterization and grading of natural-color type-IIb diamonds, Gems and Gemology, Vol. 34, No. 4, pp. 246 – 268.



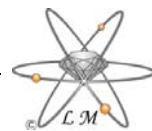
- King J.M., Shigley J.E., Gelb T.H., Guhin S.S., Hall M., Wang W.** (2002) Characterization and grading of natural-color pink diamonds, *Gems and Gemology*, Vol. 38, No. 2, pp. 128 – 147.
- King J.M., Shigley J.E., Gelb T.H., Guhin S.S., Hall M., Wang W.** (2005) Characterization and grading of natural-color yellow diamonds, *Gems and Gemology*, Vol. 41, No. 2, pp. 88 – 115.
- Knight D.S., White W.B.** (1989) Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *Journal of Materials Research*, vol. 4, No. 2, pp. 385-393.
- Koeberl C., Masaitis V.L., Shafranovsky G.I., Gilmour I., Langenhorst F., Schrauder M.** (1997) Diamonds from the Popigai impact structure, Russia, *Geology*, vol. 25, No. 11, pp. 967 - 970.
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E.** editors (1992) Colored diamonds, *Gem News, Gems and Gemology*, vol. 28, No. 1, pp. 58.
- Kurdumov A.V., Malogolovets V.G., Novikov N.V, Piljankevich A.H., Shulman L.A.** (1994) Polymorphous Modification of Carbon and Boron Nitride, *Metallurgija*, Moscou (en russe).
- Kurz W., Mercier J.P., Zambelli G.** (1987) Introduction à la science des matériaux, Livre 1, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse, 361 pages.

L

- Lawson S.C., Davies G., Collins A.T., Mainwood A.** (1992) The “H2” optical transition in diamond: the effects of uniaxial stress perturbations, temperature and isotopic substitution, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol., pp. 3439 - 3452.
- Lonsdale K.** (1971) Formation of Lonsdaleite from single-crystal graphite, *The American Mineralogist*, vol.56, pp.333-336.

M

- Maclear R. D., Connell S. H., Doyle B. P., Machi I. Z., Butler J. E., Sellschop J. P. F., Naidoo S. R., Fritsch E.** (1998) Quantitative trace hydrogen distributions in natural diamond using 3D-micro-ERDA microscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 136 - 138, pp. 579 - 582.



- **Maddison P., Kammerling R.C.** (1993) Brown-pink diamond with “green graining”, *Gems and Gemology*, vol. 29, No. 3, pp. 198 - 199.
- **Mainwood A.** (1994) Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond, *Physical Review* vol. B49, pp. 7934 - 7940.
- **Massi L.** (2003) Défauts responsables de la couleur brune dans les diamants, Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies, Université de Nantes, 35 pages.
- **Massi L.** (2006) Etudes des défauts dans les diamants bruns et les diamant riches en hydrogène, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 336 pages.
- **Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F.** (2005) The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond, *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 1623 - 1629.
- **Mehandru S.P., Anderson A.B.** (1992) Hydrogen binding and diffusion in diamond, *Journal of Materials Research*, vol. 7, No.3, pp. 689 - 695.
- **Melton C. E., Giardini A.A.** (1974) The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil, *The American Mineralogist*, vol. 59, No. 7 - 8, pp. 775 - 782.
- **Melton C. E., Giardini A.A.** (1975) Experimental results and a the theoretical interpretation of gaseous inclusions found in Arkansas natural diamonds, *The American Mineralogist*, vol. 60, No. 5 – 6, pp. 413 - 417.
- **Melton C. E., Salotti C.A., Giardini A.A.** (1972) The observation of nitrogen, water, carbon dioxide, methane and argon as impurities in natural diamonds, *The American Mineralogist*, vol. 57, No. 9 – 10, pp. 1518 - 1523.
- **Merrill G.** (1922) *Handbook of gems and Precious Stones*, U.S. Govt. printing Office, Washington, DC, USA.
- **Meyer H.O.A.** (1985) Genesis of diamond: a mantle saga, *American Mineralogist*, vol. 70, pp. 344 - 355.
- **Mita Y., Kanehara H., Nisida Y.** (1997) Photochromic behaviour of the N3 centre in neutron-irradiated and annealed type-Ib diamond, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 76, No. 2, pp. 93 - 97.
- **Miyazaki T., Okushi H., Uda T.** (2002) Shallow Donor State Due to Nitrogen-Hydrogen Complex in Diamond, *Physical Review Letters*, vol. 88, No. 6, pp. 066402-1 - 066402-4.
- **Moses T.** (1992) Colored diamond crystal set in a “Renaissance ring”, *Gems and Gemology*, *Gem Trade Lab Notes*, vol. 28, No. 4, pp. 263.



- **Moses T., King J.M.** (1994) Color Origin, “Unnamed Brown”, *Gems and Gemology*, Gem Trade Lab Notes, vol. 30, No. 1, pp. 39 – 40.
- **Moses T., Reinitz I.M., Johnson M.L., King J.M., Shigley J.E.** (1997) A contribution to understanding the effect of blue fluorescence on the appearance of diamonds, *Gems and Gemology*, vol. 33, No. 4, pp. 244-259.
- **Murray J.** (1839) *A Memoir on the Diamond*, 2nd edition, Relfe and Fletcher, Southampton, UK.

N

- **Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P., Badalyan A. G., Baker J.M., Twitchen D. J., Newton M.E., Lawson S.C., Yuryeva O.P., Feigelson B. N.** (1999) A study of ¹³C hyperfine structure in the EPR of nickel-nitrogen-containing centres in diamonds and correlation with their optical properties, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, pp. 7357-7376.
- **National History Museum - London** (2005) *Diamonds, The world's most dazzling exhibition*, 8 July 2005 - 26 February 2006, 60 pages.
- **Navon O.** (1991) High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption, *Letters to Nature, Nature*, vol. 353, pp. 746 - 748.
- **Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R. et Wasserburg G.J.** (1988) Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions, *Nature*, 335, 784-789.
- **Nasdala L., Smith D. C., Kaindl R., Ziemann M. A.** (2004) Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research, “Spectroscopic Methods in Mineralogy”, ed. by Beran A., Libowitzky, *EMU Notes in “Mineralogy”*, vol.6, chapter 7, pp. 281 - 343.
- **Nazaré H.** (1987) Uniaxial stress splitting of optical transitions at monoclinic II centres in cubic crystals: the 2,424 eV band in brown diamond, *Europhysics Letters*, vol. 4, No. 1, pp. 73-78.
- **Nazaré H., Thomaz F., Jorge I.B.** (1985a) Luminescence bands in natural brown diamond, *Solid State Communications*, vol. 55, No. 7, pp. 577-581.
- **Nazaré H., Jorge I.B., Thomaz F.** (1985b) The red luminescence spectrum of brown diamond: uniaxial-stress measurements, *Journal of Physics, C: Solid State Physics*, vol. 18, pp. 2371-2379.



•**Notari F.** (2002) Les diamants incolores en bijouterie, Pour la Science, Dossier No. 35, pp. 92 - 104.

O

•**Orlov Y.L.** (1977) The mineralogy of the diamond, John Wiley & Sons, New York, 235 pages.

P

•**Pereira M.E., Jorge M. I., Thomaz M. F.** (1986) The red luminescence spectrum of brown diamonds: vibronic coupling, Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 19, pp.1009-1015.

•**Pereira M.E., Jorge M. I.** (1987) Vibronic coupling to nearly localized modes in diamond, Solid State Communications, vol. 61, No. 2, pp. 75-78.

•**Pereira E., Santos L.** (1987) Long lived red luminescence in diamond, Journal of Luminescence, vol. 38, pp. 181-183.

•**Pereira M.E., Santos L.** (1988) Brown diamonds: long lived luminescing centres, Journal of Luminescence, vol. 40/41, pp. 139-140.

•**Pereira M.E., Santos L., Thomaz M. F.** (1984) Slow transition in diamond: the photoluminescing S1 centre, Journal of Luminescence, vol. 31/32, pp.179-181.

•**Pirouz P., Cockayne D.J.H., Sumida N., Sir Peter Hirsch, Lang A.R.** (1982) Dissociation of dislocation in diamond, Proceeding of the Royal Society of London A, vol. 386, pp. 241 - 249.

R

•**Reinitz I.M., Fritsch E., Shigley J.E.** (1998) An oscillating visible light optical centre in some natural green to yellow diamond, Diamond and Related Materials, vol. 7, pp. 313-316.

•**Reinitz I.E., Buerki P.R., Shigley J.E., McClure S.F., Moses T.M.** (2000) Identification of HPHT-treated yellow to green diamonds, Gems and Gemology, vol. 36, No. 2, pp. 128-137.



- Richebé M.** (1999) Les mélanges des couleurs, Guides de l'artiste, Gründ, 95 pages.
- Robertson R., Fox J.J., Martin A.E.** (1934) Two types of diamond, Philosophical Transactions, A232, 463-535.
- Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Chalain J-P., Notari F.** (2004) three historical 'asteriated' hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation, Diamond and Related Materials, vol. 13, pp. 1658 - 1673.
- Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Sirakian J-F.** (2005a) Diamants cubiques ou presque cubiques: définitions utiles sur la morphologie, Revue de l'AFG, no. 153, pp. 13 - 16.
- Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Sirakian J-F.** (2005b) Morphologie du diamant : combinaison de plusieurs mode de croissance. Les diamants « coated » et les diamants astériés, Revue de l'AFG, no. 154, pp. 13 - 17.
- Roskin G.A.** (1994) Photo masters for diamond grading, Gemworld International, Inc, Northbrook, Illinois, USA, 94 pages.
- Rousseau D.L., Bauman R.P., Portd S.P.S.** (1981) Normal mode determination in crystals, Journal of Raman Spectroscopy, vol. 10, p. 253.
- Runciman W.A., Carter T.** (1971) High resolution infra-red spectra of diamond, Solid State Communications, vol. 9, No. 5, pp. 315 - 317.

S

- Saada D., Adler J., Kalish R.** (2000) Lowest-energy site for hydrogen in diamond, Physical Review B, vol. 61, No. 16, pp. 10711-10715.
- Sahoo N., Mishra S. K., Mishra K. C., Coker A., Das T. P., Mitra C. K., Snyder L. C.** (1983) Self-Consistent-Field Investigation of Location and Hyperfine Interaction of Muonium in Diamond, Physical Review letters, vol. 50, No. 12, pp. 913 - 917.
- Saito R., Sresselhauss G., Dresselhaus M.S.** (1998) Physical properties of carbon nanotubes, Imperial College Press, London, 260 pages.
- Samsonenko N.D., Bokii G.B., Shul'ga N.A. and Timchenko V.I.** (1975) Nature of the changes in electrical and optical properties of natural diamonds, Soviet Physics Doklady, vol. 19, No. 10, pp. 710-712.
- Sautter V., Gillet P.** (1994) Les diamants, messenger des profondeurs de la Terre, La Recherche, No. 271, vol. 25, pp. 1238 - 1245.



- **Sautter V., Lorand J-P., Gillet P.** (2002) Le diamant, témoin des profondeurs, Pour la Science, Dossier No. 35, pp. 6 - 11.
- **Schrauder M., Navon O.** (1993) Solid carbon dioxide in a natural diamond, Nature, 365, 42-44.
- **Sekine T., Akaishi M., Setaka N., Kondo K.** (1987) Diamond synthesis by weak shock loading, Journal of Materials Science, vol. 22, No. 10, pp. 3615 - 3619.
- **Sellschop J.P.F.** (1992) Nuclear probe in the study of diamond, in "The properties of natural and synthetic diamond", Edited by Field J.E., Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, pp. 81-179.
- **Setton R.** (1997) Le carbone, élément fondamental pour la recherche et ses applications, « Le Carbone dans tous ses états », éditeurs Bernier P. et Lefrant S., Gordon and Breach Science Publishers, pp. 1 - 28.
- **Sève R.** (1996) Physique de la couleur, De l'apparence colorée à la technique colorimétrique, édition Masson, Paris, 334 pages.
- **Shigley J.E.** (2005) High-pressure - high-temperature treatment of gem diamonds, Elements, vol. 1, pp. 101 - 104.
- **Shigley J.E., Chapman J., Ellison R.K.** (2001) Discovery and mining of the Argyle Diamond Deposit, Australia, Gems and Gemology, vol. 37, No. 1, pp 26-41.
- **Sideras-Haddad E., Connell S. H., Sellschop J. P. F., Machi I. Z., Rebuli D., Maclear R. D. and Doyle B. P.** (2001) Hydrogen and oxygen chemistry and dynamics in diamond studied by nuclear microscopic techniques, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 181, pp. 419 - 425.
- **Smith C.P., Bosshart G., Ponahlo J., Hammer V.M., Klapper H., Schmetzer K.** (2000) GE-POL diamonds: before and after, Gems and Gemology, vol. 36, No. 3, pp 192-215.
- **Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L. and Lasher G.J.** (1959) Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond, Physical review, vol. 115, No. 6, pp. 1546 - 1553.
- **Solin S.A., Ramdas A.K.** (1970) Raman spectrum of diamond, Physical Review B, vol. 1, No. 4, 1687 - 1698.
- **Spencer L.** (1936) A Key to Precious Stones, Emerson, New York, USA, 237 pages.
- **Sunagawa I.** (2005) Crystals: Growth, Morphology and Perfection, Cambridge University Press, 295 pages.

**T**

- Tolansky S.** (1962) *The History and Use of Diamond*, Methuen and Co, London, UK.
- Tomilenko A.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Shebanin A.P.** (2001) fluid inclusions in natural diamonds, XVI ECROFI European Current research On Fluid Inclusions, Porto 2001, pp. 439 - 441
- Tréboit C.** (2006) *Diamants chocolat... à croquer*, A World of Dreams, No. 33, p. 58.
- Twitchen D.J., Hunt D.C., Smart V., Newton M.E., Baker J.M.** (1999) Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies determined by electron paramagnetic resonance (EPR), *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 1572-1575.

V

- Van Enckevort W.J.P., Visser E.P.** (1990) Photoluminescence microtomography of diamond, *Philosophical Magazine B*, vol. 62, No. 6, pp. 597 - 614.

W

- Wade F.** (1918) *A Textbook of Precious Stones*, GP Putnam's Sons, New York, 318 pages.
- Van Enckevort W.J.P., Visser E.P.** (1990) Photoluminescence microtomography of diamond, *Philosophical Magazine B*, vol. 62, No. 6, pp. 597 - 614.
- Wang S.Q., Ye H.Q.** (2003) First-principles study on the Lonsdaleite phases of C, Si and Ge, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, No. 12, pp. L197 – L202.
- Wang W., Moses T., Hall M., Shigley J., His-Tien Shen A.** (2005) Carbonate and solid CO₂ micro-inclusions in a large faceted gem diamond, *De Beers 56th Diamond Conference*, Oxford, p. 4.1 - 4.3.
- Welbourn C.M., Rooney M-L T., Evans D.J.F.** (1989) A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng Mine, *Journal of Crystal Growth*, No. 94, pp. 229 - 252.
- Wight D.R., Dean P.J.** (1967) Extrinsic recombination radiation from natural diamond: exciton luminescence associated with the N9 center, *Physical Review*, vol. 154, No. 3 - 15, pp. 689 - 696.



- **Wilks E.M., Wilks J.** (1987) Some mechanical properties of brown diamond and type IIa diamonds, *Wear*, 118, 161-184.
- **Wilks E.M., Wilks J.** (1991) Properties and applications of diamond, Butterworth-Heinemann, Oxford, 525 pages.
- **Woods G.S.** (1992) The “type” terminology for diamond in “Properties and growth of diamond”, éditeur G. Davies, pages 83-84.
- **Woods G.S., Collins A.T.** (1983) Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds, *Journal of Physics of Chemistry of Solids*, vol. 44, No. 5, pp. 471-475.
- **Woods G.S., Spear P.M., Welbourn C.M.** (1984) Diamond Conference - Oxford, United Kingdom (non publiée).

Z

- **Zaitsev A. M.** (1998) Optical properties dans “Handbook of industrial diamonds and diamond films”, édité par M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelov, Marcel Dekker, Inc., New York, 227-376.
- **Zaitsev A. M.** (2001) Optical properties of diamond, A data handbook, Springer-Verlag éditions, Berlin, 502 pages.
- **Zhou X., Watkins G. D., McNamara Rutledge K. M., Messmer R. P., Chawla S.** (1996) Hydrogen-related defects in polycrystalline CVD diamond, *Physical Review B*, vol. 54, No. 11, pp. 7881 - 7890.
- **Zitoun R.** (2004) Introduction à la physique des particules, 2^{ième} édition, Collection Sciences Sup, Dunod, 132 pages.