UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE (3MPL)

Année 2014

Nº attribuée par la bibliothèque

Diamants de type Ib: Relations entre les propriétés physiques et gemmologiques des diamants contenant de l'azote isolé

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline: Physique
Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée
et soutenue publiquement par

Thomas HAINSCHWANG

Le 30 mai 2014, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs: **Lutz NASDALA**, Professeur, Université de Vienne, Vienne, Autriche.
Malcolm HEGGIE, Professeur, Université de Surrey, Guildford, United Kingdom.

Examinateurs: **Guy OUVRARD**, Professeur, Université de Nantes, France.
Emmanuel FRITSCH, Professeur, Université de Nantes, France.
Benjamin RONDEAU, Maître de Conférences, Université de Nantes, France.
Franck NOTARI, Directeur de Recherche, GGTL Laboratories, Genève, Suisse.

Directeur de thèse: **Emmanuel FRITSCH**, Professeur, Université de Nantes, France.
Co-encadrant de thèse: **Benjamin RONDEAU**, Université de Nantes, France

REMERCIEMENTS

Tout d'abord j'aimerais remercier à mon bon ami et directeur de thèse Professeur Emmanuel Fritsch, grâce à qui j'ai décidé d'écrire cette thèse. La réalisation de cette thèse était possible grâce à son amitié, son support – entre autres avec « l'hôtel Fritsch » et sa cuisine extraordinaire (homard, coquilles saint jaques…etc. etc.) beaucoup appréciés – et tout son assistance durant ce travail.

Mes gros remerciements à mon Co-encadrant de thèse Dr. Benjamin Rondeau, qui a apporté des idées très utiles et pratiques et qui a aidé de structurer et de travailler le plan pour cette thèse. En plus « l'hôtel Rondeau » avec les galettes superbes était lieu de nombreuses discussions sur la thèse.

Je remercie à tous les membres du jury – Prof. Lutz Nasdala, Prof. Malcolm Heggie, Prof. Guy Ouvrard, Prof. Emmanuel Fritsch, Dr. Benjamin Rondeau et Franck Notari, pour avoir la patience de relire 409 pages sur le diamant type Ib, et d'être d'accord de faire partie du jury de ma thèse au lieu de passer un long weekend de vacation…

Je dois un des plus grands remerciements à ma femme Marisol qui avait la patience de supporter tout mon travail de thèse, qui s'est passé typiquement entre 20h du soir et jusqu'à 6h du matin, toute la semaine – inclus les weekends –, et cela durant 5 ans…
Elle a supportée mon absence quasi permanente, mon manque de temps imminent et le stress plus la mauvaise humeur qui s'est produit par la pression permanente due à la combinaison de la gérance d'une entreprise (GGTL Laboratories Liechtenstein) et la gérance d'une thèse de doctorat en même temps.
Mes remerciements inclurent aussi une grande excuse à mes enfants Léon et Naomi, qui ont eu très peu de leur papa les premières années de leur vie. Au lieu de jouer avec eux ou de faire des excursions avec eux j'ai passé la majorité de mon temps normalement « libre » avec les analyses pour ce travail et la rédaction de la thèse.

Un très gros merci à ma mère qui a assistée quand et comment elle pouvait pour que la réalisation de ce travail fût possible.

Mon bon ami et collègue Franck Notari pour son support moral, des très nombreuses discussions et le prêt d'échantillons.

Mes sincères remerciements aux gens suivants :

Dr. Chris Ewels pour des nombreuses discussions, pour son travail de révision comme membre du comité de suivi de thèse, et finalement pour son fameux British tea…
Dr. François Silva pour son travail de révision comme membre du comité de suivi de thèse.
A ma thésarde préférée Hai-An Nguyen-Bui pour les bonnes souvenirs à l'Université de Nantes et à Hanoi.
A Dr. Burt Beardsley et Dr. Wendy Beardsley de Catalina Scientific pour leur assistance avec l'installation du spectrographe Echelle dans notre système de spectroscopie de photoluminescence et Raman.
A Dr. Andrey Katrusha pour les traitements HPHT et pour certains diamants synthétiques, et pour diverses discussions.
A Conrad Günthard et Jürg Hartmann (Leoni Studer Hard, Suisse) pour les irradiations des diamants.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

REMERCIEMENTS ..... p. 3

SOMMAIRE GENERAL ..... p. 4

INTRODUCTION ..... p. 11

Chapitre I: ETAT DES CONNAISSANCES ..... p. 16

1. Généralités sur le diamant ..... p. 16

1.1. Propriétés physiques générales ..... p. 16

1.2. Classifications du diamant ..... p. 17

1.2.1. Classification infrarouge ..... p. 17

1.2.2. Classification gemmologique ..... p. 20

1.3. Le diamant synthétique ..... p. 23

1.4. Défauts et couleur ..... p. 24

1.4.1. Absorption UV-Vis-NIR ..... p. 24

1.4.1.1. Diamant naturel ..... p. 24

1.4.1.2. Diamant synthétique ..... p. 25

1.5. Émission (Photoluminescence) ..... p. 27

1.5.1. Lampe UVL/UVC ..... p. 28

1.5.1.1. Diamants naturels ..... p. 28

1.5.1.2. Diamants synthétiques ..... p. 29

1.6. Morphologie de croissance ..... p. 30

1.6.1. Diamants naturels ..... p. 31

1.6.2. Diamants synthétiques ..... p. 32

1.7. La géologie du diamant ..... p. 34

2. Le diamant type Ib ..... p. 35

2.1. Généralités ..... p. 35

2.2. Géologie ..... p. 36

2.3. Spectroscopie infrarouge ..... p. 37

2.4. Défauts et couleur, spectroscopie UV-Vis-NIR ..... p. 42

2.5. Traitements par irradiation, HPHT et traitement multiple ..... p. 44

Chapitre II: MATERIAUX ET METHODES ..... p. 48

1. Échantillonnage ..... p. 48

2. Méthodes d'analyse ..... p. 67

2.1. Méthodes d'analyse pour caractérisation générale ..... p. 67

2.2. Méthodes d'analyse par microscopie ..... p. 67

2.3. Méthodes visuelles d'analyse de luminescence ..... p. 68

2.3.1. Luminescence excitée par une source UV ..... p. 68

2.3.2. Luminescence excitée par électrons: Imagerie de cathodoluminescence ..... p. 69

2.4. Méthodes spectroscopiques ..... p. 69

2.4.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR ..... p. 69

2.4.2. Spectroscopie infrarouge ..... p. 71

2.4.3. Spectroscopie de photoluminescence ..... p. 75

3. Méthodes de traitement des diamants ..... p. 81

Chapitre III: RESULTATS ..... p. 84

1. Spectroscopie infrarouge ..... p. 84

1.1. Introduction ..... p. 84

1.2. Les propriétés infrarouges des diamants analysés ..... p. 84

1.3. Les absorptions à un-phonon ..... p. 97

1.3.1. Les absorptions à un-phonon induites par le centre C ..... p. 97

1.3.2. Les absorptions à un-phonon induites par le centre X et le centre Y ..... p. 97

1.3.3. Les absorptions à un-phonon dans les diamants IaA>>Ib ..... p. 98

1.3.4. Les absorptions à un-phonon dans les diamants à caractère Ib ..... p. 99

1.3.4.1. Diamants jaunes à orange avec la bande à 480 nm ..... p. 100

1.3.4.2. Diamants avec la bande à 480 nm „caméléon" ..... p. 101

1.3.4.3. Diamants sans bande à 480 nm avec un caractère Ib ..... p. 102

1.4. Article: L'absorption infrarouge à 2688 cm^{-1}: harmonie parfaite dans le diamant ..... p. 104

1.5. Article: Un nouveau défaut qui cause une absorption infrarouge à un-phonon: le centre Y ..... p. 113

1.6. Recherches additionnelles sur le centre Y ..... p. 126

1.7. La série d'absorptions entre 1386 et 1353 cm^{-1} ..... p. 128

1.7.1. Diamants naturels ..... p. 128

1.7.2. Diamants synthétiques ..... p. 129

1.8. Les absorptions dans le proche-infrarouge liées à „l'amber center" ..... p. 129

1.9. Les absorptions infrarouges liées à l'hydrogène dans les diamants type Ib ..... p. 135

1.9.1. Diamants naturels ..... p. 135

1.9.2. Diamants synthétiques ..... p. 140

2. Techniques microscopiques ..... p. 142

2.1. Diamants naturels ..... p. 142

2.1.1. Diamants jaune à orange type Ib>centre Y ..... p. 142

2.1.2. Diamants „olive" type Ib avec „amber center" ..... p. 143

2.1.3. Diamants jaune à orange, type IaA>>Ib riche en azote, cuboïde-octaédrique « cube rentrant » ..... p. 144

2.1.4. Diamants type IaA>>Ib pauvres en azote ..... p. 147

2.1.5. Diamants « centre Y » ..... p. 147

2.1.6. Diamants colorés par la bande à 480 nm ..... p. 148

2.2. Diamants synthétiques ..... p. 149

2.2.1. Inclusions dans les diamants synthétiques HPHT ..... p. 149

2.2.2. Diamants synthétiques non-traités ..... p. 151

2.2.3. Diamants synthétiques traités par irradiation et HPHT (« HIH ») ..... p. 152

3. Luminescence ..... p. 154

3.1. Introduction ..... p. 154

3.2. Luminescence aux UVL/UVC ..... p. 154

3.2.1. Diamants naturels ..... p. 154

3.2.2. Diamants synthétiques ..... p. 155

3.3. Microscopie de luminescence ..... p. 161

3.3.1. Diamants naturels ..... p. 161

3.3.2. Diamants synthétiques ..... p. 164

3.4. La cathodoluminescence ..... p. 190

3.4.1. Diamant naturel ..... p. 190

3.4.2. Diamant synthétique ..... p. 192

3.5. La spectroscopie de photoluminescence (PL) ..... p. 193

3.5.1. Diamant naturel ..... p. 194

3.5.1.1. La photoluminescence des diamants type Ib typiques et type Ib sans centre Y de croissance octaédrique ..... p. 194

3.5.1.2. La photoluminescence des diamants type IaA>>Ib de croissance octaédrique ..... p. 197

3.5.1.3. La photoluminescence des diamants type IaA>>Ib de croissance mixte cuboïde-octaédrique ... p. 198

3.5.1.4. La photoluminescence des diamants « centre Y » ..... p. 199

3.5.1.5. La photoluminescence des diamants caractère Ib « bande à 480 nm » ..... p. 202

3.5.1.6. La photoluminescence des diamants caractère Ib « bande à 480 nm caméléons » ..... p. 205

3.5.1.7. La photoluminescence d'autres diamants caractère Ib ..... p. 206

3.5.2. Diamant synthétique croissance HPHT ..... p. 207

3.5.2.1. La photoluminescence des diamants synthétiques « as-grown » ..... p. 207

3.5.2.2. La photoluminescence des diamants synthétiques, traités après croissance ..... p. 209

3.6. Article: Luminescence et spectroscopie de luminescence appliqués pour étudier des gemmes : une étude des diamants contenant des centres C ..... p. 213

4. Spectroscopie UV-Vis-NIR ..... p. 248

4.1. Introduction ..... p. 248

4.2. Diamants Ib naturels ..... p. 261

4.2.1. Les centres du type N-V ..... p. 261

4.2.2. Les centres liés à la croissance cuboïde-octaédrique (souvent « cube rentrant ») ..... p. 261

4.2.3. La bande à 480 nm
(diamants jaunes à orange, caméléon etc.) ..... p. 262

4.2.4. Les diamants « centre Y » ..... p. 263

4.3. Diamants Ib synthétiques ..... p. 265

4.3.1. Les centres liés au nickel ..... p. 265

4.3.2. Les centres liés au cobalt ..... p. 266

4.4. Article: L'origine de la couleur des
diamants naturels contenant le centre C ..... p. 268

5. Traitements ..... p. 297

5.1. Introduction ..... p. 297

5.2. Irradiation et chauffage des
diamants Ib et Ib/IaA avec centre Y ..... p. 297

5.2.1. Diamant TH 2.136 ..... p. 298

5.2.2. Diamants TH 2.135 et TH Ib-1 ..... p. 302

5.3. L'irradiation et chauffage des
diamants Ib et IaA>Ib sans centre Y ..... p. 307

5.3.1. Diamant TH 2.208 ..... p. 307

5.3.2. Diamant TH 2.187 ..... p. 311

5.3.3. Diamant TH 2.206 ..... p. 318

5.3.4. Diamant TH Ib-5 ..... p. 320

5.4. L'irradiation, chauffage et traitement
HPHT des diamants Ib avec centre Y ..... p. 322

5.5. Le traitement HPHT des
diamants Ib et IaA>Ib sans centre Y ..... p. 326

5.6. L'irradiation suivie par chauffage et
traitement HPHT des diamants « centre Y » ..... p. 331

5.6.1. Diamant TH 2.209 ..... p. 331

5.6.2. Diamant TH 2.222 ..... p. 337

5.6.3. Diamant TH 2.232 ..... p. 342

5.7. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT
des diamants avec un caractère Ib « bande à 480 nm » ..... p. 344

5.7.1. Diamant TH 2.134 ..... p. 344

5.7.2. Diamant TH 2.185 ..... p. 346

5.8. L'irradiation suivie par chauffage des
diamants type IaB pour comparaison ..... p. 348

5.8.1. Diamant TH 2.211 ..... p. 348

5.8.2. Diamant TH 2.212 ..... p. 351

5.9. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT des diamants synthétiques croissance HPHT Fe-Ni ..... p. 353

5.10. L'irradiation suivie par chauffage des diamants synthétiques croissance HPHT Fe-Co ..... p. 358

5.10.1. Diamant Andrey A1 ..... p. 358

5.10.2. Diamant Andrey A2 ..... p. 361

5.11. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT des diamants synthétiques croissance HPHT Fe-Co ..... p. 362

5.11.1. Diamant Andrey B1 ..... p. 363

5.11.2. Diamant Andrey B2 ..... p. 364

6. Détails des centres vibroniques les plus intenses (en absorption et PL) détectables dans les diamants avec des centres C ..... p. 366

6.1. Les centres présents sans traitement ..... p. 366

6.1.1. Les centres S3 (496.6 nm) et S2 (488.9 nm) ..... p. 366

6.1.2. Le centre H3 (503.2 nm) ..... p. 367

6.1.3. Le centre S1 (503.3 nm [S1α] et 510.6 nm [S1β]) ..... p. 367

6.1.4. Le centre à 525.3 nm ..... p. 368

6.1.5. Le centre à 565.8 nm ..... p. 369

6.1.6. Le centre NV^0 (574.9 nm) ..... p. 370

6.1.7. Le centre NV^- (637.0 nm) ..... p. 370

6.1.8. Les centres à 689.3 / 698.0 nm ..... p. 371

6.1.9. Le centre à 692.0 nm ..... p. 372

6.1.10. Le centre à 709.2/710.2/711.3 nm ..... p. 372

6.1.11. Le centre à 758.4/759.1 nm ..... p. 373

6.1.12. Le centre à 793.4 nm ..... p. 373

6.1.13. Le centre à 799.5 nm ..... p. 374

6.1.14. Le centre à 882.9 / 884.6 nm ..... p. 375

6.1.15. Le centre à 891.2 nm ..... p. 376

6.1.16. Le centre à 900.1 nm ..... p. 376

6.1.17. Le centre à 904.2 nm ..... p. 377

6.1.18. Le centre H2 (986.0 nm) ..... p. 377

6.2. Les centres détectables
après irradiation (et chauffage) ..... p. 378

6.2.1. Le centre ND1 (393.6 nm) (Fig. 229) ..... p. 378

6.2.2. Le centre TR12 (470.0 nm) ..... p. 379

6.2.3. Le centre à 488.8 nm ..... p. 380

6.2.4. Le centre à 561.2 nm ..... p. 380

6.2.5. Le centre à 626.2 nm ..... p. 381

6.2.6. Le centre GR1 (741.2/744.5 nm) (Fig. 234) ..... p. 382

Chapitre IV.: DISCUSSION ..... p. 384

1. Définition et limites des diamants type Ib ..... p. 384

2. Milieux géologiques spécifiques et
morphologie des diamants naturels type Ib ..... p. 385

3. Classification des diamants type Ib naturels ..... p. 389

4. Origine de la couleur des diamants type Ib naturels ..... p. 392

Chapitre V.: CONCLUSION ..... p. 396

1. Développement instrumental ..... p. 396

2. Réponse à la motivation scientifique initiale, avancées ..... p. 397

3. Points ouverts, perspectives ..... p. 399

REFERENCES ..... p. 401

INTRODUCTION

Le doctorat sur un sujet « diamant » est né en 2008 à travers d'une discussion avec Emmanuel Fritsch. Les diamants type Ib a été choisi comme sujet car à ce jour très peu de littérature scientifique a été publié sur ce type spécifique de diamant. Quand j'ai commencé la thèse en Mai 2009 le sujet du diamant type Ib, bien que très peu étudié – particulièrement pour les diamants naturels -, avait l'air d'être peu compliqué. Aujourd'hui, 5 ans plus tard, on constate tout le contraire : le groupe des diamants contenant de l'azote isolé est vraiment complexe et la quantité de nouvelles données obtenues au cours de cette étude est surprenante.

Etant directeur d'un laboratoire de gemmologie spécialisé en diamants de couleur depuis 1999, une étude approfondie comme cette thèse de doctorat sur un sujet de diamant de couleur me semblait parfait pour mieux comprendre beaucoup de problèmes dans l'analyse des diamants. Dans une époque avec de plus en plus de nouveaux développements dans la synthèse et dans les traitements des diamants ça devient de plus en plus difficile de savoir si un diamant est naturel ou synthétique, ou bien encore traité ou non-traité. La solution est de faire des caractérisations les plus complètes possibles, du plus grand nombre de diamants possible, en utilisant toutes les méthodes d'analyse disponibles ou développées, au meilleur niveau analytique.

Ce dernier point a motivé une amélioration des techniques analytiques disponibles dans notre laboratoire. Mon sens « d'ingénieur » et ma créativité dans le développement et la construction d'instrumentation analytique a évolué encore plus qu'auparavant.

En conséquence les équipements disponibles pour l'analyse des diamants de cette thèse ont changés drastiquement du début jusqu'à la fin de la thèse. Pour cette raison les 95 premiers diamants inclus dans la thèse ont dû être analysés plus d'une fois avec certaines techniques. Pour en donner un exemple flagrant, le spectromètre de photoluminescence a énormément évolué en 4 ans. Les détails techniques se trouvent au chapitre 3 de méthodes. Nous sommes partis d'un système à deux lasers utilisant un spectromètre non refroidi monocanal (résolution 1.1 nm) avec des mesures se faisant en « transmission ». Puis nous avons fabriqué un système à quatre lasers utilisant un spectromètre refroidi à deux canaux (résolution 0.5 – 0.7 nm) avec des mesures en « réflexion ». Nous avons finalement construit le système final utilisant 5 lasers avec un spectromètre à échelle équipé d'une caméra EMCCD (electron multiplying CCD) de très haute sensitivité et de plus refroidie, et une camera sCMOS (scientific complementary metal-oxide-semiconductor) d'encore plus haute sensitivité et également refroidie, les mesures se faisant également en réflexion. La résolution de ce système final est entre 0.03 à 0.06 nm dans le domaine 350 à 1170 nm. Tous les spectres de photoluminescence ont donc été faits pour 95 diamants avec deux lasers sur le système initial, avec 3 à 4 lasers sur le système suivant et finalement avec 3 à 5 lasers sur le système final.

La différence de qualité spectrale entre les spectres faits en 2009 et les spectres fait sur le système final est considérable, puisque l'on a obtenu une amélioration de résolution spectrale d'un facteur de 28.

Cette thèse est fondée sur un plan classique en cinq parties, la partie résultats étant elle-même subdivisée en 6 sections. Malgré que le texte soit en français, la grande majorité des figures est élaborée en anglais.

I) Dans le premier chapitre nous avons établi l'état des connaissances générales sur le diamant, en nous focalisant rapidement spécifiquement sur le diamant type Ib

II) Dans le deuxième chapitre de matériaux et méthodes, les diamants analysés sont d'abord décrits en images et à travers quelques propriétés fondamentales comme leur grade de couleur, leur type, leur poids et forme et finalement leur identification (naturel, synthétique, traité). Les méthodes d'analyse pour déterminer les caractéristiques des diamants sont ensuite détaillées et nous expliquons le développement instrumental.

III) Le chapitre de résultats est sous-divisé en six parties.

1) La première partie documente les résultats en spectrométrie infrarouge, qui vient en premier puisque c'est la méthode qui permet de définir les diamants du type Ib. Ici le mythe que le spectre IR du diamant Ib est simple est réfuté et la complexité du sujet est démontré.

a) Les absorptions principales qui sont liées à l'azote isolé (= centre C) sont décrites et leur causes élaborées. Un soin particulier est apporté à une toute petite absorption qui a été – jusqu'à présent – ignorée, mais qui s'avère très importante dans la détermination de la présence et même de la concentration du centre C dans le diamant : c'est l'***absorption infrarouge à 2688 cm^{-1}***. Un ***article*** à ce sujet a été publié et intégré dans cette section de la thèse.

b) L'analyse détaillée des zones à un phonon des diamants a révélée qu'il se trouve une absorption inconnue dans les spectres de la majorité des diamants Ib: leur absorption principale à 1130 cm^{-1} a été trouvée souvent décalée en position, entre 1135 et 1140 cm^{-1}. Grace à la décomposition quantitative des spectres une nouvelle composante spectrale a été définie avec absorption principale à 1145 cm^{-1}, et nommée le ***centre Y***.
Le centre Y est présent dans tous les spectres des diamants Ib jaunes et oranges et ce centre peut être fortement dominant, au point que le centre C est quasi absent.
Un article sur le centre Y a été rédigé, publié dans un journal de physique catégorie A et intégré dans ce chapitre de la thèse.

2) Observation microscopique: La deuxième partie inclut la caractérisation des diamants par observations microscopiques, avec et sans immersion, avec et sans polariseurs.

3) Dans la troisième partie le vaste sujet des techniques de luminescence est abordé. Nous l'avons subdivisé en quatre sections : a) les observations de la luminescence sous UVL (365 nm) et UVC (254 nm); b) l'imagerie de photoluminescence au microscope optique; c) l'imagerie de cathodoluminescence au microscope électronique à balayage; et d) la spectroscopie the photoluminescence excitée par laser, à la température de l'azote liquide.

Les défauts des diamants Ib visibles en microscopie de luminescence et par spectroscopie de photoluminescence sont décrits, ainsi que leur distribution ou zonage, souvent inhomogène. A travers de ces deux techniques, combinées avec la spectroscopie infrarouge, une ***classification des diamants contenant des centres C est proposée***. Sur ce sujet un ***article*** a été publié dans un journal de minéralogie catégorie A et une copie est incorporée dans cette section du travail.

La section sur la microscopie de luminescence montre des images de tous les 143 échantillons sous excitation UV intense et donne des indications sur les défauts présents et le mode de croissance impliqué. La distribution de la PL excité par UV est

comparée avec l'imagerie de cathodoluminescence; à travers de la cathodoluminescence une proposition des ***modes de croissance principaux*** est suggérée, laquelle est bien sûr cohérente avec les différences analytiques révélées par toutes les méthodes employées.

Mis à part la spectroscopie infrarouge pour définir les défauts liés à l'azote et l'hydrogène, la spectroscopie de photoluminescence excitée par laser est la technique la plus importante pour identifier les faibles concentrations de défauts dans les diamants Ib. Grâce à l'utilisation de cinq lasers différents pour exciter la luminescence dans les diamants et à l'utilisation d'un spectromètre de très haute résolution une quantité importante d'émissions, parfois nouvelles, a été produite et documentée. Parfois une attribution est proposée pour ces figures spectrales.

4) La quatrième partie du chapitre des résultats inclut la spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR (ultraviolet - visible – near-infrared). Pour les diamants Ib cette technique montre typiquement des résultats peu spécifiques, car les spectres consistent principalement en continuum et bandes larges. Grace à l'échantillonnage important les différences spectrales entre les diamants de couleurs diverses et de différentes classes ont pu être affinées. Un tableau montrant toutes les absorptions identifiées dans les diamants de cette étude a été développé, et une interprétation de certaines figures est parfois proposée.

L'origine de la couleur des diamants contenant des centres C est un sujet peu débattu jusqu'à ce travail; uniquement l'origine de la couleur jaune (Fig. 1) a été déterminée il y a longtemps, les causes des couleurs ***orange, « olive » et brune*** n'ont pas encore été publiées. Ce travail montre que la ***déformation plastique après croissance est de grande importance pour la couleur finale*** d'un diamant type Ib.

Un ***article sur l'origine de la couleur des diamants naturels contenant des centres C*** a été publié dans un journal de physique catégorie A et ce travail est inclus dans la partie spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR des résultats. Cet article ne se fonde pas que sur la spectroscopie UV-Vis-NIR mais sur toutes les techniques utilisées pour l'analyse des diamants Ib, car seulement de cette manière l'origine de la couleur a pu être déterminée.

5) Dans la cinquième partie des résultats – les traitements des diamants type Ib sont discutés. Des diamants contenant des centres C ont été traités par irradiation aux électrons – parfois suivie de chauffage -, par traitement HPHT et diverses combinaisons de ces procédés.

Les résultats des traitements ont apportés des informations très utiles pour mieux comprendre la nature de certains défauts et l'origine de la couleur des diamants Ib.

6) Vue globale des centres d'absorption et émission les plus intenses: Le dernier sous-chapitre des résultats montre la structure spectrale des centres les plus intenses qui ont été détectés dans les diamants analysés. En plus certains détails pour chaque centre sont donnés

IV) Dans le chapitre « Discussion » les résultats des méthodes différentes sont comparés entre eux, et les points principaux et les résultats les plus importants sont élaborés.

V) Le chapitre final propose une conclusion pour cette thèse, avec des questions et problématiques concernant les diamants Ib à résoudre dans l'avenir.

Fig. 1. Le diamant de type Ib le plus grand et de meilleure qualité que j'ai pu analyser pour cette étude : échantillon CP001, 3.02 cts, « vivid yellow », pureté VS_2.

Chapitre I : ETAT DES CONNAISSANCES

1. Généralités sur le diamant

1.1. Propriétés physiques générales

Cette introduction a pour but de résumer les propriétés connues du diamant à la date du début de cette thèse toutefois cette présentation est limitée aux notions utilisés dans la suite de ce travail. Il existe bien sûr des ouvrages plus complets sur ce vaste sujet (Field, 1992; Wilks and Wilks, 1991b). Nous signalons une présentation assez complète en francais pour les diamants d'intérêt gemmologique, dans le chapitre d'introduction dans la thèse de Laurent Massi (Massi, 2006), rédigée avec précisément ce but en tête.

Le diamant est un matériau exceptionnel avec des propriétés uniques. Le diamant naturel, intrinsèquement incolore, existe dans pratiquement toutes les couleurs, y compris gris et noir (Hofer, 1998). Avec une dureté 10 sur l'échelle de Mohs et une dureté absolue (Vickers) de 60 à 120 GPa pour des monocristaux, et 120 à 140 GPa pour nanodiamants (Oganov and Lyakhov, 2009), c'est le matériau naturel le plus dur en existence (Wilks and Wilks, 1991a), et seuls quelques matériaux artificiels approchent sa dureté (Marton et al., 1995). Malgré sa dureté le diamant est quand même vulnérable car il possède quatre directions de clivage parfait le long des plans de l'octaèdre (Telling et al., 2000). Il a un coefficient de dilatation extrêmement bas, et une conductivité thermique extrêmement élevée avec 22 W/(cm·K), ce qui est environ cinq fois plus élevé que la conductivité thermique du cuivre, et le diamant monocristallin enrichi en ^{12}C (99.9%) a la conductivité la plus élevée de tous les matériaux solides avec 33.2 W/(cm·K) (Anthony et al., 1990). Grace à ces propriétés exceptionnelles le diamant survit à quasiment n'importe quel choc thermique. Ce que le diamant n'aime pas c'est une température élevée combinée à l'oxygène : à partir d'environ 700°C dans l'air, un diamant commence à brûler, en se transformant en CO et ensuite en CO_2. Cette température est encore plus basse si le diamant est en contact avec des hydrocarbures (par ex. la graisse), dans ce cas la température critique pour brûler un diamant peut baisser jusqu'à 500°C (Notari, 2002).

Les diamants Ia, Ib et IIa sont de très bons isolants, avec une résistivité de aux alentours de 10^{18} Ω·m. Seuls les diamants IIb sont des conducteurs grâce à leur teneur en bore, avec une résistivité typique abaissée à 10^3 – 10^5 Ω·m (Pierson, 1993).

Le diamant est un matériau à première vue très simple, du point de vue de sa chimie (du carbone pur) et de sa structure atomique. Mais malgré cela il est le sujet de beaucoup d'études très importantes, avec pas mal de secrets toujours pas résolus. Curieusement c'est lié aussi à cette structure si « simple »: étant un matériau purement covalent le diamant est perçu comme totalement à part de la grande majorité des autres minéraux qui sont des composés essentiellement ioniques. Le diamant est traité comme un semi-conducteur avec une bande interdite large d'environ 5.5 eV. On peut donc tout aussi bien le considérer comme un isolant. Grace à cette bande interdite large, le diamant peut donc en quelque sorte accueillir de nombreux défauts dans celle-ci, défauts qui sont de ce fait optiquement actifs. Cela explique pourquoi autant d'émissions sont détectés en spectroscopie de photoluminescence (PL) : les transitions électroniques radiatives sont seulement possibles si leurs états fondamentaux et leurs états excités se trouvent dans la bande interdite (Zaitsev, 2001). Il n'y a peu de matériaux naturels ou artificiels avec autant de défauts répertoriés par spectroscopies optiques. De plus beaucoup de ces défauts sont encore mal caractérisés, malgré de nombreuses recherches scientifiques. Grâce à

sa structure purement covalente le diamant est toujours optiquement transparent depuis le domaine visible jusqu'au lointain infrarouge même s'il est riche en impuretés et d'autres défauts. Le diamant « pur » est transparent de 225 nm jusqu'à l'infrarouge lointain avec juste des absorptions structurelles relativement faibles entre ~3970 et ~1370 cm^{-1} (= ~2520 à ~7300 nm). En introduisant des défauts (par ex. par irradiation) la transparence du diamant dans l'UV peut être supprimée. En conséquence le cut-off dans le spectre UV-Vis peut être trouve déplacée aussi loin dans le visible qu'à ~500 nm à cause des absorptions intenses induites dans le domaine UV.

Grâce à cette transparence générale du diamant on peut observer beaucoup de défauts, contrairement à des minéraux majoritairement ioniques, qui ont de larges absorptions structurelles dans le domaine moyen et lointain infrarouge qui empêchent de les détecter sauf si le matériel est sous forme de poudre. Ces bandes dites "intrinsèques" sont de grande importance pour identifier un minéral. La transparence dans l'infrarouge apporte aussi l'avantage d'avoir des points de référence constants en intensité, car les absorptions intrinsèques du diamant sont généralement visibles sans dépasser la limite maximale d'intensité d'absorbance qui peut être atteinte par les spectromètres infrarouge. Quand un diamant est très épais les absorptions intrinsèques les plus intenses du diamant sont tronquées, mais on peut toujours se fonder sur les absorptions moins intenses. Ce fait est important pour la détermination quantitative de la concentration de certains défauts. Cela est surtout utile pour mesurer la teneur en azote.

1.2. Classifications du diamant

Il existe de nombreuses classifications des diamants, brut ou facetté, pour différents usages. Dans ce travail, nous allons nous référer essentiellement à la classification infrarouge, qui est en quelque sorte incluse dans le titre, via l'expression « diamants de type Ib », et pour la description des échantillons, nous nous utiliserons également les classifications de couleur et pureté employées internationalement.

1.2.1. Classification infrarouge

Le diamant est classifié en spectroscopie infrarouge de la façon suivante : la première dichotomie, vieille de 80 ans, est suivant l'allure du spectre infrarouge : c'est la séparation originelle entre type I et type II (Robertson et al.,1934). Cette séparation s'appuie aussi, d'ailleurs, sur la transparence des diamants à des radiations UV. La raison de cette différence est la présence d'azote dans le type I, et son absence dans le type II (Kaiser and Bond, 1959). l'azote est l'impureté la plus importante dans le diamant, et dans plus de 98% des diamants l'azote est détectable par spectroscopie (Field, 1992). La teneur peut s'élever jusqu'à 0.25 % atomique (Kaiser and Bond, 1959), dont au maximum 3000 à 4000 ppm sont de l'azote structural (Meyrowitz, 1955). Il a été proposé que le reste se trouve dans des fluides attrapés dans le diamant (De Corte et al., 1998).

Les centres A et B et les plaquettes ont été décrits pour la première fois en 1954 (Sutherland et al., 1954). Le centre A est un agrégat d'azote qui consiste de deux atomes d'azote substitutionnels voisins (Jones et al., 1992); le centre B est composé de quatre atomes d'azote substitutionnels qui entourent une lacune de carbone (Jones et al., 1992). La terminologie "plaquettes" est utilisée pour un défaut étendu planaire qui est composé essentiellement de carbone interstitiel (Goss et al.,

2003), et qui ne semble pas contenir de l'azote. L'azote substitutionnel isolé a été découvert par résonance paramagnétique électronique en 1959 (Smith et al., 1959). Peu après une sous-division en type Ia et Ib par spectroscopie infrarouge a été publiée, pour les diamants contenant de l'azote agrégé (Ia) et l'azote isolé (Ib) respectivement (Dyer et al., 1965). La sous-division en type IIa et IIb a été proposée pour distinguer les diamants type II incolores de ceux qui sont gris à bleus (Custers, 1952). Puis la conductivité électrique des diamants IIb a été reconnue (Custers, 1955). L'identification du bore comme élément responsable pour les propriétés des diamants de type IIb s'est fait un peu plus tard (Wentorf and Bovenkerk, 1962). En conséquence un système de classification infrarouge par types a été assemblé, fondé sur les absorptions dans la zone à un phonon, donc entre 1500 et 400 cm^{-1} (fig. 2).

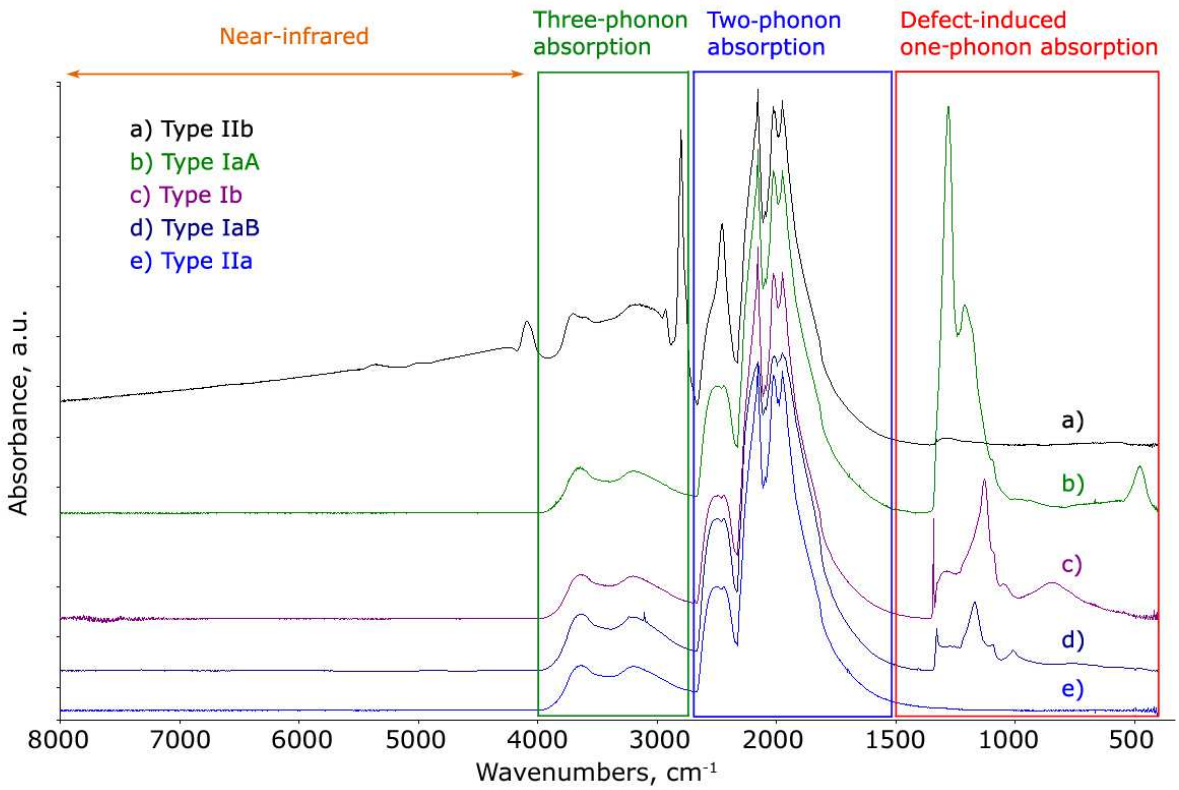


Fig. 2. Les spectres infrarouges des pôles « purs » de chaque type principal défini dans le système de classification par type infrarouge.

Le diamant « pur » n'absorbe pas dans la zone à un phonon, donc entre 1500 et 400 cm^{-1} : comme le diamant est purement covalent il n'a pas de moment dipolaire et en conséquence la maille parfaite n'absorbe pas dans ce domaine. Les impuretés comme l'azote mais aussi les défauts structuraux comme des accumulations de lacunes introduites par forte irradiation causent une distorsion de la maille du diamant et cela cause de l'absorption dans la zone à un phonon. Le système de classification par types du diamant utilisé aujourd'hui, avec tous ses sous-types et définitions est présenté dans le tableau 7 (section "résultats, spectroscopie infrarouge") et dans figure 3; des détails sur ce système ont été résumés récemment (Breeding and Shigley, 2009).

En termes géologiques, on pense que l'azote est incorporé comme centre C initialement. Avec le temps de résidence en profondeur à des températures entre 900°C et 1400°C et des pressions entre 5 et 6 GPa l'azote diffuse. Il se forme en

conséquence des agrégats d'azote, d'abord le centre A et ensuite le centre B, et avec cette agrégation le centre N3 (trois atomes d'azote qui entourent une lacune) plus le centre B' (les « plaquettes »). Les plaquettes sont principalement des accumulations de carbone interstitiel (Goss et al., 2003).

Les produits ultimes de l'agrégation, détectés seulement dans des pierres avec une agrégation avancée sont les « boucles de dislocation » et les « voidities ». Ces deux types de défauts représentent des produits de dégradation des plaquettes (Evans et al., 1995) (Evans et al., 1995). Les « boucles de dislocation » sont des irrégularités de la structure cristalline de forme courbe à circulaire (Hirsch et al., 1986). Les « voidities » représentent la dernière étape de l'agrégation de l'azote, on pense qu'il s'agit d'un défaut de symétrie octaédrique qui consiste en azote moléculaire (Kiflawi and Bruley, 2000).

Pendant qu'un type peut être attribué à la majorité de diamants à travers du système de classification infrarouge, il y a des diamants qui montrent principalement ou même uniquement des absorptions à un-phonon inconnues. Il est donc impossible de proprement classifier ces diamants avec ce système. Il a été proposé d'appeler ce genre de diamants des "diamants du troisième type" (Karampelas, 2007). Ces diamants inclurent surtout des pierres avec la bande à 480 nm et entre eux des diamants dits CO_2 (Schrauder and Navon), qui montrent des absorptions attribuées au CO_2 à 2337 – 2411 cm^{-1} (ν_3) et 644 – 660 cm^{-1} (ν_2), et des diamants "pseudo CO_2" qui ont des propriétés similaires aux diamants CO_2, mais qui montrent les pics CO_2 seulement après traitement HPHT (Hainschwang et al., 2008).

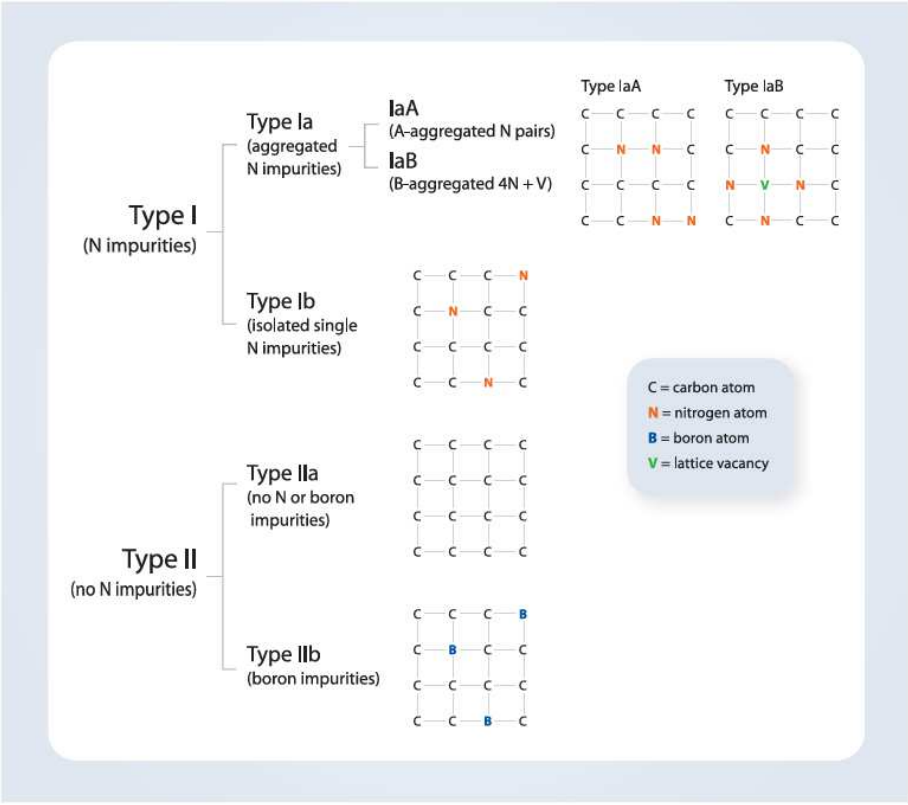
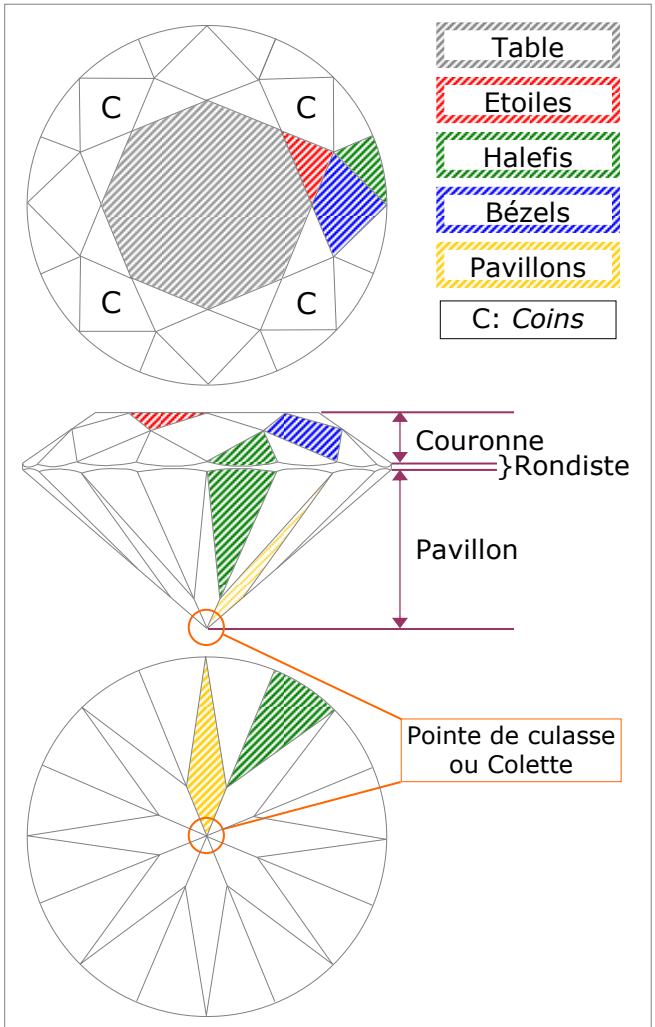


Fig. 3. Le système de classification infrarouge par type du diamant, montrant les défauts caractéristiques des différents types dans un réseau schématique à deux dimensions (Breeding and Shigley, 2009)

1.2.2. Classification gemmologique

En gemmologie le diamant est classé pas seulement par type, mais surtout par les propriétés qui influencent la valeur du diamant.
Si le diamant n'est pas traité, la valeur du diamant est principalement déterminée par les quatre C (en anglais) : Ceux-ci sont la couleur (**C**olour), la pureté (**C**larity), la taille (**C**ut) et la masse en carats (**C**arat : 1 carat [ct] = 0.2 grammes).
De ces facteurs la masse est la plus simple à déterminer, simplement en utilisant une bonne balance en carats.
Le diamant est facetté avec différents styles de taille, le brillant étant le plus connu; les facettes et les parties du brillant ont été nommées spécifiquement (Fig. 4).



Dénomination des facettes et parties de la taille moderne ronde brillant. Les coins sont les quatre premières facettes posées. Les halefis sont distingués en "de couronne" ou "de culasse". La colette est la pointe du pavillon (colette fermée) ; elle peut être finie d'une petite facette (colette ouverte).

Fig. 4. Les dénominations des facettes et parties de la taille moderne ronde brillant. © GGTL Laboratories

Comme dans ce travail les diamants ont été gradés par le système créé par le GIA (Gemological Institute of America), nous discuterons ici uniquement l'application de ce système de gradation. Pour plus des détails sur les systèmes et les méthodes de gradation il y a une abondante littérature technique disponible (Delaunay et al., 2012; King et al., 2008; King et al., 1994; Moses et al., 2004; Pagel-Theisen, 1990, 2001).
La gradation de la pureté est faite visuellement en utilisant une binoculaire gemmologique et une loupe aplanétique, achromatique, de grossissement 10 fois (10x). Le grade final est obtenu avec un grossissement de 10x, et vérifié avec la loupe 10x. La gradation est fondée sur la quantité et taille des inclusions, leur forme, leur position et leur contraste optique. Les grades utilisés, leurs significations et définitions sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Explication du système de gradation des diamants défini par le GIA

Gradation de la pureté

Grade	***Signification***	***Definition***
F/IF	Flawless/Internally Flawless	Pas d'inclusions ou défauts visibles avec grossissement de 10 x
VVS 1	Very, very slightly included	Inclusions extrêmement difficiles à voir avec grossissement de 10x
VVS 2	Very, very slightly included	Inclusions très difficiles à voir avec grossissement de 10x
VS 1	Very slightly included	Inclusions difficiles à voir avec grossissement de 10x
VS 2	Very slightly included	Inclusions assez faciles à voir avec grossissement de 10x
SI 1	Slightly included	Inclusions faciles à voir avec grossissement de 10x
SI 2	Slightly included	Inclusions très faciles à voir avec grossissement de 10x
I1, I2, I3	Imperfect	Inclusions visibles à l'œil nu

La couleur du diamant est gradée visuellement en utilisant des pierres de référence ou « masterstones », soit en regardant à travers le pavillon pour des diamants presque incolores pour les couleurs allant de « D » (la meilleure) à « Z » (la moins incolore. Le grade est estimé en regardant à travers la table pour des diamants de couleur ou « fancy color ».

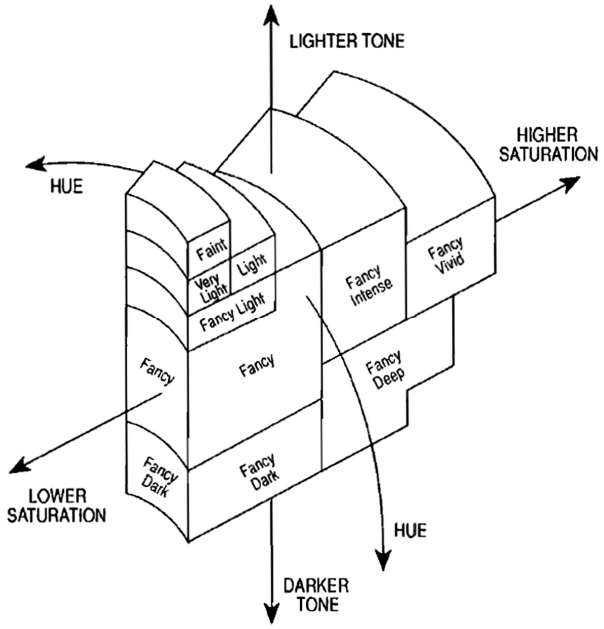
Les grades de couleur dépendent de plusieurs facteurs. Les pierres de référence doivent être vérifiées et appropriées, les conditions de gradation sont standardisées notamment du point de vue de l'éclairage, et le gradeur doit suivre une certaine méthode systématiquement, et travailler proprement.
Les pierres de référence sont le problème le plus important pour les diamants presqu'incolores. Pour les diamants de couleur la nature du problème est différente: Il n'existe pas de série de pierres de référence disponible commercialement. De plus, chaque grade de couleur représente un domaine assez large et non un point bien spécifique dans l'espace de couleur. En plus la gradation, surtout des couleurs complexes (par ex. des mélanges entre jaune, brun et vert), reste fortement subjective. Malgré cela ce système de gradation est le plus accepté dans le marché et est utilisé par beaucoup de laboratoires de gemmologie mondialement (King et al., 1994). Le système défini par le GIA consiste à utiliser une terminologie pour expliquer la clarté (luminance) et la saturation (chroma) approximative (i.e. faint, very light,

light, fancy light, fancy, fancy intense, fancy vivid, fancy deep, fancy dark) et rajouter les nomenclatures de couleurs, par ex. « fancy intense greenish yellow », « fancy intense » étant une teinte « moyenne », avec une saturation assez élevée (Tableau 2, fig. 5).

Tableau 2. Explication du système de gradation de la couleur des diamants défini par le GIA

Gradation de la couleur

DIAMANTS « INCOLORES » D à Z		
Grade lettre	***Définition***	***Commentaire***
D, E, F*	Incolore (*F → juste pour des pierres ≤0.50 cts)	Les diamants de tous les couleurs sont traités comme « diamants incolores » dans les grades D à F, donc obtiennent juste une couleur sous forme de lettre.
G, H, I, J	Presque incolore	Des diamants avec ces grades de couleur paraissent incolores quand regardés par la table. A partir de la couleur G les diamants autres que jaunes, bruns et gris reçoivent un grade descriptif (voir au-dessous).
K, L, M	Jaune/brun très faible	Des petites pierres serties paraissent incolores vues par la table, mais des pierres plus grandes sont teintées. A partir de la couleur K les diamants gris obtiennent un grade descriptif et les diamants bruns en obtiennent deux : un grade de lettre et un grade descriptif (voir au-dessous).
N, O, P, Q, R	Jaune/brun très clair	Les diamants avec ces grades paraissent teintés même aux profanes.
S à Z	Jaune/brun clair	
DIAMANTS DE COULEUR		
Grade descriptif	***Définition***	***Commentaire***
Faint	Tous les couleurs à l'exception du jaune reçoivent ces grades pour des teintes extrêmement claires à très claires de basse saturation. Les diamants bruns obtiennent deux grades, lettre plus grade descriptif	Correspondent à des grades de couleur G-M (faint), N-R (very light) and S-Z (light). Les diamants gris obtiennent le grade « faint » à partir de la couleur K
Very light		
Light		
Fancy light	Teinte claire avec saturation basse à moyenne	
Fancy	Clarté moyenne et/ou saturation plus élevée que *"fancy light"*	
Fancy dark	Teinte plus foncée que *"fancy"* combinée avec une saturation basse	
Fancy intense	Même clarté que *"fancy"*, mais saturation plus élevée	
Fancy deep	Teinte plus foncée que *„fancy"* et saturation élevée	
Fancy vivid	Même teinte que *"fancy intense"* mais saturation plus élevée	



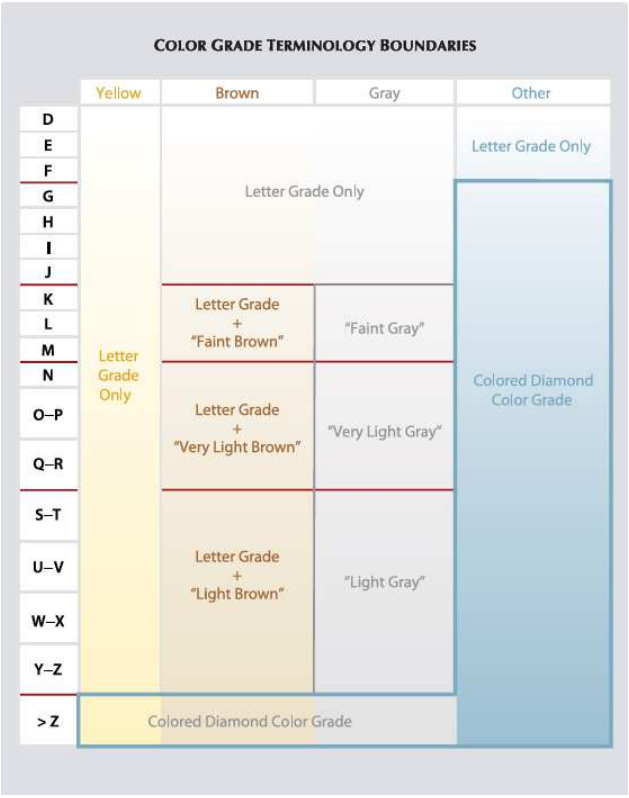


Fig. 5. Gauche : Représentation graphique de l'espace de couleur défini par le GIA à partir du système Munsell pour grader la couleur des diamants de couleur (King et al., 1994). Droite : Les détails sur l'application de la terminologie de gradation de couleur des diamants au GIA (King et al., 2008)

1.3. Le diamant synthétique

Le diamant synthétique polycristallin a été obtenu pour la première fois en 1952 par William Eversole de la société Union Carbide Corp., par croissance du diamant à partir du gaz carbonique à basse pression (Kiffer, 1956). La première synthèse du diamant était donc du type « CVD » (chemical vapor deposition). La première synthèse type « HPHT » du diamant monocristallin (haute pression haute température) a été réussie en février 1954 par la société Asea en Suède (Davies, 1984). Les premiers diamants HPHT synthétiques taillés de qualité gemme ont été décrits en 1971, produits par General Electric; les pierres analysées étaient incolores (couleur F-J), jaunes et bleues, et pesaient entre 0.26 et 0.39 cts (Crowningshield, 1971). Aujourd'hui pratiquement tous les diamants « gemmes » synthétiques de couleur sont produits par le processus HPHT (Shigley et al., 2002), et la majorité des diamants « incolores » par le processus CVD (Wang et al., 2012). La raison en est qu'à présent les diamants incolores HPHT sont plus chers que les diamants CVD et que la méthode CVD ne produit pas vraiment de diamants de couleur, sauf bruns par croissance rapide (et en conséquence une structure très riche en dislocations et lacunes) ou via traitements.

Une variété du diamant synthétique HPHT polycristallin gemme a été décrite pour la première fois en 2003 (Irifune et al., 2003; Sumiya and Irifune, 2005) et introduite comme matière gemme potentielle en 2012 (Skalwold et al., 2012). Cette variété est apparemment produite par transformation directe du graphite en diamant polycristallin produits par GRC au Japon à des températures et pressions bien plus élevées que dans la synthèse des diamants monocristallins. D'après les producteurs

les diamants se forment en 10 à 20 minutes entre 2300 et 2500°C et 15 GPa (150 kbar). Pour le moment ces diamants polycristallins existent seulement dans des couleurs jaunes à jaune-bruns.

1.4. Défauts et couleur

1.4.1. Absorption UV-Vis-NIR

1.4.1.1. Diamant naturel

Avec sa bande interdite large le diamant pur - sans défauts pour introduire des absorptions dans le domaine visible - est parfaitement incolore. Ce sont des impuretés et d'autres défauts qui sont responsables des couleurs qui peuvent être observées pour des diamants naturels et synthétiques. Le centre C (donc l'azote isolé) et le bore sont les deux défauts qui donnent de la couleur via des états dans le gap (bande interdite) et la bande de valence ou de conduction, le centre C étant un donneur profond d'électrons et le bore un accepteur d'électrons. Le centre C avec ses 5 électrons de valence a un électron à donner, puisque dans la structure diamant, il y a 4 électrons de valence pour chaque atome de carbone, et donc un des électrons de l'azote est en excès. A l'opposé le bore avec seulement 3 électrons peut recevoir un électron du carbone. Les absorptions qui sont causés par ces deux mécanismes résultent en une couleur jaune pour le centre C grâce à un niveau d'énergie dans la bande interdite autour de 1.7 eV (Farrer, 1969) et gris à bleu pour le bore grâce à un niveau d'accepteur à 0.37 eV au-dessus de la bande de valence (Thonke, 2003).

Les autres défauts qui causent des couleurs via des états électroniques introduits dans le gap (donc des transitions électroniques) sont surtout des défauts qui combinent l'azote sous diverses formes et une ou plusieurs lacunes de carbone (Tableau 3).

Tableau 3. Les principaux défauts qui causent la couleur dans le diamant naturel

Défaut	**Structure du défaut**	**Absorptions IR principales**	**Absorptions UV-Vis-NIR principales**	**Couleur***	**Détecté en PL**	**PL, UVL**	**Références**
Centre C	N^0 isolé	2688, 1344, 1130 cm^{-1}	Continuum raide de 560 nm vers l'UV	Jaune	Non	--	Walker (1979) Collins (1982)
Bore isolé	B^0 isolé	2800, 1290 cm^{-1}	Continuum relativement plat, absorbance décroissant du moyen infrarouge vers l'UV	Gris à bleu	Non	--	Chrenko (1973) Smith and Taylor (1962) Walker (1979) King et al. (1998)
N3	3N-V	--	344.2 (N4, = transition vibronique sur N3), 415.2 (N3, ZPL) nm et 478 nm (N2 = transition vibronique sur N3)	Jaune	Oui	Bleu	Clark et al. (1956b) Walker (1979) King et al. (2005)
Centre 480	Liée à l'oxygène ?	--	Bande large à 480 nm, absorption faible à 426 nm	Jaune à orange	Pas directement	Jaune	Collins and Mohammed (1982) Gali et al. (2001)
H4	Agrégat B+lacune : 4N+2V	--	496.2 nm (ZPL)	Jaune	Oui	Vert	Clark et al. (1956a) Clark and Norris (1971) Walker (1979) Collins (1982)
H3	Agrégat A+lacune : 2N-V		503.2 nm (ZPL)	Jaune	Oui	Vert	Clark et al. (1956a) Clark and Norris (1971) Walker (1979)
H2	$(2N\text{-}V)^-$	--	986.3 nm (ZPL), 872 nm	Vert « olive » (seulement si l'absorption est forte)	Oui	--	Clark et al. (1956a) Mita et al. (1990) Lawson et al. (1992)
NV^0	$(N\text{-}V)^0$	--	574.9 nm (ZPL)	Rose	Oui	orange	Clark et al. (1956a) Bienemann-Kuespert et al. (1967) Walker (1979)
NV^-	$(N\text{-}V)^-$	--	637.0 (ZPL)	Rose	Oui	Rouge-orangé	Clark and Norris (1971) Walker (1979) Collins (1982)
Lié à la déformation et lacunes	Multi V ?	--	Bande large centrée entre 540 et 560 nm	Rose à pourpre	Non	--	Fritsch (1998) Fisher et al. (2009) Gaillou et al. (2010)
Cluster ou disque de lacunes	Multi V	Pas directement, indirectement via « amber center »	Continuum relativement plat, absorbance augmentant de l'UV vers le proche infrarouge	Brun	Non	--	Avalos and Dannefaer (2003) Hounsome et al. (2006) Fisher et al. (2009)
GR1	V^0	--	740.9, 744.4 nm (ZPL doublet), transitions GR2 à GR8 (430, 429, 427, 422, 419, 418 et plusieurs autres absorptions très faibles jusqu'à 413 nm)	Bleu; vert seulement en combinaison avec un continuum souvent lié ä des défauts de multi-lacunes	Oui	--	Clark et al. (1956b) Bienemann-Kuespert et al. (1967) Collins (1978a) Walker (1979)

*Le défaut cause cette couleur si on imagine juste un spectre d'un diamant IaA pur (donc sans absorption sauf cut-off à 320 nm sur lequel se superpose l'absorption du défaut décrit.

1.4.1.2. Diamant synthétique

Le diamant synthétique obtenu par croissance HPHT ou, plus simplement, synthétique HPHT, est typiquement produit sous forme de cristaux de type Ib, donc jaunes à cause de l'absorption liée au centre C (Collins and Spear, 1982). En dopant avec du bore on peut donner une couleur bleue au diamant synthétique HPHT (Collins and Spear, 1982).

Une couleur verte est rarement observée pour des diamants synthétiques HPHT, et cela est le cas pour les diamants du type mixte Ib/IIb : le mélange des secteurs jaunes et bleues résulte dans une apparence verte (Hainschwang and Katrusha, 2003; Shigley et al., 2004). Une sous-teinte verte peut être observée dans certains échantillons avec un teneur élevée en nickel, car cela peut introduire une absorption large du proche infrarouge jusqu'au domaine spectral rouge du centre 732 nm.

Une couleur mixte entre jaune et orange est parfois présente dans les diamants de croissance HPHT, la cause de cette couleur orange n'est pas connue.

Un teneur trop élevée en centre C est responsable d'une apparence jaune brune, parce que l'absorption très intense due au centre C résulte dans une couleur beaucoup plus foncée (Shigley et al., 1992; Shigley et al., 1987). On peut modifier la couleur des diamants synthétiques HPHT via traitement par irradiation et traitement HPHT. L'irradiation des diamants synthétiques du type IIa – aujourd'hui généralement faite avec des accélérateurs d'électrons – cause une couleur verte grâce à l'introduction de l'absorption GR1 (Shigley et al., 2004). Des diamants contenant des centres C deviennent « brun-olive » par irradiation et par la suite vont tourner rose à pourpre à rouge après chauffage à un peu plus de 800°C (Shigley et al., 2004).

Les diamants synthétiques nano-polycristallins produits par GRC sont d'une couleur jaune à sous teinte brune. La cause de cette couleur n'a pas été déterminée car aucune trace d'azote n'est identifiée par spectroscopie infrarouge (Skalwold et al., 2012). Même si ces auteurs n'ont pas pu déterminer la cause d'une absorption large dans la zone à un phonon, cette absorption est connu pour les diamants riches en lonsdaleite (Bokii et al., 1986). La même absorption large centrée autour de 1220 cm^{-1} ainsi que de fortes absorptions liées au CO_2 ont été observées dans 20 diamants naturels polycristallins de couleur brun jaune très foncée (Notari et al., 2004).

Les diamants synthétiques CVD –contrairement aux synthétiques HPHT - sont en général brun clair, rose à orange mêlé de brun, et rarement vraiment incolores car c'est bien plus difficile à obtenir (Martineau et al., 2004; Wang et al., 2007b). La couleur dans les diamants CVD est liée à la densité de dislocations et lacunes ainsi qu'à la teneur en azote isolé (Liang et al., 2009). La croissance rapide est responsable de cette densité de défauts (Hounsome et al., 2006; Jones, 2009; Martineau et al., 2004). Un dopage intentionnel avec de l'azote résulte en une couleur brune, et un dopage avec du bore en une couleur bleue (Martineau et al., 2004). Le dopage avec de faibles concentrations d'azote dans le plasma permet une croissance plus rapide, parfois multipliant jusqu'à un facteur 5 fois la vitesse de croissance (Müller-Sebert et al., 1996).

Il a été trouvé qu'un traitement HPHT ou même LPHT peut rendre une partie des diamants CVD bruns presque incolores (Eaton-Magaña and D'Haenens-Johansson, 2012; Martineau et al., 2004). En conséquence la grande majorité des diamants synthétiques CVD gemmes dans le marché sont traités HPHT pour devenir presque incolores (couleurs F à L) donc plus faciles à vendre (Wang et al., 2012). Les diamants CVD verts peuvent être produits via traitement par irradiation. D'assez beaux diamants roses sont produits par traitement multiple, c'est-à-dire irradiation suivie par un traitement thermique (Martineau et al., 2004; Wang et al., 2010). Twitchen et al. ont décrits des diamants CVD verts et roses apparemment obtenus par traitement à haute température seulement, sans irradiation (Twitchen et al., 2012).

Les défauts qui donnent lieu à des couleurs dans les diamants synthétiques sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4. Les défauts qui causent la couleur dans le diamant synthétique

Défaut	Structure du défaut	Absorptions IR principales	Absorptions UV-Vis-NIR principales	Couleur*	Détecté en PL	PL, UVL	Référence
DIAMANT SYNTHETIQUE HPHT							
Centre C	N^0 isolé	2688, 1344, 1130 cm^{-1}	Continuum raide de 560 nm vers l'UV. Absorption large à 270 nm	Jaune	Non	--	Walker (1979) Collins (1982)
Bore isolé	B^0 isolé	2800, 1290 cm^{-1}	Continuum relativement plat, absorbance augmentant de l'UV vers le moyen infrarouge	Gris à bleu	Non	--	Chrenko (1973) Smith and Taylor (1962) Walker (1979) King et al. (1998)
Centre C + bore isolé, dans secteurs	N^0 isolé B^0 isolé	2688, 1344, 1130 cm^{-1} 2800, 1290 cm^{-1}	Continuum raide de 560 nm vers l'UV + Continuum relativement plat, absorbance augmentant du proche infrarouge vers l'UV	Vert (Mélange de jaune et bleu)	Non	--	Hainschwang and Katrusha (2003) Shigley et al. (2004)
Centre 732 nm	Lié au Ni		732.1 nm ZPL plus bande vibronique large jusqu'à 550 nm	Vert	Non	--	Collins et al. (1990) Yelisseyev et al. (2002)
GR1 (seulement avec traite-ment par irradiation)	V^0	--	740.9, 744.4 nm (ZPL doublet), transitions GR2 à GR8 (430, 429, 427, 422, 419, 418 et plusieurs autres absorptions très faibles jusqu'à 413 nm)	Vert	Oui	--	Shigley et al. (2004)
NV^- (seulement avec traite-ment par irradiation et chauffe)	$(N\text{-}V)^-$	--	637.0 (ZPL) et structure vibronique large jusqu'à 500 nm	Rose	Oui	Rouge orangé	Shigley et al. (2004)
DIAMANT SYNTHETIQUE CVD							
Défauts liés à l'azote et à des multi-lacunes	?		Continuum relativement plat, absorbance augmentant du proche infrarouge vers l'UV	Brun	Non	--	
Bore isolé	B^0isol	2800, 1290 cm^{-1}	Continuum relativement plat, absorbance augmentant du moyen infrarouge vers l'UV	Gris à bleu	Non	--	Martineau et al. (2004)
Bande à 520 nm	?	--	Absorption large centrée à 520 nm	Rose à rose orangé	Non	--	Wang et al. (2007b) Twitchen et al. (2012)
Bande dans le PIR	?	--	Absorption large dans le proche infrarouge	Vert	Non	--	Twitchen et al. (2012)
GR1 (via traite-ment par irradiation)	V^0	--	740.9, 744.4 nm (ZPL doublet), transitions GR2 à GR8 (430, 429, 427, 422, 419, 418 et plusieurs autres absorptions très faibles jusqu'à 413 nm)	Vert	Oui	--	
NV^- (via irradiation et chauffe)	$(N\text{-}V)^-$	--	637.0 (ZPL) et structure vibronique large jusqu'à 500 nm	Rose	Oui	Rouge-orange	(Wang et al., 2010)

1.5. Emission (Photoluminescence)

Grace à sa bande interdite large de 5.49 eV, le diamant a beaucoup de défauts qui donnent lieu à des transitions électroniques radiatives, donc des émissions: les transitions électroniques radiatives sont seulement possibles si leurs états fondamentaux et leurs états excités se trouvent dans la bande interdite (Zaitsev, 2001) et avec une bande interdite si large cette condition est souvent satisfaite.

Le terme « luminescence » décrit l'ensemble des effets d'émission de lumière visible de matériaux. Cette émission de photons se produit quand des électrons sont placés dans un état excité via l'absorption d'une radiation électromagnétique excitatrice; quand les électrons retombent sur leur niveau fondamental cette perte

d'énergie se manifeste en partie par l'émission d'une radiation électromagnétique de plus basse énergie que celle de l'excitatrice absorbée, dans le domaine visible. La perte d'énergie peut aussi se faire via des transitions non-radiatives, par ex. sous forme de relaxation vibrationnelle. La luminescence est typiquement excitée avec des sources de lumière ultraviolette mais toute une gamme de méthodes d'excitation de luminescence existe, comme par ex. la cathodoluminescence qui utilise des électrons énergétiques avec lesquels on bombarde une pierre pour exciter une émission de lumière visible.

La méthode la plus sensible pour identifier la majorité de défauts électroniques/vibroniques est la spectroscopie de luminescence, appelée typiquement la « spectroscopie de photoluminescence ». Il existe un très grand nombre de transitions électroniques qui donnent lieu à des émissions entre 230 et 1200 nm (Zaitsev, 2001).

1.5.1. Lampe UVL/UVC

La lampe UV est le moyen le plus simple pour visuellement observer les émissions excitées par des radiations UV. Traditionnellement ces sources d'UV émettent principalement à +/- 365 nm (UV Long [UVL]) et +/- 254 nm (UV Court [UVC]). La lampe UVC émet principalement une raie fine à 254 nm, la lampe UVL plutôt une bande large avec maximum apparent entre 350 et 365 nm. La forme précise de ces émissions est variable de lampe à lampe car cela dépend de la puissance, des tubes et des filtres utilisés (Pearson, 2011; Williams, 2007).

1.5.1.1. Diamants naturels

Les diamants naturels presqu'incolores ont des luminescences très variables en intensité et couleur sous excitation UVL et UVC, avec la luminescence sous UVL normalement bien plus intense que sous UVC. Autour de 97% des diamants incolores à presque incolores (donc D à J) ont une luminescence bleue causée par le centre N3 aux UVL (Moses et al., 1997).

Les diamants de couleur naturelle ont des luminescences très variables, les plus communes sont les luminescences bleues, jaunes et vertes, et blanches et les plus rares sont les luminescences oranges, rouges et pourpres; les diamants véritablement inertes sont relativement rare (Eaton-Magaña et al., 2007).

Dans les diamants « D à Z » la luminescence bleue est considérée négative surtout pour les couleurs D, E et F, quand elle est d'intensité moyenne, forte ou très forte. La réduction de la valeur peut aller jusqu'à moins 20%. Cette baisse de valeur est le résultat du fait que c'est bien connu dans le marché que les diamants avec une luminescence bleue très forte sont très souvent sur-gradés, donc reçoivent un grade de couleur trop élevé jusqu'à 5 grades (Cowing, 2010).

Cette apparence plus incolore particulièrement sous des sources lumineuses qui émettent une lumière proche de la lumière du jour non filtrée, donc avec des teneurs appréciables en UV est dû au fait que la lumière excite la luminescence bleue :

La structure vibronique de l'émission du centre N3 se superpose sur l'absorption du centre N2 (qui est principalement responsable de la couleur jaune) et donc la pente induite par le centre N2 est pratiquement éliminée et la pierre paraît bien moins jaune.

La luminescence du centre N3 est excité efficacement par tous les longueurs d'ondes entre ~330 et 415 nm, et particulièrement bien entre 375 et 385 nm (Cowing, 2010).

Pour les diamants de couleur la luminescence n'est jamais considérée comme un facteur négatif, mais au contraire dans certains rares cas une luminescence intense

qui se superpose sur la couleur d'absorption est considérée comme rajoutant de la valeur à un diamant. Cela est particulièrement vrai pour les diamants jaunes à brun-oranges avec une luminescence verte forte, donc des « green emitters » (Fritsch, 1998).

1.5.1.2. Diamants synthétiques

La luminescence des diamants synthétiques est bien variable, dépendante particulièrement de la méthode de croissance employée. Les diamants synthétiques HPHT jaunes obtenue dans l'alliage fer – nickel sont parfois inertes mais montrent souvent une luminescence verte causée par les centres S2 et S3 (Kanda and Watanabe, 1999; Yelisseyev et al., 2002). Elle se manifeste souvent sous forme d'une croix à cause de la formation préférentielle des défauts luminescents le long des limites des secteurs de croissance (Welbourn et al., 1996).

La luminescence verte S2 / S3 est particulièrement forte après traitement à haute température (et pression) (Kupriyanov et al., 1999). Les diamants synthétiques incolores et bleus ont souvent une luminescence jaune à jaune vert aux UVC avec une phosphorescence prolongée après que la lampe UV est éteinte (Koivula and Fryer, 1984)

Les diamants synthétiques HPHT obtenus dans un alliage fer – cobalt liquide sont souvent pratiquement inertes aux UV dans leur état vierge, mais après traitement HPHT ces diamants ont une luminescence jaune intense aux UV longs ou courts (Kupriyanov et al., 2001) due à un défaut lié au cobalt.

Les diamants CVD monocristallins « as-grown » ont une luminescence qui varie entre orange et rouge très faible aux UVC (Martineau et al., 2004); Les échantillons très purs sont inertes aux UVL et UVC (Wang et al., 2007b). Les diamants CVD roses par traitement (irradiation/HT) ont une luminescence intense orange à rouge grâce aux centres NV^0 et NV^- très nombreux (Wang et al., 2010). Les diamants CVD après avoir subi un traitement par HPHT ou LPHT sont soit inertes, soit développent une luminescence verte aux UVL et UVC, avec une phosphorescence prolongée après excitation aux UVC (Wang et al., 2012). Les mêmes auteurs ont suggéré que le défaut H3 est responsable de la luminescence verte des diamants CVD.

Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence du diamant est généralement faite en excitant les diamants avec des lasers. La méthode a été introduite dans les laboratoires de gemmologie seulement avec le développement des traitements HPHT des diamants type IIa et IIb à la fin du 20ème et au début du 21ème siècle (Chalain et al., 1999; Chalain et al., 2000; Fisher and Spits, 2000; Smith et al., 2000). Il a été remarqué qu'au travers de cette technique beaucoup de défauts peuvent être détectés, alors qu'ils sont indétectables par les autres méthodes analytiques disponibles dans les laboratoires de gemmologie. En plus il est devenu clair que la limite de détection pour la grande majorité des défauts observables est beaucoup plus basse en utilisant la spectroscopie de photoluminescence qu'avec d'autres méthodes comme par exemple l'absorption UV-Vis-NIR. En conséquence au départ cette technique a été utilisée quasiment exclusivement pour détecter des teneurs très faibles en défauts dans les diamants type IIa et IIb, pour déterminer s'ils ont subis un traitement HPHT ou non (Smith et al., 2000).

Depuis l'introduction du traitement HPHT la spectroscopie de photoluminescence – généralement en utilisant un spectromètre Raman commercial - a été utilisée pour beaucoup d'applications gemmologiques différentes, mais surtout dans le domaine de l'analyse du diamant (Fritsch et al., 2012). La caractérisation des défauts des

diamants synthétiques et naturels est devenue beaucoup plus complète grâce à la spectroscopie de photoluminescence, et un grand nombre d'émissions a été décrit (Dischler, 2012; Zaitsev, 2001).
Dans le tableau 5 les centres importants détectables via PL dans les diamants contenant de l'azote isolé, sont résumés.

Tableau 5. Des défauts communs détectés par spectroscopie PL dans les diamants qui contiennent de l'azote isolé

Position nm	**Largeur pic (large [L]/ moyen [M] / étroit [E])**	**Centre / Défaut**	**Structure du défaut**	**Couleur de l'émission**	**Détecté dans**				**Référence(s)**
					Nat.	Syn. HPHT Ni	Syn. HPHT Co	Syn. CVD	
415.2	E (ZPL)	N3	N3-V	Bleu	x	x*	x*	x*	DeCorte et al. (2001); Hainschwang and Notari (2012); Wang et al. (2012); Fritsch et al. (2012)
489.0	E (ZPL)	2.535 eV center	N-V_i	Green	X**	X**	X**	?	Collins and Rafique (1979)
489.2, 477.8, 472.6, 470.6	E (ZPL)	S2	Liée au Ni-N	Vert	x	x			Walker (1979); Kanda and Watanabe (1999)
496.7	E to M (ZPL)	S3	Liée au Ni-N	Vert	x	x			Kupriyanov et al. (1999); Welbourn et al. (1989)
503.2	E (ZPL)	H3	N2-V	Vert	x	x*	x*	x*	DeCorte et al. (2001) Wang et al. (2007b); Hainschwang and Notari (2012)
503.2, 510.3	E (ZPL)	S1	N-V (?)	Jaune	x				Walker (1979)
523.6, 521.1, 519.6	E (ZPL)	--	?	Vert	X**		X*		Collins and Rafique (1979)
541.0, 542.8, 544.1	E (ZPL)	2.278 eV center	Co-Ni	Jaune orange			x		Lawson et al. (1996)
545	L	S3 et S2	Liée au Ni-N	Vert	x	x			Kanda and Watanabe (1999); Welbourn et al. (1989)
570	L	S1	N-V (?)	Jaune	x				Walker (1979); Pereira et al. (1984)
574.9	E (ZPL)	NV^0	N-V	Orange	x			x	Walker (1979)
579.0, 580.6	E (ZPL)	--	Co-Ni	Orange			x		Lawson et al. (1996)
637.0	E (ZPL)	NV^-	$[N\text{-}V]^-$	Rouge	x			x	DuPreez (1965); Walker (1979)
694.4	M (ZPL)	--	?	Rouge	x				Solin (1972)
727.0	E (ZPL)	--	Lié au Ni	-- (PIR)		x			Lawson et al. (1996)
736.6, 736.9	E (ZPL)	Si center	$[Si\text{-}V]^-$	-- (PIR)		x		x	Clark et al. (1995)
741.2	E (ZPL)	GR1	V^0	-- (PIR)	x**	x**	x**	x**	Davies (1993)
746.7	E (ZPL)	--	Lié au Ni-N	-- (PIR)		x			Kupriyanov et al. (1999)
793.5	E to M (ZPL)	1.563 eV center	Ni-N2 (?)	-- (PIR)	x	x			Kupriyanov et al. (1999)
800, 808, 821, 836, 843, 859	E to M (ZPL)	« mutiple-lines » band	Ni-N2 (?)	-- (PIR)		x			Sittas et al. (1996)
868.0	E (ZPL)	--	Liée au Ni	-- (PIR)					Collins and Stanley (1985)
877.2	E (ZPL)	--		-- (PIR)		x			Kupriyanov et al. (1999)
883.15 / 884.85	E (ZPL)	1.40 eV center	Ni_i^+	-- (PIR)	x	x			Lawson and Kanda (1993b) Wang et al. (2007a)
986.0	E (ZPL)	H2	$[N2\text{-}V]^-$	-- (PIR)	x	X**	X**		Lawson et al. (1992) Hainschwang et al. (2006)

*seulement dans diamants traités HPHT **seulement dans diamants irradiés avec par ex. électrons

1.6. Morphologie de croissance

Le diamant cristallise dans le système cubique, plus précisément cubique à faces centrées. Dans la maille du diamant il y a trois familles de plans cristallographiques importants, la famille de plans {100} (cube, plans « quatre-points »), la famille de plans {111} (octaèdre, plans « trois-points »), et la famille de plans {110} (dodécaèdre, plans « deux-points »).

1.6.1. *Diamants naturels*

Le diamant naturel forme habituellement des cristaux octaédriques, souvent avec les arêtes arrondies à cause de la dissolution naturelle (Fig. 6, gauche). Une autre forme de croissance assez commune est la croissance cuboïde, donc une croissance principalement dans la direction [100], mais qui ne donne pas naissance à des faces planes, mais à des faces ondulées. Cette morphologie est commune, mais des cristaux purement cuboïdes sont rares (Fig. 6, deuxième image de gauche), en générale la croissance cuboïde se trouve surtout impliquée dans des croissances mixtes cuboïde-octaédrique.

Une forme commune des diamants est le pseudo-cube fibreux (Fig. 6, deuxième image de droite); cette forme d'apparence générale cubique, de nouveau avec des faces brutes et jamais planes, est une croissance purement octaédrique, mais rapide, et en conséquence fibreuse (en fait dendritique). Même si difficile à imaginer, cette croissance octaédrique dendritique donne souvent dans des volumes cubiques. Tous les cristaux partant du centre ont la même longueur, mais zigzaguent suivant les directions octaédriques. En général les diamants fibreux sont non-gemmes car ils contiennent trop d'inclusions – toujours de minuscules particules microniques, souvent des fluides – à cause de leur croissance rapide. A part les pseudo-cubes, la croissance fibreuse peut aussi se manifester comme couche fibreuse de deuxième génération sur une première génération qui est typiquement un octaèdre transparent. Normalement ces diamants représentent moins que 1% de la production d'une mine, mais les diamants fibreux sont particulièrement abondants dans les gisements Mbuji-Mayi dans la République Démocratique du Congo (RDC ; ~90% de la production), la mine de Jwaneng à Botswana (~8% de la production) et Sierra Leone (50% de la production) (Shirey et al., 2013).

Une morphologie peu courante en général mais assez commune dans certaines gisements est le « cube-rentrant » (Fig. 6, droite): Elle résulte d'une croissance mixte cuboïde-octaédrique simultanée, avec une large prédominance des secteurs cuboïdes. En conséquence les cubes rentrants ont une apparence assez similaire à des cristaux squelettiques, et de ce fait ont été souvent décrits de façon erronée comme « hopper », voir par ex. Daly (1997). Cet habitus inhabituel se trouve fréquemment dans la mine de Jwaneng à Botswana (Welbourn et al., 1989) et aussi dans les Mines Aikal, Udachnaya et Mir en Yakoutie, Sibérie (Orlov, 1977).

Fig. 6. Quatre diamants avec les morphologies typiques observées, de gauche à droite: octaédrique, cuboïde, pseudo cube fibreux et cube rentrant.

La formation des cristaux d'habitus cubique est quasiment inconnue dans le diamant naturel, seulement très rarement de petites faces véritablement cubiques sont observées (Moore, 1979).

Dans le diamant naturel toutes les autres formes comme le dodécaèdre sont inconnues comme forme de croissance, mais seulement observées comme résultat des mécanismes de dissolution (Sunagawa, 1990).

Des formes polycristallines sont aussi connues, sous différentes terminologies mal fixées comme « bort » (diamant polycristallin de basse qualité), « framesite », « balas » (le diamant polycristallin le plus dur de plus haute qualité, principalement sphérique). Le « carbonado » parfois taillé en diamant noir, est en fait une roche plus ou moins poreuses contenant essentiellement des cristallites de diamant de <1 micron à ~20 microns), mais aussi des oxydes, des métaux natifs et même des phosphates (Titkov et al., 2003).

1.6.2. Diamants synthétiques

Contrairement aux diamants naturels les diamants synthétiques forment typiquement des cristaux avec des secteurs de croissance cubique, donc cube-octaédriques. Les faces du cube sont lisses avec des arêtes vives (et non onduleuses avec des arêtes arrondies comme dans certaines formes de cristaux naturels (Delaunay and Fritsch, 2012). Des cristaux synthétiques de forme seulement cubique (sans faces de l'octaèdre) restent très rares et non-gemmes car ils se forment seulement dans des conditions extrêmes, à la limite de l'équilibre graphite/diamant (Fritsch et al., 2013). D'autres faces de croissance inconnues dans le diamant naturel peuvent être trouvées dans le diamant synthétique: des faces dodécaédriques {110}, des faces trapezohedriques {113}, {115} et {117} (Ivakhnenko et al., 2000; Welbourn et al., 1996) (Fig. 7).

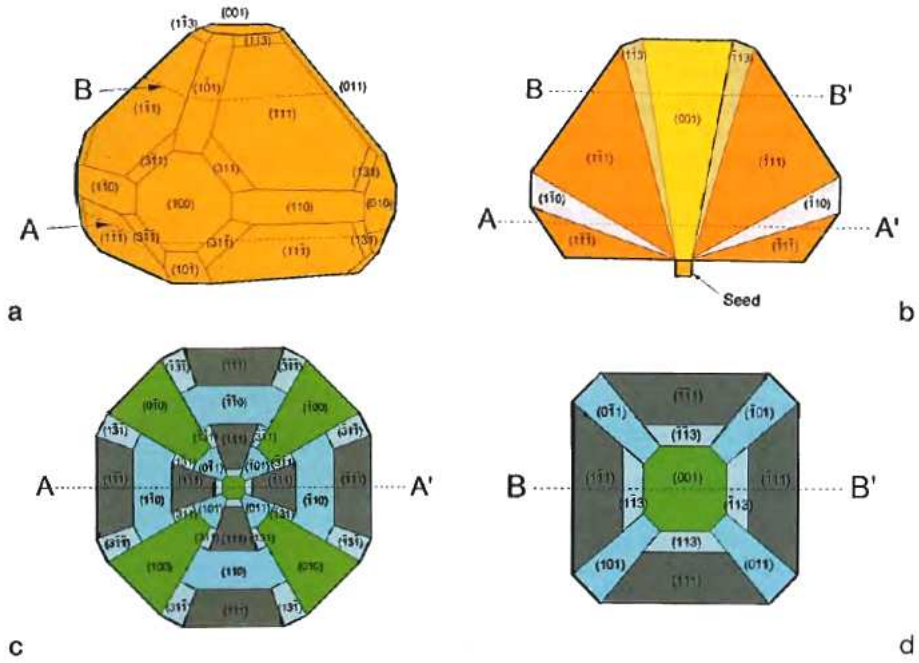


Fig. 7. Schéma d'un cristal d'un diamant synthétique HPHT type Ib. Figure 7a montre le cristal avec les faces indexées, figure 7b montre une section verticale au travers de ce crystal avec les teneurs d'azote indiqués par la couleur (blanc<beige<jaune<orange).
Dans figure 7c et 7d le même cristal est dessiné, coupé selon les plans A et B, pour montrer la distribution et la couleur de la luminescence dans des secteurs individuels. Les secteurs octaédriques sont typiquement ceux qui sont inertes. D'après Welbourn et al. (1996)

Des diamants synthétiques de morphologie véritablement cube sont très inhabituels et se forment sous des conditions de croissance qui ne résultent pas dans une qualité gemme. En conséquence on ne voit jamais ce type de cristal qui est juste le produit d'une synthèse qui a mal tournée (fig. 8).

Fig. 8. Trois cristaux de diamant synthétique non-gemmes de morphologie purement cube obtenus par croissance HPHT par Sumitomo Japon. Photo E. Fritsch.

La forme obtenue par croissance HPHT dépends principalement de la température (et pression) de croissance (Fig. 9) (Sunagawa, 1984), mais aussi du solvant utilisé (Welbourn et al., 1996).

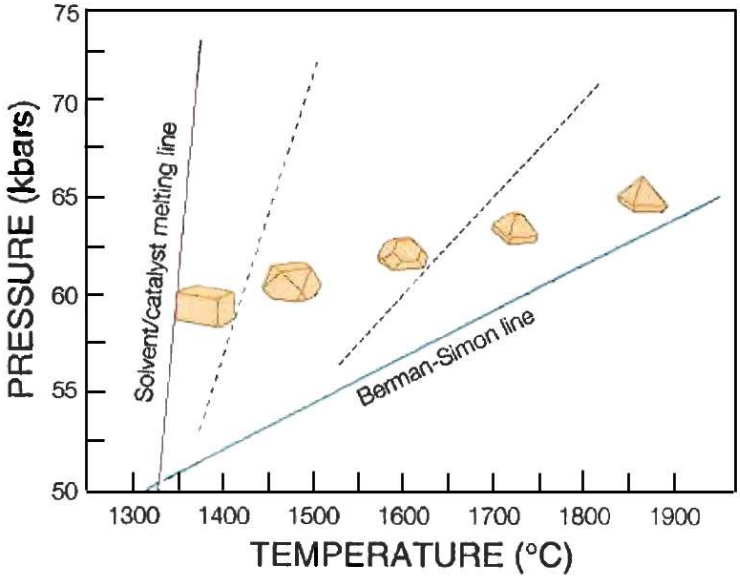


Fig. 9. Diagramme P/T indiquant l'habitus des diamants synthétiques avec des différentes conditions de croissance (morphodrome, mais seulement pour les diamants synthétiques HPHT). Welbourn et al. (1996) – d'après Sunagawa (1984).

Le diamant synthétique HPHT peut aussi être synthétisé dans des formes polycristallines, la plus récente et intéressante étant une forme nano-polycristalline et parfaitement transparente, développée par le Ehime University Geodynamics Research Center (GRC) (Skalwold, 2012; Skalwold et al., 2012; Sumiya and Irifune, 2005) (Fig. 10). Ce produit a l'avantage de la transparence des diamants monocristallins combinée avec une dureté et capacité de résistance plus élevée que les diamants monocristallins.

Fig. 10. Des diamants synthétiques nano-polycristallines de GRC (Japon), non-taillés et taillés par laser. (Skalwold, 2012)

Le diamant synthétique CVD a été connu uniquement dans sa forme polycristalline de 1952 jusqu'à 2003, quand les premiers cristaux monocristallins ont été introduites par Apollo Diamonds, Boston, USA. La croissance monocristalline résulte dans des cristaux avec les faces {100} fortement dominantes, car le germe utilisé pour la meilleure croissance des diamants CVD est taillé dans un secteur {100}.

1.7. La géologie du diamant

La genèse du diamant est un cas particulier dans le monde de la minéralogie. Le diamant est principalement formé à des profondeurs de 140 à 190 km où il y a des conditions de formation de 900 à 1400°C et 5 à 6 GPa (Evans, 1992). Il y a des diamants dits « profonds », pour lesquels on pense que leur profondeur de formation est entre 300 et 800 km, donc dans l'asthénosphère et la zone de transition (Tappert et al., 2005).

L'âge de la grande majorité des diamants a été calculé, grâce aux signatures isotopiques, entre 1 et 3.3 milliards d'années (Richardson et al., 1984). Après sa formation, qui s'est possiblement passé assez rapidement, le diamant a été stocké très longtemps en profondeur avant d'être transporté à la surface sous forme de xénolites par des éruptions volcaniques. Pendant cette éruption volcanique beaucoup de diamants sont déformés plastiquement, et en conséquence montrent des dislocations parallèles à (111) qui se manifestent à travers de "graining". Le "graining" peut être incolore ou coloré et forme des plans parallèle à (111) (King et al., 2006).

En conséquence les sources primaires pour les diamants (avec exception des micro-diamants formés par impact météoritique) sont d'anciennes cheminées volcaniques, mais pas n'importe lesquelles, uniquement celles en kimberlite ou en lamproite (Mitchell, 1991). La kimberlite est sous-divisé en deux types, la kimberlite de type I (une roche complexe ultramafique potassique riche en CO_2 dominée par olivine, ilmenite, chrome pyrope, almandine-pyrope, chrome diopside, phlogopite, enstatite et chromite.) et la kimberlite de type II ou orangeite (une roche complexe ultrapotassique et peralkaline riche en H_2O, composée de phlogopite, olivine, pyroxenes, des minéraux du groupe spinelle, pérovskite, apatite; des phosphates, des minéraux du groupe hollandite, rutile et ilménite ; (Mitchell, 1995). La lamproite est

une roche complexe volcanique ultrapotassique du manteau avec des teneurs variables en phlogopite, richterite, olivine, diopside, leucite et sanidine (Mitchell and Bergman, 1991). Il y a d'autres roches dans lesquelles on peut trouver des diamants de temps en temps, mais jamais en quantités ou dimensions importantes : ce sont des lamprophyres, des basaltes alcalins et des peridotites de type alpin.

A part ces sources primaires, le diamant est trouvé concentré dans des sources secondaires, lesquelles ont été formées par érosion des sources primaires et transport de la roche érodée et des diamants qu'elle contenait. En général ce sont des dépôts alluvionnaires, donc soit dans les rivières ou en bordure de mer; les diamants des dépôts secondaires marins arrivent jusqu'à la mer grâce à des rivières.

Il y a plusieurs sources de carbone pour former le diamant, des fluides d'hydrocarbures du manteau (Pal'yanov et al., 1999), du graphite (Tappert et al., 2005) et d'autres sources de carbone inorganique et organique, par exemple via la subduction des roches de la croute terrestre (Kirkley et al., 1991), ainsi que la croûte océanique (Tappert et al., 2005).

Les premières sources de diamant gemme était principalement l'Inde et très minoritairement Borneo, jusqu'à la découverte du diamant au Brésil dans l'état de Minas Gerais vers 1725. La nomenclature commerciale « diamant de Golconde » pour les diamants incolores du type IIa provient des fameuses mines de la région de Golconde en Inde, dont beaucoup de diamants importants du type IIa ont été extraits. En 1866 la première découverte du diamant dans le sud de l'Afrique a été annoncée (en Afrique du Sud). C'est devenu la plus grande source de diamants de l'histoire. Depuis cette découverte beaucoup de gisements très importants en Afrique ont été trouvés, par ex. en Angola, Botswana, Sierra Leone, Namibie, Zimbabwe, Tanzanie, Lesotho et dans la République Démocratique du Congo (RDC).

Une mine de très grande importance commerciale a été découverte en 1979 à l'ouest de l'Australie, la mine d'Argyle (Shigley et al., 2001). Cette mine est le plus grand producteur de diamants par volume, mais la majorité de la production n'est pas de qualité gemme. La mine d'Argyle est la plus grande source des diamants roses et bruns (Shigley et al., 2001), et la seule source pour les diamants bleus-gris à violets riches en azote et hydrogène (Van der Bogert et al., 2009; Wyk, 1994). D'autres sources de diamant importantes incluent la Russie (MIR et Udachnaya, découvertes en 1955), et le Canada plus récemment. Les mines du Canada représentent les sources de diamant les plus importantes découvertes récemment, avec plusieurs mines mises en place depuis 1998, et plusieurs projets au cours aujourd'hui (Wikipedia, 2013).

2. Le diamant type Ib

2.1. Généralités

Très peu a été publié sur le diamant type Ib naturel jusqu'à présent (DeCorte et al., 2001; Field, 1992; Strong et al., 1978), la grande majorité des publications consacrées au diamant de type Ib s'intéressent aux cristaux synthétiques; un bon exemple sont les premiers spectres infrarouges des diamants type Ib, pour identifier l'azote, qui ont été obtenus sur des diamants synthétiques (Charette, 1962).

Le diamant type Ib a été défini initialement comme contenant de l'azote isolé substitutionnel, sans donner une limite du rapport azote isolé / azote agrégé pour définir quand on parle du diamant de type Ib et quand on parle du diamant de type Ia (Dyer et al., 1965). Le diamant Ib a été défini plus tard par la présence d'azote isolé substitutionnel comme défaut dominant (Zaitsev, 2001). L'azote isolé substitutionnel (N^0), aussi appelé centre C, est paramagnétique, donc détectable en RPE (résonance paramagnétique électronique ; (Smith et al., 1959). L'expression « caractère Ib » a été alors choisie pour nommer des diamants qui n'ont que très peu de centres C (Collins and Mohammed, 1982; Woods and Collins, 1983).

Sans utilisation d'un « getter » (donc une substance qui piège l'azote) le diamant synthétique HPHT se forme toujours sous forme de type Ib. Seulement sous des conditions de croissance particulières (température élevée) on peut créer du diamant IaA>Ib (Yelisseyev et al., 2002). En conséquence la grande majorité des diamants synthétiques HPHT sont du type Ib, mais c'est le cas pour seulement 1 pour 1000 parmi les diamants naturels, donc 0.1% (Woods, 1992). Les diamants Ib synthétiques sont pratiquement toujours de croissance cubo-octaédrique (Bovenkerk, 1961) alors que les diamants Ib naturels montrent soit une croissance octaédrique, soit une croissance mixte cuboïde-octaédrique (DeCorte et al., 2001; Strong et al., 1978; Taylor et al., 1996). Plus de détails sur le diamant synthétique de type Ib peuvent être trouvés plus haut dans la section consacrée aux diamants synthétiques HPHT.

2.2. Géologie

Les diamants macroscopiques du type Ib peuvent être trouvés dans des kimberlites et ont été rapportés dans les pipes kimberlitiques de Yakutia, de Sierra Leone, et de la République Démocratique de Congo (RDC) (Taylor et al., 1996) mais n'ont jamais été confirmés dans la seule source commerciale lamproitique, la mine d'Argyle (Chapman, 2013). Par contre, la quasi-totalité des micro-diamants provenant du métamorphisme UHP (ultra-haute pression) et des sources d'impact météoritique sont du type Ib et Ib/IaA, avec des concentrations d'azote entre 5 et presque 10 000 ppm d'azote isolé (Cartigny et al., 2004); tous les diamants d'impact confirmés sont relativement pauvres en azote avec un maximum de 60 ppm (Cartigny et al., 2004), et il y a des sources avec des pierres sans azote détectable, mais riches en CO_2 et défauts inconnus (Koeberl et al., 1997). Le teneur en centre C dans les diamants naturels macroscopiques est généralement relativement basse, et dépasse rarement 100 ppm (Hainschwang et al., 2006).

Il a été suggéré que l'azote est incorporé pendant la croissance du diamant isolé sous forme de centre C et que la température élevée fait que le centre C diffuse pour former des agrégats d'azote, donc le centre A et le centre B (Evans, 1976). Cette agrégation se fait suivant des cinétiques de deuxième ordre - L'augmentation de température, du temps de résidence et/ou de la teneur en azote corrèle avec un degré plus élevé d'agrégation (Evans and Qi, 1982).

En se fondant sur cette théorie de l'agrégation de l'azote, puis sur des expériences de traitement HPHT, il a été proposé que les diamants naturels de type Ib ont pu échapper à l'agrégation à cause d'une résidence à une profondeur inférieure que les diamants avec de l'azote agrégé. En conséquence ils n'ont pas subi des températures aussi élevées, donc l'azote isolé a pu survivre. Cela est confirmé par l'observation des diamants d'impact et des diamants formés par métamorphisme UHP (Cartigny et al., 2004; De Corte et al., 1998).

2.3. Spectroscopie infrarouge

La détection et définition du diamant Ib est faite par spectroscopie infrarouge; le diamant type Ib est sous divisé en type Ib « pur », type Ib>>IaA, type Ib>IaA, et type Ib/IaA. Comme les propriétés des diamants Ia avec des centres C sont fortement influencés par le teneur en centre C, ces diamants sont inclus dans la catégorie des diamants Ib, avec des sous-divisions type IaA>Ib, type IaA>>Ib, et finalement type IaAB/Ib (diamants « ABC ») (Hainschwang et al., 2006). Le spectre infrarouge du diamant type Ib est caractérisé par l'absorption principale à 1130 cm^{-1} qui a été attribué à une mode de vibration quasi-locale de l'azote substitutionnel isolé. Ce pic relativement large est associé à plusieurs bandes entre 1350 et 400 cm^{-1}, notamment une absorption très fine (FWHM = 1.85 to 2.19 cm^{-1}) et assez intense à 1344 cm^{-1} plus des bandes à 1292 cm^{-1}, 1238 cm^{-1}, 1090 cm^{-1}, 1050 cm^{-1} et 845 cm^{-1} (Fig. 11). Tous les bandes sauf celle à 1344 cm^{-1} sont causés par la même vibration que la bande à 1130 cm^{-1}.L'absorption à 1344 cm^{-1} a été attribuée à une vibration de l'atome de carbone sur la liaison C-N avec électron non apparié (Collins and Woods, 1982).

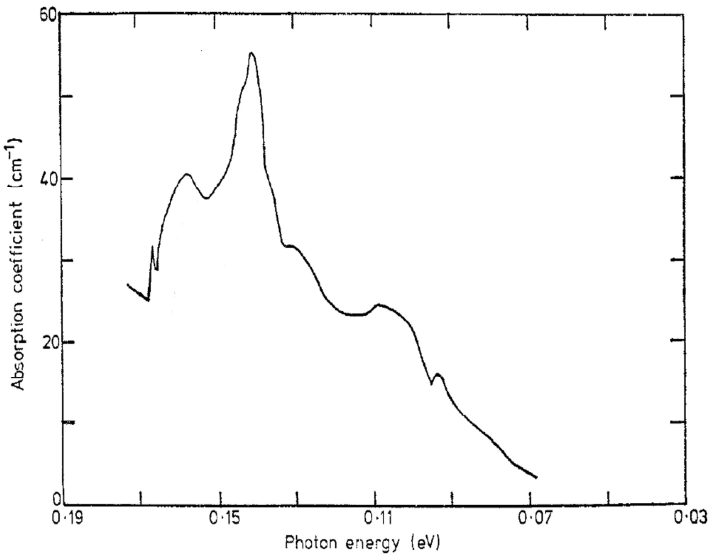


Fig. 11. L'absorption infrarouge à un phonon introduite dans le diamant par le centre C (Walker, 1979)

Une bande très faible à 2688 cm^{-1} peut être trouvée dans tous les diamants contenant de l'azote sous forme du centre C (Fig. 12). Elle a été interprétée comme première harmonique de l'absorption à 1344 cm^{-1}, avec une absence totale d'anharmonicité puisque l'absorption à 2688 cm^{-1} se trouve exactement au double de la fréquence de la 1344 cm^{-1} (Hainschwang et al., 2006; Massi, 2006) (Fig. 13). Une application importante pour ce tout petit pic a été trouvée dans la détection de l'azote isolé dans les diamants riches en azote agrégé : quand la teneur en centres C est faible mais l'absorption lié au centres A (et parfois B) forte, l'absorption à 1344 cm^{-1} peut être indétectable car noyée dans ces autres absorptions, mais le pic à 2688 cm^{-1} reste toujours détectable (Massi, 2006).

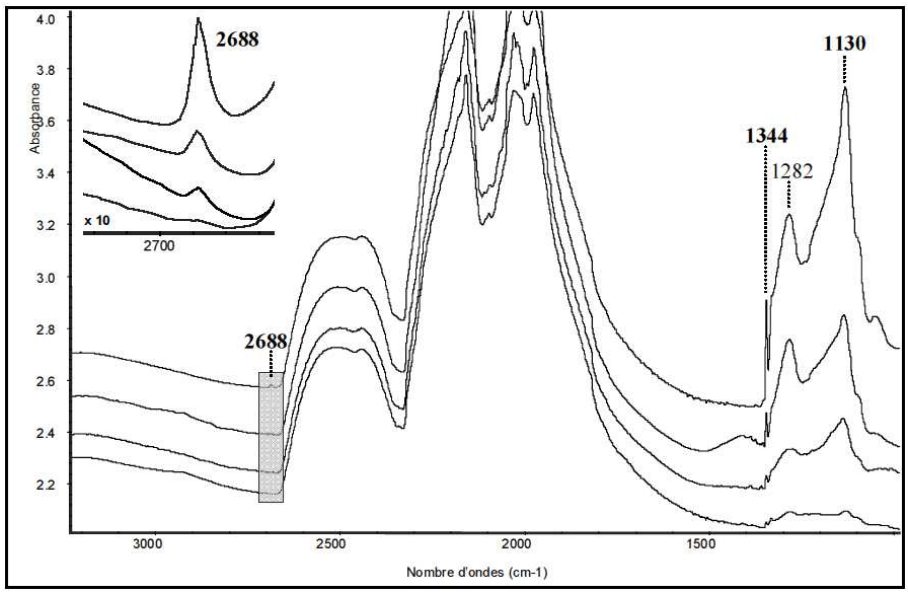


Fig. 12. L'absorption à 1344 cm^{-1} et la première harmonique à 2688 cm^{-1} dans les spectres des diamants type Ib, résolution 4 cm^{-1}. Les spectres sont déplacés verticalement pour la clarté (Massi, 2006).

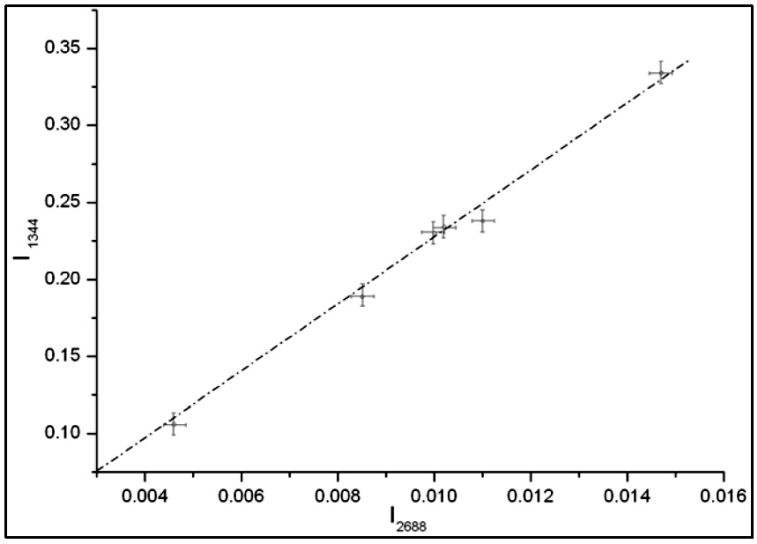


Fig. 13. La corrélation entre l'absorption à 1344 cm^{-1} et la première harmonique à 2688 cm^{-1} est clairement observable dans cette figure (Massi, 2006).

Un défaut présent dans beaucoup de diamants Ib est l'azote avec une charge positive, N^+, nommé le « centre X » (Lawson et al., 1998; Lawson and Kanda, 1993a). Ce défaut se manifeste par une absorption étroite et intense à la position Raman, donc à 1332 cm^{-1}, plus des bandes relativement larges et plus faibles à 1046 et 950 cm^{-1} (Fig. 14). Le centre X est, contrairement au centre C, inactif en RPE. Il est produit dans des diamants qui contiennent du bore plus le centre C, car pour chaque centre C compensant un atome du bore il se forme un N^+. Le centre X se forme dans les diamants type Ib par irradiation car le centre C donne un électron à la lacune V^0 qui se transforme donc en V^- ; dans les spectres infrarouges des diamants synthétiques type Ib contenant du nickel ce défaut est souvent détecté car le nickel est transformé en Ni^- via la capture d'un électron du centre C (Lawson et al., 1998).

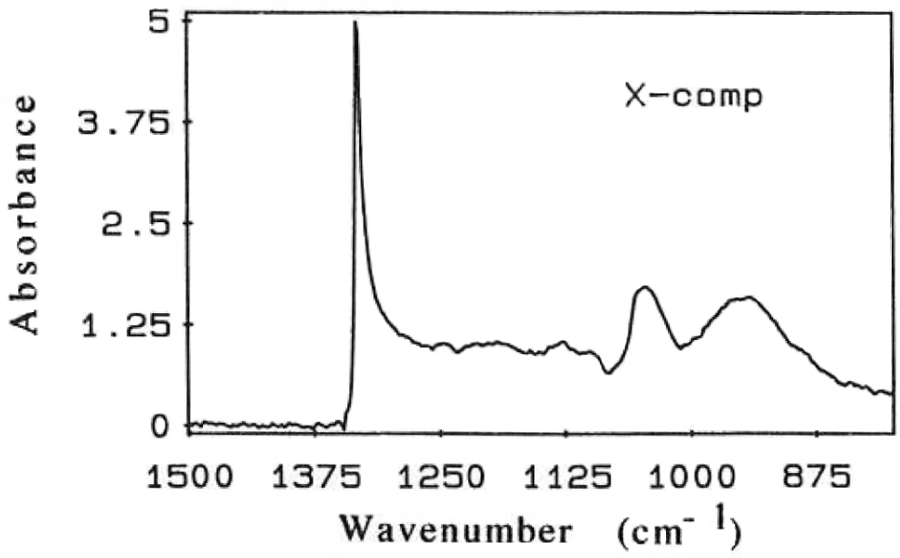


Fig. 14. Le spectre infrarouge du centre X dans un diamant synthétique, obtenu via décomposition spectrale, avec les bandes principales à 1332, 1046 et 950 cm^{-1} (Lawson and Kanda, 1993a).

Des composantes supplémentaires ont été suggérées lors de la décomposition d'un seul spectre. Le spectre original d'un diamant contenant des centres C publié par Woods and Collins (Woods and Collins, 1983) a été décomposé et, à part les centres C et A, les composantes E et F ont été définies (Clark and Davey, 1984). L'absorption à 1050 cm^{-1} a été proposée comme centre E, et la structure avec absorptions à 1155, 1250 et 1332 cm^{-1} comme centre F (Fig. 15).

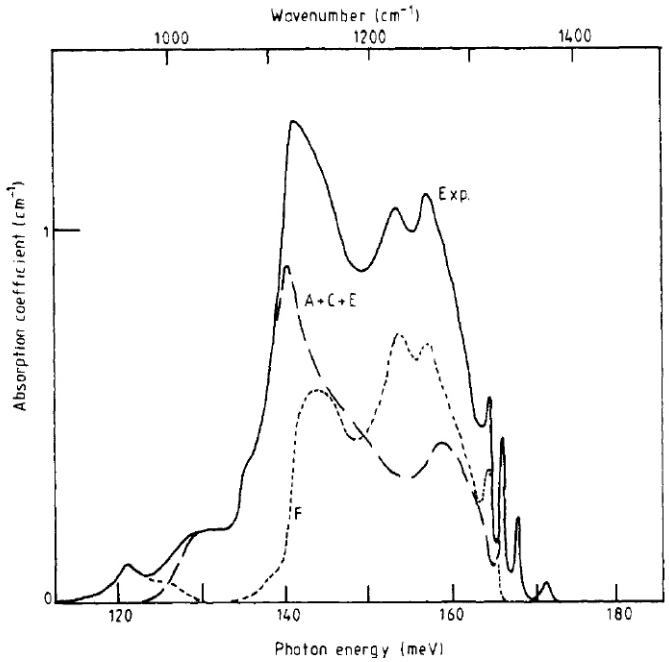


Fig. 15. Le spectre infrarouge d'un diamant contenant des centres C (trace solide « Exp. ») et les résultats de décomposition spectrale (trace hachurée « A+C+E », trace pointillée « F »). Il a été suggéré que le centre E est principalement la bande à 1050 cm^{-1} et que le centre F consiste principalement en trois bandes à 1155 cm^{-1}, 1250 cm^{-1} et 1332 cm^{-1} (Clark and Davey, 1984).

Les absorptions infrarouges liées à l'hydrogène caractéristiques pour les diamants avec un caractère Ib ont été décrites en 1983 (Woods and Collins, 1983); dans cette publication les bandes fines à 3137, 3145, 3181, 3237, 3310, 3372 et 3394 cm^{-1} ont été attribuées à des défauts liés à l'hydrogène, et typiquement présents dans les pierres contenant de l'azote isolé. Il a été spéculé que les absorptions à 3137, 3145, 3181, 3237 cm^{-1} représentent des élongations des liaisons C-H ou N-H dans des environnements particuliers mais inconnus. Pour les absorptions à 3310, 3372 et 3394 cm^{-1} l'hypothèse a été formulée qu'elles sont liés à des vibrations d'élongation de la liaison N - H, avec la possibilité que la bande à 3310 cm^{-1} pourrait être causée par à la vibration d'élongation de la liaison C - H du groupe acétylène.

Depuis cette publication au total 45 absorptions infrarouges liées à l'hydrogène ont été décrites pour des diamants contenant de l'azote isolé (Fritsch et al., 2007a; Hainschwang et al., 2006) . De ces absorptions la grande majorité est inconnue dans les diamants Ia « standards », c'est-à-dire sans centre C. Ces absorptions peuvent être vues dans la figure 16, entre 5200 et 4400 cm^{-1}, 3400 et 2800 cm^{-1} et entre 1500 et 1350 cm^{-1}.

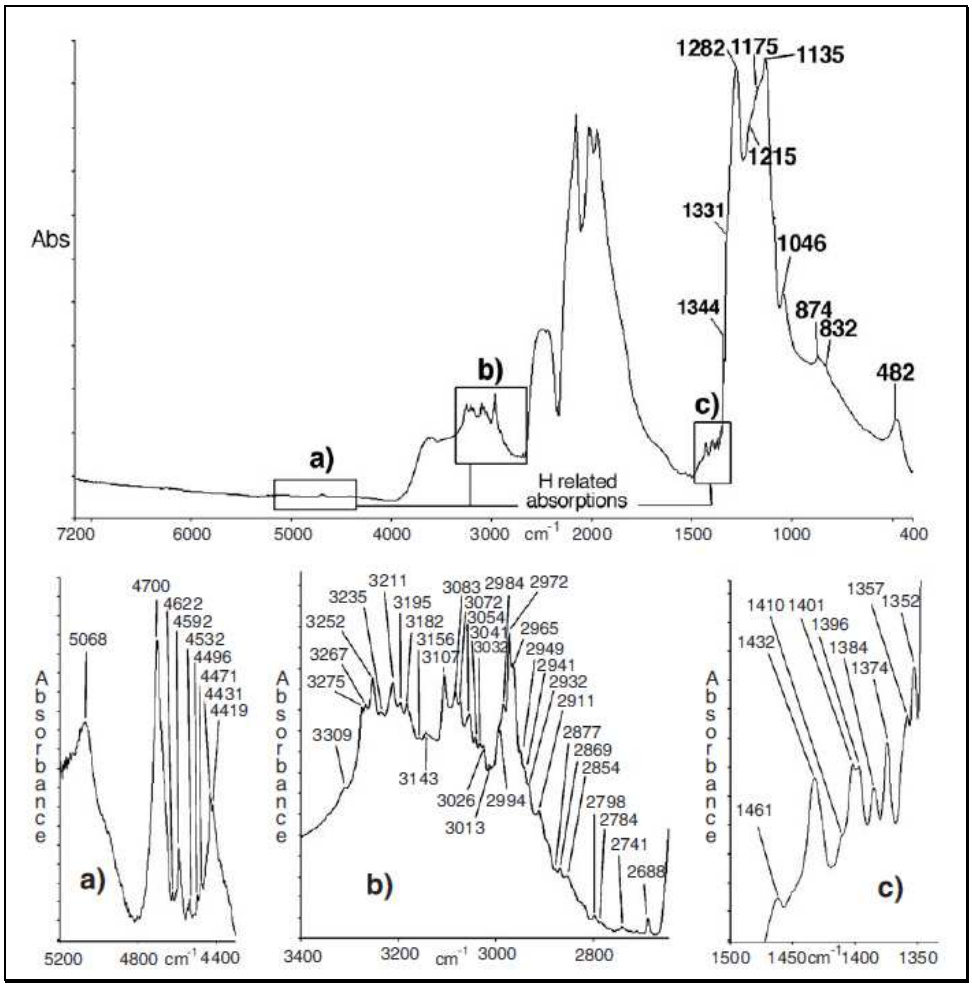


Fig. 16. Le spectre infrarouge d'un diamant type Ib riche en azote et comparativement riche en hydrogène, montrant une grande quantité d'absorptions liées à l'hydrogène (secteurs a, b et c) (Hainschwang et al., 2006).

Dans les diamants type Ib synthétiques « commerciaux » (croissance HPHT) l'hydrogène est seulement détectable après traitement HPHT et donc une transformation (généralement partielle) du centre C en centre A (et parfois B) (Kiflawi et al., 1996). Uniquement les diamants synthétiques HPHT formés à des températures très élevées ont des agrégats A dominant fortement l'azote isolé ou centre C en fin de croissance (Borzdov et al., 2002). Le diamant synthétique HPHT montre seulement l'absorption à 3107 cm^{-1} plus ses combinaisons et harmoniques (Fritsch et al., 1991; Woods and Collins, 1983). Dans les spectres infrarouges des diamants synthétiques croissance CVD d'autres absorptions liées à l'hydrogène peuvent être observées (Fuchs et al., 1995), mais ces pierres contiennent en général pas assez de centres C pour être classifiées comme type Ib, donc ne font pas partie du sujet de cette thèse.

Des pics faibles et étroits sont présents juste à côté de la 1344 cm^{-1} dans les spectres infrarouges de la grande majorité des diamants naturels type Ib: ce sont les absorptions à 1353, 1358, 1374 et 1387 cm^{-1}. (Hainschwang et al., 2006; Woods and Collins, 1983) (Figs. 16 et 17). A ce jour, il n'existe aucune interprétation pour ces absorptions, bien qu'elles soient souvent présentes dans les diamants Ib naturels.

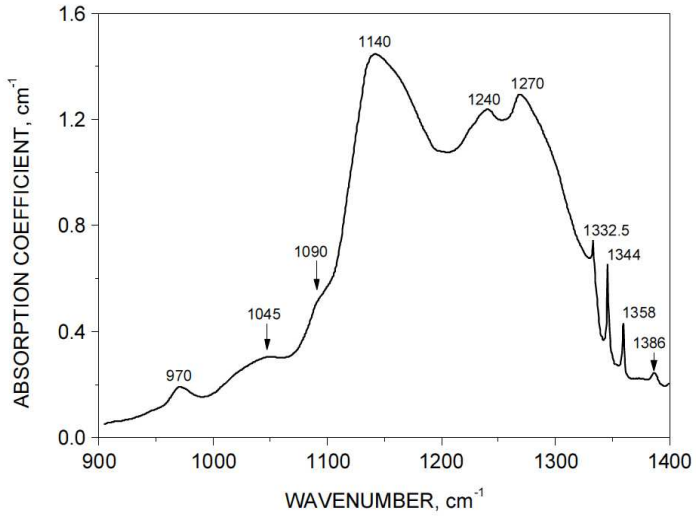


Fig. 17. Le spectre infrarouge d'un diamant contenant de l'azote isolé, qui montre les pics à 1358 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} (Woods and Collins, 1983). Dans plusieurs publications le pic à 1358 cm^{-1} a été interprété à tort comme étant l'absorption des « plaquettes ».

Un défaut lié à la déformation plastique qui est très commun dans les diamants Ia bruns peut aussi être trouvé dans des diamants type Ib, le « amber centre » (DuPreez, 1965; Hainschwang, 2003; Massi et al., 2005). Dans les diamants Ib ce défaut cause des absorptions principales à 4065 cm^{-1} et/ou 4115 cm^{-1} plus parfois à 4165 cm^{-1}, mesurées à température ambiante (Hainschwang, 2004) ; associées à ces absorptions il y a une structure complexe de bandes larges qui s'étalent jusqu'à ~9000 cm^{-1}. A 77K les absorptions deviennent bien plus intenses et étroites, donc sont probablement des centres vibroniques ; en conséquence les pics principaux trouvées à 77K dans les diamants Ib à 4066, 4113 et parfois 4170 sont des ZPL (Zero Phonon Line) , et les bandes à plus haute énergie sont des bandes vibroniques (Massi et al., 2005) (Fig. 18).

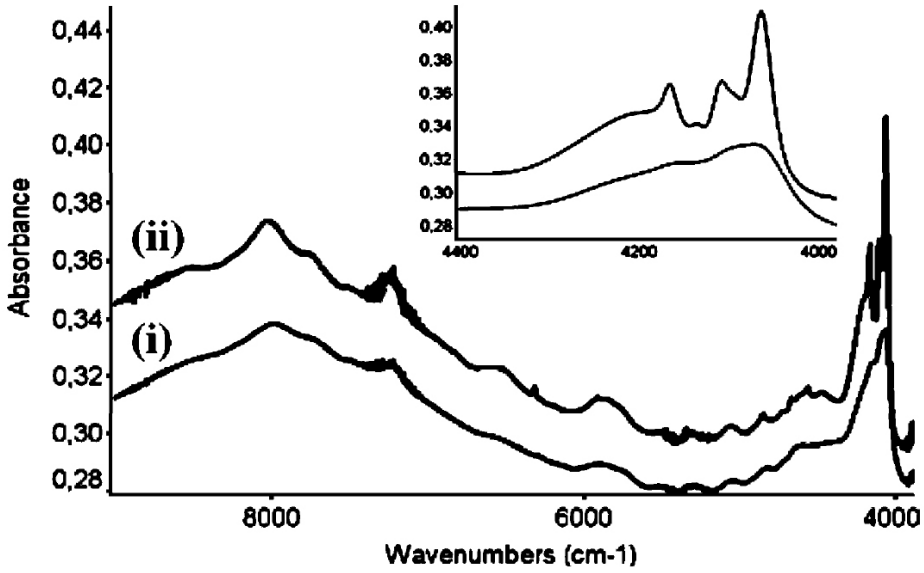


Fig. 18. Le « amber centre » dans un diamant type Ib, à température ambiante (i) et à 77K (ii) (Massi et al., 2005). Les spectres sont déplacés verticalement pour la clarté.

2.4. Défauts et couleur, spectroscopie UV-Vis-NIR

Le spectre UV-Vis-NIR du diamant type Ib est caractérisé par un continuum causé par le niveau électronique introduit dans la bande interdite à 1.7 eV (Farrer, 1969) (Fig. 19). Cela se traduit typiquement par une absorption continue de 560 nm vers des plus hautes énergies, malgré que la valeur de 1.7 eV corresponde à 730 nm. La couleur résultante de cette absorption est jaune (Dyer et al., 1965) et généralement très saturée car le centre C est un défaut avec un pouvoir colorant très fort (Fritsch, 1998).

Il est peu connu que les diamants Ib naturels ne sont souvent pas purement jaunes, mais qu'ils peuvent être bruns, « olives » ou oranges ; « olive » est une description d'un mélange de couleurs composé de jaune, brun (ou gris) et vert (Hofer, 1998). La couleur des diamants Ib bruns a été associée à la déformation plastique (comme pour les autres diamants), et sur un continuum avec une pente assez faible on trouve l'absorption du centre NV^- avec sa ZPL à 637 nm (Fig. 20) (Hainschwang, 2003; Massi, 2006). La déformation plastique, « graining » et les « amber centres » associés ont déjà été décrits pour les diamants de type Ib « olives » (Hainschwang, 2004). La déformation plastique des diamants et les caractéristiques liées à la déformation sont fréquemment détectées quand on analyse les diamants type Ib naturels (DeCorte et al., 2001).

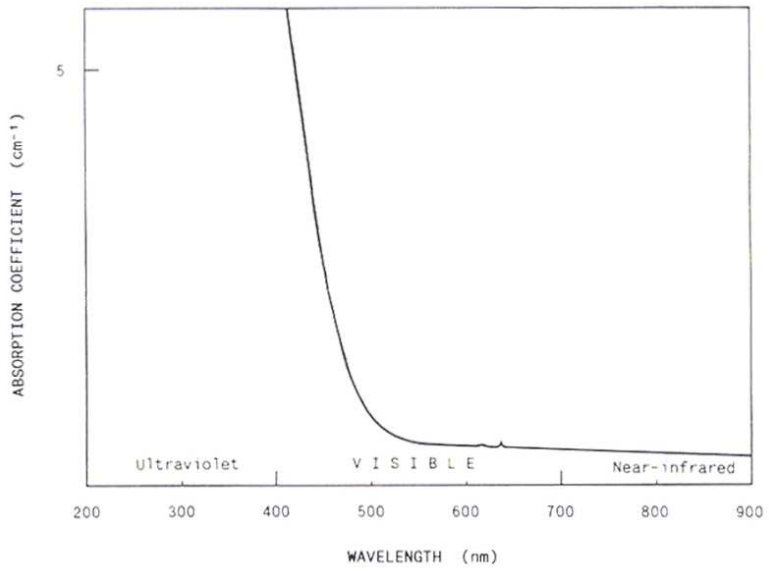


Fig. 19. Le spectre d'absorption UV-Vis-NIR (à < -100°C) d'un diamant type Ib jaune à sous-teinte orange fait par George Bosshart (Harris and Hammid, 1994).On note le continuum avec une pente abrupte responsable de la couleur saturée, et un tout petit centre NV^- à 637 nm.

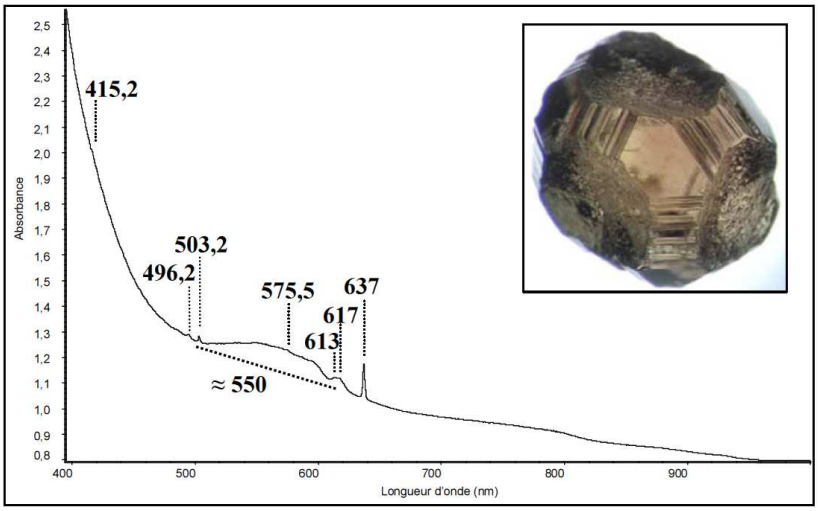


Fig. 20. Le spectre d'absorption UV-Vis-NIR (à 77K) représentatif d'un diamant type Ib de couleur brune. Le centre NV^- se trouve superposé sur un continuum avec une pente moins forte que dans les diamants de type Ib jaunes (Massi, 2006).

Certains diamants avec des centres C souvent détectables dans leur spectre infrarouge ne sont pas colorés principalement par le continuum causé par le centre C, mais par une bande relativement large et souvent intense centrée entre 480 et 490 nm (Fig. 21). Ces diamants ont une fluorescence jaune/orange assez intense sous excitation UVL. En spectroscopie de photoluminescence cette émission provient d'une bande large connue sous le nom « the Yellow Band ». Cette bande est caractérisée par une ZPL étroite à 455.5 nm et des bandes larges centrées à ~530 nm et à 690 – 700 nm (Collins and Mohammed, 1982). Cette bande d'absorption à 480 nm et l'émission jaune associée sont connues dans les diamants caméléon (Fritsch et al., 1995) et dans des diamants « CO_2 » et « Pseudo CO_2 » (Hainschwang et al., 2008).

Il a été proposé que la bande à 480 nm est causée par un défaut lié à l'oxygène, probablement O^+, via la transition électronique entre les états a_1 et t_2 de l'O^+ (Gali et al., 2001).

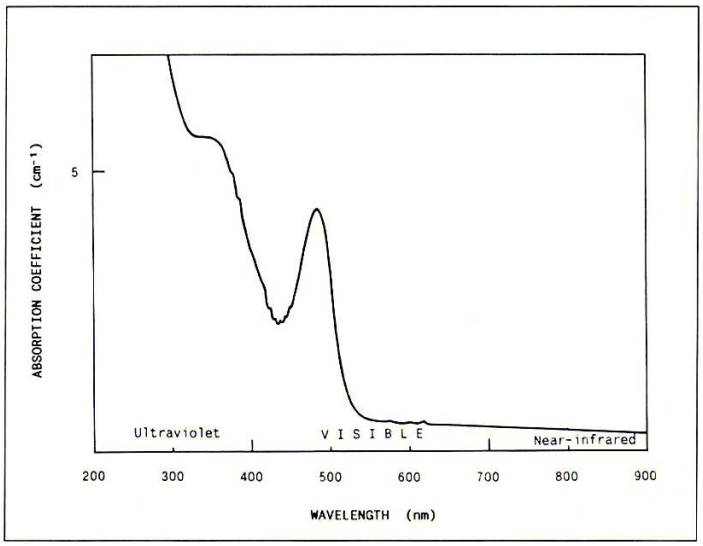


Fig. 21. Le spectre d'absorption UV-Vis-NIR (à < -100°C) d'un diamant orange coloré par la « bande à 480 nm » ; spectre enregistré par George Bosshart (Harris and Hammid, 1994).

Des défauts liés au nickel seraient assez communs dans les diamants type Ib, particulièrement ceux de croissance mixte cuboïde – octaédrique et dans les pierres montrant une bande à 480 nm dans leur spectre UV-Vis-NIR (Collins and Spear, 1983; De Weerdt and Van Royen, 2001; Fritsch et al., 2007b; Hainschwang and Notari, 2004a; Hainschwang et al., 2005b).

2.5. Traitements par irradiation, HPHT et traitement multiple.

L'irradiation avec des particules énergétiques, typiquement des neutrons ou des électrons accélérés, introduit des défauts dans les diamants Ib qui résultent en un changement de couleur. L'irradiation seule introduit des lacunes (donc des sites vides à cause d'atomes de carbone déplacés par l'irradiation) et grâce à la présence du centre C qui est un donneur d'électron la lacune se retrouve majoritairement avec une charge négative (V^-). En conséquence l'absorption GR1 (V^0) est toujours très faible dans les diamants Ib (Davies, 1993). Après l'irradiation la couleur des diamants Ib est typiquement brun olive à olive, en fonction de la couleur initiale, du type d'irradiation utilisé, de l'énergie de la source d'irradiation et du temps d'irradiation. Si un diamant type Ib est chauffé à plus de 800°C après l'irradiation il va développer une couleur rose à pourpre (Collins, 1978b); la couleur finale dépend de la couleur initiale et de la dose d'irradiation (Collins, 1982). La couleur rose à pourpre dans ces pierres traitées est causée essentiellement par le centre NV^-, avec ZPL à 637 nm ; comme sa structure vibronique s'étend de 637 à ~500 nm elle forme une bande large centrée à +/- 570 nm, et cette bande cause une couleur pourpre en combinant une transmission dans le rouge et le bleu-violet (Fig. 22) (Collins, 1982).

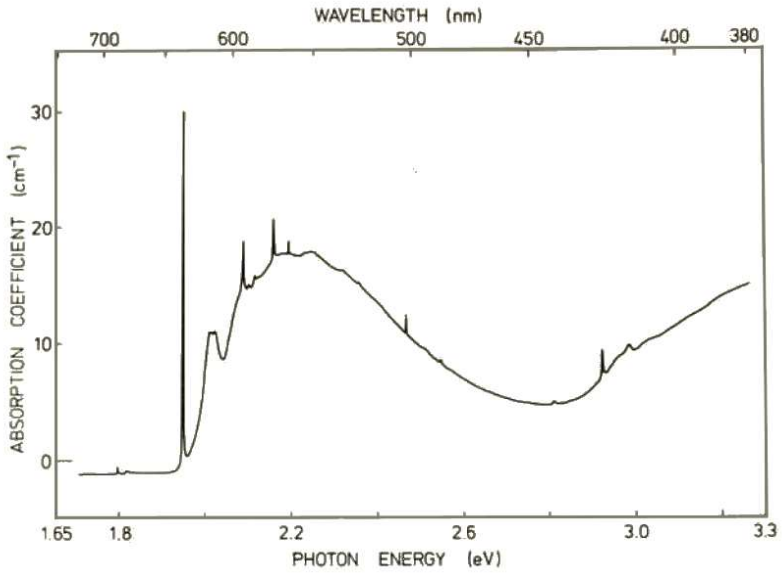


Fig. 22. Le spectre d'absorption UV-Vis-NIR (à ~100K) d'un diamant type Ib après irradiation et chauffage à plus de 800°C. Le centre NV- avec la ZPL à 637 nm est clairement l'absorption dominante (Collins, 1982).

Le traitement HPHT (haute pression haute température) a été utilisé pour modifier la couleur des diamants type Ib (Chrenko et al., 1977; Hainschwang et al., 2005a; Strong et al., 1978). L'effet du traitement est l'agrégation des centres C, leur remplacement par des agrégats A qui n'absorbent pas dans le visible, et en conséquence un éclaircissement de la couleur jaune ; pour les diamants avec une composante brune cette teinte souvent peu désirée est réduite ou éliminée. Pour les diamants type Ib pauvres en lacunes – donc peu déformés – l'irradiation avant le traitement HPHT est un moyen pour faciliter l'agrégation de l'azote isolé (Collins, 1980). Les lacunes servent comme aide à la diffusion de l'azote, donc la mobilité de l'azote est augmentée après irradiation et l'agrégation se fait plus facilement, et à plus basse température.

Le centre C peut être produit en concentration considérable dans les diamants type Ia par traitement HPHT à très haute température (Collins et al., 2000). La température nécessaire pour produire des centres C dépend de la teneur en azote, de l'état d'agrégation de l'azote, et de la concentration en défauts contenant des lacunes (Allen and Evans, 1981; Brozel et al., 1978; Evans and Qi, 1982).

Cette désagrégation d'une petite partie de l'azote agrégé par traitement HPHT est employée pour produire des diamants roses à rouges à partir des diamants bruns de type Ia. Avant l'invention du traitement HPHT, ceci n'était possible qu'en utilisant des diamants Ib. Ce traitement multiple a été publié pour la première fois en 2005 pour des diamants rouge multi-traités appelés « Imperial red diamonds » (Fig. 23) produits par la société Lucent Diamonds (Wang et al., 2005).

Fig. 23. Une sélection de diamants type Ia rouges multi-traités de « Lucent Diamonds Inc. » (Modifié d'après Wang 2005).

Le principe derrière le traitement est d'utiliser des diamants relativement bon marché et riches en lacunes – donc des diamants bruns fortement déformés -, de produire des centres C via un traitement HPHT. Puis on irradie ces diamants pour introduire à nouveau des lacunes et finalement on les chauffe juste au-dessus de 800°C pour créer des centres NV^-. La couleur rose à rouge est causée par le centre NV^-, de la même façon qu'indiqué plus haut pour les diamants de type Ib naturels (Fig. 24). Pour ne pas produire trop de centres H3 et H4 avec l'irradiation et le traitement à haute température il faut éviter d'utiliser des diamants avec de fortes concentrations d'azote, et préférablement l'azote ne doit pas être présent principalement sous forme de centre A. Sinon la couleur résultante n'est pas rose à rouge mais plutôt rose-orange à orange, car les centres H3 et H4 introduisent une couleur jaune, et en plus une luminescence verte, qui s'additionnent à la couleur rose à rouge. Wang et al. 2005 ont documenté des teneurs entre 23 et 322 ppm d'azote, mais souvent les agrégats A dominent, probablement parce que c'est quasi impossible de trouver des échantillons bruns sans inclusions (pour le traitement HPHT), peu d'azote, et celui-ci principalement sous forme de centre B.

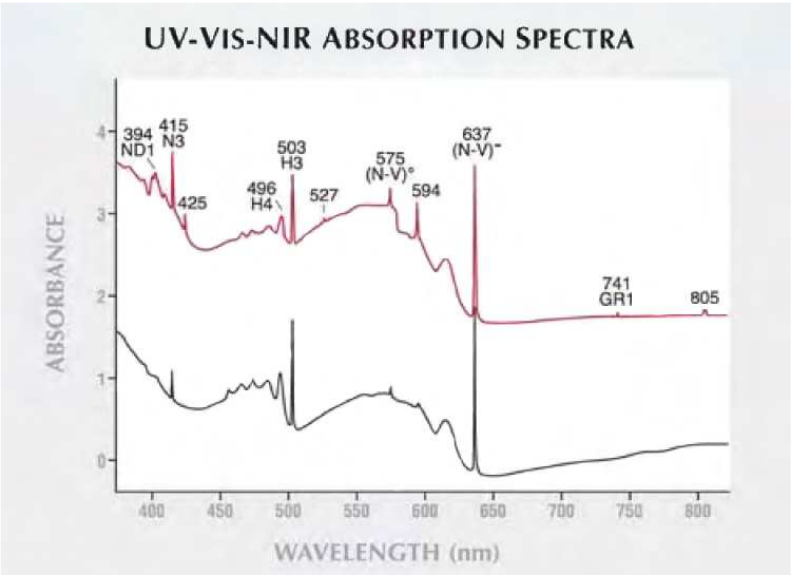


Fig. 24. Les spectres d'absorption UV-Vis (à 77K) de deux diamants rouges multi-traités de « Lucent Diamonds Inc. », caractérisés principalement par l'absorption très intense du centre NV^- plus des absorptions induites par le centre H3 et N3 (Wang et al., 2005).

Chapitre II : MATERIAUX ET METHODES

1. Échantillonnage

Pour cette étude 146 diamants naturels et synthétiques, traités et non-traités, ont été analysés et caractérisés en détail (Tableau 6). Les diamants ont été collectionnés dans les 15 années passées et 123 des échantillons se trouvent dans la collection de l'auteur. Ces diamants incluent une sélection des diamants contenant des centres C détectables par spectroscopie infrarouge de toutes les couleurs connues, et des diamants ayant un « caractère Ib » donc avec des caractéristiques optiques semblables à celles des diamants de type Ib, mais sans centres C détectable dans leur spectre infrarouge. Dans 132 diamants le centre C a été directement déterminé via les absorptions « classiques » à 1130, 1344 et/ou 2688 cm^{-1}, les 14 diamants restants ont seulement un caractère Ib. 18 des 146 diamants sont des diamants synthétiques produits par croissance HPHT, 9 fabriqués avec un solvant Fe-Co et 9 avec un solvant Fe-Ni.

126 diamants étaient facettés dans des formes différentes et 20 étaient bruts ou avec juste une ou deux facettes; les 146 diamants pèsent entre 0.01 et 3.72 cts, le poids moyen est 0.38 cts.

Les diamants naturels ont des couleurs situées entre jaune « pur », orange, « olive » et brun; Ces couleurs « principales » sont fréquemment mélangées. Surtout les diamants dits « oranges » n'étaient jamais d'une couleur pure, mais toujours mélangés avec du jaune et/ou du brun. Les diamants synthétiques étaient entre jaune et jaune orangé, une pierre était d'une couleur brun-jaune foncé, et finalement deux diamants synthétiques étaient très foncés, avec une teinte mélangée entre brun, jaune et vert.

Ici le diamant du type Ib est défini par la présence de l'absorption infrarouge à 1130 cm^{-1}, et/ou 1344 cm^{-1} et/ou 2688 cm^{-1}. La catégorie du diamant type Ib est sous-divisée en diamants type Ib à centre C dominant, des diamants Ib à centre A dominant, des diamants type Ib à centre Y et X dominant. Le diamant avec un caractère Ib est défini dans ce travail par un spectre UV-Vis-NIR semblable à un spectre causé par le centre C, malgré l'absence de l'absorption infrarouge à 1130 cm^{-1}, et/ou 1344 cm^{-1} et/ou 2688 cm^{-1} et en conséquent l'absence apparente du centre C.

Cette sélection est composée des pierres typiques du type Ib et Ib/IaA, de quelques échantillons «atypiques», comme par exemple les diamants «ABC» (contenant des centres A, B et C), et des diamants montrant un caractère Ib comme par exemple les diamants caméléon et les diamants colorés par la bande à 480 nm. En plus quelques diamants avec un caractère Ib et des absorptions à un phonon inconnues font partie de cette étude.

Les diamants proviennent de sources différentes, en général sans notion de la provenance géographique car pour le diamant cette information est quasi toujours perdue dans la chaine de distribution.

Les sources pour les diamants naturels taillés de moins de 1 ct sont le marché de diamant de Mumbai en Inde et plusieurs tailleurs de diamant jugés fiables représentés par M. Prakash Zaveri, Prakash Gems, Mumbai, India. Les diamants de plus d'un carat proviennent du marché d'Anvers, Belgique, au travers de plusieurs clients du laboratoire GGTL Balzers et Genève.

Pour deux diamants bruns type Ib la mine d'origine est connue, ce qui est exceptionnel: les deux pierres viennent de la mine de Simi, Sierra Leone, Afrique de l'Ouest. La source pour les diamants naturels bruts montrant la « bande à 480 nm » est Sheetals, Bharat Khakadia, Inde.

Les sources pour une partie des diamants synthétiques sont Andrey Katrusha, en Ukraine, les compagnies Morion et Gemesis aux USA. L'autre partie des diamants synthétiques a été sélectionnée dans les diamants synthétiques trouvés dans des lots de diamants jaunes naturels provenant du commerce international.

Plusieurs diamants ont été prêtés pour cette thèse par Prof. Dr. Emmanuel Fritsch de l'IMN Nantes et Franck Notari de GGTL Laboratories - GemTechLab à Genève.

En plus de ces 146 diamants analysés en détail, au total près de 100 000 diamants jaunes à oranges contenant de l'azote isolé du marché commercial Européen ont été analysés : ils mesurent entre 0.65 et 4.5 mm de diamètre, et ont surtout faits l'objet d'observation au microscope (immersion et lumière polarisée) et par des techniques de luminescence. Certaines de ces pierres ont été en plus analysées par des techniques de spectroscopie. En conséquence pour au total 55 diamants naturels supplémentaires la documentation spectrale a été faite et donc les données de ces pierres font partie de cette thèse. Dans les +/- 100 000 petits diamants jaune à orange, près de 1000 diamants synthétiques ont été trouvés. Evidemment, les propriétés de ces diamants font aussi partie de cette thèse.

Nous nous sommes assurés que l'identification de tous les diamants inclus dans ce travail (naturel ou synthétique, couleur naturelle ou couleur modifiée par traitement) était correcte, sans aucun doute et sans ambiguïté. Lorsque nécessaire, nous avons eu recours à toutes les méthodes disponibles.

Tableau 6. Les diamants analysés et caractérisés pour cette étude

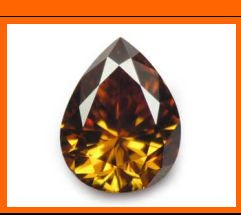
Légende:

Classement par couleur (coloration des colonnes « photo » et « couleur »)

42 diamants	7 diamants	38 diamants	24 diamants	8 diamants	17 diamants	9 diamants	1 diamant
Jaune (de "cape" à vivid yellow)	Jaune verdâtre	Composante orange présente (jaune orangé à orange)	"Olive" (tous les mélanges entre jaune, vert, gris et brun)	Brun	Mélange entre jaune et brun	Caméléon	Rose

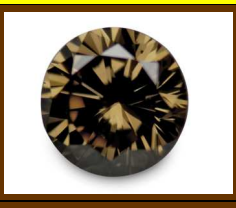
Classement par type infrarouge (coloration du reste des colonnes)

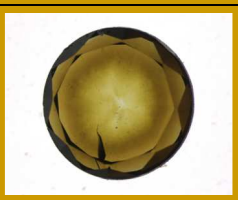
43 diamants N_{isol}ø 45 ppm N_{tot} ø 89 ppm	32 diamants N_{isol}ø 16.5 ppm N_{tot} ø 479 ppm	23 diamants N_{isol}ø 6.2 ppm N_{tot} ø 14.0 ppm	35 diamants N_{isol}ø 66 ppm N_{tot} ø 86 ppm	8 diamants	4 diamants	1 diamant
Type Ib/(IaA) typique, avec centre Y	Agrégats dominent fortement	Centre Y dominant	Pas de centre Y	Type I avec absorptions non-répertoriées	Seulement absorptions non-répertoriées	Type Ib/IIb

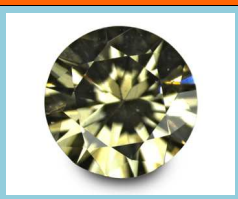
No. échantillon	**Photo**	**Couleur**	**Type Azote tot./Centre C (ppm)**	**Poids ct.**	**Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)**
BD 006		Deep orangy brown yellow	Toutes les absorptions non-répertoriées	Brillant ovale, 0.34	N
BOY 002		Deep brownish greenish yellow (très peu de vert)	Ib>>IaA avec centre Y 23 / 17	Poire brillant, 0.35	N
GOD 001		Deep brownish yellowish orange	Ib>IaA avec centre Y 54 / 41	Poire brillant, 0.38	N
GOD 003		Deep brownish orangy yellow	Ib>>IaA avec centre Y 48 / 38	Navette brillant, 0.55	N
GOD 004		Deep brownish orangy yellow	Ib>>IaA avec centre Y 83 / 61	Poire brillant, 0.31	N

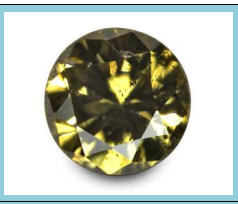
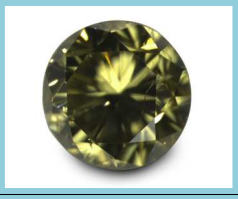
No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
GOD 017		Intense orangy yellow	Ib>>IaA avec centre Y 22 / 18	Poire brillant, 0.37	N
GOD 020		Deep brownish yellowish orange	Ib>>IaA avec centre Y 51 / 40	Poire brilliant, 0.319	N
GOD 021		Deep brownish yellowish orange	Ib>IaA avec centre Y 52 / 39	Poire brillant, 0.343	N
GOD 022		Deep brownish yellow orange	Ib>IaA avec centre Y 99 / 72	Poire brillant, 0.36	N
GOD 023		Deep brownish orange yellow	Ib>>IaA avec centre Y 42 / 32	Poire brilliant, 0.41	N
GOD 025		Deep brownish orange yellow	IaA>Ib avec centre Y 109 / 42	Navette brillant, 0.61	N
GOD 026		Deep brownish yellow orange	Ib>>IaA avec centre Y 39 / 30	Navette brillant, 0.63	N
GOD 030		Deep yellow orange	Ib>>IaA avec centre Y 64 / 48	Ovale brillant, 0.478	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
GOD 033		Deep yellowish orange	Ib>>IaA avec centre Y 71 / 53	Taille émeraude, 0.53	N
GYD 005		Deep brownish greenish yellow	Ib/IaA avec centre Y 40 / 19	Poire brillant, 0.391	N
GYD 006		Deep brownish greenish yellow	Ib>>IaA pas de centre Y 12.6 / 12.1	Poire brillant, 0.70	N
OLIVEINT 006		Deep brownish greenish yellow	Ib/IaA avec centre Y 35 / 17	Coussin brillant, 0.45	N
OLIVE INT 007		Brownish greenish yellow	Ib>>IaA pas de centre Y 8.1 / 7.6	Rond brillant, 0.63	N
TH Ib-1		deep brownish yellow orange	Ib>>IaA avec centre Y 50 / 40	Rond brillant, 0.079	N
TH Ib-2		deep greenish brown yellow	Ib>IaA avec centre Y 92 / 62	Rond brillant, 0.101	N
TH Ib-3		deep grayish yellow green	Ib/IaA avec centre Y 26 / 14	Rond brillant, 0.139	N
TH Ib-4		grayish green yellow	Ib>>IaA Pas de centre Y 14.6 / 13.6	Rond brillant, 0.101	N

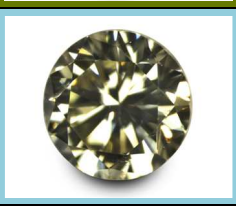
No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH Ib-5		intense greenish yellow	Ib/IaA Pas de Y 42 / 28	Rond brillant, 0.081	N
TH 2.1		Greenish yellow	IaA>>Ib, très riche en H 1902 / 6.7	Rond brillant, 0.128	N
TH 2.2		vivid yellow	Centre X&Y >Ib/IaA 28 / 10	Rond brillant, 0.176	N
TH 2.3		vivid yellow	Centre X&Y >> Ib 16 / 7.6	Rond brillant, 0.07	N
TH 2.21		vivid greenish yellow	IaA>>Ib 255 / 1.2	Princesse, 0.24	ST (Fe-Ni)
TH 2.22		Deep yellow brown	Ib/IaA avec résiduel qui ressemble au centre Y 121 / 81	Rond brillant, 1.053	ST (Fe-Ni)
TH 2.26		Light yellow (ca. P-Q)	IIb/Ib 1.5 / 1.5	Brut, 1.343	S (Fe-Ni)
TH 2.33		Dark brown	Ib Pas de centre Y 10.5 / 10.5	Rond brillant, 0.147	N
TH 2.46		Grayish brown	Ib>IaA Pas de Y 10.1 / 6.5	Rond brillant, 0.056	N

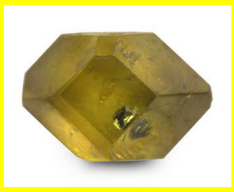
No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.49		Dark yellowish brown (zoné)	Ib>>IaA avec centre Y 198 / 144	Plaque à faces parallèles, 0.022	N
TH 2.51		Grayish brown	Ib pur pas de centre Y 4.8 / 4.8	Rond brillant, 0.154	N
TH 2.52		Dark yellow brown	Ib/IaA avec centre Y 81 / 36	Rond brillant, 0.101	N
TH 2.53		Deep brownish greenish yellow	Ia avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib ~70 / bdl.	Rond brillant, 0.163	N
TH 2.56		Dark yellow brown	Ib>IaA avec centre Y 54 / 29	Rond brillant, 0.115	N
TH 2.74		Dark yellow brown (zoné)	IaA/Ib>>IaB avec centre Y 886 / 216	Plaque à faces parallèles, 0.027	N
TH 2.75		Deep yellow brown	IaA>Ib>>IaB avec centre Y 586 / 216	Rond brillant, 0.021	N
TH 2.76		Deep yellow brown	Centre Y&X>> Ib 35 / 21	Rond brillant, 0.013	N
TH 2.77		Deep greenish yellow brown	IaA>>Ib>>IaB avec centre Y 170 / 44	Princesse, 0.618	N

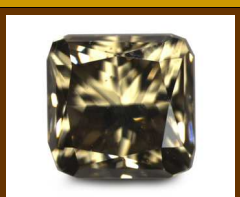
No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.90		Deep greenish brownish yellow (très peu de vert)	Ib>IaA avec centre Y 73 / 43	Rond brillant, 0.178	N
TH 2.91		Deep brownish yellow	Centre Y, peu de centre C&X 7.5 / 7.5	Rond brillant, 0.305	N
TH 2.92		Vivid orangy yellow	Centre Y&X>> Ib 38 / 11	Rond brillant, 0.175	N
TH 2.95		Deep brownish orangy yellow	IaA>Ib>IaB avec centre Y 129 / 55	Rond brilliant, 0.207	N
TH 2.101		Deep yellow	Ib>>IaA avec centre Y 39 / 32	Rond brillant, 0.143	N
TH 2.102		Deep orange yellow	Ib>IaA avec centre Y 104 / 47	Rond brillant, 0.149	N
TH 2.105		Caméléon	IaA>>Ib 75 / 0.14	Rond brillant, 0.097	N
TH 2.120		Caméléon	IaA>>B caractère Ib 33 / bdl.	Princesse, 0.18	N
TH 2.121		Caméléon	IaA>>B>>Ib 26 / 0.3	Princesse, 0.13	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.122		Caméléon	IaA>>B>>Ib 53 / 1.1	Rond brillant, 0.09	N
TH 2.123		Caméléon	IaA>B caractère Ib 32 / bdl.	Rond brillant, 0.08	N
TH 2.124		Caméléon	IaA>>B>>Ib 35 / 0.3	Rond brillant, 0.09	N
TH 2.125		Caméléon	IaA>>B>>Ib 81 / 0.5	Rond brillant, 0.08	N
TH 2.131		Dark greenish gray	Type IIa avec absorptions non-répertoriées bdl. / bdl.	Princesse, 0.14	N
TH 2.133		Caméléon	Centre A&Y&X> Ib 17 / 1.0	Rond brillant, 0.05	N
TH 2.134		Intense yellow	IaA>>Ib avec absorptions non-répertoriées 15 / 0.7	Rond brillant, 0.056	N
TH 2.135		Deep brownish orange yellow	Ib>IaA avec centre Y 58 / 40	Rond brillant, 0.188	N
TH 2.136		Deep brownish orange yellow	Ib>>IaA avec centre Y 28 / 24	Rond brillant, 0.143	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.175-1		Deep orangy yellow	IaA>>Ib 903 / 45	Brut, 0.55	N
TH 2.175-2		Deep orangy yellow	IaA>>Ib 903 / 63	Brut, 0.42	N
TH 2.175-3		Deep orangy yellow	IaA>>Ib 974 / 64	Brut, 0.35	N
TH 2.175-4		Vivid yellow	IaA>>Ib 887 / 7.1	Brut, 0.39	N
TH 2.175-5		Vivid yellow	IaA>>Ib 928 / 12.9	Brut, 0.37	N
TH 2.175-6		Deep orangy yellow	IaA>>Ib 977 / 37	Brut, 0.30	N
TH 2.175-7		Deep orangy yellow	IaA>>Ib 939 / 54	Brut, 0.31	N
TH 2.175-8		Deep orangy yellow	IaA>>Ib 871 / 46	Brut, 0.30	N
TH 2.177		Intense purplish pink	IaA>B>>Ib 43 / 1.4	Rond brillant, 0.065	NT (Irrad./HPHT/ Irrad./HT)

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.178-1		Vivid yellow	Ib/IaA avec centre Y 100 / 47	Rond brillant, 0.07	N
TH 2.178-2		Vivid yellow	IaA>>Ib avec centre Y 89 / 9	Rond brillant, 0.07	N
TH 2.179		Intense yellow	IaA>>Ib avec centre Y 139 / 24	Rond brillant, 0.08	N
TH 2.180		greenish yellow	Centre Y&X>> Ib 4.2 / 2.4	Rond brillant, 0.12	N
TH 2.181		brownish greenish yellow	Centre Y, peu de centre C et X 1.5 / 1.5	Rond brillant, 0.16	N
TH 2.182		Deep grayish greenish yellow	Ib>IaA Pas de centre Y 16.5 / 13.8	Rond brillant, 0.15	N
TH 2.183		Deep brownish greenish yellow	Ib>IaA Pas de centre Y 30 / 21	Rond brillant, 0.13	N
TH 2.184		Dark greenish yellow brown	Ib>>IaA Pas de centre Y 14.3 / 12.8	Rond brillant, 0.23	N
TH 2.185		Caméléon	IaA>Ib Pas de centre Y 13.7 / 0.7	Rond brillant, 0.09	N

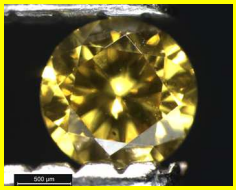
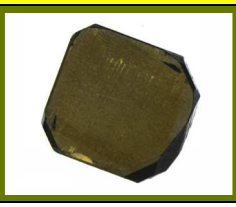
No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.187		Grayish greenish yellow	IaA>Ib Pas de centre Y 24 / 8	Rond brillant, 0.10	N
TH 2.188		Light greenish yellow brown	IaA/B caractère Ib? 29 / bdl.	Princesse, 0.22	N
TH 2.189		Deep yellow	Ib pur Pas de centre Y 43 / 43	Brut, 0.65	S (Fe-Ni)
TH 2.190		Vivid yellow/Near colorless	Ib pur Pas de centre Y 38, 137 / 38, 137	Brut, 0.59	S (Fe-Ni)
TH 2.191		Light yellow (ca. O-P)	Ib pur Pas de centre Y 2.2 / 2.2	Brut, 0.54	S (Fe-Ni)
TH 2.192		Light orangy yellow	IaA avec absorptions non-répertoriées caractère Ib 23 / bdl.	Brut, 0.50	N
TH 2.193		Light orange	IaA avec absorptions non-répertoriées caractère Ib 15 / bdl.	Brut, 0.40	N
TH 2.194		Light brownish orangy yellow	IaA>>B avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib 46 / bdl.	Brut, 0.55	N
TH 2.195		Light orangy yellow	IaA avec absorptions non-répertoriées caractère Ib 20 / bdl.	Brut, 0.40	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.196		Light yellowish orange	IaA avec absorptions non-répertoriées caractère Ib 13 / bdl.	Brut, 0.26	N
TH 2.204		Deep grayish green yellow	Ib pur Pas de centre Y 10 / 10	Rond brillant, 0.207	N
TH 2.205		Greenish brown yellow	Ib pur Pas de centre Y 5 / 5	Rond brillant, 0.194	N
TH 2.206		Greenish yellow	IaA>Ib Pas de centre Y 26 / 12	Rond brillant, 0.165	N
TH 2.207		Greenish yellow	IaA>Ib Pas de centre Y 22 / 12	Rond brillant, 0.114	N
TH 2.208		Deep greenish yellow brown	IaA>Ib Pas de centre Y 40 / 18	Rond brillant, 0.127	N
TH 2.209		Yellowish brown	Centres A&Y&X&C 9.6 / 3.8	Princesse, 0.153	N
TH 2.210		Light brown	Ib quasi pur Pas de centre Y 6.2 / 6.0	Princesse, 0.153	N
TH 2.211		Light brown	IaB>>IaA quasi IaB pure 358 / bdl.	Rond brillant, 0.116	N

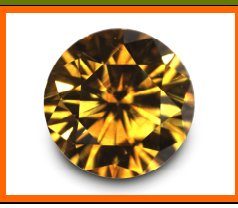
No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.212		Brown	IaB>>A 99 / bdl.	Rond brillant, 0.075	N
TH 2.213		Vivid orangy yellow	IaA>>B>>Ib 140 / 0.3	Rond brillant, 0.232	N
TH 2.214		Vivid yellow	Ib/IaA avec centre Y 39 / 19	Rond brillant, 0.115	N
TH 2.215		Intense yellow	Ib>IaA avec centre Y 23 / 13	Rond brillant, 0.047	N
TH 2.216		Intense yellow	Centre A&Y&X&C 19 / 6.6	Rond brillant, 0.072	N
TH 2.217		Intense brownish yellow	IaA>>B caractère Ib 373 / bdl.	Rond brillant, 0.076	N
TH 2.218		Vivid yellow	Ib>IaA avec centre Y 31 / 19	Rond brillant, 0.047	N
TH 2.219		Intense greenish yellow	Ib/IaA avec centre Y 40 / 20	Rond brillant, 0.036	N
TH 2.220		Brownish yellow	Centre Y&X&C 9.2 / 6.1	Rond brillant, 0.051	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.221		Yellow	Centre Y&X>> Ib 5.7 / 3.4	Rond brillant, 0.053	N
TH 2.222		Yellow	Centre Y&X> Ib 6.0 / 4.3	Rond brillant, 0.065	N
TH 2.223		Intense greenish yellow	IaA>>Ib 1267 / 6.6	Rond brillant, 0.058	N
TH 2.224		Vivid yellow	IaA>>Ib 919 / 22	Rond brillant, 0.058	N
TH 2.225		Vivid yellow	IaA>>Ib 1306 / 19	Rond brillant, 0.053	N
TH 2.226		Brownish yellow	Centre Y&X&C 9.5 / 9.3	Rond brillant, 0.060	N
TH 2.227		Intense yellow	IaA>Ib avec centre Y 39 / 19	Rond brillant, 0.066	N
TH 2.228		Vivid orangy yellow	Ib>IaA avec centre Y 43 / 23	Rond brillant, 0.115	N
TH 2.229		Yellow	Centre Y&X&C 10.8 / 6.7	Rond brillant, 0.080	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.230		Deep brownish yellow	Centre A>Y / Ib 34 / 10	Rond brilliant, 0.142	N
TH 2.231		Yellow	Centre Y&X> Ib. 2.1 / 1.1	Rond brillant, 0.040	N
TH 2.232		Intense yellow	Centre Y&X&C 11.2 / 5.7	Rond brillant, 0.054	N
TH 2.233		Vivid orangy yellow	Centre Y&X&C 17 / 10	Rond brillant, 0.090	N
TH 2.234		Intense yellow	IaA>Y>>Ib 14 / <0.5	Rond brillant, 0.056	N
TH 2.235		Light orange yellow	Absorptions toutes inconnues	Rond brillant, 0.070	N
TH 2.236		Vivid yellow	IaA>Ib avec centre Y 43 / 13	Rond brillant, 0.074	N
TH 2.237		Intense yellowish orange	Absorptions toutes inconnues	Rond brillant, 0.072	N
TH 2.238		Yellow	Centre Y&X / Ib 5.2 / 3.5	Rond brillant, 0.070	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.239		Vivid yellow	Centre Y&X / Ib 14.5 / 8.6	Rond brillant, 0.080	N
EF di575		Vivid greenish yellow	IaA>IaB>>Ib 161 / <0.5	Rond brillant, 0.26	NT (HPHT)
CP001		Vivid yellow	Ib avec centre Y 7.6 / 7.6	Taille émeraude 3.02	N
CP002		Vivid yellow	Ib avec centre Y 3 / 3	Poire brilliant, 3.01	N
CP003		Deep yellow	Ib>>IaA, avec centre Y 19.4 / 14	Taille émeraude 3.13	N
CP004		Vivid yellow	IaA>>Ib 83 / 1.7	Cœur brilliant modifié, 3.18	N
CP0092		Vivid yellow	Ib Pas de centre Y 81 / 81	Rond brillant, 0.092	S (Fe-Ni)
Co001		Vivid yellow	Ib>>IaA Pas de centre Y 200 / 170	Rond brillant, 0.01	ST (Fe-Co)
Andrey B1		Dark greenish yellowish brown	Ib Pas de centre Y 76 / 76	Brut, crystal cubo-octaédrique 0.50	S (Fe-Co)

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot. /Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
Andrey B2		Dark greenish yellowish brown	Ib Pas de centre Y 602 / 602	Taille 8/8 0.059	S (Fe-Co)
Andrey A1		Deep yellow	Ib Pas de centre Y 241 / 241	Taille 8/8 0.07	ST (Fe-Co)
Andrey A2		Vivid yellow	Ib Pas de centre Y 201 / 201	Brut, crystal cubo-octaédrique 0.21	ST (Fe-Co)
Andrey N4		Vivid yellow	IaA>>Ib (>>IaB) Pas de centre Y 170 / 38	Rond brillant 0.07	ST (Fe-Co)
Andrey N5		Vivid yellow	IaA>Ib (>>IaB) Pas de centre Y 257 / 115	Rond brillant 0.05	ST (Fe-Co)
Andrey N7		Intense yellow	IaA>>Ib (>>IaB) Pas de centre Y 147 / 38	Rond brillant 0.04	ST (Fe-Co)
Andrey N8		Deep yellow	Ib>IaA Pas de centre Y 330 / 235	Rond brillant 0.03	ST (Fe-Co)
FN341		Intense yellowish orange	Absorptions inconnues, peu de centres C&Y ? / 1.7 ppm	Rond brillant 3.72	N
FN8720		Deep orangy yellow brown	Ib>>IaA avec centre Y 94 / 77	Rond brillant, 1.26	N

No. échantillon	Photo	Couleur	Type Azote tot./Centre C (ppm)	Poids ct.	Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
FN 11-D-1287		Lumière de jour: Dark greenish brown Lumière incandescente: Dark orangy brown	Ib Pas de centre Y 3.6 / 3.6	Rectangle pans coupés, 1.22	N
FN 11-D-1333		Lumière de jour: Yellowish greenish brown Lumière incandescente: Orangy yellowish brown	Ib Pas de centre Y 8 / 8	Carré pans coupés, 3.01	N
FN9591		Vivid orangy yellow	Ib>>IaA 142 / 93	Carré pans coupés, 0.54	S (Fe-Ni)
FN9592		Vivid yellow	Ib>>IaA 122 / 79	Rond brillant, 0.40	S (Fe-Ni)
FN 12-D-2862		Vivid yellow orange	Y>IaA>>Ib 7.5 / 1.0	Poire brillant 2.38	N
FN 10-D-1176		Dark greenish brown yellow	Ib>>IaA avec centre Y 11 / 9.3	Brut 1.26	N
FN 11-D-1657		Vivid orangy yellow fortement zoné	IaA>>Ib 282 / 62 avec centre Y	Rond brilliant 0.41	N
146 diamants				55.212	

2. Méthodes d'analyse

Les analyses des diamants ont étés faites principalement au laboratoire GGTL Laboratories - GEMLAB (Liechtenstein) à Balzers, principauté de Liechtenstein, les analyses MEB des échantillons sélectionnés ont été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes, France.

2.1. Méthodes d'analyse pour caractérisation générale

Les diamants ont été pesés avec une balance Mettler CB203, en carat (1 carat [ct] = 0.2 g) ; la balance a une précision de 0.001 ct (donc 0.0002 g) et est calibrée avec un poids de calibrage certifié.

Les couleurs des échantillons ont été déterminées visuellement par comparaison avec des diamants de couleur référence du laboratoire GGTL Laboratories - GEMLAB (Liechtenstein). Les grades obtenus correspondent à l'échelle de gradation du GIA (Gemological Institute of America) (tableau 2). Cette méthode donne un grade qui décrit un petit volume de l'espace des couleurs, simplement fondé sur des échantillons de référence qui ont été créés sur la base de références colorimétriques bien acceptées comme le Munsell Book of Colors. Le système Munsell crée un espace de couleur tridimensionnel avec hue (= nuance), value (clarté ou luminance), et chroma (pureté ou saturation de la couleur). Comme les couleurs références n'ont jamais été définies ni une définition publiée par la société qui a créé ce système (le GIA : Gemological Institute of America), le système de gradation de la couleur des diamants de couleur reste assez subjectif et fondé sur l'expérience personnelle avec les diamants de couleur.

La pureté des diamants a été déterminée visuellement avec un microscope type binoculaire (voir ci-dessous pour plus de détails), suivant l'échelle définie par le GIA (tableau 1). Avec cette méthode un grade de pureté est défini qui est assez reproductible par un gradeur bien entrainé, en déterminant la quantité, taille, position et le contraste optique des inclusions.

2.2. Méthodes d'analyse par microscopie

Un microscope trinoculaire Leica M165C (grossissement de 7.8x à 160x) avec une caméra Leica DFC420 a été utilisé pour observer les inclusions, la distribution de couleur, pour visualiser les effets de tension dans la structure des diamants entre polariseurs croisés et pour photographier tout cela. Comme la taille des diamants empêche ou complique l'observation des zonages de couleur ce type d'analyse a été fait en utilisant une cellule d'immersion et des liquides d'immersion. Pour raison de facilité de manipulation et grâce à sa basse toxicité l'alcool méthylique a été utilisé pour la majorité des échantillons, juste quelques diamants ont été observés en utilisant du diiodométhane (ex iodure de méthylène). Comme le diamant a un indice de réfraction très élevé (n = 2.42), le liquide d'immersion souvent préféré est le diiodométhane (n = 1.74), donc d'indice bien plus élevé que l'alcool éthylique (n = 1.36) car il permet d'éviter bien mieux les extinctions totales (zones noires) qui gênent l'observation. La toxicité de ce liquide est basse (sauf à l'ingestion), malgré son odeur persistante. Néanmoins il faut être très prudent avec cette substance et éviter de travailler avec lorsque c'est possible. Il y a d'autres liquides avec un indice de réfraction encore plus élevé mais qui sont très toxiques et vraiment dangereux à manipuler (Meyrowitz, 1955). En conséquence le liquide favori pour les manipulations au quotidien est l'alcool éthylique, même si l'indice de réfraction n'est pas très élevé.

Pour visualiser la double réfringence anormale dans les diamants, les pierres ont été analysées entre polariseurs croisés fixés au microscope, en immersion. Les contraintes internes se manifestent par différents motifs et zones claires ou colorées (couleurs d'interférences) dans le diamant qui devrait être complètement noir ou « éteint », étant – théoriquement - isotrope.

2.3. Méthodes visuelles d'analyse de luminescence

2.3.1. Luminescence excitée par une source UV

L'observation visuelle de la luminescence « standard » a été faite utilisant une lampe UV modèle UVP UVSL-26P de 6 Watts au total avec sélection entre UVL et UVC.

L'instrument principal dans ce travail pour l'analyse beaucoup plus détaillée de la luminescence est un microscope de luminescence qui a été construit spécifiquement pour l'analyse des gemmes de faible luminescence; ce système « fait maison » utilise comme source d'UV très intense une lampe xénon type « full spectrum » de 300 Watts. Le matériel de la fenêtre de la lampe est en saphir synthétique ultra pur, transparent nominalement jusqu'à 185 nm. Donc la lampe émet à partir de 200 nm. Comme cette lampe émet aussi dans le domaine visible et proche infrarouge on était obligé de couper le rayonnement visible et proche-infrarouge en utilisant des miroirs et filtres spécifiques. La luminescence des diamants a été observée avec un microscope trinoculaire Meiji RZ avec une camera CMOS Leica DFC420, grossissement 7.5 à 75x. Pour pouvoir travailler avec le microscope en utilisant des UV de très haute énergie (donc des UV de très courte longueur d'onde) le faisceau de la source n'est pas passé et focalisé à travers les lentilles du microscope (qui typiquement laissent passer la lumière à partir de ~350 nm seulement, donc absorbent les UVC) mais est dirigé et focalisé au dehors du microscope en utilisant des lentilles de verre en « quartz », c'est-à-dire en silice amorphe très pure (Fig. 25).

Fig. 25. Le microscope de luminescence utilisé pour les images de PL de tous les diamants.

Les conditions d'observation sont sélectionnables grâce à l'utilisation des filtres spécifiques, un filtre pour obtenir des conditions « xénon UVL » et un pour des conditions « xénon UVC » ; l'émission « xénon UVL » de cet instrument correspond à une bande large de 300 à 400 nm et l'émission « xénon UVC » à une bande large de 240 à 300 nm. L'émission des UV de cette source est très élevée et surpasse largement l'intensité d'une source UV classique ; typiquement des diamants dits « inertes » sous excitation avec une source UV classique luminescent avec une intensité considérable sous cette source xénon. C'est extrêmement rare de voir des diamants vraiment inertes sous cette source puissante.

Comme cet instrument a été amélioré au fur et à mesure de cette thèse, pour certains diamants qui ont été traités les images sous excitation « xénon UVC » avant traitement ne sont pas disponibles.

2.3.2. Luminescence excitée par électrons : Imagerie de cathodoluminescence

L'imagerie de cathodoluminescence est une méthode puissante pour visualiser des structures de croissance des diamants.

La luminescence excitée par un faisceau d'électrons a été observée avec un microscope électronique de balayage Jeol 5800; les images de CL ont été prises avec une caméra monochrome avec de grossissements entre 20 et 500x. L'émission est excitée par des électrons de 12 to 20 kV, avec un courant de quelques nano ampères. Les réglages de contraste et luminosité sont très variables d'une image à l'autre.

2.4. Méthodes spectroscopiques

2.4.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Dans la spectroscopie UV-Vis-NIR on détecte des absorptions dans le domaine typiquement entre 190 et 240 nm coté courte longueurs d'onde, et 900 à 3500 nm, côté longueurs d'ondes longues, suivant les sources lumineuses et les détecteurs utilisés. Les absorptions entre 190 et 1100 nm sont majoritairement causées par des transitions électroniques, les absorptions à plus de 1100 nm sont en partie des absorptions électroniques et en partie des absorptions vibrationnelles. Des combinaisons et harmoniques des absorptions vibrationnelles peuvent parfois être trouvées entre 900 et 1100 nm; un exemple pour cela est l'eau qui produit une harmonique autour de 955 nm dans des pierres autres que diamant.

Les spectres d'absorption UV-Vis-NIR ont été accumulés avec un spectromètre modèle GGTL-DC-3 (Fig. 26). Ce système a été développé pendant cette thèse, et il est fondé sur le premier spectromètre UV-Vis-NIR fait maison pour le laboratoire Gemlab (Liechtenstein) en 2007. Le modèle utilisé pour les spectres finaux était équipé d'une source xénon « full spectrum » 175 Watt (ampoule sans filtration de l'UV) avec les émissions dans le domaine visible et proche infrarouge filtrée, une source halogène utilisant une ampoule à réflecteur en aluminium 100 Watt, et quatre sources LED puissantes. Les spectres des diamants ont été effectués dans une sphère d'intégration tapissée entièrement de « Spectralon®», couplée par fibre optique avec un spectromètre à deux canaux Avantes avec une géométrie Czerny-Turner, avec une résolution spectrale du spectromètre de 0.6 nm. Ce spectromètre utilise un détecteur linéaire CCD, avec le détecteur refroidi par des éléments Peltier à 5°C pour diminuer le bruit du fond du spectromètre.

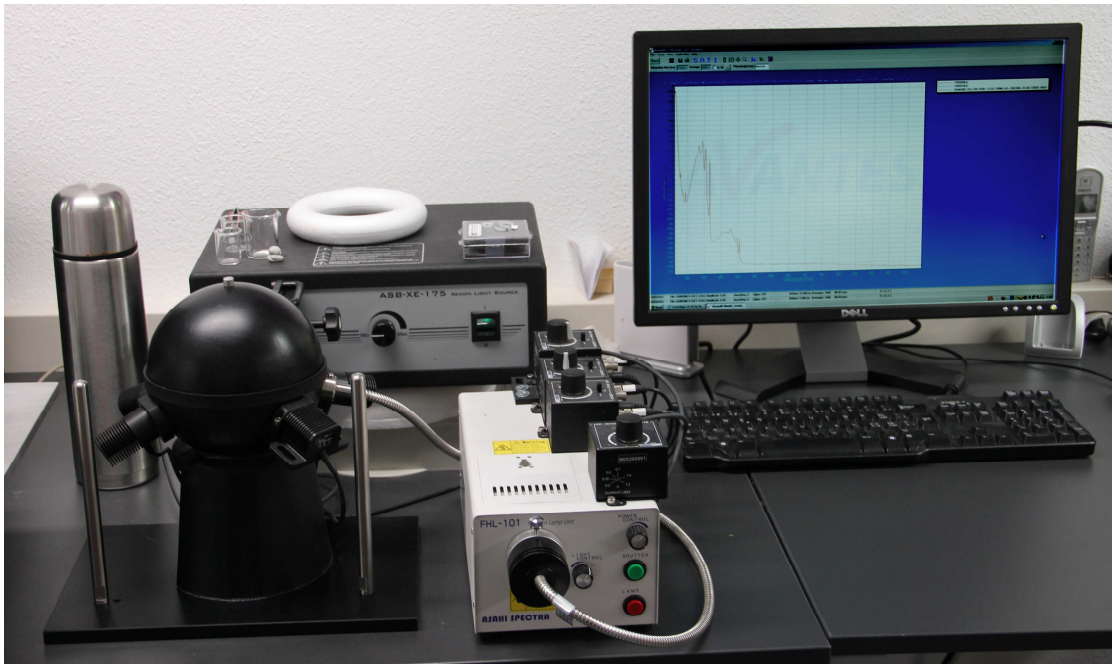


Fig. 26. Le prototype du spectromètre UV-Vis-NIR GGTL-DC-3, basé sur 5 sources lumineuses.

Les spectres ont été acquis avec les diamants à température ambiante puis refroidis à presque -196°C par contact direct avec une cellule basse température en quartz fondu, rempli d'azote liquide.

Ce type d'instrument avec le monochromateur derrière l'échantillon a l'avantage qu'un spectre complet peut être mesuré en quelques secondes. De plus la géométrie et le positionnement d'une pierre n'ont pas grande influence sur le résultat final, contrairement à un appareil dispersif classique avec parcours rectilinéaire de la lumière. Grâce aux sources lumineuses puissantes et à la sphère d'intégration, beaucoup de lumière peut passer à travers presque n'importe quel échantillon transparent et arrive en totalité sur le monochromateur et le détecteur. Donc on peut facilement obtenir le spectre de diamants d'un diamètre inférieur à 1mm sur le système GGTL-DC3, même à basse température (proche de -196°C), ce qui est pratiquement impossible avec un spectromètre dispersif utilisant un photomultiplicateur comme détecteur.

Le désavantage de ce genre de spectromètre UV-Vis-NIR modèle GGTL-DC3 est que pour les échantillons avec des centres luminescents la lumière intense dans la sphère d'intégration excite cette luminescence, mesurée en même temps que l'absorption. En conséquence du côté basse énergie de la ZPL on peut souvent observer les bandes vibroniques de l'émission, apparaissant sous forme « d'absorption négative » donc orientés à l'inverse en intensité (Fig. 27). Quand la luminescence est forte la ZPL en absorption peut aussi apparaître trop faible – et même comme un « pseudo doublet », car la ZPL en émission (donc à l'inverse) se superpose à la ZPL en absorption, la coupant en deux (Fig. 27).

Si un utilisateur est conscient de ce type d'artéfact, les avantages de ce type de spectromètre prédominent largement. Si un utilisateur ne sait pas ce qu'il fait, le risque de fausse interprétation des vallées entre les pics d'émission comme « absorptions » est considérable.

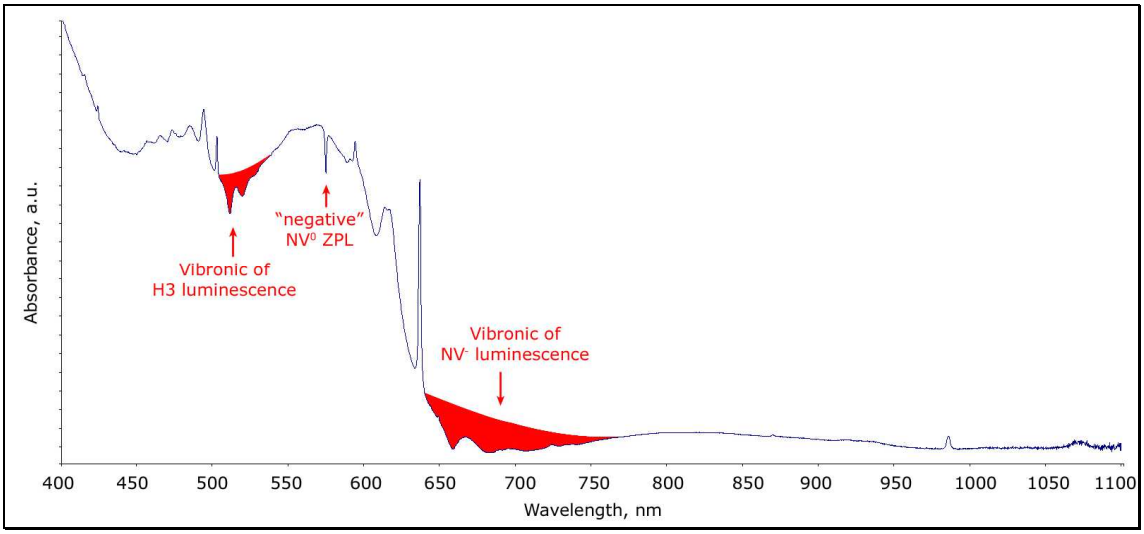


Fig. 27. Le spectromètre utilisé détecte les luminescences en même temps que les absorptions, ce qui devient apparent surtout pour des diamants très luminescents comme cet échantillon type IaA>Ib traité par irradiation et chauffage à 800°C. On voit la structure vibronique de la luminescence et les ZPL's peuvent être trop faibles ou même « négatifs » quand la luminescence est très forte comparé à l'absorption. Même si ce type de spectromètre a beaucoup d'avantages par rapport à un spectromètre dispersif « standard », il faut savoir interpréter les effets de la luminescence sur le spectre d'absorption.

2.4.2. Spectroscopie infrarouge

Le domaine infrarouge est de très grande importance dans la spectroscopie du diamant, car c'est la base de la typologie du diamant. Pour ce travail les spectres infrarouge finaux ont été effectués sur un spectromètre IRTF Perkin Elmer Spectrum 100S (Fig. 28) équipé avec un détecteur DTGS refroidi thermoélectriquement (Effet Peltier). Cet instrument permet l'acquisition des spectres entre 8500 et 350 cm^{-1} avec une résolution maximale de 0.5 cm^{-1}. Les résolutions annoncées par le constructeur correspondent aux résolutions mesurées, au contraire de beaucoup d'autres instruments, et avec ce système on peut effectivement acquérir des spectres de haute qualité avec les résolutions les plus élevées offertes. En plus pour travailler à des très hautes résolutions le système offre une correction automatique pour les artefacts atmosphériques qui fonctionne remarquablement bien, sans que cela crée d'autres artefacts.
En conséquence les spectres acquis pour ce travail ont été faits avec une résolution de 1 cm^{-1}, sans avoir besoin de purger le compartiment échantillon.

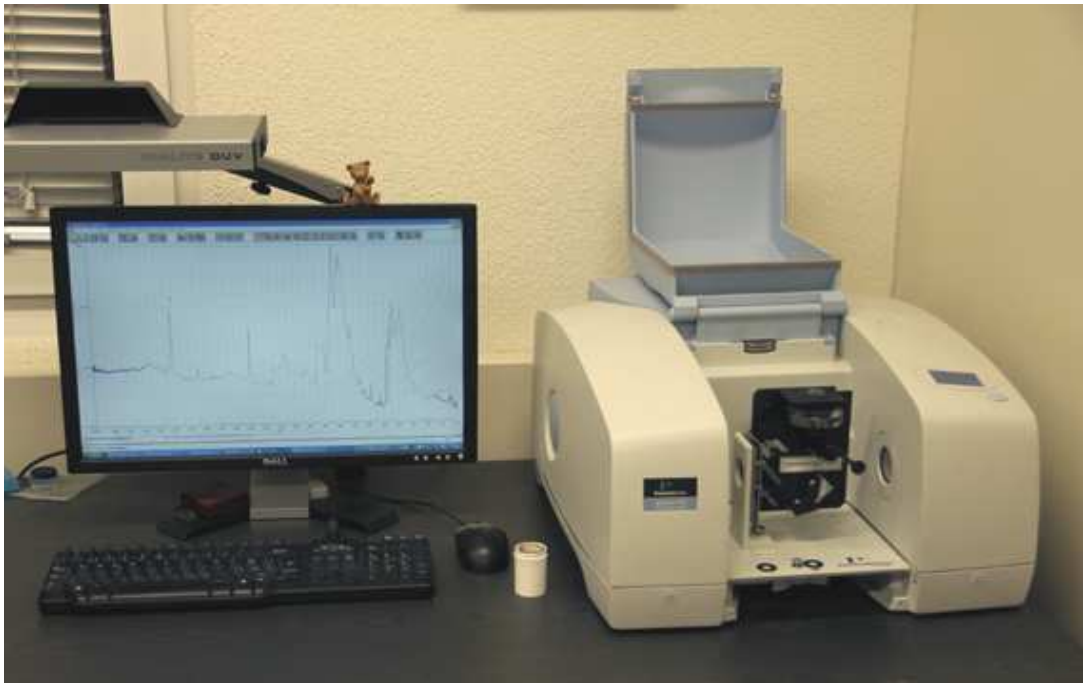


Fig. 28. Le spectromètre IRTF Perkin Elmer Spectrum 100S, avec accessoire de réflectance diffuse.

Pour réaliser les spectres des diamants bruts un concentrateur de faisceau 5x de Perkin Elmer a été utilisé ; cet accessoire fonctionne bien pour les diamants avec des faces plus ou moins parallèles, mais il passe seulement peu d'énergie au travers des diamants facettés, surtout quand ils sont petits (moins de 6 mm de diamètre). En conséquence des spectres des petits diamants acquis avec cet accessoire ont un mauvais rapport signal sur bruit (SNR [signal to noise ratio]) et des artefacts dus à l'eau et au CO_2 atmosphériques sont importants. Pour obtenir des spectres de haute qualité de ces diamants facettés un accessoire de réflectance diffuse de Perkin Elmer a été utilisé comme concentrateur de faisceau (Fig. 29). Avec cet accessoire beaucoup plus de radiation infrarouge passe à travers les petits diamants facettés, et en conséquence les spectres résultants sont de bien meilleure qualité.

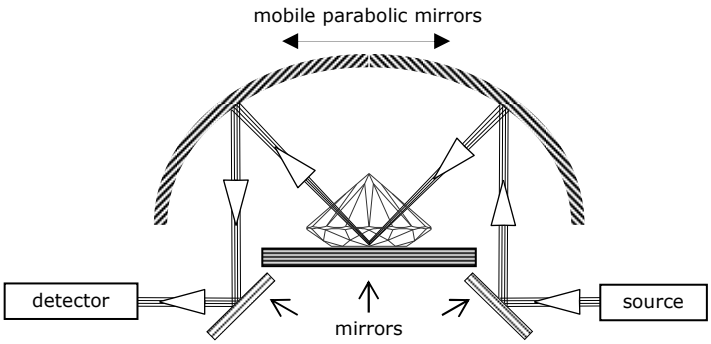


Fig. 29. Schéma de l'accessoire de réflectance diffuse utilisé comme condensateur de faisceau pour rendre possible la spectroscopie infrarouge en transmission, même avec des pierres de très petits diamètres (<1mm) (Hainschwang et al., 2006)

Les spectres des diamants ont été acquis dans le domaine de 8 500 à 400 cm^{-1} (= 1176 à 25 000 nm) sans purge, avec une résolution de 4 et 1 cm^{-1}, pour quelques échantillons même de 0.5 cm^{-1}, avec 100 à 1000 scans pour obtenir un bon SNR.
En plus les certains spectres avec une résolution de 4 cm^{-1} ont été effectués avec le diamant excité par une source LED UV puissante (approximativement 190 mW), possédant une émission relativement large à 365 nm (FWHM ~10 nm). Cette méthode est connue sous le nom de « photo-induced absorption spectroscopy» ou spectroscopie PIA, ou encore « spectroscopie d'absorption photo-induite ». Avec cette méthode, certaines absorptions sont soit induites, soit intensifiées par exposition d'un diamant à des photons, typiquement des photons UV (Gaillou et al., 2008).

Tous les spectres infrarouges obtenus ont été corrigés pour leur ligne de base et normalisés sur 12.3 unités d'absorbance par cm de trajet optique, le point de normalisation étant l'absorption intrinsèque du diamant à 1995 cm^{-1} (Field, 1992). Pour obtenir cette valeur sur l'axe des ordonnées la valeur d'absorbance sur l'axe y du diamant à 1995 cm^{-1} est mesuré et après multiplié par le facteur nécessaire pour l'augmenter jusqu'à 12.3 [cm^{-1}]. Cette normalisation est nécessaire pour comparer les spectres entre eux et pour calculer les teneurs en azote et en bore.

Le teneur en azote a été déterminé pour tous les diamants, par décomposition spectrale progressive (Hainschwang et al., 2012b). Dans cette méthode les composantes individuelles (centres A, B, C et X) sont soustraites d'un spectre donné, en utilisant des spectres purs pour chaque centre. La détermination du centre C a été fondée sur la présence et l'intensité de l'absorption infrarouge à 1344 cm^{-1} et/ou sa première harmonique à 2688 cm^{-1} (Hainschwang et al., 2012a). La teneur en centre A a été déterminée via l'intensité de l'absorption à 1282 cm^{-1} et le teneur en centre B calculée via l'intensité du plateau de l'absorption à 1282 cm^{-1}. Les teneurs en centres A, B, C et X ont été calculées en utilisant les formules suivantes :

Centre A:
$N_{A\ tot}$ (ppm) = A_{1282} x 16.3 (± 1) (Lawson et al., 1998)

Centre B:
$N_{B\ tot}$ (ppm) = A_{1282} x 79.4 ppm (± 8) (71.4 – 87.4 ppm) (Lawson et al., 1998).

Centre C:
$N_{C\ tot}$ (ppm) = A_{1344} x 34.5 (Hainschwang et al., 2012a)
$N_{C\ tot}$ (ppm) = A_{2688} x 1345.5 (Hainschwang et al., 2012a)
$N_{C\ tot}$ (ppm) = A_{1130} x 25.0 (± 2) (Lawson et al., 1998)

Centre X:
$N_{X\ tot}$ (ppm) = A_{1331} x 4 (± 0.5) (Lawson et al., 1998) – valeur ajustée pour ce travail.

Avec "A" étant le coefficient d'absorption mesuré, en cm^{-1}.

Pour calculer le teneur en centres C uniquement les formules pour les absorptions à 1344 et à 2688 cm^{-1} ont été utilisées ; la formule pour l'absorption à 1130 cm^{-1} a uniquement servie pour déterminer les valeurs correctes pour les absorptions à 1344 et 2688 cm^{-1}, et pour cela elle a été mesurée seulement sur des diamants type Ib synthétiques. La raison pour cette utilité très limitée de la bande à

1130 cm^{-1} pour le calcul de concentration de centres C est qu'elle est très rarement pure dans les spectres des diamants Ib naturels, mais est en général modifiée par une bande large supplémentaire, le centre Y (Hainschwang et al., 2012b) chose dont nous nous sommes aperçus en cours de thèse.

Des terminologies pour donner des indications simples de la teneur en azote et en hydrogène ont été définies, donc des termes comme « bas, moyen, élevé » etc. La définition de chaque terme a été créée en utilisant des points de référence dans les absorptions intrinsèques du diamant (Fig. 30).

Cette terminologie n'est pas véritablement quantitative pour l'azote car le teneur par cm^{-1} de coefficient d'absorption des bandes des formes différentes d'azote n'est pas identique, et car il y a même des bandes larges sans relation avec les formes connues de l'azote qui se trouvent parfois additionnées aux bandes d'absorption de l'azote.

Pour l'hydrogène c'est la même situation, car il y a beaucoup d'absorptions liées à l'hydrogène, et plusieurs d'entre elles sont souvent présent ensemble dans un spectre. Comme - au contraste aux diamants type Ia - dans les spectres infrarouges des diamants type Ib ce n'est pas toujours l'absorption à 3107 cm^{-1} qui est la bande très dominante liée à l´hydrogène on ne peut pas se fixer sur cette absorption.

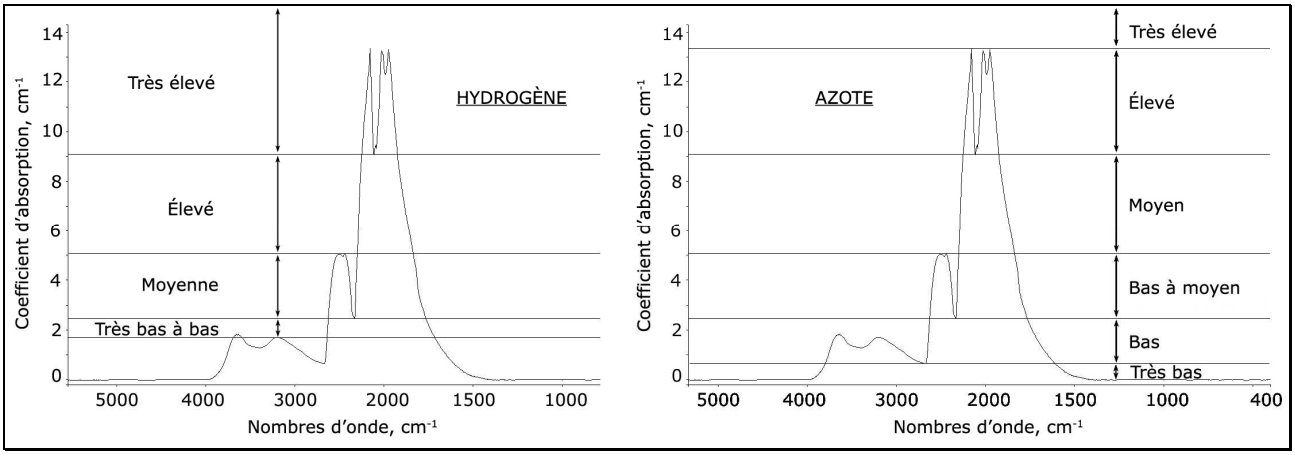


Fig. 30. Définitions des terminologies « semi-quantitatives » empiriques utilisées pour donner des indications approximatives de concentrations d''hydrogène (à gauche) et d'azote (à droite).

Pour décrire le type du diamant avec une approche qui permet de reconnaître le rapport approximatif entre les différentes formes d'azote présentes, un système de types étendu a été défini (Hainschwang et al., 2012a) (Tableau 7).
Ce système se base sur les mesures des concentrations d'azote, mais avec un peu d'expérience l'observation de l'intensité des absorptions est souvent suffisante pour déterminer le type.

Tableau 7. Le système de types étendu, avec les définitions des deux types fondamentaux, types principaux et sous-types.

Type fondamental	**Types principaux**	**Sous-types**	**Présence et spéciation de l'azote et du bore**
Type I			Azote comme impureté substitutionnelle
	Type Ia		Azote agrégé comme impureté substitutionnelle
		Type IaA	Centres A (diazote) uniquement
		Type IaB	Centres B (4 atomes d'azote entourant une lacune) uniquement
		Type IaAB	Des quantités approximativement égales des centres A et B
		Type IaA>B	Un peu plus de centres A que de centres B
		Type IaA>>B	Beaucoup plus de centres A que de centres B
		Type IaB>A	Un peu plus de centres B que de centres A
		Type IaB>>A	Beaucoup plus de centres B que de centres A
	Type Ib		Centres C (impuretés d'azote substitutionnel isolé) uniquement
		Type Ib/IaA	Des quantités approximativement égales des centres C et A
		Type Ib>IaA	Un peu plus de centres C que de centres A
		Type Ib>>IaA	Beaucoup plus de centres C que de centres A
		Type IaA>Ib	Un peu plus de centres A que de centres C
		Type IaA>>Ib	Beaucoup plus de centres A que de centres C
		Type Ib/IaAB	Centres A, B, et C
			Plusieurs sous-types désignés comme par. ex. type Ib>IaA>>IaB
Type II			Azote indétectable par spectroscopie infrarouge
	Type IIa		Azote indétectable par spectroscopie infrarouge
	Type IIb		Bore substitutionnel, Azote indétectable par spectroscopie infrarouge
		Type IIa/IIb	Diamant avec des secteurs IIa et IIb
		Type IIa/Ib	Diamant avec des secteurs IIa et Ib
		Type IIb/Ib	Diamant avec des secteurs IIb et Ib

2.4.3. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est la méthode la plus sensible pour détecter la grande majorité des défauts qui causent des transitions électroniques. Pour ce faire, une source puissante de photons est utilisée pour exciter la luminescence; Souvent on utilise des lasers car ils sont bien monochromatiques et souvent disponibles avec des puissances très élevées.

Cette méthode permet donc d'identifier des teneurs extrêmement faibles des défauts, avec toutefois quelques exceptions de défauts qui sont uniquement observables avec la spectroscopie UV-Vis-NIR ou de cathodoluminescence, par exemple l'absorption à 594 nm liée à l'irradiation, la bande large à 550 nm dans les diamants roses, etc. Pour certains défauts dans d'autres gemmes la limite de détection avec les meilleurs systèmes de photoluminescence est de quelques ppb (« part per billion » ou partie par milliard) ou même ppt (« part per trillion » ou partie par trillion -10^{12} - par ex. pour le Cr^{3+} dans le corindon).

Au début de cette thèse – en 2009 – le système de photoluminescence en utilisation était un appareil fait-maison avec deux lasers DPSS (diode pumped solid state laser) de 473 et 532 nm, avec une géométrie de détection « en transmission », donc détection du signal derrière le diamant (Fig. 31); pour ce système on a employé un seul spectromètre Ocean Optics Maya 2000 Pro, géométrie Czerny-Turner, avec un détecteur FFT-CCD « back-thinned » non-refroidi. La résolution moyenne de ce spectromètre était de 1.1 nm. 95 diamants ont été analysés à basse température avec les deux lasers.

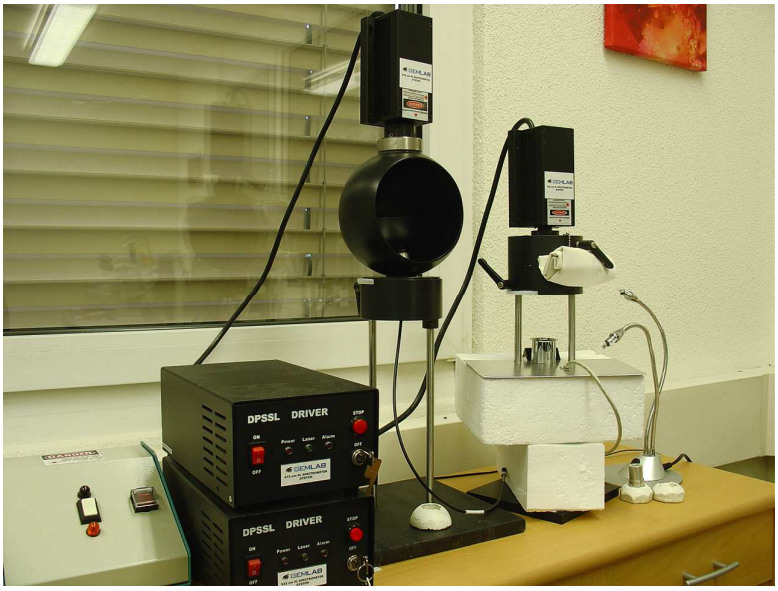


Fig. 31. Le premier système de photoluminescence disponible au début de ce travail, en 2009.

En 2010 le système a été repensé pour permettre une détection en « réflexion » ou « front face », c'est-à-dire sans traverser l'échantillon, donc la lumière émise est détectée du même côté du diamant que la source. Le nombre de lasers a été augmenté de 2 à 4 : laser à 405 nm (diode), 473 nm (DPSS), 532 nm (DPSS), et 635 nm (diode). Ce système a été combiné avec un spectromètre Avantes double canal (géométrie Czerny-Turner) avec deux détecteurs CCD refroidis par élément thermoélectrique à 15°C au-dessous de la température ambiante (Fig. 32). La résolution moyenne de ce système était entre 0.5 et 0.7 nm. 95 diamants ont été analysés à température de l'azote liquide avec les quatre lasers.

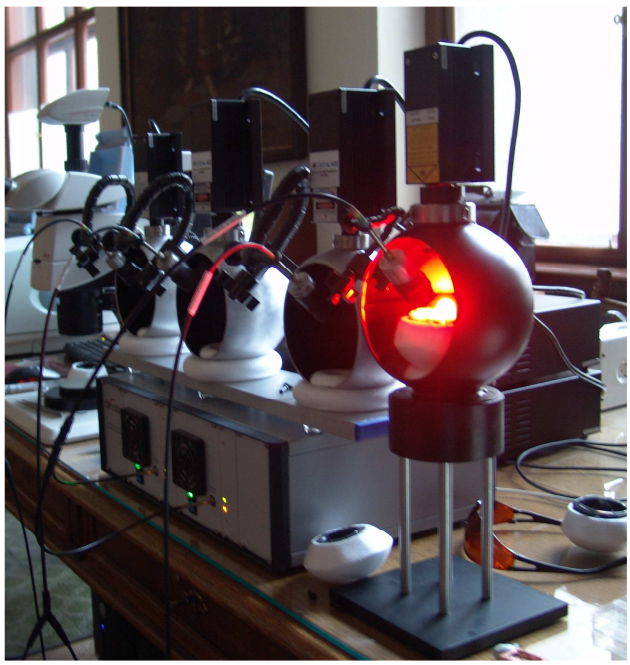


Fig. 32. Le deuxième système de photoluminescence disponible durant ce travail, à partir de 2011, ici utilisé avec le laser à diode à 635 nm.

Malgré cette amélioration considérable du système de photoluminescence nous nous sommes vite rendu compte que la résolution n'était pas encore suffisante pour obtenir la forme vraie de toutes les bandes d'émission et donc pour déterminer leur FWHM correctement: des largeurs de moins de 0.1 nm ont été déterminées pour certaines émissions avec le système final.

Les spectres finaux pour cette thèse ont été acquis pour l'ensemble des 146 diamants avec un système de photoluminescence/Raman GGTL-PL-5-RS couplé avec un spectrographe Echelle EMU-65 Vis-NIR de Catalina Scientific.

Le spectrographe Echelle a une géométrie très particulière car il utilise un réseau de diffraction combiné avec un prisme (Fig. 33).

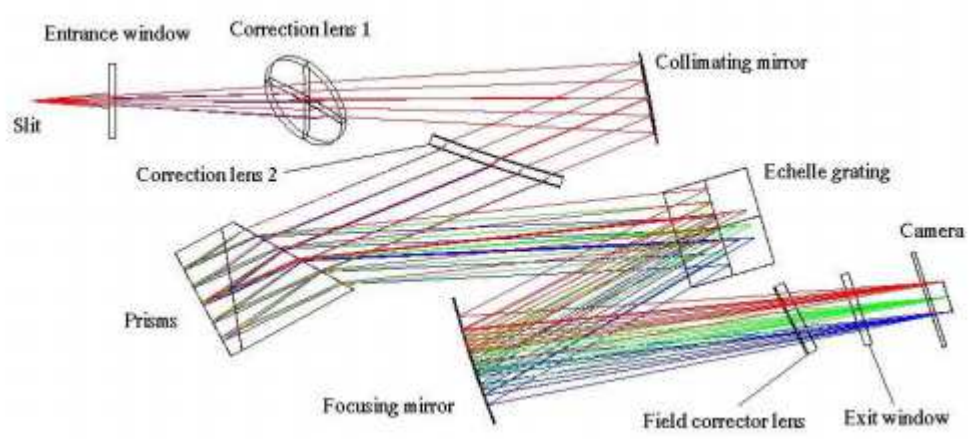


Fig. 33. Le design d'un spectrographe Echelle montre les deux éléments dispersifs - un prisme et un réseau - qui sont responsables de la haute résolution de ce type d'instrument.

En conséquence on n'obtient pas un seul ordre de diffraction comme avec un spectrographe de géométrie Czerny-Turner, mais un grand nombre d'ordres de diffraction (plus que 50 ordres). Le résultat de ce genre de géométrie est qu'un large domaine spectral peut être couvert avec une résolution spectrale très élevée. Le spectrographe Echelle EMU65 peut être configuré par l'utilisateur, en changeant la fente, l'ouverture, et finalement le module de dispersion. Le pouvoir de résolution λ/FWHM peut aller jusqu'à 50 000, c'est-à-dire de 0.007 à 0.02 nm (moyenne 0.01 nm). Dans le cas du EMU-65 Vis-NIR utilisé pour les spectres de photoluminescence de ce travail le domaine de l'instrument était de 350 à 1170 nm, et le pouvoir de résolution de 12 000, ce qui correspond à 0.03 à 0.09 nm (résolution spectrale moyenne de 0.06 nm). La caméra utilisée pour l'acquisition des spectres était une Andor iXon 885 avec un détecteur EMCCD (*electron multiplying charge-coupled device*) refroidi thermoélectriquement à -70°C, et pour certains diamants une Andor Neo sCMOS (scientific complementary metal oxyde semiconductor) avec le détecteur refroidi thermoélectriquement à -40°C. Ce type de caméra permet de faire des acquisitions de très longue durée, donc on peut obtenir un seuil de détection extrêmement bas. Le spectrographe EMU-65 offre une méthode de calibration en utilisant trois points spécifiques sur l'image enregistrée d'une source de calibration Hg-Ar (Mercure – Argon) et des méthodes complexes pour bien focaliser l'image sur le détecteur de la caméra. Ceci est également fait en utilisant la source de calibration Hg-Ar, car les émissions des deux gaz sont extrêmement fines et donc la largeur détectée avec un spectromètre correspond directement à la résolution de l'instrument.

La résolution est d'autant meilleure que la lumière est mieux focalisée sur le détecteur. La procédure pour faire fonctionner ce type de spectrographe proprement quand on monte une caméra pour la première fois est un travail complexe qui consiste d'abord à déterminer la focalisation et la rotation de la caméra, puis à ajuster le réseau par rotation et translation.

Le système utilise 5 lasers, un laser à diode à 405 nm de 150 mW, un laser DPSS à 473 nm de 500 mW, un laser DPSS à 532 nm de 500 mW, un laser diode 635 nm de 900 mW et un laser à diode à 785 nm de 500 mW (Fig. 34).

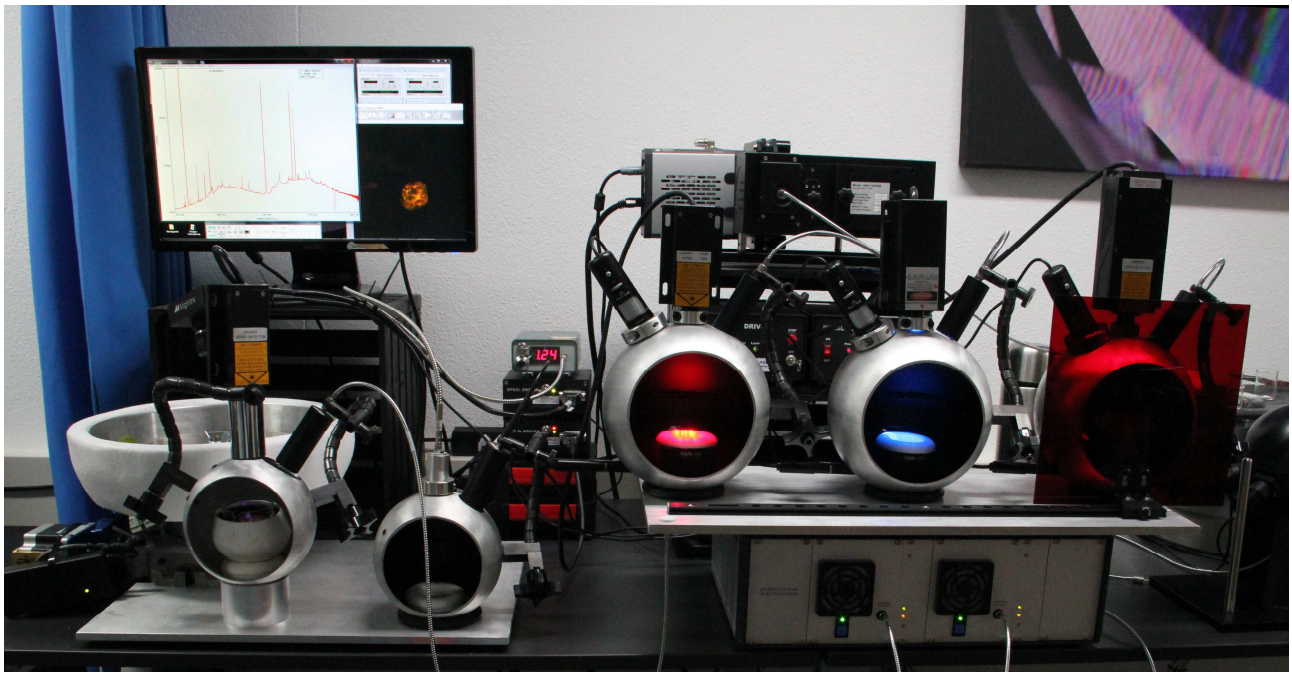


Fig. 34. Le système de photoluminescence final, le modèle GGTL-PL-5-RS avec multi-sampler, développé à partir de 2011 et finalisé en Aout 2013.

Les spectres des diamants ont été enregistrés à basse température, par immersion dans de l'azote liquide. Un bécher en verre de silice isolé avec du polystyrène sert de réservoir de l'azote liquide pour tenir le diamant au froid pendant toute l'acquisition. Les diamants ont été montés sur des supports pour différents diamètres, eux-mêmes montés sur un bloc en cuivre. La luminescence a été concentrée grâce à des accessoires de focalisation contenant des lentilles et filtres spécifiques pour chaque laser, reliés à une fibre optique, elle-même connectée avec l'EMU-65.

Le temps d'acquisition est très variable d'un diamant à l'autre, de 0.3 secondes minimum jusqu'à 3 minutes maximum par scan; entre 5 et 1000 scans par spectre ont été enregistrés pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Le résultat de cette évolution de l'instrumentation est une amélioration très significative de la qualité spectrale (Fig. 35), non seulement à cause de la capacité de résoudre des émissions extrêmement fines, mais aussi à cause de la sensibilité très supérieure de cet instrument.

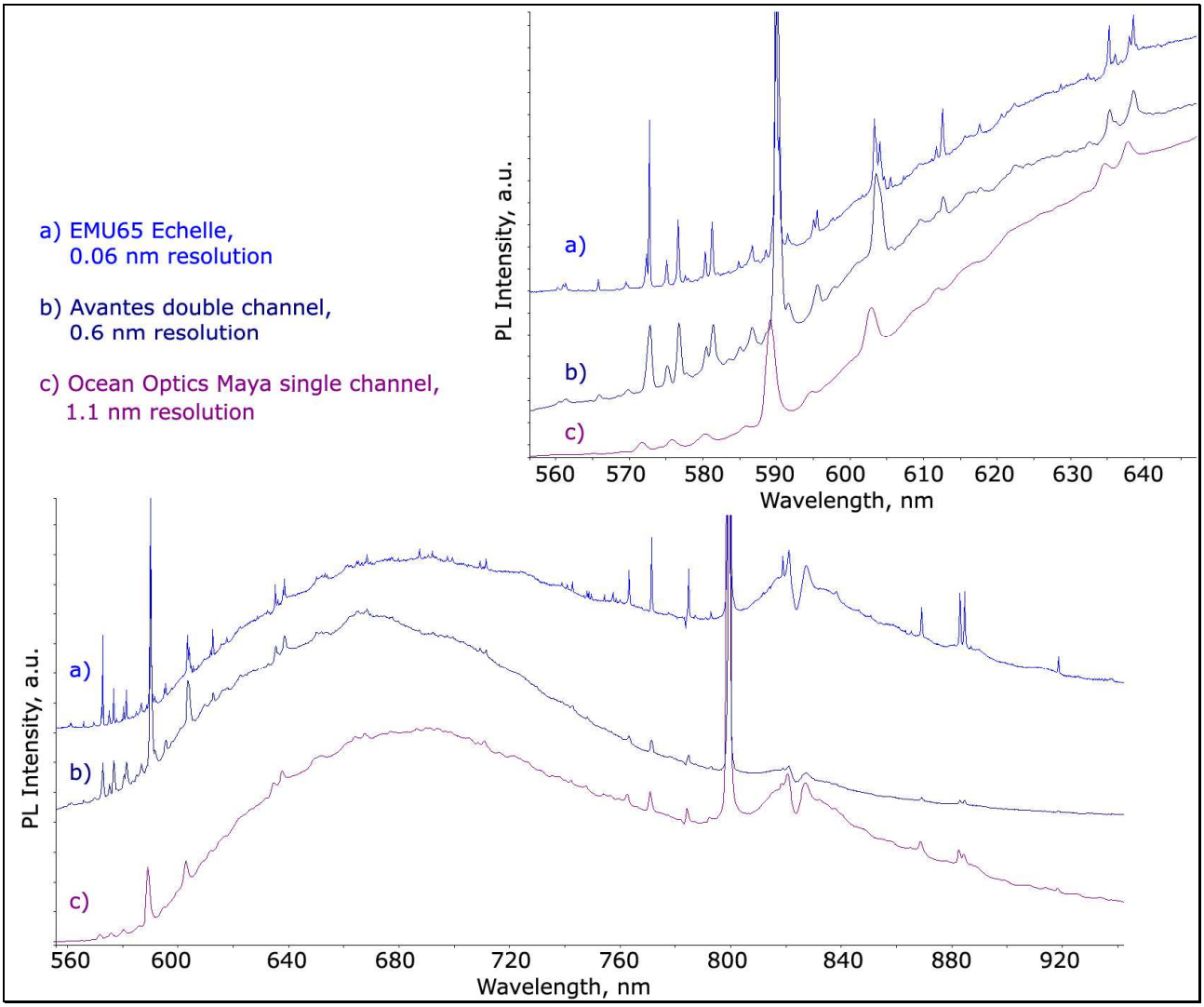


Fig. 35. La comparaison des spectres de photoluminescence du même diamant, échantillon BD006, obtenus avec les trois systèmes de photoluminescence utilisés pendant ce travail. Le seul système qui permet vraiment d'atteindre la forme vraie du spectre et donc de mesurer la vraie largeur des bandes est l'EMU65. Des émissions avec une FWHM de moins de 0.1 nm ont été trouvées dans plusieurs diamants. Donc le facteur résolution est de première importance pour obtenir un résultat de grande qualité, et seulement les spectrographes avec la plus haute résolution sont véritablement appropriés pour les bandes les plus fines.

3. Méthodes de traitement des diamants

36 des 146 diamants ont été traités durant ce travail (Tableau 8). Une partie des diamants a été traitée via irradiation par électrons, une partie via HPHT (haute pression haute température); une partie des diamants traités via irradiation a été traitée à nouveau par haute température et/ou HPHT.

28 des 36 diamants ont été traités par HPHT, et de ces 28 diamants 12 ont été irradiés par électrons et chauffés à des températures allant de 300 jusqu'à 1310°C par étapes de 100°C avant HPHT. Les 8 diamants restants ont été juste irradiés par

électrons et chauffés jusqu'à 1310°C maximum. Tous les résultats pour chaque diamant ont été acquis avant et après chaque étape du traitement

L'irradiation a été faite dans les locaux de Leoni Studer S.A. à Däniken, Suisse, avec deux accélérateurs d'électrons de 2 et 10 MeV (Fig. 36). Le temps d'irradiation était compris entre 2 et 3 heures, mais la dose d'irradiation est inconnue car (pour des raisons de réduction des couts d'irradiation) les diamants ont été traités en même temps que des matériaux qui sont passés dans l'accélérateur pour « cross-linking » de polymères. Les diamants ont été posés sur le stop-faisceau, refroidis dans de l'eau. De cette manière on est certain que les diamants n'ont pas trop chauffés pendant l'irradiation.

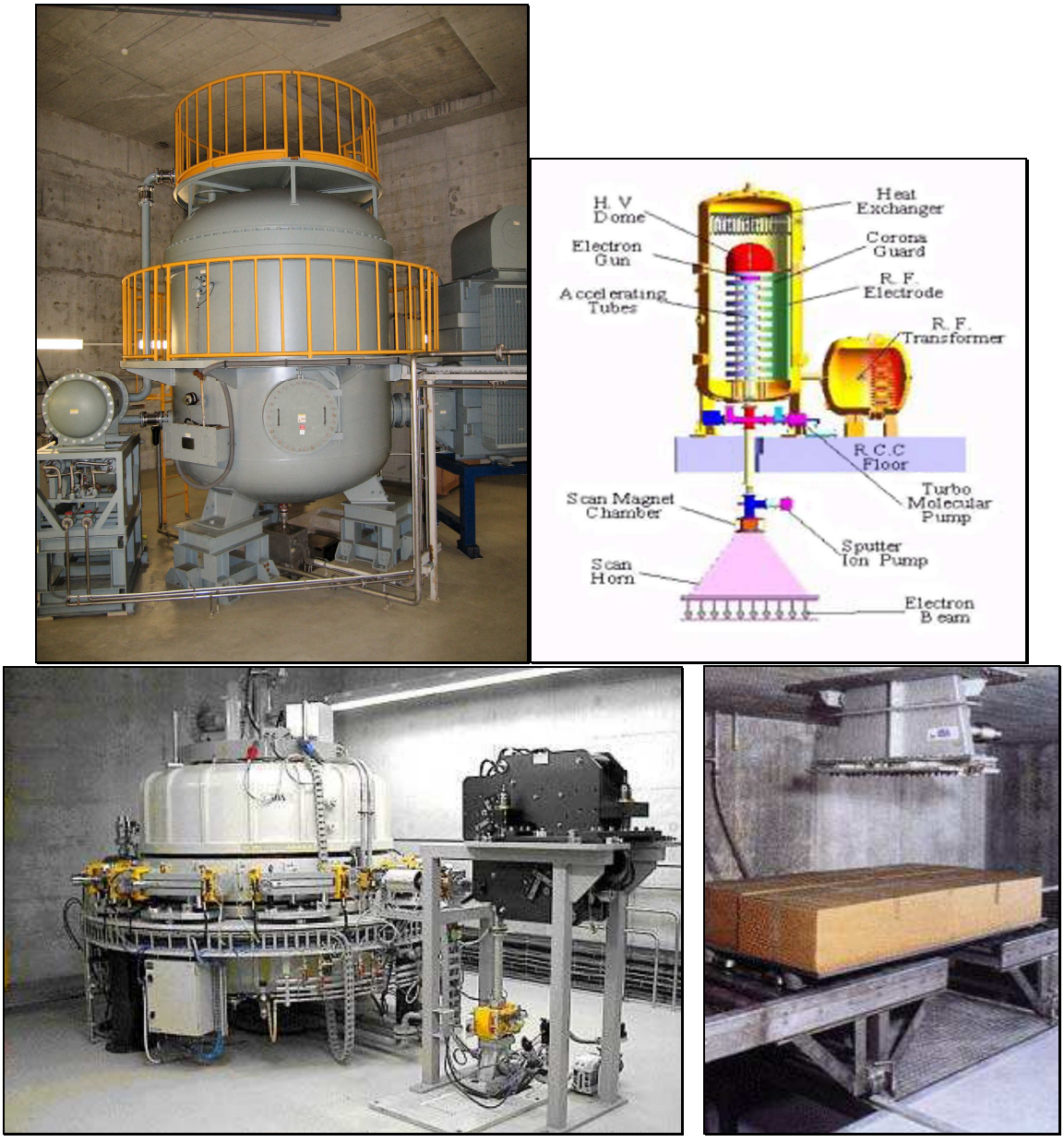


Fig. 36. Les accélérateurs d'électrons utilisés pour irradier les diamants pour ce travail. En haut l'accélérateur utilisé pour l'irradiation aux électrons de 2 MeV, et au-dessous la machine utilisé pour l'irradiation aux électrons de 10 MeV.

Le chauffage a été effectué dans les locaux de GGTL Laboratories à Balzers, Liechtenstein, avec un four « haute température » SNOL 7.2/1300L (Fig. 37, gauche). Les diamants ont été chauffés dans l'air de 300°C jusqu`à 1310°C, par étapes de 100°C; à partir de 600°C les diamants ont été placés dans du charbon actif (Fig. 37, droite) pour éviter que les diamants ne brûlent au contact de l'oxygène, et finalement disparaissent sous forme de CO_2. Les diamants sont restés pendant 2 heures à la température maximale à chaque étape.

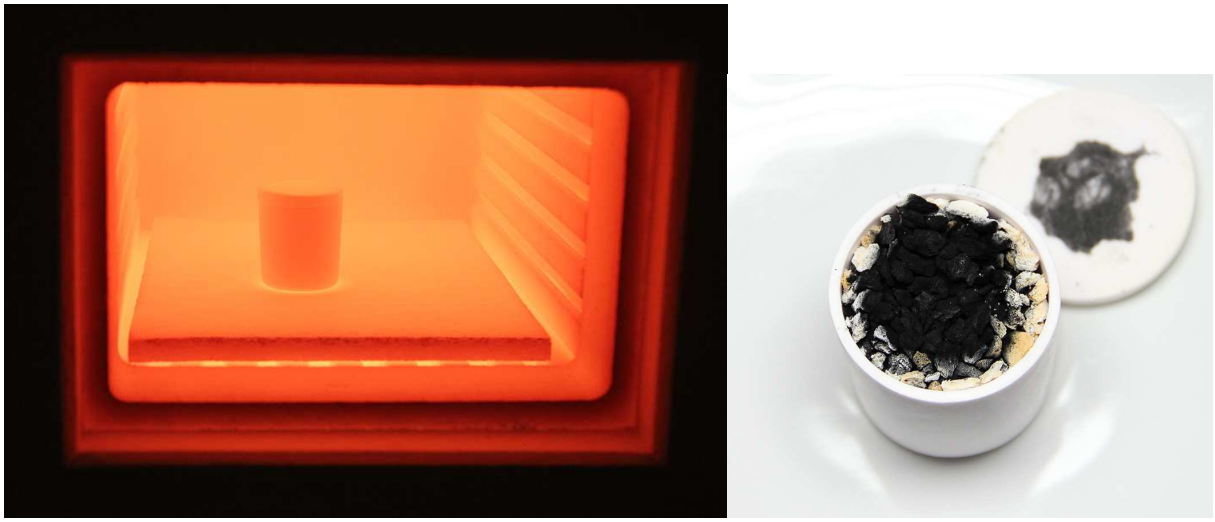


Fig. 37. Le bécher avec les diamants à 1100°C (gauche), et l'apparence du carbone actif utilisé pour protéger les diamants de l'oxygène, après 2 heures à 1100°C.

Les traitements HPHT ont été réalisés dans les facilités HPHT du Bakul Institute of Superhard Materials, Kiev, Ukraine et de SedKrist GmbH, Seddiner See, Allemagne. Les presses utilisées étaient du type Toroid avec une presse hydraulique uniaxe (Fig. 38).

Fig. 38. Une des presses type Toroid utilisée pour traiter les diamants HPHT entre 1750 et 2250°C et 55 à 85 kbar.

Les paramètres typiques avec ces presses sont 2000 à 2500 Watt de puissance, 1000 à 1200 ampères de courrent éléctrique, pour produire des temperatures entre 1400 à 2400°C, et des pressions entre 6 et 7.5 Gpa (60 à 75 kilobar). Le temps de traitement est typiquement entre 10 secondes et 15 minutes. Le chauffage est induite par un courant electrique qui passe un element de chauffage de tube en graphite, avec des elements de chauffage supplémentaires disponibles quand necessaire. La température est contrôlée par puissance stabilisante, et la calibration est faite par

Le moyen de reaction est le graphite, donc après traitement les diamants sont encapsulés dans une plaque de graphite. Le volume disponible pour le traitement depends fortement de la température utilisée:

Pour une température de 1400 à 1900°C le volume est 16 x 10 x 10 mm
Pour une température de >1900 à 2400°C le volume est 8 x 6 x 6 mm

Les diamants traités pour cette thèse ont été traités à des températures entre 1750 et 2250°C et des pressions entre 55 et 85 kbar et ils ont été gardés à la température maximale entre 3 et 30 minutes. Après le traitement HPHT tous les échantillons ont dû être repolis car leur surface a été endommagée (graphitée/brûlée).

Tableau 8. Les diamants traités et les différentes méthodes utilisées.

No. échantillon	Irradiation suivie par traitement thermique	Irradiation suivie par traitement thermique et HPHT	HPHT
Andrey A1	Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
Andrey A2	Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
Andrey B1	--	Electrons de 2 MeV, HT 800°C 2h, 2250°C/75kbar, 3 min.	--
Andrey B2	--	Electrons de 10 MeV, HT 800°C 2h, 2250°C/75kbar, 3 min.	--
TH Ib-1	--	1850°C/80kbar, 5 min. Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--
TH Ib-2	--	--	1850°C/80kbar, 5 min.
TH Ib-3	--	--	1850°C/80kbar, 5 min.
TH Ib-4	--	--	1850°C/80kbar, 5 min.
TH Ib-5	--	1850°C/80kbar, 5 min. Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--
TH 2.33	--	--	2000°C/65kbar, 30 min.
TH 2.102	--	Electrons de 10 MeV, HT 800°C 2h, 2250°C/75kbar, 3 min.	--.
TH 2.133	Electrons de 10 MeV HT 400 - 700°C 2h	--	--
TH 2.134	Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
TH 2.135	Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
TH 2.136	Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
TH 2.185	--	--	2250°C/75kbar, 3 min.
TH 2.189	--	Electrons de 10 MeV, HT 800°C 2h, 2250°C/75kbar, 3 min.	--
TH 2.204	--	--	2250°C/75kbar, 3 min.
TH 2.205	--	--	2250°C/75kbar, 3 min.
TH 2.207	--	--	2250°C/75kbar, 3 min.
TH 2.209	--	Electrons de 2 MeV, HT 800°C 2h, 2250°C/75kbar, 3 min.	--
TH 2.211	Electrons de 2 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
TH 2.212	Electrons de 10 MeV, HT 400 - 1310°C 2h	--	--
TH 2.222	--	Electrons de 10 MeV, HT 800°C 2h, 2250°C/75kbar, 3 min.	--
TH 2.232	Electrons de 10 MeV, HT 800°C 2h	--	--

HT = traitement par chauffage, 400°C minimum, 1310°C maximum, avec une durée de 2 heures par palier.

Chapitre III : RESULTATS

1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1.1. Introduction

Par définition les diamants contenant de l'azote isolé doivent montrer des absorptions infrarouges liées à ce centre. Par conséquent la spectroscopie infrarouge est la première utilisée pour caractériser ces diamants. Dans ce chapitre les propriétés infrarouges des diamants contenant de l'azote isolé sont présentées et des groupes définis. Les composantes individuelles dans la zone à un phonon, l'importance de « l'amber center » et des absorptions liées à l'hydrogène sont mises en avant et discutées en détail.

Une nouvelle composante de la zone à un phonon a été découverte pendant ce travail, le centre Y, et fait l'objet d'un article qui est inclus dans ce chapitre. Une absorption souvent ignorée mais d'une importance assez surprenante est présentée dans l'autre article inclus dans ce chapitre : l'absorption à 2688 cm^{-1} - la première harmonique de l'absorption à 1344 cm^{-1}.

1.2. Les propriétés infrarouges des diamants analysés

Les diamants naturels inclus dans ce travail sont divisés en diamants avec le centre C directement détectable via spectroscopie infrarouge et ceux avec des propriétés optiques (notamment absorption UV-Visible) similaires à des diamants Ib, mais avec le centre C pas détectable par spectroscopie infrarouge ; on nomme ces diamants « diamants à caractère Ib », car leur spectre UV-Vis-NIR et certaines absorptions dans l'infrarouge sont typiques pour des diamants contenant de l'azote isolé.

Dans les spectres infrarouges de 132 des 146 diamants le centre C a été directement identifié par ses absorptions à 1130, 1344 et/ou 2688 cm^{-1}. Dans les 14 autres diamants – tous naturels – seul un caractère Ib a pu être identifié.

En spectroscopie infrarouge le groupe des diamants contenant de l'azote isolé est très complexe. Si l'on considère seulement les diamants de croissance octaédrique « simple » dans lesquels seuls le centre C et le centre A peuvent être déterminé, le scenario est relativement simple. Leur spectre infrarouge présente deux particularités:

-La présence d'un « amber center » très marqué
- L'absence totale d'hydrogène.

Les spectres se compliquent dès que les diamants de croissance octaédrique contiennent le centre Y (défini ci après) - souvent ensemble avec le centre X -, et lorsque l'on analyse les diamants de croissance mixte. Des absorptions inconnues dans la zone à un phonon et des spectres hautement complexes liés à la présence d'hydrogène sont alors obtenues. Le centre Y est un défaut qui est responsable d'une absorption à un-phonon très commune dans les diamants type Ib, mais qui se trouve généralement cachée au-dessous de l'absorption du centre C. Ce centre est décrit ici pour la première fois et est caractérisé par une structure d'absorption complexe avec une absorption dominante à 1145 cm^{-1}. Dans des cas rares ce centre est - ensemble avec le centre X - le défaut très dominant dans la zone à un-phonon.

Dans le tableau 9 les détails spectroscopiques déterminés par analyse IRTF sont présentés. Cela inclut les teneurs des différentes formes d'azote, des informations sur l'intensité du centre Y (quand il est présent), et les absorptions liées à l'hydrogène et aussi des détails de l'amber center, quand il est présent. Une colonne est attribuée seulement pour la bande autour de 3470 cm^{-1}, car cela est très commun dans les diamants inclus dans ce travail. Par contre il n'est pas clair pourquoi la bande a une position variable et en plus il parait qu'il y a des défauts indépendants responsables pour cette absorption.

Tableau 9. Les propriétés principales déterminées par spectroscopie infrarouge des diamants inclus dans cette étude

Légende (même code de couleur que le tableau d'échantillons):

Classement par couleur (coloration de la colonne « couleur »)

42 diamants	7 diamants	38 diamants	24 diamants	8 diamants	17 diamants	9 diamants	1 diamant
Jaune (de "cape" à vivid yellow)	Jaune avec composante verte	Composante orange présente (jaune orangé à orange)	"Olive" (tous les mélanges entre jaune, vert, gris et brun)	Brun	Mélange entre jaune et brun	Caméléon	Rose

Classement par type infrarouge (coloration du reste des colonnes)

43 diamants Teneur N_{isol} ø 45 ppm Teneur N_{tot} ø 89 ppm	32 diamants Teneur N_{isol} ø 16.5 ppm Teneur N_{tot} ø 479 ppm	23 diamants Teneur N_{isol} ø 6.2 ppm Teneur N_{tot} ø 14.0 ppm	35 diamants Teneur N_{isol}ø 66 ppm Teneur N_{tot} ø 86 ppm	8 diamants	4 diamants	1 diamant
Type Ib/(IaA) typique, avec centre Y	Agrégats dominent fortement	Centre Y dominant	Pas de centre Y	Type I avec absorptions non-répertoriées	Seulement absorptions non-répertoriées	Type Ib/IIb

Couleur du texte: **Noir** → Naturel avec centre C (1130, 1344 et/ou 2688 cm^{-1}) détectable. **Rouge** → Naturel avec CARACTERE Ib (1130, 1344 et/ou 2688 cm^{-1} pas détectables). **Bleu** → SYNTHETIQUE

Hydrogène:

(x)	→	extrêmement bas
x	→	très bas
xx	→	bas
xxx	→	moyen
xxxx	→	fort
xxxxx	→	très fort
(!)	→	Spectre H inhabituel

Abréviations et commentaires:
n.d. = non déterminé (pour d'autres raisons que la sensibilité du spectromètre); sans = au dessous du seuil de détection;
Co.Ab. = Coefficient d'absorption, cm^{-1}; ép. = épaule; N_{isol} = azote isolé/centre C; N_{tot} = Azote total; --- = pas applicable
Colonne " Co.Ab. 1344, Teneur centre C, Co.Ab. 2688": valeur plus bas = faite à résolution 4 cm^{-1}; valeur plus élevée = faite à résolution 1 cm^{-1}.

Centre X: * → La teneur du centre X a été seulement déterminée pour des pierres du type Ib/IaA avec une absorption assez intense à 1332 cm^{-1}; les très faibles teneurs des diamants avec faible absorption à 1332 cm^{-1} n'ont pas été déterminées.

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concentration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
BD 006	Deep orangy brown yellow	Inconnu	Sans	Ovale brillant, 0.34	Sans	---	Sans	Sans	n.d	Sans	n.d.	xx	3272 3191 3182	Sans	BD 006
BOY 002	Deep brownish greenish yellow (très peu de vert)	Ib>>IaA	Moyen 4165/4260	Poire brillant, 0.35	22.7 ppm	5.4 ppm	Sans	0.50/0.22; 17.3 ppm 0.0127/0.0081	39.4 1344.3 2688.5	Sans	0.55-0.35 17.90 A	(x)	3394	Sans	BOY 002
GOD 001	Deep brownish yellowish orange	Ib>IaA	Très faible 4260	Poire brillant, 0.38	54.0 ppm	13.3 ppm	Sans	1.18; 40.7 ppm 0.0286	41.2 1344.4 2688.5	Sans	0.75-0.49 25.8 A	x	3394 3342	Sans	GOD 001
GOD 003	Deep brownish orangy yellow	Ib>>IaA	Très faible 4165/4260	Navette brillant, 0.55	47.9 ppm	9.9 ppm	Sans	1.10; 38.0 ppm 0.0280	39.3 1344.5 2688.6	Sans	1.11-0.65 32.5 A	x	3394 3342	Sans	GOD 003

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre x*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
GOD 004	Deep brownish orangy yellow	Ib>>IaA	Très faible	Poire brillant, 0.31	83.5 ppm	22.8 ppm	Sans	1.76/0.84; 60.7 ppm 0.0449/0.0359	39.2 1344.4 2688.4	n.d.	1.82-1.01 51.8 A	x	3394 3342 3107	Sans	GOD 004
GOD 017	Intense orangy yellow	Ib>>IaA	Faible 4165/4260	Poire brillant, 0.37	22.4 ppm	4.8 ppm	Sans	0.51; 17.6 ppm 0.0133	38.4 1344.4 2688.7	n.d.	0.56-0.37 17.5 A	x	3394 3342	Sans	GOD 017
GOD 020	Deep brownish yellowish orange	Ib>>IaA	Quasi absent	Poire brillant, 0.319	51.0 ppm	11.3 ppm	Sans	1.15/0.50; 39.7 ppm 0.0290/0.0214	39.7 1344.4 2688.4	n.d.	0.84-0.55 26.3	x	3394 3342	Sans	GOD 020
GOD 021	Deep brownish yellowish orange	Ib>IaA	Quasi absent	Poire brillant, 0.343	52.2 ppm	13.2 ppm	Sans	1.13; 39.0 ppm 0.0278	40.6 1344.5 2688.7	n.d.	1.23-0.75 39.0 A	x	3394 3342	Sans	GOD 021
GOD 022	Deep brownish yellow orange	Ib>IaA	Quasi absent	Poire brillant, 0.36	98.6 ppm	26.8 ppm	Sans	2.08/0.92; 71.8 ppm 0.0531/0.0396	39.2 1344.3 2688.4	n.d.	1.51-0.91 49.0 A	x	3394 3342 3107	Sans	GOD 022
GOD 023	Deep brownish orange yellow	Ib>>IaA	Quasi absent	Poire brillant, 0.41	42.3 ppm	10.2 ppm	Sans	0.93; 32.1 ppm 0.0243	38.3 1344.4 2688.5	n.d.	0.83-0.54 27.3 A	x	3394 3342	Sans	GOD 023
GOD 025	Deep brownish orange yellow	IaA>Ib	Très faible	Navette brillant, 0.61	109.3 ppm	67.6 ppm	Sans	1.21; 41.7 ppm 0.0339	35.7 1344.4 2688.4	n.d.	0.81-0.49 27.1 A	x	3342 3144 3107	Sans	GOD 025
GOD 026	Deep brownish yellow orange	Ib>>IaA	Très faible	Navette brillant, 0.63	39.4 ppm	9.4 ppm	Sans	0.87; 30.0 ppm 0.0236	36.9 1344.4 2688.6	n.d.	0.86-0.55 27.4 A	x	3394 3342	Sans	GOD 026
GOD 030	Deep yellow orange	Ib>>IaA	Très faible	Ovale brillant, 0.478	64.4 ppm	16.1 ppm	Sans	1.40/0.63; 48.3 ppm 0.0362/0.0276	38.7 1344.4 2688.4	n.d.	0.88-0.55 29.2 A	x	3394 3342 3107	Sans	GOD 030
GOD 033	Deep yellowish orange	Ib>>IaA	Quasi absent	Taille émeraude, 0.53	70.7 ppm	17.9 ppm	Sans	1.53/0.69; 52.8 ppm 0.0396/0.0268	38.6 1344.4 2688.4	n.d.	1.27-0.78 42.5 A	x	3394 3342 3107	Sans	GOD 033
GYD 005	Deep brownish greenish yellow	Ib/IaA	Moyen 4115/4235	Poire brillant, 0.391	40.0 ppm	21.0 ppm	Sans	0.55; 19.0 ppm 0.0136	40.4 1344.4 2688.5	n.d.	0.58-0.38 19.7 A	xx	3394, 3342 3310, 3107	3472	GYD 005
GYD 006	Deep brownish greenish yellow	Ib>>IaA Sans Y	Fort 4115/4235	Poire brillant, 0.70	12.6 ppm	0.5 ppm	Sans	0.35; 12.1 ppm 0.0100	35.0 1344.4 2688.3	n.d.	Sans	Sans	---	3464	GYD 006
OLIVEINT 006	Deep brownish greenish yellow	Ib/IaA	Moyen 4115/4235	Coussin brillant, 0.45	34.7 ppm	17.4 ppm	Sans	0.50; 17.3 ppm 0.0131	38.2 1344.4 2688.6	n.d.	0.55-0.38 19.6 A	xx	3394, 3342 3310, 3107	3472	OLIVEINT 006
OLIVE INT 007	Brownish greenish yellow	Ib>>IaA Sans Y	Moyen-fort 4115	Rond brillant 0.63	8.1 ppm	0.5 ppm	Sans	0.22; 7.6 ppm 0.00655	33.8 1344.4 2688.8	n.d.	Sans	Sans	---	3463	OLIVEINT 007
TH Ib-1	Deep brownish yellow orange	Ib>>IaA	Faible-moyen 4080/4245	Rond brillant, 0.079	49.7 ppm	10 ppm	Sans	1.15; 39.7 ppm 0.0296	38.9 1344.4 2688.4	n.d.	0.94-0.57 29.2 A	x	3394 3342	3460	TH Ib-1

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH Ib-2	Deep greenish brown yellow	Ib>IaA	Moyen 4080/4245	Rond brillant, 0.101	92.1 ppm	30 ppm	Sans	1.80; 62.1 ppm 0.0463	38.9 1344.5 2688.8	n.d.	1.25-0.69 37.5 A	x	3342 3107	3460	TH Ib-2
TH Ib-3	Deep grayish yellow green	Ib/IaA	Fort 4060/4105/ 4240	Rond brillant, 0.139	26.5 ppm	12 ppm	Sans	0.42; 14.5 ppm 0.0104	40.4 1344.4 2688.3	n.d.	0.59-0.33 17.6 A	xx	3394, 3342 3310, 3107	3460	TH Ib-3
TH Ib-4	Grayish green yellow	Ib>>IaA Sans Y	Fort 4065/4235	Rond brillant, 0.101	14.6 ppm	1 ppm	Sans	0.395; 13.6 ppm 0.0104	38.0 1344.4 2688.5	n.d.	Sans	Sans	---	3460	TH Ib-4
TH Ib-5	Intense greenish yellow	Ib/IaA Sans Y	Faible 4115/4165/ 4240	Rond brillant, 0.081	42.3 ppm	14.7 ppm	Sans	0.80; 27.6 ppm 0.0210	38.1 1344.4 2688.8	n.d.	Sans	Sans	---	3460	TH Ib-5
TH 2.1	Greenish yellow	IaA>>Ib, très riche en H	Sans	Rond brillant, 0.128	1901.7 ppm	1895 ppm	Sans	1344 indétectable 0.005; 6.7 ppm	--- 2688.5	Sans	n.d.	xxxxx	3310, 3237 3144, 3107	3474	TH 2.1
TH 2.2	vivid yellow	X&Y>Ib/Ia A	Faible 4070	Rond brillant, 0.176	28.3 ppm	18 ppm	Sans	0.30; 10.3 ppm 0.00743	40.4 1344.4 2688.4	n.d.	1.12-0.59 33.2 A	xx	2973 2967 2964	3476	TH 2.2
TH 2.3	vivid yellow	X&Y>>Ib	Absent	Rond brillant, 0.07	15.7 ppm	Sans	Sans	0.22; 7.6 ppm pb.	--- 1344.2 2688.7	8.1 ppm	2.7-0.98 58.6 A	xx	2973 2967 2964	(3470)	TH 2.3
TH 2.21	vivid greenish yellow	IaA>>Ib	Sans	Princesse, 0.24	254.6 ppm	253.4 ppm	Sans	0.036; 1.2 ppm Sans	--- 1344.4	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	TH 2.21
TH 2.22	Deep yellow brown	Ib/IaA	Sans	Rond brillant, 1.053	121.3 ppm	38.2 ppm	Sans	2.35; 81.1 ppm 0.0649	36.2 1344.4 2688.5	2 ppm	Résiduelle similaire au centre Y	Sans	---	Sans	TH 2.22
TH 2.26	Light yellow (P-Q)	IIb/Ib	Sans	Brut, 1.343	1.5 ppm	Sans	Sans	0.044; 1.5 ppm Sans	--- 1344.4	Sans	Sans	Sans	---	Sans	TH 2.26
TH 2.33	Dark brown	Ib pur Sans Y	Fort 4115	Rond brillant, 0.147	10.5 ppm	Sans	Sans	10.5 ppm	--- 1344.4 2688.7	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	TH 2.33
TH 2.46	Grayish brown	Ib>IaA Sans Y	Fort 4115/4240	Rond brillant, 0.056	10.1 ppm	3.6 ppm	Sans	0.187; 6.5 ppm 0.0063 pb	--- 1344.4 2688.4	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.46
TH 2.49	Dark yellowish brown (zoné)	Ib>>IaA	Sans	Plaque parallèle, 0.022	197.7 ppm	36 ppm	Sans	3.21; 110.7 ppm 0.1071;144.1 ppm	30.0 1344.3 2688.2	17.6 ppm	5.66-2.00 109.7 A	xxxx	2973 2967 2964	bande	TH 2.49
TH 2.51	Grayish brown	Ib pur Sans Y	Fort 4115	Rond brillant, 0.154	4.8 ppm	Sans	Sans	0.138; 4.8 ppm 0.00421 pb	--- 1344.5 2688.6	n.d.	Sans	Sans	---	3470	TH 2.51
TH 2.52	Dark yellow brown	Ib/aA	Moyen 4065/4240	Rond brillant, 0.101	81.2 ppm	45 ppm	Sans	1.05; 36.2 ppm 0.0273	38.5 1344.4 2688.4	n.d.	1.60-0.87 48.5	xx	3394, 3342 3310, 3144 3107	3458	TH 2.52

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.53	Deep brownish greenish yellow	Ia, abs. inconnues caractère Ib	Sans	Rond brillant, 0.163	~70 ppm	~70 ppm	Sans	Sans	Sans	Sans	n.d.	xxx	3272 3107	Sans	TH 2.53
TH 2.56	Dark yellow brown	Ib>IaA	Moyen 4115/4240	Rond brillant, 0.115	54.0 ppm	25 ppm	Sans	0.84; 29.0 ppm 0.0229	36.7 1344.3 2688.4	n.d.	1.34-0.77 40.8 A	xx	3394, 3342 3310, 3144 3107	3460	TH 2.56
TH 2.74	Dark yellow brown (zoné)	IaA/Ib>> IaB	Sans	Plaque parallèle, 0.027	886.4 ppm	610 ppm	Sans	5.7; 196.7 ppm 0.2054; 276.4ppm	27.8 1344.2 2688.0	n.d.	n.d.	xx	3310, 3144 3107	3460	TH 2.74
TH 2.75	Deep yellow brown	IaA>Ib>> IaB	Sans	Rond brillant, 0.021	585.8 ppm	300 ppm	70 ppm	4.97; 171.5 ppm 0.1604; 215.8ppm	30.98 1344.2 2688.1	n.d.	n.d.	xx	3310, 3144 3107	3460	TH 2.75
TH 2.76	Deep yellow brown	Y&X>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.013	35.4 ppm	Sans	Sans	0.61; 21.0 ppm 0.017 pb	35.9 1344.4 2689.0	14.4 ppm	5.30-1.57 85.4 A	xxx (x)	2973 2967 2964	Sans	TH 2.76
TH 2.77	Deep greenish yellow brown	IaA>>Ib> >IaB	Faible 4165/4285	Princesse, 0.618	169.8 ppm	111 ppm	15 ppm	1.27; 43.8 ppm 0.0362	35.1 1344.3 2688.4	n.d.	1.25-0.64 36.0 A	x	3310, 3144 3107	Sans	TH 2.77
TH 2.90	Deep greenish brownish yellow (très peu de vert)	Ib>IaA	Faible/moyen 4065/4240	Rond brillant, 0.178	72.8 ppm	30 ppm	Sans	1.24; 42.8 ppm 0.0342	36.3 1344.4 2688.6	n.d.	0.74-0.45 24.3 A	x	3342 3107	3460	TH 2.90
TH 2.91	Deep brownish yellow	Y>>X/Ib	Faible/moyen 4165	Rond brillant, 0.305	7.5 ppm	Sans	Sans	0.217; 7.5 ppm 0.0069	31.4 1344.4 2688.9	n.d.	0.57-0.34 18.2 A	(x)	3394 3370 3342	Sans	TH 2.91
TH 2.92	Vivid orangish yellow	Y&X>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.175	38.3 ppm	20 ppm	Sans	0.306; 10.6 ppm -- pb	--- 1344.4 2688.2	7.7 ppm	2.59-1.11 65.2 A	xx(x)	2973 2967 2964	(3470)	TH 2.92
TH 2.95	Deep brownish orangish yellow	IaA>Ib>Ia B	Faible 4080/4240	Rond brillant, 0.207	129.2 ppm	73.7 ppm	Sans	1.61; 55.5 ppm 0.0426	37.8 1344.3 2688.3	n.d.	1.18-0.65 38.1 A	x	3342 3144 3107	3460	TH 2.95
TH 2.101	Deep yellow	Ib>>IaA	Faible 4165/4265	Rond brillant, 0.143	39.1 ppm	7 ppm	Sans	0.93; 32.1 ppm 0.0231	40.3 1344.3 2688.3	n.d.	0.79-0.47 25.4 A	(x)	3394 3342	Sans	TH 2.101
TH 2.102	Deep orange yellow	Ib>IaA	Faible 4260/4540	Rond brillant, 0.149	103.7 ppm	18 ppm	Sans	1.35; 46.6 ppm 0.0355	38.0 1344.3 2688.3	n.d.	0.89-0.53 30.3 A	x	3394 3342 3107	Sans	TH 2.102
TH 2.105	Caméléon	IaA>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.097	75.14 ppm	75 ppm	Sans	0.004; 0.14 ppm Sans	--- 1344.3	Sans	Sans	xxxx	3310 3144 3107	Sans	TH 2.105
TH 2.120	Caméléon	IaA>>B caractère Ib	Sans	Princesse, 0.18	33 ppm	33 ppm	Sans	Sans Sans	Sans	Sans	Sans	xxxx	3185 3144, 3107	Sans	TH 2.120

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.121	Caméléon	IaA>>B>> Ib	Sans	Princesse, 0.13	26.3 ppm	26 ppm	Sans	0.008; 0.3 ppm Sans	--- 1344.4	Sans	Sans	xxx	3144 3107	Sans	TH 2.121
TH 2.122	Caméléon	IaA>>B>> Ib	Sans	Rond brillant, 0.09	53.1 ppm	52 ppm	Sans	0.031; 1.1 ppm Sans	--- 1344.4	Sans	Sans	xxx	3185 3144, 3107	Sans	TH 2.122
TH 2.123	Caméléon	IaA>B caractère Ib	Sans	Rond brillant, 0.08	~32 ppm	~32 ppm	Sans	Sans Sans	---	Sans	Sans	xxxx	3187, 3180 3144, 3107	Sans	TH 2.123
TH 2.124	Caméléon	IaA>>B>> Ib	Sans	Rond brillant, 0.09	35.3 ppm	35 ppm	Sans	0.0085; 0.3 ppm Sans	--- 1344.4	Sans	Sans	xxx	3272 3144 3107	Sans	TH 2.124
TH 2.125	Caméléon	IaA>>B>> Ib	Sans	Rond brillant, 0.08	80.5 ppm	80 ppm	Sans	0.015; 0.5 ppm Sans	--- 1344.4	Sans	Sans	xxxx	3185 3144, 3107	Sans	TH 2.125
TH 2.131	Dark greenish gray	IIa avec abs. non-répertoriés	Sans	Princesse, 0.14	Sans	Sans	Sans	Sans Sans	-	Sans	Sans	xx (CH)	2906 2873 2831	Sans	TH 2.131
TH 2.133	Caméléon irrad.	IaA&Y&X>>Ib	Moyen 4070	Rond brillant, 0.05	~15 ppm	~16.8 ppm	Sans	0.028; 1.0 ppm Sans	- 1344.4	2.8 ppm	1.21-0.46 30.2 A	xx	3107, 3144, 2973, 2967 2964	Sans	TH 2.133
TH 2.134	Intense yellow	IaA>>Ib Abs. inconnues	Très faible 4240	Rond brillant, 0.056	~14.7 ppm	~14 ppm	Sans	0.02; 0.7 ppm Sans	- 1344.3	n.d.	n.d.	xx	3187, 3182 3144, 3137 3107		TH 2.134
TH 2.135	Deep brownish orange yellow	Ib>IaA	Faible 4165/4270	Rond brillant, 0.188	57.9 ppm	18 ppm	Sans	1.157; 39.9 ppm 0.0316	36.6 1344.4 2688.4	n.d.	0.81-0.43 23.5 A	(x)	3342 3107	Sans	TH 2.135
TH 2.136	Deep brownish orange yellow	Ib>>IaA	Faible 4165/4270	Rond brillant, 0.143	~28.1 ppm	~ 4 ppm	Sans	0.7; 24.1 ppm 0.0182	38.5 1344.3 2688.5	n.d.	0.62-0.34 17.7 A	Sans	---	Sans	TH 2.136
TH 2.175-1	Deep orangy yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.55	904.9 ppm	860 ppm	Sans	1.3; 44.9 ppm 0.0344	37.8 1344.3 2688.9	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3475	TH 2.175-1
TH 2.175-2	Deep orangy yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.42	903.0 ppm	840 ppm	Sans	1.5; 51.8 ppm 0.0468; 63.0 ppm	32.1 1344.3 2688.8	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3475	TH 2.175-2
TH 2.175-3	Deep orangy yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.35	974.3 ppm	910 ppm	Sans	1.1; 38.0 ppm 0.0478; 64.3 ppm	23.0 1344.3 2688.5	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3474	TH 2.175-3
TH 2.175-4	Vivid yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.39	887.1 ppm	880 ppm	Sans	1344: Sans (ép) 0.0053; 7.1 ppm	--- 2688.8	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3475	TH 2.175-4

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.175-5	Vivid yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.37	927.9 ppm	915 ppm	Sans	0.205; 7.1 ppm 0.0096; 12.9 ppm	21.3 1344.3 2688.7	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3474	TH 2.175-5
TH 2.175-6	Deep orangy yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.30	976.6 ppm	940 ppm	Sans	0.7; 24.2 ppm 0.0272; 36.6 ppm	25.7 1344.1 2688.4	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3475	TH 2.175-6
TH 2.175-7	Deep orangy yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.31	939.0 ppm	885 ppm	Sans	1.0; 34.5 ppm 0.0401; 54.0 ppm	24.9 1344.2 2688.0	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3475	TH 2.175-7
TH 2.175-8	Deep orangy yellow	IaA>>Ib	Sans	Brut, 0.30	870.6 ppm	825 ppm	Sans	1.13; 39.0 ppm 0.0339; 45.6 ppm	33.3 1344.2 2688.3	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3144, 3107	3475	TH 2.175-8
TH 2.177	Intense purplish pink	IaA>B>> Ib	Sans	Rond brillant, 0.065	42.8 ppm	7.2 ppm	Sans	0.04; 1.4 ppm Sans	--- 1344.3	Sans	n.d.	xx	3107		TH 2.177
TH 2.178-1	Vivid yellow	Ib/aA	Très faible 4240	Rond brillant, 0.07	99.9 ppm	53 ppm	Sans	1.36; 46.9 ppm 0.0367	37.1 1344.4 2688.3	n.d.	0.96-0.50 27.6 A	x	3394, 3342 3144, 3107		TH 2.178-1
TH 2.178-2	Vivid yellow	IaA>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.07	89.0 ppm	80 ppm	Sans	0.26; 9.0 ppm 0.00768	33.9 1344.3 2688.6	n.d.	1.70-0.75 45.7 A	xxx	3310, 3144 3107, 2973 2967, 2964	3473	TH 2.178-2
TH 2.179	Intense yellow	IaA>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.08	139.2 ppm	115 ppm	Sans	0.7; 24.2 ppm 0.0203	34.5 1344.3 2688.5	n.d.	0.83-0.57 33.6 A	xx	3394, 3342 3310, 3144 3107	3474	TH 2.179
TH 2.180	greenish yellow	Y&X>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.12	4.2 ppm	---	Sans	0.07; 2.4 ppm -- pb	--- 1344.3	1.8 ppm	0.76-0.30 17.5 A	xx	2973 2967 2964		TH 2.180
TH 2.181	brownish greenish yellow	Y>>X/Ib	Sans	Rond brillant, 0.16	1.5 ppm	---	Sans	0.044; 1.5 ppm Sans	--- 1344.3	n.d.	0.64-0.24 14.2 A	x	2973 2967 2964		TH 2.181
TH 2.182	Deep grayish greenish yellow	Ib>IaA Sans Y	Faible-moyen 4240/4115	Rond brillant, 0.15	16.5 ppm	2.7 ppm	Sans	0.4; 13.8 ppm 0.0099	40.4 1344.4 2688.7	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.182
TH 2.183	Deep brownish greenish yellow	Ib>IaA Sans Y	Moyen 4240/4165/ 4115	Rond brillant, 0.13	30.0 ppm	9.3 ppm	Sans	0.60; 20.7 ppm 0.0146	41.1 1344.4 2688.6	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.183
TH 2.184	Dark greenish yellow brown	Ib>>IaA Sans Y	Moyen 4240/4115	Rond brillant, 0.23	14.3 ppm	1.5 ppm	Sans	0.37; 12.8 ppm 0.010	37.0 1344.4 2688.4	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.184
TH 2.185	Caméléon	IaA>Ib Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.09	13.7 ppm	13 ppm	Sans	0.02; 0.7 ppm Sans	--- 1344.4	n.d.	Sans	xxx	3272, 3185 3182, 3144 3137, 3107	---	TH 2.185
TH 2.187	Grayish greenish yellow	IaA>Ib Sans Y	Moyen 4115/4240	Rond brillant, 0.10	24.3 ppm	16 ppm	Sans	0.24; 8.3 ppm 0.00722	33.2 1344.4 2688.6	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.187

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.188	Light greenish yellow brown	IaA/B caractère Ib?	Sans	Princesse, 0.22	29 ppm	16 ppm	13 ppm	Sans Sans	---	Sans	Sans	xxxx	3187, 3180 3144, 3138 3107	Sans	TH 2.188
TH 2.189	Deep yellow	Ib pur Sans Y	Sans	Brut, 0.65	43.1 ppm	---	Sans	1.25; 43.1 ppm 0.0317	39.4 1344.3 2688.4	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	TH 2.189
TH 2.190	Vivid yellow/Near colorless	Ib pur Sans Y	Sans	Brut, 0.59	137.3 ppm 38.3 ppm	---	Sans	3.98 1.11 137.3/38.3 ppm 0.1010 0.0301	39.4 36.9 1344.5 2688.9	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	TH 2.190
TH 2.191	Light yellow (ca. O-P)	Ib pur Sans Y	Sans	Brut, 0.54	2.2 ppm	---	Sans	0.065; 2.2 ppm Sans	--- 1344.4	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	TH 2.191
TH 2.192	Light orangy yellow	IaA, car. Ibabs. non-répertoriés	Sans	Brut, 0.50	23 ppm	23 ppm	Sans	Sans	Sans	n.d.	Sans	xx	3187, 3182 3144, 3138 3107	Sans	TH 2.192
TH 2.193	Light orange	IaA, car. Ib abs. non-répertoriés	Sans	Brut, 0.40	15 ppm	15 ppm	Sans	Sans	Sans	n.d.	Sans	xx	3187, 3182 3144, 3138 3107	Sans	TH 2.193
TH 2.194	Light brownish orangy yellow	IaA>>B, car. Ib,abs. non-répertoriés	Sans	Brut, 0.55	45.7 ppm	34.1 ppm	11.6 ppm	Sans	Sans	n.d.	Sans	xx	3187, 3182 3144, 3138 3107	Sans	TH 2.194
TH 2.195	Light orangy yellow	IaA, car. Ib abs. non-répertoriés	Sans	Brut, 0.40	~20 ppm	~20 ppm	Sans	Sans	Sans	n.d.	Sans	xx	3187, 3182 3144, 3138 3107	Sans	TH 2.195
TH 2.196	Light yellowish orange	IaA, car. Ib abs. non-répertoriés	Sans	Brut, 0.26	~13 ppm	~13 ppm	Sans	Sans	Sans	n.d.	Sans	xxx	3187, 3182 3144, 3138 3107	Sans	TH 2.196
TH 2.204	Deep grayish green yellow	Ib pur Sans Y	Moyen 4065/4100	Rond brillant, 0.207	10.0 ppm	---	Sans	0.29; 10.0 ppm 0.0070	41.4 1344.4 2688.4	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.204
TH 2.205	Greenish brown yellow	Ib pur Sans Y	Moyen 4110/4165	Rond brillant, 0.194	5.0 ppm	Sans	Sans	0.145; 5.0 ppm 0.0040	36.3 1344.4 2688.5	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.205
TH 2.206	Greenish yellow	IaA>Ib Sans Y	Faible-moyen 4065/4165	Rond brillant, 0.165	26.4 ppm	14.3 ppm	Sans	0.35; 12.1 ppm 0.0086	40.7 1344.4 2688.8	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.206
TH 2.207	Greenish yellow	IaA>Ib Sans Y	Faible-moyen 4240/4115	Rond brillant, 0.114	22.2 ppm	10.1 ppm	Sans	0.35; 12.1 ppm 0.0093	37.6 1344.4 2688.5	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.207
TH 2.208	Deep greenish yellow brown	IaA>Ib Sans Y	Moyen 4240/4165/ 4115	Rond brillant, 0.127	37.9 ppm	20.0 ppm	Sans	0.52; 17.9 ppm 0.0121	43.0 1344.4 2688.7	n.d.	Sans	Sans	---	3464	TH 2.208
TH 2.209	Yellowish brown	IaA/Y&X/Ib	Faible-moyen 4165/4065	Princesse, 0.153	~9.6 ppm	~5 ppm	Sans	0.11; 3.8 ppm 0.0033	33.3 1344.5 2689.0	0.8 ppm	0.38-0.22 12.4 A	x	2973 2967 2964	Sans	TH 2.209

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.210	Light brown	Ib quasi pur Sans Y	Moyen 4115	Princesse, 0.153	6.2 ppm	0.2 ppm	Sans	0.175; 6.0 ppm 0.0040	43.7 1344.6 2689.0	Sans	n.d.	Sans	---	3464	TH 2.210
TH 2.211	Light brown	IaB>>IaA quasi IaB pure	Faible 4165/4065	Rond brillant, 0.116	358.2 ppm	18.2 ppm	340 ppm	Sans Sans	Sans	Sans	Sans	xx	3237 3107	Sans	TH 2.211
TH 2.212	Brown	IaB>>IaA	Faible-moyen 4165/4065	Rond brillant, 0.075	98.5 ppm	14.2 ppm	84.3 ppm	Sans Sans	Sans	Sans	Sans	xx	3237 3107	Sans	TH 2.212
TH 2.213	Vivid orangy yellow	IaA>>B>> Ib	Sans	Rond brillant, 0.232	~140 ppm	~90 ppm	~50 ppm	0.008;0.28 ppm? Sans	Sans	n.d.	Sans	xxx	3272, 3182 3144, 3107	Sans	TH 2.213
TH 2.214	Vivid yellow	Ib/IaA	Moyen 4240/4115	Rond brillant, 0.115	~39.3 ppm	~20 ppm	Sans	0.56; 19.3 ppm 0.0148	37.8 1344.5 2688.7	n.d.	0.77-0.48 25.0 A	xx (!)	3394, 3342 3310, 3175 3144, 3107	3475	TH 2.214
TH 2.215	Intense yellow	Ib>IaA	Faible 4240/4115	Rond brillant, 0.047	~23.5 ppm	~10 ppm	Sans	0.39; 13.5 ppm 0.0106	36.8 1344.4 2688.6	n.d.	0.59-0.30 14.7 A	xx	3394, 3342 3310, 3107	3464	TH 2.215
TH 2.216	Intense yellow	IaA/Y&X/Ib	Sans	Rond brillant, 0.072	~19 ppm	~12 ppm	Sans	0.19; 6.6 ppm 0.0044	43.18 1344.4 2688.5	<1 ppm	0.59-0.35 18.7 A	xx	3338 3107 3144	Sans	TH 2.216
TH 2.217	Intense brownish yellow	IaA>>B Charact. Ib	Sans	Rond brillant, 0.076	372.5	258.4 ppm	114.1 ppm	Sans Sans	Sans	Sans	Sans	xx	3272, 3191 3182, 3107	Sans	TH 2.217
TH 2.218	Vivid yellow	Ib>IaA	Sans	Rond brillant, 0.047	~31 ppm	~12 ppm	Sans	0.552; 19.0 ppm 0.0146	37.8 1344.6 2688.7	n.d.	0.71-0.37 18.9 A	x	3315, 3296 3171, 3144 3107, 3090	Sans	TH 2.218
TH 2.219	Intense greenish yellow	Ib/IaA	Faible-moyen 4240/4115/ 4065	Rond brillant, 0.036	~40.5 ppm	~20 ppm	Sans	0.593; 20.5 ppm 0.0167	35.5 1344.5 2688.9	n.d.	0.72-0.42 21.8 A	xx	3296, 3171 3144, 3107 3090	3464	TH 2.219
TH 2.220	Brownish yellow	Y&X/Ib	Sans	Rond brillant, 0.051	9.2 ppm	Sans	Sans	0.178; 6.1 ppm 0.00405	43.9 1344.5 2688.4	3.1 ppm	1.20-0.54 30.4 A	xx	2973 2967 2964	Sans	TH 2.220
TH 2.221	Yellow	Y&X>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.053	5.7 ppm	Sans	Sans	0.0997; 3.4 ppm Sans	--- 1344.0	2.3 ppm	1.59-0.46 33.1 A	xx (!)	3343, 3313 3300, 3290 3272, 2973 2967, 2964	Sans	TH 2.221
TH 2.222	Yellow	Y&X>Ib	Sans	Rond brillant, 0.065	6.0 ppm	Sans	Sans	0.125; 4.3 ppm Sans	--- 1344.4	1.7 ppm	0.92-0.30 17.7 A	xx	3394, 3343 2973 2967, 2964	Sans	TH 2.222
TH 2.223	Intense greenish yellow	IaA>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.058	~1266.6ppm	~1260 ppm	Sans	Sans 0.0049; 6.6 ppm	--- 2689.0	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3154, 3144 3107, 3050	3474	TH 2.223
TH 2.224	Vivid yellow	IaA>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.058	~919.4 ppm	~897 ppm	Sans	0.650; 22.4 ppm 0.0163	39.9 1344.3 2688.7	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3154, 3144 3107, 3050	3474	TH 2.224

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre x*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.225	Vivid yellow	IaA>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.053	~1305.6ppm	~1287 ppm	Sans	épaule 0.0138; 18.6 ppm	--- 1344.4 2688.8	n.d.	n.d.	xxxx	3310, 3237 3154, 3144 3107, 3050	3474	TH 2.225
TH 2.226	Brownish yellow	Y&X/Ib	Faible-moyen 4065/4240	Rond brillant, 0.060	~9.5 ppm	Sans	Sans	0.270; 9.3 ppm 0.00693	39.0 1344.5 2688.4	<<1ppm	0.88-0.43 22.7 A	x	3182	Sans	TH 2.226
TH 2.227	Intense yellow	IaA>Ib	Sans	Rond brillant, 0.066	~39.4 ppm	~20 ppm	Sans	0.563; 19.4 ppm 0.01398	40.3 1344.5 2688.7	n.d.	0.83-0.49 26.5 A	xx	3343, 3310 3144, 3107	3467?	TH 2.227
TH 2.228	Vivid orangy yellow	Ib>IaA	4280	Rond brillant, 0.115	~42.9 ppm	~20 ppm	Sans	0.663; 22.9 ppm 0.0170	39.0 1344.6 2688.7	n.d.	1.18-0.75 40.0 A	xx	3394, 3343 3182, 3144 3107	Sans	TH 2.228
TH 2.229	Yellow	Y&X/Ib	Faible 4065	Rond brillant, 0.080	10.8 ppm	Sans	Sans	0.193; 6.7 ppm Sans	--- 1344.6	4.1 ppm	1.44-0.65 37.0 A	xx	2973 2967 2964	Sans	TH 2.229
TH 2.230	Deep brownish yellow	IaA>Y/Ib	Faible-moyen 4065/4240	Rond brillant, 0.142	~34.0 ppm	~24 ppm	Sans	0.290; 10.0 ppm 0.0075	38.7 1344.5 2688.7	n.d.	0.82-0.48 26.4 A	xx	3394, 3343 3182, 3144 3107	3466	TH 2.230
TH 2.231	Yellow	Y&X>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.040	2.1 ppm	Sans	Sans	0.031; 1.1 ppm Sans	--- 1343.7	1 ppm	1.21-0.23 14.4 A	xx (!)	2973 2967 2964	Sans	TH 2.231
TH 2.232	Intense yellow	Y&X/Ib	Sans	Rond brillant, 0.054	11.2 ppm	Sans	Sans	0.164; 5.7 ppm pb	--- 1344.4	5.5 ppm	1.69-0.66 39.9 A	xx(x) (!)	2973 2967 2964	Sans	TH 2.232
TH 2.233	Vivid orangy yellow	Y&X/Ib	Sans	Rond brillant, 0.090	17.0 ppm	Sans	Sans	0.300; 10.4 ppm 0.0072	41.7 1344.4 2688.7	6.6 ppm	2.89-0.95 59.8 A	xx (!)	2973 2967 2964	(3473)	TH 2.233
TH 2.234	Intense yellow	IaA>Y>>Ib	Sans	Rond brillant, 0.056	~14 ppm	~14 ppm	Sans	Epaule, <0.5 ppm Sans	---	n.d.	1.48-0.27 30.0 A ?	xx(x) (!)	3343, 3272 3191, 3182 3144, 3107	Sans	TH 2.234
TH 2.235	Light orange yellow	Type inconnu	Sans	Rond brillant, 0.070	Sans	Sans	Sans	Epaule, Sans	---	n.d.	Sans	xxx	3243, 3188 3179, 3144 3107	Sans	TH 2.235
TH 2.236	Vivid yellow	IaA>Ib	Sans	Rond brillant, 0.074	43.5	~30 ppm	Sans	0.390; 13.5 ppm 0.010	39.0 1344.5 2688.9	n.d.	0.97-0.49 27.5 A	xx	3394, 3343 3310, 3182 3144, 3107	3474	TH 2.236
TH 2.237	Intense yellowish orange	Type inconnu	Sans	Rond brillant, 0.072	Sans	Sans	Sans	Epaule, Sans	---	n.d.	Sans	xx (!)	3272, 3257 3191, 3188 3182, 3179 3144, 3107	Sans	TH 2.237
TH 2.238	Yellow	Y&X/Ib	Faible 4165	Rond brillant, 0.070	5.2 ppm	Sans	Sans	0.102; 3.5 ppm Sans	--- 1344.5	1.7 ppm	0.82-0.35 20.2 A	xx	2973 2967 2964	Sans	TH 2.238

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre x*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
TH 2.239	Vivid yellow	Y&X/Ib	Sans	Rond brillant, 0.080	14.5 ppm	Sans	Sans	0.250; 8.6 ppm 0.0054	46.3 1344.4 2688.7	5.9 ppm	2.35-0.76 47.3 A	xx(x) (!)	2973 2967 2964	(3470)	TH 2.239
EF di575	Vivid greenish yellow	IaA>IaB >>Ib	Faible 4165	Rond brillant, 0.26	160.6 ppm	101.1 ppm	59.5 ppm	1344: ép. Sans	---	Sans	Sans	xx	3107	Sans	EF di575
Co001	Vivid yellow	Ib>>IaA Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.01	200 ppm	30 ppm	Sans	4.953; 170.4 ppm 0.1513	32.7 1344.3 2688.4	n.d.	Sans	x	3107	Sans	Co001
124 diamants									**AVG 39.0**						**124 diamants**
CP001	Vivid yellow	Ib avec centre Y	Quasi absent	Taille émeraude, 3.02	7.6 ppm	Sans	Sans	7.6 ppm	n.d.	n.d.	Sans	Sans	Sans	Sans	CP001
CP002	Vivid yellow	Ib avec centre Y	Quasi absent	Poire brillant, 3.01	3 ppm	Sans	Sans	3 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	Sans	Sans	Sans	CP002
CP003	Deep yellow	Ib>>IaA avec Y	Faible 4065	Taille émeraude, 3.13	19.4 ppm	5.4 ppm	Sans	14 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	(x)	3394	Sans	CP003
CP004	Vivid yellow	IaA>>Ib	Sans	Cœur brillant, 3.18	83 ppm	81.3 ppm	Sans	1.7 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	xxx	3237, 3185 3144, 3107	Sans	CP004
CP0092	Vivid yellow	Ib Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.092	81 ppm	Sans	Sans	81 ppm	n.d.	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	CP0092
Andrey B1	Dark greenish yellowish brown	Ib Sans Y	Sans	Brut, 0.50	76 ppm	Sans	Sans	76 ppm	n.d.	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	Andrey B1
Andrey B2	Dark greenish yellowish brown	Ib Sans Y	Sans	Taille 8/8 0.059	602 ppm	Sans	Sans	602 ppm	n.d.	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	Andrey B2
Andrey A1	Deep yellow	Ib Sans Y	Sans	Taille 8/8 0.07	241 ppm	Sans	Sans	241 ppm	n.d.	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	Andrey A1
Andrey A2	Vivid yellow	Ib Sans Y	Sans	Brut 0.21	201 ppm	Sans	Sans	201 ppm	n.d.	n.d.	Sans	Sans	---	Sans	Andrey A2
Andrey N4	Vivid yellow	IaA>>Ib (>>IaB) Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.07	170 ppm	132 ppm	< 1 ppm	38 ppm	n.d.	n.d.	Sans	x	3107	Sans	Andrey N4
Andrey N5	Vivid yellow	IaA>Ib (>>IaB) Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.05	257 ppm	142 ppm	< 1 ppm	115 ppm	n.d.	n.d.	Sans	x	3107	Sans	Andrey N5
Andrey N7	Intense yellow	IaA>>Ib (>>IaB) Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.04	147 ppm	109 ppm	< 1 ppm	38 ppm	n.d.	n.d.	Sans	x	3107	Sans	Andrey N7
Andrey N8	Deep yellow	Ib>IaA Sans Y	Sans	Rond brillant, 0.03	330 ppm	95 ppm	Sans	235 ppm	n.d.	n.d.	Sans	x	3107	Sans	Andrey N8

No. échantillon	Couleur, grade GIA en anglais, sans « fancy »	Type	Amber center	Forme, style de taille, masse (ct)	Teneur en azote A+B+C+X	Teneur centre A	Teneur centre B	Co.Ab. 1344 Teneur centre C Co.Ab. 2688	Rapport 1344:2688 positions précises	Centre X*	Y center Co.Ab. Surface	Concen-tration H	Famille d'abs. liées à H	Pic 3470	No. échant.
FN341	Intense yellowish orange	Type inconnu>Ib	Sans	Rond brillant 3.72	1.7 ppm	?	Sans	1.7 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	xx	3362, 3227, 3182, 3144, 3107	Sans	FN341
FN8720	Deep orangy yellow brown	Ib>>IaA	4065/4165/ 4270	Rond brillant 1.26	94 ppm	17 ppm	Sans	77 ppm	n.d.		n.d.	x	3394, 3343	Sans	FN8720
FN 11-D-1287	Lumière de jour: Dark greenish brown. Lumière incandescente: Dark orangy brown	Ib Sans Y	Moyen 4065/4115	Rectangle pans coupés 1.22	3.6 ppm	Sans	Sans	3.6 ppm	n.d.	Sans	Sans	Sans	-	Sans	FN 11-D-1287
FN 11-D-1333	Lumière de jour: Yellowish greenish brown. Lumière incandescente: Orangy yellowish brown	Ib Sans Y	Moyen 4115	Carré pans coupés 3.01	8 ppm	Sans	Sans	8 ppm	n.d.	Sans	Sans	Sans	-	Sans	FN 11-D-1333
FN 9591	Vivid orangy yellow	Ib>>IaA	Sans	Carré pans coupés 0.54	142 ppm	49 ppm	Sans	93 ppm	n.d.	Sans	Sans	x	3323	Sans	FN 9591
FN 9592	Vivid yellow	Ib>>IaA	Sans	Rond brillant 0.40	122 ppm	37 ppm	Sans	79 ppm	n.d.	5.5	Sand	x	3323	Sans	FN 9592
FN 12-D-2862	Vivid yellow orange	Y>IaA>>Ib	Sans	Poire brillant 2.38	7.5 ppm	6.5 ppm	Sans	1.0 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	xx (!)	3272, 3182, 3144, 3107	Sans	FN 12-D-2862
FN 10-D-1176	Dark greenish brown yellow	Ib>>IaA	Faible-moyen 4115	Brut 1.26	11 ppm	1.7 ppm	Sans	9.3 ppm	n.d.	Sans	n.d.	x	3394, 3343	Sans	FN 10-D-1176
FN 11-D-1657	Vivid orangy yellow	IaA>>Ib Avec Y	Sans	Rond brillant 0.41	282 ppm	220 ppm	Sans	62 ppm	n.d.	Sans	n.d.	xx	3394, 3343, 3310, 3157, 3144, 3107	Sans	FN 11-D-1657
22 diamants															**22 diamants**

1.3. Les absorptions à un-phonon

1.3.1. Les absorptions à un-phonon induites par le centre C

Le centre C introduit des absorptions à un phonon car il cause une distorsion, donc une interruption de la symétrie locale du réseau cristallin (Walker, 1979). En plus des absorptions bien connues et décrites autrefois (Dyer et al., 1965; Walker, 1979) à 1130 cm^{-1} et 1344 cm^{-1} le centre C cause une toute petite absorption souvent ignorée à 2688 cm^{-1}, la première harmonique de l'absorption à 1344 cm^{-1} (Hainschwang et al., 2006; Massi, 2006). Cette absorption est 39 fois plus faible que l'absorption à 1344 cm^{-1} (à une résolution spectrale de 1 cm^{-1}) mais malgré cela, elle peut se révéler être le seul moyen pour déterminer la teneur en centre C. Il faut mentionner qu'une absorption à 2688 cm^{-1} a déjà été décrite, mais sans relation avec l'absorption liée à l'azote isolé, dans des diamants synthétiques CVD riches en hydrogène (Phillips et al., 1992).

1.3.2. Les absorptions à un-phonon induites par le centre X et le centre Y

Un autre défaut est associé avec le centre C, le centre X; ce défaut a été identifié comme azote isolé avec une charge positive, donc N_{isol}^{+} (Lawson et al., 1998). Ce défaut introduit une absorption complexe à un-phonon avec l'absorption principale à 1332 cm^{-1}. L'analyse détaillée de la zone à un-phonon de tous les diamants inclus dans ce travail a démontrée qu'il y a une composante spectrale dans la zone à un-phonon très importante et très commune, avec une absorption principale à 1145 cm^{-1}. Parce qu'on le rencontre avec le centre X, et par analogie de terminologie, il a été nommé le centre Y. Ce centre représente généralement une faible partie de l'absorption à un-phonon, peut – dans de rares cas – dominer le spectre (Fig. 39).

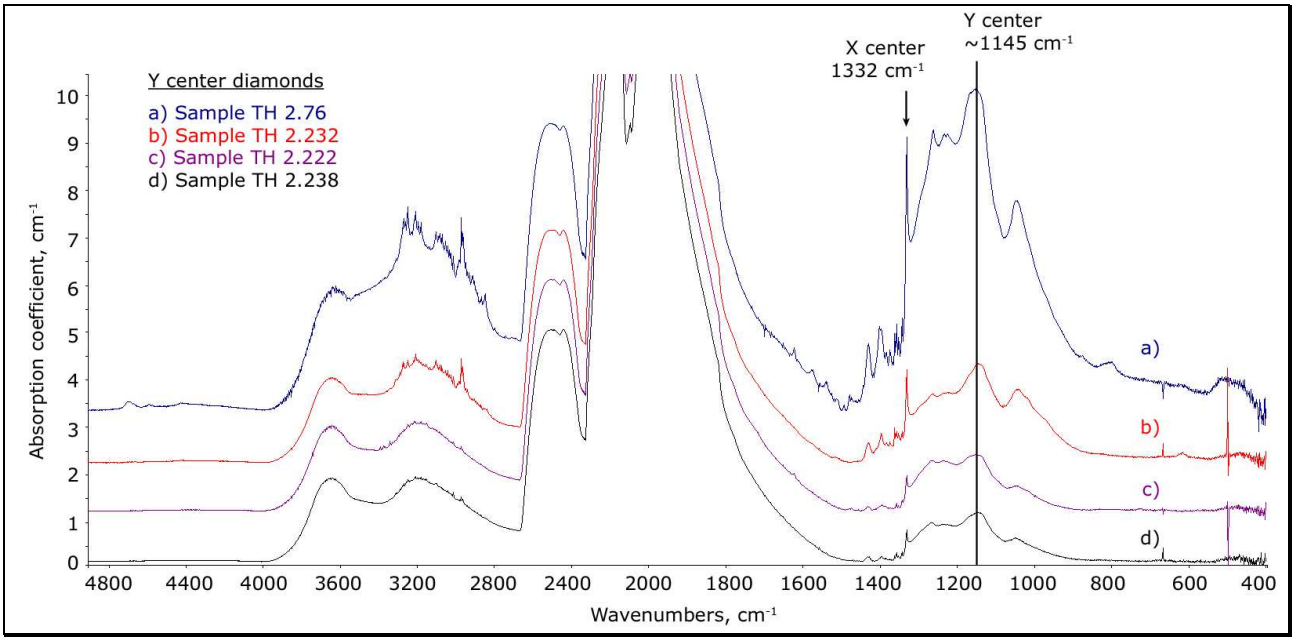


Fig. 39. Les spectres infrarouges de quatre diamants qui ne contiennent quasiment que des centres Y (absorption principale à 1145 cm^{-1}) et le centre X (absorption principale à 1332 cm^{-1}). La « forêt » d'absorptions liées à l'hydrogène autour de 3200 cm^{-1} a été uniquement trouvée dans ce type de diamant.

Dans (Fig. 40) les spectres infrarouges de la série entre centre C « pur » et centre Y presque « pur » sont montrés. Les spectres b) et c) montrent des cas typiques de diamants type Ib jaunes à oranges; ces diamants ont des teneurs en centre Y inférieures à celles du centre C, et en conséquence la seule chose qui est observé est un élargissement et un déplacement de sa position « standard » de l'absorption principale du centre C : au lieu de la valeur nominale publiée à 1130 cm^{-1} l'absorption se trouve souvent entre 1134 et 1137 cm^{-1} et se déplace encore plus vers la valeur 1145 cm^{-1} lorsque la teneur en centres Y augmente.

Les deux articles sur les sujets « absorption à 2688 cm^{-1} » et « centre Y » sont présentés à la fin de cette section.

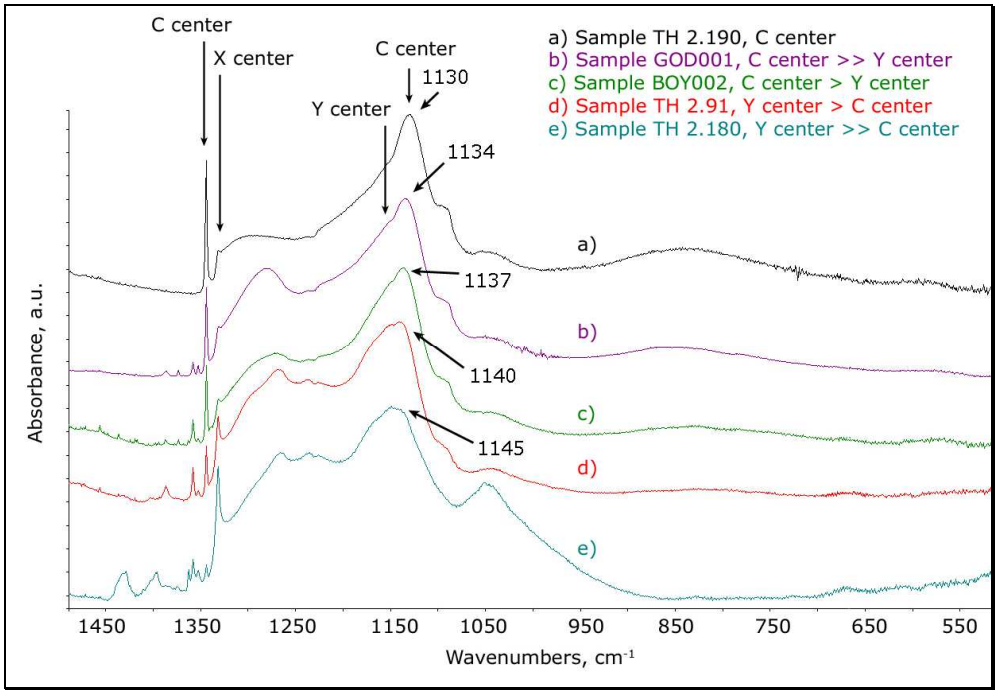


Fig. 40. Des spectres infrarouges montrant l'évolution continue entre un diamant contenant uniquement des centres C et un dans lequel le centre Y (ensemble avec le centre X) domine très fortement. On note un déplacement apparent de l'absorption principale à 1130 cm^{-1} vers 1145 cm^{-1}

1.3.3. Les absorptions à un-phonon dans les diamants IaA>>Ib

Les diamants avec une concentration en centres A beaucoup plus élevée que celle du centre C sont subdivisés en deux catégories similaires, mais ayant une histoire de croissance très différente:

1) Les diamants type IaA>>Ib avec une teneur en azote très élevée et une teneur moyenne à forte en hydrogène, de croissance mixte cuboïde-octaédrique, selon la morphologie du cube rentrant.
2) Les diamants type IaA>>Ib avec un teneur en azote et en hydrogène faible à moyenne, de croissance majoritairement octaédrique.

Les diamants jaunes à jaune orange de la première catégorie sont très communs parmi les diamants qui contiennent des centres C; Dans l'échantillonnage testé en détail pour cette thèse il n'y a que 12 exemples de cette variété. Cependant dans les ±100 000 diamants entre 0.005 et 0.20 cts analysés par microscopie de luminescence

et en partie par des méthodes spectroscopiques, ils représentent 70 à 90% des diamants jaunes vifs.
La deuxième catégorie est beaucoup moins commune et constitue seulement un faible pourcentage de tous les diamants jaunes vifs de type IaA>>Ib, pauvres en azote. Par contre la deuxième catégorie est beaucoup plus commune que la première parmi les diamants de couleur jaune un peu moins saturée.

Les deux catégories de diamants montrent des absorptions liées à l'hydrogène assez similaires, mais alors que les diamants de croissance mixte montrent pratiquement toujours la même série d'absorptions qui consiste des d'absorptions liées à la bande à 3107 cm^{-1} - qui est le pic le plus fort -, plus des absorptions plus faibles (entre autres) à 3474, 3310, 3237, 3189, 3186, 3154, 3144 et 3050 cm^{-1} (Fig. 41). Ces absorptions varient beaucoup plus parmi les diamants de la deuxième catégorie, ceux avec moins d'azote.

Sans avoir analysé les diamants de type IaA>>Ib avec les plus faibles concentrations d'azote, il est bien difficile de distinguer entre croissance mixte et croissance octaédrique. En effet, hormis leur teneur en azote, les deux variétés se ressemblent beaucoup.

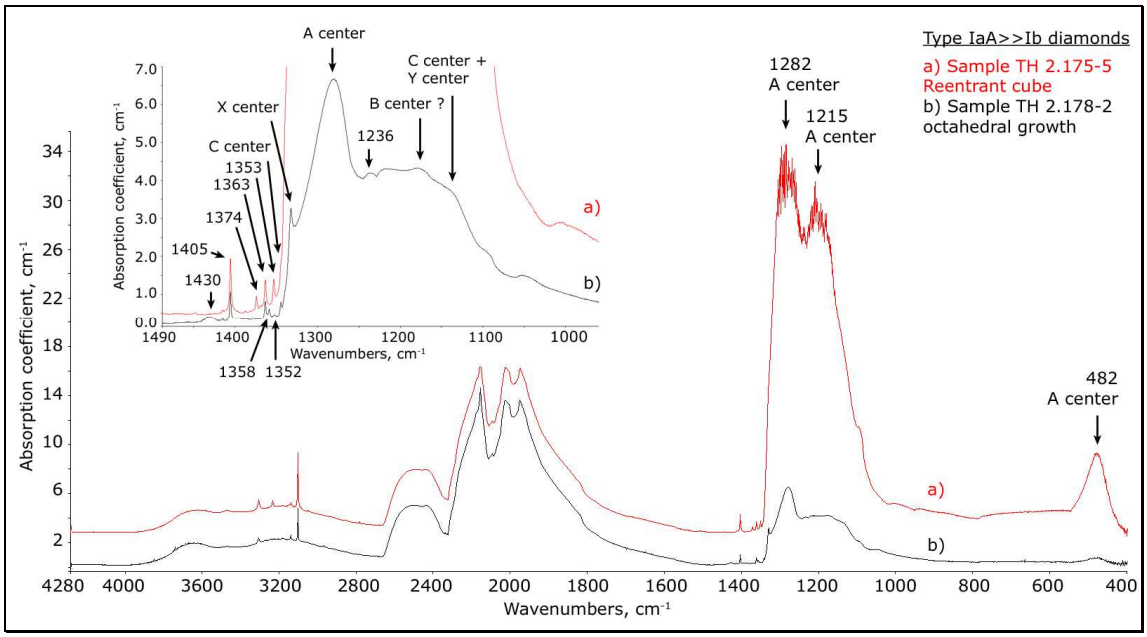


Fig. 41. Des spectres infrarouges des diamants IaA>>Ib de croissance mixte cuboïde-octaédrique « cube-rentrant » (trace a) et de croissance octaédrique simple (trace b).

1.3.4. Les absorptions à un-phonon dans les diamants à caractère Ib

Les diamants avec un caractère Ib sont définis ici comme les diamants avec certaines propriétés spectrales – surtout le continuum d'absorption dans le visible - qui indiquent que ces diamants contiennent de l'azote isolé, bien que leurs spectres infrarouges ne montrent pas de trace du centre C, donc aucune absorption à 1130 cm^{-1}, 1344 cm^{-1} ou 2688 cm^{-1}. Le caractère Ib est visible dans le spectre UV-Vis-NIR (un continuum similaire à celui qu'on observe dans un diamant avec des centres C) et/ou le spectre infrarouge (des absorptions liées à l'hydrogène typiques pour des diamants

Ib). Les diamants inclus dans cette catégorie sont ceux avec une bande à 480 nm et quelques autres qui ne montrent pas cette bande.

1.3.4.1. Diamants jaunes à orange avec la bande à 480 nm

Les diamants jaunes à orange avec la bande à 480 nm dans leur spectre UV-Vis-NIR représentent souvent les diamants les plus beaux, particulièrement dans les tonalités jaune-orange à orange, à cause de leur couleur saturée. De temps en temps ce genre de diamants a le centre C détectable dans leur spectre infrarouge, mais dans la majorité des cas ce sont des diamants Ia avec quelques composantes spectrales exotiques et souvent inconnues dans la zone à un-phonon (Fig. 42).

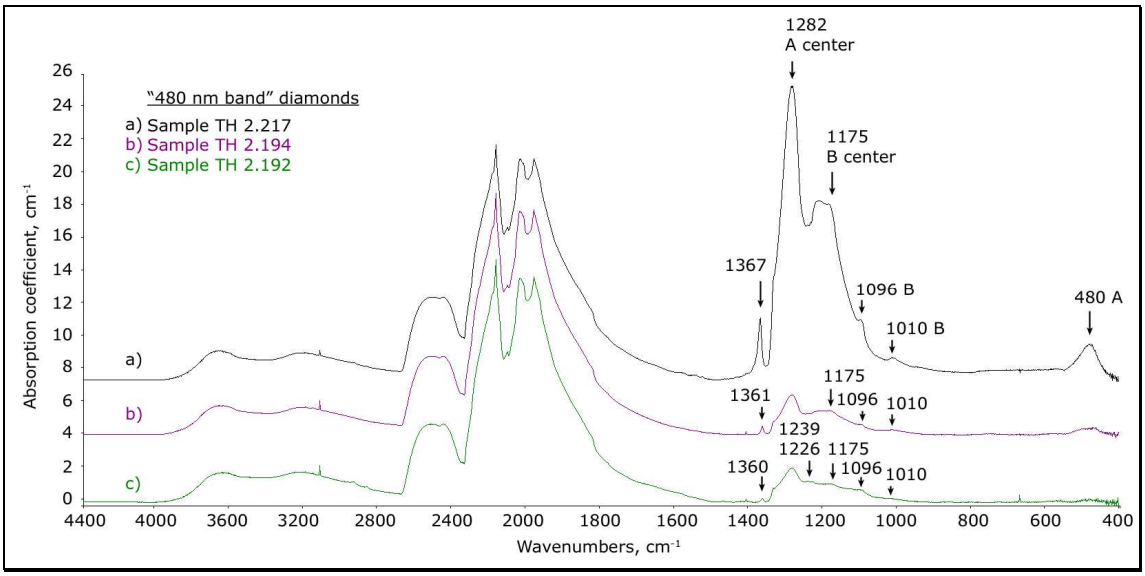


Fig. 42. Les spectres infrarouges d'une partie des diamants colorés par la bande large à 480 nm sont caractérisés par la présence d'absorptions liées à l'azote agrégé et les absorptions du centre C sont en fait très rarement observées. En général ce genre de diamants a seulement un caractère Ib, mais leur couleur est principalement causée par la bande à 480 nm qui ne corrèle pas avec la teneur en centre C.

Dans d'autres cas ces diamants « 480 nm » montrent pas ou quasiment pas d'absorptions à un-phonon liées à l'azote mais principalement des absorptions inconnues et variables d'un diamant à l'autre. Les spectres exotiques de deux diamants « 480 nm » sont montrés dans figure 43, avec quasiment toutes les absorptions dans la zone à un-phonon inconnues. Bien que les spectres semblent très similaires à première vue, l'indexation des pics démontre que même entre deux spectres semblables chaque absorption peut être décalée de quelques cm^{-1}.

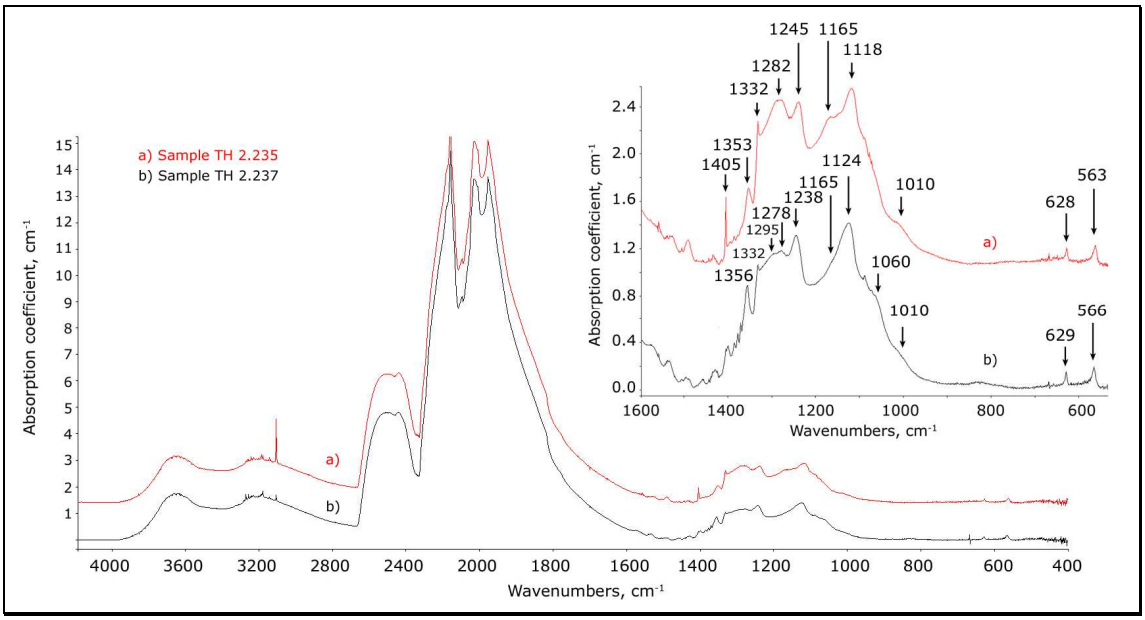


Fig. 43. Dans d'autres diamants colorés par la bande à 480 nm les spectres infrarouges ne montrent quasiment pas d'absorptions connues liées à l'azote mais seulement des absorptions inhabituelles. Nous avons appelé ces diamants « à caractère Ib » parce que leurs spectres infrarouges montrent des absorptions liées à l'hydrogène, typiquement observées dans les diamants contenant de l'azote isolé.

1.3.4.2. Diamants avec la bande à 480 nm « caméléon »

Une autre variété de diamant avec la bande à 480 nm dans le spectre UV-Vis-NIR est le diamant « caméléon » (Raal, 1969). La propriété caractéristique de ces diamants est un changement de couleur temporaire thermochromique et photochromique: dans les meilleures spécimens la couleur change temporairement mais de façon spectaculaire de vert-gris ou « olive » à jaune ou orange. Cet effet se passe quand les diamants sont chauffés à ≥140°C et aussi après stockage dans l'obscurité pendant une nuit à plusieurs jours (Hainschwang et al., 2005b).

Cette thèse inclut au total 9 diamants caméléon; dans ces diamants soit le centre C n'est pas détectable directement par spectroscopie infrarouge, soit sa teneur est très faible, normalement <1 ppm.

Les spectres infrarouges sont caractérisés par des absorptions à un-phonon dominés par le centre A, et seulement très rarement le centre B est présent dans des concentrations significatives similaires à celles du centre A (Fig. 44). La teneur en azote est généralement relativement basse, des teneurs entre 16 et 80 ppm ayant été déterminées pour les 9 diamants analysés.

L'hydrogène est toujours présent dans les spectres des diamants caméléon, et souvent les pierres sont riches en hydrogène.

Une bande asymétrique relativement large entre 1430 et 1440 cm^{-1}, et deux absorptions entre 1560 à 1590 cm^{-1} et 1525 à 1552 cm^{-1} ce sont révélées très caractéristiques des diamants caméléon. Curieusement – comme dans les spectres des diamants « 480 nm » dans figure 43 – les positions de ces trois absorptions varient d'un diamant à l'autre. Ce type de comportement fait penser à l'absorption des plaquettes qui change de position suivant la taille du défaut: quand les plaquettes sont petites l'absorption se trouve à plus haute nombre d'ondes, et quand les plaquettes sont grandes l'absorption se trouve à nombre d'ondes plus bas (Woods, 1986). Si la raison pour le déplacement apparent de ces trois bandes est un

mécanisme similaire n'est pas sûr, car on pourrait aussi imaginer la superposition de plusieurs absorptions qui pourraient être responsables pour ce phénomène.

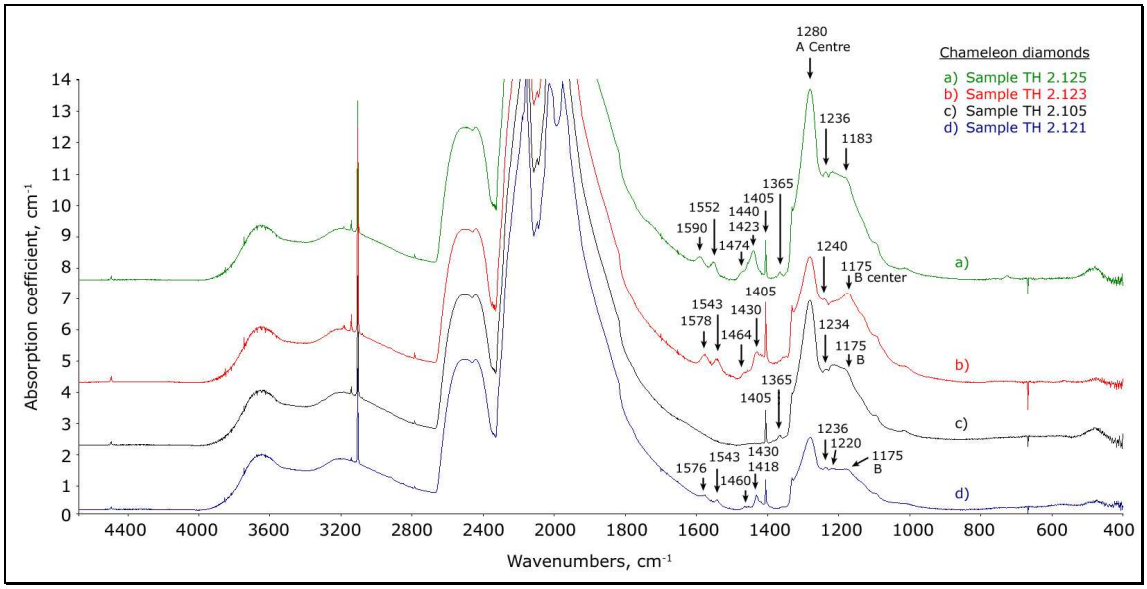


Fig. 44. Les diamants caméléon montrent des spectres infrarouges caractérisés par une teneur en hydrogène assez élevée, un teneur en azote – principalement agrégé – relativement basse, tout cela combiné avec un caractère Ib. L'absorption à 1344 cm^{-1} du centre C est rarement observée.

Un diamant caméléon a été traité HPHT. Les deux absorptions dans le domaine entre 1500 et 1600 cm^{-1} diminuent en intensité et se déplacent à une plus haute longueur d'ondes (voir section résultats « traitements » pour les détails). Ce comportement est identique au comportement de l'absorption des plaquettes, comme cette absorption diminue en intensité et – dans certains cas - se déplace légèrement en position. Au contraire des deux absorptions des diamants caméléon, les plaquettes se déplacent très peu (1 à 3 cm^{-1}) et à plus basse longueur d'ondes.

1.3.4.3. Diamants sans bande à 480 nm avec un caractère Ib

Deux diamants inclus dans ce travail montrent un caractère Ib mais pas de trace de la bande à 480 nm. Ces diamants ont des spectres infrarouges avec des zones à un-phonon inhabituelles, sans absorption connue – à l'exception de l'absorption à 1332 cm^{-1} pour l'un d'entre eux.

Les spectres des deux diamants de couleur brun jaune (Echantillon BD006, fig. 45) et gris à sous-teinte verte (Echantillon TH 2.131, fig. 46) sont présentés ici. Le spectre du diamant BD006 montre des absorptions liées à l'hydrogène typiques pour les diamants type Ib (3343, 3324, 3313, 3305, 3299, 3290, 3284, 3272, 3257, 3245, 3237, 3229, 3202, 3191, 3188, 3182, 3179, 3174, 3164, 3158, 3144 et 3107 cm^{-1}), les autres absorptions du spectre sont inconnues

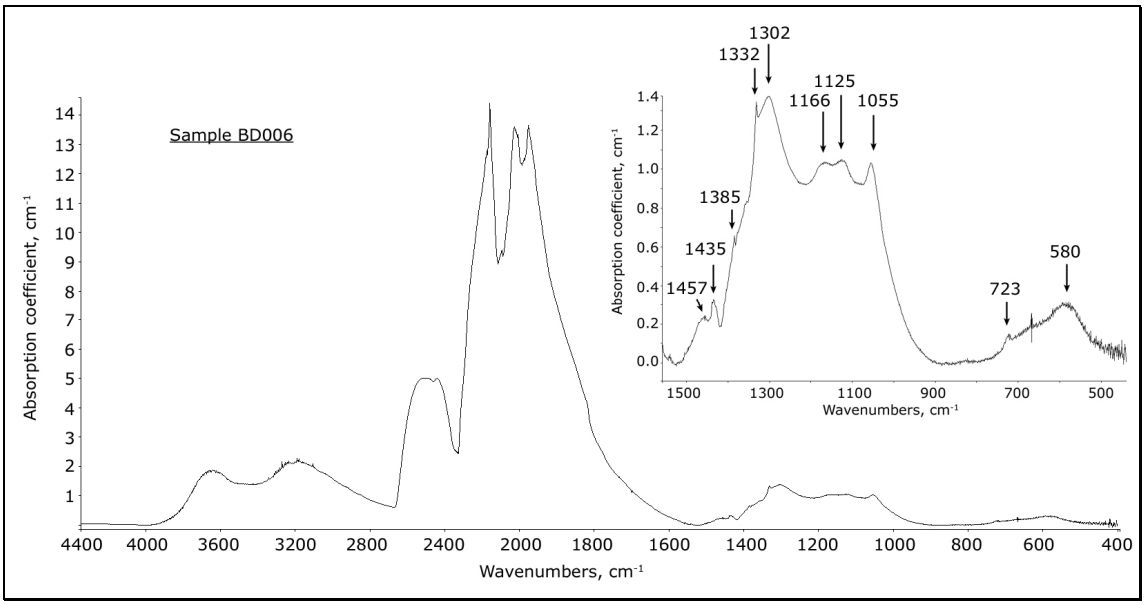


Fig. 45. Le spectre du diamant BD006 avec un caractère Ib sans absorption connue liée à l'azote ; l'absorption dans la zone à 1-phonon est composée d'absorptions inconnues, avec l'exception du pic Raman à 1332 cm^{-1}. Les absorptions liées à l'hydrogène (par ex. 3144, 3158 et 3182 cm^{-1}) plus le spectre UV-Vis-NIR indiquent que cette pierre à un caractère Ib.

Le deuxième diamant est très inhabituel: le spectre montre des absorptions très probablement liées à des un défaut CH à 2906, 2873 et 2831 cm^{-1}, car le diamant ne contient pas de fractures visibles via microscopie dans lesquelles on pourrait possiblement trouver des substances de remplissage donnant ce type de signal infrarouge: vite vu ces trois absorptions font penser aux absorptions des "traces de doigts", donc les absorptions de la graisse de peau qui sont toujours présentes quand un diamant n'est pas bien nettoyé après avoir été manipulé.

Ce type de signal infrarouge lié au CH a été décrit pour des diamants synthétiques CVD à 2817-2837, à 2862-2884 et 2904 - 2922 cm^{-1} (Zaitsev, 2001).

Egalement la zone à un-phonon est très inhabituelle avec une bande faible et complexe entre 1400 et 400 cm^{-1}, comprenant un doublet de forme pas banale à 1341 et 1334 cm^{-1}, et une absorption un peu large à 650 cm^{-1}. Le spectre paraît quasiment comme celui d'un diamant type IIa, au sens où l'on retrouve aucune des absorptions caractéristiques de la classification par type, ou alors ce spectre pourrait potentiellement être lié à des inclusions, peut être microscopiques. Cet ensemble de figures spectrales semble être inconnu, aucune référence n'a été trouvée avec un spectre similaire.

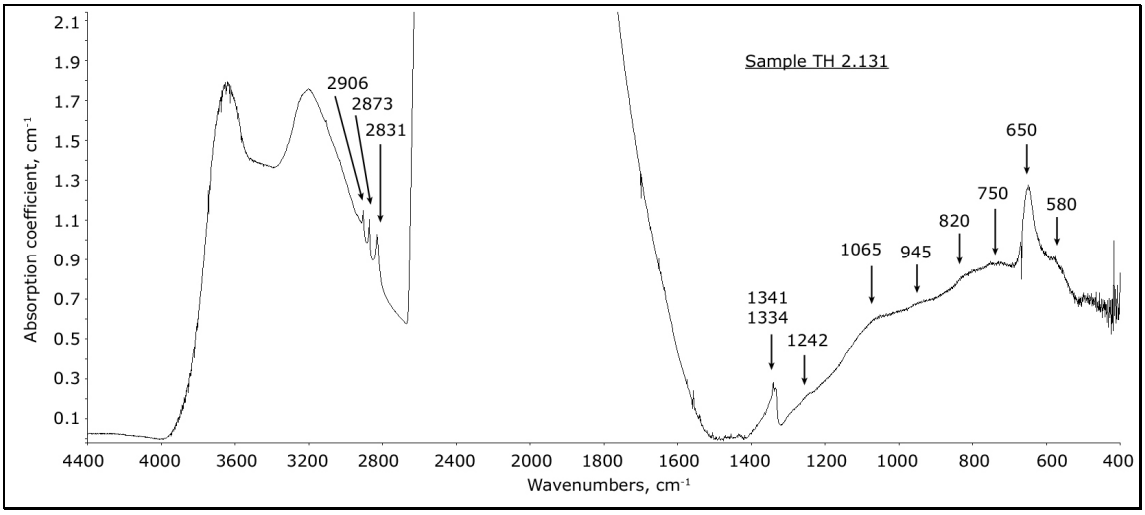


Fig. 46. Ce diamant TH 2.131 fait partie de l'échantillonnage de ce travail care son spectre UV-Vis-NIR indique un caractère Ib. Le spectre infrarouge ne montre que des absorptions inconnues et aucune trace d'azote. Les trois absorptions à 2906, 2873 et 2831 cm^{-1} sont assez curieuses car elles sont très probablement dues à des liaisons C-H mais ce ne sont pas les valeurs attendues pour le diamant.

1.4. Article: L'absorption infrarouge à 2688 cm^{-1}: harmonie parfaite dans le diamant

Cet article a été publié dans « Journal of Applied Spectroscopy», November 2012, Vol. 79, No. 5, pp. 749 – 754. Il décrit et démontre la corrélation entre l'absorption à 2688 cm^{-1} et celle à 1344 cm^{-1}, montre que bande à 2688 cm^{-1}est une harmonique parfaite et finalement la grande utilité de cette petite absorption pour calculer le teneur en centre C. Nous présentons ci-après l'abstract traduit en français et la version acceptée de l'article en anglais dans une pagination qui correspond à ce mémoire

Abstract (traduction):

76 diamants avec le centre C détectable basé sur la présence d'une absorption infrarouge à 1344 et/ou 2688 cm^{-1} dans leur spectre infrarouge (IR). Ces diamants sont toujours fortement colorés, souvent jaune à orange avec plusieurs couleurs modifiantes comme brun et vert. 57 entre eux ont eu un spectre IR montrant l'absorption bien connue liée au centre C à 1344.4 cm^{-1} (ci-dessous 1344 cm^{-1}) avec un coefficient d'absorption au-dessus que 0.1. Les spectres IR de 15 diamants ont eu un pic à 1344 cm^{-1} avec un coefficient au-dessous de 0.1 cm^{-1}.Finalement, dans les spectres de 4 échantillons le pic à 1344 cm^{-1} était indétectable à cause d'une absorption intense d'azote agrégé, mais l'absorption à 2688 cm^{-1} était présente. Quand l'absorption à 1344 cm^{-1} est supérieure à 0.1 cm^{-1} ce pic assez étroit (FWHM = 3.3 – 4.2 cm^{-1}) à 2688 cm^{-1} est détecté, et il corrèle en intensité avec la caractéristique à 1344 cm^{-1}.

THE C CENTER ISOLATED NITROGEN-RELATED INFRARED ABSORPTION AT 2688 cm^{-1}: PERFECT HARMONY IN DIAMOND

T. Hainschwang[a,*], E. Fritsch[b], L. Massi[c],
B. Rondeau[d], F. Notari[a]

Seventy-six diamonds with detectable C centers were selected based on the presence of a 1344 and/or 2688 cm^{-1} absorption in their infrared (IR) spectra. Such diamonds are always distinctly colored, often in yellow to orange with various modifications of colours such as brown and green. Fifty-seven of them had an IR spectrum exhibiting the well-known C center-related 1344.4 cm^{-1} (hereinafter 1344 cm^{-1}) IR absorption peak with an absorption coefficient of more than 0.1. The IR spectra of 15 diamonds had a 1344 cm^{-1} peak with an absorption coefficient below 0.1 cm^{-1}. Finally, in the spectra of 4 samples the 1344 cm^{-1} peak was undetectable because of strong aggregated nitrogen absorption but the 2688 cm^{-1} line was present. When the 1344 cm^{-1} absorption is superior to 0.1 cm^{-1}, this fairly sharp line (FWHM = 3.3–4.2 cm^{-1}) at 2688 cm^{-1} is detected, which correlates in intensity with the 1344 cm^{-1} feature.

Keywords: *C center, infrared spectroscopy, overtone absorption, nitrogen concentration.*

Introduction. Diamonds are roughly classified as "types" based on the presence and aggregation state of nitrogen combined with the presence of boron, and finally the absence of detectable nitrogen [1]. Table 1 gives an overview of the different types and their mixtures in natural and synthetic diamonds, as determined with infrared absorption spectroscopy and often used in gemmological literature. Type Ib diamonds are defined as those containing mainly C centers [2]; such diamonds are rare in nature, especially above approximately 0.20 ct, but very common for high-pressure high-temperature (HPHT) grown synthetic diamonds, with record sizes above 30 ct. The latter grow as type Ib, unless a nitrogen getter such as Al, Ti, or Zr is used [3], which results in type IIa.

Synthetic type Ib diamonds are yellow with the color deepened with the C center content, provided that they are low in other defects such as nickel. Natural type Ib diamonds are very rarely pure yellow; usually they exhibit mixed orange/yellow colors, often with a brownish or a greenish component. The most common color of type Ib diamonds is "olive" (sometimes referred to in the trade as "greenies," yet in reality being a mixture of yellow, brown, and green, even sometimes gray, in various proportions [4]); "pure" brown is very uncommon.

The C center defect causes absorption in the violet and blue portion of the visible spectrum due to its electron donor properties and the resulting energy level in the band gap at about 1.7 eV [7]. This results in a mostly yellow or orange color due to featureless, fairly steep increase of the absorption between 560 and 400 nm, in the absence of further defects. The C center is responsible for a broad, complex absorption system with its principal peak at 1130 cm^{-1} and a very sharp absorption at 1344 cm^{-1}. The peak at 1130 cm^{-1} has been attributed to a quasi-local vibration at substitutional nitrogen atoms [8]. The sharp 1344 cm^{-1} absorption is assigned to a vibration of the carbon atom at the C-N bond with the unpaired electron [9].

*To whom correspondence should be addressed.

[a] GGTL Laboratories - GEMLAB (Liechtenstein)/GemTechlab, Gnetsch 42, 9496 Balzers, Liechtenstein and 2bis route des Jeunes, Geneva, Switzerland; e-mail: thomas.hainschwang@ggtl-lb.org;
[b]Université de Nantes – CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, BP32229, F-44000 Nantes, France.
[c]GIA Bangkok,10th Floor U-Chu-Liang Building, 968 Rama IV Road Silom Bangrak, Bangkok 10500, Thailand.
[d]Université de Nantes – CNRS Laboratoire de Planétologie et Geodynamique de Nantes (LPGN), UMR 6112, 2 rue de la Houssinière, BP92208, F-44000 Nantes, France.

TABLE 1. The Extended Diamond Type System, with Definitions of the Master and Main Types and Subtypes as Determined Using Infrared Absorption Spectroscopy. The Importance of Components Relative to One Another is Often Judged by Corresponding Band Height in the Gemmological Literature, Not Necessarily True Intensity or Concentration, Even if This is Rarely Explicit

Master types	Main types	Subtypes	Nitrogen and boron presence and speciation
Type I			Nitrogen as a substitutional impurity
	Type Ia		Aggregated nitrogen as a substitutional impurity
		Type IaA	A centers (di-nitrogen)
		Type IaB	B centers (4 nitrogen atoms surrounding a vacancy)
		Type IaAB	Approx. equal quantities of A and B centers
		Type IaA>B	Somewhat more A than B centers
		Type IaA>>B	Much more A than B centers
		Type IaB>A	Somewhat more B than A centers
		Type IaB>>A	Much more B than A centers
	Type Ib		C centers (single substitional nitrogen impurities)
		Type Ib/IaA	Approx. equal quantities of C and A centers
		Type Ib>IaA	Somewhat more C than A centers
		Type Ib>>IaA	Much more C than A centers
		Type IaA>Ib	Somewhat more A than C centers
		Type IaA>>Ib	Much more A than C centers
		Type Ib/IaAB	A, B, and C centers
			Various further subtypes designated as e.g. type Ib>IaA>>IaB
Type II			Nitrogen undetectable by FTIR spectroscopy
	Type IIa		Nitrogen undetectable by FTIR spectroscopy
	Type IIb		Substitutional boron, nitrogen undetectable by FTIR
		Type IIa/IIb	Sectored diamond with IIa and IIb sectors
		Type IIa/Ib	Sectored diamond with IIa and Ib sectors
		Type IIb/Ib	Sectored diamond with IIb and Ib sectors

C center nitrogen content calculations are usually based on the absorption coefficient at 1130 cm^{-1} [10]; when this feature is hidden in the spectra of diamonds with high content of aggregated nitrogen, then the intensity of the 1344 cm^{-1} absorption can be used instead, since the two features correlate in intensity. In the spectra of diamonds with very high A (and/or B) center nitrogen content this peak is often only partially visible since it is superimposed to intense, steep absorptions assigned to aggregated nitrogen. Consequently weak 1344 cm^{-1} absorption is very difficult to detect in such high nitrogen diamonds. For example, when the standard resolution of 4 cm^{-1} is used due to time constraints, then even a distinct 1344 cm^{-1} peak may be undetectable or hardly visible as an indistinct shoulder. Therefore reliable measurements of the isolated N content based on the 1344 cm^{-1} absorption require a resolution of at least 1 cm^{-1}.

Materials and methods. Seventy-six diamonds weighing 0.01 to 1.34 ct with C centers detectable by infrared absorption spectroscopy were analyzed and selected for this study. The luminescence of the diamonds was observed by the use of 254 nm short-wavelength and 365 nm long-wavelength light from a UVP UVSL-26P 6 Watt UV lamp and by broad band UV (300 to 410 nm) emission of a suitably filtered 200 watt Suprasil© Xenon lamp mounted in a home-made luminescence microscope.

IR spectra of all the samples were recorded with resolutions of 4 and 1 cm^{-1} on a Perkin-Elmer Spectrum 100S FTIR spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled DTGS detector, using a diffuse reflectance accessory as a beam condenser [9]. The spectra were recorded over a range of 8500 to 400 cm^{-1} with 100 to 500 scans for each diamond.

The nitrogen concentration was determined by two methods. In the first one, it was determined using peak fitting techniques and the peak fitting spreadsheet ("spreadsheet decomposition") developed and supplied to us by David Fisher of the DTC (Diamond Trading Company). In the second method, it was evaluated by progressive spectral decomposition via spectral calculations ("progressive decomposition"). The nitrogen concentration is calculated

based on the known average intensity of the intrinsic absorption of diamond at 1995 cm^{-1}, which has been defined as 12.3 cm^{-1} [10], to which all diamond spectra should be normalized for this calculation. This normalization is performed by spectral calculation, for which the absorbance value of the intrinsic diamond absorption on the *y* axis 1995 cm^{-1} is noted, followed by the determination of a multiplying factor in order to obtain a value of 12.3 cm^{-1}. The height of the spectrum (the value of the *y* axis for every spectral point along the *x* axis) is then multiplied by this factor. The progressive spectral decomposition in which the individual components (A, B, C, and X centers) are subtracted from a given spectrum, using reference spectra of pure signals of the respective centers [11], was found to be the most satisfying and precise method.

Results. *FTIR spectroscopy. General observations.*As this work was geared towards the investigation of specific infrared signals, it was IR absorption spectroscopy that was applied first, in order to select samples of interest, whereas gemmological properties ordinarily given priority were documented only in a second phase.

FTIR spectroscopy revealed that the samples represent a large variety of C center containing diamonds, with stones being of pure type Ib, type Ib >> IaA, type Ib IaA, type Ib/IaA, type IaA Ib, and type IaA >> Ib.

The IR spectra of 72 diamonds exhibited absorption at 1344 cm^{-1}, and it was intense enough in the spectra of 57 diamonds so that the 2688 cm^{-1} feature could also be detected. In the IR spectra of four samples the 1344 cm^{-1} line was lacking since it was hidden within strong absorption due to aggregated nitrogen, but the 2688 cm^{-1} peak was present. In 15 samples, the 1344 cm^{-1} absorption was very weak, and consequently the 2688 cm^{-1} absorption undetectable.

In the remaining 26 samples only a weak type Ib character was determined when observing the UV-Vis-NIR absorption spectrum plus some hydrogen-related features typically associated with a type Ib character (3394, 3372, 3310, 3181, 3145, and 3137 cm^{-1} [12]); neither the 1344 nor the 2688 cm^{-1} absorptions were detectable.

Instead of using the 1130 cm^{-1} signal, the 1344 cm^{-1} absorption peak recorded at a resolution of 1 cm^{-1} was used for the C center nitrogen calculation. The ratio of the 1130 to 1344 cm^{-1} absorptions was determined using several pure type Ib synthetic diamonds, in order to calculate the extinction or absorption coefficient of the 1344 cm^{-1} peak. Based on the published value of 25 atomic ppm/$cm^{-1}$for the C center at 1130 cm^{-1}
[8], we determined the value for the C center at 1344 cm^{-1} to be 34.5 atomic ppm/cm^{-1}, which is slightly lower than the value of 37 (±2) atomic ppm/cm^{-1} determined in an earlier publication [9], but the former is based on better spectra and more samples.

The spectral decomposition of the nitrogen region for some of the diamonds required the use of a new component. It is named "Y center" for the sake of brevity and simplicity and has a maximum at about 1145–1150 cm^{-1}[13].

The infrared spectra of the Ib samples often exhibited very weak to distinct, complex hydrogen-related absorptions, which have been described in some detail elsewhere [9, 12–14]. The spectra of the dominantly IaA diamonds were all characterized by distinct to very distinct complex hydrogen absorption strongly dominated by the 3107 cm^{-1} system.

Fifty-six samples were typical type Ib natural diamonds, with the C center content dominating the A center, and the two HPHT grown stones were pure type Ib synthetic diamonds. The Ib component in these diamonds is defined by the characteristic infrared absorptions, which consist of a sharp feature at 1344 cm^{-1}, a broad absorption at 1292 cm^{-1}, two weak peaks at approximately 1257 and 1238 cm^{-1}, the asymmetric main peak at ˜1130 cm–1, a broad relatively weak peak at approximately 1090 cm^{-1}, an asymmetrical band at approximately 1050 cm^{-1}, and a broad band centred at about 845 cm^{-1} (Fig. 1).

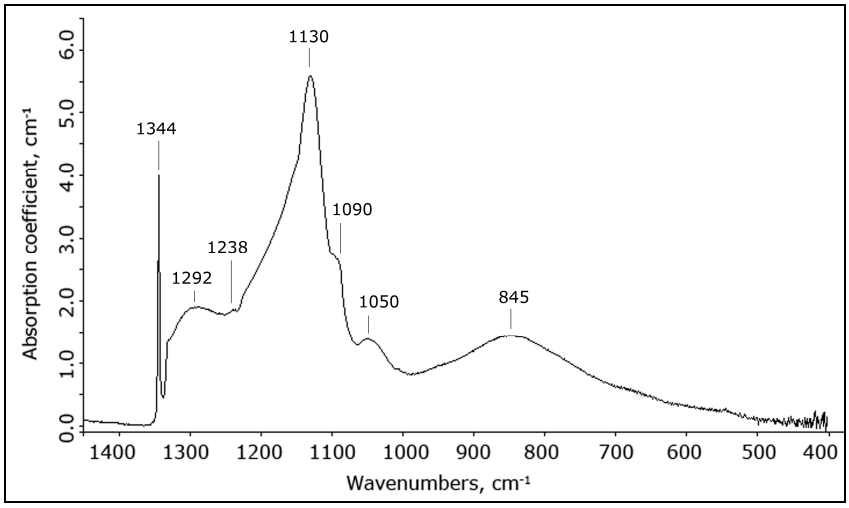


Figure 1. Detailed view of the one-phonon absorption induced by the C center with the main peaks at 1344 cm^{-1} and 1130 cm^{-1}. The spectrum was recorded from a pure type Ib synthetic diamond, at a resolution of 1 cm^{-1}.

The 2688 cm^{-1} absorption. In the spectra of 72 diamonds a sharp peak at 2688 cm^{-1} was detected (Fig. 2). This absorption was found at positions between 2688.0 and 2689.0 cm^{-1}. It represents therefore the double of the wavenumber of the 1344 cm^{-1} absorption, which was measured at positions between 1344.2 and 1344.6 cm^{-1}. With our FTIR spectrometer the 2688 cm^{-1} absorption was detected in diamonds with a C center content of ≥4 ppm, possibly longer acquisitions resulting in higher signal to noise ratio would make detection possible at even lower C center content.

At a resolution of 1 cm^{-1} the 1344/2688 cm^{-1} peak ratio was determined to be 39.0, which means that the 2688 cm^{-1} peak height is 39 times weaker than that of the 1344 cm^{-1} absorption (Fig. 3). At a resolution of 4 cm^{-1}, the peak height of the 2688 cm^{-1} line was only reduced by 25% while that of the 1344 cm^{-1} absorption was reduced by 55%. The reason for this is the FWHM of the two peaks: recorded with a resolution of 1 cm^{-1} the 2688 cm^{-1} absorption has a FWHM of 3.3 - 4.2 cm^{-1} while the 1344 cm^{-1} peak has a FWHM of 1.85 to 2.19 cm^{-1}. The FWHM of the 1344 and the 2688 cm^{-1} absorptions was found to correlate, with the ratio of the widths of 1344/2688 being 0.54.

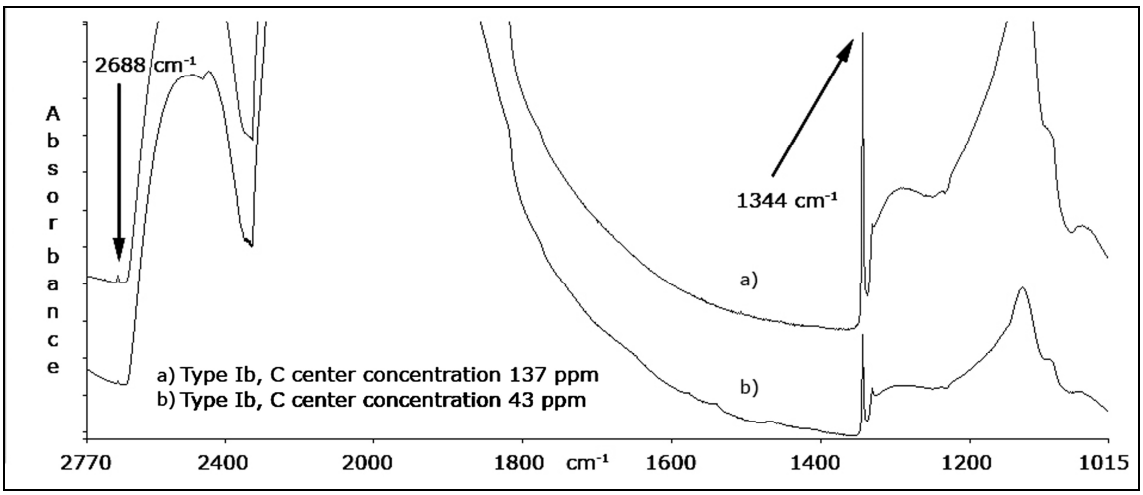


Fig. 2. Infrared absorption spectra of two pure type Ib synthetic diamondswith C center contents 137 ppm (a) and 43 ppm (b), recorded at 1 cm^{-1}. Thesharp and intense 1344 cm^{-1}feature and the much weaker correlating 2688cm^{-1} absorption are indicated by arrows.

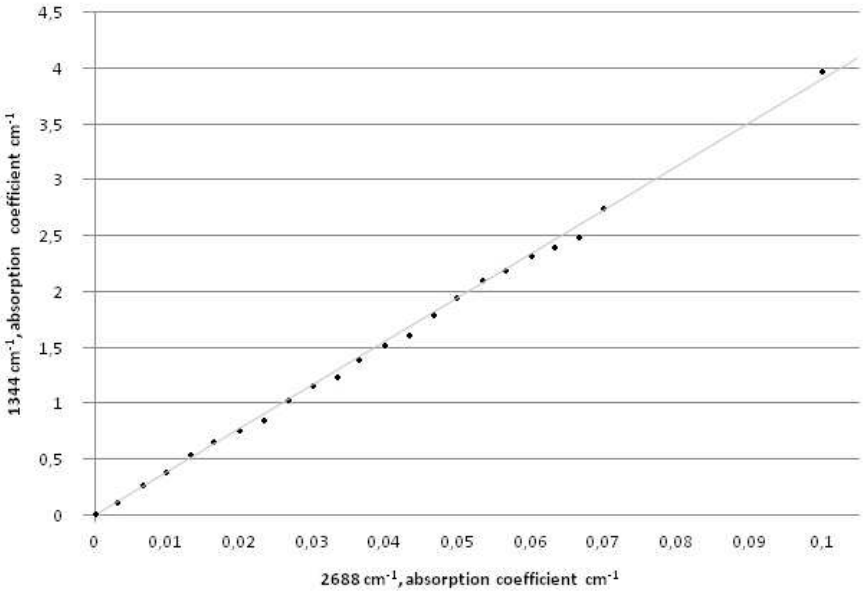


Fig. 3. The 1344 cm^{-1}/2688 cm^{-1} ratio plotting (values at a resolution of 1 cm^{-1}) shows the linearity of the ratio with increasing nitrogen content. Thus in the conditions chosen, the 1344 cm^{-1} absorption is 39 times stronger than the 2688 cm^{-1} one.

When recorded at a resolution of 1 cm^{-1} the 2688 cm^{-1} absorption can be used for the isolated nitrogen (C center) content estimate using the formula

$N_{C\ tot}$ (ppm) = ε_{2688} x 1345.5

Where ε is the measured absorption coefficient in cm^{-1}.

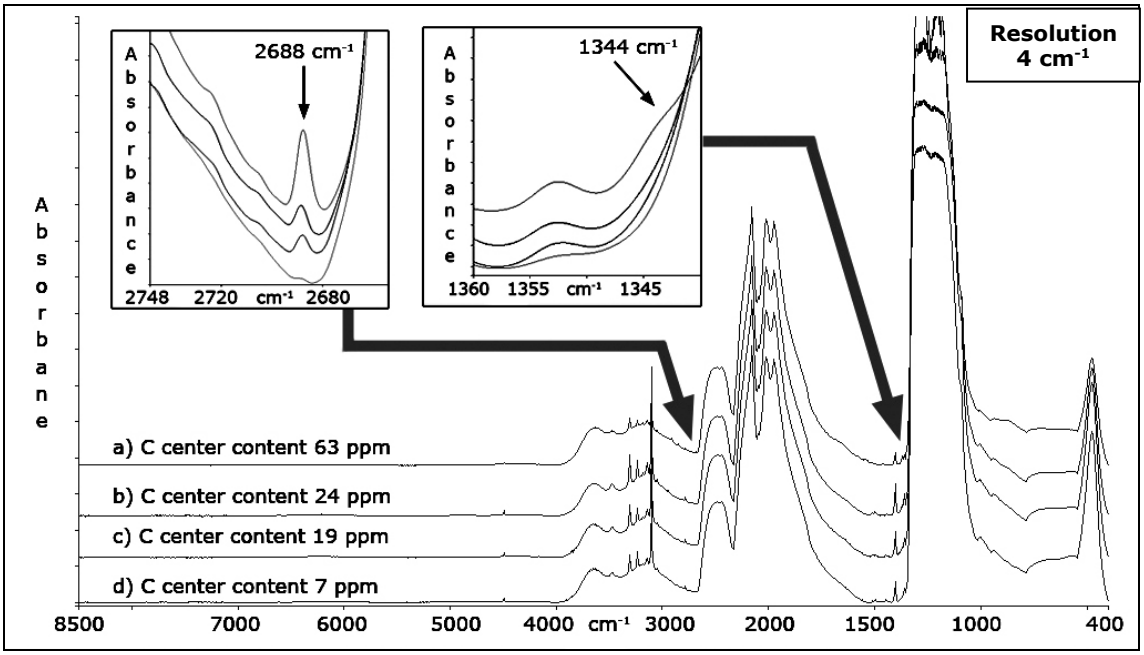
Standard gemmological properties of the diamonds. Of the 76 samples, 74 were natural diamonds, and two wereHPHT synthetics; both stones were rough while 74 stones faceted into various shapes. All stones were distinctly coloredwith hues ranging from yellow via orange to brown to olive, and thus represented all common hues occurring toour knowledge in type Ib diamonds. The colors of the samples showed a very variable distribution: some were very homogenouswhile others were strongly zoned, with either narrow lamellar color zones following the octahedral directions ("colored graining"), zoning following cuboid growth, or colored patches of other shapes. All samples were transparentand the majority of diamonds were of good to very good purity; only nine stones contained abundant inclusions.

The fluorescence excited by intense broadband UV illumination of the UV microscope lamp varied stronglybetween dominant Ib type diamonds and mixed type stones with the single nitrogen content much below that of othernitrogen defects. The dominant type Ib diamonds fluoresced mainly green from the H3 defect and only a few samples exhibited orange fluorescence from the NV^0defect or from broad band emissions. The mixed types showed usuallyyellow to yellow-green fluorescence from a variety of complex broad-band emissions. Under 365 nm and 254 nmlight, the fluorescence color was also very variable and in many cases identical or close to the emission color describedabove, but considerably weaker, sometimes inert when observed with the naked eye. The green H3 fluorescencecoming from slip planes along the octahedral crystallographic planes, which was clearly and usually detectableunder the fluorescence microscope lamp, was practically invisible to the naked eye when using standard LW/SW fluorescenceexcitation.

Discussion and Conclusion. The 2688 cm^{-1} absorption correlates precisely in intensity and FWHM with the 4 cm^{-1} peak, which was found at exactly twice the frequency of this well-known sharp C center-related feature, with a maximum divergence of 0.04%. These outstanding properties of this long-ignored peak allow interpreting it as the first overtone of the 1344 cm^{-1} absorption (i.e., the second next vibrationally excited state of the carbon atom at the C-N bond). It is probably the only harmonic peak in diamond that does not show some divergence from the calculated frequency. Generally overtones are found only at positions somewhat lower than the theoretical value. This is because most molecules are not perfect oscillators obeying Hooke's law; the divergence is caused by the anharmonicity of the molecular vibrations. The 2688 cm^{-1} first overtone absorption is thus a rare perfectly harmonic vibration.

The small sharp absorption peak at 2688 cm^{-1} is also an additional useful indicator for the C center content in a diamond. Even though the peak is 39 times weaker than that at 1344 cm^{-1} (at a resolution of 1 cm^{-1}), it has important applications:

a) Detection of small contents of isolated nitrogen in otherwise nitrogen-rich diamonds: In certain high nitrogen type IaA >> Ib diamonds neither the 1344 nor the 1130 cm^{-1} absorptions may be detected at the standard resolution of 4 cm^{-1} (Fig 4b); in some samples of this study, C center contents of 50 ppm were undetectable unless the higher resolution was employed. Even at a resolution of 1 cm^{-1}, the 1344 cm^{-1} line can be hard to detect (Fig. 4a); this is true for high nitrogen type IaA >> Ib diamonds with an isolated nitrogen content of <10 ppm. In both cases, the 2688 cm^{-1} absorption can be detected in a reasonably well recorded infrared spectrum for C center contents as low as 4 ppm (see Fig. 4). In fact, the larger FWHM of the 2688 cm^{-1} makes its detection easier at a resolution of 4 cm^{-1}. The approximately double FWHM of the 2688 cm^{-1} band compared to the line at 1344 cm^{-1} is consistent with the behavior of other overtone and combination absorptions; for the 3107 and 1405 cm^{-1} hydrogen lines and their combinations and overtones this has been described by [15]: these authors have demonstrated that the FWHM of the absorption increases with the wavenumber. The widths and positions of such related lines (stretch, bend, overtones, and combinations) are expected to be related by the expression: width/position = constant [16].



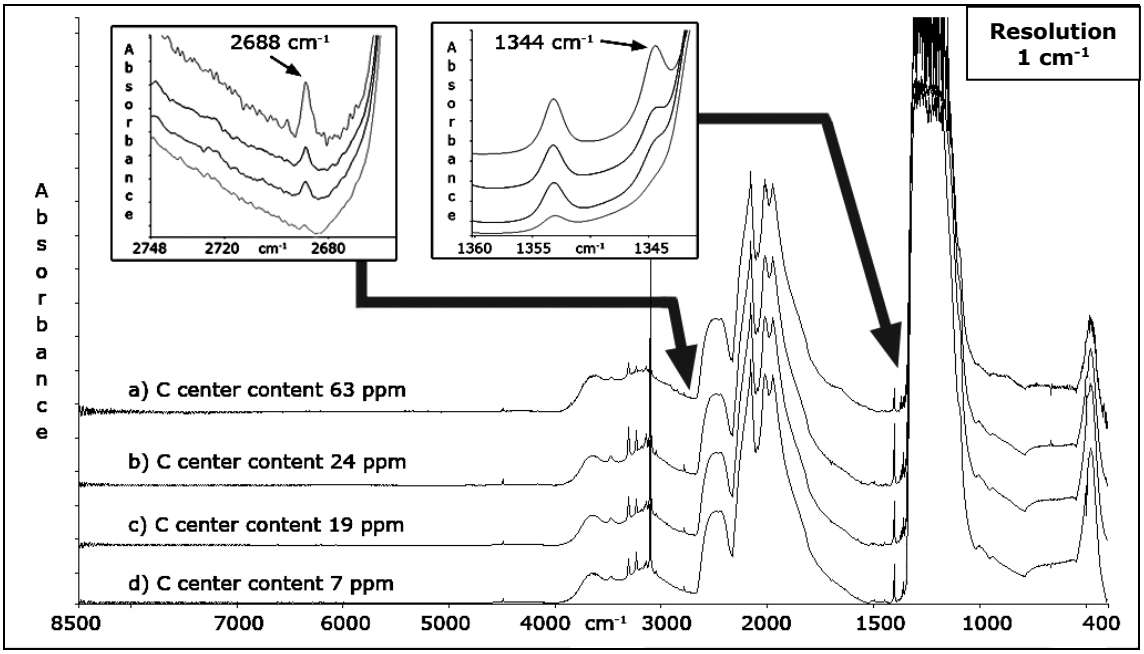


Fig. 4. Comparison of the infrared spectra of four type IaA > Ib natural vivid yellow diamonds, containing very high nitrogen concentration (total absorption in the 1300 cm^{-1} range) but differing in the C center contents (63 ppm (1), 24 (2), 19 (3), and 7 ppm (4)), recorded at 1 cm^{-1} (a) and at 4 cm^{-1} (b) resolutions. At 4 cm^{-1}, the 1344 cm^{-1} feature is undetectable at concentrations of less than approximately 50 ppm, above which a shoulder becomes visible, which transforms into a well-defined peak for about 75 ppm. At 1 cm^{-1}, the 1344 cm^{-1} absorption is undetectable under 10 ppm; above 10 ppm a shoulder develops, which transforms into a distinct peak above approximately 25 ppm. In contrast, the 2688 cm^{-1} absorption can be detected and measured as a distinct peak in the spectra of such diamonds with nitrogen contents of approximately 5 ppm and above, at both 4 and 1 cm^{-1} resolutions.

b) Gain of time, in particular for gemmological laboratories: this is a direct consequence of being able to use a lower resolution, hence scans to detect an absorption are shorter, which is of gemmological and physical significance (e.g., for the interpretation of UV-Visible absorption features).

c) Quantification of the C center isolated nitrogen content in N-rich diamonds: The 2688 cm^{-1} absorption is found in a relatively flat and featureless portion of the absorption spectrum, and therefore its potential for nitrogen quantification is often better than that of the 1344 cm^{-1} absorption, often located on a steep slope. The measurement of the isolated nitrogen content based on the 1130 cm^{-1} absorption in natural type Ib diamonds is accurate only in rare cases. Indeed, the spectra of a majority of such diamonds exhibit a noticeable underlying absorption feature with its main peak at 1145–1150 cm^{-1}, which we propose to call the "Y center." The alternative quantification based on the 1344 cm^{-1} line is accurate, provided that a resolution of 1 cm^{-1} is employed and that the content of aggregated nitrogen is not very high. When the content of aggregated nitrogen is high, then the 1344 cm^{-1} line may be partially hidden in the strong nitrogen absorption, becoming a discrete shoulder; determining the true height of the 1344 cm^{-1} absorption can be very tricky and is sometimes impossible in practice. The resulting error in measurements of the isolated nitrogen concentration can be significant. In these cases, and in those of the 1344 cm^{-1} absorption being very difficult to detect, the less intense feature at 2688 cm^{-1} can be used, as it still shows a well-defined maximum.

References

[1] T. Hainschwang, F. Notari, E. Fritsch, L. Massi, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 1555.
[2] L. Massi, étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène, PhD thesis, University of Nantes (2006)
[3] C.M. Breeding, J.E. Shigley, Gems. Gemol. 45 (2) (2009) 96.
[4] G. Davies (ed.) Properties and Growth of Diamond, Institution of Engineering and Technology (IET) (1994).
[5] R.C. Burns, V. Cvetkovic, C.N. Dodge, D.J.F. Evans, M.T. Rooney, P.M. Spear, C.M. Welbourn, J. of Crystal Growth 102 (2) 257.
[6] S.C. Hofer, Collecting and Classifying Coloured Diamonds: An Illustrated Study of the Aurora Collection, Ashland Press Inc., New York (1998)
[7] R.G. Farrer, Solid State Commun. 7 (9) (1969) 685.
[8]P. R. Briddon, R. Jones, M. I. Heggie, in: International Conference on New Diamond Science and Technology, MRS Proc. (1991) 63.
[9] A. T. Collins, G. S. Woods, Phil.Mag.B 46 (1982) 77.
[10] Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear, J.A. Van Wyk, G.S. Woods, Phil. Mag. B 69 (*1994*) 1141.
[11] J.E. Field (ed.), The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London, (1992).
[12] S.L. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton, J. Phys. Condensed Matter 10 (1998) 6171.
[13] G.S. Woods, A.T. Collins, J. Phys. Chem. Solids 44 (5) (1983) 471.
[14] T. Hainschwang, E. Fritsch, F. Notari, B. Rondeau, Diamond Relat. Mater. (2011), submitted.
[15] E. Fritsch,T. Hainschwang, L. Massi, B. Rondeau, New Diamond Front. Carbon Technol. 17(2) (2007) 63.
[16] G. Davies, A.T. Collins, P. Spear, Solid State Comm.49 (1984) 433.
[17] A.T. Collins, pers. comm. 2011

1.5. Article: Un nouveau défaut qui cause une absorption infrarouge à un-phonon: le centre Y

Cet article a été publié dans « Diamond and Related Materials», Vol. 21, 2012, pp. 120 – 126. Dans cette publication une nouvelle absorption infrarouge à un-phonon est décrite qui est présente dans la majorité des diamants contenant de l'azote isolé.

Abstract (traduction):
Les spectres infrarouges de 68 diamants naturels et synthétiques avec des centres C détectables près de 1130 cm^{-1} et 1344 cm^{-1} ont été acquis. Après correction et normalisation des spectres il a été essayé de déterminer le teneur en azote centre A, B et C en utilisant le « spectral fitting spreadsheet » fourni par David Fisher de la DTC. Il s'est démontré clairement que pour la majorité de nos échantillons les résultats étaient erronés pour le teneur en centre C. En fait le teneur en centre C calculé basé sur l'absorption à 1130 cm^{-1} était significativement plus élevé qu'indiqué par l'intensité de l'absorption à 1344 cm^{-1}; dans les traces modelées proposées par le « spreadsheet » l'absorption à 1344 cm^{-1} était toujours au moins 50% plus intense que dans le spectre original. Le teneur en centre C surestimé et la trace résiduelle après modelage spectrale ont indiqués que quelques bandes d'absorption étaient présentes au-dessous de l'absorption bien connue de l'azote substitutionnel à 1130 cm^{-1}. Pour cette raison tous les spectres ont été de nouveau décomposés par soustraction progressive des absorptions des centres A, B, C et X, pour visualiser toute absorption résiduelle ne pas attribuée à une de ces quatre systèmes d'absorptions à un-phonon liés à l'azote, qui sont classiquement reconnus. Dans les spectres de 38 diamants le travail de décomposition a résulté dans une trace d'absorption résiduelle constante avec un maximum apparent relativement large centré autour de 1145 et 1150 cm^{-1}. Pour simplifier nous utilisons « 1145 cm^{-1} » pour décrire cette caractéristique. Deux échantillons supplémentaires ne montraient aucune absorption à 1130cm^{-1} mais précisément la même absorption à un-phonon comme la résiduelle fraîchement découverte. En conséquence plusieurs centaines de diamants type Ib nominaux ont été contrôlés par spectroscopie infrarouge et 22 ont eu une absorption à un-phonon avec une absorption à 1145 cm^{-1} dominante. Cela confirme que ce système d'absorption n'était pas un artefact du travail original de décomposition. En plus, ce nouveau système est apparemment une composante caractéristique de beaucoup de diamants naturels type Ib.

Basé sur le fait que ce centre fraîchement décrit est clairement lié à l'azote isolé substitutionnel et que la dernière telle absorption infrarouge à un-phonon a été nommée le « centre X » (azote isolé chargé positivement), nous proposons de appeler ce défaut le « centre Y ».

A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: the Y center

Thomas Hainschwang[a,*], Emmanuel Fritsch[b], Franck Notari[a], Benjamin Rondeau[c]

[a] **GGTL Laboratories - GEMLAB (Liechtenstein)/GemTechlab,** Gewerbestrasse 3, 9496 Balzers, Liechtenstein and 2bis route des Jeunes, Geneva, Switzerland
[b]**Université de Nantes – CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)**, UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, BP32229, F-44000 Nantes, France.
[c] **Université de Nantes – CNRS Laboratoire de Planétologie et Geodynamique de Nantes (LPGN)**, UMR 6112, 2 rue de la Houssinière, BP92208, F-44000 Nantes, France

* Corresponding author. Tel. +423 262 24 64; fax +423 373 22 43
E-mail address: thomas.hainschwang@ggtl-lab.org (T. Hainschwang)

Abstract:

The infrared spectra of 68 natural and synthetic diamonds with detectable C centers at about 1130 cm^{-1} and 1344 cm^{-1} were recorded. After correction and normalization of the spectra it was attempted to determine the A, B and C center nitrogen content of the samples using the spectral fitting spreadsheet supplied by David Fisher from the DTC. It became clear that for the majority of our samples the results were erroneous for the C center content. In fact, the calculated C center content based on the 1130 cm^{-1} absorption was significantly higher than what the 1344 cm^{-1} absorption height indicated; in the fitted traces proposed by the spreadsheet the 1344 cm^{-1} absorption was always at least 50% higher than in the original spectrum. The overestimated C center content and the residual trace after spectral fitting indicated that some absorption bands were underlying the well-known, single-substitutional nitrogen absorption at 1130 cm^{-1}. For this reason all spectra were decomposed again by progressive subtraction of the A, B, C and X center absorptions, in order to visualize any residual absorption not attributed to any of those four, classically-recognized, nitrogen-related one-phonon absorption systems. In the spectra of 38 diamonds the decomposition work resulted in a consistent residual absorption feature with a relatively broad apparent maximum centred at about 1145 to 1150 cm^{-1}. For the sake of convenience we use "1145 cm^{-1}" to describe this feature. Two additional samples did not exhibit any 1130 cm^{-1} absorption but instead precisely the same one-phonon absorption features as the newly-found residual. Consequently several hundred nominally type Ib diamonds were screened by infrared spectroscopy, and 22 had a one phonon absorption with a dominant 1145 cm^{-1} absorption. This confirms that this absorption system was not an artefact of the original spectral decomposition work. Further, this new system is apparently a characteristic component of many natural type Ib diamonds.
Based on the fact that this newly described center is clearly related to single substitutional nitrogen and that the last such one-phonon IR absorption had been named "X center" [1] (positively charged single nitrogen), we propose to call this defect "Y center".

1. Introduction

It is well known that one-phonon absorptions in pure diamond are forbidden because of the lack of dipole moment of the diamond lattice [2]. Diamond exhibits intrinsic absorption only below 225 nm in the deep UV and between 4000 and 1332 cm^{-1} in the mid-infrared portion of the electromagnetic spectrum [3]. If the lattice symmetry is distorted by the presence of certain defects, then one phonon absorption is induced;

in diamond this occurs either through the incorporation of nitrogen [4] or boron [5] in the lattice or by irradiation damage [3; 6]. The centers responsible for one phonon absorption include single isolated boron [5], the A center (di-nitrogen) [7], the B center (four nitrogen atoms surrounding a vacancy) [8], the C center (single substitutional nitrogen, N^0) [9], the X center (positively charged single substitutional nitrogen, N^+) [1] plus the D, E and F centers [10] which have not been attributed to any specific defect. The F center may relate to that described in this paper, see "discussion and conclusions" section.
The infrared spectra of natural and synthetic type Ib diamonds typically contain, in addition to the characteristic C center, an A center component plus in many cases an X center component [1].
In order to identify and quantify the individual components present in the one phonon infrared domain of diamond the spectra are decomposed by spectral subtraction of the individual centers, using reference spectra containing only one of the above-mentioned centers (type Ib, IaA, IaB and pure X center). The quantification of these nitrogen defects is based on well-accepted formulae published by several authors [1, 11, 12]. Once the four components cited are subtracted, the one phonon region should consist ideally of a straight line of zero absorption, exhibiting no residual absorption bands.
C center nitrogen content calculations are usually based on the absorption coefficient at 1130 cm^{-1}[11]; when additional absorption bands are underlying the 1130 cm^{-1} band, then the intensity of the 1344 cm^{-1} absorption [1] or the recently described first overtone at 2688 cm^{-1} [13] can be used instead, since the three features correlate in intensity.
In the course of this study it was found that for most natural type Ib diamonds, the concentration of C centers can be accurately calculated only when using the absorption at 1344 cm^{-1} or its tiny first overtone at 2688 cm^{-1}. Otherwise, underlying absorptions cannot be fully subtracted.

2. Materials and methods

90 gem diamonds weighing 0.01 to 1.34 ct with C centers detectable with infrared absorption were analyzed for this study. For the sake of clarity the term "type Ib" is used in this study for all diamonds exhibiting at least some 1344 cm^{-1} absorption. Of the 90 samples, 85 were natural diamonds and five, High Pressure High Temperature (HPHT) grown synthetics; two of the stones were synthetic cubo-octahedral crystals, while 88 stones were faceted into various shapes.
22 diamonds were especially selected for this study because of the presence of a dominant absorption at 1145 cm^{-1} and only weak to very weak C center absorption at 1344 cm^{-1}.
The luminescence of the diamonds was observed by the use of 254 nm shortwave and 365 nm longwave light from a UVP UVSL-26P 6 Watt UV lamp and by broad band UV (300 to 410 nm) from a home-made luminescence microscope using a suitably filtered 200 watt Suprasil® Xenon lamp.
Infrared spectra of all the samples were recorded with a resolution 1 cm^{-1} on a Perkin Elmer Spectrum 100S FTIR spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled DTGS detector, using a diffuse reflectance accessory as a beam condenser [13]. The spectra were recorded over a range of 8500 to 400 cm^{-1} with 100 to 500 scans for each diamond.
The nitrogen concentration was determined by two methods: It was first determined using peak fitting methods and the peak fitting spread sheet ("spreadsheet decomposition") developed and supplied to us by David Fisher of the DTC (Diamond

Trading Company). It was then measured by progressive spectral decomposition via spectral calculations ("progressive decomposition"). The nitrogen concentration is calculated based on the known average absorbance of the intrinsic diamond infrared feature at 1995 cm^{-1}, which has been defined by others as 12.3 absorbance units per cm of optical path [14]. All diamond spectra must be normalized before any concentration calculation can be reliably conducted. This normalization is performed by spectral calculation, for which the absorbance value of the intrinsic diamond absorption on the y axis at 1995 cm^{-1} is noted and then the multiplying factor determined in order to obtain a value of 12.3 cm^{-1}. The spectrum is then multiplied by this factor. The method found to be the most satisfying and precise one was the progressive spectral decomposition in which the individual components (A, B, C and X center) are subtracted from a given spectrum, using reference spectra of pure signals of the respective centers.
The determination of type Ib diamonds and the C center content was based on the presence and intensity of the 1344 cm^{-1} absorption.

3. Results

3.1. Standard gemmological properties of the diamonds

The samples were all distinctly coloured and represent common colours occurring for type Ib diamonds, including various hues of yellow, orange, "olive" (a desaturated mixture of green, brown, yellow and even sometimes gray) and brown. The colour of the samples showed very variable distribution, some were very homogenous while others were strongly zoned, with either narrow lamellar colour zones following the octahedral directions ("coloured graining") [15], zoning following cuboid growth or coloured patches of other shapes.
The fluorescence excited by intense broadband UV illumination from the UV microscope varied strongly among the diamonds, the most common being green and yellow, the rarest being orange to reddish orange; the fluorescence was usually uneven, with many different types of distribution patterns, commonly planar emission lamellae parallel to octahedral crystallographic planes. Under 365 nm and 254 nm light the fluorescence color was also very variable and in many cases identical or similar to the emission colour described above, but considerably weaker, sometimes inert when observed with the naked eye. The green H3 fluorescence coming from slip planes along the octahedral crystallographic planes which was clearly and very commonly detectable under the fluorescence microscope was practically invisible by observation with the naked eye using standard LW/SW fluorescence excitation. This type of green fluorescence within slip planes is a common feature of many plastically deformed diamonds [16].

3.2. FTIR spectroscopy

3.2.1. General observations

Of the 90 diamonds, 68 contain identifiable C centers and were consequently type Ib, Ib>IaA, Ib/IaA, IaA>Ib; of those 68 diamonds, 30 samples had infrared spectra with standard type Ib absorptions while the spectra of the other 38 stones showed somewhat broadened and shifted C center related "1130 cm^{-1} absorption", somewhere between 1135 and 1139 cm^{-1}. The remaining 22 samples specially selected for this

study because of their dominant 1145 cm^{-1} absorption contained only distinct amounts of X centers plus little classical C centers and rarely A centers.
The samples with non-broadened and non-shifted standard type Ib absorption in their spectra were either natural diamonds of "olive" and brown colour, or synthetic yellow to orange diamonds. The spectra of the yellow, brownish yellow to orange natural diamonds showed all broadened and shifted "1130 cm^{-1} absorption" or exhibited dominant 1145 cm^{-1} and X center absorption.
The 30 standard type Ib diamonds showed no trace of hydrogen in their infrared spectra, but all natural stones showed prominent absorption due to the amber center with its main peaks at 4060, 4110, 4165 and 4245 cm^{-1} [15]. The 38 diamonds with broadened and shifted 1130 cm^{-1} absorption which were exclusively natural diamonds all had very low to low hydrogen content and exhibited sharp H-related peaks typically at 3394, 3342, 3310, 3144 and 3107 cm^{-1} plus additional extremely weak peaks. Only one natural diamond showed strong H-related absorption features in its infrared spectrum; this natural sample had one of the highest single nitrogen content with ≈144 ppm and exhibited strongly broadened "1130 cm^{-1} absorption", shifted to 1136 cm^{-1}.
The diamonds with infrared spectra dominated by the 1145 cm^{-1} band all showed hydrogen-related features, that intensified with increasing 1145 cm^{-1} and X center absorption. The H-related features comprised a large number of sharp peaks part of which were documented before for type Ib diamonds [13; 17]; table 1 shows a complete list of the 155 observed peaks. Up to 80 of these absorptions were detected in the infrared spectra of a single stone.

3410	3350	3305	3282	3257	3227	3200	3180	3162	3137	3107	3083	3050	2994	2942	2888	2840	2770
3401	3343	3299	3278	3253	3225	3198	3179	3159	3135	3105	3081	3048	2993	2941	2879	2831	2741
3394	3338	3296	3276	3250	3222	3195	3177	3157	3129	3103	3080	3043	2985	2940	2877	2817	
3382	3334	3295	3272	3246	3218	3191	3175	3156	3125	3099	3075	3041	2981	2932	2873	2813	
3377	3328	3291	3270	3243	3214	3189	3173	3154	3123	3098	3072	3032	2973	2912	2870	2806	
3370	3325	3290	3267	3240	3212	3188	3170	3152	3120	3094	3067	3028	2967	2911	2869	2798	
3368	3314	3288	3264	3237	3210	3187	3167	3151	3116	3093	3061	3026	2964	2906	2859	2793	
3363	3311	3286	3262	3234	3206	3185	3165	3144	3114	3088	3059	3023	2949	2904	2854	2785	
3360	3309	3284	3260	3230	3203	3182	3163	3139	3109	3085	3054	3014	2945	2897	2849	2784	

Table 1. A listing of all hydrogen-related sharp absorptions in the range of 3500 to 2700 cm^{-1} observed in the diamonds of this study, dominated by the Y and the X center one-phonon absorptions: the positions are listed in cm^{-1}, with wavenumber decreasing from top to bottom and then from left to right. The numbers highlighted by a dark grey background represent peaks which can be comparatively strong; all others are generally weak or very weak. The numbers highlighted by a lighter gray background are possibly the same as the next or previous peak in the list since they are just separated by approximately 1 cm^{-1}. The underscored numbers represent absorptions that have not been published in [13].

Some sharp infrared absorptions between 1353 and 1387 cm^{-1} merit special mention, since they are only associated with the presence of a shifted and broadened type Ib one-phonon infrared absorption. The main peaks are found at 1353, 1358, 1374 and 1387 cm^{-1}, minor peaks are found at 1363 and 1369 cm^{-1}. They occur in differing intensity ratios from stone to stone. They are present in all diamonds with broadened and shifted "1130 cm^{-1} C center absorption" and in all diamonds with dominant 1145 cm^{-1} absorption. The first mention of these sharp peaks was made for diamonds with

a type Ib character [18], and interestingly the graph shown in this paper shows dominant 1145 cm^{-1} absorption.

3.2.2. Spectral decomposition

Rapid spectral decomposition performed by the spectral fitting spreadsheet supplied by David Fisher has shown that for many of the diamonds containing C centers the results of the fitting strongly overestimated the C center content. This is true for practically all mixed type diamonds in which the 1130 cm^{-1} absorption apparently dominates (i.e. Ib>>IaA, Ib>IaA and Ib/IaA). From the graph in fig. 1 left it is apparent that the original spectrum (a) has a much weaker 1344 cm^{-1} C center absorption than the fitted trace (b), and that the other C center apparent maximum is found at 1130 cm^{-1} in the fitted spectrum while it is distinctly broader and shifted to 1138 cm^{-1} in the original spectrum.
The progressive subtraction of reference spectra of pure signals from the spectra of our 90 diamonds resulted in no residual for 30 stones. For the other 60, a comparable residual absorption structure was obtained, with a dominant asymmetrical peak at approximately 1145 to 1150 cm^{-1} (Fig. 1, right; fig. 2 traces b to b4; fig. 3 top right and bottom right).

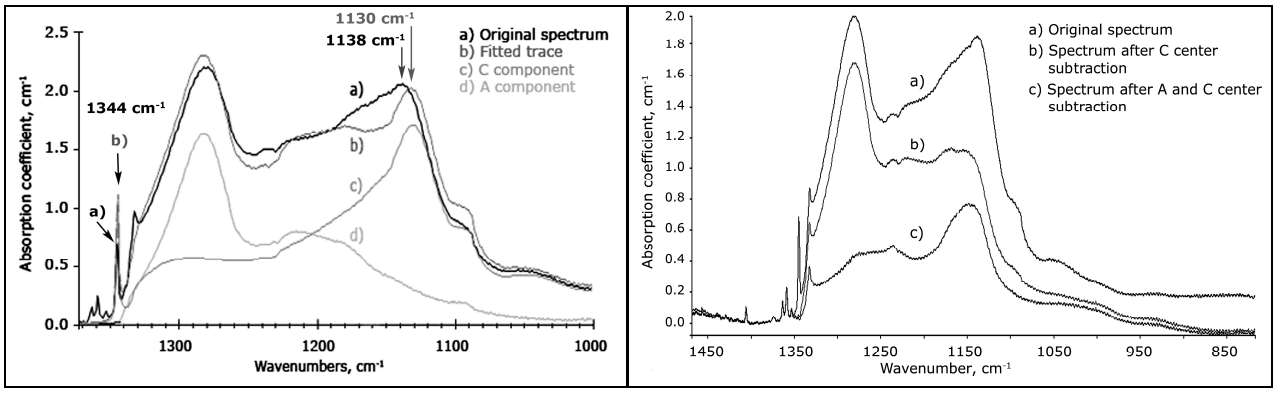


Figure 1. Left: spectral fitting performed by the use of the Excel spreadsheet supplied by David Fisher indicates that the C center content is strongly overestimated since the tell-tale 1344 cm^{-1} absorption in the fitted trace is distinctly higher than in the original spectrum. Right: the non-automated, progressive decomposition by spectral subtraction shows that the spectrum is not just composed of A and C centers, but also of a significant component with an apparent maximum at about 1145 cm^{-1}, which we propose to call the Y center (trace c).

This result showed that this underlying absorption is responsible that for the majority of type Ib diamonds, the nitrogen calculation cannot be performed based on the 1130 cm^{-1} feature, but only on the 1344 cm^{-1} and/or the tiny 2688 cm^{-1} overtone of this sharp peak [13; 19]. The decomposition showed that the diamonds contained variable C centre concentrations from ≈1 ppm to ≈110 ppm.
This absorption feature which has been shown without special mention as part of the FTIR spectra of diamonds with type Ib component in earlier publications [13; 18] was here detected as a residual absorption feature present in 38 of the diamonds (visualized by decomposition), and as a dominant absorption feature in 22 of the diamonds (without the need for decomposition to be visible). This new feature seems clearly related to C center-containing diamonds. Since the last described one-phonon

absorption center in such diamonds has been called "X center", we propose to name this new absorption "Y center". The decomposition has demonstrated that the 1145 cm^{-1} cm Y center peak has an absorption coefficient of 0.24 to 2.00 cm^{-1} (measured with baseline from the "plateau" at 1220 cm^{-1} to approximately 1100 cm^{-1}) and 1.21 to 5.66 cm^{-1} respectively, when measured from the zero absorption coefficient axis parallel to the x axis. In typical yellowish orange to orangey yellow diamonds the spectral decomposition has shown that the Y component is generally responsible for a quarter to half of the area of the one phonon band from 1340 to 1050 cm^{-1} (Fig. 2).

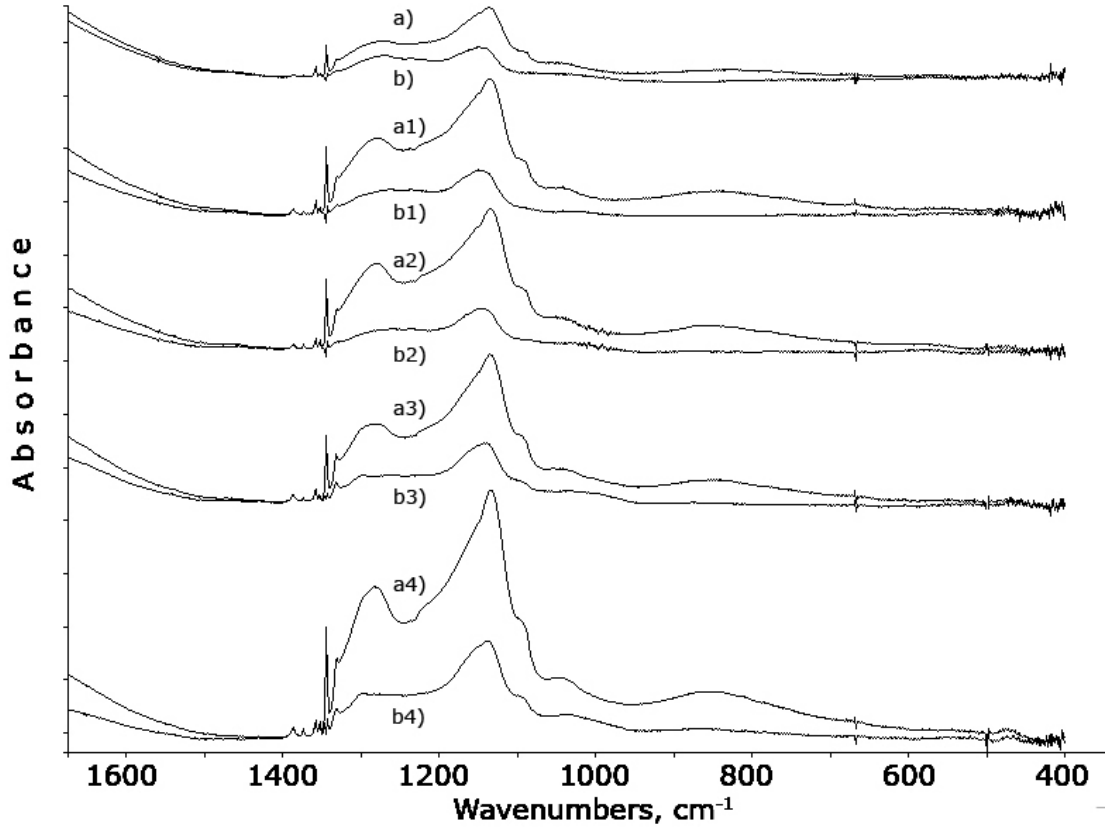


Figure 2. The infrared spectra of orangey yellow to yellowish orange type Ib diamonds before spectral decomposition (traces a to a4) and after subtraction of the A and C center absorption (traces b to b4). The residual traces b) to b4) correspond to the Y center and the surface occupied by this one phonon band corresponds to approximately a quarter to half of the total surface of the original one phonon absorption (traces a to a4). The spectra are shifted vertically for clarity.

3.2.3. The Y center absorption

The Y center infrared absorption was found only in type Ib and mixed type Ib/IaA diamonds and can be seen by a strongly broadened C center absorption shifted to a position between 1135 and 1139 cm^{-1}, instead of the nominal position at 1130 cm^{-1}. The overall Y center band shape appears to be essentially the same from sample to sample, with only slight variations. Its multiple components remain apparently in approximately the same relative proportions, as the overall shape is essentially maintained; it is thus an absorption system, rather than a single absorption band. In that it is similar to the other nitrogen related one phonon absorptions; the A, B, C and X center.

The center is characterized by an approximate "plateau" from 1275 to 1200, with a minor peak at 1261 to 1268 cm^{-1}, a doublet at 1235 to 1237 and 1226 cm^{-1} and the dominant asymmetric absorption centred at approximately 1145 to 1150 cm^{-1} (Fig. 3). The spectra which show the Y center strongly dominating the C center are always characterized by distinct X center absorption with its sharp 1332 cm^{-1} peak (Fig. 3, left). It is not clear whether the peaks superimposed on the "plateau" from approximately 1300 to 1200 cm^{-1} are part of the Y center or if they are caused by other defects.

The sharp bands between 1353 and 1387 cm^{-1} appear to be associated with the Y center, since they only could be detected in the spectra of diamonds that had a Y center component. The peaks are found, in variable ratio from sample to sample, at 1353, 1358, 1363, 1374 and 1387 cm^{-1}.

A correlation between the Y center and these bands was attempted, but this determination proved to be difficult since the Y center appears to consist of several components. A somewhat indicative correlation could be shown between to ratio of the surface of the 1145 cm^{-1} absorption and the added surface of the 1353 and the 1358 cm^{-1} peaks. Unfortunately this ratio was not accurate for all samples and therefore more work needs to be done to show this possible correlation.

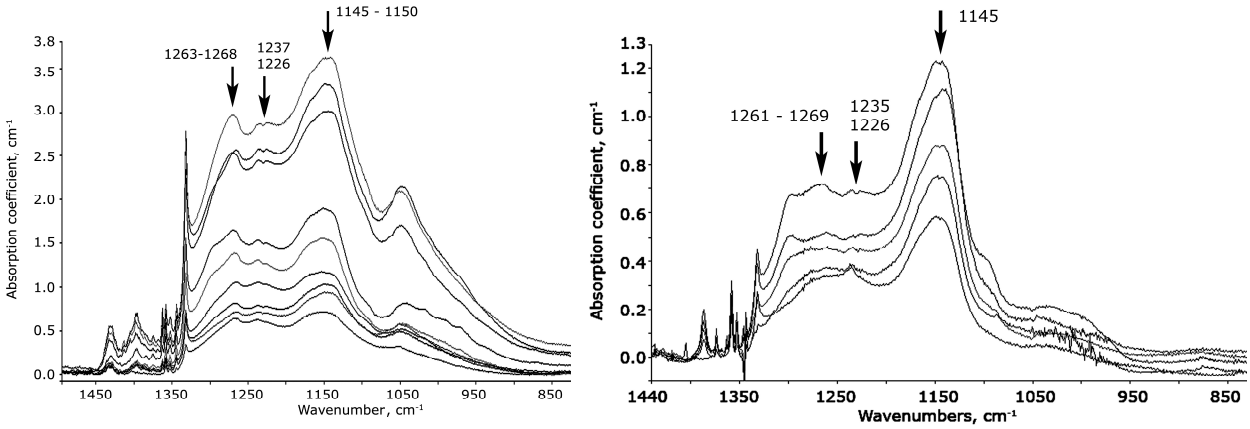


Figure 3. A selection of spectra of diamonds with dominating Y center plus X center (left) and the spectra of dominant type Ib/IaA diamonds after decomposition (right).

A close up of the 1145 cm^{-1} feature shows that it is complex, made of more than one Gaussian. Shoulders on the main maximum at about 1145 cm^{-1} are visible on the spectra at about 1167, 1150 and 1138 cm^{-1}. They can be seen in either the as-recorded Y center dominant spectra (Fig. 4, left) or in the Y center spectra obtained from spectral decomposition of mixed type Ib/IaA diamonds with the apparent 1130 cm^{-1} C center peak dominating the spectra. (Fig. 4, right).

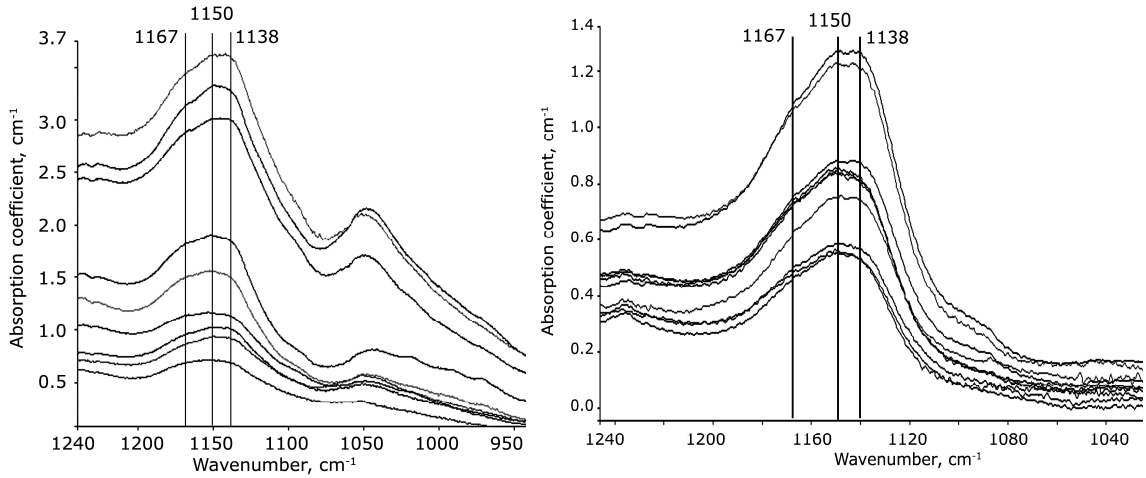


Figure 4. A close-up view of the principal Y center band in the IR spectra of diamonds with dominating Y center plus X center (left) and in the spectra of dominant type Ib/IaA diamonds after decomposition (right). The asymmetric shape is apparent and shoulders can be determined for both at about 1167, 1150 and 1138 cm^{-1}.

A feature of similar shape can be obtained in the range of 1220 to 1100 cm^{-1} by simply adding three individual Gaussian components, centered at 1164, 1150 and 1132 cm^{-1}, with FWHM of 47, 30 and 24 cm^{-1} respectively (Fig. 5). This is done over an arbitrary linear background, only to verify that the hypothesis that the main absorption is made of three components is reasonable, and not to propose an exact decomposition of this feature. While these three components appear to be present in all Y center absorption bands, the three of them did not always occur in the same ratio, but the degree of variability was found to be minor from sample to sample.

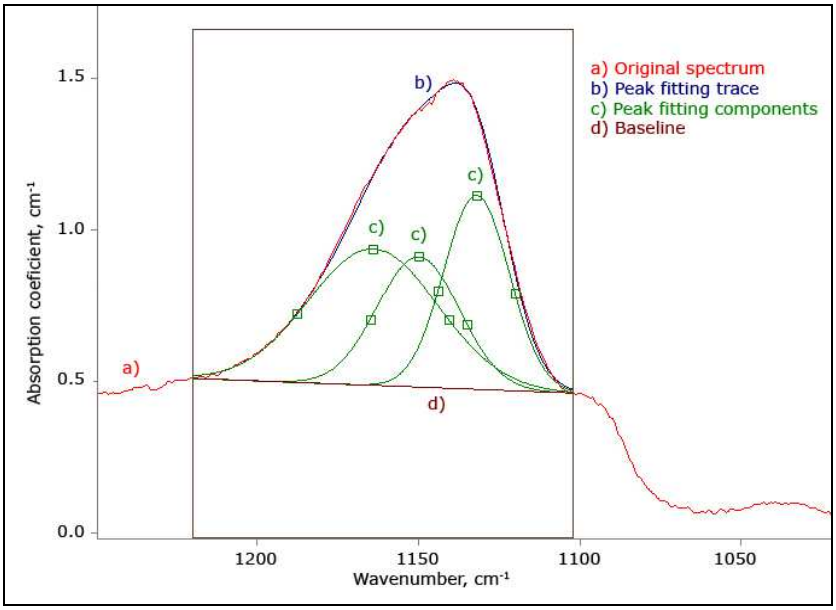


Figure 5. The peak fitting operation performed for the 1145 cm^{-1} Y center absorption obtained by decomposition of a dominantly type Ib>IaA spectrum of a natural yellow orange diamond shows the three Gaussian components of which the band consists.

4. Discussion and conclusions

The Y center absorption with its main peak at 1145 cm^{-1} appears to be more common than one would anticipate for a "new" defect; the only published information on a one phonon absorption with similarities to the one described here is Clark & Davey's F center [10]; these authors showed the decomposition results of a single sample spectrum and indicate a high uncertainty on the true shape of this band (Fig. 6). In this decomposed spectrum the residual band (shown dotted) has been called the F center; the somewhat broader band at approx. 1155 cm^{-1} appears similar in shape and position to the main band we have described as part of the Y center. The rest of the spectrum is different, especially in the intensity ratio between the 1155 cm^{-1} band and the other absorptions.

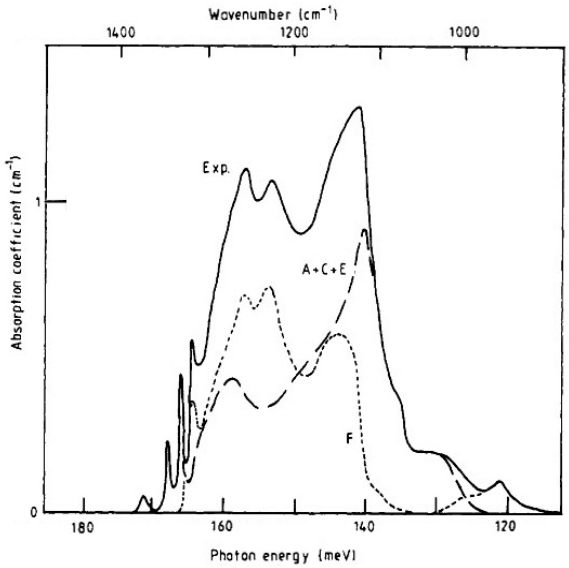


Figure 6. The traces obtained by spectral decomposition of the IR spectrum of one single diamond by Clark and Davey (1984). The residual trace (dotted) has been called the F center by these authors. The rather broad peak around 1155 cm^{-1} is similar to the main peak of the here described center. It is possible that part of this described structure is the equivalent of the Y center. Figure modified from [10].

The large sampling for this study shows that in natural type Ib samples from recent diamond productions the Y center is very common; so far it has neither been detected in synthetic diamonds nor in single nitrogen free type Ia diamonds. In fact it is uncommon not to find a detectable Y center component in natural type Ib diamonds in general. This is particularly true for those of yellow to orange color. Infrared spectra with dominant Y center absorption are rarely observed in intensely colored yellow, orangy yellow and brownish yellow diamonds. These diamonds - even though they contain only less than ≈0.3 ppm to ≈10.6 ppm (average of ≈5.8 ppm) of C centers - are distinctly coloured just like "ideal" C center type Ib diamonds.
Hydrogen has been detected in the spectra of all diamonds that exhibit the Y center, and the highest hydrogen content was detected in diamonds rich in Y and X center. Hydrogen is absent in the infrared spectra of the type Ib diamonds lacking the Y center. All diamonds that were mixed Ib/IaA/Y center, with Ib/IaA dominating the Y center showed the main hydrogen-related absorptions found in the Y and X center dominant diamond spectra, but they were usually very weak. The absorptions at

3394, 3343, 3210 and 2973 cm^{-1} can be detected in the spectra of practically all Y center containing diamonds. In diamonds containing higher concentrations of the Y and X center there are a large quantity of additional weaker H-related absorptions detectable (Fig. 7); many of these peaks were described in high nitrogen Ib diamonds [13; 17]; the diamonds described in [13] were also part of this study, and as suggested above the samples showing the strongest H-related features exhibited the highest concentrations of Y and X centers.
Since several diamonds that were characterized as near pure Y center diamonds by their infrared spectra did show only extremely low hydrogen concentration, no direct correlation between the hydrogen content and the Y center content could be established. In contrast, one can observe that in the spectra of diamonds containing the Y center, the intensity of the X center absorption showed good correlation with the hydrogen content. Thus Y center spectra with low X center absorption showed low H-related absorption, while Y center spectra with high X center absorption showed high H-related absorption.
It must be noted that hydrogen-related absorptions were also detected in many other diamonds containing C centers, but unless they contained Y centers they did not show the same signature seen in figure 6, but different H-related peaks.
The correlation between Y and X center content and this specific H-related infrared signature is supported by the micro-FTIR measurements that were performed for the previous study [13] (Fig. 7): in this previous study it remained unnoticed that the spectra in distinct zones of the sample did not only vary in nitrogen content, aggregation state and hydrogen content. Significant information can be found in the detailed analysis of the one-phonon absorption, since the hydrogen-free core is actually a type Ib>IaA diamond lacking the Y center (Fig. 7, trace a), that the deeply colored rim surrounding the core was a hydrogen-rich mixed Ib>>IaA with Y and X center (Fig. 7, trace b). Finally the lightly colored periphery of the diamond was nearly free of C centers and its spectrum is strongly dominated by the Y center and the X center (Fig. 7, trace c). This result suggests that the Y center preferably resides in zones free of C centers and the lack of distinct color in this zone shows that the Y center is likely not a color-causing center.

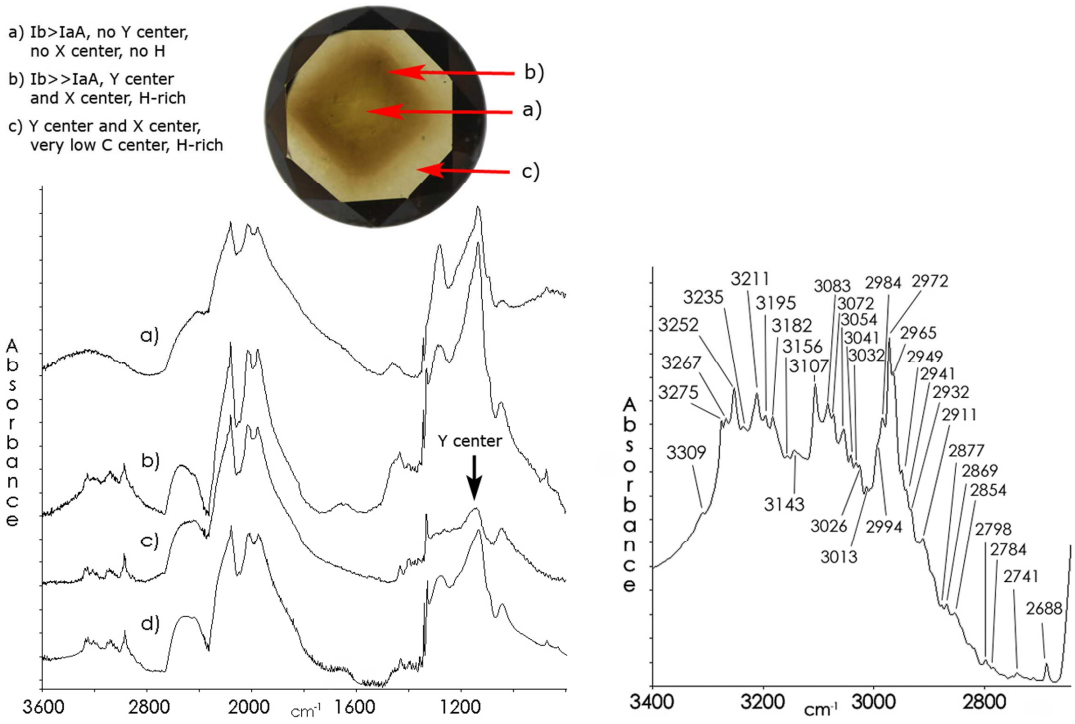


Figure 7. The micro-FTIR spectra (a, b and c) of different zones of a hydrogen-rich type Ib diamond which has been polished into a parallel plate. Spectrum d) is the mixed spectrum as obtained by macroscopic FTIR spectroscopy, where the IR beam is approximately equal in diameter as the sample itself. The data shows that the nitrogen aggregation state changes from the periphery to the core being least aggregated in the periphery and most aggregated in the core. The core (trace a) is a pure Ib>IaA diamond lacking Y center, X center and hydrogen, the periphery (trace c) is nearly free of C centers and the spectrum is strongly dominated by the Y center and the X center. The strongly colored rim around the core is a Ib>>IaA spectrum with Y center, X center and hydrogen absorptions. The many hydrogen-related peaks can be seen on the right; the 2688 cm^{-1} absorption is not H-related, but the overtone of the 1344 cm^{-1} absorption [13].

When analyzing the nitrogen speciation and concentration in natural type Ib diamonds it is very important to keep in mind that the Y center might make up a good portion of the one-phonon absorption. Hence, the C center nitrogen calculation based on the 1130 cm^{-1} absorption may often overestimate the C center content; since the Y center cannot be easily subtracted from the spectrum of a dominantly type Ib/IaA diamond, it was found that it is more accurate to estimate the nitrogen content based on the absorption coefficient of the 1344 cm^{-1} absorption or its tiny overtone at 2688 cm^{-1}[13].

The presence of the Y center in type Ib diamonds only, and its steady increase with increasing X center absorption suggests that it may relate to the C and X center respectively. Moreover, the sharp 1344 cm^{-1} local mode associated with the C center and the C center absorption itself form a pattern which appears similar to that seen in diamonds with a Y center: in those, several sharp bands occur at wavenumbers above 1332 cm^{-1} (1353, 1358, 1363, 1374 and 1387 cm^{-1}), as would be expected for local modes. There is therefore a suggestion that these sharp bands could represent local modes of the Y center. Looking at the data available at this point it could be speculated that this center is yet another form of single nitrogen. Further research is necessary to test these early hypotheses and to get a more profound insight into the nature at the atomic scale of the defect responsible for this "new" one-phonon infrared absorption.

References

[1] S.L. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton, J. Phys. Condensed Matter 10 (1998) 6171.
[2] M. Lax, E. Burstein, Phys. Rev. 97 (1955) 39
[3] J.R. Hardy, S.D. Smith, Phil. Mag. 6 (1961) 1163
[4] W. Kaiser, W.L. Bond, Phys. Rev. 115 (1959) 857
[5] S.D. Smith, W. Taylor, Proc. Phys. Soc. London 79 (1962) 1142
[6] S.D. Smith, Disc. Faraday Soc. 31 (1961) 25
[7] E.V. Sobolvev, V.I. Lisoivan, S.V. Lenskaya, Sov. Phys. Dokl. 12 (1968) 665
[8] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.*42 (10) (1979) 1605
[9] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher, Phys. Rev. 115 (1959) 1546
[10] C.D. Clark, S.T. Davey, J. Phys. C 17 (1984) 1127
[11] Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear, J.A. Van Wyk, G.S. Woods, Phil. Mag. B 69 (*1994*) 1141.
[12] G.S. Woods, G.C. Purser, A.S.S. Mtimkulu, A.T. Collins, J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 1191
[13] T. Hainschwang, F. Notari, E. Fritsch, L. Massi, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 1555.
[14] J.E. Field (ed.), The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London, (1992)
[15] L. Massi, E. Fritsch, A.T. Collins, T. Hainschwang, F. Notari, Diamond Relat. Mater. 14 (2005) 1623.
[16] E. Fritsch, The nature of diamonds, editor G.E. Harlow, American Museum of Natural History, (1998) 23.
[17] E. Fritsch,T. Hainschwang, L. Massi, B. Rondeau, New Diamond Front. Carbon Technol. 17 (2) (2007) 63.
[18] S. Woods, A.T. Collins, J. Phys. Chem. Solids 44 (5) (1983) 471.
[19] L. Massi, étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène, PhD thesis, University of Nantes (2006)

1.6. Recherches additionnelles sur le centre Y

Suite au travail pour l'article « centre Y » une série de diamants avec et sans le centre Y ont été traités par irradiation, chauffage et HPHT.

Les résultats les plus importants sont que le traitement HPHT à 2250°C réduit fortement le centre Y alors que le centre C augmente, et qu'avec cette réduction, des caractéristiques des diamants colorés par la bande à 480 nm sont induites : dans le spectre UV-Vis-NIR des diamants avec le centre Y la bande large à 480 nm est formée par le traitement HPHT (Fig. 47) et la bande large centrée à 675 nm – qui représente son émission en photoluminescence apparaît également (Fig. 48).

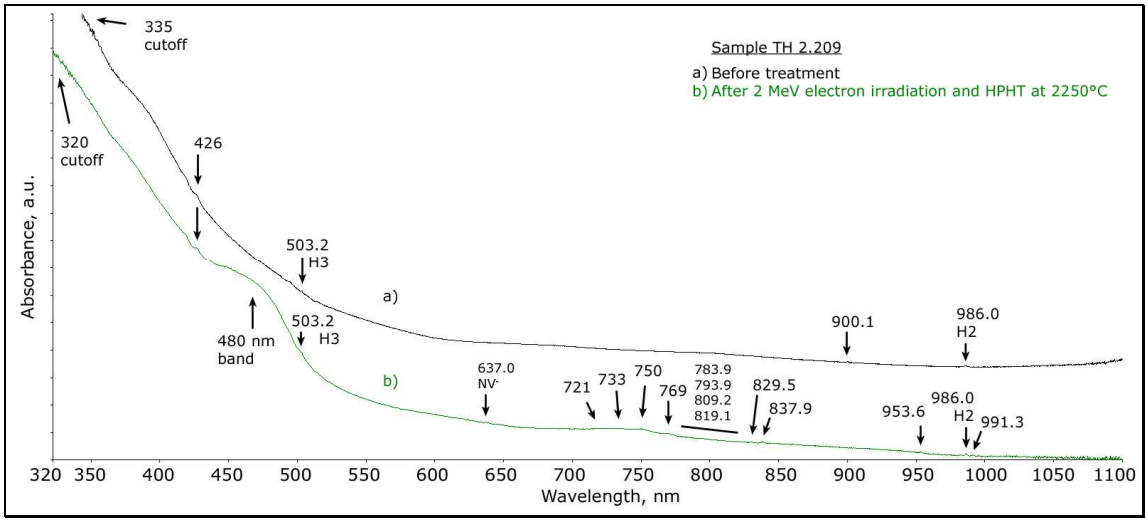


Fig. 47. La bande à 480 nm est induite par le traitement HPHT dans le spectre UV-Vis-NIR des diamants avec un centre Y assez fort à dominant.

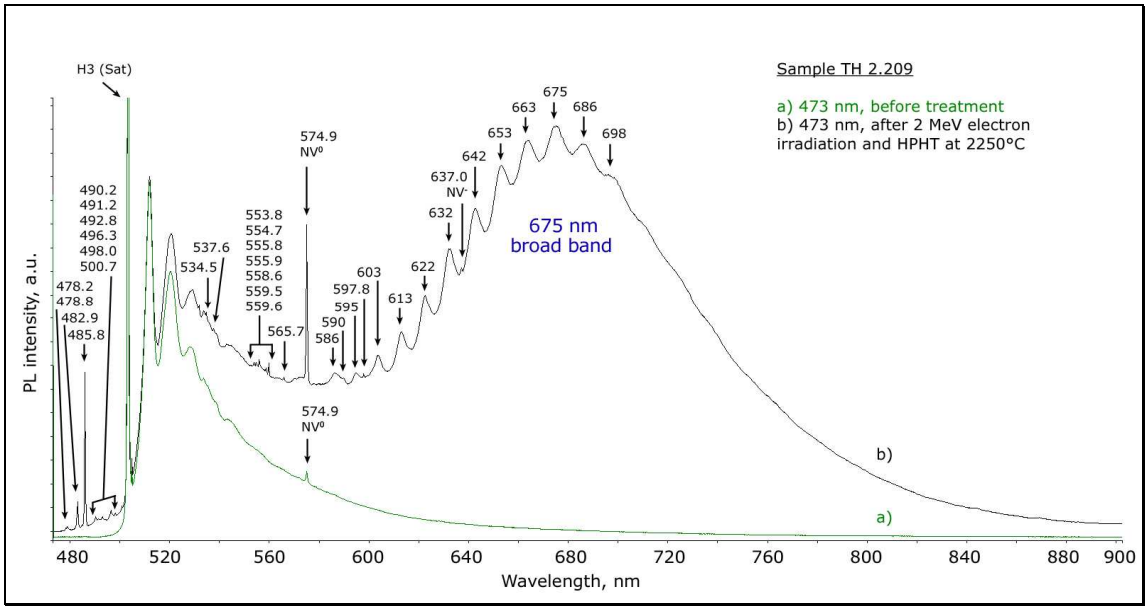


Fig. 48. La bande de luminescence à 675 nm est induite par le traitement HPHT dans le spectre de photoluminescence des diamants dès que le centre Y est détectable dans le spectre infrarouge.

Les résultats obtenus indiquent qu'il y a une corrélation directe entre la proportion centre Y/Centre C et l'intensité des caractéristiques spectrales liées à la « bande à 480 nm », apparues après traitement HPHT. Cela est surtout net en spectroscopie de photoluminescence, technique intrinsèquement plus sensible (Fig. 49). Dans les échantillons à faible teneur en centre Y comparé avec le teneur en centre C il se forme une faible bande de luminescence à 675 nm et la bande à 480 nm reste normalement indétectable; quand le centre Y commence à dominer le centre C la bande à 480 nm devient facilement détectable en absorption et la bande de luminescence à 675 nm devient de plus en plus intense.

Cette augmentation de la bande à 480 nm a été notée pour la première fois en 2008, quand une série de diamants CO_2 et « pseudo CO_2 » ont été traités HPHT; la bande à 480 nm est apparue ou est devenue plus intense dans ces diamants après traitement HPHT (Hainschwang et al., 2008).

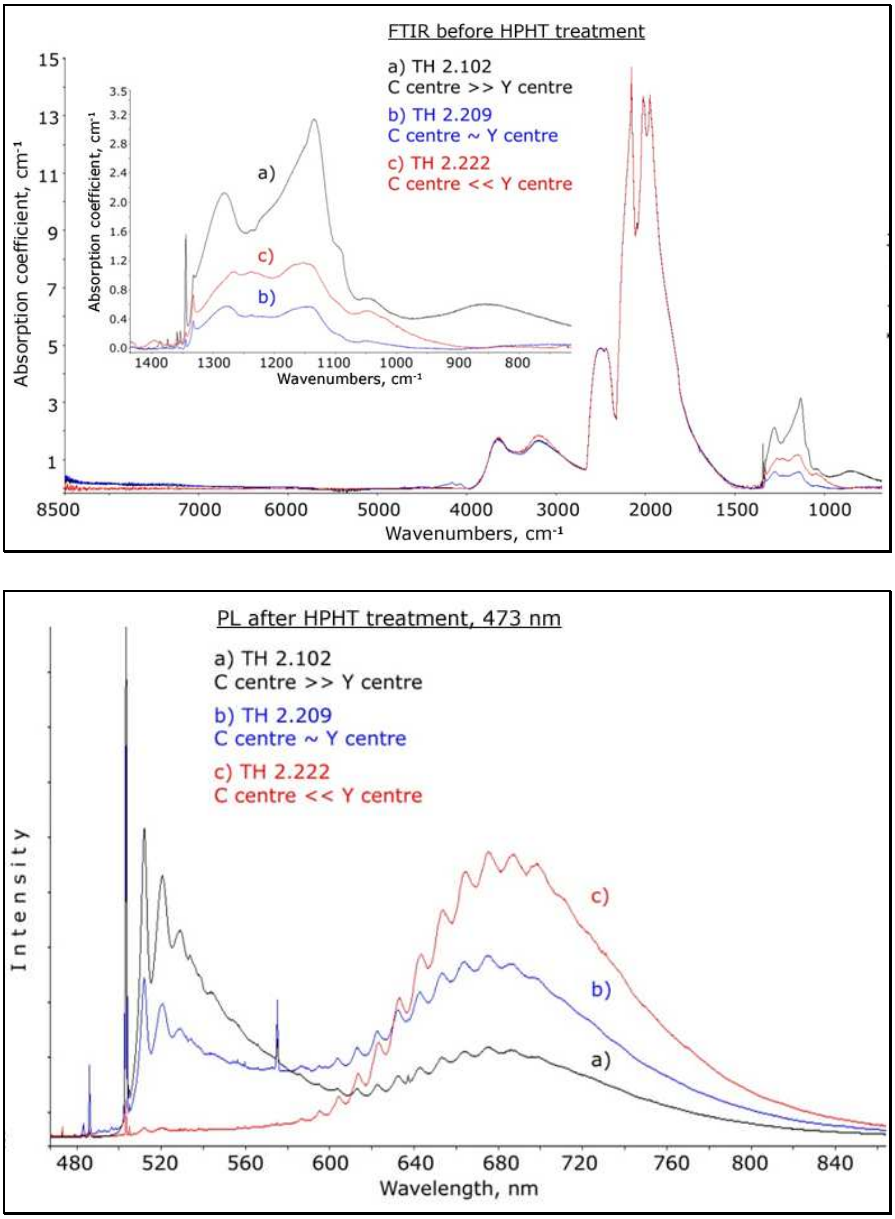


Fig. 49. Les premiers résultats indiquent qu'il y a une corrélation directe entre l'intensité de la bande de luminescence à 675 nm induite par le traitement HPHT et la teneur en centre Y déterminée dans le spectre infrarouge.

La bande à 480 nm a été assignée par calcul théorique à l'oxygène en substitution avec une charge positive (O^+) (Gali et al., 2001).

La même hypothèse a été proposée plus tard sur la base d'autres résultats (Hainschwang et al., 2008), en se fondant sur la publication de Gali. La corrélation entre, les absorptions dites « CO_2 » dans les spectres infrarouges, le teneur en oxygène et l'apparition ou augmentation de la bande à 480 nm a déjà été suggérée dans cet article.

Ces hypothèses obtenues par calcul (Gali et al., 2001) et soutenues par notre expérimentation, ont été vérifiées par SIMS (secondary ions mass spectroscopy), topographie aux rayons X et SAXS (small angle x-ray scattering) par Shiryaev et al. (2010) : il a été trouvé qu'effectivement les diamants avec la bande à 480 nm sont plus riches en oxygène que ceux sans la bande à 480 nm. Les diamants testés étaient des diamants CO_2 et « pseudo CO_2 » et des diamants type Ia.

La spectroscopie infrarouge (Hainschwang et al., 2008) indique que les zones riches en « CO2 » ne contiennent pas d'azote car dans les zones riches en « CO2 » les spectres infrarouges ne montrent aucune absorption liée à l'azote. Les analyses chimiques faites par Shiryaev et al. ont démontrées que c'est tout le contraire: les zones riches en oxygène sont riches en azote. Ces deux résultats démontrent que dans les secteurs riches en oxygène, l'azote se trouve dans un état inactif en spectroscopie infrarouge.

La corrélation entre le centre Y et l'apparition de la bande à 480 nm après traitement HPHT démontre que le centre Y est un défaut qui contient de l'oxygène. Le fait que le centre Y est uniquement observé dans les diamants avec des centres C laisse penser que le défaut est composé d'oxygène avec de l'azote isolé. Il semble clair que ni l'absorption à 480 nm (et son émission à 685 nm), ni le centre Y n'impliquent du nickel, même s'ils sont très communs dans les diamants naturels riches en nickel: le centre Y est aussi très commun dans les diamants type Ib sans nickel détectable ni par analyse chimique ni par analyse spectroscopique, et dans ces diamants l'absorption à 480 nm et son émission à 685 nm sont induites par traitement HPHT.

Des calculs très préliminaires faits à l'Université de Nantes par un groupe de théoriciens à l'initiative de Chris Ewels indiquent qu'un défaut qui contient de l'oxygène et de l'azote peut effectivement induire une absorption à un-phonon dans la région du centre Y, donc autour de 1145 cm^{-1}.

1.7. La série d'absorptions entre 1386 et 1353 cm^{-1}

1.7.1. Diamants naturels

Dans les spectres infrarouges des diamants Ib une série d'absorptions entre 1386 et 1353 cm^{-1} mentionnée pour la première fois par Woods and Collins (1983) est souvent présente. Au total six absorptions sont souvent détectées, à 1387, 1374, 1368, 1363, 1358 et 1353 cm^{-1} en utilisant une résolution de 1 cm^{-1} (Fig. 50). La détection de ces absorptions faibles à très faible nécessite un instrument qui corrige correctement les artefacts de l'eau atmosphérique car la présence des moindres artefacts d'eau atmosphérique rend une bonne détection de ces absorptions problématique.

Ces absorptions sont absentes dans les diamants naturels type Ib qui ne contiennent pas des centres Y, et elles sont très faibles dans les diamants avec le centre Y dominant, presque dépourvus de centres C.

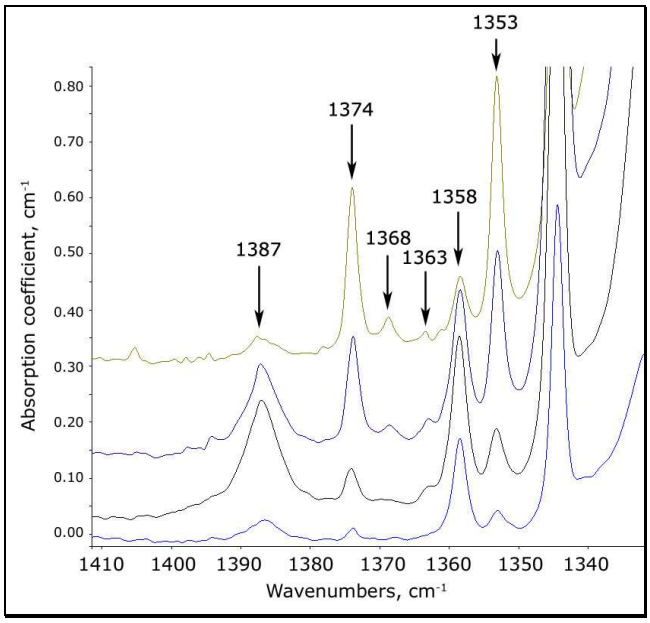


Fig. 50. La série d'absorptions étroites entre 1387 et 1353 cm^{-1} observée dans les diamants type Ib avec le centre Y et aussi les diamants ayant des centres Y et X, avec des traces de centres C. Ces absorptions sont toujours présentes dans les diamants contenant des centres C lorsqu'ils contiennent aussi des centres Y.

Ces résultats suggèrent donc que les absorptions entre 1387 et 1353 cm^{-1} dépendent de la présence des centres Y mais aussi des centres C ; les absorptions les plus fortes sont en conséquence trouvées dans les spectres infrarouges des diamants avec beaucoup d'azote isolé (centre C) mais aussi beaucoup de centres Y.

Les absorptions ne sont pas toujours toutes détectables et en plus le rapport entre les pics est très variable; dans la majorité des pierres l'absorption à 1358 cm^{-1} ou celle à 1353 cm^{-1} est la plus forte, mais cela n'est pas toujours le cas.

Bien que ces absorptions ressemblent beaucoup à l'absorption du centre C à 1344 cm^{-1} - donc à un mode local d'un centre vibrationnel - le fait qu'on n'observe pas une seule absorption, mais une famille de pics plus ou moins corrélés, et que la cause pourrait impliquer au moins deux défauts rend une interprétation très compliquée à ce stade.

1.7.2. Diamants synthétiques

Dans plusieurs diamants synthétiques les absorptions à 1353 et 1374 cm^{-1} sont présentes, un tout petit pic à 1368 cm^{-1} se trouve dans le spectre infrarouge d'un seul diamant synthétique (échantillon TH 2.22), et finalement une absorption minuscule à 1358 cm^{-1} peut être observée dans le spectre d'un diamant synthétique traité à haute température (échantillon TH 2.21).

Dans la grande majorité de diamants synthétiques aucune absorption de la série de pics entre 1387 et 1353 cm^{-1} n'est détectable.

1.8. Les absorptions dans le proche-infrarouge liées à « l'amber center »

L' « amber center » est un terme générique qui englobe plusieurs défauts avec des structures complexes mais globalement semblables qui couvrent tout le domaine

d'environ 4000 à 8500 cm^{-1}, avec plusieurs transitions à zéro phonon (ZPL). Au total 5 ou 6 ZPL et 4 types de combinaisons d'amber centers ont été proposées par Massi et al. (2005). Les absorptions de l'amber center sont particulièrement fortes dans les diamants IaA et Ib colorés par le graining, donc des pierres qui ont subi une déformation plastique post-croissance (Hainschwang et al., 2005a; Massi et al., 2005).

Dans 68, c'est-à-dire pratiquement la moitié, des 146 diamants analysés pour ce travail l'amber center est détectable dans le spectre infrarouge; 18 des 146 échantillons sont des diamants synthétiques, l'amber center est donc absent dans 60 diamants naturels. L'amber center n'a jamais été décrit dans le spectre infrarouge d'un diamant synthétique, et il n'était pas présent dans les 18 échantillons synthétiques analysés en détail, pas plus que dans environ 1000 diamants synthétiques mêlés trouvés dans les lots des diamants testés au laboratoire GGTL durant cette thèse.

L'amber center dans les diamants Ib est un peu particulier comparé avec celui des diamants Ia. Il est uniquement présent dans les diamants Ib de croissance octaédrique qui montrent des signes de déformation plastique, par ex. les motifs de tension caractéristiques observés sous polariseurs croisés, voir par ex. Hainschwang (2003). Tous les diamants Ib sans centre Y ou avec très peu de ce défaut (qui sont tous des diamants de croissance octaédrique) analysés montrent des signes de déformation plastique, et en conséquence tous montrent un amber center plus ou moins intense. L'amber center le plus intense est trouvé dans les diamants Ib bruns suivis des diamants Ib « olive ». Dans les diamants jaune-orange à orange l'amber center est faible, et très faible à pratiquement absent pour les diamants Ib jaunes.

L'absorption la plus commune et souvent la plus intense de l'amber center dans les diamants de type Ib se trouve centrée entre 4100 et 4114 cm^{-1} (voir par ex. fig. 51), suivie par les absorptions à 4242 cm^{-1} (voir par ex. fig. 58), 4165 cm^{-1} (voir par ex. fig. 57) et 4065 cm^{-1} (voir par ex. fig. 58). L'absorption centrée entre 3458 et 3475 cm^{-1}, et qui parait faire partie des absorptions à 3 phonons, est aussi très commune. Elle est en fait toujours présente dès que l'amber center est clairement visible, mais ce pic est rarement intense (voir par ex. fig. 58).

Concernant le domaine spectral dans lequel l'amber center est observé, les diamants Ib sont un cas unique, car les absorptions de ce centre commencent dès 2800 cm^{-1} pour certains d'entre eux (voir par ex. fig. 53). Les premières absorptions de l'amber center qui se trouvent avant 4000 cm^{-1} restent indétectables dans les diamants Ib avec les absorptions de l'amber center très faible. La bande qui se trouve dans les absorptions intrinsèques du diamant centrée entre 3458 et 3475 cm^{-1} a été décrite ailleurs mais la liaison entre elle et l'amber center n'a jamais été faite (Massi, 2006). La liaison proposée dans ce travail de Massi entre la présence ou absence d'hydrogène dans les spectres infrarouges et la position de la bande observée n'a pas pu être validée ici, car dans les échantillons de ce travail il y a des exemples qui montrent tout à fait le contraire de ce qui a été proposé. La bande ne varie pas seulement en position, mais aussi en largeur: une FWHM entre 70 et 90 cm^{-1} a été mesurée. Aucune corrélation entre intensité/largeur/position de cette bande et type d'amber center n'a été trouvée; la seule corrélation probable est que cette bande est seulement détectable quand la bande à 4242 cm^{-1} est présente dans l'amber center, et il semble que la bande la plus forte se trouve dans les spectres avec une absorption dominante à 4242 cm^{-1} et des bandes à 4165, à entre 4100 et 4114 cm^{-1} et/ou 4065

cm^{-1} plus faibles. Dans quelques spectres montrant une bande entre 3458 et 3475 cm^{-1}, on observe parfois une absorption plus faible à 2825/2888 cm^{-1}, assez large. Le plus souvent, celle-ci disparaît quasiment dans les absorptions intrinsèques du diamant. Il est probable que cette bande soit en fait assez commune dans les spectres infrarouges « amber center » des diamants type Ib, mais qu'elle est trop faible pour être détectée facilement. Par soustraction des absorptions intrinsèques du diamant les deux bandes à 2825 et 2888 cm^{-1} sont plus facilement mises en évidence, comme le démontrent les figures 52 et 54.

Pendant les analyses de spectroscopie infrarouge, nous avons remarqué que les absorptions de l'amber center étaient modifiées après qu'un diamant ait été observé sous le microscope de luminescence. Le phénomène de la modification des absorptions causée par l'exposition d'une pierre à – typiquement – une lumière UVL (donc avec l'émission principale autour de 365 nm), est connu sous la terminologie « PIA » - « Photo-Induced Absorption » (Gaillou et al., 2008).

Pour voir cet effet en détail, les spectres infrarouges des diamants avec un amber center bien développé ont été faits avec et sans excitation du diamant par une source LED UV à 365 nm. Les effets de cette technique sont démontrés dans les figures 51, 53, 55, 56, 57 et 58: dans tous les cas l'intensité de l'absorption entre 3458 et 3475 cm^{-1} et de celle à 2825/2888 cm^{-1} diminue beaucoup. Par contre, les absorptions qui se trouvent à 4165 et entre 4100 et 4114 cm^{-1} augmentent fortement. La bande centrée entre 7250 et 7310 cm^{-1} augmente également, et d'autres modifications moins apparentes peuvent être observées dans le proche infrarouge (voir figures 51, 53, 55, 56, 57 et 58).

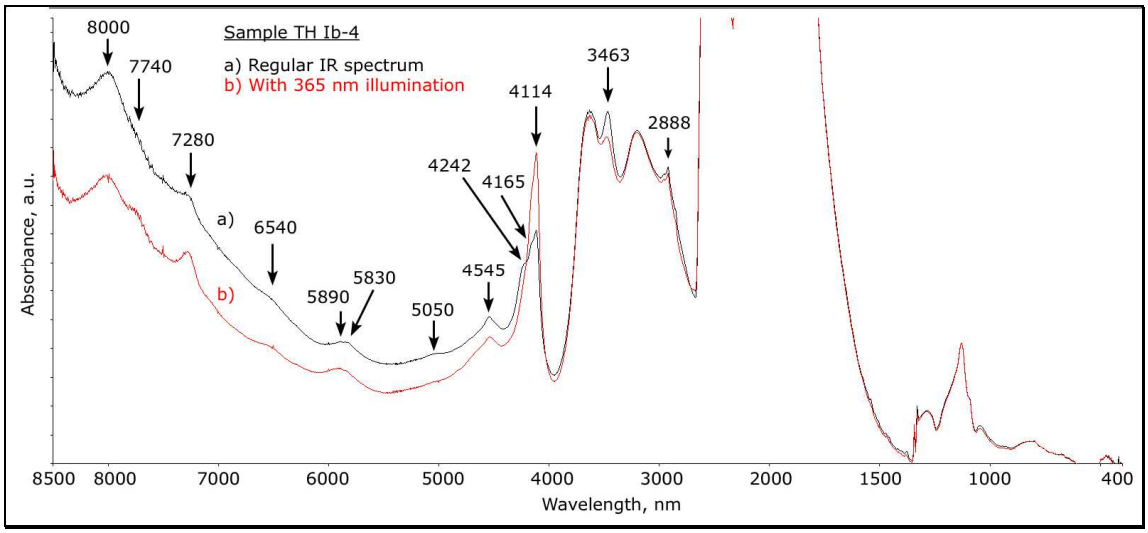


Fig. 51. Le spectre infrarouge du diamant « olive » de type Ib TH Ib-4 avec un amber center fort à 4114 cm^{-1} et 4242 cm^{-1}, modifié par un amber center à 4165 cm^{-1}. L'exposition à une source UV à 365 nm pendant l'acquisition cause une réduction de l'absorption à 3463 cm^{-1} et 2888 cm^{-1} alors que les absorptions à 4114 cm^{-1} et 4165 cm^{-1} augmentent.

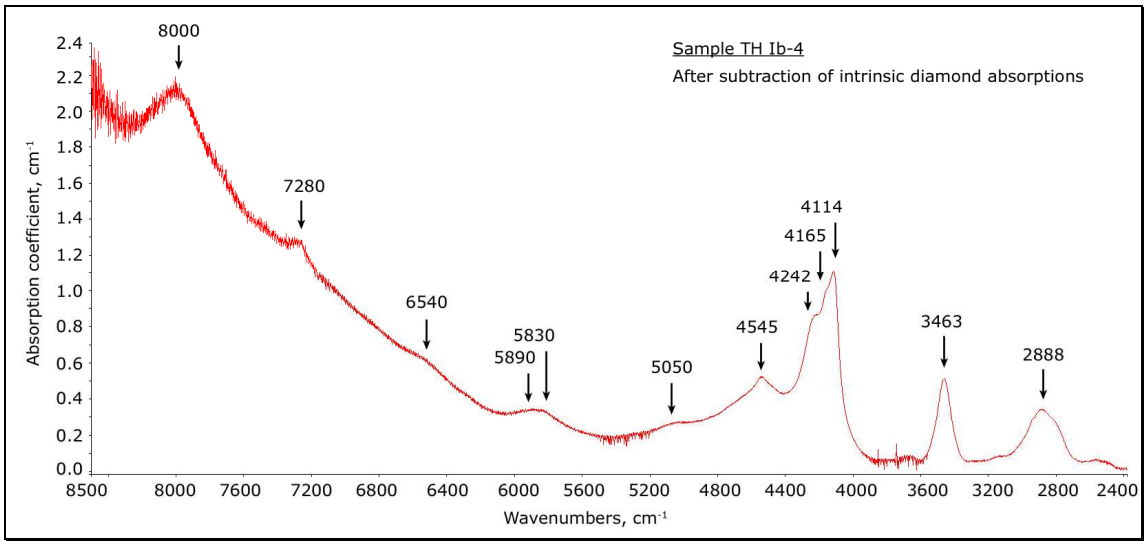


Fig. 52. Les détails du spectre infrarouge du diamant « olive » échantillon TH Ib-4 après soustraction des absorptions intrinsèques du diamant. Il est clairement visible qu'il y a une bande associée à l'amber center à 2888 cm^{-1}. Cependant cette bande est assez faible et comme on a souvent des faibles artefacts liés à la matière organique (par ex aux traces de doigts) dans ce domaine spectral c'est très facile de la rater.

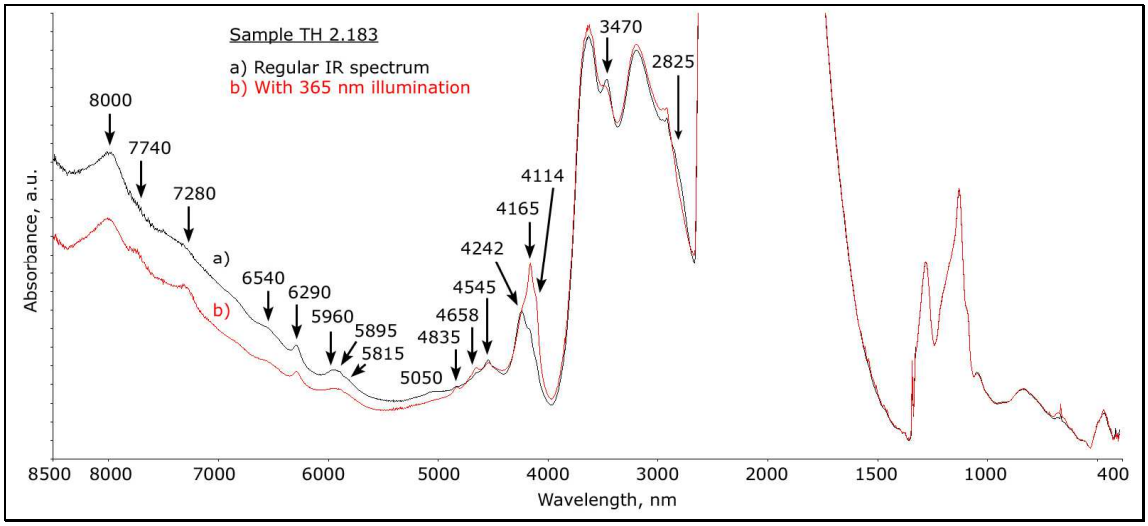


Fig. 53. Le spectre infrarouge d'un diamant type Ib>IaA olive avec l'amber center à 4242 et 4165 cm^{-1}. Après exposition à un rayonnement UV à 365 nm les absorptions à 4114 cm^{-1} et à 4165 cm^{-1} augmentent, alors que l'absorption à 3470 cm^{-1} diminue fortement.

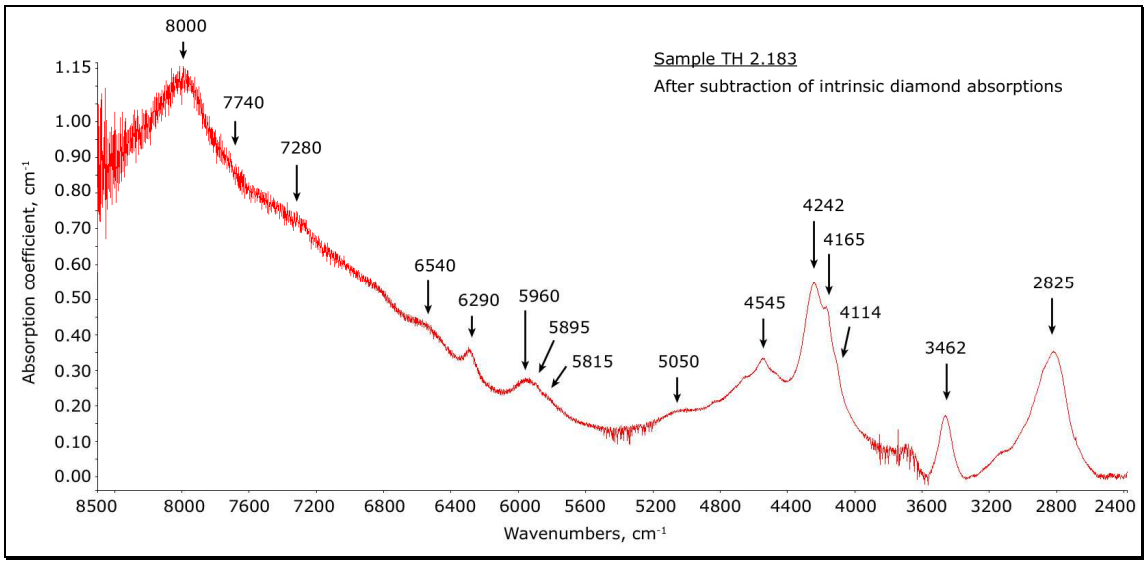


Fig. 54. Les détails du spectre infrarouge du diamant « olive » échantillon TH 2.183 après soustraction des absorptions intrinsèques du diamant. Il est clairement visible qu'il y a une bande associée à l'amber center à 2825 cm^{-1}. Comme cette bande – quand elle se trouve intégrée dans l'absorption intrinsèque du diamant - est toujours assez discrète, il est facile de ne pas la remarquer.

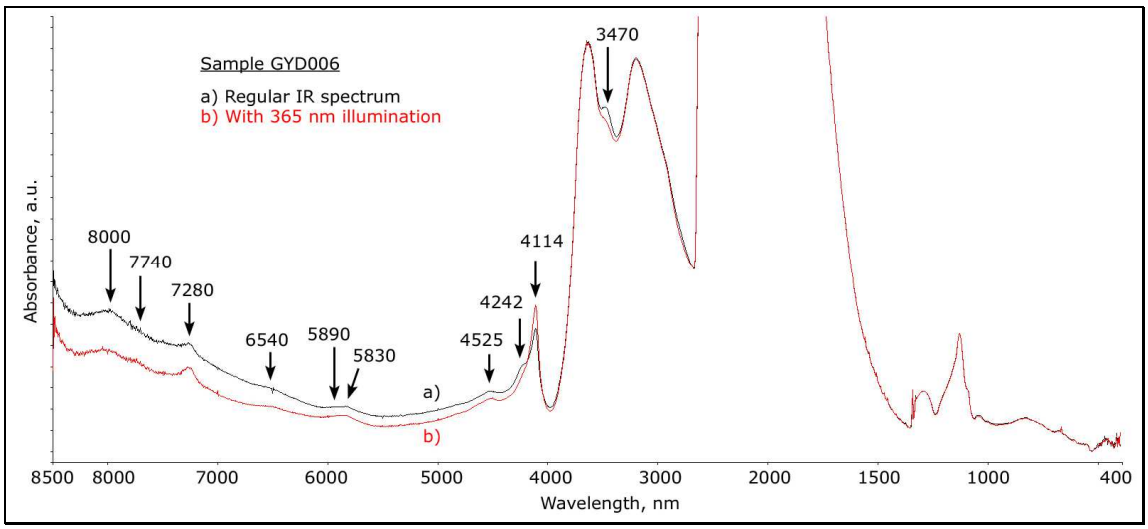


Fig. 55. Le spectre infrarouge d'un diamant « olive » du type Ib avec un amber center fort à 4114 cm^{-1} et 4242 cm^{-1}. L'amber center avec absorption principale à 4114 cm^{-1} est très commun dans les diamants Ib olive à bruns. Une illumination avec une radiation à 365 nm (la technique « PIA », photo-induced absorption) pendant l'acquisition cause une diminution de l'absorption à 3470 cm^{-1} pendant que l'absorption à 4114 cm^{-1} augmente.

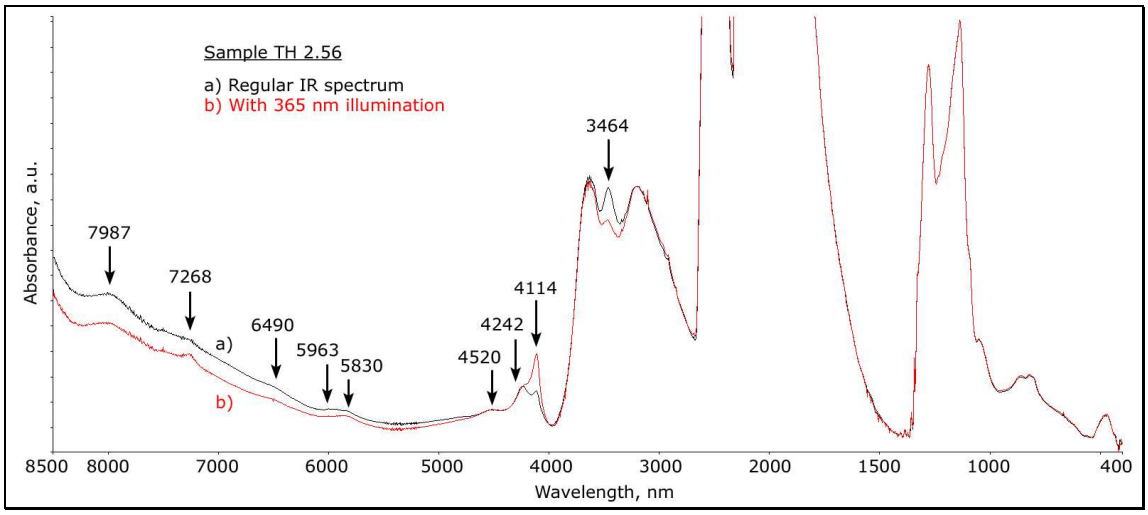


Fig. 56. Le spectre infrarouge d'un diamant type Ib/IaA brun jaune olive avec l'amber center à 4242 cm^{-1} qui domine l'amber center à 4114 cm^{-1}. Avec la technique PIA l'absorption à 4114 cm^{-1} double en intensité, alors que l'absorption à 3464 cm^{-1} diminue fortement.

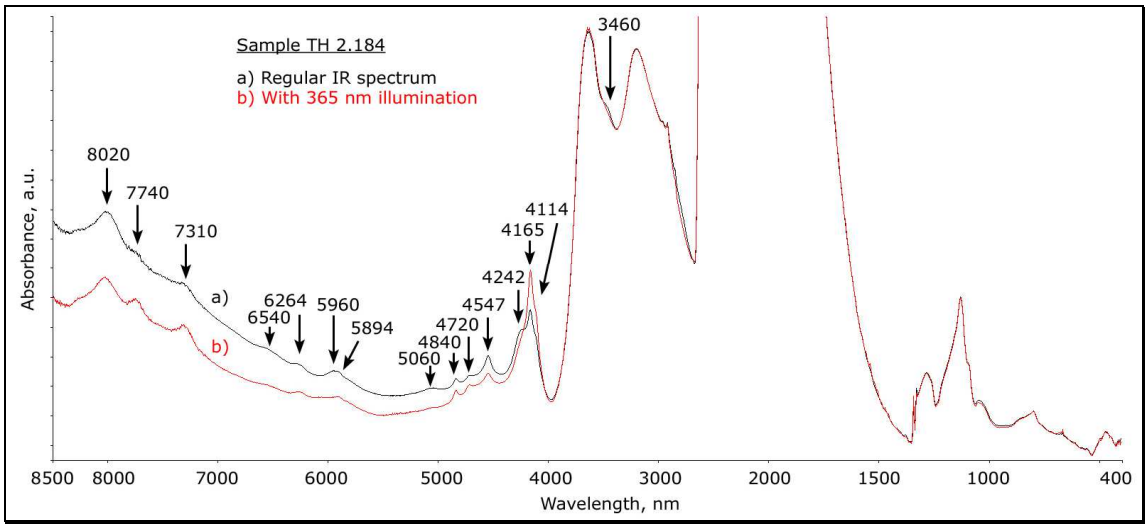


Fig. 57. Le spectre infrarouge d'un diamant type Ib>IaA olive avec l'amber center à 4242, 4165 et 4114 cm^{-1}. Avec la technique PIA l'absorption à 4114 cm^{-1} et l'absorption à 4165 cm^{-1} augmentent pendant que l'absorption à 3460 cm^{-1} diminue.

Le fait que certaines bandes de l'amber center sont modifiés par « PIA » clairement montre que ces absorptions sont de transitions électroniques et non vibrationnelles. Cela est cohérent avec les résultats de Massi et al. (2005) qui ont démontrés cela par spectroscopie infrarouge à basse température. L'effet « PIA » montre qu'il y a un échange d'électrons au moins entre le centre à 4100 et le centre à 3460. Cela indique que les deux sont probablement liés au même défaut avec une différente charge. Cet effet est connu entre les défauts H2 $(N\text{-}V\text{-}N)^-$ et H3 (N-V-N), comme l'intensité entre eux change avec illumination aux UV.

Une interprétation de de la structure des amber centers dans les spectres infrarouges des diamants Ib est très difficile comme la structure consiste de plusieurs ZPL's superposées, et donc on observe un mélange de structures vibroniques. Dans

les spectres des diamants Ib les absorptions suivantes sont interprétées comme ZPL's: 4242 cm^{-1}, 4165 cm^{-1}, 4100 à 4114 cm^{-1}, 4065 cm^{-1}, 3458 à 3475 cm^{-1} et 2825 à 2888 cm^{-1} et possiblement la bande à 4545 cm^{-1}. Si on fait l'hypothèse que les absorptions qui se trouvent dans un domaine très proche sont la même ZPL nous avons donc au moins six ou sept ZPL's. L'absorption à 2825 cm^{-1} est probablement la transition électronique qui se trouve le plus loin dans l'infrarouge, dans un domaine où habituellement on attend juste des absorptions vibrationnelles comme les absorptions des élongations du groupement C-H.

La présence de l'amber center uniquement dans les diamants type Ib qui montrent des forts signes de déformation, indique que cette structure d'absorption est directement liée à la déformation plastique après croissance, comme c'est aussi le cas pour les diamants type Ia. Alors que dans les diamants type Ia déformés plastiquement l'amber center est juste présent dans les diamants qui contiennent des centres A – dans les diamants IaB il reste indéterminable (Hainschwang, 2004; Massi et al., 2005), dans les diamants Ib déformés il peut toujours être détecté.

Alors que les ZPL's à 4165 et 4065 cm^{-1} sont communes dans les diamants de type Ib et aussi type Ia, les ZPL's entre 4100 à 4114 cm^{-1}, 4242 cm^{-1}, 3458 à 3475 cm^{-1} et 2825 à 2888 cm^{-1} sont caractéristiques des diamants Ib exclusivement, et ne sont jamais présentes dans les spectres infrarouges des diamants type Ia.

1.9. Les absorptions infrarouges liées à l'hydrogène dans les diamants type Ib

1.9.1. Diamants naturels

Pendant que les défauts liés à l'hydrogène détectables par spectroscopie infrarouge sont très communs dans les diamants type Ia (Fritsch et al., 2007a; Fritsch et al., 1991) c'est plutôt inhabituel de détecter des hautes concentrations d'hydrogène dans les diamants Ib (Hainschwang et al., 2006; Woods and Collins, 1983).

La grande majorité des diamants analysés pour ce travail montrent des absorptions infrarouges associées avec l'hydrogène, mais c'est apparent que les diamants type Ib, Ib/IaA et IaA>Ib de croissance octaédrique qui ne contiennent pas de centre Y ne contiennent jamais de l'hydrogène actif en spectroscopie infrarouge (Fig. 60).

Dès que ces types de diamants contiennent des centres Y les absorptions liées à l'hydrogène sont détectables: dans les spectres des diamants avec le centre C qui domine le centre Y on voit typiquement deux faibles absorptions à 3394 et 3342 cm^{-1} (Fig. 60), souvent aussi avec une faible absorption à 3107 cm^{-1}.

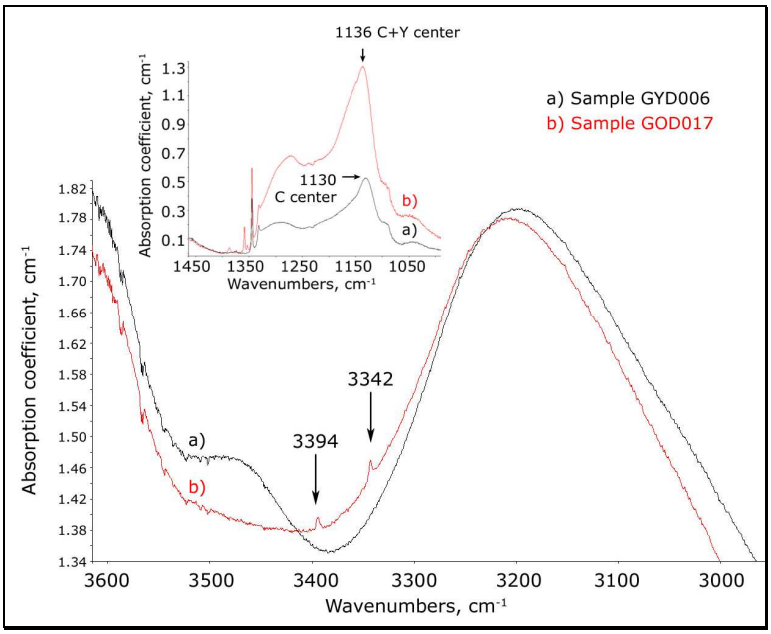


Fig. 60. Les spectres infrarouges de deux diamants Ib avec un teneur en centre C bas à très bas. Alors que le spectre du diamant Ib sans centre Y (trace a) ne montre pas la moindre trace d'hydrogène, le spectre de la pierre avec des centres Y (trace b) montre de très faibles absorptions liées à l'hydrogène à 3342 et 3394 cm^{-1}.

Quand le teneur en centre Y et X est plus important les spectres liés à l'hydrogène deviennent plus complexes et des spectres qui indiquent de concentrations d'hydrogène relativement élevées peuvent parfois être observés (Fig. 61). Au total 155 absorptions associées avec de l'hydrogène ont été déterminées dans les spectres des diamants avec le centre Y et X dominant analysés ici. La liste complète de ces absorptions peut être trouvée dans l'article sur le centre Y inclus dans la section « spectroscopie infrarouge ». Les spectres micro-infrarouges présentés dans figure x montrent que dans les secteurs qui contiennent le centre Y les absorptions liées à l'hydrogène sont détectées, alors que le secteur sans centre Y ne contient pas la moindre trace d'hydrogène. La grande majorité de ces 155 absorptions est inconnue dans les diamants de type Ia.

En conclusion il peut être constaté que le centre C ne joue aucun rôle dans un défaut lié à l'hydrogène actif en spectroscopie infrarouge. Dans un diamant type Ib de croissance octaédrique il faut donc le centre Y pour pouvoir observer des absorptions liées à l'hydrogène.

Le fait que même dans les diamants IaA>Ib de croissance octaédrique sans centre Y on n'observe aucune trace d'hydrogène en spectroscopie, indique que le centre A ne joue pas non plus de rôle dans les défauts d'hydrogène des diamants type Ib de croissance octaédrique.

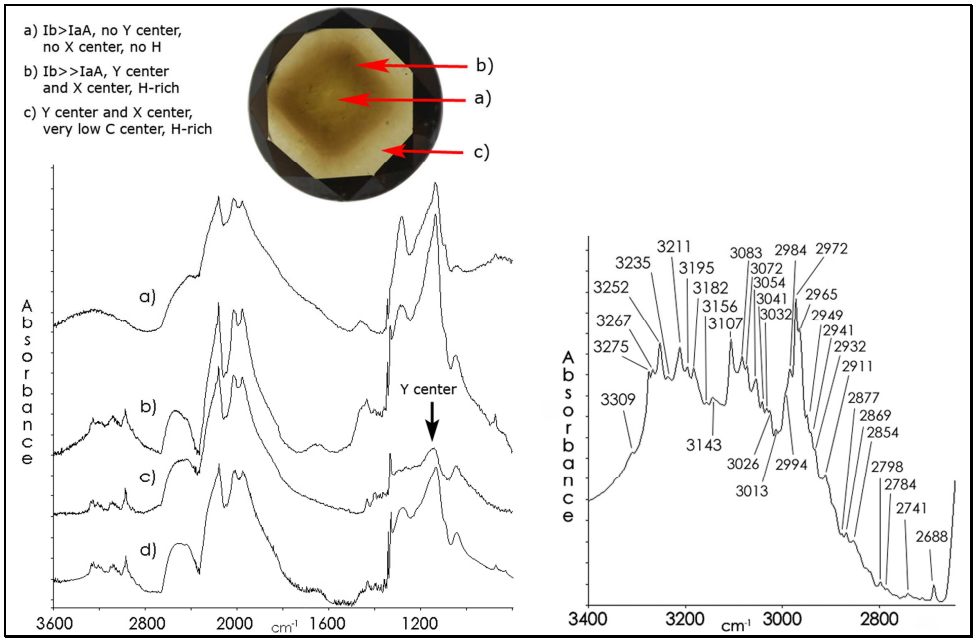


Fig. 61. Les spectres micro-infrarouges d'un diamant type Ib>centre Y>IaA avec une grande quantité d'absorptions liées à l'hydrogène. Les points mesurés indiquent que l'hydrogène se trouve seulement dans les secteurs qui contiennent le centre Y; le secteur sans centre Y (trace a) ne montre aucune absorption liée à l'hydrogène.

L'hydrogène est toujours détecté dans des concentrations assez importantes dans les diamants de croissance mixte octaédrique-cuboïde. Les détails de morphologie sont donnés plus bas dans ce travail. Dans les spectres il y a dans tous les cas un « massif » d'absorptions entre ±3350 et 3000 cm^{-1} avec l'absorption à 3107 cm^{-1} dominante, plus une absorption plus large centré à 3474 cm^{-1} (Figs. 62 à 63); cette bande n'a aucun lien avec la bande qui se trouve centrée entre 3458 et 3475 cm^{-1} dans les diamants Ib contenant un amber center. Dans les échantillons très riches en azote et hydrogène un grand nombre d'absorptions est détectable, la majorité entre eux étant des harmoniques et combinaisons des absorptions principales d'hydrogène (Figs. 62 à 65). Ces diamants sont toujours des diamants IaA>>Ib avec des teneurs en azote agrégé très élevées et des teneurs en centres C relativement basses (Fig. 62). Dans les diamants analysés en détail le teneur d'azote sous forme de centre A calculée se situe entre 870 et 1900 ppm, alors que la teneur en centre C est seulement 6.6 à 64 ppm.

Les spectres infrarouges de ces diamants sont toujours pratiquement identiques, les seuls paramètres qui varient de spectre à spectre étant l'intensité des absorptions d'azote et d'hydrogène. Dans le « massif » situé dans le domaine des absorptions d'élongation des défauts d'hydrogène (±3350 à 3000 cm^{-1}) les proportions relatives entre les absorptions individuelles varient seulement très peu.

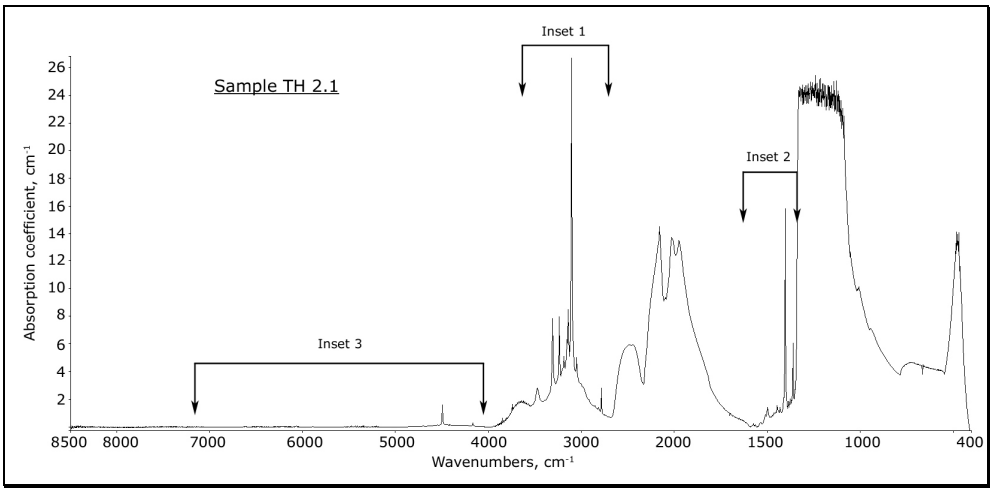


Fig. 62. Le spectre infrarouge d'un diamant de croissance mixte cuboïde-octaédrique très riche en hydrogène (échantillon TH 2.1) montrant des absorptions liées à l'hydrogène caractéristiques et pratiquement toujours présentes dans les diamants de cette forme de croissance spécifique.

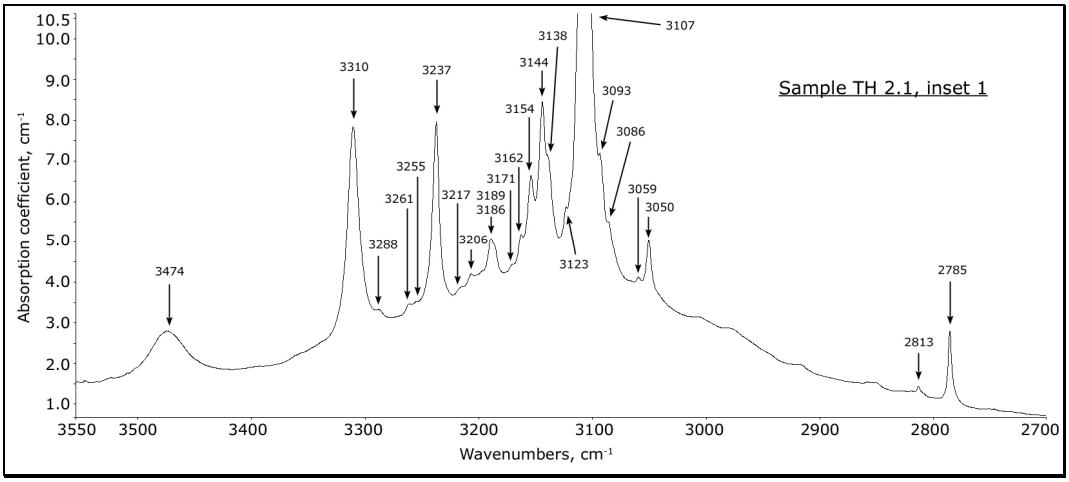


Fig. 63. Les détails des absorptions dans la zone 3550 et 2700 cm^{-1} du diamant croissance mixte cuboïde-octaédrique riche en hydrogène (échantillon TH 2.1).

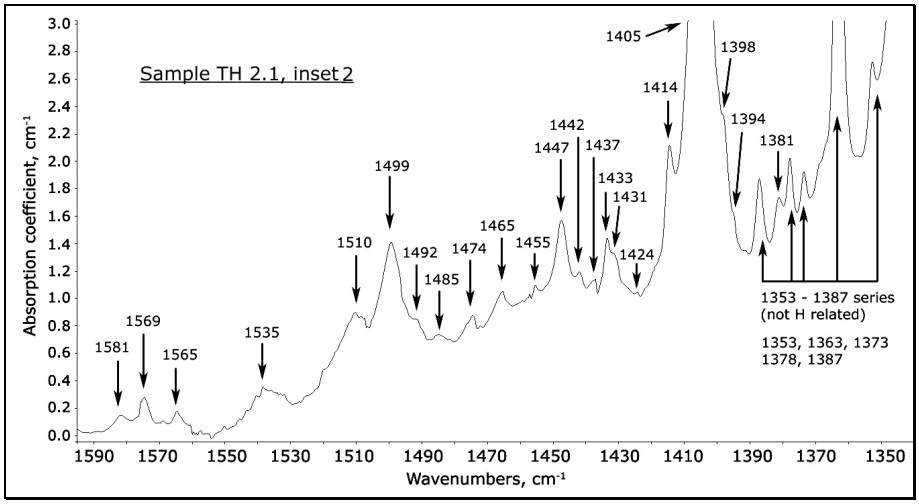


Fig. 64. Les détails des absorptions dans la zone 1590 et 1350 cm^{-1} du diamant croissance mixte cuboïde-octaédrique riche en hydrogène (échantillon TH 2.1).

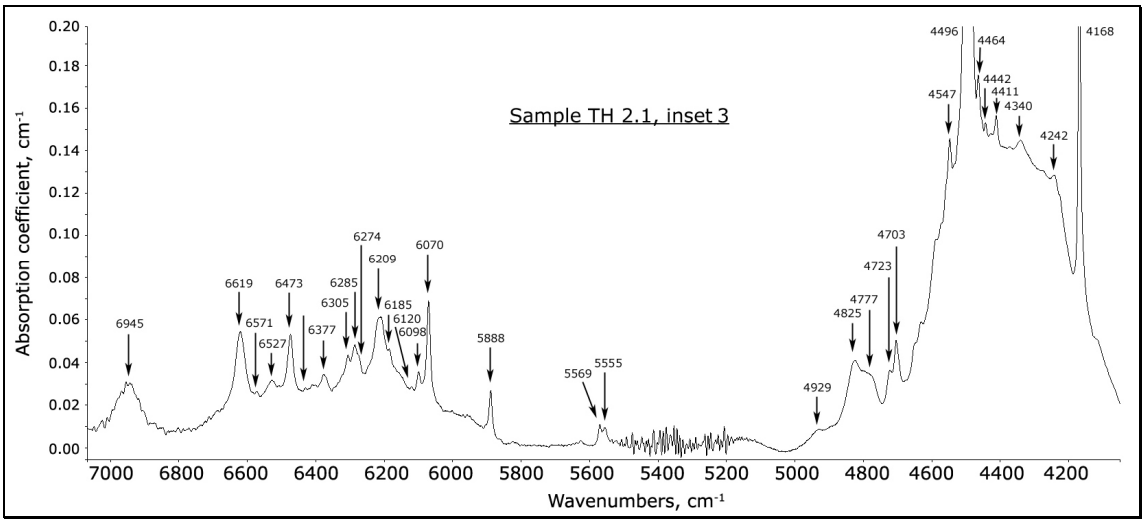


Fig. 65. Les détails des absorptions dans la zone 7050 et 4000 cm^{-1} du diamant croissance mixte cuboïde-octaédrique riche en hydrogène (échantillon TH 2.1). On notera « the elusive » (De Weerdt and Collins, 2006a) 5555 cm^{-1}, qui est en fait facile à trouver si on choisi bien son diamant.

Huit diamants bruts inclus dans ce travail (TH 2.175-1 à TH 2.175-8), tous avec des spectres infrarouges identiques à celui montré dans figure 62, ont une morphologie très spécifique : tous les cristaux sont de croissance mixte simultanée cuboïde-octaédrique « cube rentrant » (Welbourn et al., 1989). Dans ce mode de croissance des secteurs cuboïdes peu épais se développent entre des secteurs octaédriques se finissant en étoile à trois branches. Cela produit des formes de croissance inhabituelles, souvent interprétées – à tort – comme des cristaux « hopper » (voir couverture du Journal of Gemmology volume 25, n° 7 de juillet 1997) ou squelettiques, ou encore comme des formes de dissolution (Fig. 66). Les analyses des grandes quantités de diamants « mêlé » jaunes à orange de couleur très saturée (±100'000 pierres) durant cette thèse ont démontrées que la grande majorité des pierres jaune intense à vif sont d'une croissance mixte cuboïde-octaédrique et que beaucoup entre eux sont des diamants « cube-rentrant ».

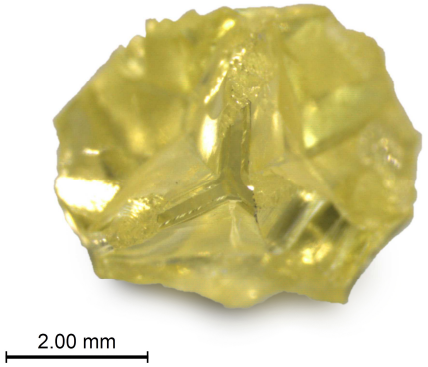


Fig. 66. Un diamant brut croissance mixte cuboïde-octaédrique « cube rentrant » riche en hydrogène (échantillon TH 2.175-2). Ce type de diamant montre toujours un spectre IR comme celui illustré en figure 62.

Dans les spectres des diamants avec un caractère Ib (et non pas de type Ib) l'hydrogène est toujours détectable, cependant seuls les diamants caméléon contiennent des concentrations considérables, alors que les diamants colorés par l'absorption à 480 nm et la grande majorité d'autres diamants avec un caractère Ib contiennent relativement peu d'hydrogène. Les diamants colorés jaunes à orange par la bande à 480 nm et les diamants 480 nm caméléon ont souvent des signatures spectroscopiques de l'hydrogène similaires (Fig. 67, trace a et b), avec l'absorption à 3107 cm^{-1} dominante et des petites absorptions présentes qui ont été associées avec un caractère Ib, par ex. 3181 et 3144 cm^{-1}(Woods and Collins, 1983).

Les signatures d'absorptions infrarouges liées à l'hydrogène dans le groupe large de diamants avec un caractère Ib sont très variables et complexes (Fig. 67). Plus de détails peuvent être trouvés ailleurs (Fritsch et al., 2007b; Hainschwang and Notari, 2004b; Hainschwang et al., 2005b; Reinitz et al., 1998).

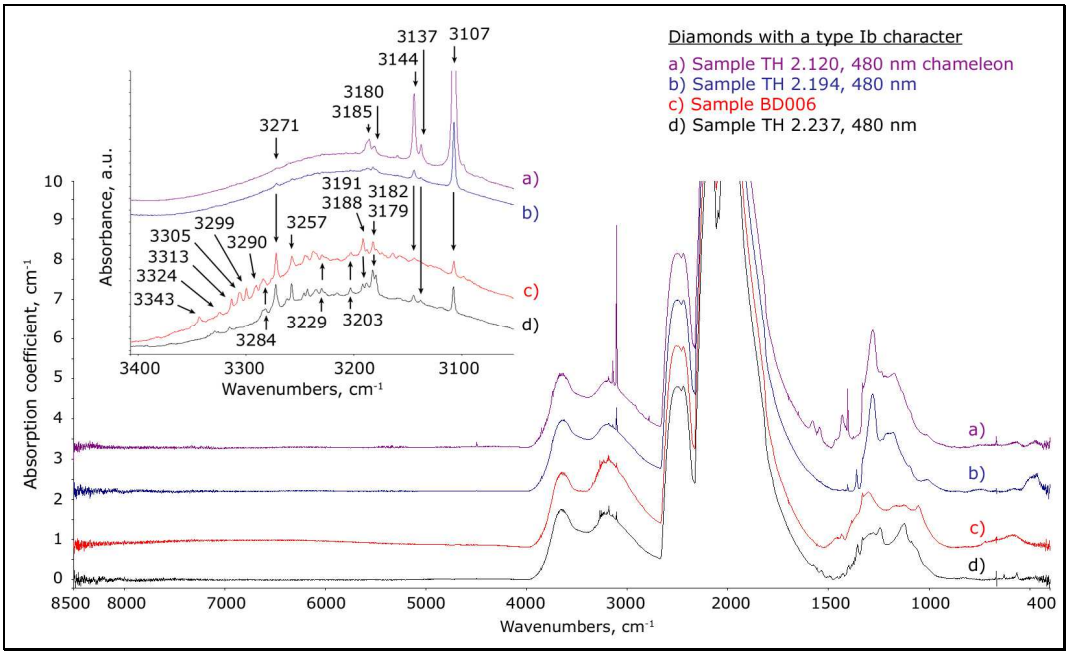


Fig. 67. Les spectres infrarouges des diamants avec un caractère Ib, donc des diamants avec les absorptions du centre C indéterminables via spectroscopie infrarouge mais des propriétés qui indiquent que le centre C influence les propriétés de ces diamants. Une grande quantité d'absorptions liées à l'hydrogène est détectable dans ces diamants.

1.9.2. Diamants synthétiques

Dans les spectres des diamants synthétiques type Ib non-traités, de croissance HPHT commerciale, l'hydrogène n'est généralement pas détectable par spectroscopie infrarouge (Kiflawi et al., 1996). Dans aucun diamant synthétique HPHT non traité inclus dans ce travail la moindre trace d'hydrogène a été trouvée. Des fortes absorptions du système 3098/3107 cm^{-1} plus l'absorption à 3237 cm^{-1} ont été seulement déterminées dans des très petits (±100 microns) diamants synthétiques HPHT type IaA obtenus à partir d'un solvant Fe_3-N avec du carbone enrichi en ^{13}C à la très haute température de croissance de 1850°C (De Weerdt et al., 2003). Au contraire des diamants naturels où la bande à 3107 cm^{-1} domine toujours fortement, la bande à 3098 cm^{-1} est dominante dans ces synthèses. La bande à 3107 cm^{-1} est

donc l'élongation C-H du ^{12}C et la 3098 cm^{-1} l'élongation C-H du ^{13}C (Woods and Collins, 1983).

Il est connu que les bandes du système 3107 cm^{-1} peuvent être introduites dans le diamant synthétique par traitement HPHT (Kiflawi et al., 1996). Le même effet a été produit dans un diamant synthétique traité HPHT durant ce travail: le centre C a été transformé en agrégats A et B, et les absorptions du système 3107 cm^{-1} sont apparues (voir section « Traitements », figure 208). Il est inconnu si les absorptions d'hydrogène induit par traitement sont causées par un effet de diffusion de l'extérieur ou si l'hydrogène est déjà présent dans la structure du diamant mais dans un état inactif en infrarouge.

2. Techniques microscopiques

Ce chapitre présent les observations d'inclusions et structures internes en immersion et entre polariseurs croisés. Elles sont présentées par catégories de diamant, naturel d'abord et synthétique ensuite.

2.1. Diamants naturels

2.1.1. Diamants jaune à orange type Ib>centre Y

Les diamants type Ib jaune à orange (souvent avec une sous-teinte brune), dont les spectres infrarouges typiques montrent le centre C qui domine le centre Y, ont une couleur distribuée soit assez homogène soit plus foncée au cœur que dans la périphérie (Fig. 68, gauche). Quand on observe ce type de diamant entre polariseurs croisés on peut voir des motifs typiques pour des diamants qui ont subis une déformation plastique, avec des lignes d'extinction grises à noires parallèles à (111) et des couleurs d'interférence parfois intenses (Fig. 68, droit). Malgré ces indications de déformation plastique la présence du « graining » coloré (des bandes très fines parallèles à [111] colorées en brun ou rose) est rarement observée dans les diamants inclus dans ce travail.

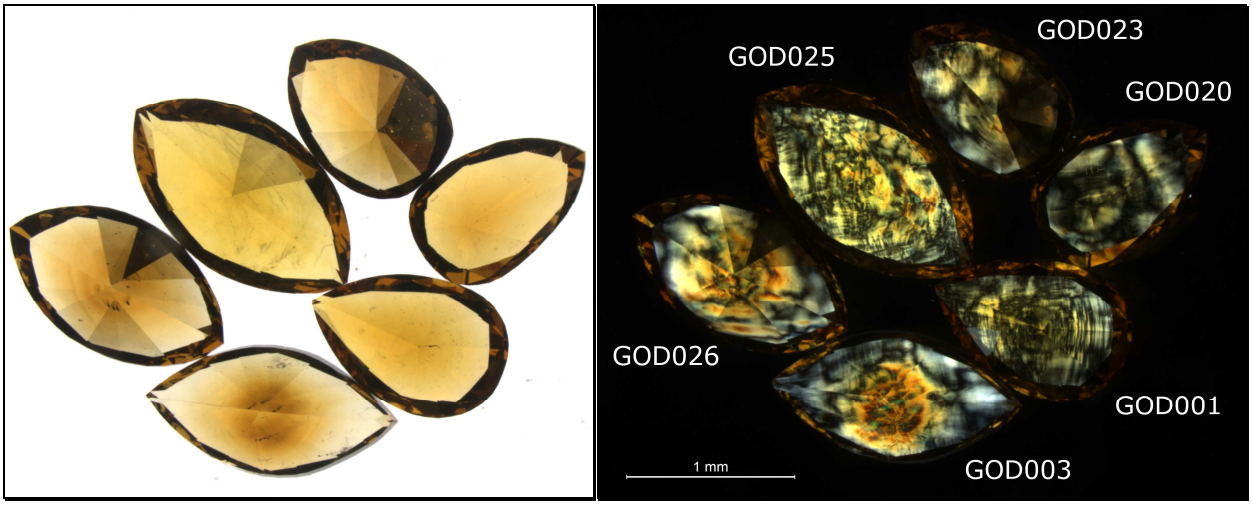


Fig. 68. Les images des diamants oranges à sous-teinte jaune (et aussi brune) type Ib>centre Y en immersion sans polariseurs (gauche) et entre polariseurs croisés (droite). Ces diamants ont souvent une couleur plus foncée au centre qu'en périphérie et montrent des indications de déformation plastique (biréfringence anormale).

Les inclusions caractéristiques dans ce type de diamant – et en fait dans tous les diamants naturels dans lesquels le centre C est détectable en spectroscopie infrarouge – sont des particules minuscules qui forment des nuages typiquement irréguliers et pas très denses (Fig. 69, a et b), qui peuvent former des structures similaires à des « fingerprints » (Fig. 69, c), un type d'inclusion qu'on connait dans d'autres gemmes (corindon, quartz…) quand des fractures guérissent. Parfois ces nuages sont plus denses et ont des formes vaguement géométriques (Fig. 69, d).

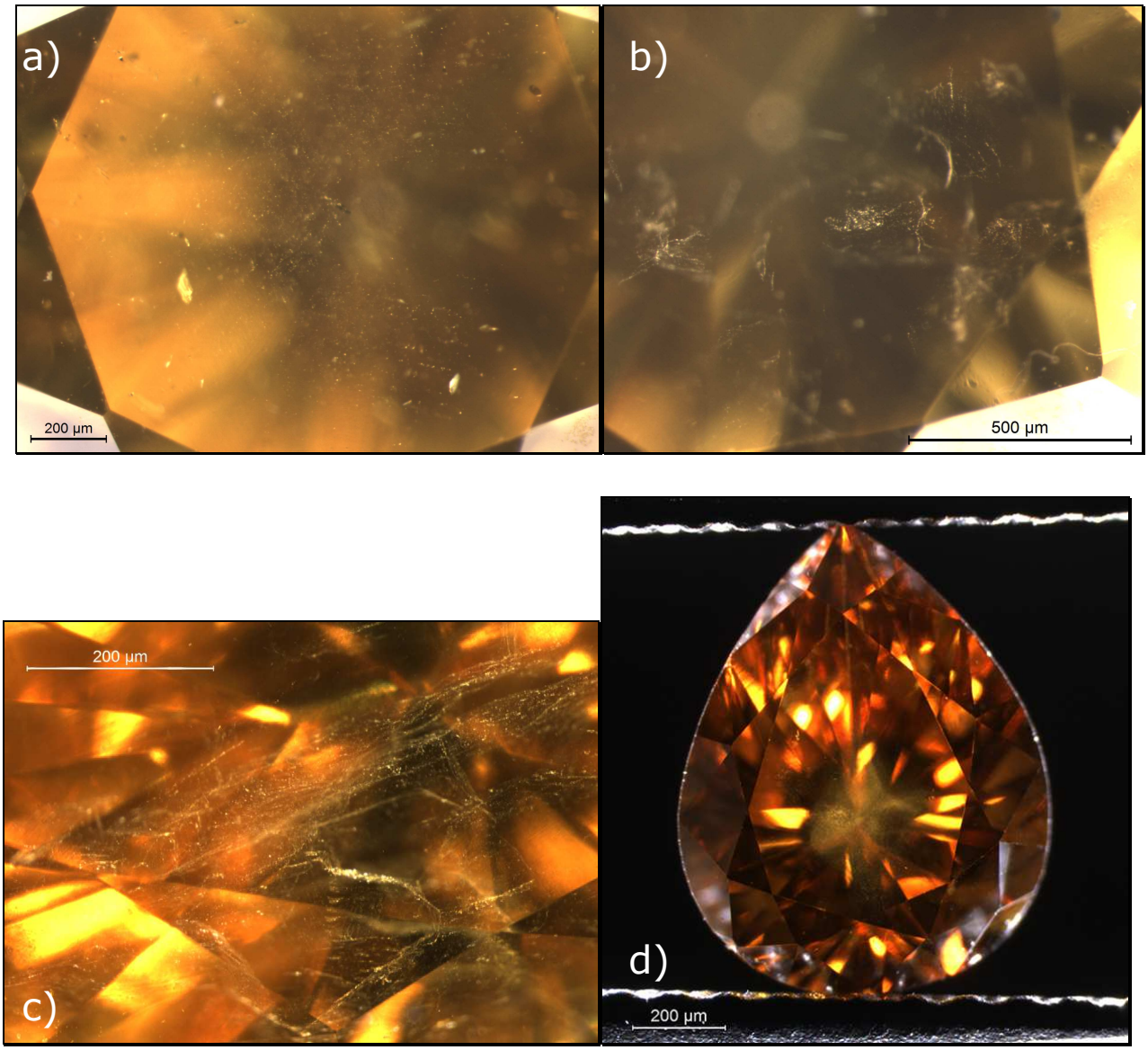


Fig. 69. Les inclusions les plus communes dans les diamants type Ib naturels sont des petites particules qui forment parfois des nuages assez denses, et parfois des structures qui ressemblent à des fractures guéries.

2.1.2. Diamants « olive » type Ib avec « amber center »

En immersion ces diamants montrent pratiquement toujours des plans colorés soit brun soit « olive », donc du « graining coloré » parallèle à (111) (Fig. 70, gauche). Ce type de graining est caractéristique pour les diamants qui ont subi une déformation plastique considérable (Fisher et al., 2009; Gaillou et al., 2010).

Cette déformation plastique se manifeste quand les diamants sont analysés entre polariseurs croisés : ces diamants montrent les mêmes indicateurs de déformation plastique comme décrite au-dessus, mais l'extinction est plus prononcée que dans les diamants jaune à orange (Fig. 70, droite).

Fig. 70. Le « graining brun à olive » est presque toujours présent dans les diamants type Ib « olive »; entre polariseurs croisés il apparaît que ces pierres ont subis une déformation plastique importante.

2.1.3. Diamants jaune à orange, type IaA>>Ib riche en azote, cuboïde-octaédrique « cube rentrant »

Ces diamants représentent la majorité des diamants jaune vifs de petite taille, dits « mêlé ». En immersion on peut voir que beaucoup de ces diamants sont fortement zonés, avec des secteurs jaunes et des secteurs plus clairs ou incolores (Fig. 71). Assez souvent on peut observer une zone centrale jaune et une périphérie jaune claire à incolore. Ce secteur central coloré peut avoir une forme géométrique, par exemple cube (fig. 71, centre gauche). Dans aucun des diamants analysés le phénomène du « graining coloré » a été observé.

Entre polariseurs croisés ces diamants montrent très souvent un motif d'extinction cruciforme (Fig. 71, en haut et centre droit), typique pour des pierres de croissance mixte. Ce motif est induit par une tension générale qui est associée à la présence simultanée des secteurs octaédriques et cubes ou octaédrique et cuboïde (Koivula, 2000). Les motifs indiquant une déformation plastique sont assez rares. Les motifs d'extinction cruciformes sont bien connus dans les diamants synthétiques HPHT (voir au-dessous).

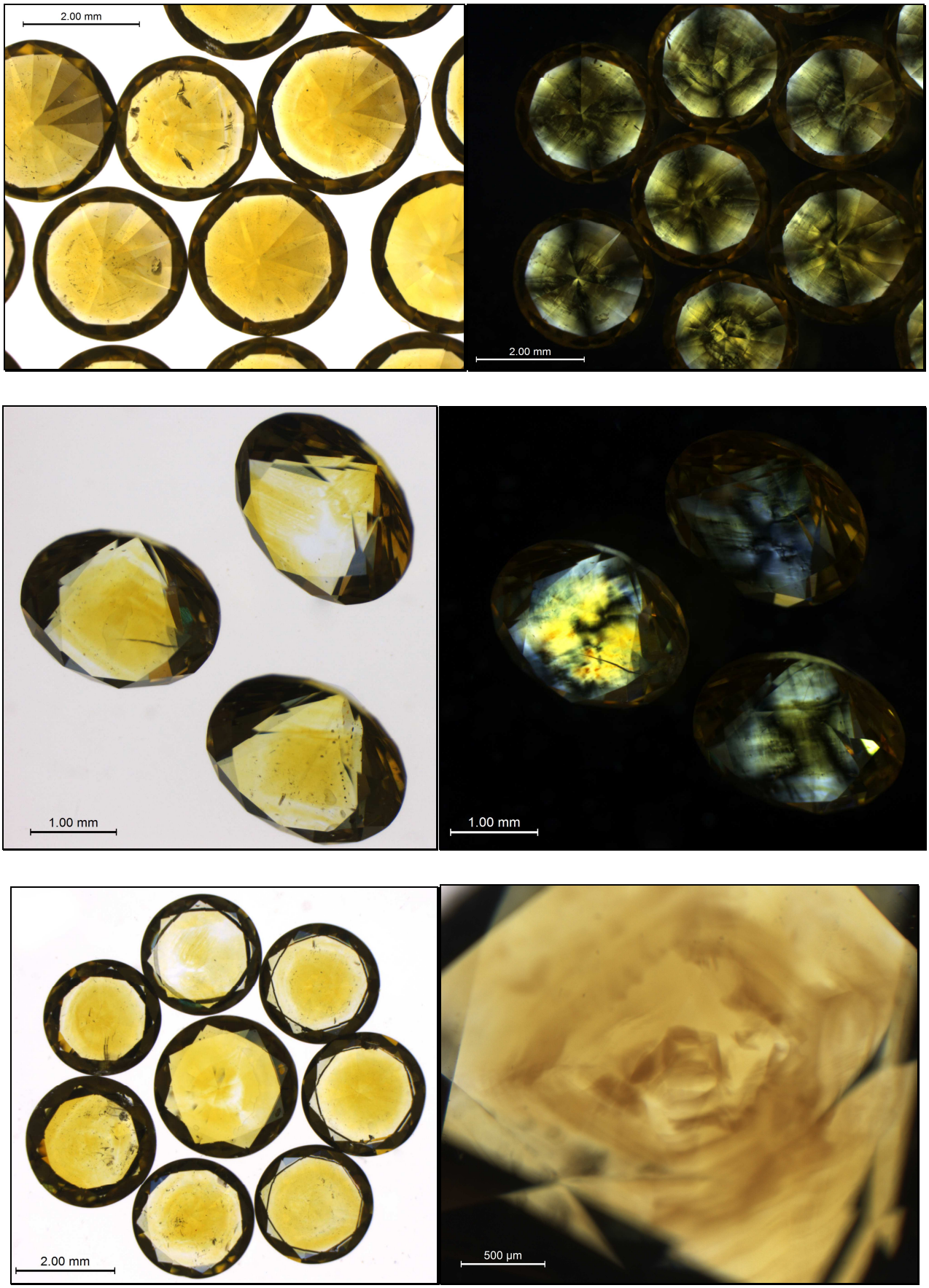


Fig. 71 Les diamants type IaA>>Ib - riches en azote - de croissance mixte cuboïde-octaédrique montrent souvent des zonages de couleur marqués et des motifs d'extinction cruciformes entre polariseurs croisés.

Les inclusions dans ces diamants sont similaires aux inclusions décrits pour les diamants Ib>centre Y jaune à orange, et les inclusions les plus communes sont donc des petites particules. Au contraire des autres types de diamants qui contiennent des centres C, dans ces diamants les nuages qui suivent la morphologie de croissance – dits « fantômes » - sont relativement communs (figs. 72 et 73).

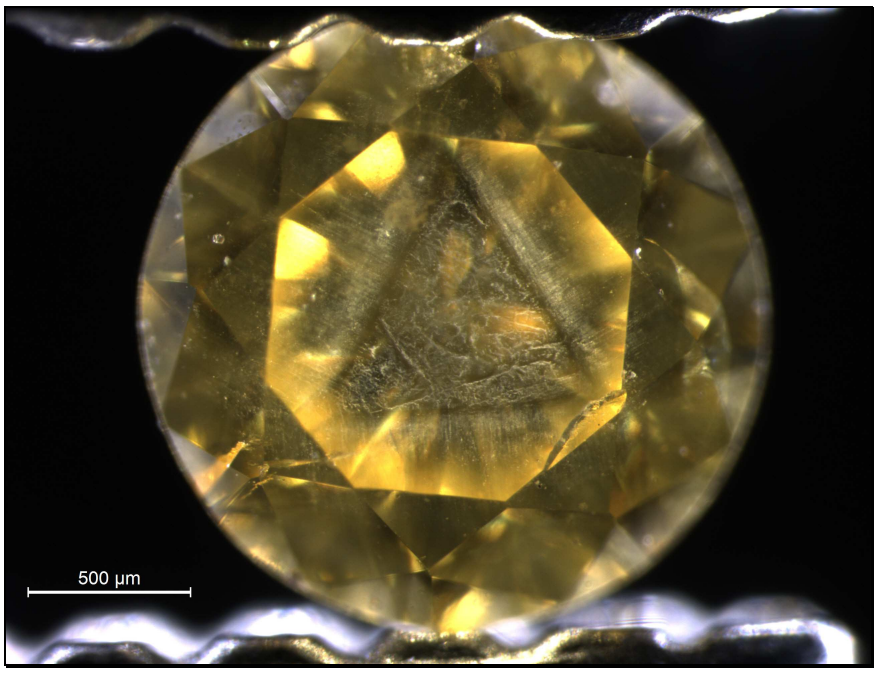


Fig. 72. Un fantôme triangulaire dans un diamant de croissance cuboïde-octaédrique.

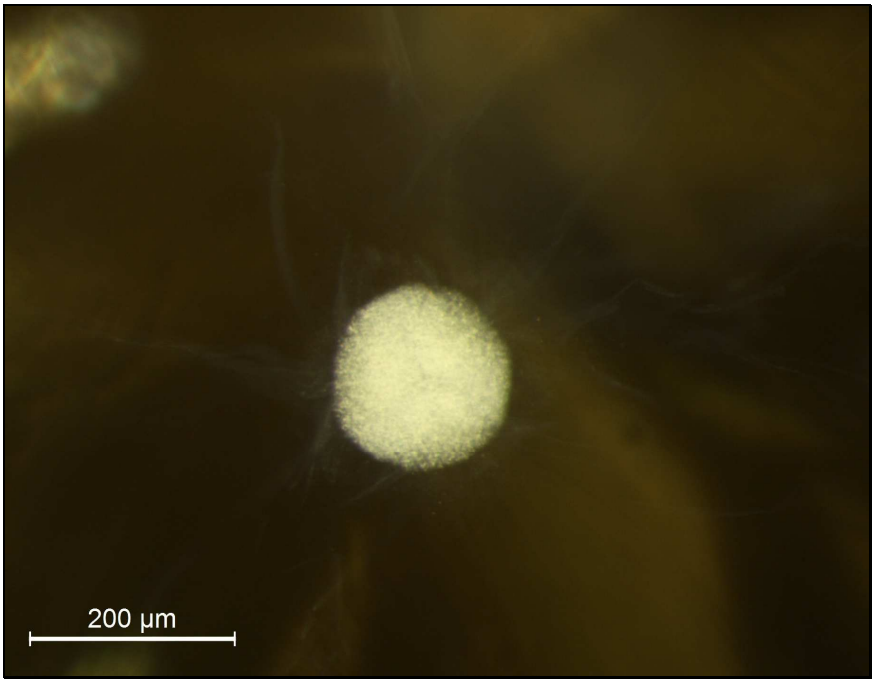


Fig. 73. Un fantôme sphérique avec une croix de symétrie 3 au centre dans un diamant de croissance mixte « cube-rentrant ».

2.1.4. Diamants type IaA>>Ib pauvres en azote

Ces diamants montrent souvent une couleur distribuée d'une manière assez homogène, mais peuvent aussi paraitre zonés avec une périphérie plus claire que la partie centrale (Fig. 74, gauche).

Des motifs d'extinction et des couleurs d'interférence qui indiquent une déformation plastique sont très communs quand on observe ces diamants entre polariseurs croisés (Fig. 74, droite), mais certains peuvent apparaitre pratiquement isotropes, sans aucune indication de biréfringence de tension visible. Certaines pierres montrent des motifs ± cruciformes qui font penser à une croissance mixte cuboïde-octaédrique.

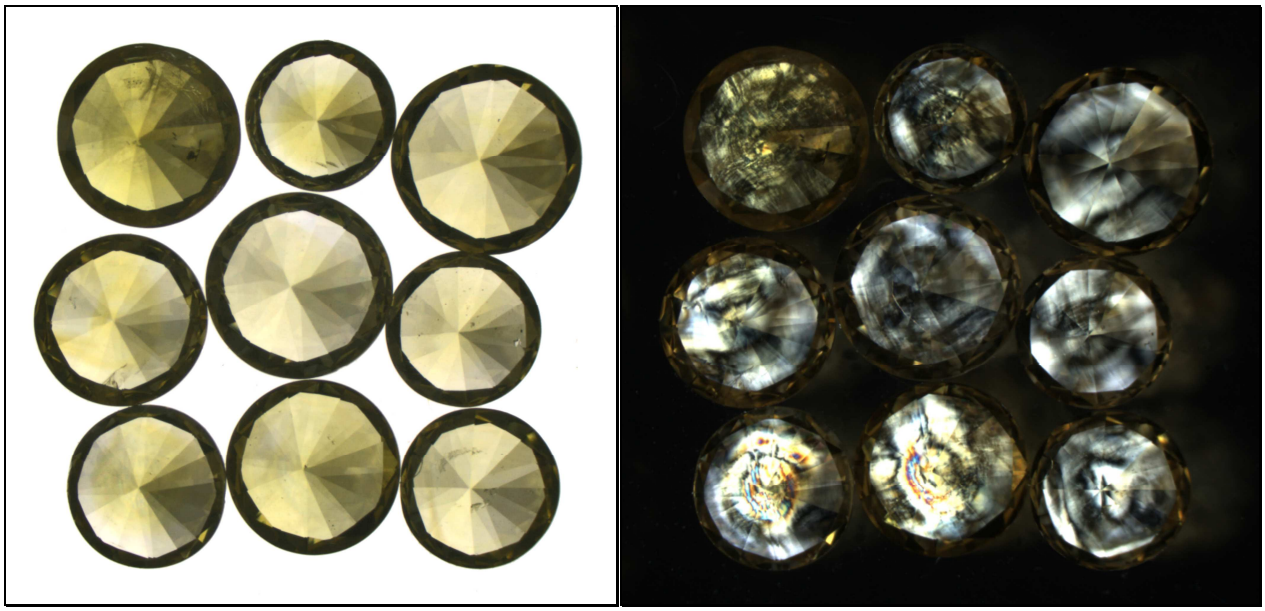


Fig. 74. Les diamants type IaA>>Ib avec une teneur d'azote assez faible sont généralement moins zonés que les diamants de croissance cuboïde-octaédrique décrits au-dessus, et font penser aux diamants type Ib>centre Y jaune à orange. La même chose est vraie entre polariseurs croisés, car on observe des indications assez apparentes de déformation plastique.

2.1.5. Diamants « centre Y »

Il n'est pas trop surprenant que les diamants « centre Y » ressemblent aux diamants type Ib>centre Y jaune à orange, car ces deux catégories forment une série continue. La seule différence apparente entre les deux catégories de diamants est leur distribution de couleur: la couleur des diamants « centre Y » est souvent inhabituellement homogène (Fig. 75, gauche).

L'extinction parallèle à (111) visible entre polariseurs croisés plus les couleurs d'interférence apparentes sont typiques pour tous les diamants avec des biréfringences causés par déformation plastique (Fig. 75, droite).

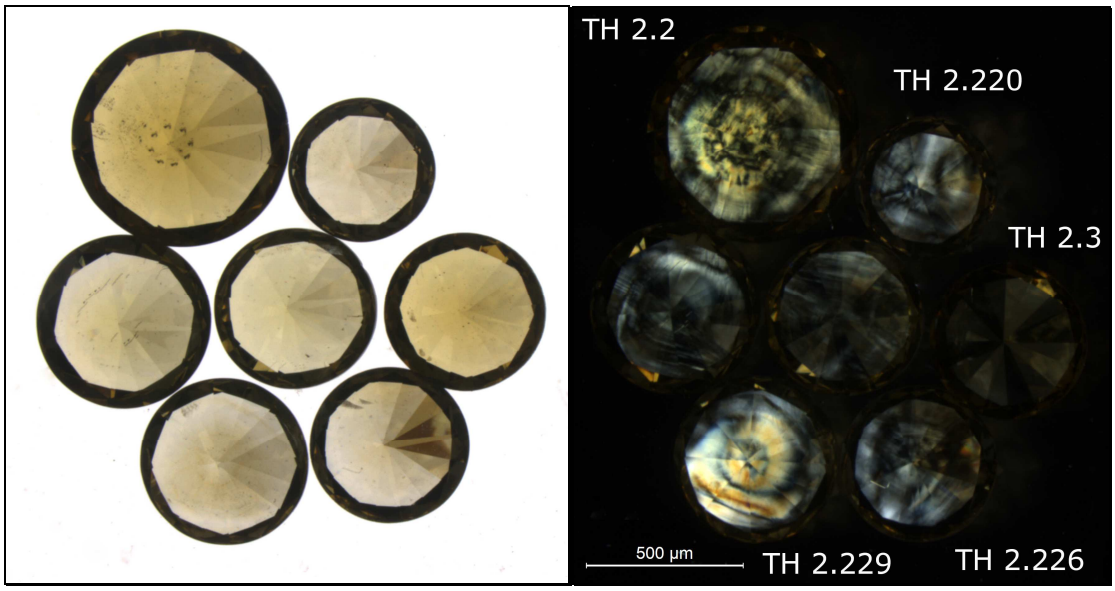


Fig. 75. La distribution de la couleur et les motifs entre polariseurs croisés des diamants « centre Y » sont très similaires à ce qu'on observe pour les diamants type Ib>centre Y jaune à orange, sauf que les diamants « centre Y » ont souvent une distribution de la couleur inhabituellement homogène.

2.1.6. Diamants colorés par la bande à 480 nm

Ces diamants dans lesquels le centre C est souvent indétectable par spectroscopie infrarouge ont des distributions de couleur très variables. Souvent ces pierres sont fortement zonées, avec des secteurs colorés et des secteurs incolores (Fig. 76, gauche).

Entre polariseurs croisés les diamants colorés par la bande à 480 nm montrent seulement rarement des motifs qui indiquent une déformation plastique. Plus courant sont des motifs typiques pour des diamants non déformés, donc des structures irrégulières et pas très contrastées de couleur gris à noir (Fig. 76, droite).

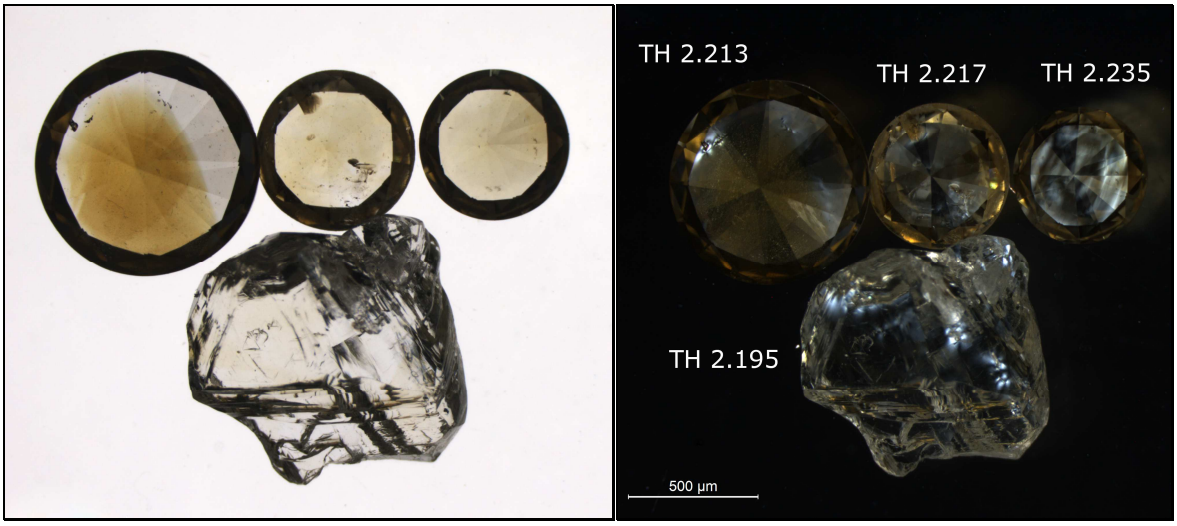


Fig. 76. Les diamants « bande à 480 nm » sont souvent colorés d'une manière inhomogène et montrent généralement très peu d'indications de déformation plastique.

2.2. Diamants synthétiques

2.2.1. Inclusions dans les diamants synthétiques HPHT

Les inclusions les plus caractéristiques des diamants type Ib synthétiques HPHT sont des particules minuscules (Fig. 77, gauche), juste comme c'est aussi le cas pour les diamants type Ib naturels. La différence est très souvent la distribution de ces particules: dans les diamants synthétiques les particules sont généralement distribuées d'une manière très homogène, pendant que dans les diamants naturels ces particules se distribuent d'une manière plus arbitraire et irrégulière, ou parfois même alignées. Dans des cas rares les particules dans les diamants synthétiques sont alignées (Fig. 78).

Dans les diamants synthétiques analysés – majoritairement des diamants entre 1.5 et 3.0 mm – les grosses inclusions de résidus de fondant métallique sont très rares: seulement dans quelques échantillons cela a été observé (Fig. 77, droite).

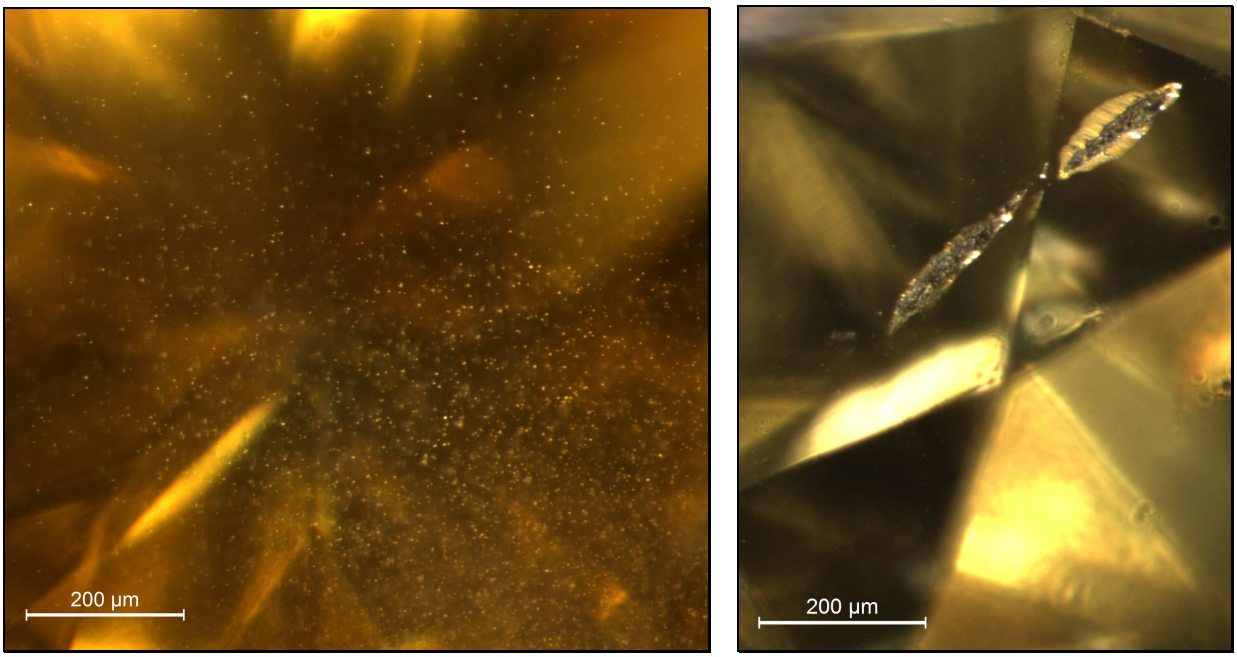


Fig. 77. Des particules distribuées de manière assez homogène sont les inclusions les plus communes des diamants synthétiques type Ib analysés pour ce travail. Beaucoup plus rare sont les résidus métalliques plus grands, comme montré à droite.

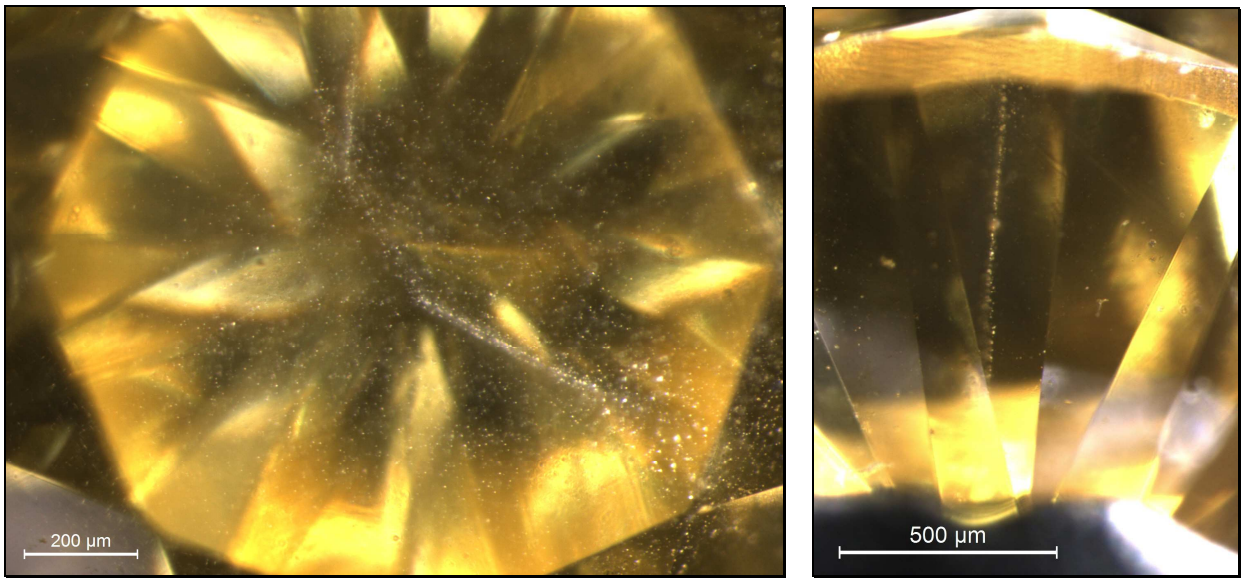


Fig. 78. Dans de cas rares des particules alignées ont été observées dans les diamants synthétiques HPHT.

Des inclusions plus exotiques sont présentes dans quelques diamants type Ib synthétiques HPHT: les inclusions les plus curieuses sont des fibres qui se trouvent souvent en « cluster », et qui ressemblent à des gerbes de poils (Fig. 79).

Un autre type d'inclusion très exotique sont des flocons qui ressemblent à des cendres, qui sont présents soit dans des petits alignements soit dans des « clusters » (Fig. 80). La nature de ces inclusions n'a pas été déterminée.

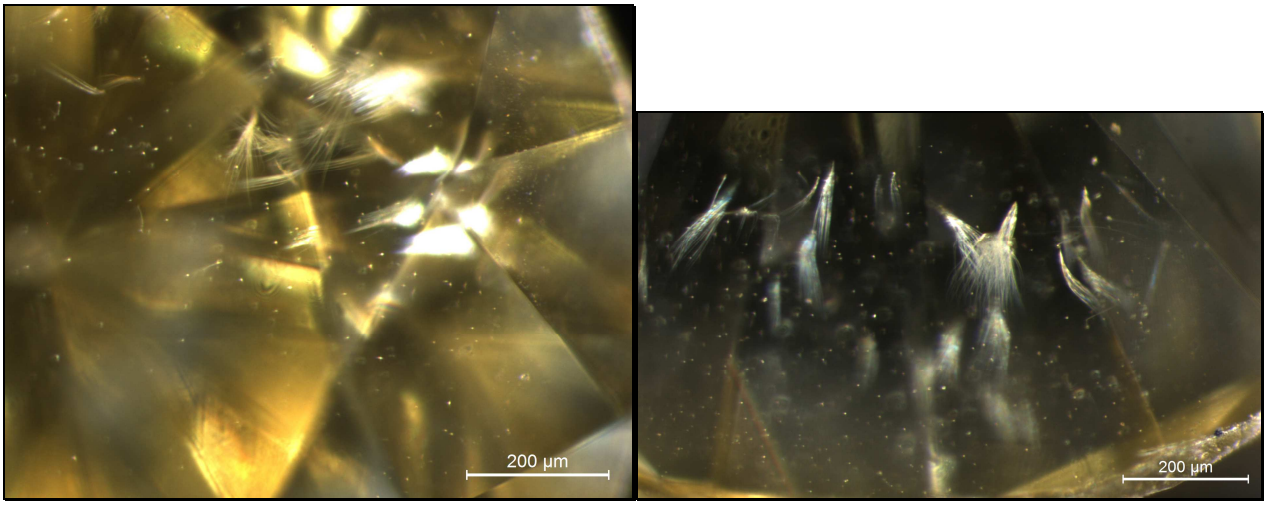


Fig. 79. Dans quelques diamants synthétiques des inclusions ressemblant à des gerbes de poils ont été observées.

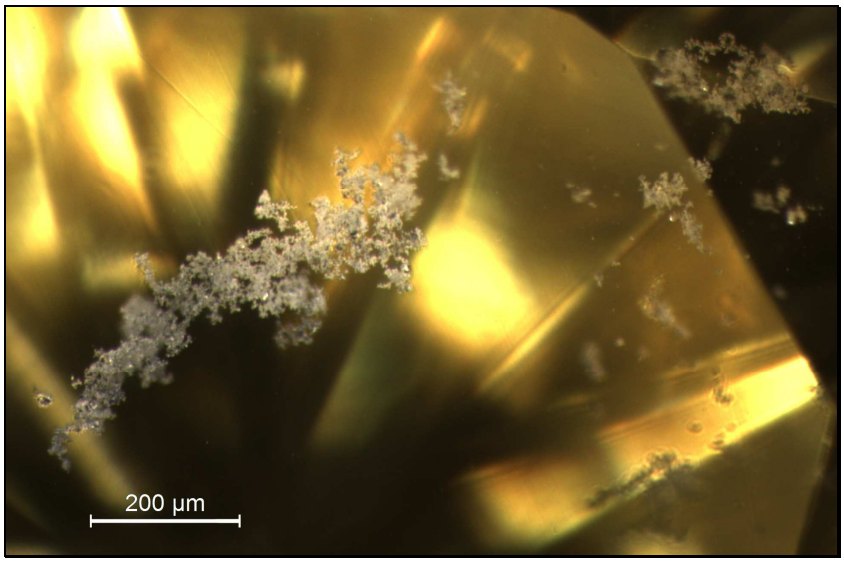
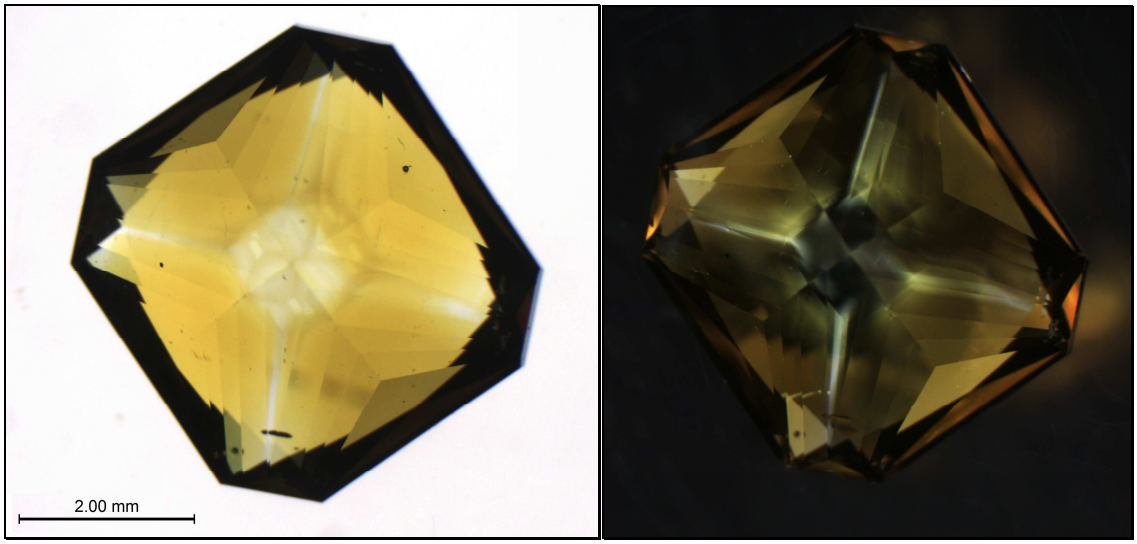


Fig. 80. Certains diamants contiennent des inclusions qui ressemblent à des cendres.

2.2.2. Diamants synthétiques non-traités

Les diamants synthétiques type Ib dits « as-grown » - donc non-traités – ont une distribution de leur couleur typiquement inhomogène avec les secteurs (111) colorés et tous les autres secteurs beaucoup plus clairs ou incolores (Fig. 81, gauche). Entre polariseurs croisés on n'observe que des motifs directement liés aux limites entre secteurs, pas d'indications de déformation plastique (Fig. 81, droite).



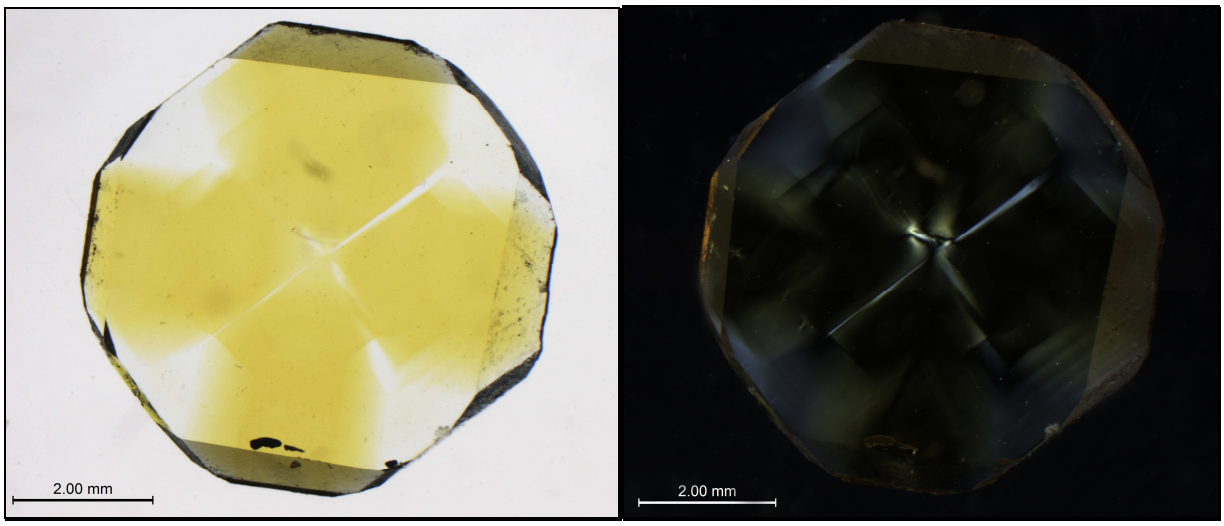


Fig. 81. Ces diamants synthétiques HPHT (en haut : FN9542 ; en bas : TH 2.190) montrent la distribution de couleur classique pour les diamants synthétiques et une biréfringence faible sans indications de déformation plastique

2.2.3. Diamants synthétiques traités par irradiation et HPHT (« HIH »)

Les diamants synthétiques HPHT traités après la croissance, par un traitement multiple d'irradiation et traitement HPHT, montrent des caractéristiques bien moins évidentes que les diamants non-traités. Au contraire des diamants synthétiques non-traités, les diamants traités montrent des motifs très similaires à ce qu'on voit dans les diamants type Ib naturels avec indications de déformation plastique (Fig. 82).

Des expériences faites durant ce travail montrent que les motifs d'extinction parallèles à (111) sont induits par le traitement; avant HPHT ces diamants montrent soit aucune biréfringence ou seulement une biréfringence liée aux limites entre secteurs de croissance.

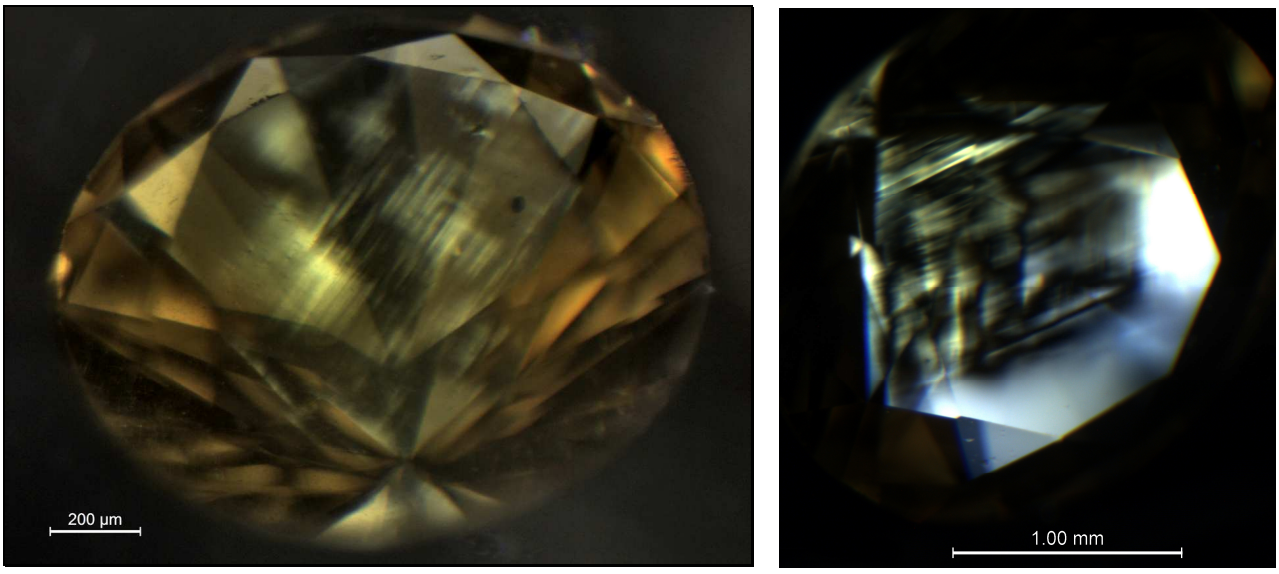


Fig. 82. Deux diamants synthétiques « HIH » entre polariseurs croisés, en immersion. Les motifs d'extinction visibles sont similaires à ceux apparents dans les diamants naturels déformés plastiquement.

Les diamants synthétiques « HIH » analysés pour ce travail montrent une couleur inhomogène, mais seulement rarement en secteurs indiquant clairement une origine synthétique. Figure 83 montre un lot de diamants synthétiques HIH en immersion sans et avec polariseurs croisés; il est apparent que ces diamants sont jaunes avec des secteurs indistincts de couleur jaune plus saturée, mais qu'il n'y a pas de secteurs incolores ni de zonages très marqués. Cette couleur inhabituellement homogène est très probablement le résultat du traitement HPHT, par lequel l'azote commence à diffuser dans le réseau du diamant. Il est fort probable que les secteurs très pauvres en azote et donc incolores, sont colorés en jaune par l'azote diffusé via le traitement HPHT.

Le même lot de diamants montre un mélange entre extinction cruciforme et extinction parallèle à (111) quand observé entre polariseurs croisés. La combinaison de distribution de couleur et motifs de biréfringence entre polariseurs croisés de ces pierres est similaire à ce qu'on observe pour les diamants type IaA>>Ib naturels de croissance mixte cuboïde-octaédrique (voir au-dessus).

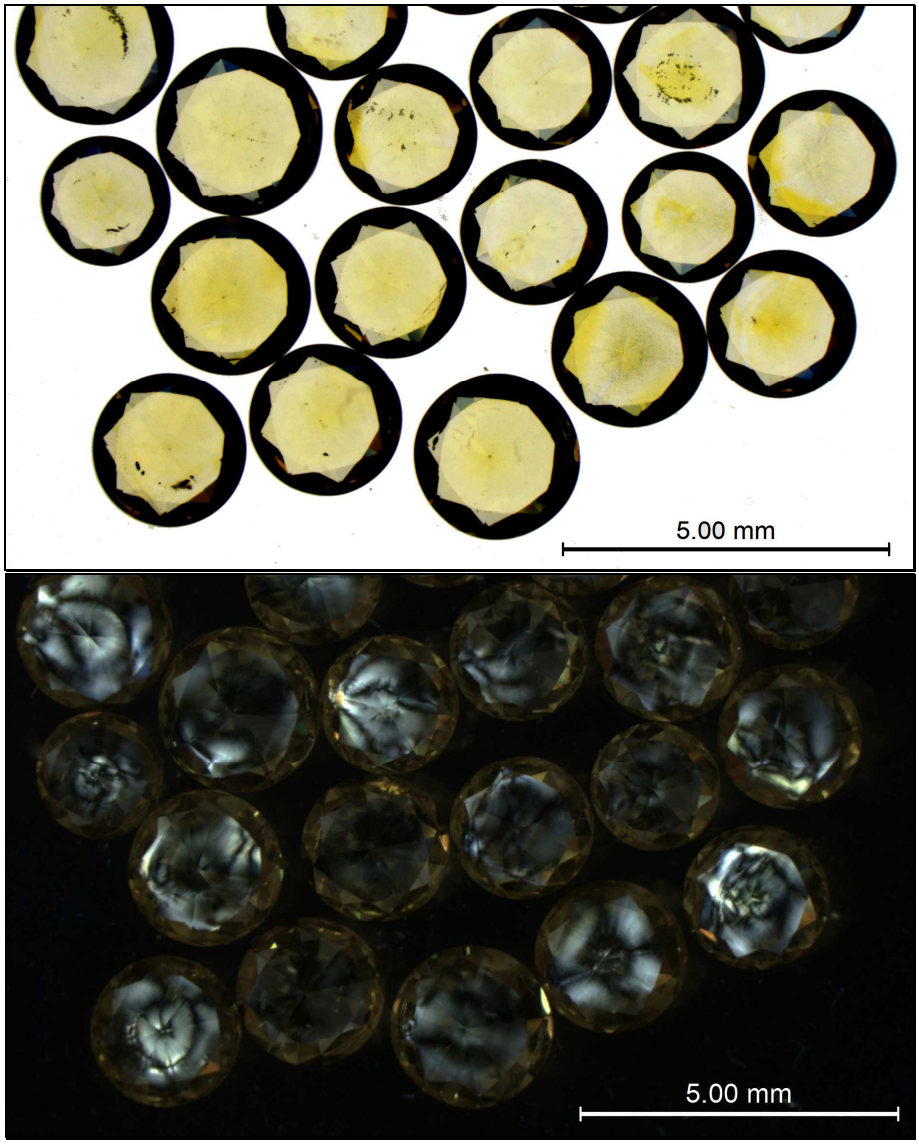


Fig. 83. L'ensemble de la distribution de la couleur et des motifs de biréfringence entre polariseurs croisés de ces diamants synthétiques « HIH » est très similaire à ce qu'on attend pour les diamants naturels type IaA>>Ib de croissance mixte cuboïde-octaédrique.

3. LUMINESCENCE

3.1. Introduction

L'effet de luminescence est utilisé pour des techniques analytiques importantes. Ces techniques ont toutes le grand avantage d'être non-destructives et hautement sensibles à des très faibles concentrations de défauts, souvent indéterminables par d'autres méthodes. Comme les diamants type Ib sont souvent très pauvres en défauts qui peuvent être identifiés par spectroscopie d'absorption, les techniques visuelles et spectroscopiques de luminescence permettent la détection de ces défauts. Donc ces méthodes sont parfaites et indispensable pour l'analyse des diamants qui contiennent des centres C.

3.2. Luminescence aux UVL/UVC

L'observation de luminescence UVL/UVC a été faite visuellement en utilisant une lampe UV typique pour la gemmologie. Le problème avec cette technique est l'observation de la couleur des luminescences faibles: la distinction entre les couleurs est difficile, surtout quand c'est des couleurs proches (par ex. vert et jaune) ou des luminescences zonées.

3.2.1. Diamants naturels

Les diamants naturels avec des centres C ont des réactions de luminescence très variables, dépendant si c'est des diamants principalement type Ib de croissance octaédrique, des diamants centre Y (avec centre X), des diamants croissance mixte cuboïde-octaédrique (souvent cube-rentrant) ou des diamants avec un caractère Ib (diamants 480 nm, diamants caméléon etc.).

Les diamants type Ib de croissance octaédrique et les diamants cuboïde-octaédrique analysés ont la luminescence la plus faible, souvent ces pierres apparaissent inertes sous UVL et UVC. Les couleurs de luminescence observées pour ces pierres sont principalement jaune vert à vert (pour les deux, Ib octaédrique et cuboïde-octaédrique), et orange (pour Ib octaédrique). Dans ces pierres l'intensité de la luminescence diminue avec la concentration du centre C : le plus haut la concentration du centre C le plus faible la luminescence.

Quand les centre Y (et souvent X) sont dominants la luminescence typique est jaune à orange avec une intensité moyenne. La luminescence est plus faible quand le il y a des concentrations plus hautes du centre C.

Les diamants avec un caractère Ib sont souvent fortement luminescents, avec pratiquement toujours des luminescences de couleur jaune – et parfois des secteurs de luminescence bleue – et une phosphorescence jaune persistante; comme ces diamants – par définition – ont un teneur en centre C très bas, la luminescence n'est pas diminuée par la présence de ce centre. Une observation intéressante est le fait que dans tous les diamants analysés uniquement les diamants avec un caractère Ib montrent une phosphorescence.

Dans tableau 10 les luminescences/phosphorescences de la majorité des diamants inclus dans cette thèse sont listés en détail.

3.2.2. Diamants synthétiques

Les diamants synthétiques HPHT non-traités montrent des luminescences/phosphorescences typiques. Les diamants de croissance Fe-Ni qui n'ont subi aucun type the chauffage sont souvent inertes aux UVL et luminescent jaune-vert faible aux UVC ou sont aussi inertes. Parfois des secteurs de luminescence verte sont observables; ces secteurs luminescents suivent les secteurs de croissance, et la luminescence est souvent visible le long des limites entre les secteurs cubiques, les secteurs octaédriques et les secteurs dodécaédriques (quand présents). Les diamants synthétiques jaune pâles montrent soit une luminescence bleu verte aux UVC avec une phosphorescence bleu verte persistante ou ils sont inertes. Cela dépend de la présence ou absence des secteurs qui contiennent des traces de bore qui sont responsables de la luminescence/phosphorescence (Klein et al., 1995). Les diamants type Ib de croissance Fe-Co sont inertes avec parfois une luminescence jaune faible aux UVC.

Les diamants synthétiques traités HPHT ont des luminescences plus intenses que les diamants synthétiques non-traités. Dans les diamants de croissance Fe-Ni une luminescence verte forte aux UVL et – généralement plus faible – aux UVC causée par le centre S2 et S3 est induite par le traitement. Dans les diamants Fe-Co une luminescence jaune-orange à orange faible à moyenne aux UVL est créé par traitement HPHT, pour qui un défaut de cobalt est responsable (Lawson et al., 1996). Aux UVC ces pierres luminescent soit avec la même intensité ou plus fortement, avec une teinte jaune.

Tableau 10. Les réactions de luminescence des diamants observés sous la lampe UVL (365 nm)/UVC (254 nm). Dans ce tableau seulement les premiers 124 diamants du tableau 9 sont inclus.

Légende:

Classement par type infrarouge

Type Ib/(IaA) typique, avec centre Y	Agrégats dominent fortement	Centre Y dominant	Pas de centre Y	Type I avec absorptions non-répertoriées	Type inconnu

No. échantillon	Couleur	UVL	UVC	Phosphorescence
BD 006	Deep orangy brown yellow	Jaune orangé. moyen	Jaune moyen	UVC jaune, faible, persistant
BOY 002	Deep brownish greenish yellow (très peu de vert)	Vert jaunâtre, très faible	Vert jaunâtre faible	Absent
GOD 001	Deep brownish yellowish orange	Inerte	Jaune orangé, très faible	Absent
GOD 003	Deep brownish orangy yellow	jaune verdâtre, très faible	jaune verdâtre, faible	Absent
GOD 004	Deep brownish orangy yellow	Inerte	Inerte	Absent
GOD 017	Intense orangy yellow	Vert jaunâtre, très faible	Vert jaunâtre faible	Absent
GOD 020	Deep brownish yellowish orange	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
GOD 021	Deep brownish yellowish orange	Inerte	jaune, très faible	Absent
GOD 022	Deep brownish yellow orange	Inerte	jaune, très faible	Absent
GOD 023	Deep brownish orange yellow	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
GOD 025	Deep brownish orange yellow	Orange, faible	Jaune, très faible	Absent
GOD 026	Deep brownish yellow orange	Vert jaunâtre, très faible	Vert jaunâtre faible	Absent
GOD 030	Deep yellow orange	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
GOD 033	Deep yellowish orange	Inerte	Jaune, très faible	Absent
GYD 005	Deep brownish greenish yellow	Orange, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
GYD 006	Deep brownish greenish yellow	Jaune, faible	Orange, moyen	Absent
OLIVEINT 006	Deep brownish greenish yellow	Orange, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
OLIVE INT 007	Brownish greenish yellow	Orange, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
TH Ib-1	deep brownish yellow (après HPHT)	Inerte	Jaune, très faible	Absent
TH Ib-2	Deep greenish brown yellow (après HPHT)	Inerte	Jaune, très faible	Absent
TH Ib-3	Deep grayish yellow green (après HPHT)	Orange, faible	Orange jaunâtre, faible	Absent
TH Ib-4	Greenish yellowish brown (après HPHT)	Jaune verdâtre, très faible	Orange, faible	Absent

No. échantillon	Couleur	UVL	UVC	Phosphorescence
TH Ib-5	Intense greenish yellow (après HPHT)	Vert, très faible	Jaune, faible	Absent
TH 2.1	Greenish yellow	Vert jaunâtre, moyen	Vert, faible	Absent
TH 2.2	vivid yellow	Orange, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
TH 2.3	vivid yellow	Jaune orangé. moyen	Jaune orange, moyen	Absent
TH 2.21 (Syn)	vivid greenish yellow	Jaune vert, fort	Jaune vert, moyen	UVC Jaune vert, fort, persistant
TH 2.22 (Syn)	Deep yellow brown	croissance verte moyen	croissance verte moyen	Absent
TH 2.26	Light yellow (ca. P-Q)	Inerte	Bleu vert. très faible	UVC Bleu vert. faible, persistant
TH 2.33	Dark brown	Orange, faible	Orange, faible	Absent
TH 2.46	Grayish brown	Jaune, très faible	Orange, faible-moyen	Absent
TH 2.49	Dark yellowish brown (zoné)	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.51	Grayish brown	Orange jaunâtre, faible	Orange rougeâtre, moyen	Absent
TH 2.52	Dark yellow brown	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.53	Deep brownish greenish yellow	Jaune, moyen	jaune verdâtre, faible	Absent
TH 2.56	Dark yellow brown	Jaune verdâtre, très faible	Orange, faible	Absent
TH 2.74	Dark yellow brown (zoné)	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.75	Deep yellow brown	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.76	Deep yellow brown	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.77	Deep greenish yellow brown	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
TH 2.90	Deep greenish brownish yellow (très peu de vert)	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
TH 2.91	Deep brownish yellow	jaune verdâtre, faible	jaune verdâtre, faible	Absent
TH 2.92	Vivid orangish yellow	Orange, moyen	Orange jaunatre, faible	Absent
TH 2.95	Deep brownish orangish yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.101	Deep yellow	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
TH 2.102	Deep greenish brownish yellow	Inerte	jaune verdâtre, très faible	Absent
TH 2.105	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, moyen, persistant
TH 2.120	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, moyen, persistant
TH 2.121	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, moyen, persistant

No. échantillon	Couleur	UVL	UVC	Phosphorescence
TH 2.122	Caméléon	Jaune, moyen	Jaune, faible	UVC jaune, faible, persistant
TH 2.123	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, moyen, persistant
TH 2.124	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, faible	UVC jaune, faible, persistant
TH 2.125	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, faible	UVC jaune, faible, persistant
TH 2.131	Dark greenish gray	Jaune orange, moyen	Jaune verdâtre, moyen	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.133	Caméléon irradié	Jaune, moyen	Vert, faible	Absent
TH 2.134	Intense yellowish green (après irradiation)	jaune, moyen	Jaune, faible	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.135	Dark brownish yellow green (après irradiation)	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.136	Dark grayish yellowish green (après irradiation)	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.175-1	Deep orangy yellow	Jaune, très faible	Jaune, très faible	Absent
TH 2.175-2	Deep orangy yellow	Inerte	Jaune, très faible	Absent
TH 2.175-3	Deep orangy yellow	Inerte	Jaune, très faible	Absent
TH 2.175-4	Vivid yellow	Jaune, faible	Jaune, très faible	Absent
TH 2.175-5	Vivid yellow	Jaune, faible	Jaune, très faible	Absent
TH 2.175-6	Intense orangy yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.175-7	Intense orangy yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.175-8	Intense orangy yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.177	Intense purplish pink	Blanc-rouge, fort	Rouge, moyen	Absent
TH 2.178-1	Vivid yellow	Inerte	Jaune, très faible	Absent
TH 2.178-2	Vivid yellow	Jaune, moyen	jaune, faible	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.179	Intense yellow	Jaune, faible	Jaune, très faible	Absent
TH 2.180	greenish yellow	Jaune, moyen	jaune moyen	Absent
TH 2.181	brownish greenish yellow	Jaune, moyen	jaune moyen	Absent
TH 2.182	Deep grayish greenish yellow	Jaune verdâtre, faible	Orange, moyen	Absent
TH 2.183	Deep brownish greenish yellow	Vert, très faible	Vert, faible	Absent
TH 2.184	Dark greenish yellow brown	Vert, très faible	Vert jaunâtre, faible	Absent
TH 2.185	Caméléon	Jaune, fort	Jaune, faible	UVC jaune, faible, persistant

No. échantillon	Couleur	UVL	UVC	Phosphorescence
TH 2.187	Grayish greenish yellow	Jaune vert, très faible	Orange, faible	Absent
TH 2.188	Light greenish yellow brown	Jaune, moyen	Jaune verdâtre, faible	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.189 (Syn)	Deep yellow	Inerte	Jaune, faible-moyen	Absent
TH 2.190 (Syn)	Vivid yellow/Near colorless	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.191 (Syn)	Light yellow (ca. O-P)	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.192	Light orangy yellow	Bleu-jaune, fort	Bleu-jaune, moyen	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.193	Light orange	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.194	Light brownish orangy yellow	Jaune, zone bleue, fort	Jaune verdâtre, moyen	UVC jaune, faible, persistant
TH 2.195	Light orangy yellow	Jaune, zone bleue, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.196	Light yellowish orange	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.204	Deep grayish green yellow	Vert, très faible	Orange, faible	Absent
TH 2.205	Greenish brown yellow	Vert, faible	Vert jaune, faible	Absent
TH 2.206	Greenish yellow	Vert, faible	Vert jaune, faible	Absent
TH 2.207	Greenish yellow	Vert, très faible	Jaune, faible	Absent
TH 2.208	Deep greenish yellow brown	Inerte	Jaune, très faible	Absent
TH 2.209	Yellowish brown	Jaune, faible	Jaune, faible	Absent
TH 2.210	Light brown	Orange jaunâtre, faible	Orange rougeâtre, moyen	Absent
TH 2.211	Light brown	Bleu, fort	Bleu-vert, faible	Absent
TH 2.212	Brown	Bleu verdâtre, faible	Jaune verdâtre, très faible	Absent
TH 2.213	Vivid orangy yellow	Jaune, fort	Jaune, faible	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.214	Vivid yellow	Orange rougeâtre, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
TH 2.215	Intense yellow	Orange rougeâtre, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
TH 2.216	Intense yellow	Jaune orange, moyen	Jaune orange, faible	Absent
TH 2.217	Intense brownish yellow	Jaune, moyen	Jaune verdâtre, faible	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.218	Vivid yellow	Orange rougeâtre, moyen	Orange jaunâtre, moyen	Absent
TH 2.219	Intense greenish yellow	Orange rougeâtre, faible	Orange jaunâtre, très faible	Absent
TH 2.220	Brownish yellow	Jaune, faible	Jaune, très faible	Absent

No. échantillon	Couleur	UVL	UVC	Phosphorescence
TH 2.221	Yellow	Jaune verdâtre, moyen	Jaune verdâtre, faible	Absent
TH 2.222	Yellow	Jaune verdâtre, faible	Jaune verdâtre, très faible	Absent
TH 2.223	Intense greenish yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.224	Vivid yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.225	Vivid yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.226	Brownish yellow	Jaune, faible	Jaune, faible	Absent
TH 2.227	Intense yellow	Inerte	Inerte	Absent
TH 2.228	Vivid orangy yellow	Bleu-vert, faible	Bleu-vert, très faible	Absent
TH 2.229	Yellow	Jaune, faible	Jaune, faible	Absent
TH 2.230	Deep brownish yellow	Bleu-vert, faible	Bleu-vert, très faible	Absent
TH 2.231	Yellow	Jaune, fort	Jaune, moyen	UVC jaune, très faible, persistant
TH 2.232	Intense yellow	Jaune, moyen	Jaune, faible	Absent
TH 2.233	Vivid orangy yellow	Orange, moyen	Orange jaunatre, faible	Absent
TH 2.234	Intense yellow	Jaune verdâtre, moyen	Jaune verdâtre, faible	UVC jaune, faible, persistant
TH 2.235	Light orange yellow	Jaune, fort	Jaune verdâtre, moyen	UVC jaune, moyen, persistant
TH 2.236	Vivid yellow	Jaune, moyen	Jaune, faible	Absent
TH 2.237	Intense yellowish orange	Jaune, moyen	Jaune verdâtre, faible	UVC jaune, faible, persistant
TH 2.238	Yellow	Jaune, moyen	Jaune, faible	Absent
TH 2.239	Vivid yellow	Jaune, moyen	Jaune, faible	Absent
EF di575	Vivid greenish yellow	Vert jaunâtre, fort	Vert jaunâtre, moyen	Absent
Co001 (Syn)	Vivid yellow	Inerte	Jaune, moyen	Absent
CP0092 (Syn)	Vivid yellow	Inerte	Jaune, faible	Absent
Andrey B1 (Syn)	Dark greenish yellowish brown	Inerte	Inerte	Absent
Andrey B2 (Syn)	Dark greenish yellowish brown	Inerte	Inerte	Absent
Andrey A1 (Syn)	Deep yellow	Orange, faible	Jaune, moyen	Absent
Andrey A2 (Syn)	Vivid yellow	Orange, faible	Jaune, moyen	Absent
Andrey N4 (Syn)	Vivid yellow	Orange, faible	Jaune vert, moyen	Absent

No. échantillon	Couleur	UVL	UVC	Phosphorescence
Andrey N5 (Syn)	Vivid yellow	Orange, faible	Jaune, moyen	Absent
Andrey N7 (Syn)	Intense yellow	Orange, moyen	Jaune, moyen	Absent
Andrey N8 (Syn)	Deep yellow	Orange, moyen	Orange, moyen	Absent
FN8720	Deep orangy yellow brown	Inerte	Vert jaunâtre faible	Absent
FN 9591 (Syn)	Vivid orangy yellow	Vert, faible (cruciforme)	Vert, moyen (cruciforme)	Absent
FN 9592 (Syn)	Vivid yellow	Vert, faible (cruciforme)	Vert, moyen (cruciforme)	Absent

3.3. Microscopie de luminescence

La microscopie de luminescence est une technique qui apporte des grands avantages, comparée avec la luminescence visuelle « macroscopique » avec une lampe UV typique. Tout d'abord le système utilisé pour les analyses produit un faisceau UV d'une bande spectrale large qui s'étend entre 200 et 410 nm, et les bandes d'excitation désirées sont choisis en utilisant des filtres adaptés. L'intensité de l'émission UV est beaucoup plus haute que l'intensité produite par une lampe UV typique.

En conséquence avec le microscope de luminescence pratiquement tous les diamants inclus dans ce travail montrent une luminescence clairement perceptible. Grâce au grossissement jusqu'à 80x du microscope utilisé les secteurs et zonations de luminescence sont clairement observables. Un autre avantage du microscope de luminescence est que les couleurs – même des luminescences très faibles – peuvent être définies facilement

3.3.1. Diamants naturels

Le tableau 11 montre les images de tous les diamants sous lumière de jour et sous l'excitation «Xénon UVL » (300 à 410 nm) et « Xénon UVC » (240 à 300 nm). En gros les couleurs des émissions observées sont similaires à celles qu'on voit avec la lampe UVL/UVC, mais grâce à l'intensité très élevée de la radiation UV pratiquement tous les diamants sont luminescents et seulement quelques échantillons exceptionnels restent inertes même sous cette excitation intense.

La distribution de luminescence qui est clairement visible grâce au microscope donne beaucoup d'information sur la déformation plastique et sur le mode de croissance. Il est clairement visible que quasiment tous que les diamants Ib « typiques » montrent une luminescence verte du centre H3 qui est localisé dans des bandes parallèles à (111), associées aux dislocations causées par la déformation plastique (Fig. 84, gauche). Ce genre de distribution de luminescence H3 est visible uniquement dans les diamants de croissance octaédrique. Le même type de zonage de luminescence causé par la déformation plastique est visible dans les diamants Ib sans centre Y – ce qui sont les diamants « olive » et bruns – mais la couleur de luminescence est orange pour les diamants bruns (Fig. 84, centre), et souvent vert/orange avec des secteurs orange ou verts pour les diamants « olive » (Fig. 84, droite).

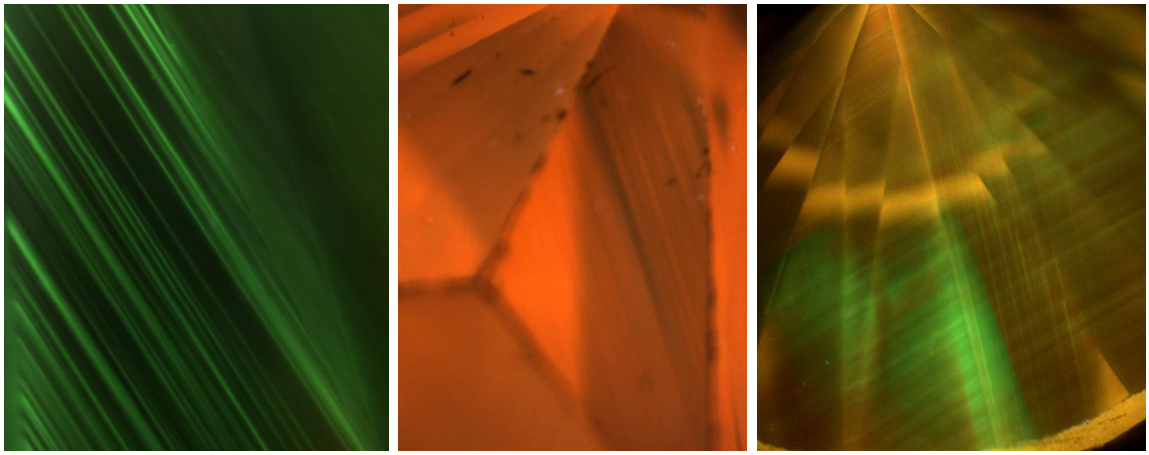


Fig. 84. Les trois types de luminescences des diamants Ib de croissance octaédrique sous l'excitation « Xénon UVL »; à gauche la luminescence du centre H3 dans un diamant jaune orange type Ib avec centre Y (GOD023), au centre la luminescence du centre NV^0 dans un diamant brun type Ib (TH 2.210), et à droite la luminescence du centre H3 et NV^0 d'un diamant « olive » type Ib (TH 2.182).

Les diamants IaA>>Ib avec hydrogène de croissance octaédrique, avec un teneur en azote bas à moyen, ont des luminescences jaunes, parfois avec des petits secteurs de luminescence bleue. La distribution de cette PL peut être très homogène mais dans d'autre cas assez inhomogène et irrégulière (Fig. 85).

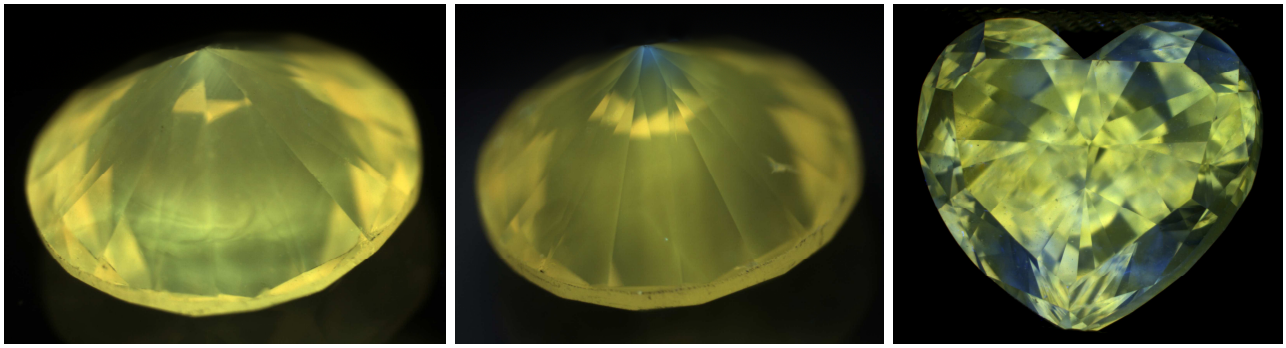


Fig. 85. Les trois pierres du type IaA>>Ib avec hydrogène avec un teneur en azote bas à moyen qui ont été analysés en détail pour ce travail. La luminescence jaune causé par le centre S1 (plus parfois S2 et S3) est parfois interrompue par des petits secteurs de luminescence bleue du centre N3. A gauche échantillon TH 2.178-2, au centre TH 2.179 et à droite échantillon CP004.

Les diamants de croissance cuboïde-octaédrique « cube rentrant », malgré qu'ils ont aussi une luminescence verte, peuvent être facilement distingués des diamants de croissance octaédriques car ils ne montrent que des luminescences typiques pour ce mode de croissance, donc souvent motifs qui suivent la symétrie trois du diamant comme des « étoiles Mercedes » (Fig. 86, gauche et centre), ou des motifs de symétrie six qui peuvent ressembler à un flocon de neige (Fig. 86, droite). Entre ces diamants les seuls diamants naturels diamants jaune intenses et vifs ont été trouvé qui sont vraiment inertes sous l'excitation « Xénon UVL » du microscope de luminescence.

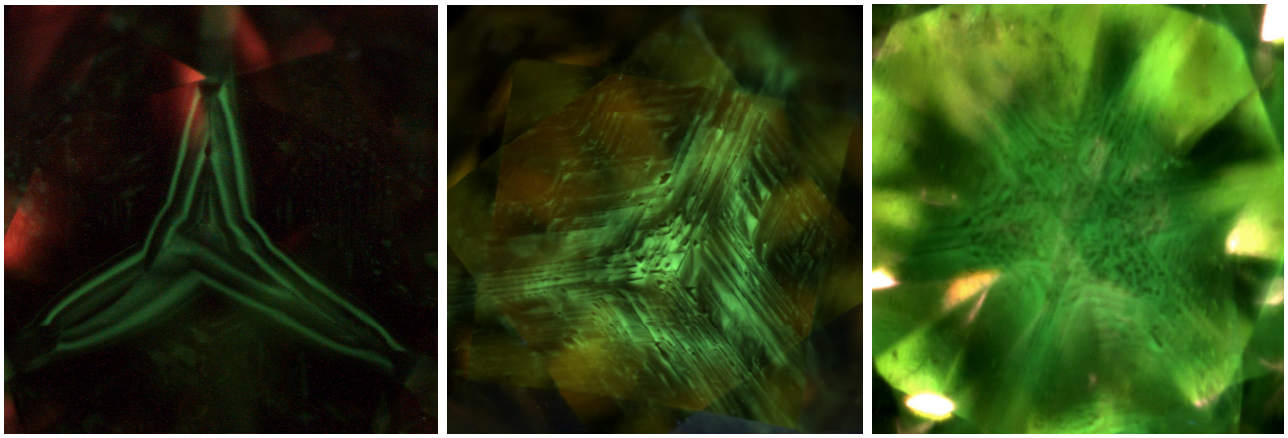


Fig. 86. Trois images de luminescence des diamants cube rentrant sous l'excitation « Xénon UVC » (gauche) et « Xénon UVL » (centre et droite) du microscope de luminescence.

Les diamants centre Y (et X) montrent souvent des distributions de luminescence très complexes, parfois indiquant une déformation plastique et croissance octaédrique, mais souvent très inhabituels et impossibles à interpréter. La couleur de luminescence est souvent jaune à vert-jaune causé principalement par le centre S1 (Fig. 87, gauche et centre), mais cette luminescence peut être fortement modifiée par des secteurs de luminescence bleue qui résulte partiellement du centre N3 (Fig. 87, droite).

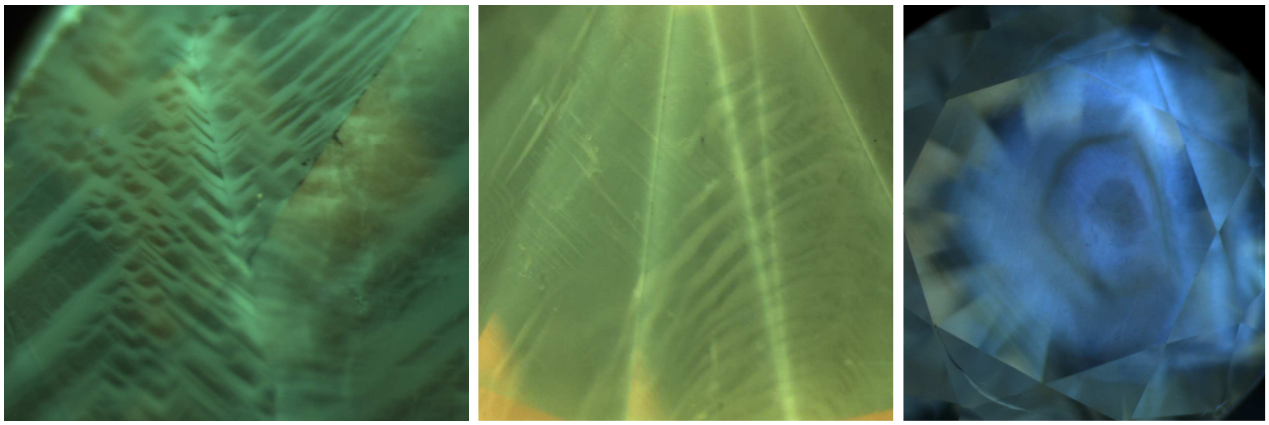


Fig. 87. La luminescence de trois diamants « centre Y » avec centre X. La luminescence jaune est principalement causéepar le centre S1, la luminescence bleue par le centre N3. A gauche échantillon TH 2.239 (sous « Xénon UVC »), au centre TH 2.92 (sous « Xénon UVL ») et à droite échantillon TH 2.229 (sous « Xénon UVL »).

Malgré que le groupe des diamants avec un caractère Ib semble vaste, la réaction sous le microscope de luminescence est toujours très similaire. La luminescence jaune qui est souvent zonée avec la luminescence bleue du centre N3 est distribuée dans des secteurs irréguliers, des motifs également impossibles à interpréter que les motifs complexes des diamants « centre Y » (et X) (Fig. 88).

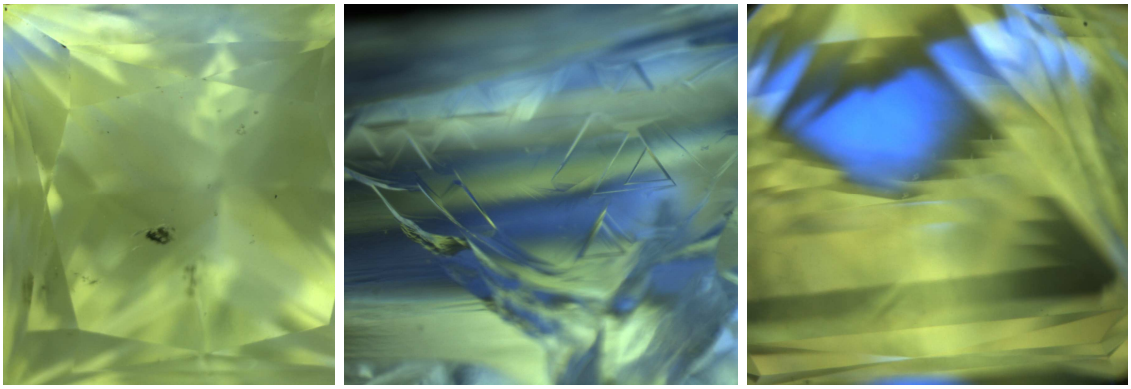


Fig. 88. La luminescence de trois diamants avec un caractère Ib. A gauche échantillon TH 2.120 - un diamant « 480 nm » caméléon (sous « Xénon UVL »), au centre TH 2.194 – un diamant coloré par la bande à 480 nm (sous « Xénon UVL ») et à droite échantillon TH 2.188 (sous « Xénon UVL »).

3.3.2. Diamants synthétiques

Les luminescences sectorisées si caractéristiques pour les diamants synthétiques HPHT sont particulièrement bien à analyser par microscopie de luminescence: tous les échantillons analysés montrent des secteurs qui sont preuve pour leur identité synthétique (Figs. 89 et 90). Les diamants de croissance HPHT non traités montrent des luminescences relativement faibles qui séparent les secteurs de croissance, typiquement les secteurs cubiques et octaédriques.

Dans les diamants traités à haute température, par HPHT (ou par irradiation plus HPHT) de croissance HPHT Fe-Ni et Fe-Co, l'intensité de luminescence augmente fortement. Les secteurs octaédriques se manifestent parfois sous forme de triangles luminescents (Figs. 89 et 90).Les secteurs luminescent vert dans les diamants Fe-Ni (via le centre S3) et jaune orange dans les diamants Fe-Co (via un centre lié au cobalt).

Les analyses en microscopie de luminescence montrent que dans beaucoup de cas le traitement HPHT induit le centre N3 et moins souvent le centre H3 dans des domaines localisées (Fig. 89 et 90); beaucoup de fois le centre N3 se trouve dans les diamants synthétiques HPHT dans les secteurs pauvres en nickel ou cobalt, souvent dans des bandes très fines parallèles à (111): dans aucun cas la luminescence bleue a été trouvé dans les secteurs qui luminescent fortement vert ou jaune orange.

Le tableau 11 montre les images de tous les diamants synthétiques analysés en détail pour cette étude sous lumière de jour et sous l'excitation «Xénon UVL » (300 à 410 nm) et « Xénon UVC » (240 à 300 nm).

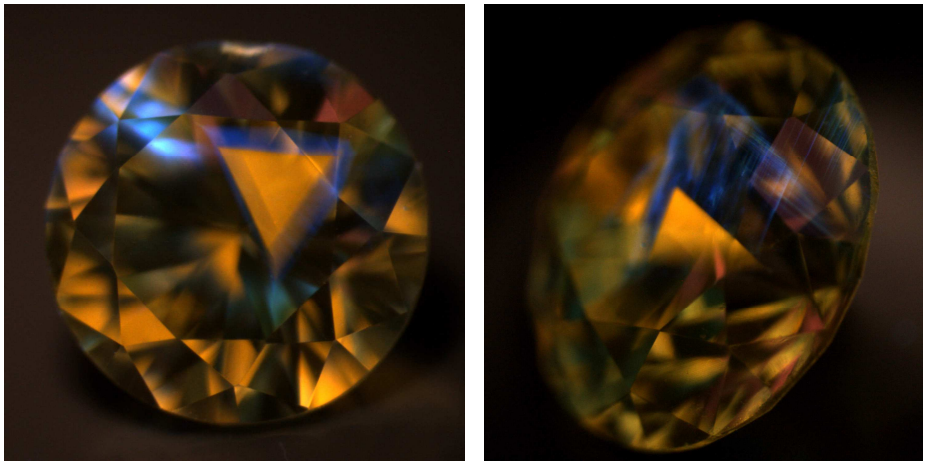


Fig. 89. Deux images de luminescence des diamants synthétiques « HIH » Fe-Co, sous l'excitation « Xénon UVC » (gauche) et « Xénon UVL » (droite) du microscope de luminescence. Les secteurs jaune orange correspondent à des zones riches en défauts liés au cobalt, les zones bleues sont le centre N3 induites par le traitement HPHT.

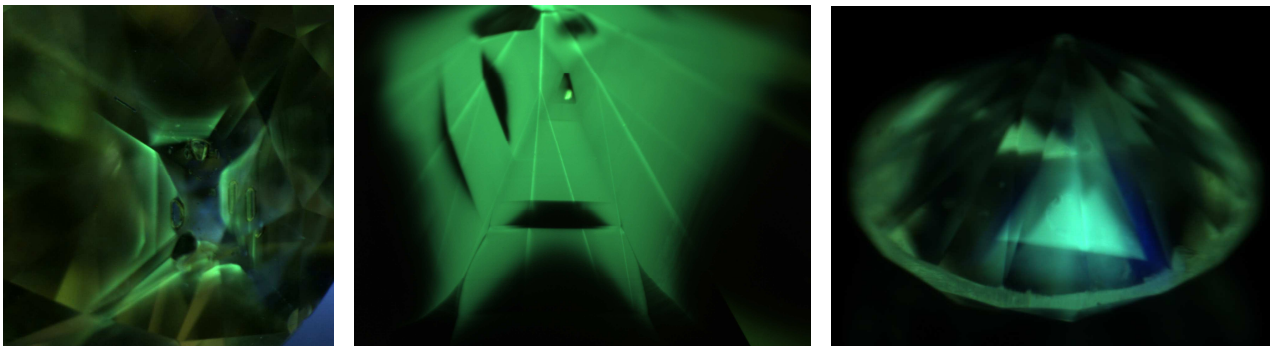


Fig. 90. Trois images de luminescence des diamants synthétiques Fe-Ni, sous l'excitation « Xénon UVC » (gauche et centre) et « Xénon UVL » (droite) du microscope de luminescence. L'image à gauche est d'un diamant synthétique non-traité et celui du centre vient d'un diamant qui a subi un chauffage plus une irradiation, et celui à droite d'un diamant traité par irradiation et HPHT (un diamant « HIH »). Les secteurs verts correspondent à des zones riches en défauts liés au nickel – la luminescence est causée par le centre S3, les zones bleues dans l'mage à droite sont induites par le centre N3 qui a été créé par le traitement HPHT.

Tableau 11. Les diamants observés sous le microscope de luminescence : les PL ont été excitées avec les deux bandes UV disponibles, « Xénon UVL » (300 à 410 nm) et « Xénon UVC » (240 à 300 nm). L'intensité de la luminescence visible sur les images ne représente pas l'intensité observée directement.

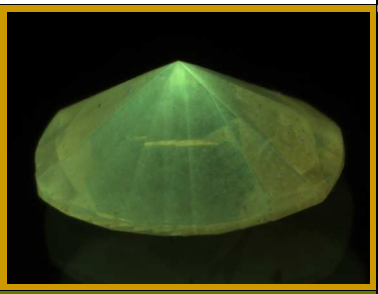
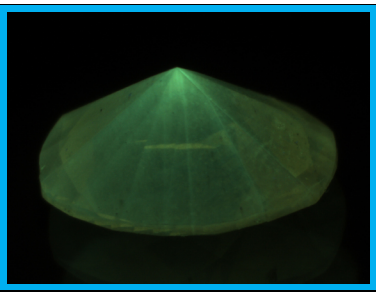
Légende:

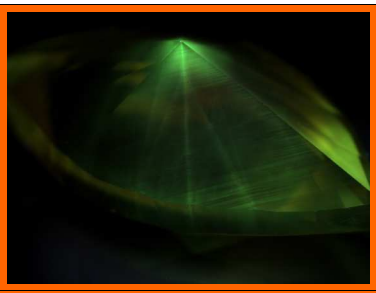
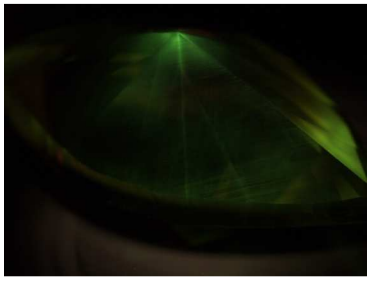
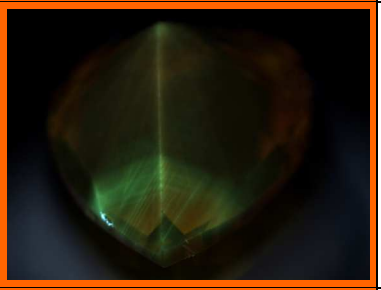
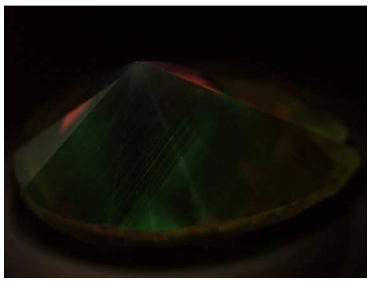
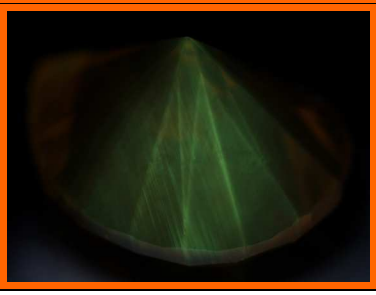
Classement par couleur (coloration des colonnes « photo » et « xénon UVL photoluminescence »)

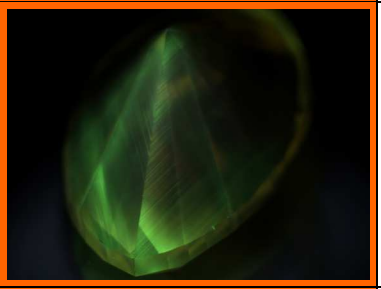
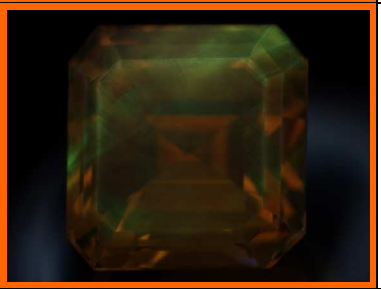
42 diamants	7 diamants	36 diamants	23 diamants	8 diamants	17 diamants	9 diamants	1 diamant
Jaune (de "cape" à vivid yellow)	Jaune verdâtre	Composante orange présente (jaune orangé à orange)	"Olive" (tous les mélanges entre jaune, vert, gris et brun)	Brun	Mélange entre jaune et brun	Caméléon	Rose

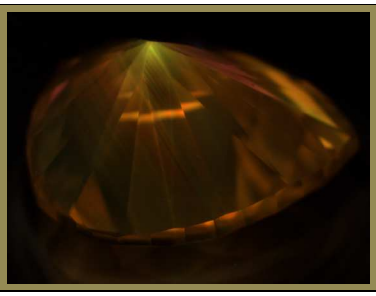
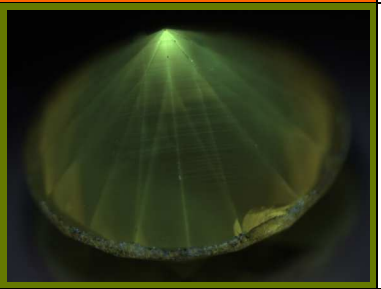
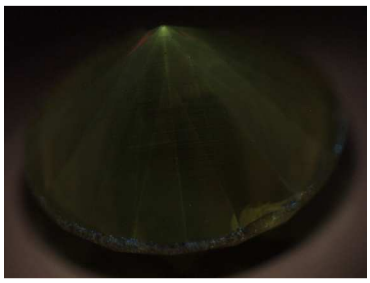
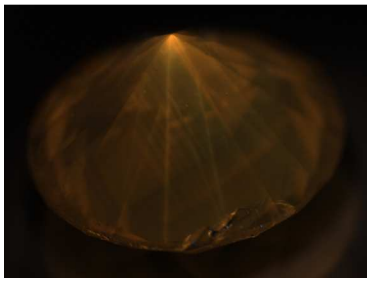
Classement par type infrarouge (coloration du reste des colonnes)

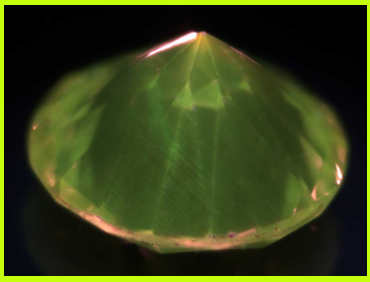
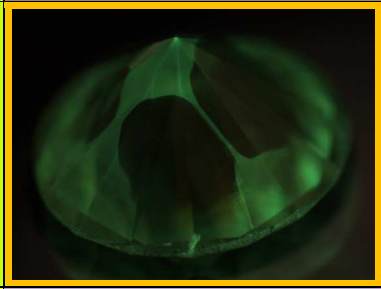
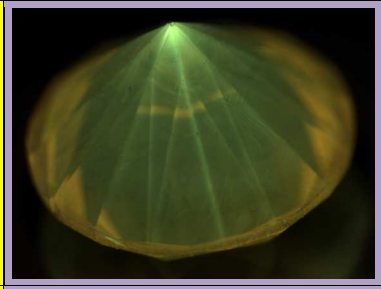
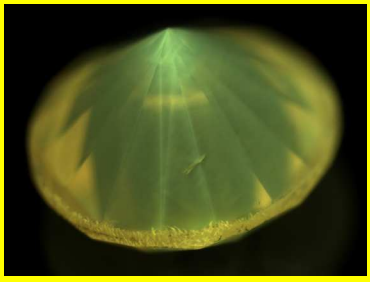
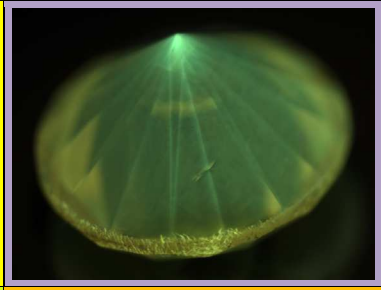
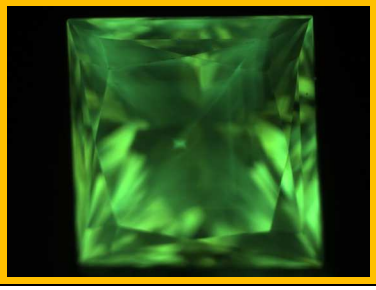
42 diamants N_{isol} ø 45 ppm N_{tot} ø 89 ppm	31 diamants N_{isol} ø 16.5 ppm N_{tot} ø 479 ppm	22 diamants N_{isol} ø 6.2 ppm N_{tot} ø 14.0 ppm	35 diamants N_{isol}ø 66 ppm N_{tot} ø 86 ppm	8 diamants	4 diamants	1 diamant
Type Ib/(IaA) typique, avec centre Y	Agrégats dominent fortement	Centre Y dominant	Pas de centre Y	Type I avec absorptions non-répertoriées	Seulement des absorptions non-répertoriées	Type Ib/IIb

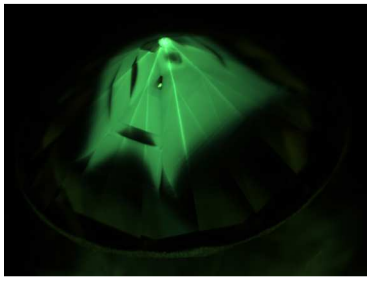
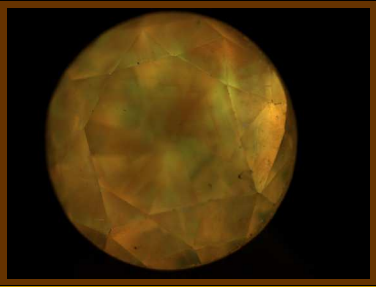
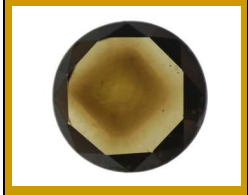
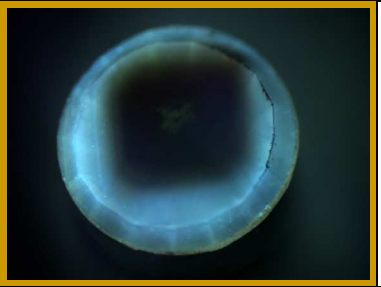
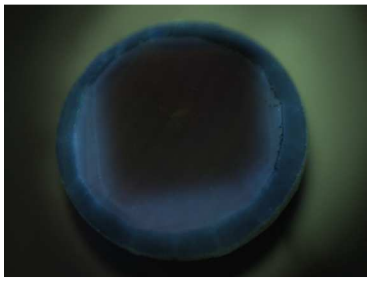
No. échantillon	**Photo**	**Xénon UVL photoluminescence**	**Xénon UVC photoluminescence**	**Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)**
BD 006				??? N
BOY 002				Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 001			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N

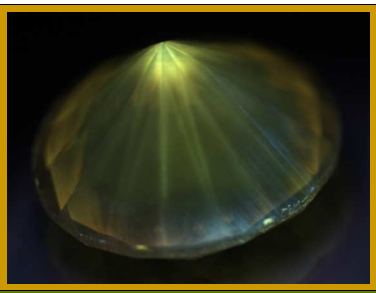
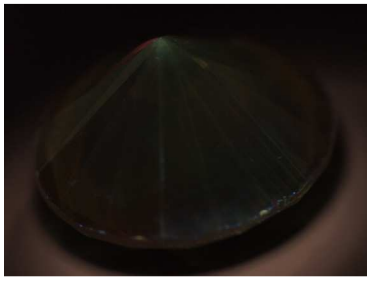
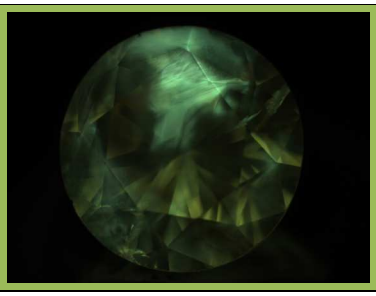
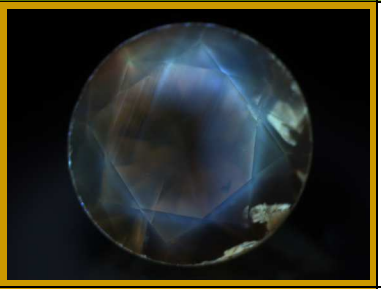
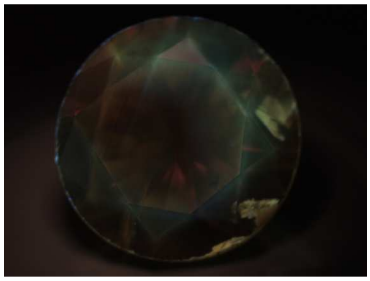
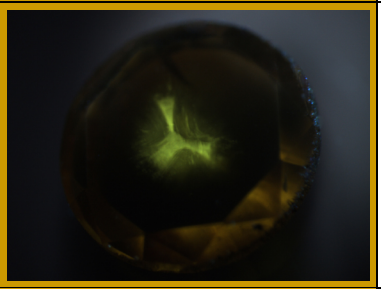
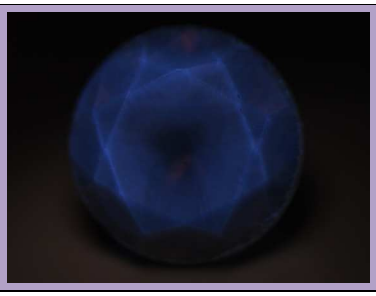
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
GOD 003				Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 004			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 017				Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 020			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 021				Ib>IaA avec centre Y N
GOD 022			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>IaA avec centre Y N

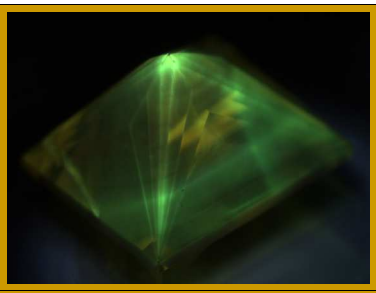
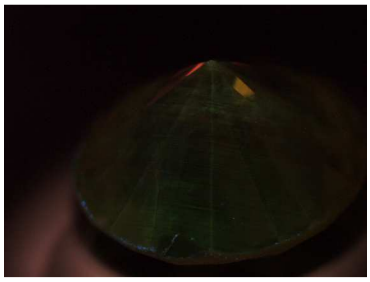
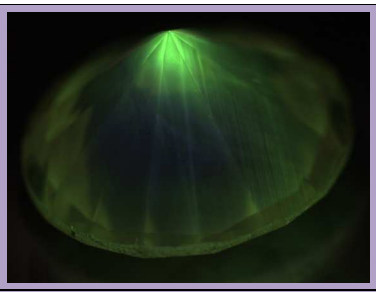
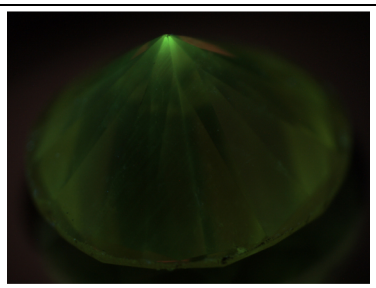
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
GOD 023			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 025			Vert, plus faible que « xénon UVL »	IaA>Ib avec centre Y N
GOD 026			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 030			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N
GOD 033			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib>>IaA avec centre Y N
GYD 005				Ib/IaA avec centre Y N

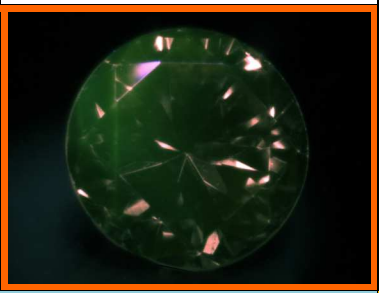
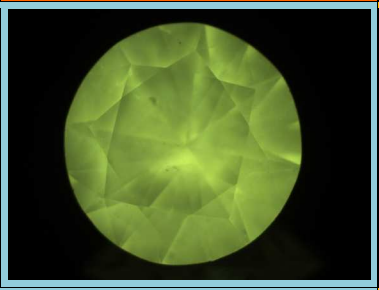
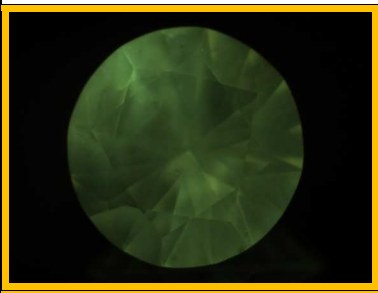
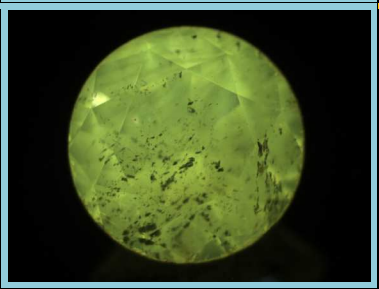
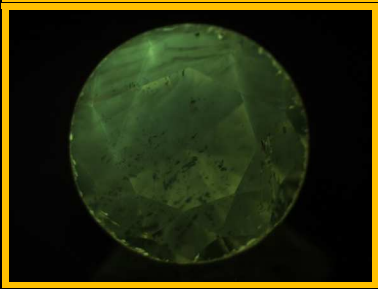
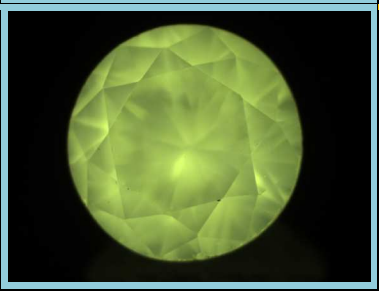
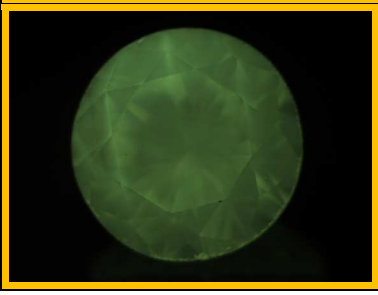
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
GYD 006				Ib>>IaA pas de centre Y N
OLIVEINT 006				Ib/IaA avec centre Y N
OLIVE INT 007				Ib>>IaA pas de centre Y N
TH Ib-1		Vert, faible	Vert, très faible	Ib>>IaA avec centre Y N
TH Ib-2				Ib>IaA avec centre Y N
TH Ib-3				Ib/IaA avec centre Y N

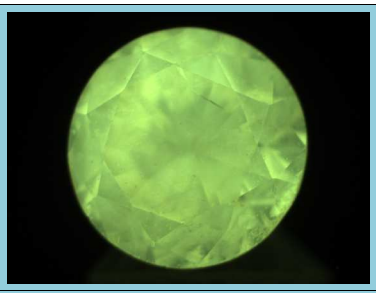
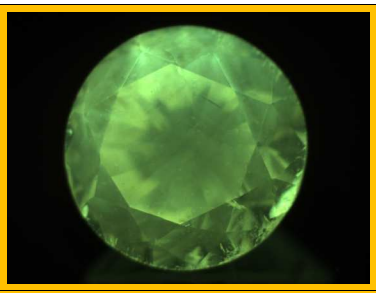
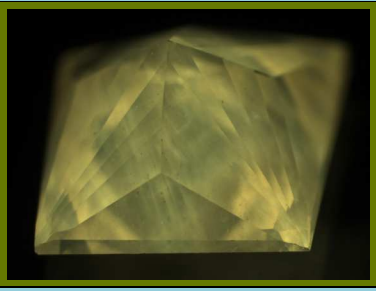
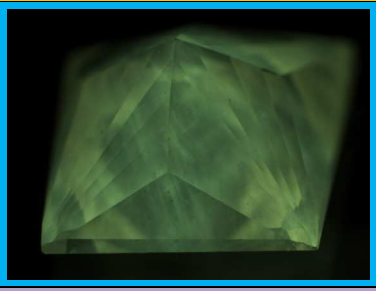
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH Ib-4				Ib>>IaA Pas de centre Y N
TH Ib-5			Vert, plus faible que « xénon UVL »	Ib/IaA Pas de centre Y N
TH 2.1				IaA>>Ib, très riche en H N
TH 2.2				Ib/centre Y/IaA N
TH 2.3				Centre Y&X>Ib N
TH 2.21				IaA>>Ib ST (Ni)

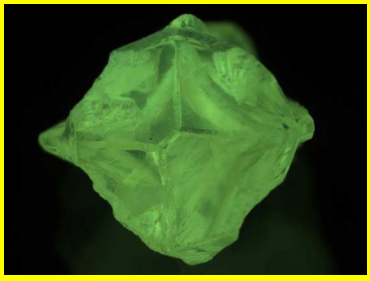
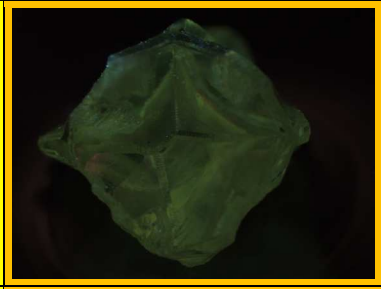
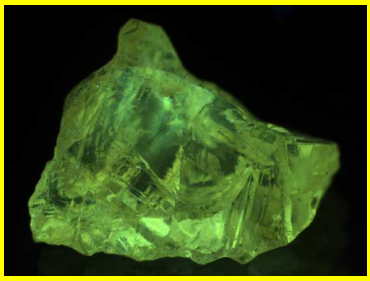
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.22				Ib/IaA ST (Ni)
TH 2.26		INERTE		IIb/Ib S (Ni)
TH 2.33			n.d.	Ib pur pas de Y N
TH 2.46				Ib>IaA Pas de Y N
TH 2.49				Ib>>IaA avec centre Y N
TH 2.51				Ib pur pas de centre Y N

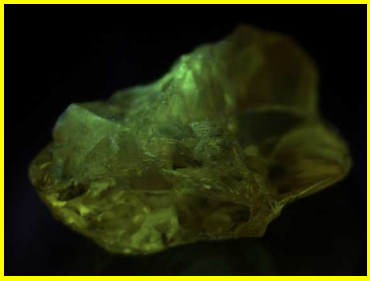
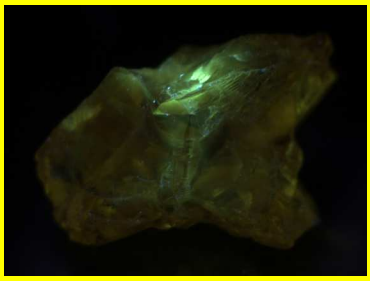
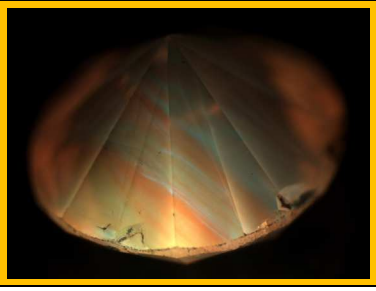
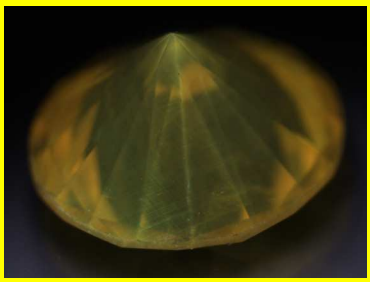
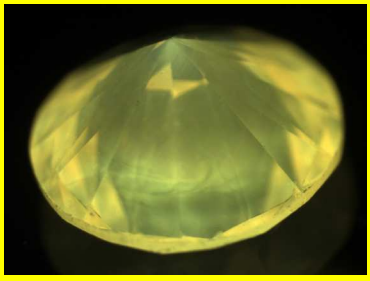
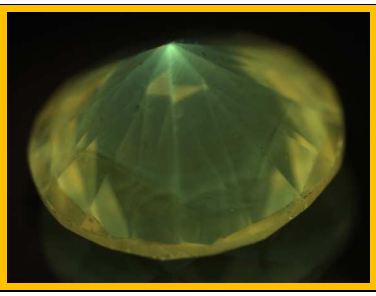
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.52				Ib/IaA avec centre Y N
TH 2.53				Ia avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib N
TH 2.56				Ib>IaA avec centre Y N
TH 2.74			INERTE	IaA/Ib>>IaB N
TH 2.75				IaA>Ib>>IaB N
TH 2.76				Centre Y&X>Ib N

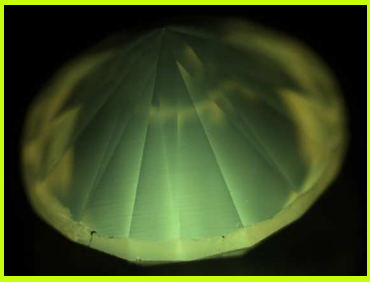
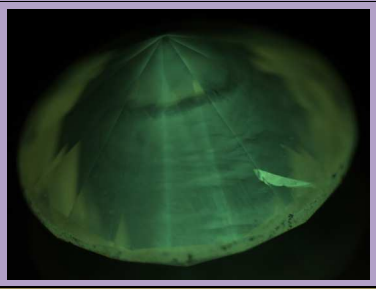
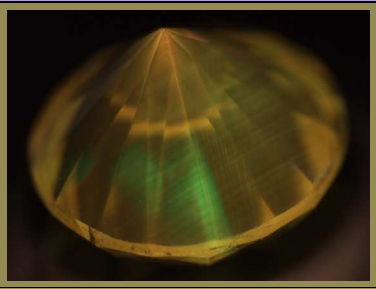
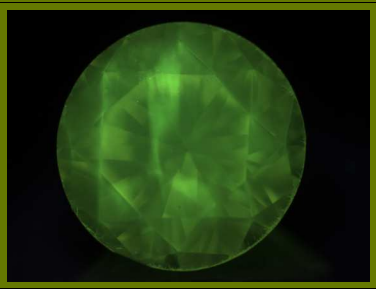
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.77			Vert, plus faible que « xénon UVL »	IaA>>Ib>>IaB avec centre Y N
TH 2.90				Ib>IaA avec centre Y N
TH 2.91				Centre Y, peu de centre C+X N
TH 2.92				Centre Y+X>Ib N
TH 2.95			INERTE	IaA>Ib>IaB avec centre Y N
TH 2.101				Ib>>IaA avec centre Y N

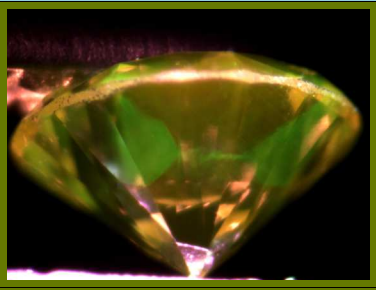
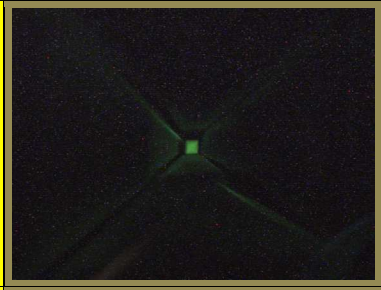
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.102			INERTE	Ib>IaA avec centre Y N
TH 2.105				IaA caractère Ib N
TH 2.120				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.121				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.122				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.123				IaA>B caractère Ib N

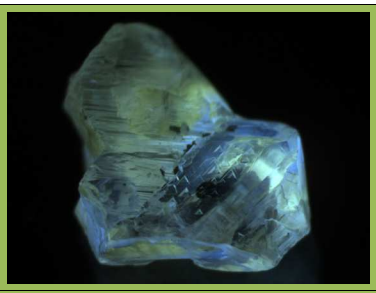
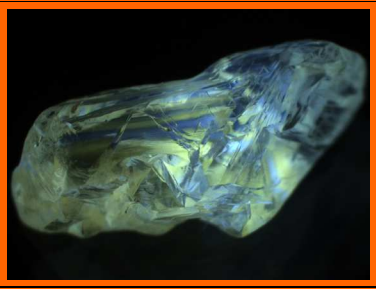
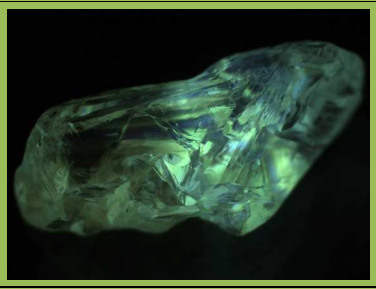
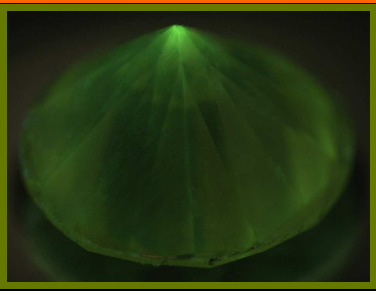
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.124				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.125				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.131				IIa avec absorptions non-répertoriées N
TH 2.133			n.d.	Centre A&Y&X>Ib, N
TH 2.134			n.d.	IaA>>Ib avec absorptions non-répertoriées N
TH 2.135		Vert, faible	INERTE	Ib>IaA avec centre Y N

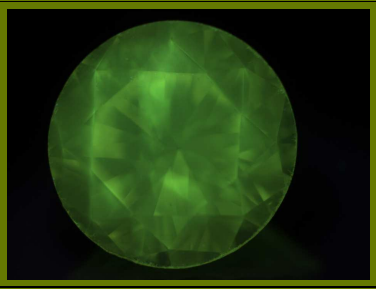
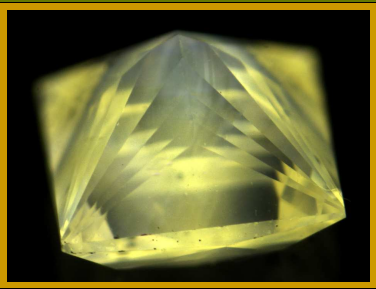
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.136		Vert, faible	INERTE	Ib>>IaA avec centre Y N
TH 2.175-1			INERTE	IaA>>Ib N
TH 2.175-2			INERTE	IaA>>Ib N
TH 2.175-3		INERTE	INERTE	IaA>>Ib N
TH 2.175-4				IaA>>Ib N
TH 2.175-5				IaA>>Ib N

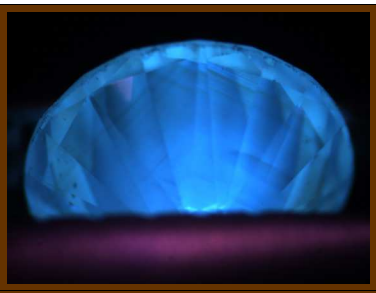
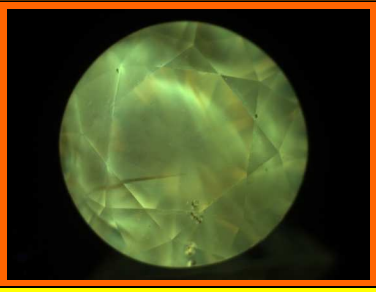
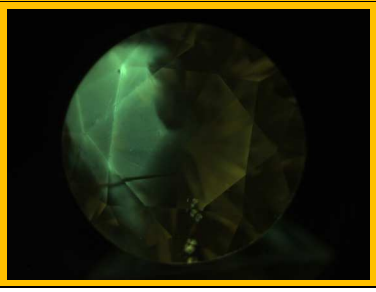
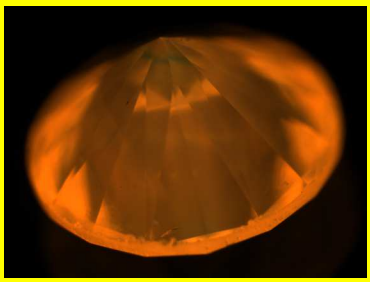
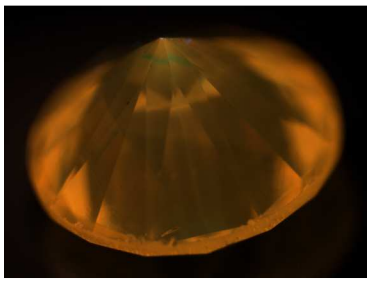
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.175-6			INERTE	IaA>>Ib N
TH 2.175-7			INERTE	IaA>>Ib N
TH 2.175-8			INERTE	IaA>>Ib N
TH 2.177				IaA>B>>Ib NT (Irrad/HPHT/ Irrad/HT)
TH 2.178-1			INERTE	Ib/IaA avec centre Y N
TH 2.178-2				IaA>>Ib avec centre Y N

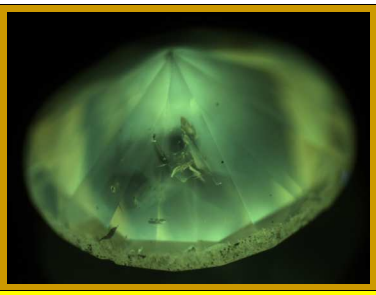
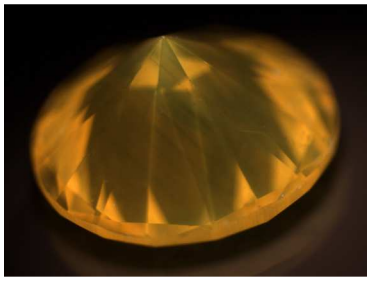
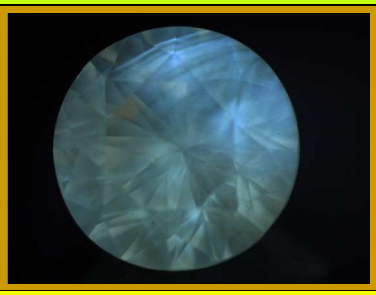
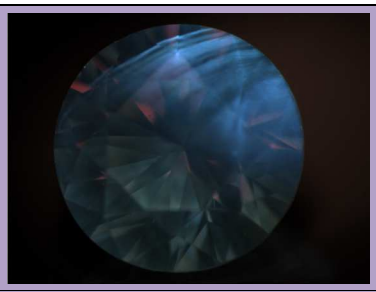
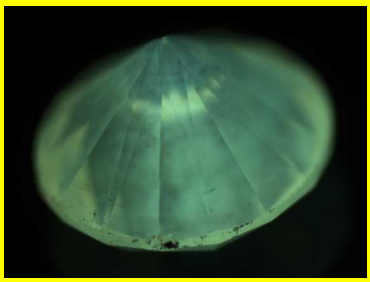
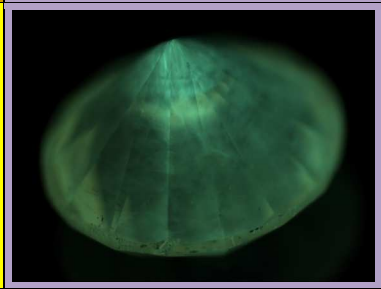
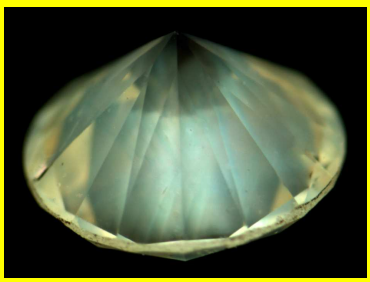
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.179				IaA>>Ib avec centre Y N
TH 2.180				Centre Y&X, peu de centre C N
TH 2.181				Centre Y, peu de centre C et X N
TH 2.182				Ib>IaA Pas de centre Y N
TH 2.183				Ib>IaA Pas de centre Y N
TH 2.184				Ib>>IaA Pas de centre Y N

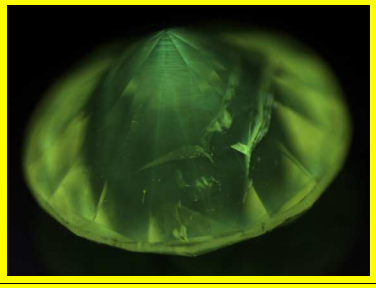
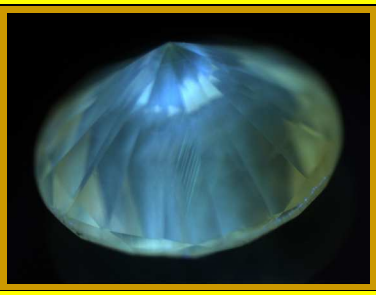
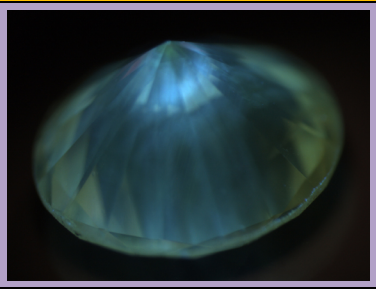
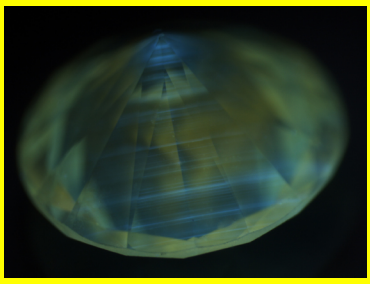
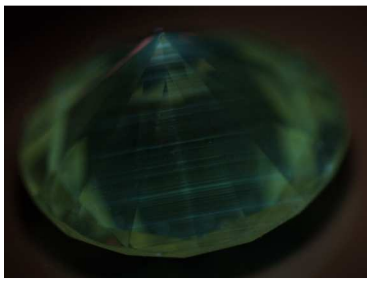
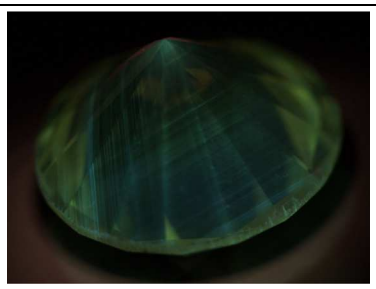
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.185			n.d.	IaA>Ib Pas de centre Y N
TH 2.187			n.d.	IaA>Ib Pas de centre Y N
TH 2.188				IaA/B caractère Ib? N
TH 2.189		INERTE	INERTE	Ib pur Pas de centre Y S (Ni)
TH 2.190				Ib pur Pas de centre Y S (Ni)
TH 2.191				Ib pur Pas de centre Y S (Ni)

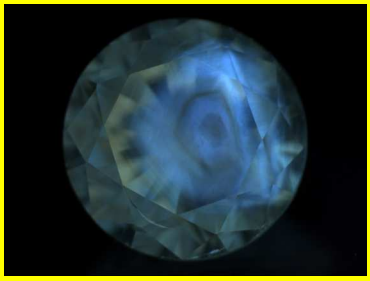
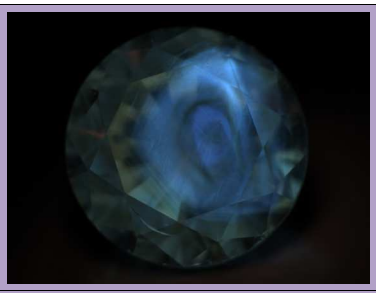
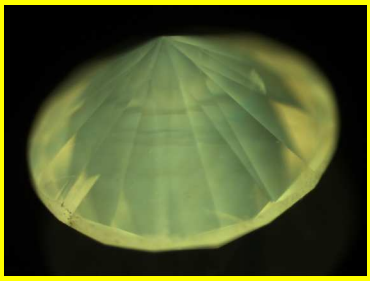
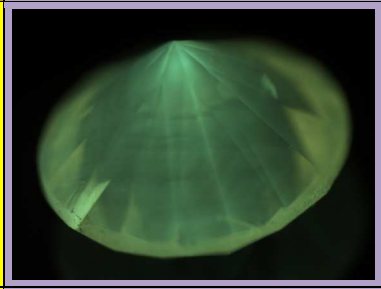
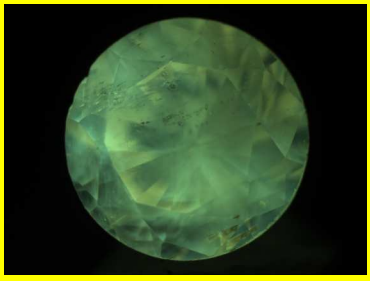
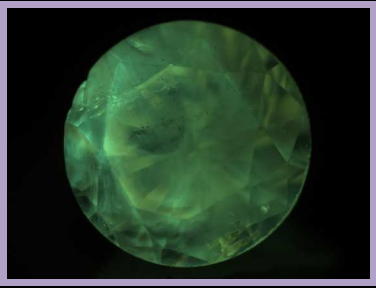
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.192				IaA avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib N
TH 2.193				IaA avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib N
TH 2.194				IaA>>B avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib N
TH 2.195			n.d.	IaA avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib N
TH 2.196				IaA avec absorptions non-répertoriées, caractère Ib N
TH 2.204			n.d.	Ib pur Pas de centre Y N

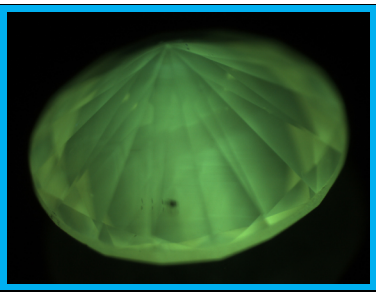
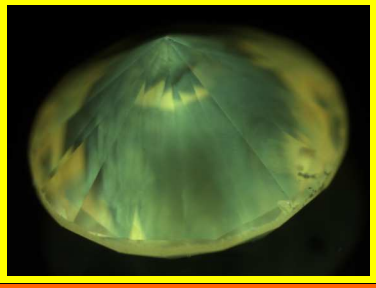
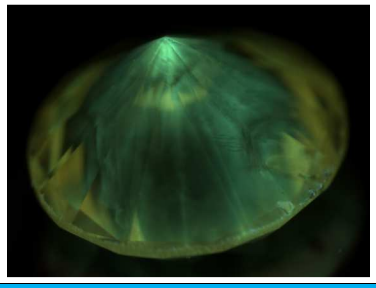
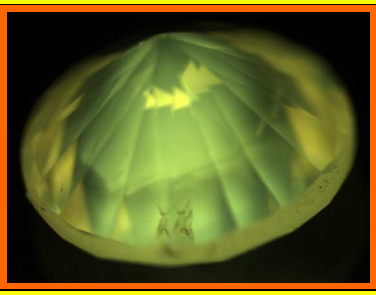
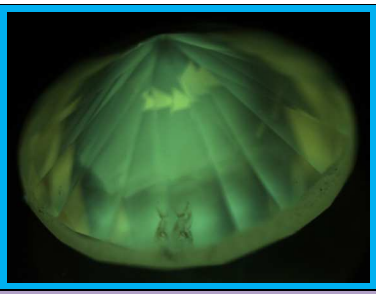
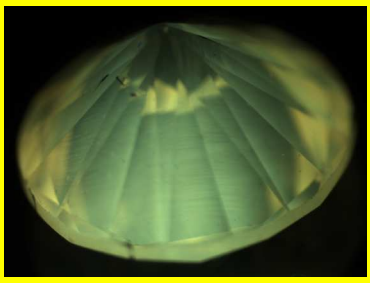
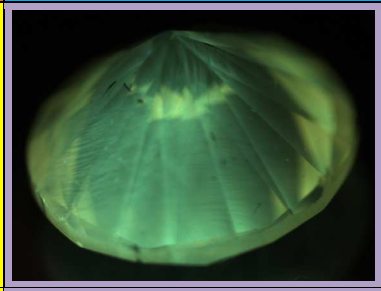
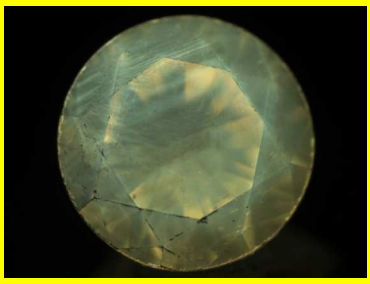
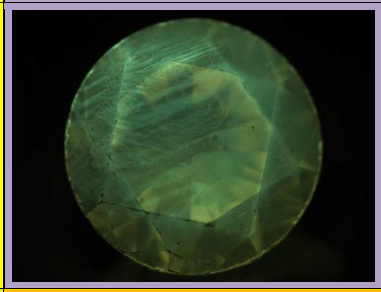
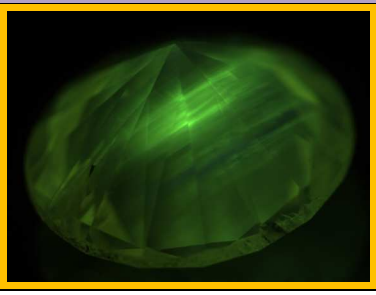
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.205		Vert avec zones oranges	n.d.	Ib pur Pas de centre Y N
TH 2.206		Vert avec zones oranges	n.d.	IaA>Ib Pas de centre Y N
TH 2.207			n.d.	IaA>Ib Pas de centre Y N
TH 2.208		Vert, faible	n.d.	IaA>Ib Pas de centre Y N
TH 2.209			n.d.	Centre A-Y-X-C N
TH 2.210				Ib quasi pur Pas de centre Y N

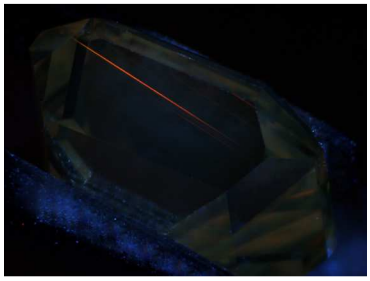
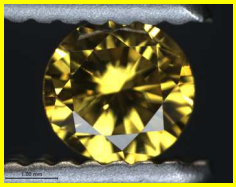
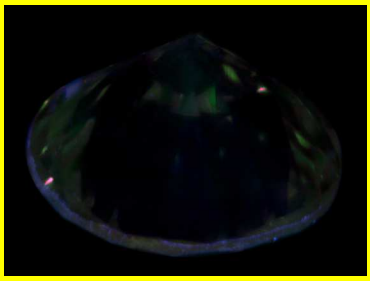
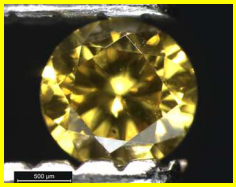
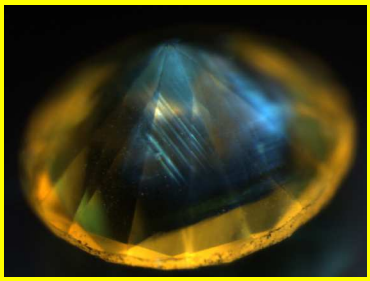
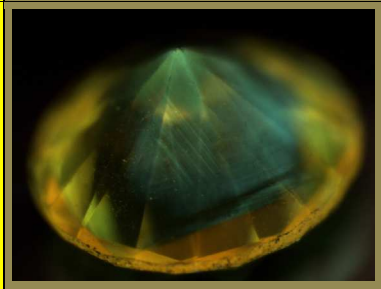
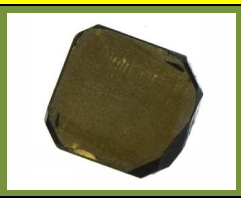
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.211			n.d.	IaB>>IaA quasi IaB pure N
TH 2.212			n.d.	IaB>>IaA N
TH 2.213				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.214				Ib/IaA avec centre Y N
TH 2.215				Ib>IaA avec centre Y N
TH 2.216				Centre AYX et C N

No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.217				IaA>>B caractère Ib N
TH 2.218				Ib>IaA avec centre Y N
TH 2.219				Ib/IaA avec centre Y N
TH 2.220				Centre YX et C N
TH 2.221				Centre YX, très peu de centre C N
TH 2.222			n.d.	Centre YX, peu de centre C N

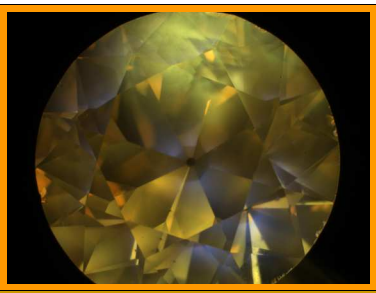
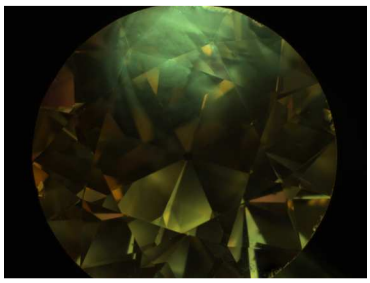
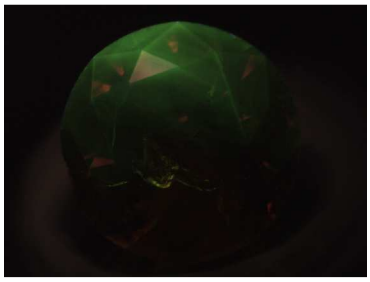
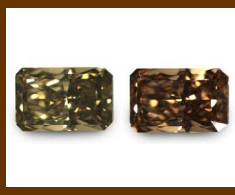
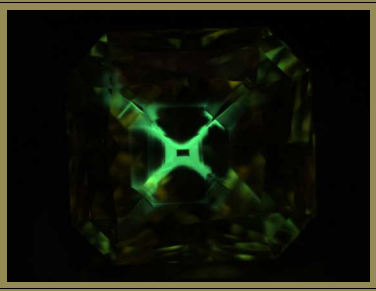
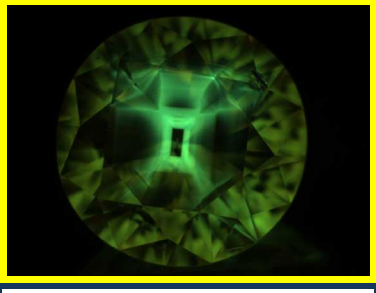
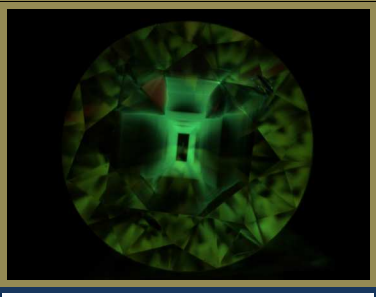
No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.223				IaA quasi pur peu de centre C N
TH 2.224				IaA quasi pur peu de centre C N
TH 2.225				IaA quasi pur peu de centre C N
TH 2.226				Centre YX et C N
TH 2.227				IaA>Ib avec centre Y N
TH 2.228				Ib>IaA avec centre Y N

No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.229				Centre YX et C N
TH 2.230				Centre A>Y, centre C N
TH 2.231				Centre YX, peu de centre C, inhabituel. N
TH 2.232			n.d.	Centre YX, centre C N
TH 2.233				Centre YX, centre C N
TH 2.234				Centre A>Y, très peu de centre C N

No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
TH 2.235				Seulement absorptions non-répertoriées N
TH 2.236				IaA>Ib avec centre Y N
TH 2.237				Seulement absorptions non-répertoriées N
TH 2.238				Centre YX, centre C N
TH 2.239				Centre YX, centre C N
EF di575				IaA>IaB>>Ib NT (HPHT)

No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
CP001			INERTE	Ib avec centre Y N
CP002		INERTE	INERTE	Ib avec centre Y N
CP003		INERTE	INERTE	Ib>>IaA, avec centre Y N
CP004			n.d.	IaA>>Ib N
CP0092			INERTE	Ib Pas de centre Y S (Ni)
Co001				Ib>>IaA Pas de centre Y ST (Co)
Andrey B1		INERTE	INERTE	Ib Pas de centre Y S (Co)

No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
Andrey B2		INERTE	INERTE	Ib Pas de centre Y S (Co)
Andrey A1		INERTE	INERTE	Ib Pas de centre Y S (Co)
Andrey A2		INERTE	INERTE	Ib Pas de centre Y S (Co)
Andrey N4				IaA>>Ib>>IaB Pas de centre Y ST (Co)
Andrey N5				IaA>Ib>>IaB Pas de centre Y ST (Co)
Andrey N7				IaA>>Ib>>IaB Pas de centre Y ST (Co)
Andrey N8				Ib>IaA Pas de centre Y ST (Co)

No. échantillon	Photo	Xénon UVL photoluminescence	Xénon UVC photoluminescence	Type Synthèse/ Naturel/Traité (S/N/T)
FN341				Absorptions inconnues >Ib Avec centre Y N
FN8720				Ib>>IaA Avec centre Y N
FN 11-D-1287			n.d.	Ib Pas de centre Y N
FN 11-D-1333		Orange, moyen	n.d.	Ib Pas de centre Y N
FN9591				Ib>>IaA S (Ni)
FN9592				Ib>>IaA S (Ni)
143 diamants				

3.4. La cathodoluminescence

3.4.1. Diamant naturel

La cathodoluminescence des diamants naturels type Ib typiques et type Ib sans centre Y confirme ce qui a été proposé dans le paragraphe de microscopie de luminescence: ces diamants sont généralement fortement déformés ce qui est visible à travers de la CL intense qui se trouve dans des bandes très fines qui suivent (111) (Fig. 91). Cette luminescence est induite par les dislocations qui se forment le long les plans de glissement causés par la déformation.

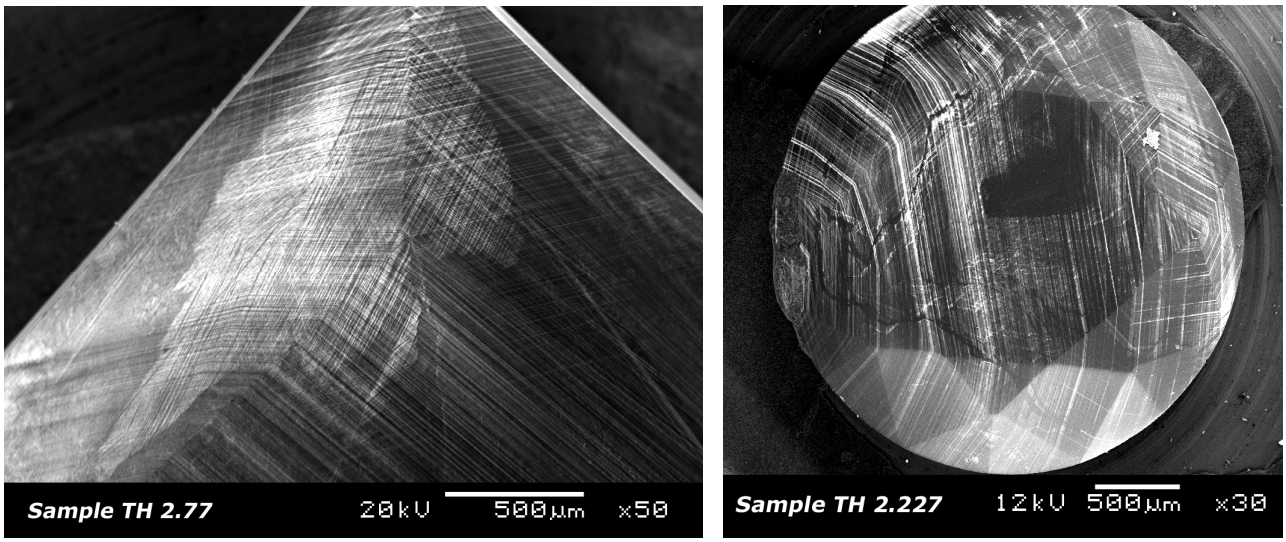


Fig. 91. Des images de cathodoluminescence de deux diamants type Ib de croissance octaédrique, déformés après la croissance. Les émissions dans les plans parallèle (111) sont causées par le centre H3 (échantillon TH 2.77) et par le centre N3 et H3 (échantillon TH 2.227).

Les diamants de croissance cuboïde-octaédrique qui contiennent des centres C montrent des motifs de cathodoluminescence très différents à ceux qu'on observe pour les diamants type Ib de croissance octaédrique. Aucun signe de déformation plastique après croissance n'est visible et les figures de croissance qui sont observées suivent souvent la symétrie ternaire du diamant et donc se manifestent fréquemment sous forme d'étoile « Mercedes » (Fig. 92, gauche). Des figures de croissance curieuses qui ressemblent des tubules ondulées sont l'autre type de CL caractéristique souvent vues dans ces diamants (Fig. 92, droite).

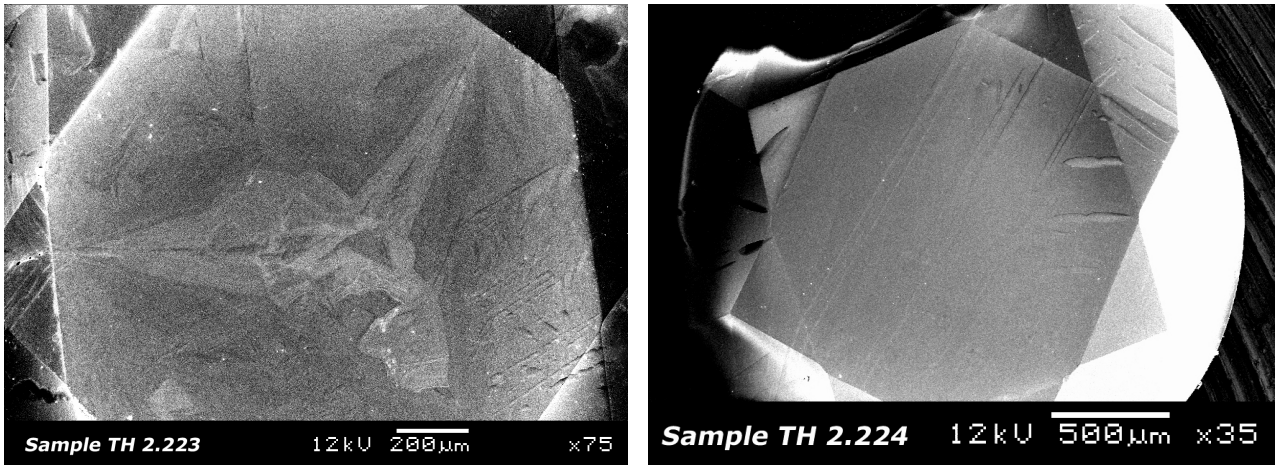


Fig. 92. Les diamants type IaA>>Ib de croissance mixte « cube rentrant » montrent une cathodoluminescence qui parfois montre la forme originale du brut avec la forme typique « étoile Mercedes » (échantillon TH 2.223).D'autres diamants de cette forme de croissance montrent seulement des formes de croissance tubulaires ondulées (échantillon TH 2.224).

Les diamants centre Y (et X) analysés par cathodoluminescence donnent des images très surprenants: des images de cathodoluminescence complètement homogènes, sans aucun secteur de croissance sont visibles (Fig. 93). Ce genre d'image de cathodoluminescence est unique au monde du diamant et il paraît que c'est pour la première fois que cela a été observé.

Dans certains diamants de ce type spécifique des secteurs de CL homogène sont interrompus par une zone de croissance octaédrique avec des signes de déformation (Fig. 94), et pour un diamant des motifs de croissance octaédrique complexe peuvent être vues dans l'imagerie de cathodoluminescence. Cela est indicatif que ces diamants sont d'une croissance octaédrique classique, comme les diamants type Ib typiques.

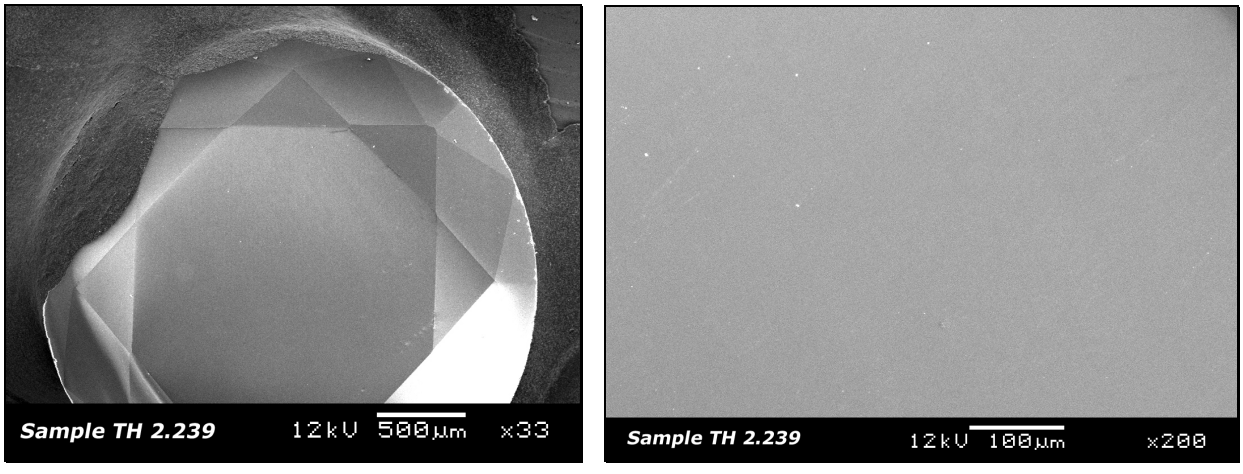


Fig. 93. La cathodoluminescence des diamants « centre Y » est souvent complètement homogène et sans aucune structure. Ce sont probablement les seuls diamants qui montent ce genre de cathodoluminescence, et c'est documenté pour la première fois ici.

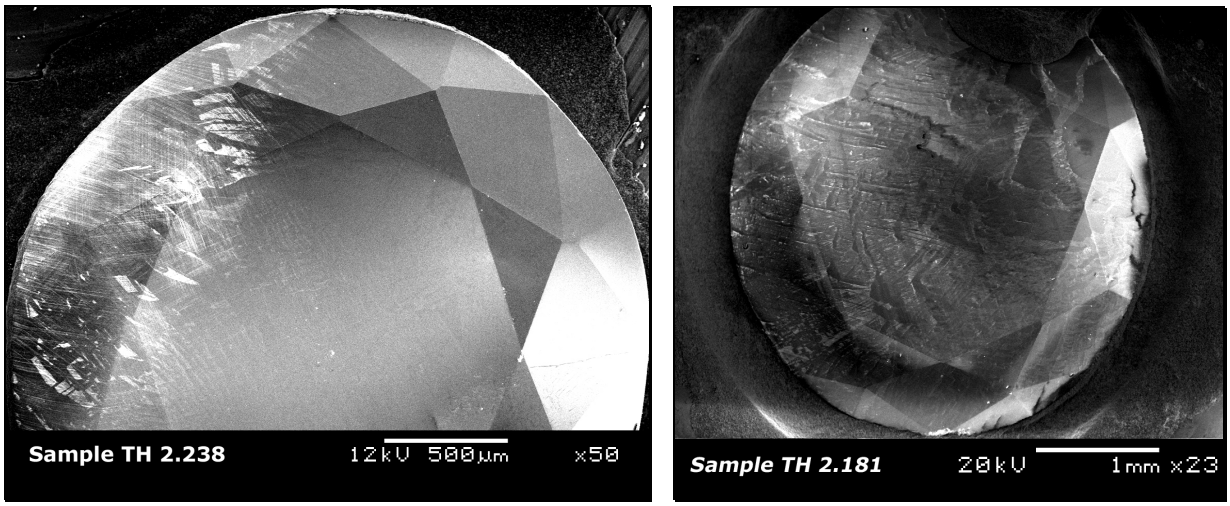


Fig. 94. Pour d'autres échantillons des diamants « centre Y » La cathodoluminescence est complètement homogène avec des secteurs montrant une croissance octaédrique et des indications de déformation plastique (échantillon TH 2.238). Seulement pour un diamant une croissance octaédrique très complexe a été observée (échantillon TH 2.181).

La cathodoluminescence des diamants avec un caractère Ib est dominée par des motifs de croissance octaédriques, parfois simples (Fig. 95, gauche) et parfois très complexes (Fig. 95, droite). Très rarement des petits secteurs indicatifs pour une croissance cuboïde sont présents, mais aucun échantillon montre une croissance vraiment mixte cuboïde-octaédrique.

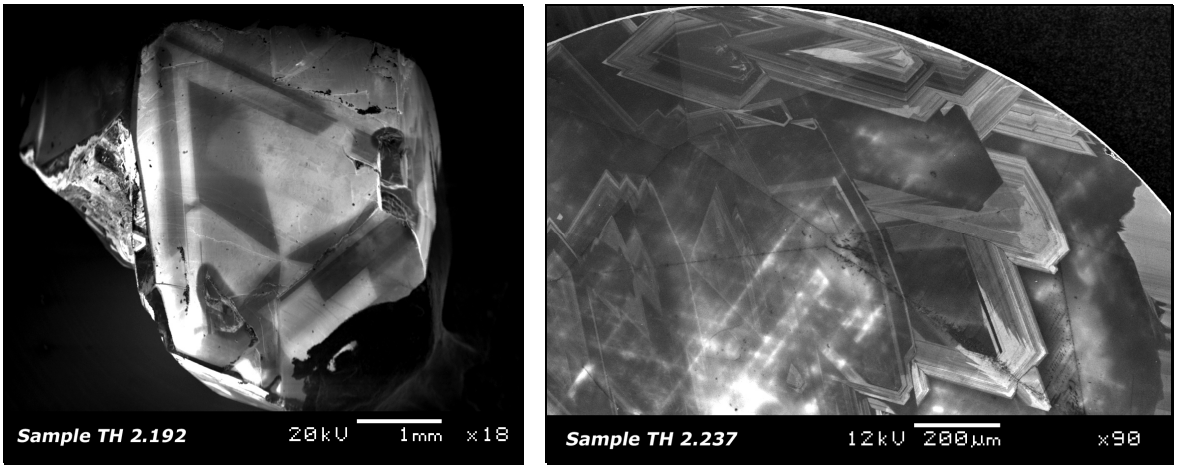


Fig. 95. Les diamants colorés par l'absorption à 480 nm et les autres diamants avec un caractère Ib généralement montrent des motifs de croissance octaédrique en cathodoluminescence, rarement des indications d'une croissance cuboïde sont présentes. Ces motifs peuvent être relativement simples (échantillon TH 2.192) ou très complexes (échantillon TH 2.237).

3.4.2. Diamant synthétique

Dans les images de cathodoluminescence des diamants synthétiques HPHT les secteurs de croissance individuels sont parfaitement visibles. Dans les diamants de croissance HPHT Fe-Ni analysés les secteurs du cube ont une faible CL pendant que

les secteurs octaédriques luminescent fortement (Fig. 96). Dans le diamant HPHT Fe-Co traité HPHT qui a été testé par cathodoluminescence un secteur triangulaire inerte avec extensions aux coins est visible. Cette structure inerte est interprétée comme une intersection des secteurs (100). Cette pierre traitée montre des bandes parallèles de CL intense parallèle (111), qui ont été induites par le traitement HPHT, et qui ressemblent à des bandes du « graining » qui sont le résultat d'une déformation plastique dans les diamants naturels.

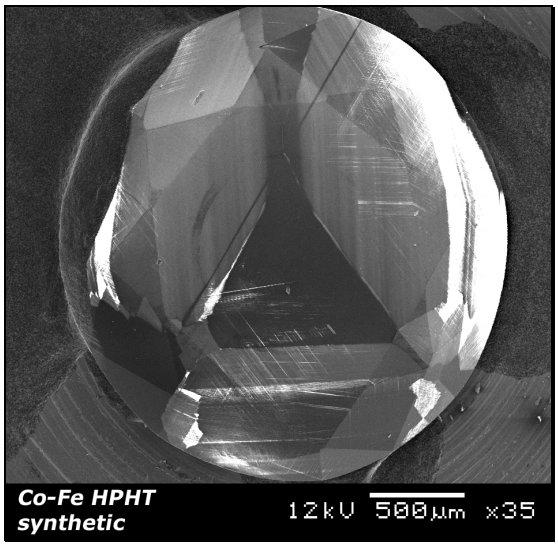


*Fig. 96. La cathodoluminescence des diamants synthétiques est caractérisée par la luminescence en secteurs, typiquement avec les secteurs cubiques moins luminescents que les autres secteurs de croissance. L'image à droite montre la cathodoluminescence d'un diamant synthétique « HIH » (donc croissance **H**PHT, **I**rradié, traité **H**aute température). Les plans luminescents parallèles à (111) ont été induits par le traitement.*

3.5. La spectroscopie de photoluminescence (PL)

Cette méthode spectroscopique très sensible permet de comprendre ce qu'on voit visuellement par microscopie de luminescence et d'identifier beaucoup de défauts qui ne sont pas détectables par les autres méthodes d'analyse disponibles pour tester les diamants. Il faut tenir en compte dans cette section que la spectroscopie de photoluminescence n'est pas une méthode quantitative et qu'une faible intensité de PL ne veut pas forcément dire une basse concentration en défauts car il y a beaucoup de facteurs qui influencent l'intensité de PL, particulièrement la présence de certains défauts qui suppriment la luminescence. Dans les diamants qui contiennent des centres C c'est le centre C même qui est responsable d'une intensité de photoluminescence réduite: nous avons vu dans la section « Luminescence aux UVL/UVC » et « Microscopie de luminescence » que les diamants avec une concentration en centre C élevée ont la luminescence la plus faible.

3.5.1. Diamant naturel

3.5.1.1. La photoluminescence des diamants type Ib typiques et type Ib sans centre Y de croissance octaédrique

La grande majorité des diamants type Ib typiques et ceux sans centre Y, de croissance octaédrique, montrent des spectres de photoluminescence caractérisés par des défauts classiques du diamant, ce sont les centres N3, H3, NV^0 et NV^- (Fig. 97 à 99). Le centre N3 est généralement faible à très faible mais est détectable dans tous les échantillons. Le centre H3 un défaut important dans tous ces diamants et est le défaut dominant dans les diamants jaunes à orange et aussi dans une partie des diamants « olive ». Le centre NV^0 est faible à très faible dans la grande majorité les diamants jaunes à orange et intense dans les diamants olive et bruns. Pendant que les centre NV^- est seulement très peu excité par les lasers 405 et 473 nm (Fig. 97 et 98), ce centre est fortement dominant sous excitation 532 nm (Fig. 99).

Malgré que la spectroscopie de photoluminescence ne soit pas une technique quantitative, l'analyse de tous les diamants indique clairement que les diamants « olive » et bruns sont bien plus riches en défauts que les diamants jaunes à orange. Des diamants des différents couleurs avec ± le même teneur en centres C montrent des intensités de PL très variables et la PL des diamants jaunes et orange est généralement beaucoup plus faible que celle des diamants « olive » à bruns.

Pour les diamants jaunes à orange des émissions fréquemment faibles peuvent souvent être détectées: surtout via excitation à 532 nm une variété de pics peuvent être observées, le plus fort et significatifs étant celui à 565.8 et celui à 635.2 nm (Fig. 99). Le centre avec ZPL à 565.8 nm est présent dans les spectres de PL de tous les diamants jaunes à orange type Ib « typiques ».

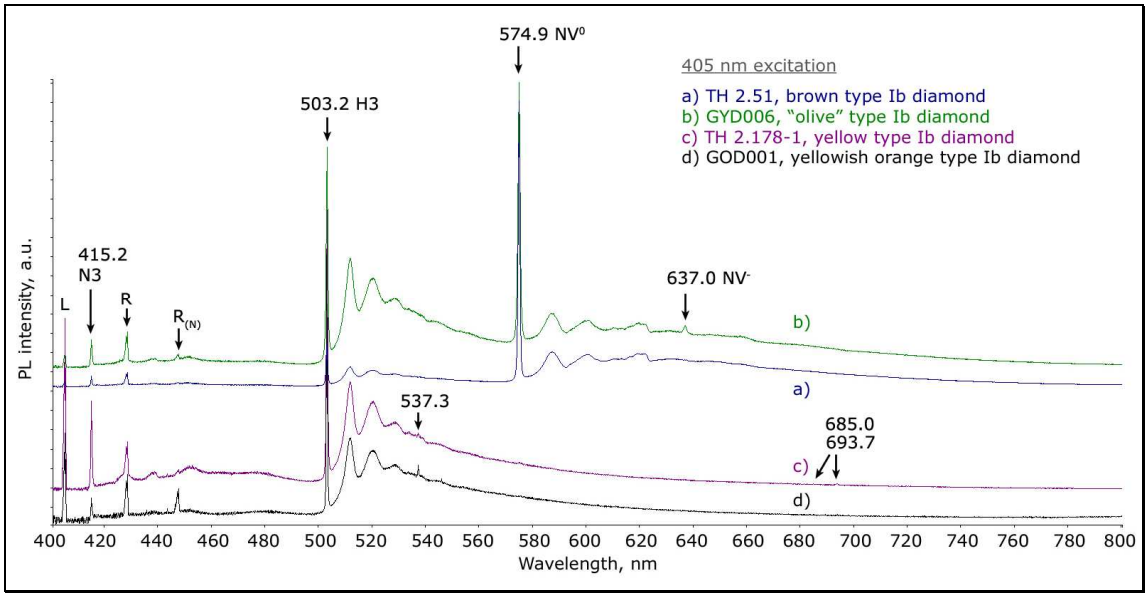


Fig. 97. Les spectres de photoluminescence des diamants Ib olives et bruns et diamants Ib avec centre Y jaunes et oranges, de croissance octaédrique, excitation 405 nm. Les spectres des diamants jaunes et orange sont caractérisés par le centre H3 pendant que les spectres des diamants olive et bruns montrent le centre H3 plus le centre NV^0. Le centre H3 est souvent faible à très faible dans les diamants jaunes purs. Dans les diamants bruns du type Ib le centre NV^0 typiquement domine le centre H3, et l'intensité de a PL est haute dans les spectres des diamants olive à bruns.

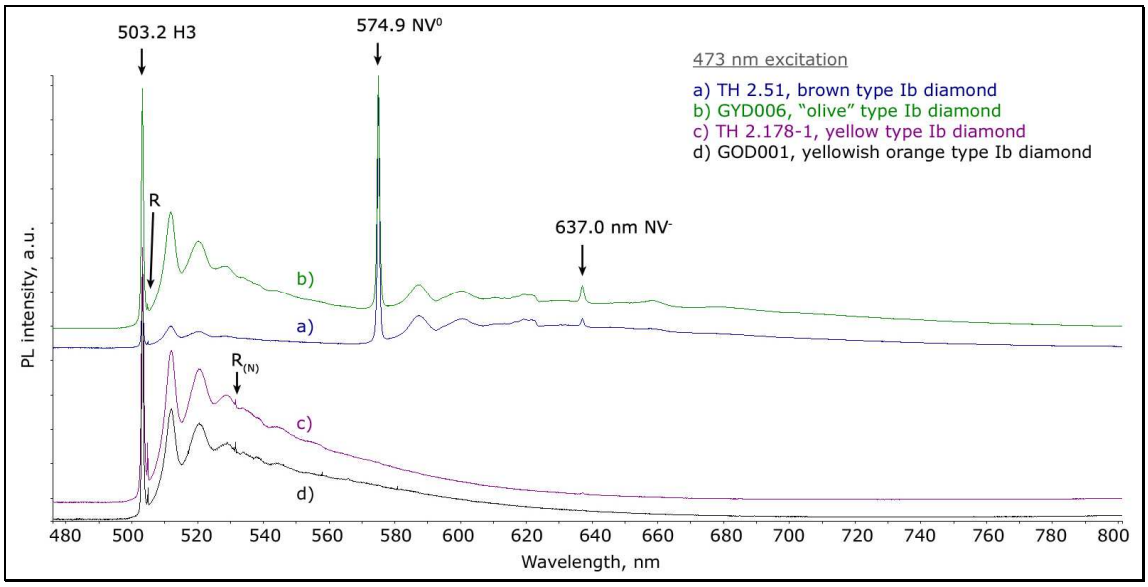


Fig. 98. Les spectres de photoluminescence des diamants Ib olives et bruns et diamants Ib avec centre Y jaunes et oranges, de croissance octaédrique, excitation 473 nm. Les spectres des diamants jaunes et oranges sont caractérisés par le centre H3 pendant que les spectres des diamants olive et bruns montrent le centre H3 plus le centre NV^0 et l'émission est bien plus intense que pour les diamants jaunes à oranges. Dans les diamants bruns du type Ib le centre NV^0 typiquement domine le centre H3.

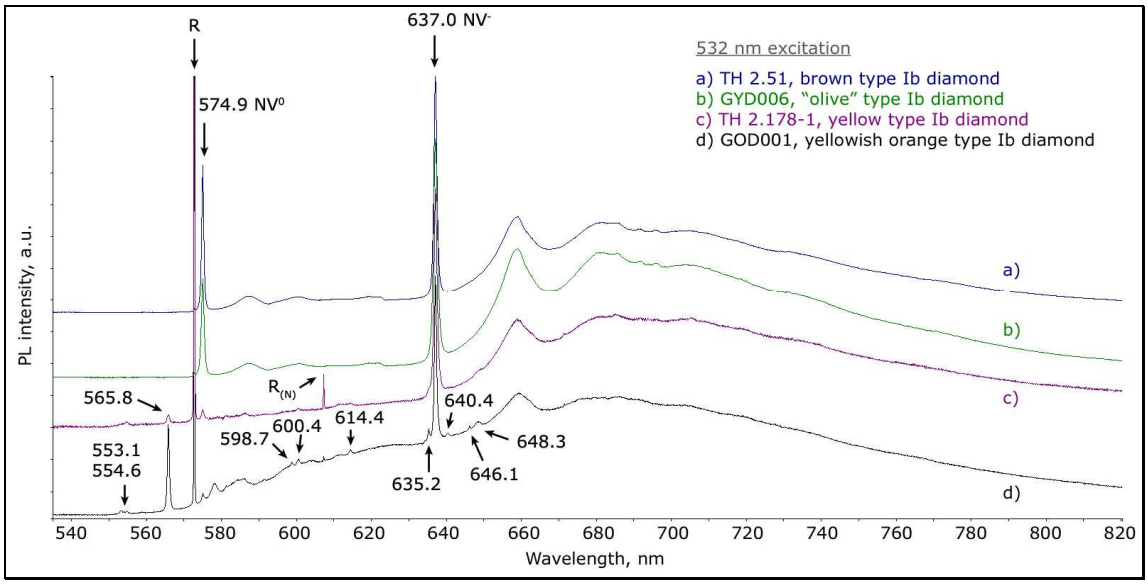


Fig. 99. Les spectres de photoluminescence des diamants Ib olives et bruns et diamants Ib avec centre Y jaunes et oranges, de croissance octaédrique, excitation 532 nm. Les spectres montrent des émissions du centre NV^0 et NV^-, et le centre NV^0 est généralement plus fort dans les diamants olive à bruns que dans les diamants jaunes à oranges. Les spectres des diamants orange jaunes à oranges montrent toujours une émission à 565.8 nm et souvent d'autres émissions mineures comme celle à 635.2 nm (trace d).

Pendant que la vaste majorité des diamants type Ib typiques et ceux sans centre Y, de croissance octaédrique, montrent des spectres de PL très similaires aux spectres dans figures x à x, il y a des pierres dans l'échantillonnage qui montrent des spectres hors de la norme.

Le diamant TH 2.101 est un diamant jaune type Ib>>IaA avec centre Y sans indications inhabituelles dans son spectre infrarouge. En photoluminescence rien d'inhabituel n'est visible dans les spectres faits avec excitation 405 et 473 nm, un faible centre N3 et un centre H3 dominant sont apparents (Fig. 100, trace a). Par contre, avec les excitations 532 et 635 nm une série d'émission sont détectées qui sont normalement soit absent ou beaucoup plus faibles dans les spectres des autres diamants: le spectre excité à 532 nm montre un centre 565.8 nm très dominant ensemble avec le centre NV^- plus un doublet à 553.1/554.7 nm inhabituellement fort (Fig. 100, trace b). Dans le spectre fait avec le laser 635 nm la structure vibronique du centre NV^- est dominante et superposé deux émissions à 689.2 et 697.9 sont visibles; en plus en centre assez intense à 829.3 nm plus un centre H2 sont détectés (Fig. 100, trace c). Le centre H2 n'est pas inhabituel dans ces diamants mais assez rarement facilement détectable par spectroscopie de PL.

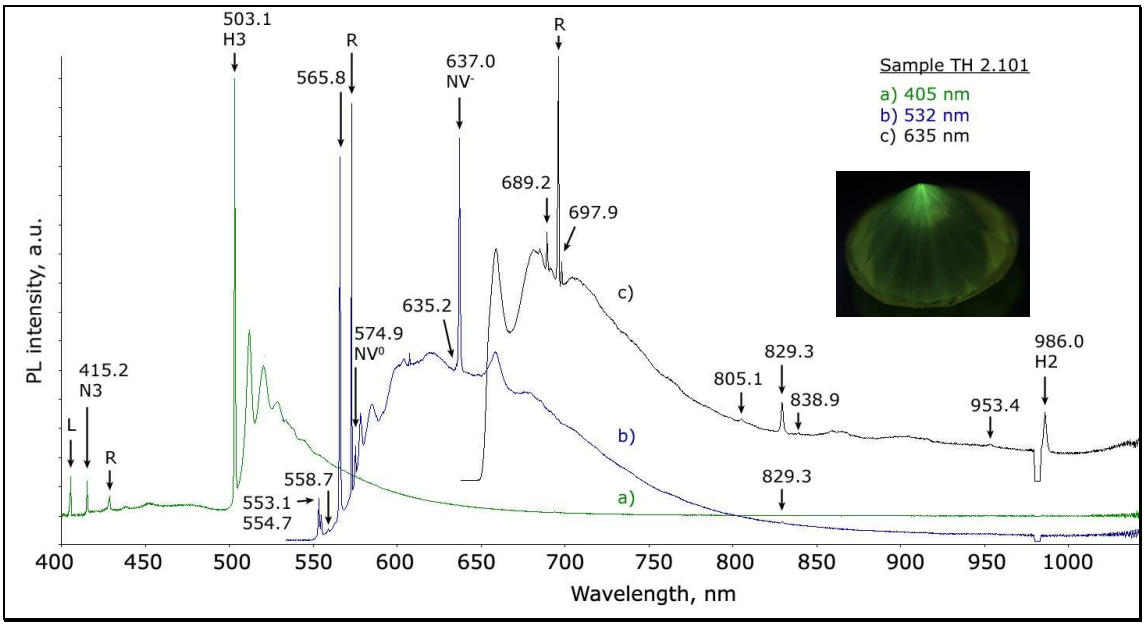


Fig. 100. Les spectres d'un diamant type Ib (avec centre Y) jaune orange sous excitation 405, 532 et 635 nm. C'est un exemple d'un diamant type Ib de croissance octaédrique avec le centre 565.8 dominant dans son spectre acquise avec le laser 532 nm. Appart de la structure vibronique du centre NV^-, le spectre sous excitation 635 nm montre plusieurs émissions inconnues plus le centre H2 à 986.0 nm.

L'échantillon OLIVEINT006 est un diamant « olive » type Ib/IaA avec le centre Y responsable d'une bonne portion de l'absorption à un-phonon et une absorption de l'amber center apparente; le spectre infrarouge est inhabituel car la majorité des diamants « olive » ne montrent pas de trace du centre Y et en plus pas d'hydrogène. Dans le spectre IRTF de ce diamant l'hydrogène se manifeste avec des absorptions à 3394, 3342, 3310 et 3107 cm^{-1}.

Dans les spectres de photoluminescence de ce diamant on trouve des émissions classiques du centre H3, NV^0 et NV^- plus des émissions en générale inconnues (Fig. 101). Surtout le spectre excité à 405 nm est inhabituel comme les bandes principales sont très larges et centrées à 555 et 650 nm (Fig. 101, trace a); ces bandes sont

responsables pour la luminescence orange observée sous excitation UVL. La bande large est causée par les centres S1 et S3, la cause de la bande à 650 nm est inconnue. La présence de S1/S3 et du doublet à 882.9/884.7 nm est indicative que des défauts de nickel jouent un rôle important dans la PL de ce diamant. En conséquence on peut assumer qu'au moins une partie des émissions étroites sont liées à des défauts Ni.

Tous les diamants inclus dans ce travail avec une luminescence orange qui n'est pas due au centre NV^0 sont du même type que l'échantillon OLIVEINT006, donc Ib avec une bonne portion de l'azote sous forme d'agrégat A et avec assez de « centre Y » apparent dans le spectre; dans ce type de diamant les spectres de photoluminescence excités à 405 nm sont très similaires avec les deux bandes larges à ±550 nm (causé par le centre H3 plus S3 et parfois S1) et ±650 nm plus une grande quantité d'émissions étroites, souvent identiques entre diamant et diamant. Des émissions présentes et caractéristiques dans les spectres de tous les échantillons sont le pic à 586.2 nm, le doublet à 709.2/710.2 nm et le doublet à 882.9/884.7 nm.

Certains entre les des diamants avec ce type de luminescence orange causée par les bandes larges décrites ont des spectres beaucoup plus complexes quand la PL est excitée à 473 nm, 532 nm et 635 nm; dans ces pierres le centre 692.0 nm est le centre le plus important, ensemble avec le doublet 709.2/710.2 nm et celui à 882.9/884.7 nm.

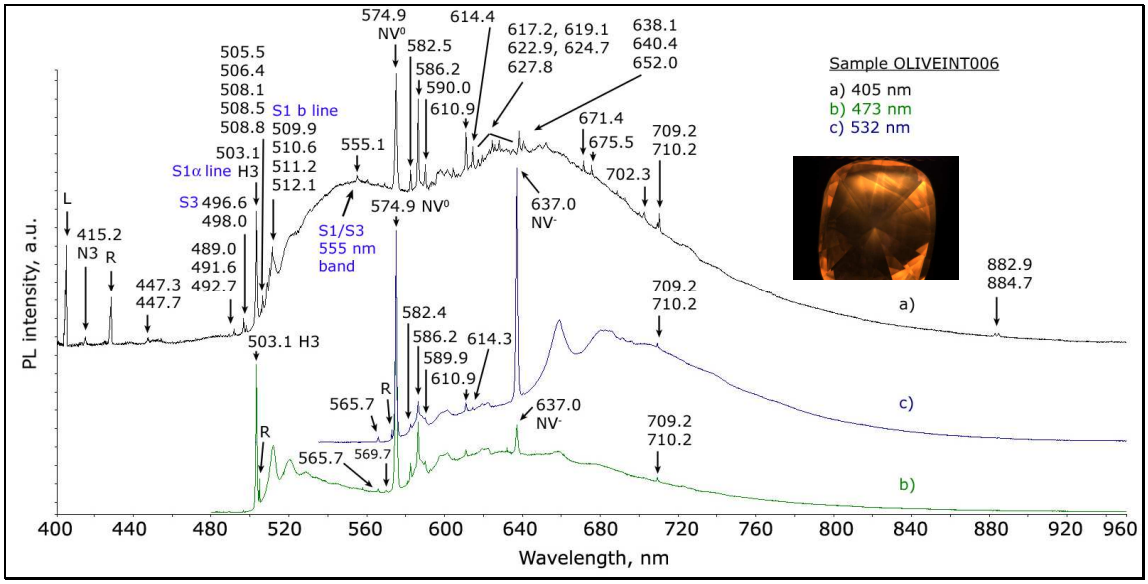


Fig. 101. Les spectres de photoluminescence d'un diamant olive type Ib/IaA avec centre Y. Les centres classiques (H3, NV) dominent sous les excitations 473 et 532, mais l'excitation 405 nm cause des bandes larges à ≈ 555 et ≈ 650 nm et une quantité large d'émissions étroites; la bande large à 555 nm est causée par les centres S1 et S3. La présence des centres S1 et S3 et du doublet à 882.9/884.7 nm lié au Ni_i^+ indique qu'au moins certaines des émissions étroites sont due à des défauts Ni.

3.5.1.2. La photoluminescence des diamants type IaA>>Ib de croissance octaédrique

Plusieurs échantillon type IaA>>Ib avec hydrogène, de croissance octaédrique, avec un teneur en azote bas à moyen sont inclus dans ce travail. Ces diamants ont généralement une luminescence jaune, qui se manifeste en spectroscopie comme

bande large centré entre 570 et 595 nm. Les spectres de photoluminescence de ce type de diamant sont assez variables mais un point commun entre ces diamants est qu'on trouve les centres S1 et/ou S2 et/ou S3 dans tous les échantillons. Sinon les spectres typiquement ressemblent à ce qu'on observe pour les diamants « 480 nm » ou à ce qu'on voit dans les spectres de photoluminescence de certains diamants « centre Y », ou même à des spectres des diamants type Ib typiques mais avec les bandes larges des centres S1 et/ou S2 et/ou S3 qui dominent le spectre acquise avec excitation 405 nm (Fig. 102).

Les spectres des diamants IaA>>Ib de croissance octaédrique sont souvent caractérisés par des larges quantités d'émissions étroites superposées sur les bandes larges, entre eux souvent le doublet à 882.9/884.7 nm lié au nickel. Donc dans ce type de diamant contenant des centres C la photoluminescence est caractérisé par les défauts liés au nickel et cependant il est probable que beaucoup des émissions étroites inconnus visibles sont liés aux défauts Ni aussi.

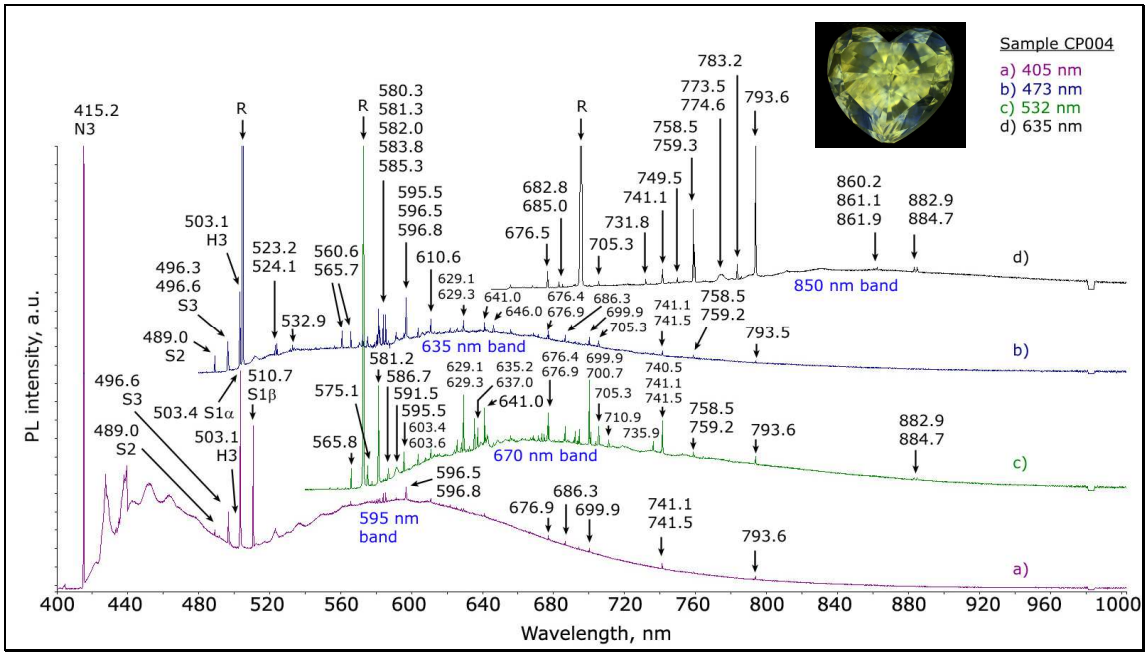


Fig. 102. Les spectres de photoluminescence de ce diamant sont totalement différents des spectres typiques des diamants Ib, malgré que la pierre est jaune vive ; c'est un diamant type IaA>>Ib de croissance octaédrique avec un teneur en azote assez bas. Les défauts dominants sont N3, S1, S2, S3 et une large quantité d'émissions inconnues mais probablement liés au nickel.

3.5.1.3. La photoluminescence des diamants type IaA>>Ib de croissance mixte cuboïde-octaédrique

Les spectres de photoluminescence de ces échantillons qui sont très souvent des diamants « cube-rentrant » sont très caractéristiques et avec peu d'exceptions sont quasiment identiques pour tous les diamants de cette forme de croissance spécifique.
Des centres attribués à des défauts liés au nickel dominent les spectres de ces diamants: le centre S3 – responsable de la luminescence verte caractéristique pour tous les diamants IaA>>Ib de croissance mixte cuboïde-octaédrique – est le centre le plus intense sous excitation 405 nm et 473 nm. A 532 nm le centre 694.1 nm domine le spectre, et finalement avec excitation 635 nm le centre 793.3 nm caractérise le spectre (Fig. 103).

Rarement des centres « classiques » sont détectables dans ces diamants, et le seul centre qui est de temps en temps identifiés dans des secteurs localisés c'est le centre N3: dans certains échantillons naturels avec une luminescence verte « S3 » une zone de luminescence bleue est observé, et dans des pierres taillées cette zone se trouve typiquement localisé autour de la culasse.

La luminescence verte S3 est identique à la luminescence verte qu'on observe pour les diamants synthétiques HPHT, avec lesquels on peut confondre ces diamants grâce aux spectres similaires et/ou des zonation de luminescence très marqué dans certains cas. L'intensité de la PL est généralement faible, parfois exceptionnellement faible à un point que l'acquisition des spectres de bonne qualité devient difficile.

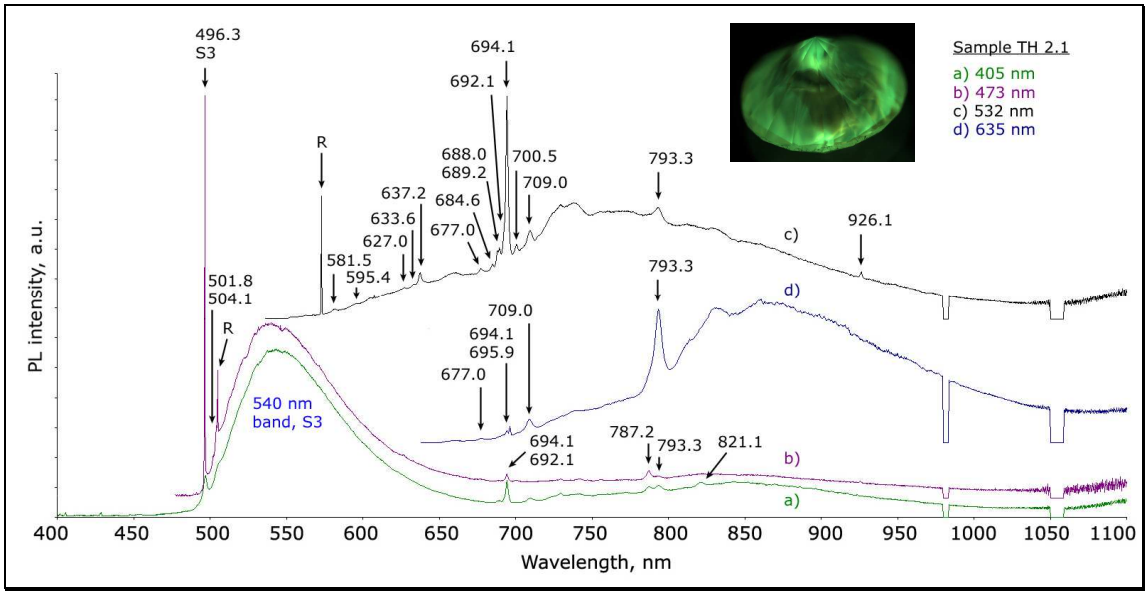


Fig. 103. Les spectres de photoluminescence d'un diamant type IaA>>Ib cube-rentrant sont dominés par le centre S3, 694.1 et 793.3, et sont donc causés par des défauts de nickel.

3.5.1.4. La photoluminescence des diamants « centre Y »

Pour les diamants « centre Y » analysés dans ce travail une grande variabilité de spectres de photoluminescence a été trouvée. En gros il y a deux grandes groupes de spectres: 1) Les deux émissions à 689.3 et 698.0 nm plus le centre 904.2 nm sont présentes (Figs. 104, 105 et 106); 2) L'émission à 692.0 nm, le pic à 799.4 nm plus le doublet liée au nickel à 882.9/884.6 nm sont présents (Figs. 107 et 108). Dans des rares cas tous ces centres sont présents en même temps.

Un autre défaut, décrit ici pour la première fois, est le centre à 525.3 nm; ce centre est uniquement présent dans les spectres de photoluminescence des diamants « centre Y », dans aucun autre échantillon analysé cette émission a été détectée dans les spectres. Le centre 525.3 nm est très fort et toute sa structure vibronique est apparente dans l'échantillon TH 2.76 (Fig. 104), le diamant avec le teneur plus haute en centre Y et X de tous les diamants inclus dans cette thèse. Ce diamant a un teneur considérable d'hydrogène qui se manifeste à travers le massif d'absorptions d'hydrogène caractéristique pour les diamants riches en centre Y et X.

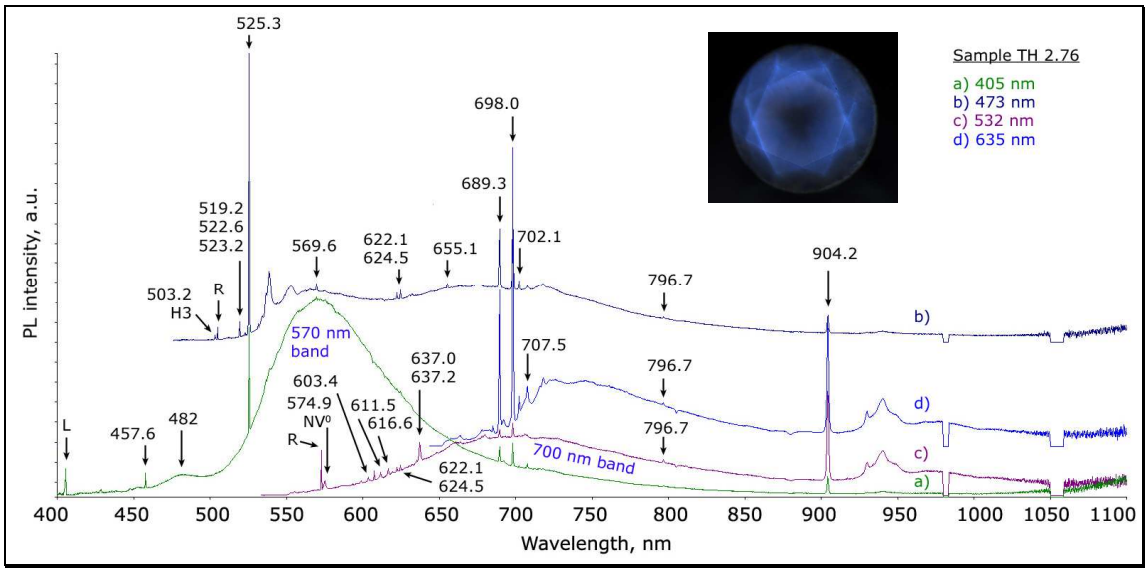


Fig. 104. Un diamant très riche en « centres Y » avec très peu de centres C a été excité par des lasers 405 nm, 473 nm, 532 nm et 635 nm pour obtenir ces spectres. Le centre à 525.3 nm, la bande large à 570 nm, le doublet à 689.3 et 698.0 nm et le centre 904.2 nm sont les plus notables et juste observés dans les certains diamants riches en centre Y.

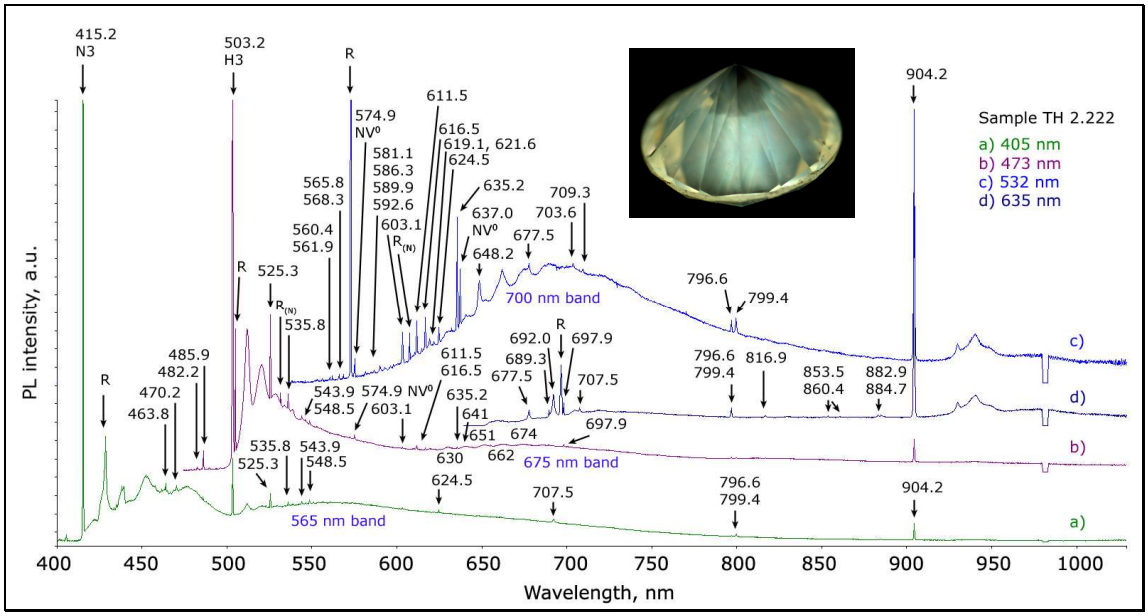


Fig. 105. Les spectres de photoluminescence d'un diamant « centre Y » quasiment pur montrent (appart les centres classiques) le centre 904.2 nm, le centre 525.3, le doublet à 689.3/697.9, le centre à 635.2 nm plus un grand nombre d'autres émissions.

En plus des émissions typiques et caractéristiques décrites au-dessus, les spectres de photoluminescence des diamants « centre Y » montrent une très grande variabilité. La raison pour cela est le fait qu'il y a une série continue entre les diamants Ib>>centre Y et les diamants centre Y>> Ib. Quand les diamants « centre Y » contiennent des concentrations considérables du centre C, les spectres de photoluminescence excités par laser 405, 473 et 532 nm sont dominés par des centres classiques, donc H3, NV^0 et NV^-, plus parfois le centre 565.8 nm (Fig. 106 et 107).

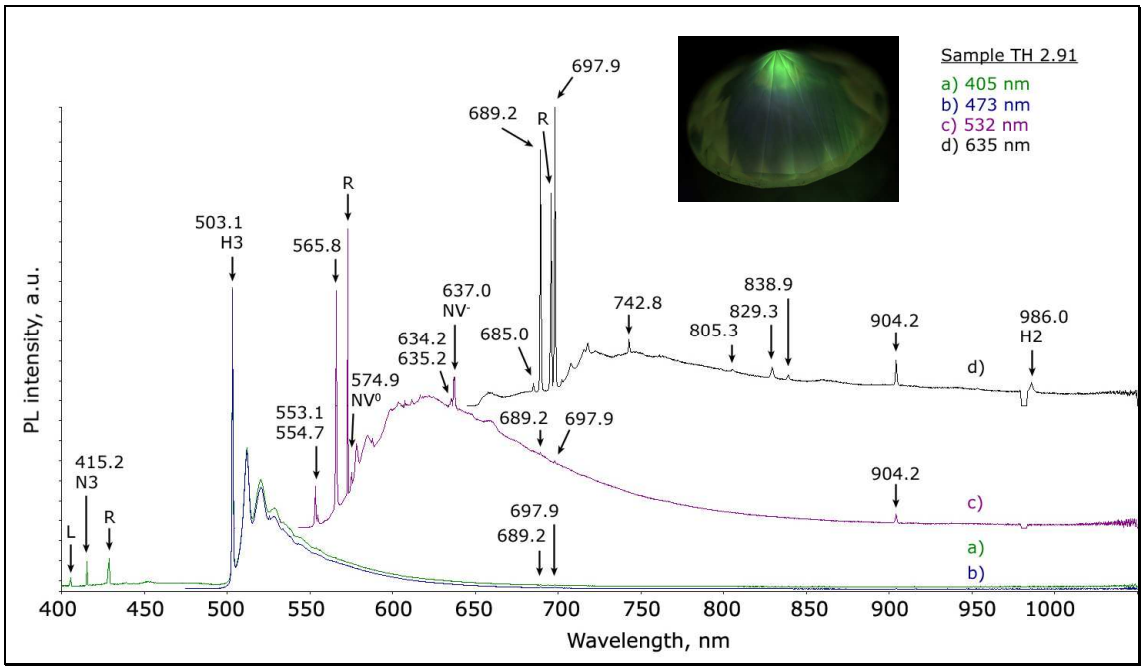


Fig. 106. Les spectres PL du diamant TH 2.91, un type Ib avec les centres Y dominant les centres C ; appart les centres classiques, le centre 565.8 nm dominant, le doublet 689.2/697.9 nm et le centre 904.2 nm sont particulièrement notables.

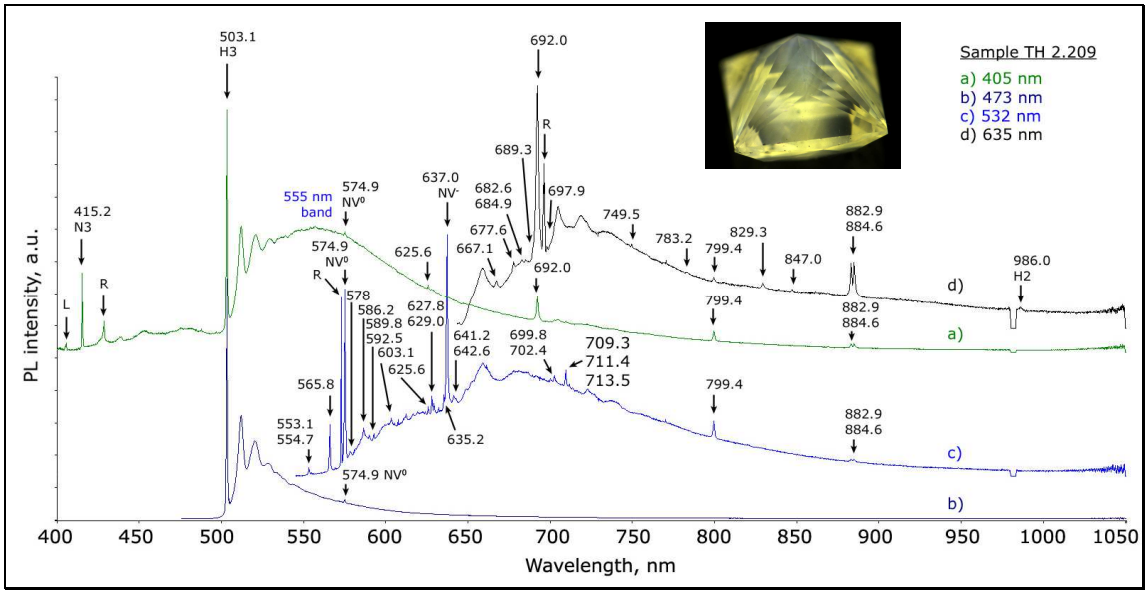


Fig. 107. Une suite de spectres de photoluminescence d'un diamant type IaA/Ib/centre Y avec un amber center assez intense (moyen). Les spectres de ce diamant sont caractérisés par certaines émissions connues liées au nickel, par ex. le doublet à 882.9/884.6 nm.

Dans les spectres de quelques diamants « centre Y » (et X) la bande large à 680 nm caractéristique pour les diamants « 480 nm » est présente (Fig. 108). Pour ces diamants centre Y (et X) on trouve effectivement une absorption très faible à 480 nm et l'absorption à 426 nm dans leur spectres UV-Vis-NIR. Les résultats indiquent qu'apparemment il y a une liaison entre les diamants centre Y et les diamants avec un caractère Ib colorés par la bande à 480 nm. Cette liaison a été confirmé durant ce

travail par le traitement HPHT des diamants « centre Y »: l'émission à 680 nm et l'absorption à 480 nm sont formées dans tous les diamants qui contiennent du centre Y, et pendant qu'ils se forment l'absorption du centre Y diminue. Plus de détails sur ce comportement peuvent être trouvés dans le chapitre « Traitements », et dans l'article sur l'origine de la couleur des diamants qui contiennent des centres C inclus dans cette thèse.

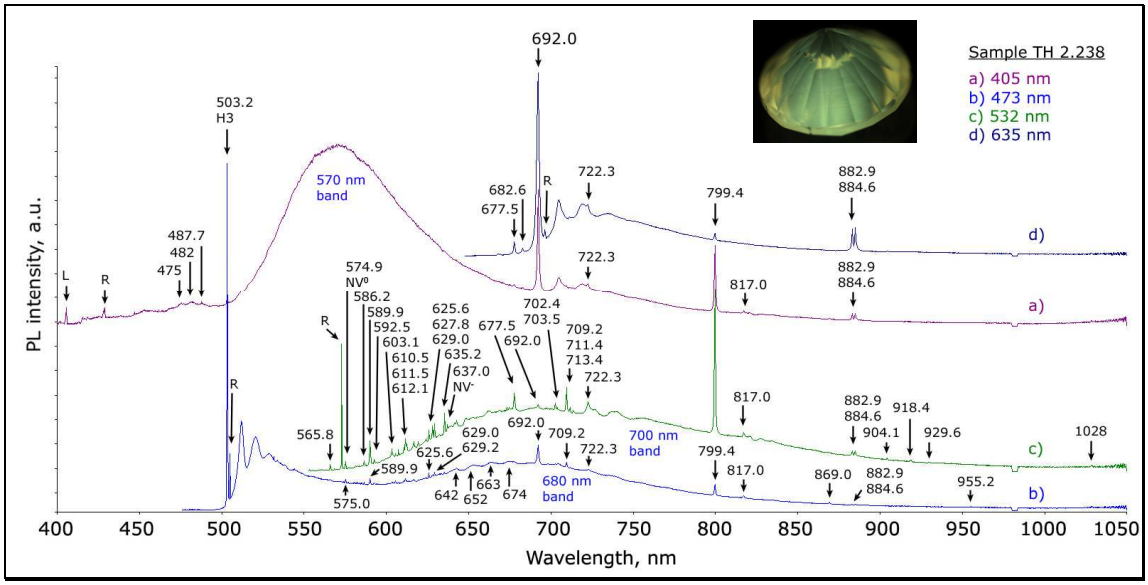


Fig. 108. Un diamant du type centre Y quasiment pur qui montre, entre autres, des centres liés au Ni connus, plus la bande à 570 nm. Notable est la présence d'une faible bande à 680 nm (excitation 473 nm) qui est typique pour les diamants « 480 nm ».

3.5.1.5. La photoluminescence des diamants caractère Ib « bande à 480 nm »

Quand ils sont excités avec le laser 473 nm, les diamants colorés par la bande à 480 nm montrent tous une bande large centré entre 675 et 690 nm avec une forme très caractéristique; cette bande montre des émissions relativement larges, toujours centrées aux mêmes positions avec une distance équivalente entre chaque pic d'approximativement 10 nm (Figs. 109 à 112); les positions sont 586, 595, 604, 613, 623, 633, 644, 654, 664, 675, 687, 698 et 710 nm(+/- 1 à 2 nm). Dans certains cas la même bande est excité par laser 532 nm, dans d'autres cas une bande totalement différente se manifeste, par exemple une bande très large centrée à 730 nm (Fig. 112).

Tous les diamants avec la bande à 480 nm montrent des émissions très fortes liées au nickel à 882.9/884.6 nm, parfois ensemble avec un pic inconnu à 880.9 nm. Un centre présent dans la majorité des spectres des diamants « 480 nm » est l'émission à 758.4 nm qui peut être assez intense et montrer sa structure vibronique (Figs. 110 et 112).

La luminescence jaune de ces diamants est généralement le résultat de la bande large centrée entre 525 nm et 545 nm qui origine du centre S3 plus souvent S1 combinée avec la bande large centrée entre 660 et 680 nm (Figs. 109 à 111); dans certains échantillons cette luminescence est causée uniquement par le centre S1 (Fig. 112).

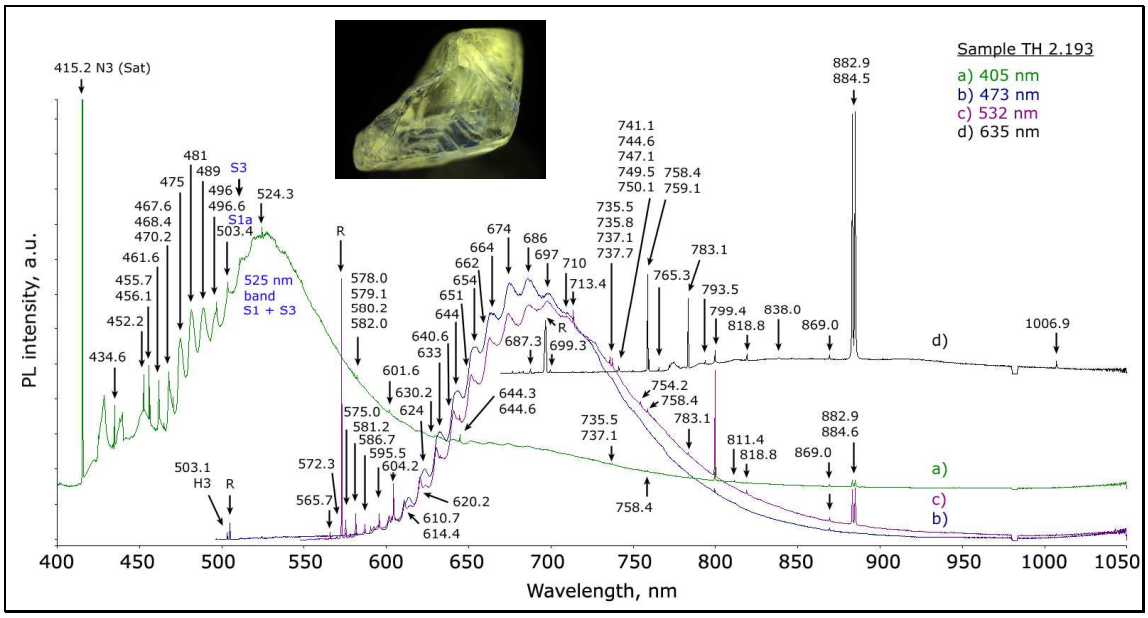


Fig. 109. Ces spectres de photoluminescence ont été faits d'un diamant orange clair coloré par la bande à 480 nm. Ces diamants montrent, en général, juste un caractère Ib, le centre C reste indétectable par spectroscopie infrarouge. La bande large centrée autour de 670 à 690 nm avec les bandes superposées tous les ≈10 nm est caractéristique pour ce type de diamant. Le doublet intense à 882.9/884.5 indique que ce diamant a des concentrations de défauts de nickel assez élevées.

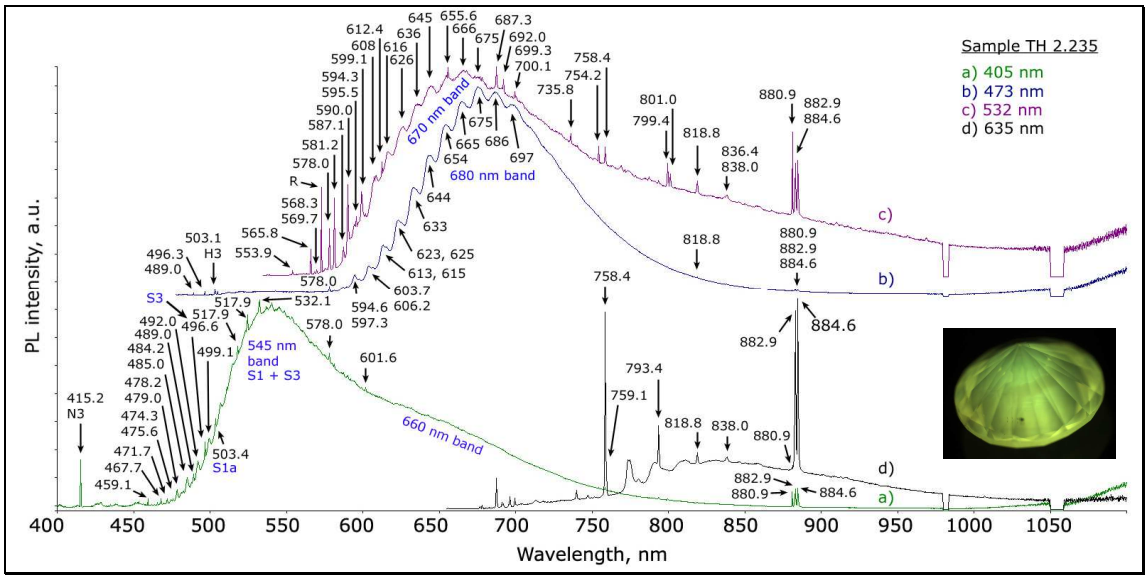


Fig. 110. Ces spectres de photoluminescence sont d'un diamant orange jaune clair montrent des émissions très similaires à ceux observées pour l'échantillon 2.193 (Fig. 109). Remarquable dans ce cas spécifique est la présence d'un triplet à 880.9, 882.9 et 884.6 nm au lieu du doublet à 882.9/884.6 nm.

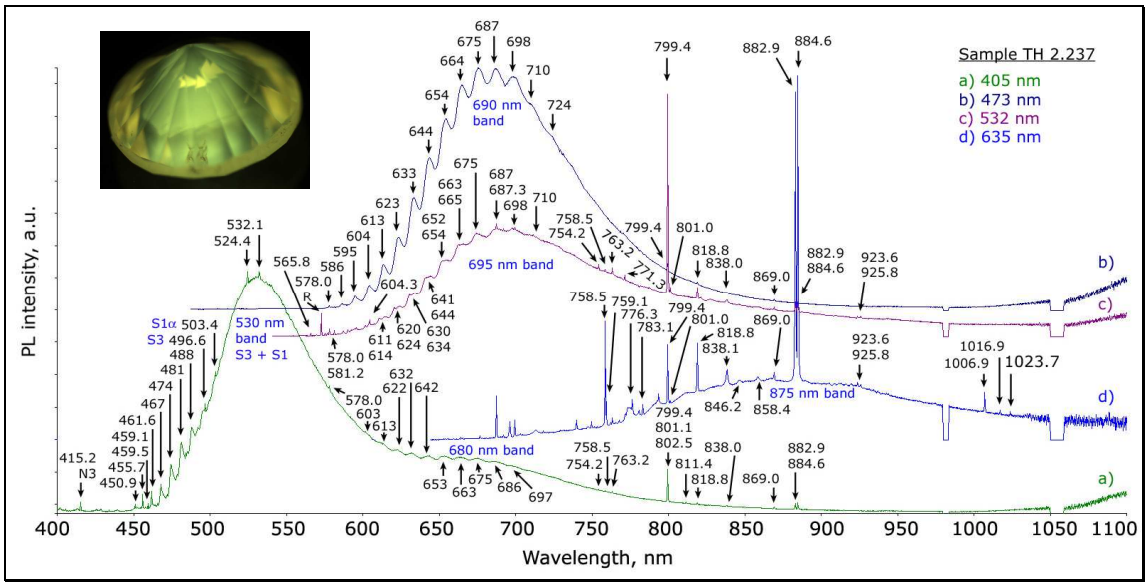


Fig. 111. Un autre exemple d'un diamant coloré par la bande à 480 nm avec les bandes larges typiques plus les émissions fortes liées à des défauts de nickel.

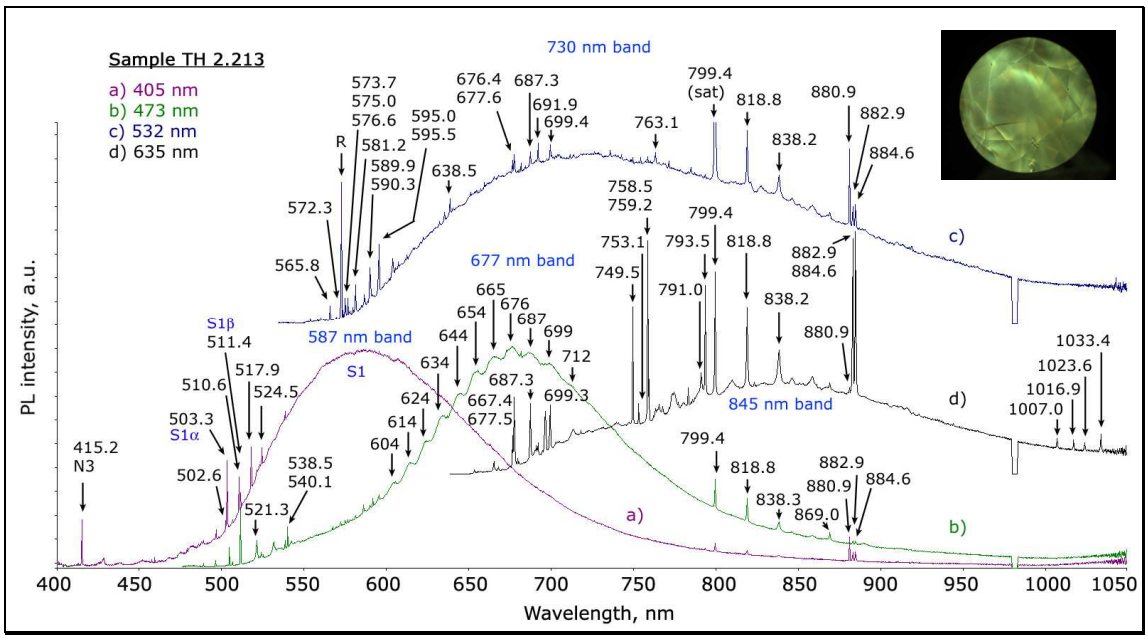


Fig. 112. Une variante d'un diamant avec une bande à 480 nm assez faible, ensemble avec un continuum important dans son spectre UV-Vis-NIR; les spectres de photoluminescence sont similaires à ceux observés pour les diamants principalement colorés par la bande à 480 nm. Clairement des défauts liés au nickel sont présents dans ce diamant.

3.5.1.6. La photoluminescence des diamants caractère Ib « bande à 480 nm caméléons »

Les diamants caméléon ont souvent les spectres les plus complexes parmi tous les diamants avec un centre C ou un caractère Ib. Les spectres ressemblent aux spectres des diamants colorés par la bande à 480 nm. Pour tous les échantillons le spectre excité à 473 nm montre la bande à 680 nm, ce qui correspond à la présence de la bande à 480 nm dans le spectre UV-Vis-NIR de ces diamants. L'intensité de cette bande varie considérablement, et dans certains diamants elle ne montre pas la structure habituelle avec les bandes relativement larges tous les ±10 nm (Fig. 113, trace b).

La luminescence jaune des diamants caméléon est causée par le centre S1, plus le centre S3 (Fig. 113, trace a). Pour tous les diamants caméléon étudiés les spectres de photoluminescence sont très similaires; ils sont caractérisés par un très grand nombre d'émissions qui sont souvent très étroites (Fig. 113). Des émissions avec une largeur de ±0.1 nm ne sont pas rare dans les spectres Comme dans les autres diamants avec un caractère Ib on trouve le doublet à 882.9/884.6 lié au nickel dans les spectres de tous les diamants caméléon analysés, mais souvent plusieurs autres émissions entourent le doublet: entre 880 et 889 nm jusqu'à 9 pics très étroits sont observés, et surtout l'émission à 880.9 nm peut être intense, dépendant du laser utilisé (Fig. 113, trace c).

D'autres émissions observés peuvent être fortes, incluses les pics à 511.5 nm, 521.4 nm, 540.1 nm, 565.7 nm, 595.5 nm, 699.3 nm, 749.5 nm, le doublet à 758.4/759.1 nm, les pics à 783.1, 793.5 nm, 799.4 nm, 818.8 nm et 838.2 nm.

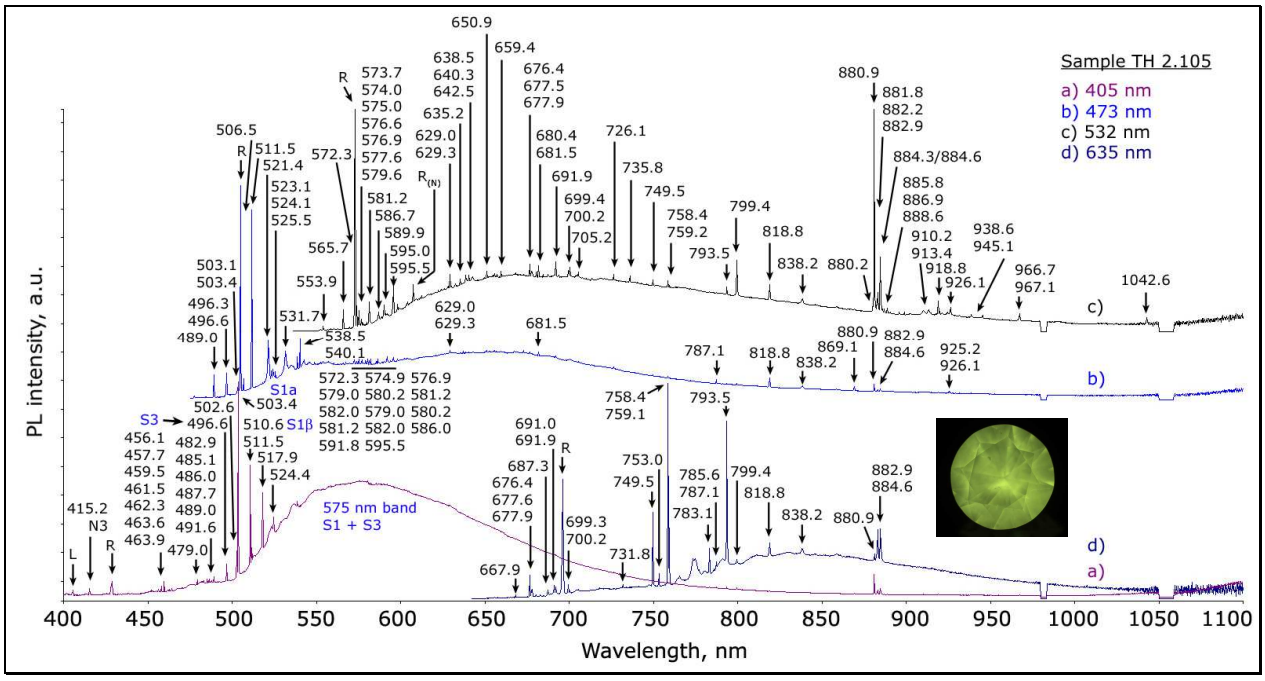


Fig. 113. Les diamants caméléon montrent des spectres de photoluminescence caractérisés par un très large nombre d'émissions souvent très étroites, superposées sur des bandes larges; la luminescence jaune est causé par les centres S3 et S1. La présence de S3 et S1 plus le doublet à 882.9/884.6 nm montrent que les défauts de nickel jouent un rôle important dans la PL de ces diamants. Il est probable que la majorité des émissions observées sont causées par des défauts de nickel. Remarquable est la présence de 3 à 9 émissions très étroites entre 880.9 et 888.6 nm au lieu du doublet à 882.9/884.6 nm seul (dépendant du laser utilisé).

3.5.1.7. La photoluminescence d'autres diamants caractère Ib

Egalement dominés par des bandes larges – entre outre due aux centres S1, S2, et/ou S3 – plus une très grande quantité d'émissions étroites, les spectres d'autres diamants avec un caractère Ib ressemblent aux spectres des diamants « 480 nm ». Malgré que dans les spectres des deux diamants décrits ici on ne trouve pas la bande à 480 nm dans le spectre UV-Vis-NIR, la bande à 680/685 nm avec la structure alternante typique se trouve dans les spectres PL des quand excité à 473 nm (Figs. 114 et 115).

L'échantillon BD006, un diamant avec des absorptions à un-phonon inconnues, montre des spectres avec des émissions principales liées au nickel. Avec excitation 635 nm le doublet à 882.9/884.6 nm est très intense, et c'est le diamant avec le centre 799.4 nm le plus fort testé. Appart ça, les émissions les plus remarquables se trouvent à 589.9/590.3/591.5 nm, 749.5 nm, 758.5/759.1 nm, 771.3 nm, 784.6 et 869.0 nm (Fig. 114).

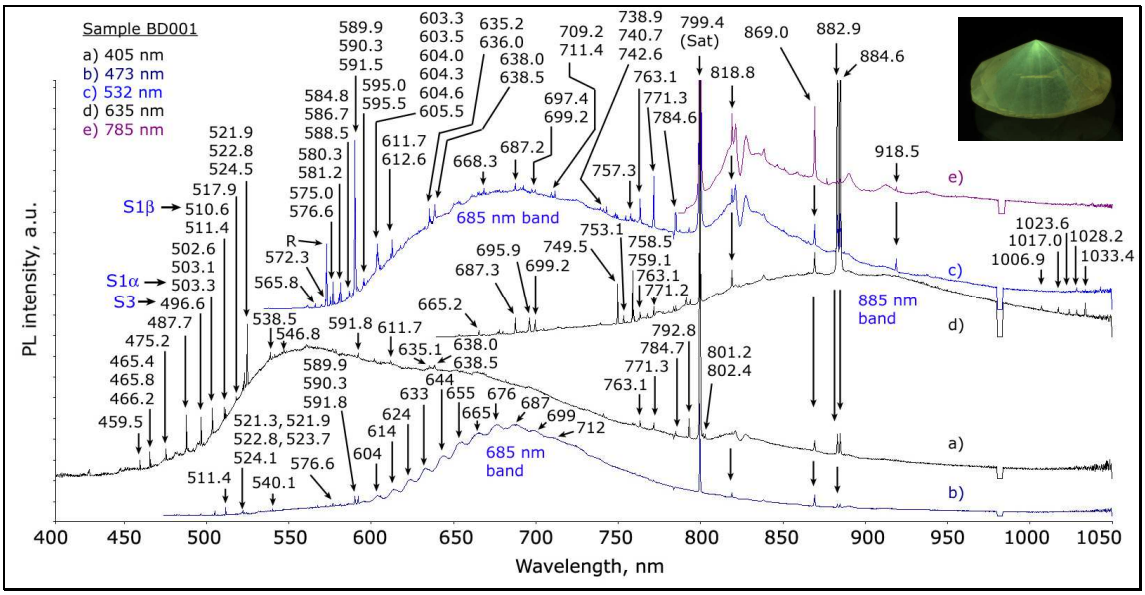


Fig. 114. Avec un continuum sans absorptions spécifiques dans son spectre UV-Vis-NIR et un spectre infrarouge très inhabituel sans absorptions connues liés à l'azote ce diamant a été défini comme diamant avec caractère Ib. Les spectres de photoluminescence indiquent que cet échantillon est riche en défauts liés au nickel. Dans les spectres de ce diamant l'émission à 799.4 nm est spécifiquement intense, avec toute sa structure vibronique visible.

Egalement comme les autres diamants avec un caractère Ib, le diamant TH 2.131 – un diamant de type inconnu avec un spectre infrarouge très inhabituel – montre des spectres de photoluminescence dominés par les émissions causées par des défauts de nickel (Fig. 115); avec le laser 635 nm le doublet lié au Ni à 882.9/884.6 nm est très intense, et c'est le diamant avec le centre 771.1 nm le plus intense inclus dans ce travail.

Le spectre fait avec le laser 635 nm montre aussi une émission à 1028.0 nm inhabituellement fort.

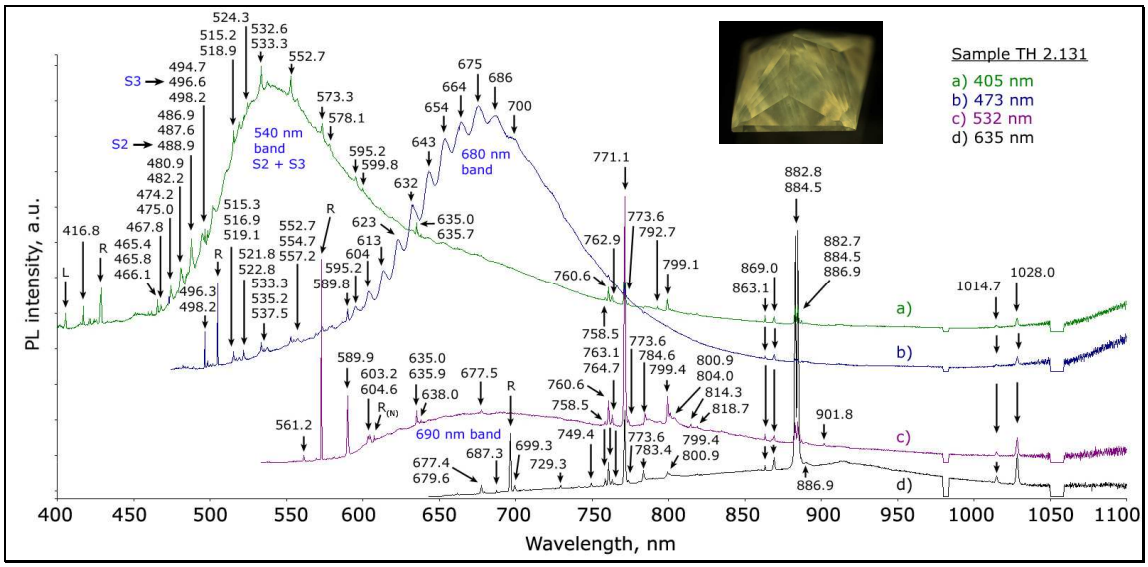


Fig. 115. Ce diamant montre un continuum sans absorptions spécifiques dans son spectre UV-Vis-NIR et comme il a un spectre infrarouge très inhabituel sans absorptions connues liés à l'azote il a été défini comme diamant avec caractère Ib. Les spectres de photoluminescence indiquent que cet échantillon est riche en défauts liés au nickel. Dans les spectres de ce diamant l'émission à 771.1 nm et le doublet à 882.8/884.5 nm sont particulièrement intenses.

3.5.2. Diamant synthétique croissance HPHT

3.5.2.1. La photoluminescence des diamants synthétiques « as-grown »

Dans les diamants synthétiques il faut distinguer entre les pierres non-traitées (« as-grown ») et les diamants traités à haute température, car spectroscopiquement beaucoup de centres sont induits par le traitement à haute température (Lawson and Kanda, 1993a; Lawson and Kanda, 1993b; Lawson et al., 1996; Yelisseyev et al., 2003; Zaitsev, 2001).

Les diamants de croissance HPHT en utilisant Fe-Ni montrent très peu de signes de la présence de nickel en spectroscopie de photoluminescence. Beaucoup d'échantillons non-traités ne montrent aucune émission liée au Ni sous excitation 473, 532 et 635 nm, sauf souvent un tout petit doublet à 882.9/884.6 nm. Les spectres sont caractérisés par des centres H3, NV^0 et NV^- (Fig. 116, traces b et c). Dans tous les diamants inclus dans cette étude les centres liés au Ni sont détectés par excitation à 405 nm; avec ce laser le centre 882.9/884.6 est excité d'une manière plus efficace, et un centre à 484 nm typiquement domine le spectre. Ce centre 484 nm est effectivement un quadruplet, avec pics à 483.4, 483.7, 484.0 et 484.3 nm (Fig. 116, trace a). La luminescence verte très faible des diamants HPHT Fe-Ni non-traités est causée par ce centre.

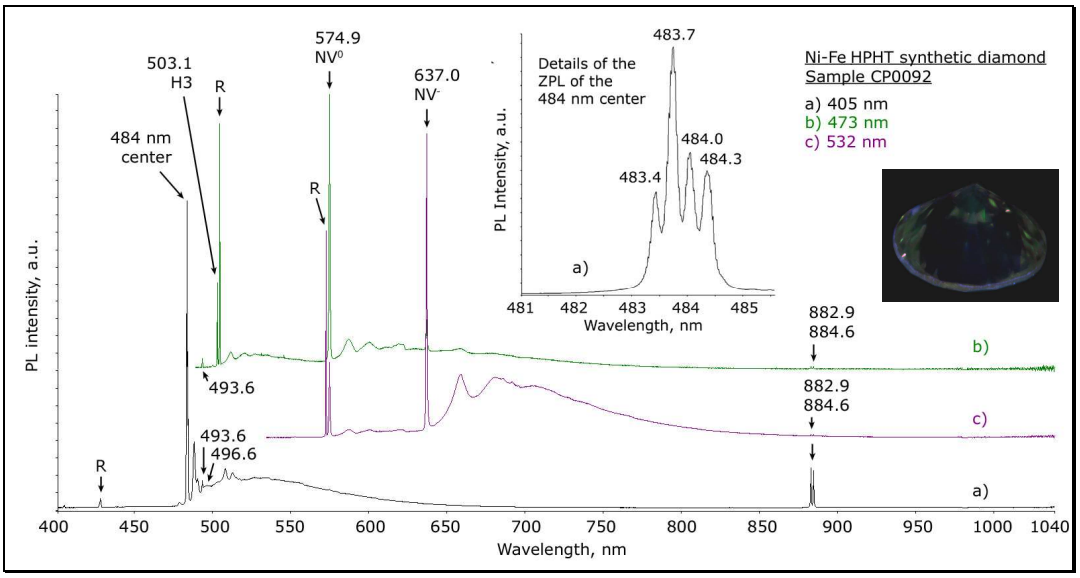


Fig. 116. Les spectres de photoluminescence d'un diamant synthétique HPHT Fe-Ni non-traité (« as grown ») type Ib pure sous excitations 473 nm, 532 nm et 635 nm sont caractérisés par les centres « classiques », donc H3, NV^0 et NV^-., plus des très faibles émissions due au Ni à 882.9 et 884.6 nm. Avec l'excitation à 405 nm le centre 484 nm et le doublet 882.9/884.6 nm sont détectés.

Les diamants de croissance HPHT Fe-Co analysés montrent des spectres différents à celui représenté dans figure x pour les diamants de croissance HPHT Fe-Ni. Ces diamants paraissent soit inertes ou montrent une luminescence très faible sous l'excitation « Xénon UVL » du microscope de luminescence. Dans les spectres on détecte des émissions « classiques » H3, NV^0, NV^- et parfois H2, plus des émissions étroites liées à des défauts de cobalt. Le triplet à 541.1, 542.9 et 544.4 nm, le doublet à 622.7 et 623.3, plus les émissions à 722.3 et 728.9 sont les caractéristiques associées avec du cobalt (Fig. 117 et 118).

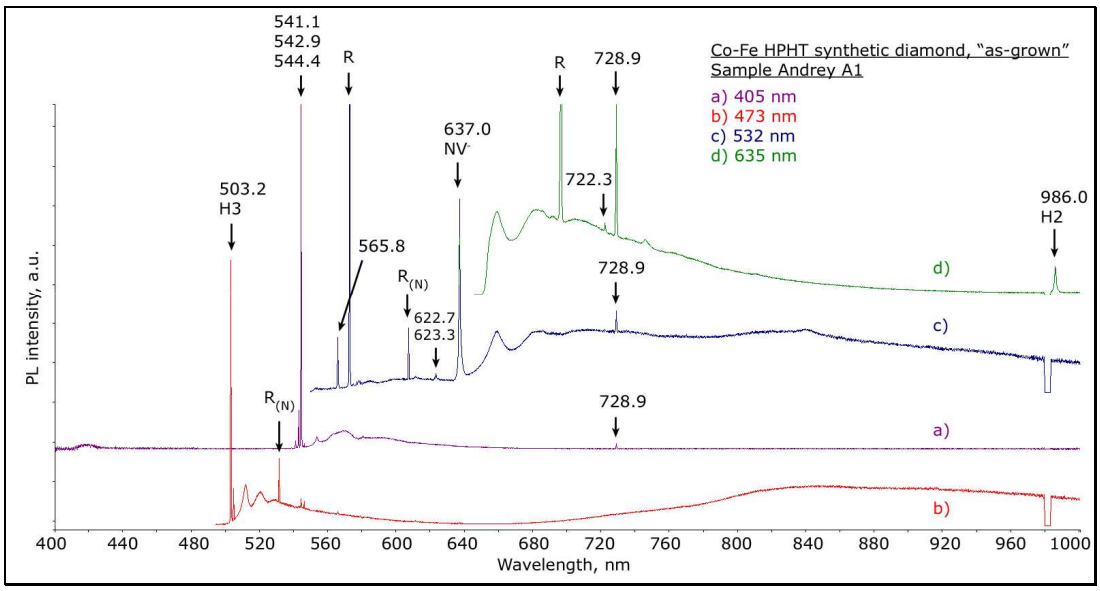


Fig. 117. Les spectres de photoluminescence d'un diamant synthétique HPHT Fe-Co non-traité (« as grown ») type Ib pure sous excitations 405 nm, 473 nm, 532 nm et 635 nm sont caractérisés par les centres « classiques », donc H3, NV^0 et NV^-, plus des émissions associées au Co à 541.1, 542.9, 544.4, 622.7, 623.3, 722.3 et 728.9 nm.

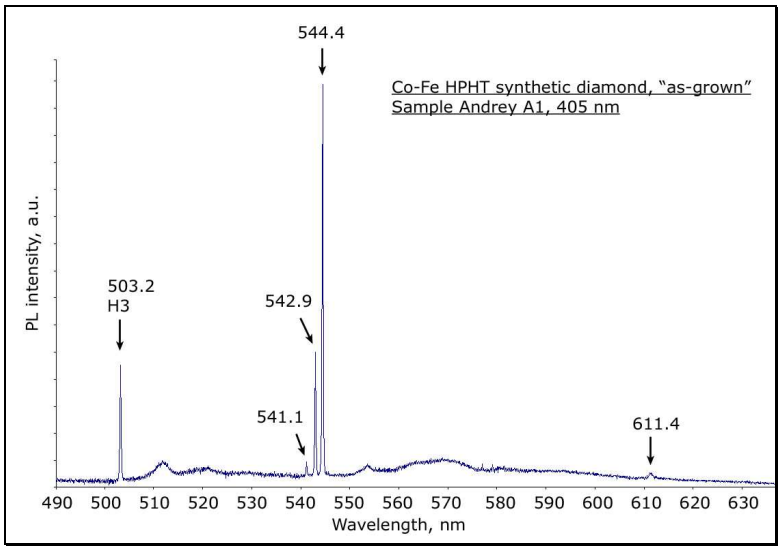


Fig. 118. Les détails du triplet lié au cobalt à Co à 541.1/542.9/544.4 nm dans le spectre de photoluminescence du diamant synthétique HPHT Fe-Co non-traité (« as grown ») type Ib pure sous excitation 405 nm.

3.5.2.2. La photoluminescence des diamants synthétiques, traités après croissance

Les diamants HPHT Fe-Ni chauffés à haute température, typiquement par traitement HPHT, montrent tous une PL verte bien plus intense que les diamants non-traités. Cette luminescence est le résultat d'un autre défaut que le centre 484 nm, elle est due au centre S3 (ZPL 496.6 nm) et S2 (ZPL 489 nm), qui introduisent une émission large centrée entre 540 et 550 nm (Figs. 119 à 121). Dans les diamants pauvres en défauts liés au nickel les spectres sont caractérisés par les défauts « classiques » H3, NV^0 et NV^- plus S2/S3 et le doublet à 882.9/884.6 nm; d'autres émissions faibles sont parfois présents, typiquement à 727.2 nm, 746.8 nm et 793.5 nm, qui sont des défauts liés au Ni induits par traitement à haute température (Fig. 120). Il faut mentionner que la majorité de ces émissions apparaissent aussi dans les diamants synthétisés à haute température de ≥1500°C (Yelisseyev et al., 2002).

Une partie des diamants type Ib synthétiques étudiés montrent des indications d'avoir été traités pas seulement par chauffage à haute température, mais par irradiation suivi par chauffage à haute température ou HPHT. Ces diamants ont été nommés « diamants HIH », ceci correspond à « diamants croissance HPHT, Irradiés, traités HPHT ». L'étape d'irradiation avant le traitement HPHT sert à stimuler l'agrégation de l'azote pour éclaircir des couleurs trop obscures. Dans ces diamants le centre N3 est formé d'une manière très efficace et en conséquence ce centre est en générale détectable en spectroscopie de photoluminescence.

Quand les diamants synthétiques Ni-Fe sont plus riches en défauts un traitement à haute température cause beaucoup d'émissions, souvent assez intenses, qui sont tous liés à des défauts qui contiennent du nickel.

Dans échantillon TH 2.21, un diamant synthétique type IaA>>Ib traité à haute température, on trouve les centres S2 et S3 ensemble avec une grande quantité d'émissions étroites, les plus importantes étant les pics à 603.1, 622.9, 639.1, 727.2, 746.8, 793.5, 868.7 et 877.1 nm (Fig. 120).

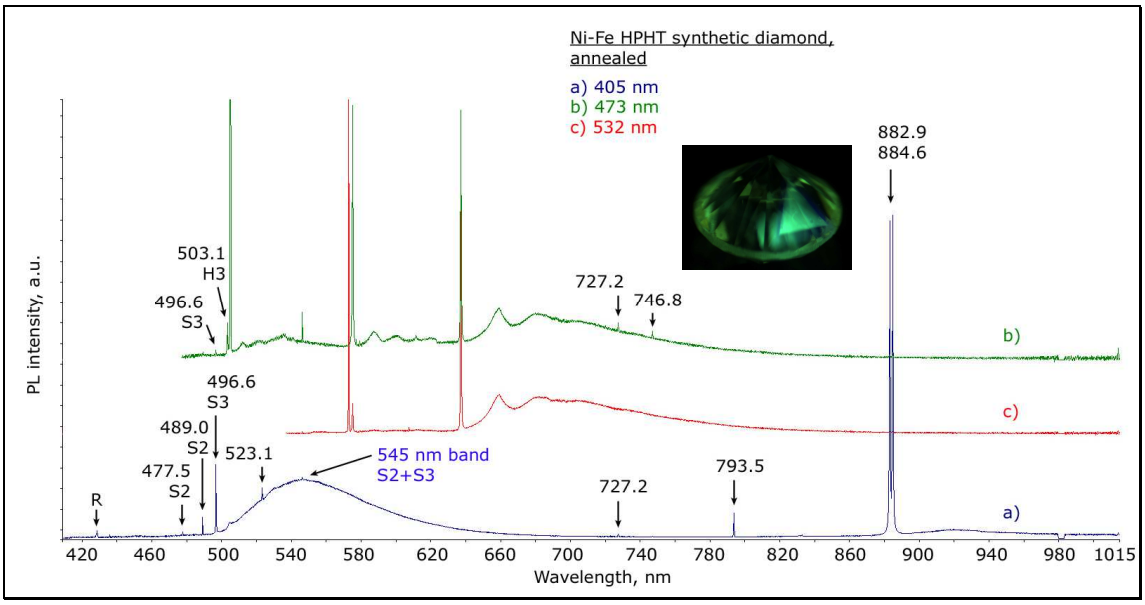


Fig. 119. Les spectres de photoluminescence d'un diamant type Ib synthétique HPHT Fe-Ni (bas en défauts) chauffé haute température montrent des émissions liés au nickel, les plus importantes étant les centres S2/S3 et le doublet à 882.9/884.6 nm sous excitation 405 nm.

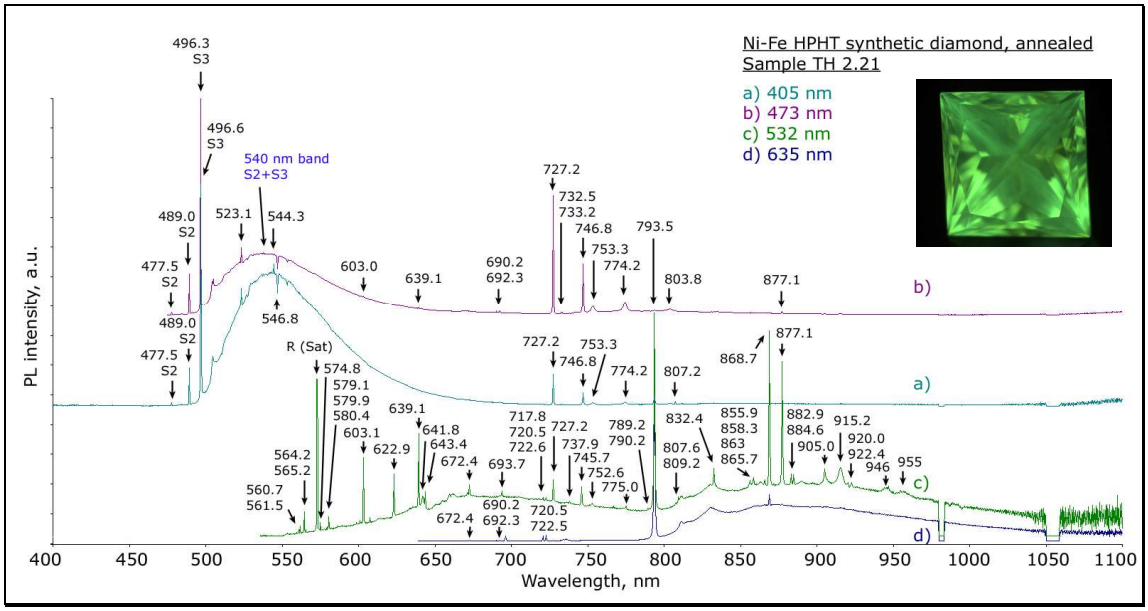


Fig. 120. Les spectres de photoluminescence d'un diamant synthétique Ni-Fe HPHT type IaA>>Ib après traitement à haute température sont caractérisés par les centres S2 et S3, par une émission forte à 793.5 nm lié à un défaut de nickel et par beaucoup d'autres émissions liées à des défauts de nickel.

Le diamant synthétique TH 2.22 est un diamant synthétique HPHT Fe-Ni riche en défauts, type Ib>IaA, qui a été traité à haute température et après par irradiation; les conditions du traitement sont inconnues. Les spectres de photoluminescence de cette pierre montrent les centres S2 et S3 – responsables de la PL verte – et une très grande quantité d'émissions, surtout dans le domaine du proche infrarouge.

Le système d'émissions le plus intense visible dans les spectres acquises avec les lasers 532 nm et 635 nm consiste d'une série de pics entre 800 et 858.7 nm qui a été nommé « multiple lines band » (Sittas et al., 1996; Zaitsev, 2001). Les émissions de ce centre se trouvent à 800, 807.6, 821.8, 836.1, 843.4 et 858.7 nm. D'autres centres significatives détectés dans les spectres de ce diamants se trouvent à 598.6 nm, 720.5 nm, 722.5 nm, 746.8 nm, 774.2 nm, 793.4 nm, 868.7 nm, 876.6 nm, 882.9/884.6 nm et 974.7 nm (Fig. 121).

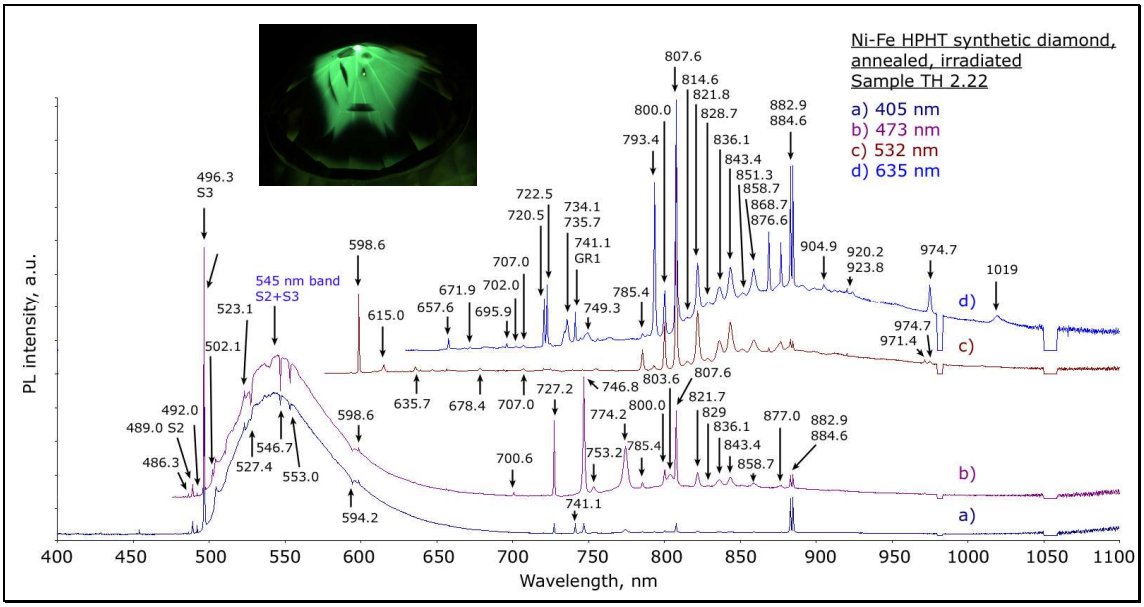


Fig. 121. Les spectres de photoluminescence d'un diamant synthétique Ni-Fe HPHT type Ib/IaA après traitement à haute température et irradiation sont caractérisés par les centres S2 et S3, par le « multiple-lines band » qui consiste d'une série d'émissions dont la plus forte se trouve à 807.6 nm (lié à un défaut de nickel) et par beaucoup d'autres émissions liées à des défauts de nickel. En plus des centres liés à l'irradiation sont présents.

Quand on traite les diamants Fe-Co à haute température, typiquement par traitement HPHT, l'intensité de la luminescence jaune orange augmente fortement. Le centre associé avec cette luminescence est le triplet à 541.0/542.8/544.3 nm qui est lié à un défaut de cobalt (Lawson et al., 1996); ce triplet devient beaucoup plus fort après traitement, et une grande quantité d'émissions sont formées avec le traitement. On même temps dans beaucoup de ces diamants un centre N3 est détectable, particulièrement dans les diamants irradiés avant le traitement à haute température.

Les émissions les plus fortes justes détectées dans les diamants Fe-Co après traitement à haute température inclurent les doublets à 521.0/523.6 nm, 560.7/561.5 nm, 579.0/580.4 nm, 622.6/623.3 nm, 735.2/736.5 nm, et le pic à 992.5 nm (Fig. 122).

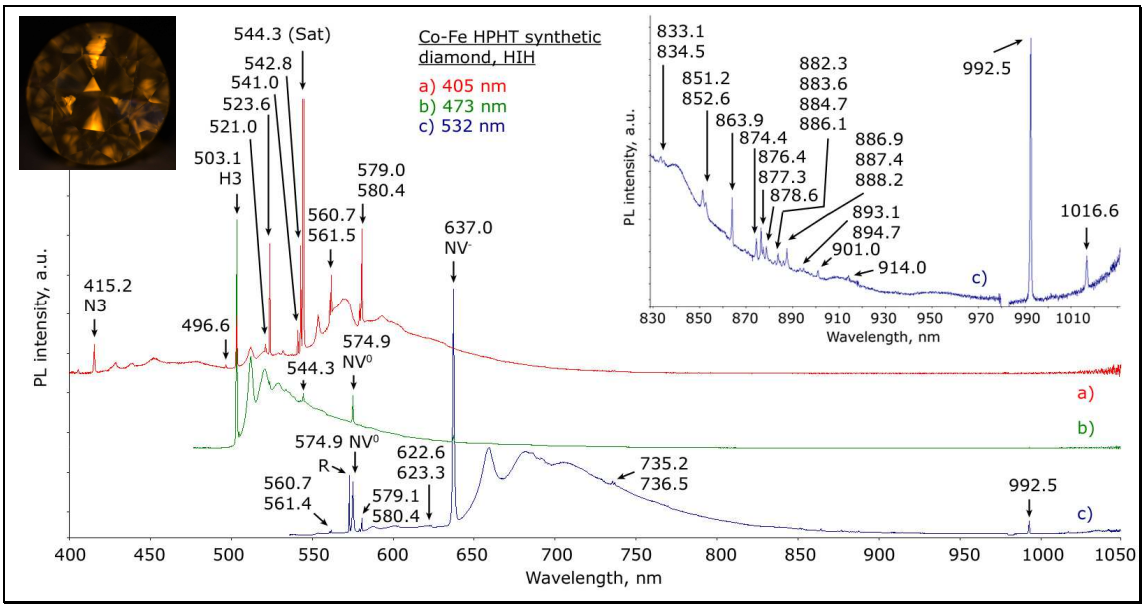


Fig. 122. Les spectres de photoluminescence d'un diamant synthétique Co-Fe HPHT type IaA>>Ib après irradiation et traitement HPHT excités par lasers 473 et 532 nm sont caractérisés par des centres « classiques » (N3, H3, NV^0 et NV^-) plus des faibles émissions liées au cobalt dont la plus forte se trouve à 992.5 nm. Sous excitation 405 nm les émissions causées par les défauts de cobalt dominent le spectre ; le centre principale – responsable pour la luminescence jaune-orange – est le triplet à 541.0, 542.8 et 544.3 nm et la structure vibronique associée.

Dans les ±1000 petits diamants synthétiques (diamètre ±1.0 à 3.0 mm) inclus dans cette étude la grande majorité de pierres sont relativement bas en défauts et en conséquence typiquement juste les spectres comme ceux en figures. 116, 117, 118, 119 et 122 sont observés. Dans beaucoup de ces pierres qui montrent des indications d'avoir subi un traitement par irradiation suivi par HPHT, l'émission du centre N3 a été détectée.

La répartition de ces ±1000 diamants est ±60% Fe-Co, ±90% parmi ces diamants sont des diamants « HIH », et ±40% Fe-Ni, ±20% parmi ces diamants sont des diamants « HIH ». Donc juste 10% des diamants synthétiques Fe-Co sont non-traités, et 80% des diamants Fe-Ni sont non-traités.

3.6. Article: Luminescence et spectroscopie de luminescence appliqués pour étudier des gemmes : une étude des diamants contenant des centres C

Cet article a été publié dans « Mineralogy and Petrology», Vol. 107, No. 1, 2013, pp. 393 – 413. Cet article présente un résumé des applications plus importantes des techniques de luminescence pour l'analyse des matières gemmes et ensuite une étude détaillé de la luminescence des diamants contenant de l'azote sous forme du centre C.

Abstract (traduction):
Les méthodes de spectroscopie et microscopie de luminescence sont fréquemment en utilisation pour l'analyse des matériaux gemmes. Cet article donne un sommaire des applications de l'analyse de la luminescence excitée par laser et UV, via spectroscopie et visuellement via microscopie, avec accent sur le diamant et spécifiquement diamant naturel type Ib, jusqu'à présent peu étudié. Les techniques basées sur la luminescence sont capitales pour l'analyse gemmologique du diamant, pour déterminer s'il est naturel, traité ou synthétique. La haute sensitivité de la luminescence aide à détecter certains centres émetteurs qui sont indétectables par n'importe quelle autre méthode analytique. Donc, particulièrement pour le diamant, la luminescence est une technologie puissante, comme illustré par l'utilisation de l'imagerie pour la séparation des diamants naturels et synthétiques, et de la spectroscopie pour la détection du traitement haute pression – haute température.

Pour toutes les autres gemmes les applications sont moins nombreuses en ce moment, mais néanmoins elles restent hautement importantes. Ils fournissent rapidement information sur l'identification d'une matière gemme et ses traitements. En plus de l'étude des émissions de bandes larges causées par divers centres colorés, les éléments traces typiques qui causent la PL (entre autres) sont le chrome, le manganèse, l'uranium et les terres rares. Dans les perles l'étude des luminescences bandes larges peut être utile, et particulièrement l'étude de la luminescence porphyrine rose à rouge dans les perles de certaines espèces comme Pinctada et Pteria et autres peut aider d'identifier le mollusque qui a produit une perle, ou de déterminer si une perle a été teintée ou non.

Les diamants type Ib sont représentatifs de l'importance et la complexité de l'analyse de la luminescence par microscopie et spectroscopie. Ils montrent une vaste variété d'émissions parfois très complexes qui résultent dans des couleurs de luminescence de vert à jaune jusqu'à orange ou rouge. En générale ces émissions montrent une distribution très inhomogène. Elles sont causées par divers défauts, cependant seulement quelques-uns entre eux sont bien caractérisés.

Luminescence spectroscopy and microscopy applied to study gem materials: a case study of C centre containing diamonds

Thomas Hainschwang ▪ Stefanos Karampelas ▪ Emmanuel Fritsch ▪ Franck Notari

Abstract The methods of luminescence spectroscopy and microscopy are widely used for the analysis of gem materials. This paper gives an overview of the most important applications of the analysis of laser and UV excited luminescence by spectroscopy and visually by microscopy with emphasis on diamond, and specifically natural type Ib diamond, little studied so far. Luminescence based techniques are paramount to the gemmological analysis of diamond, in order to determine whether it is natural, treated or synthetic. The great sensitivity of luminescence helps detect some emitting centres that are undetectable by any other analytical method. Hence, especially for diamond, luminescence is an enabling technology, as illustrated by its pioneering use of imagery for the separation of natural and synthetic diamond, and of spectroscopy for the detection of High Pressure - High Temperature treatment.
For all other gemstones the applications are at the moment less numerous, but nevertheless they remain highly important. They provide quickly information on the identification of a gem material, and its treatment. Besides the study of broad band emissions caused by various colour centres, the typical PL-causing trace elements (amongst others) are chromium, manganese, uranium and rare earth elements. In pearls the study of broad band luminescence can be useful, and particularly the study of pink to red porphyrin luminescence in pearls from certain species such as Pinctada and Pteria and others can help identify the pearl-producing mollusc, or if a pearl has been dyed or not.

Type Ib diamonds are representative of the importance and complexity of the analysis of luminescence by microscopy and spectroscopy. They show a wide range of sometimes very complex emissions that result in luminescence colours from green to yellow to orange or red. These emissions show generally very inhomogeneous distribution. They are caused by a range of defects, however only a few of them are well characterized.

T. Hainschwang(✉),
GGTL Laboratories - GEMLAB (Liechtenstein),
Gnetsch 42,
9496 Balzers, Liechtenstein
e-mail: thomas.hainschwang@ggtl-lab.org
Ph: +423 262 24 64
Fax: +423 373 22 43

S. Karampelas
GGL Gübelin Gemlab,
Maihofstrasse 102,
CH-6006 Luzern, Switzerland.

E. Fritsch
Université de Nantes – CNRS,
Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502,
2 rue de la Houssinière,
F-44000 Nantes, France.

F. Notari
GGTL Laboratories – GemTechlab,
4bis route des Jeunes,
1227 Les Acacias, Geneva, Switzerland

Introduction

The study of gem materials is mainly based on the analysis of their optical and chemical properties. In practical applications the use of destructive testing is not an option and since most gemstones are facetted in various shapes many methods such as EPR are only possible for research purposes. Besides absorption spectroscopy the study of the emission of light by imaging or spectroscopy is the preferred optical method for gem testing.
In gem testing the simple visual observation of luminescence excited by a properly filtered mercury lamp or its equivalent is still today an important method for characterization of many gem materials: for a review, see

Fritsch & Waychunas, 1993. The emissions observed under excitation at 365 nm (so called long wave UV [LWUV]) and at 254 nm (so called short wave UV [SWUV]) are being employed.
More sophisticated methods for the observation of luminescence by microscopic techniques and spectroscopy were adapted for gem testing in the mid to late 1990's only, with the increasing need of gem testing laboratories to detect low defect concentrations. This is due to the great sensitivity of luminescence which helps detect some emitting centres that are undetectable by any other analytical method (Fritsch, 2006). Hence, especially for diamond, luminescence is an enabling technology, as illustrated by its pioneering use of imagery for the separation of natural and synthetic diamond, and of spectroscopy for the detection of High Pressure - High Temperature treatment (Chalain et al., 1999).
As Raman spectrometers were already present in gem labs, they were put to use to measure the photoluminescence spectra. Home-made luminescence microscopes were paralellely developed for fluorescence imaging at higher magnification, in greater detail. One of the first fluorescence imaging system –with excitation at about 220 nm - was the DiamondView™ system (Welbourn et al., 1996) which was produced explicitly for diamond testing. It is now however used by many for other gems, for example corundum or pearls.
By luminescence microscopy and other luminescence imaging methods one can visually observe the defect distribution in gem materials. The observed emission colours can be indicative of the emitting defect. Luminescence spectroscopy, mostly through emission spectra, is used to better understand the nature of the defect responsible, since visually the emission colour of completely different defects may appear identical. By contrast with imaging, photoluminescence spectroscopy permits not only the analysis of the visual wavelength range, but (depending on the excitation source and detector available) also the UV and part of the NIR domain. Excitation spectra are still rarely published, as most spectra in gemmology are laser excited. The study of PL time-dependence spectra is still in its infancy for gemmological applications and thus there are only some academic studies, with no practical applications for gemmological expertise (Gaft et al., 2005; Fritsch et al., 2003b)
Initially these more complex methods of fluorescence analysis were mainly used for diamonds, but the past 15 years of research have led to many applications of these methods for other gem materials (see for ex. Gaillou et al, 2011). This contribution therefore is a witness to the recent development of luminescence as a diagnostic technique in gemmology through the use of spectroscopy and micro-imaging.

Background

Instrumentation

Photoluminescence spectroscopy

In photoluminescence spectroscopy the luminescence of a sample is excited by a light source and then analysed by a spectrograph. While a broadband light source can be employed either in combination with a monochromator or with suitable filtering it is generally preferable to use monochromatic light from a laser or near monochromatic light from a light emitting diode (LED). While with a broadband light source such as a xenon lamp that is coupled to a monochromator one can select any wavelength from about 200 nm to more than 1000 nm, such light is often weak or not perfectly monochromatic; Often small artefacts are present when spectra of weakly luminescing samples are being recorded using such sources. LED's can be quite powerful, with a

single LEDhaving an output comparable to that of lasers, such as 50 mW or more. The problem with LEDs is that their emission is quite large, having FWHM (Full width at half maximum) from about 7 to 35 nm; additionally their line shape is often asymmetric and thus LED's emit not just at their indicated peak wavelength.
In consequence the best option for PL spectroscopy are lasers: they are truly monochromatic, have very narrow bandwidths (FWHM), can be very powerful and a wide variety of wavelengths are available. Additionally good quality lasers are the only choice for Raman spectroscopy in gemmology, which is usually performed with the same instrument that is used for PL spectroscopy.
The spectrometers in use can be either Czerny-Turner scanning spectrographs, CCD type Czerny-Turner spectrometers or Echelle spectrographs. Of these the first two spectrometer types are most commonly used, while only few Echelle spectrographs have enough throughput to be useful in Raman and photoluminescence applications. The Echelle instruments with high enough throughput have the great advantage of synchronous detection of wavelengths over a large range combined with extremely high resolution. In photoluminescence and Raman spectroscopy the excitation light source needs to be filtered by suitable notch or longpass filters, so that the intense laser light does not blind the detector. Many systems used for photoluminescence spectroscopy are Raman spectrometers with an extended spectral range; for PL spectroscopy the detector used should cover as much as possible of the spectral range where radiative electronic transitions are found. Additionally the perfect system uses several lasers from the UV to the NIR and has an average resolution of at least 0.1 nm, in order to resolve the sharpest peaks that occur in PL spectroscopy, particularly of diamonds. Peaks with a FWHM of 0.05 nm were observed in CVD synthetic diamonds and on various occasions peaks with FWHM of 0.1 nm and below were observed in natural diamonds by the authors.
The modern research Raman systems are commonly using a microscope with confocal capacities, mostly for better selection of inclusions in gems, and mapping in X-Y and X-Y-Z directions with very high spatial resolution.

Luminescence microscopy

In luminescence microscopy the same conditions are used as in spectroscopy, but the spectrometer is replaced by a microscope or a camera. In contrast to the spectroscopic methods the imaging instruments take advantage of suitably filtered broadband light sources such as xenon arc lamps or mercury-vapour lamps. Some instruments such as confocal luminescence microscopes use lasers or LED's as excitation sources.
For gem testing the most versatile excitation is produced from UV xenon bulbs since these emit from about 200 nm all the way to about 2000 nm. The desired excitation light is produced by filtering or even by the use of a monochromator; while monochromators allow the production of (near-) monochromatic light at the desired wavelength, the light output is often not sufficient for weakly luminescent samples. Suitable bandpass or shortpass filters, or dichroic mirrors help produce narrow band or broad band excitation in the desired spectral domain. Typically excitations range from 200 to 450 nm. Instruments that guide the light through the optics are limited to excitation wavelengths that are transmitted by the optics of the microscope; UV transmitting optics are very expensive, especially when very short wavelengths are involved. Therefore some instruments guide the excitation light outside the microscope toward the sample, and focalize the beam via fused silica optics. In order to protect the observer from the excitation light it has to be filtered before the microscope, using an appropriate longpass filter.

The observation of the luminescence is done either by microscope or by the use of a camera; while in biology highly sensitive monochrome CCD or sCMOS cameras are generally in use, for the analysis of gem materials a colour CCD or CMOS camera is usually preferred; they are more economic and the colour image is directly obtained

Applications

Photoluminescence spectroscopy and imaging of coloured gemstones and biogenic gem materials

Gemmological laboratories have only recently started applying photoluminescence spectroscopy on gemstones other than diamonds, also collectively known as "coloured stones". The cause of luminescence in most gems is still unknown; however, slow progress is under way. Today, chromium is the best known cause of luminescence in gems, with less-known but very common manganese, a small number of uranium-based, and some organic pigments of known nature
(Fritsch et al., 2011 & 2012). Most applications are restricted to coloured gems which contain chromium.

Spinel: PL spectroscopy is useful for some top-quality pink-to-red spinels, virtually free of inclusions under microscope, and for which it is therefore impossible to determine if they are natural or synthetic. For spinels, Cr^{+3} emission bands are positioned around 685 nm, but their shape and exact position differ between natural and synthetic samples (Notari & Grobon 2003; Shen et al. 2004, Häger et al. 2010). In natural samples, the bands are sharp and the main band is centred around 685 nm, whereas in synthetics they are wider and the main band is centred at around 688 nm with a shoulder around 685 nm (Figure 1a). The same bands are also useful to separate the natural unheated from the natural heated (to temperatures above 600°C) pink-to-red spinels (Tijero & Ibarra 1993; Tuyen et al. 2003). The latter present similar bands to synthetic spinels (see again Figure 1a). PL spectra acquired at liquid nitrogen temperature of the unheated material present splitted, finer bands compared to those at room temperature (Figure 1, right). There is also a suppression of the emissions at the high energy side of the main emission line. On the other hand, the spectra of heat treated spinel are less dramatically modified by the low temperature with the exception of the suppression of the emissions at the higher energy side of the main emission line (see Figures 1b). The broadening of the Cr^{3+} bands is likely due to cationic disordering caused by the heating of natural spinels or by high temperature synthesis (Tijero & Ibarra 1993;Cynn et al. 1992). However, to separate inclusion-free, natural heated samples from their synthetic counterparts, other methods are required such as chemical analysis (Kondo et al. 2010).

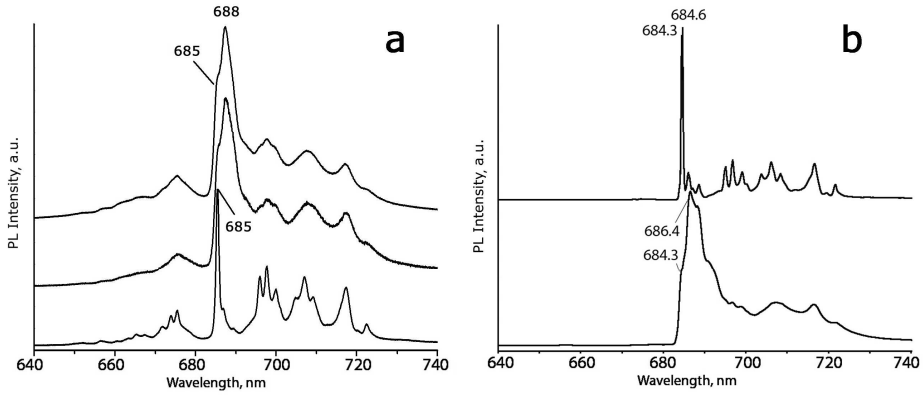


Fig. 1a Photoluminescence spectra from 640 to 740 nm (excitation: 532 nm) recorded at room temperature of three pink-to-red spinels: natural unheated (lower spectrum), a natural heated (middle spectrum) and a synthetic (upper spectrum). The natural heated and synthetic samples present similar features with the main band situated at around 688 nm accompanied a shoulder at 685 nm. The natural sample present sharper bands with the main peak situated at 685 nm. Differences in the shapes and the exact positions of the PL bands are probably due to spinel's cationic disorder resulting from heating or by high temperature synthesis. **Fig. 1b** Besides a suppression of part of the emission the photoluminescence spectra (excitation: 532 nm) of the unheated and heat treated natural spinels recorded at 77K show finer bands and band splitting for the unheated spinel. The spectra are shifted vertically for clarity

Corundum: Rubies are also presenting strongly polarized Cr^{3+} emission bands at around 700 nm, with the two main lines at about 693 and 694 nm. It has been shown that the ratio of the intensity of two side bands at about 705 and at 714 nm is correlated with the Cr_2O_3 content of the ruby (Häger et al. 2010). The intensity of luminescence of rubies (even observed under a standard UV light) is affected by the presence of iron. The oxygen-Fe^{3+} charge-transfer absorbs the UV part of the excitation, quenching luminescence (see for ex. Fritsch & Waychunas, 1993). This can give valuable clues for the origin of the ruby; e.g., rubies from Myanmar and Mozambique could look similar under magnification but most of rubies from Myanmar present intense red luminescence whereas most rubies from Mozambique present red luminescence of medium intensity due to relatively high iron content.

Another useful application of PL spectroscopy is the distinction of natural blue sapphire from its flame fusion equivalent. All flame fusion synthetic sapphires tested by the authors so far exhibit a broad band centred at approximately 765 nm underlying the Cr^{3+} emissions (Fig 2a). This can be observed at room temperature and at 77K, but the spectra at 77K sharpen the Cr^{3+} emissions considerably: the synthetic sapphires tested so far by this method can have Cr^{3+} emissions with FWHM as low as 0.09 nm (692.0 nm) and 0.10 nm (693.4 nm), while all natural sapphires show somewhat larger peaks in their PL spectra (Fig 2a).

The fact that chromium could be detected with PL spectroscopy even below ppm level concentrations gives a great potential for other applications as well. Our research team is currently looking for possible application of PL spectroscopy on the detection of heat treatment of other Cr-bearing gemstones such as tanzanite, demantoid and corundum. As it is cited above, less known causes of luminescence is manganese (Mn^{2+}) in spinel, carbonates and silicates, as well as some related to uranium for zircons and opals (uranyl molecule) (Tijero & Ibarra 1993; Fritsch et al. 2011 & 2012). However, currently there is no application related to gemmological issues.

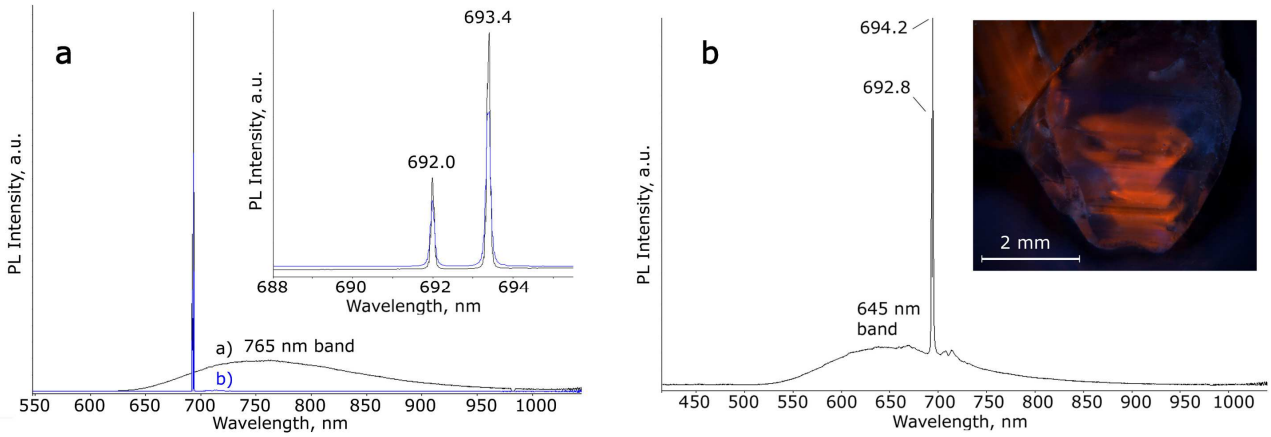


Fig. 2a The PL spectrum under 532 nm excitation of a flame fusion synthetic blue sapphire (upper trace, a) compared to the spectrum of a heat treated natural blue sapphire from Sri Lanka (bottom trace, b), recorded with the stones cooled to 77K. The spectrum of the synthetic sapphire shows a broad band centred at 765 nm on top of which Cr^{3+} emissions are visible, while the natural sapphire spectrum shows only Cr^{3+} emission. **Fig. 2b** The UV excited luminescence image and PL spectrum of a heat treated natural blue sapphire from Sri Lanka that shows very distinctly sectored orange PL; the luminescence image was captured under 300 – 410 nm broad band excitation of the fluorescence microscope and the PL spectrum was recorded using a 405 nm laser. Such orange PL can give clues on the country of origin of a sapphire, but does not help identifying heat treatment. The orange PL seen in heated and unheated sapphires is caused by an identical broad band, in both cases centred at approximately 645 nm

Luminescence imaging could sometimes reveal gemstones growth patterns and other characteristics which cannot be observed with optical microscopy (Devouard & Notari, 2009). The dimension as well as the colour of these structures can give valuable clues for the geological environment of the stones as well as if they are submitted to a treatment (e.g.; blue sapphires). An example are sapphires that exhibit orange PL (Fig. 2b), a luminescence for which the cause is currently unknown; such stones are typically blue, yellow or orange to orangey pink (padparadscha sapphire) and most frequently this emission colour is found in stones from Sri Lanka and Madagascar. While this emission is believed to give clues on the country of origin of such a sapphire its presence or absence does not give any clues on heat treatment determination or even synthetic origin: this orange emission has been found in natural, but also heat treated (particularly Be-diffusion treated; Fritsch et al, 2003a; Notari et al, 2003) and synthetic gems (particularly purple or colourless flame-fusion crystals). Both heated and unheated sapphires can exhibit this type of PL, and spectroscopically they are identical for the heated and the unheated material; the orange PL is caused by a broad band emission centred at approximately 645 nm, underlying the Cr^{3+} emission (Fig. 2b). Some synthetics can also be quickly identified using luminescence microscopy. For example, the characteristics curved growth structures of flame-fusion (Verneuil) rubies (and other corundum varieties) are easily observable in deep UV luminescence imaging systems.

Beryl: The colourless substances which are used to improve the clarity of emeralds can be easily identified by luminescence imaging, when present. Using this method, the nature of the filling material (e.g., oil, epoxy resin) is identified by the luminescence colours. Studying this luminescence under microscope is the only reliable way to identify the degree of clarity enhancement (Notari et al. 2002)(Fig. 3),

while the nature of the substance is generally confirmed by infrared spectroscopy or more rarely Raman spectroscopy (Kiefert et al., 1999).

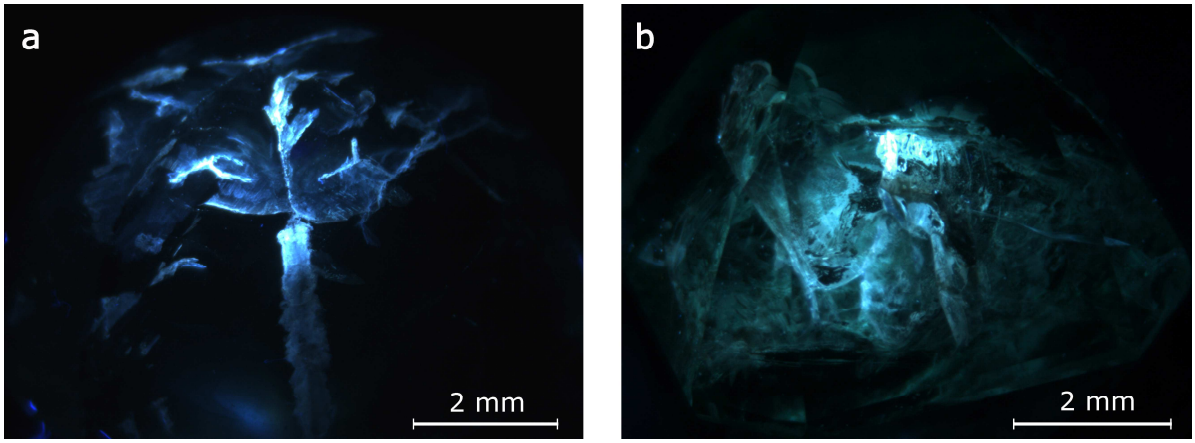


Fig. 3 Microscopic luminescence images captured using blue light excitation from a luminescence microscope of two clarity enhanced emeralds; in **fig. 3a** an emerald enhanced using artificial resin is shown and in **fig. 3b** an emerald clarity enhanced using oil. It is clearly visible that the resin fluoresces more bluish while the oil fluoresces more yellowish. This method is very useful for the determination of the degree of clarity enhancement

Biogenic gems - coral and pearls: PL spectroscopy is also applied on some biogenic gems, mostly coral and pearls, in order to determine the pearl-producing mollusc, or whether the material colour is natural or results from treatment (dyeing for ex.). However, PL spectra should be acquired with care as these gems are more sensitive to heat and high power lasers risks to damage the samples (Fritsch et al, 2012). An application is the separation of natural colour pink-to-red *Corallium sp.* corals from its dyed counterparts (Smith et al., 2007). Using the green laser of a Raman spectrometer, natural colour *Corallium sp.* corals present a large band centred at about 630 nm with numerous Raman peaks due to natural pigments (i.e., "simple" polyenes). Treated-colour *Corallium sp.* corals present different PL peaks depending on the colour agent added. Similarly, PL spectroscopy can also help to identify treated-colour pearls from some molluscs. For example, natural colour freshwater cultured pearls from *Hyriopsis sp.* molluscs present different spectra compared to the treated colour counterparts (Karampelas, 2008). Homogeneous sample colour with inhomogeneous luminescence distribution, excited by ultraviolet lamps, is an evidence of colour treatment.

PL spectroscopy can also help to identify the host mollusc of the natural colour saltwater cultured pearls (Miyoshi et al. 1987a). The most common bivalves used for cultivation of saltwater cultured pearls are Pinctada fucata (a.k.a. "Akoya"), Pinctada maxima (a.k.a. "South-Sea"), Pinctada margaritifera (a.k.a. "Tahitian" cultured pearls) and Pteria sterna (a.k.a. "Mexican"). Samples of the latter -even white ones- show a pronounced PL peaks at 620 nm, 650 and 680 nm. Similar bands in this region are present for some natural coloured samples from Pinctada margaritifera and some rare samples from Pinctada maxima (Karampelas et al. 2011, Karampelas, 2012). Some of the bands above 600 nm were attributed to a kind of porphyrin, possibly one of the pigments of these cultured pearls (Miyoshi et al. 1987b, Iwahashi & Akamatsu 1994). However, when comparing similarly coloured pearls by PL spectroscopy the samples from Pteria sterna present stronger bands in the orange-red -i.e., above 600 nm- than in the blue-green -below 570 nm- (Figure 4c). The samples from the other

two mollusks present more intense bands in the blue-green than in the orange-red. Moreover, only samples from Pteria sp. luminesce red, either using longwave ultraviolet lamp (Kiefert et al. 2004), or visible laser excitations (Figure 4a and b).

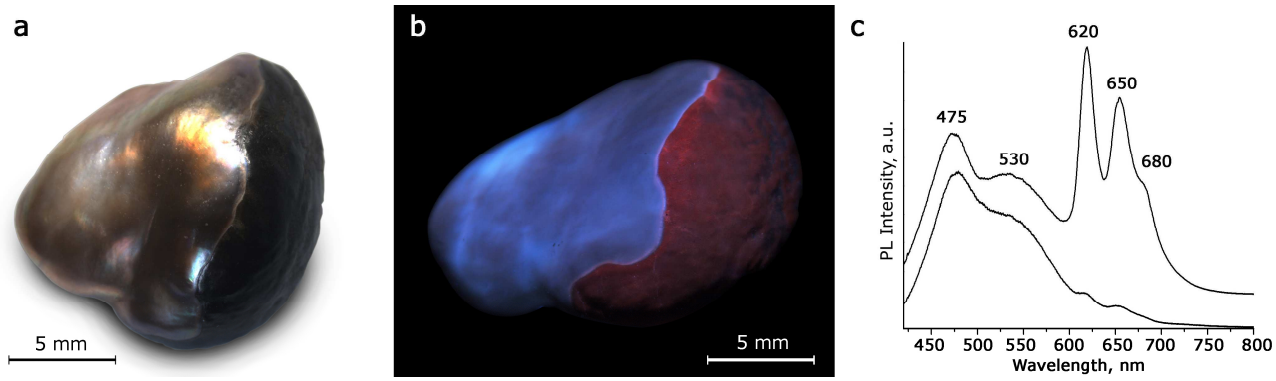


Fig. 4A bicoloured "bronze"/black pearl of Pteria penguin **(Fig. 4a)** with red luminescence related to a type of porphyrin. The image was recorded under 300-410 nm broadband excitation of the fluorescence microscope. While the black non-nacreous calcitic portion luminesces strong red, the "bronze" nacreous portion shows red luminescence overlaid by more distinct blue-white luminescence **(Fig. 4b)**. **Fig. 4c** shows the photoluminescence spectrum of this pearl (upper trace) compared to the spectrum of a dark coloured Pinctada margaritifera (bottom trace) from 420 to 800 nm (excitation: 405 nm laser) recorded at room temperature are shown. Similar bands are observed in both spectra. To the sample from Pteria penguin the bands at the orange-red part of the electromagetic spectrum are more intense than those observed to the blue and green part, whereas the bands at the blue and green part spectrum are more intense than those observed to the orange-red to the sample from Pinctada margaritifera. The spectra are shifted vertically for clarity

Photoluminescence spectroscopy and imaging of diamonds

Diamond is the principal gem material that is frequently analysed by PL spectroscopy. It exhibits an impressive variety of point or extended defects of which many are optically active only in PL spectroscopy. This is thanks to the large bandgap of 5.49 eV which is favourable for radiative electronic transitions, as such transitions are possible only if their ground and the excited states lie within the bandgap (Zaitsev, 2001). Hundreds of emissions are known in diamond and of these many are summarized in the compilation by Alexander Zaitsev (2001).

As already stated above, PL spectroscopy can be sensitive to extremely low concentration of emitting centres, commonly down to ppm levels for many of those in diamond, sometimes much lower (ppb levels). Such sparse defects are undetectable by many other optical, non-destructive methods, such as optical absorption spectroscopy for example. Depending on the performance of a PL spectroscopy system the only limit to detection is imposed by a strong underlying band, with intensity close to detector limits. Arguably the most important diamond applications of PL spectroscopy in diamond gemmology is the detection of HPHT treatment, followed by the distinction of natural from synthetic diamond.

Identification of HPHT treatment of diamonds by photoluminescence spectroscopy: In the late 1990's the first HPHT treated diamonds were officially detected and published (see e.g. Chalain et al, 1999; Smith et al., 2000; Collins et al., 2000). In this

treatment usually essentially brown to "olive" diamonds are subjected to temperatures ranging from 1900 to about 2500°C (with experimental treatments up to 3000°C) and pressures of 5.5 to 8.5 GPa. Their colour is modified into a more desirable colour: colourless to near-colourless, blue, pink, or yellow-green for example. This process occurs at the limit of the diamond – graphite transition region. It causes mobility of some centres, resulting in the annealing of some defects (including clusters of vacancies responsible for the brown colour, and in the formation of new structures, inducing other colours.
The effects of this treatment must be divided according to the various diamond types and varieties:

- a) HPHT treatment of brown type II and low nitrogen type IaB diamonds
- b) HPHT and multi-step treatment of brown type I diamonds
- c) HPHT and multi-step treatment treatment of other coloured type I diamonds

a) In brown type IIa and low nitrogen type IaB diamonds the HPHT results in the decolouration of the diamonds; while IIa samples usually turn truly colourless the IaB samples are at best near-colourless after the treatment. Since IIa diamonds contain extremely low concentrations of nitrogen impurities the treatment basically anneals out the defects responsible for the brown colouration of the stones. (Fujita et al., 2009). Some brown type IIa diamonds turn pink instead of colourless, and can be HPHT treated a second time to decolorize them completely.

The first published data indicated that PL should be used, and attention paid to the presence of NV^- centres in colourless type IIa diamonds, believed indicative for HPHT treatment (Chalain et al. 2000a). More extensive before and after treatment studies of type IIa diamonds have shown quickly that this criterion was not always valid; then it was shown that the ratio of the NV^0 to the NV^- centres – measured at liquid nitrogen temperature - are changed since generally the NV^- centres dominate the NV^0 centres after HPHT, while it is normally the opposite before (Fisher and Spits, 2000); these authors have found that a 575/637 nm peak height ratio of <1 is indicative of HPHT treatment while a ratio of >1 points towards the absence of treatment. Another group (Chalain et al., 2000b) concluded that a peak height ratio 637/575 of >2.8 is indicative of HPHT treatment while a ratio of <1.6 is indicative of lack of treatment. While this NV centre ratio is a criterion which can help identifying a treated diamond in combination with other indications, used alone it was found be insufficient for HPHT treatment detection, and that other defects observed by PL at low temperature should be considered (Lim et al, 2010).

The FWHM of the NV^- centre has then been proposed as a probe for strain in diamond; it has been shown that the PL spectra of HPHT treated type IIa diamonds exhibit NV^- centre ZPL with a larger FWHM than the spectra of untreated type IIa diamonds (Hänni et al., 2000); in the PL spectra of untreated colourless type IIa diamonds the NV^- centre ZPL has a FWHM of 0.45 nm (11 cm^{-1}) or lower, and in the spectra of originally brownish to brown treated colourless type IIa damonds it has a larger FWHM of 0.53 nm [15 cm^{-1}] or higher. Since the treatment does not lower the strain in diamond the larger FWHM typical for strongly strained brown diamond persists also after treatment (Hänni et al, 2000).

The FWHM of the GR1 ZPL is equally used as a probe for strain in type IIa diamond and the FWHM measurement of the 741.1 nm GR1 line has been proposed as a tool for HPHT treatment detection (Fisher et al., 2006); HPHT treated type IIa diamonds re-treated by irradiation after HPHT exhibited a GR1 emission in their PL spectra with larger FWHM than untreated colourless type IIa diamonds. This is because of the strain around the defects that is present in the original brown

diamonds; only very little or none of this strain is released by the HPHT treatment (Willems et al, 2006) and thus the GR1 of untreated IIa diamonds has usually significantly lower FWHM. These authors have found that the vast majority of natural colourless type IIa diamonds exhibit a 741.1 nm GR1 PL peak with FWHM from 0.3 nm to 0.75 nm (peaking at 0.44 nm), only rarely the band is larger (FWHM up to 1.2 nm and more). HPHT-treated colourless diamonds that are treated by irradiation in order to introduce GR1 show generally larger GR1 FWHM which is close to the FWHM of the original GR1 emission before HPHT treatment. The lowest FWHM was found between 0.65 and 0.75 nm and the largest FWHM was around 2.1 nm. For HPHT treated goods there is no main value for the FWHM since it depends on the depth of the brown colour of the diamonds before the treatment.

A Korean group (Lim et al, 2010) has published a method based on the presence or absence of the following minor PL features measured at 8K in a helium cooled cryostat:(1) 633.9, 635.1 and 636.3, (2) the 580-625 nm broad bands, (3) 574.5 and 575.9 and (4) 494.3, 498.3 and 503.5 nm. Their conclusions are that based on this technique 99% of HPHT treated diamonds can be detected. Curiously they do not at all take the published FWHM measurement techniques of NV and GR1 ZPL's into consideration.

The extremely rare brown to "olive" type IIb diamonds (thus containing traces of boron) can be treated by the HPHT process to eliminate the brown colour and consequently render the stones gray to blue, depending on the boron concentrations present. The only method to identify such treated diamonds is PL spectroscopy; natural colour blue diamonds can be identified by similar criteria as described for type IIa diamonds, plus the possible presence of emission bands at 517.6, 648.1 and 776.2 nm amongst others.

b) and c) For type I diamonds there are many ways of changing their colour by HPHT or irradiation and HPHT; stones that show deformation-related colouration (brown, "olive", pink) can be easily colour modified by short HPHT treatment at >1900°C under stabilizing pressure of >55 kbar (Collins et al., 2000). Typically greenish yellow colours are obtained at lower temperatures (approximately 1900 to 2100°C). At higher temperatures (>2200°C) much more nitrogen dissociation and aggregation occurs and has an important influence on the colour: the single nitrogen produced induces a more intense yellow colouration (Collins et al., 2000).

Type Ia brown diamonds with deformation-related colour can be multi-step treated to produce pink, orange pink and red diamond; the treatment is a combination of HPHT annealing to create C centres, irradiation to create vacancies and annealing to create strong NV^- centres (Wang et al., 2005). Depending on the specific diamond type used the strong NV^- centre absorption results in the above mentioned colours. The treatment creates N3, H3, H4, NV^- and NV^0 plus H2 centres, of which all but H2 exhibit strong PL in the visible spectral domain. The inhomogeneous colour distribution of the brown starting material results in very inhomogeneous luminescence distribution after the multi-step treatment. In consequence such diamonds are easily identified by luminescence microscopy by their complex zoned luminescence (Fig. 5).

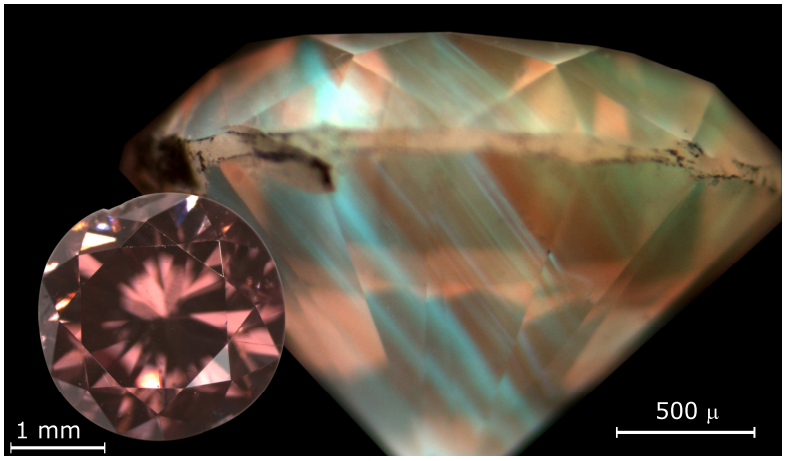


Fig. 5 The luminescence image of a multi-step treated type Ia diamond (inset) as seen under 300 to 410 nm broad band excitation of the fluorescence microscope; the originally brown stone turned vivid pink upon treatment and the fluorescence turned into a complex combination of blue N3, green H3 and H4, orange NV^0 and red NV^- emission

A phenomenon called "fluorescence cage" – apparent concentrations of fluorescence along facet edges - has been proposed as a criterion for distinction of HPHT treated and untreated type I diamonds (Dobrinets and Zaitsev, 2009). This phenomenon has been described in irradiated diamonds as "facet edge luminescence" (Boillat et al., 2001), and is also known from certain untreated diamonds (Fritsch et al., 2009); we now interpret this phenomenon as an optical artefact that relates to the transparency of diamond to the excitation light. Any diamond that is opaque to the wavelengths of the source used for luminescence excitation shows such "facet edge luminescence". Experiments by the authors showed that by faceting a large culet on a diamond with this phenomenon would create the same phenomenon along the newly created facet edges, and in consequence it relates to an optical artefact.

In order to use PL spectroscopy for HPHT treatment detection the high temperature behaviour of the various defect centres needs to be known. To cover this subject largely exceeds the scope of this paper, but a detailed study of PL spectroscopy, restricted to type Ib gems, with more details, is provided in the research section of this article.

Distinction of natural and synthetic diamond by photoluminescence spectroscopy and imaging: Natural and synthetic diamond can be distinguished by a variety of spectroscopic and imaging methods, depending on the diamond growth method (HPHT or CVD; Field, 1992) and the impurities that are present. Of these photoluminescence is the most versatile technique, especially when several lasers spanning the UV, visible and NIR range are available.

HPHT grown diamonds are usually produced using a nickel- or cobalt-containing molten metallic solvent. These elements form a large quantity of optically active defects, which are very efficiently detected by PL spectroscopy (Yelisseyev and Kanda, 2007). In HPHT synthetic diamond analysis there are basically two scenarios, of which one includes diamonds which are luminescent with a standard UV lamp and thus rather rich in (optically active) defects, and the other includes diamonds which are practically inert and thus relatively poor in defects.

Both categories is rather easy to identify since some of the defects excited by PL spectroscopy are either unique to synthetic diamond, such as the 484 nm centre,

or the defect density is too low to be possible in natural diamond. Examples of low defect-density synthetic diamonds can be often found in as-grown yellow melee HPHT synthetics (i.e. < 0.17 ct). While natural deep, intense and vivid yellow diamonds are rich in PL-active centres, synthetic diamonds often contain very few such emitters; when e.g. NV^- centre emission less intense than the 2nd order Raman band is the only detectable defect in a strongly coloured type Ib or IaA diamond, then it is extremely likely that the sample is of synthetic origin. The 484 nm centre is one of the defects typically detected in as-grown (nickel) HPHT synthetic diamonds. Such stones may show practically no luminescence, except when the 484 nm centre is unusually strong; then this centre induces a weak green emission (Fig. 6). The 484 nm centre is believed to incorporate one nickel atom, possibly a substitutional Ni_s^- ion (Pereira et al, 1994).

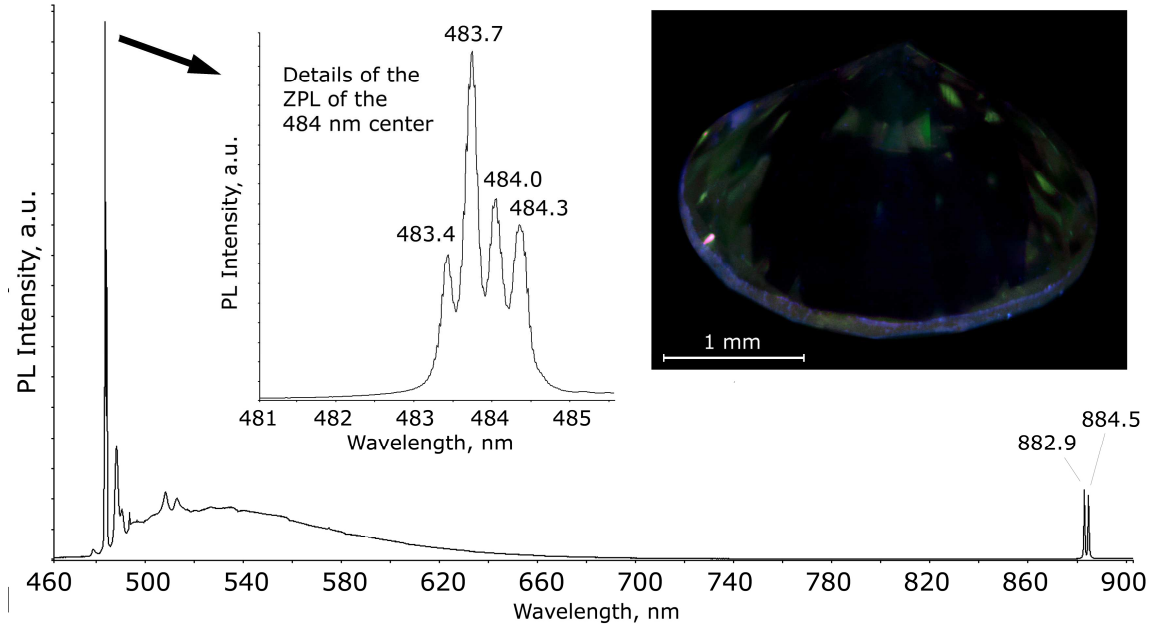


Fig. 6 The 405 nm laser photoluminescence spectrum and UV excited luminescence image (under 300 to 410 nm broadband UV excitation) of a HPHT grown synthetic diamond exhibiting unusually intense nickel-related 484 nm centre and in consequence faint green luminescence

Many of the nickel and cobalt-related defects that are detected by PL spectroscopy are formed after annealing at high temperature (Yelisseyev and Kanda, 2007). One prominent defect frequently observed in the PL spectra of annealed HPHT grown diamonds is S3 which shows a ZPL at 496.6 and a associated structureless broad band at approximately 540 nm which results from the high Huang-Rhys factor S of ~5 to 10. This broad band is responsible for the intense green PL of some synthetic diamonds (Fig. 7). While nickel-related defects are also common in natural diamonds (see e.g. Iakoubovskii and Adriaenssens, 2002) there is no confirmed report on the occurrence of cobalt-related defects in natural diamonds; fortunately the vast majority of nickel related PL emissions in synthetic diamonds do not coincide with those in natural diamonds. A notable exception is the 1.40 eV center which is a very common Ni-related centre in natural and synthetic diamond that manifests itself as a doublet at 884.85 and 883.15 nm (Nazaré et al., 1989).

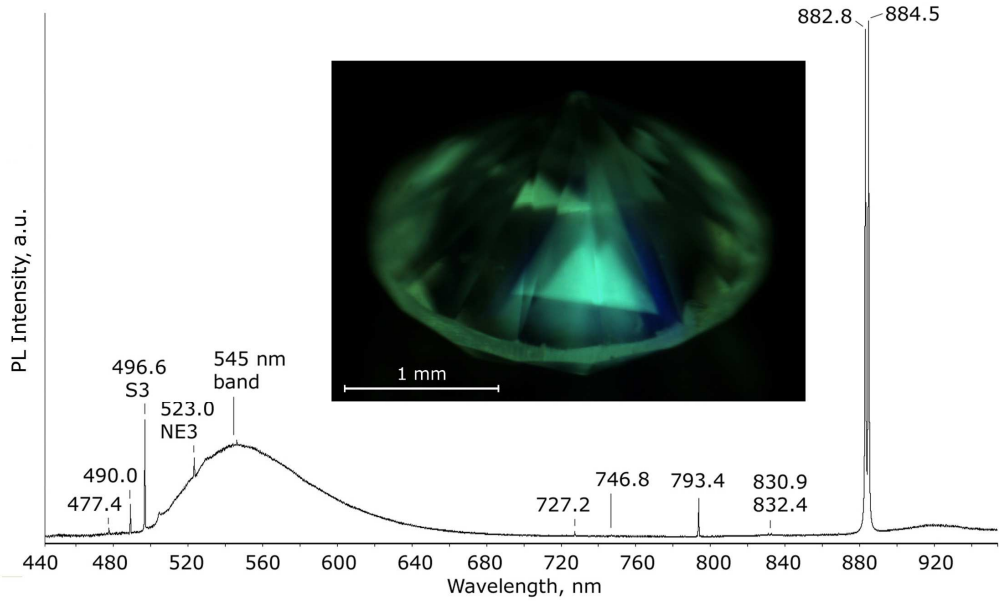


Fig. 7 The 405 nm laser photoluminescence spectrum and UV-excited (under 300 to 410 nm broadband UV) luminescence image of a high temperature annealed HPHT grown synthetic diamond exhibiting a very intense nickel-related 1.40 eV centre and intense green PL from the S3 centre with its ZPL at 496.6 nm and broad band emission at ~540 nm. Blue PL from the N3 centre can be seen on the luminescence image along the triangular green luminescent sector

Sectored luminescence is a characteristic feature of synthetic diamonds as can be seen in figure 7, 8 and 9(see e.g. Fritsch et al., 1993) Cross-shaped PL as seen in figure 9 is very characteristic for HPHT grown synthetic diamond; the cross represents the defect enriched limits of individual octahedral and cubic growth sectors, the last ones present only in synthetics.

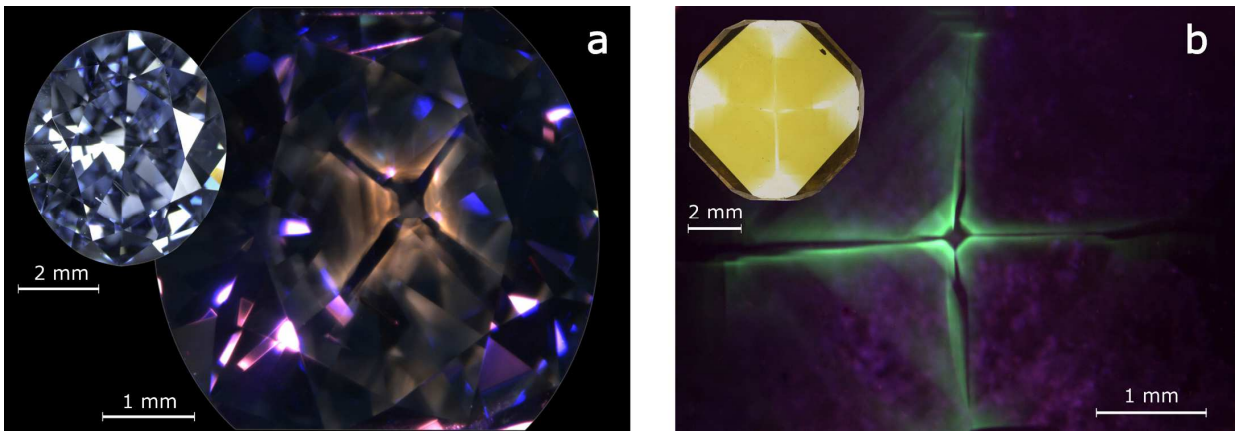


Fig. 8 The luminescence images under 300-410 nm broadband UV excitation of two HPHT grown synthetic diamonds (**Fig. 8a -** type IIb blue, **fig. 8b -** type Ib yellow) show very distinct cross-shaped luminescence that clearly follow the diamond growth sectors, with inert cubic sectors forming the cross shape in this instance

As-grown HPHT synthetic diamonds grown from a cobalt metal (usually cobalt – iron) often exhibit relatively weak PL from cobalt-related defects such as the

544.3/542.8/541.0 nm triplet emission (Lawson et al, 1996). After annealing at high temperature (HPHT or high temperature annealing under vacuum) this related defect strongly intensifies and a large number of sharp bands appear in the PL spectra (Fig. 9b and c). In consequence such stones exhibit bright orangey yellow PL after treatment (Fig. 9a). This treatment is of commercial importance since it transforms the colour of overly dark or brownish stones into bright yellow via aggregation of the C centres into A and B centres, even more efficiently so after irradiation to enhance the nitrogen aggregation (Collins, 1980).

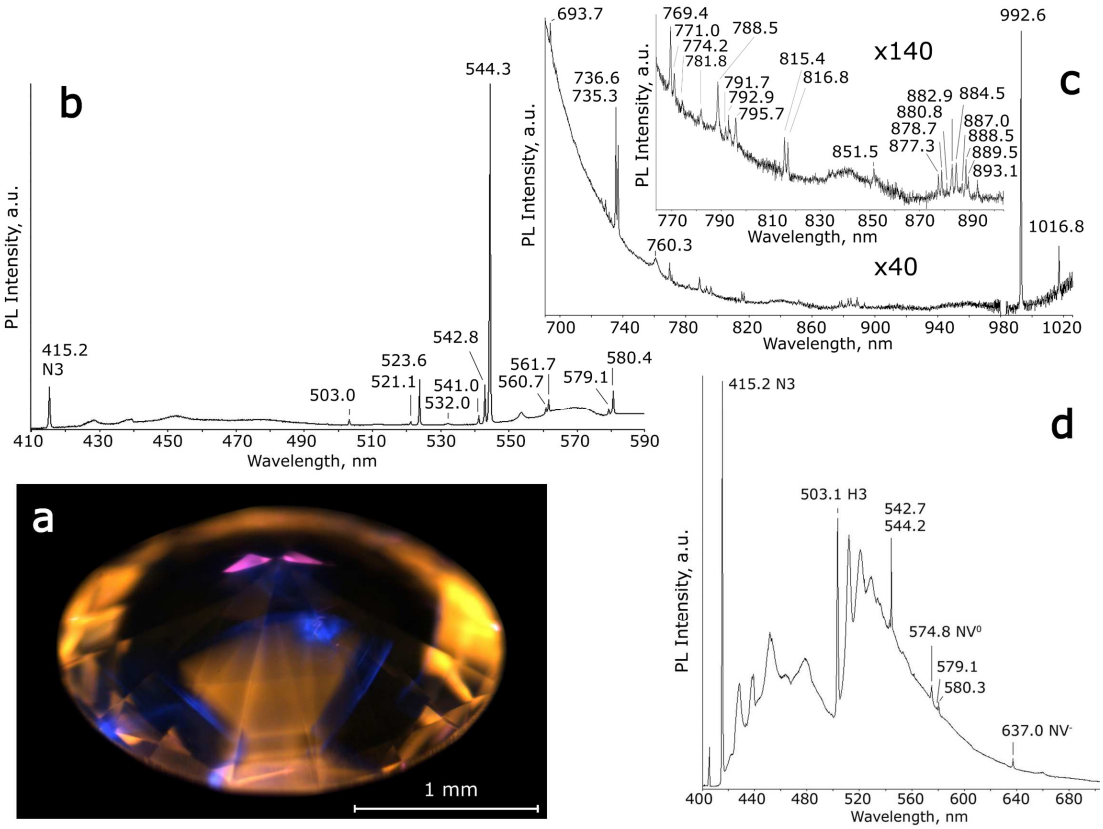


Fig. 9 A cobalt grown HIH (HPHT grown – Irradiated – High Temperature treated) synthetic diamond under strong UV excitation (broadband UV, 300 to 410 nm) **(Fig. 9a)** exhibiting blue/blue-green and orangey yellow luminescence. The purple reflections are from the excitation lamp. The corresponding photoluminescence spectra are shown for the blue/blue-green zones **(Fig. 9d)** and above for the orangey yellow sectors **(Fig. 9b and c)**. The NIR spectra are strongly zoomed in order to visualize the weak sharp bands present in this domain

Such HIH (HPHT grown – Irradiated - High temperature treated) synthetic diamonds do not only exhibit stronger orangey yellow PL but also zones of intense blue N3 luminescence (Fig. 9a and d) since the enhanced nitrogen aggregation results in the formation of N3 centres at relatively modest treatment temperatures and times.

After the successful growth of single crystal Chemical Vapour Deposition CVD diamonds of sizes that permitted to produce facetted gems has been announced in 2001 by the company Apollo Diamonds USA, facetted single crystal synthetic diamonds grown by this method are commercially available since 2011 through the company Gemesis (Wang et al., 2012). Near inclusion-free, near colourless stones of about 0.25 to more than 1 ct can be purchased; the stones appear to be all HPHT treated since the as-grown goods are typically brownish.

The CVD diamonds are all type IIa and nitrogen doping results in very low nitrogen contents of around 1 ppm only (F. Silva, pers. comm 2012). In consequence CVD diamonds are either brownish or colourless; green or pink colours are possible via irradiation, or irradiation followed by annealing respectively.

The identification of CVD diamonds is based on the same type of testing as described above for HPHT grown diamonds. Photoluminescence spectroscopy and imaging are the primary methods for CVD diamond analysis.

As-grown CVD diamonds typically exhibit orange red UV excited PL from the NV centres (NV^0 and NV^-) (Fig. 10); while this PL can be strong in brownish CVD diamonds it tends to be very weak and barely visible to the eye in high quality single crystals. The luminescence may or may not show irregular distribution from dislocations, and this is best seen under deep UV excitation such as used by the DiamondView™ instrument.

Luminescence imaging helps recognize CVD diamonds through the growth striations resulting from so called "step flow" growth. The emission colour may vary from orange, when nitrogen impurities are present - to blue – very likely a dislocation related emission – and even to red (silicon related emission).

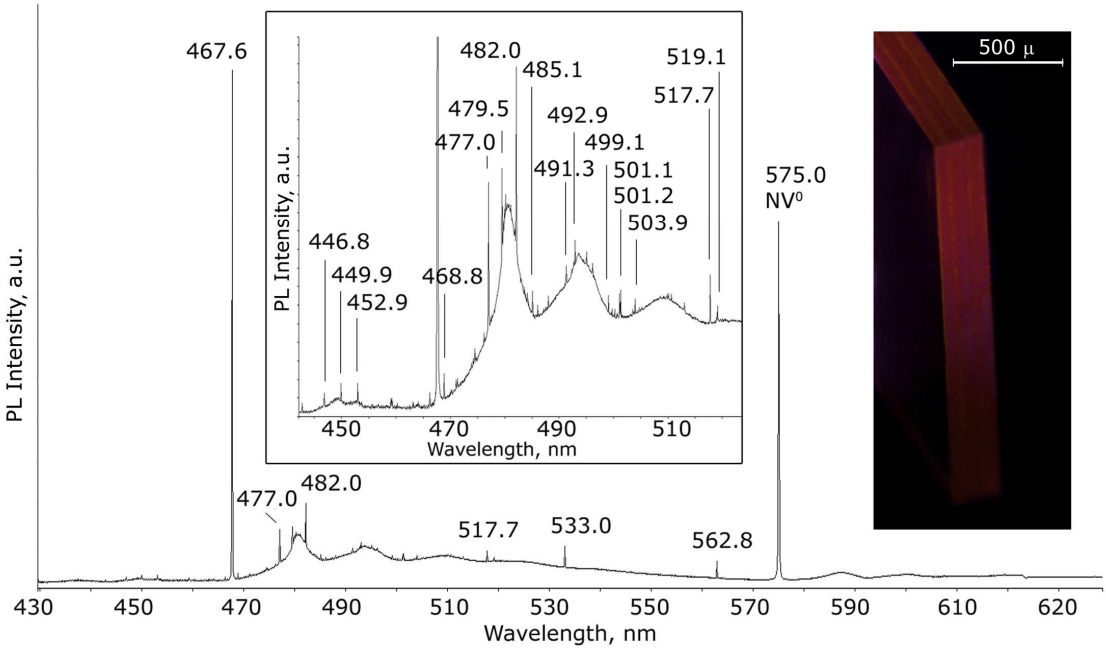


Fig. 10 An as-grown high quality CVD synthetic diamond from Element Six under strong broadband (300 – 410 nm) UV excitation (inset right) exhibiting faint orange NV centre luminescence. The low temperature (77K) photoluminescence spectrum recorded using 405 nm laser excitation is characterized by very strong and narrow 467.6 nm emission (FWHM 0.076 nm), narrow NV^0 centre emission (FWHM 0.13 nm) and a large quantity of very narrow lines with FWHM from 0.045 to 0.11 nm

The PL spectra are thus generally dominated by NV^0 and NV^- centre emissions plus a large variety of sharp emissions. In some high quality single crystal CVD diamonds large quantities of very sharp emissions can be found, especially in the 400 to 570 nm domain (Fig. 10); these exhibit mostly FWHM of <0.10 nm and some emissions as narrow as 0.045 nm were found in the spectra of samples from Element Six. In such high quality CVD diamonds the NV centre ZPL's also exhibit very low FWHM of typically 0.09 to 0.15 nm.

As for HPHT grown diamonds the identification of as grown CVD synthetic diamonds is often based on luminescence imaging combined with PL spectroscopy; orange UV excited PL is very uncommon in natural type IIa diamonds thus the observation of such luminescence alone is very suspicious. Additionally in certain as grown CVD's the dislocations typical of such diamonds can be seen directly in the PL images, especially when excitations of wavelength around 225 nm is used.

The PL spectra do generally identify CVD diamonds unambiguously since there is an array of emissions that are unknown in natural diamonds such as the lines at 467.6 nm, 563.2 nm, 596.3 nm and many others as seen in figure 10. A defect that can be prominent and that is usually detectable is the silicon centre with its doublet ZPL at 736.6 and 736.9 nm. This defect which is attributed to the negatively charged silicon split-vacancy center in diamond $[Si\text{-}V]^-$ (Goss et al., 1996) is also known in very rare cases in natural diamonds (Solin, 1972; Breeding et al., 2007); nevertheless its presence should caution an analyst that the tested diamond may be a CVD synthetic. Additionally the narrow FWHM of many of the PL emissions including the NV^0 and NV^- centres in high quality CVD synthetic diamond is very unlikely to occur in natural diamonds. In natural type IIa diamonds the NV^0 and NV^- centres typically exhibit FWHM of >0.2 nm, and only sometimes it can approach 0.15 nm (Hänni et al. 2000). In natural diamond in general PL emissions with FWHM of close to 0.1 nm can be found only in rare cases.

In CVD diamonds that are HPHT treated after growth many of the identifying features known from as-grown CVD diamonds are not applicable. The PL colour under UV or violet light excitation changes from orange to either blue or bluish green and some of the PL spectra are dramatically different from the PL spectra of untreated CVD diamonds, especially when excitation at shorter wavelength are used.

The greenish blue PL is caused by broad band emission centred at 455 nm (Fig. 11a). Although H3 can be detected in HPHT treated CVD diamond the authors have not yet seen a stone where the luminescence was noticeably influenced by this defect; it was only a dominant feature under 473 nm excitation and only very weak under 405 nm excitation (see again fig. 11a). The silicon centre is stable to temperatures above 2200°C (Zaitsev, 2001) and in consequence present also in by far most HPHT treated samples observed so far (Wang et al., 2012). In the diamonds from Gemesis analysed by the authors the Si centre was frequently very strong under green laser excitation and the FWHM of the NV centres were significantly larger than in the CVD diamonds from ElementSix (> 0.3 nm). Likely the growth conditions to produce thick single crystals necessary to facet larger stones introduce a high dislocation density and in consequence the defects are influenced by strain; this strain is responsible for the larger bandwidth of certain defect emissions/absorptions in diamond (see e.g. Fisher et al., 2006).

The observation of UV excited PL by luminescence microscopy can reveal characteristic growth features from dislocations; these are typically near parallel slightly irregular linear striations (Fig. 11b). While the PL colour varied from green to blue under broad band UV excitation, under shorter wavelength UV the samples generally luminesce green and exhibit noticeable to strong green phosphorescence. This behaviour under UV combined with the PL spectroscopic properties clearly identify these HPHT treated CVD synthetic diamonds.

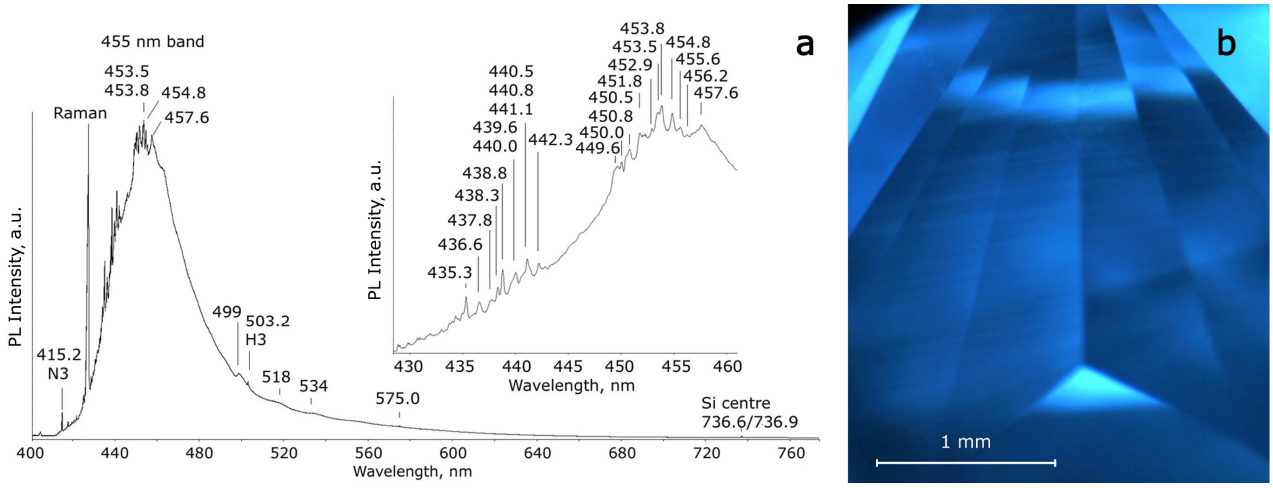


Fig. 11 An HPHT treated CVD synthetic diamond from Gemesis Corp. under strong 300-410 nm broadband UV excitation **(Fig. 11b)** exhibiting greenish blue luminescence, with slightly irregular linear striations from dislocations. The low temperature (77K) photoluminescence spectrum recorded using 405 nm laser excitation is characterized by strong broad band emissions centred at 455 nm and many sharp lines overlaying the 455 nm band **(Fig. 11a)**. Additionally weak N3, H3 and NV^0 and the Si centre are detectable. The spectrum clearly indicates that the greenish blue UV excited luminescence is caused by the 455 nm broad band emission

Other uses of photoluminescence spectroscopy and imaging for diamond: Irradiated or irradiated-and-annealed diamonds can be identified be a variety of methods, among which the two techniques covered in this article play an important role. Many irradiated diamonds exhibit colour and luminescence distributions that are unique to treated stones; the fact that the relatively low energy electrons do not penetrate very deep into the stones results in inhomogeneous colour distribution. Colour is typically concentrated around the culet and often follows the diamond's outline.

Since the defect distribution is inhomogeneous the same is generally true for any related luminescence: such stones often show surface related luminescence due to the higher defect density in domains close to the surface.

In irradiated and annealed type I diamonds the high density in nitrogen-vacancy related defects causes strong PL. The most prominent irradiation-related defects causing PL in the visible domain are H4 (ZPL 495.7 nm), H3 (ZPL 503.2 nm), NV^0 (ZPL 574.9 nm), the 587.7 nm defect and NV^- (ZPL 637.0 nm).

In many cases irradiated and annealed diamonds exhibit UV excited luminescence which indicates treatment. The easiest to identify luminescence pattern is shown in figure 12; such strongly patterned but homogeneous H3 and/or H4 luminescence are unknown for untreated diamonds, even though these also commonly exhibit inhomogeneous PL.

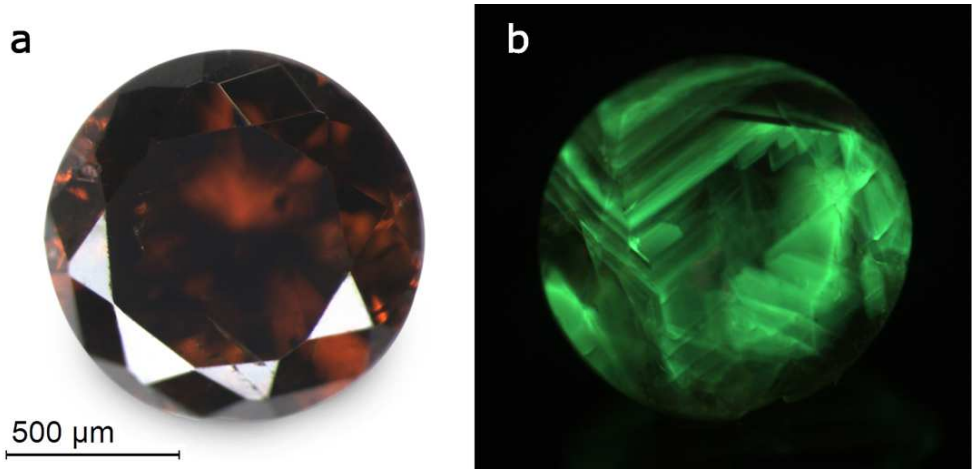


Fig. 12 A small (1.2 mm diameter) irradiated and annealed natural diamond **(Fig. 12a)** and its strongly patterned luminescence as observed under a fluorescence microscope using 300 – 410 nm broad band UV excitation **(Fig. 12b)**. This type of pattern is strongly indicative for such treated diamonds and unknown in untreated stones

Case study: Photoluminescence spectroscopy and imaging of C centre containing natural diamonds

Introduction

Nitrogen in diamond is by far the most prominent impurity and is responsible for many interesting properties of diamond. Many defects are nitrogen-related, such as the well-characterized N3, H4, H3, NV^-, NV^0 and H2 defects. Nitrogen occurs in diamond as A, B and C centres, also known as A aggregates (type IaA diamond), B aggregates (type IaB diamond), mixtures thereof (type IaA/B diamond) and single substitutional nitrogen (type Ib diamond) (Evans et al., 2001).

The nitrogen aggregates are formed in the sequence C centres →A centres → B centres via annealing either deep inside the earth's mantle or in a laboratory (Kiflawi and Bruley, 2000).

Natural type Ib diamonds and even type Ia diamond containing single nitrogen are relatively rare and generally small. The C center defect causes absorption in the violet and blue portion of the visible spectrum due to its electron donor properties and the resulting energy level in the band gap at about 1.7 eV (Sobolev et al., 1968). This generates a featureless, fairly steep increase of the absorption from 560 nm towards lower wavelengths (higher energies). This pattern is called a continuum. Because it is fairly steep, it generates a rather saturated colour. While in theory the colour introduced by the C centre is yellow, natural Ib diamonds are not often yellow but their colour ranges from yellow to orange, "olive" (mixtures of yellow, brown, grey and green) to brown (Hainschwang et al., 2012). PL can unexpectedly be used as a tool to recognize and even categorize diamonds containing isolated nitrogen.

The group of C centre containing diamonds includes type Ib, type Ib>IaA, Ib>>IaA, IaA>Ib, IaA>>Ib and rarely stones that contain A, B and C centres ("ABC" diamonds [Hainschwang et al. 2006]). There are diamonds that exhibit properties similar to type Ib diamonds but with the isolated nitrogen undetectable by infrared spectroscopy; such stones are said to exhibit a Ib character. Spectroscopically type

Ibdiamonds appear at first to be simple however this is not the case: such diamonds, especially mixed type IaA/Ib samples, exhibit very complex spectral properties, particularly in photoluminescence spectroscopy.

This study of a large sampling of diamonds belonging to this group demonstrates that C centre diamonds can be categorized based on their PL, as observed by luminescence microscopy and PL spectroscopy. With the exceptions of some basic notions on the diamonds that exhibit only a type Ib character (i.e. diamonds with Ib-like properties, but with C centres undetectable by IR spectroscopy) only diamonds that have IR detectable C centres are covered here.

Materials and methods

Over 150 natural gem diamonds weighing 0.01 to 3.01 ct with C centres detectable with infrared absorption spectroscopy were analysed in detail. Additionally several tens of thousands of intensely coloured yellow to orange diamonds were screened by luminescence microscopy following procedures described below to select those containing isolated nitrogen. For the sake of clarity the term "type Ib" is used in this study for all diamonds exhibiting at least some 1344 cm^{-1} and/or 2688 cm^{-1} absorption (that is the classic infrared absorption criterion). Nine of the stones were natural diamond crystals of mixed cuboid-octahedral growth (re-entrant cubes) and 5 were octahedral natural diamond crystals; all other natural diamonds were faceted into various shapes.

The luminescence of the diamonds was observed under 254 nm shortwave and 365 nm longwave radiation from a model UVP UVSL-26P, 6 Watt UV lamp and by broad band UV (240 to 400 nm) from a home-made luminescence microscope using a suitably filtered 300 Watts, full-spectrum Xenon lamp.

Infrared spectra of all the samples were recorded with a resolution 1 cm^{-1} and for some also 4 cm^{-1} on a Perkin Elmer Spectrum 100S FTIR spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled DTGS detector, using a diffuse reflectance accessory as a beam condenser (for details see Hainschwang et al, 2006). The spectra of the crystals were recorded through a 5x beam condenser. The spectra were recorded over a range of 8500 to 400 cm^{-1} with 100 to 1000 scans for each diamond.

The nitrogen concentration was determined by progressive spectral decomposition via spectral calculations ("progressive decomposition" [Hainschwang et al., 2012]). The nitrogen concentration is calculated based on the known average absorbance of the intrinsic diamond infrared feature at 1995 cm^{-1}, which has been defined by others as 12.3 absorbance units per cm of optical path (Field, 1992). All diamond spectra must be normalized before any concentration calculation can be reliably conducted. This normalization is performed by spectral calculation, for which the absorbance value of the intrinsic diamond absorption at 1995 cm^{-1} is noted and then the multiplying factor determined in order to obtain a value of 12.3 cm^{-1}. The spectrum is then multiplied by this factor. The method found to be the most satisfying and precise one was the progressive spectral decomposition in which the individual components (A, B, C and X centre) are subtracted from a given spectrum, using reference spectra of pure signals of the respective centres. The determination of type Ib diamonds and the C centre content was based on the presence and intensity of the 1344 cm^{-1} and/or its overtone absorption at 2688 cm^{-1}.

When using the terminology of low, moderate, high and very high for nitrogen concentrations then for simplicity this is commonly done based on the intensity of the nitrogen-related one-phonon infrared absorptions and not on calculated values. This

method does not represent a precise quantitative approach since the different forms of nitrogen correspond to different concentrations per cm^{-1} of absorption coefficient; since several forms of nitrogen are often present at the same time a more precise simple system cannot be elaborated. The case for hydrogen quantification is similar, with the difference that for hydrogen no quantitative approach exists. In order to have an idea of the hydrogen content the sharp hydrogen-related absorptions in the 2900 – 3400 cm^{-1} domain are used and their intensity measured with reference points in the intrinsic diamond absorptions, such as it is done for nitrogen. Usually the H-related line at 3107 cm^{-1} is used as a reference, but in some cases others are dominating such as the line at 3235 cm^{-1} or even the one at 2973 cm^{-1} for certain type Ibdiamonds. Figure 13 shows this simplified system used by the authors that uses maxima and minima of the intrinsic diamond absorption to define this simplified terminology for the hydrogen (Figure 13a) and nitrogen (Figure 13b) content.

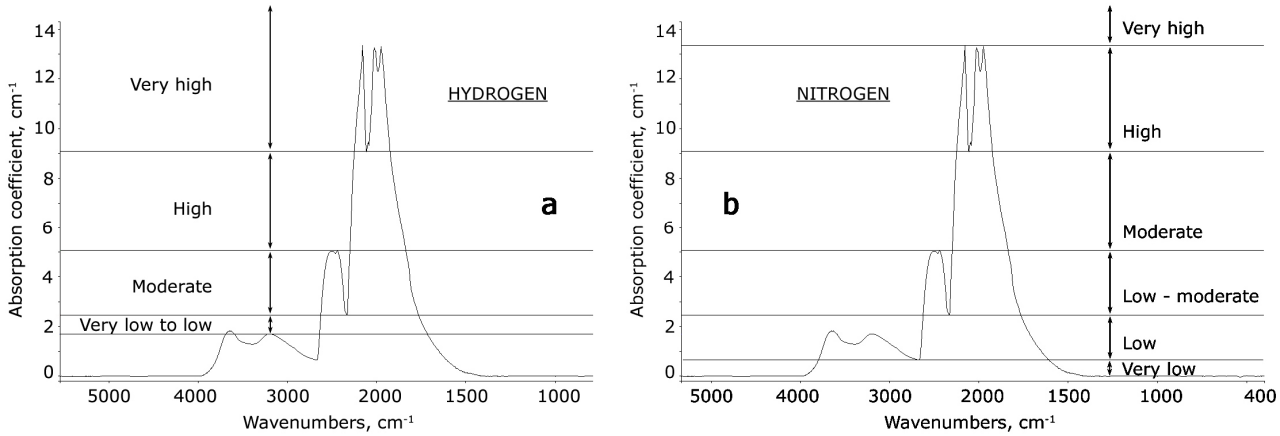


Fig. 13 The simplified system used for hydrogen **(Fig. 13a)** and nitrogen **(Fig. 13b)** content terminology based on the intensity of the nitrogen-related one phonon infrared absorptions and the intensity of the hydrogen-related peaks in the domain around 3000 and 3300 cm^{-1}

Photoluminescence spectra were recorded on a home-made system using 405, 473, 532, 635 and 785 nm laser excitations, and a high resolution Echelle spectrograph by Catalina Scientific equipped with a thermoelectrically cooled (to -70°C) Andor EMCCD camera. The system was set up to record spectra in the range of 350 to 1150 nm with an average resolution of 0.05 nm; the resolution of the installed Echelle spectrograph can be selected by changing channel slits, aperture stops and the dispersion cassette, and the average resolution ranges from 0.02 nm to 0.15 nm depending on the setup. All photoluminescence spectra were recorded with the diamonds cooled to 77 K by direct immersion in liquid nitrogen. Of the PL spectra recorded with the various laser excitations only the ones recorded using the 405 nm laser are discussed since the observed spectra correspond well to the observed emission colour under the UV excitation of the luminescence microscope, and since a lengthy discussion on the data obtained on the four other lasers would largely exceed the scope of this paper. The data obtained by the other lasers was used to verify that the defined groups indeed were similar defect-wise and that no unexpected differences could be observed.

Results and discussion

General UV luminescence observations

In untreated natural yellow to yellowish orange type Ib diamonds, green is by far the most common UV-excited emission colour, followed by gems with yellow PL. Orange PL is uncommon and finally blue PL is only detected in some rare cases. In "olive" type Ib diamonds orange PL and sectored orange red/green luminescence are seen on occasion, but dominantly green PL is still most common. In brown type Ib diamonds, which are rare, all stones exhibit orange red PL or sectored PL consisting of orange red and green luminescing zones.

In contrast to diamonds with FTIR detectable C centre content most stones that only have a Ib character exhibit yellow PL. Such stones can also commonly show some blue PL, usually distributed as distinct blue luminescent zoning.

Correlating FTIR, 405 nm PL spectra and luminescence imaging of type Ib diamonds

Green PL: All yellow to yellowish/brownish orange diamonds that had a low to moderate nitrogen content (22 to 130 ppm total nitrogen [A+C+X centre] with 17 to 72 ppm of C centres) and that were dominantly type Ib with minor A and minor Y centre content (Fig. 14a) exhibited extremely faint to medium green luminescence under the intense broadband UV excitation. This luminescence was always present as green, sharp bands following {111} planes (Fig. 14b). This green PL is caused by the H3 defect, as can be seen from the PL spectrum in figure 14b.

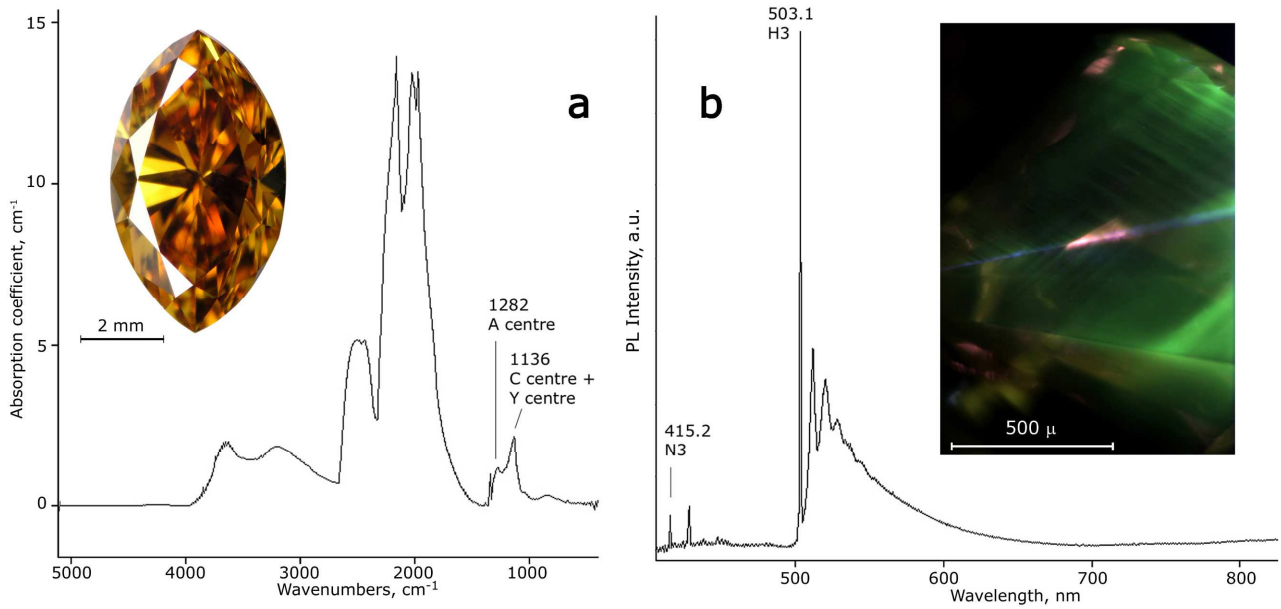


Fig. 14 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser excitation) and broadband UV excited luminescence image of a 0.63 ct natural deep yellow orange type Ib diamond (Sample GOD26; **fig. 14a**). Such diamonds generally show weak to very weak H3 PL, distributed as parallel bands along octahedral slip planes (so-called "graining") which originates from post-growth plastic deformation **(Fig. 14b)**. In dominantly type Ib diamonds of yellow to orange colour this "simple" green H3 emission is the most commonly observed PL

The H3 defect distributed within this so-called "graining" along {111} planes is associated with post-growth plastic deformation. Vacancies created when lattice bonds rupture via dislocations introduced by plastic deformation are thought to form roughly spherical aggregates consisting of a large quantity of vacancies, the so-called vacancy clusters (Fujita et al., 2009). During this process part of the vacancies are captured by A centres to form H3 centres and, as a consequence, green PL. The "strain" (anomalous double refringence) along the green PL bands is clearly seen between crossed polarizing filters. Only very few dominantly type Ib diamonds were found to be of a pure and bright yellow colour, the vast majority of such diamonds exhibits a yellow body colour that is more or less modified by brown and/or orange. The PL features observed in these diamonds clearly follow a regular octahedral growth pattern.

The most saturated and pure yellow diamonds -so-called "canary yellow diamonds" - were found to be dominantly type IaA with minor C centre content instead of truly type Ib as it is claimed so frequently in the literature (see e.g Breeding and Shigley, 2011). These diamonds exhibit all very similar spectral and optical properties: they all have a very high nitrogen, and a moderate to very high hydrogen content (Fig. 15a). The total nitrogen content was determined to range from 870 to 1902 ppm with a C centre content between 6.6 and 64 ppm. Such stones all exhibit faint to strong yellowish green PL that shows distinctly different distribution from the previously described graining: they often show undulating lines arranged to form geometric patterns such as "Mercedes star" and more rarely "snow flake" patterns (Fig. 15b).

Photoluminescence spectroscopy has shown that this specific yellowish green PL is caused by the broad band associated with the S1, S2 and S3 centres (ZPL at 503.5, 510.7 [S1 α and S1 β], 488.9 and 496.6 nm respectively) which is centred at approximately 545 nm (see again Fig. 15b). The S3 centre is believed to be a nickel-nitrogen based defect. (Nadolinny and Yelisseyev, 1994).

From analyses of rough diamonds included in this study it was found that only re-entrant cube diamonds exhibit the properties shown by the facetted bright yellow diamonds like the one shown in fig. 15a. The uncommon geometrical luminescence distribution seen in the 9 rough samples that can also be seen in practically all facetted yellowish green luminescing samples included in this study is a strong indicator that such properties are restricted to re-entrant cube diamonds; these are diamonds of mixed, simultaneous, octahedral and cuboid growth (Welbourn et al., 1989). In large parcels of vivid yellow diamonds analysed during this study it was found that more than 70% of the diamonds were of this specific type. The mixed habit growth these diamonds have experienced has been associated with unusually high nickel and hydrogen contents in diamond (Lang et al., 2004).

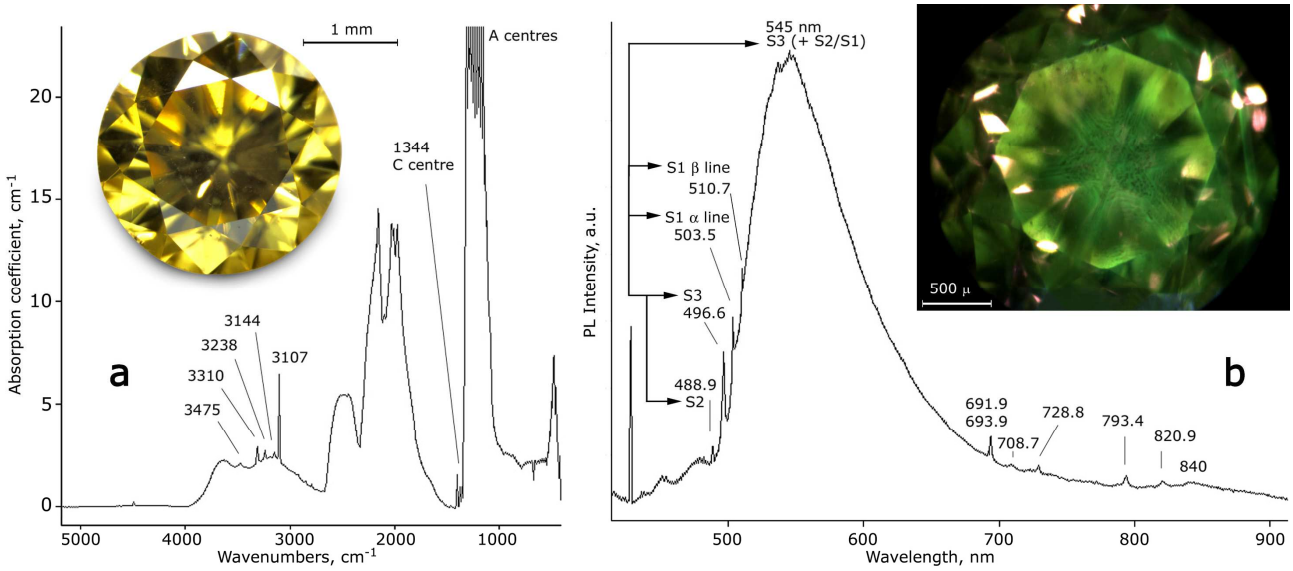


Fig. 15 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser excitation) and broadband UV excited luminescence image of a 0.15 ct natural vivid yellow diamond featured in **fig. 15a**. This stone represents an example of re-entrant cube diamonds, which are always high nitrogen- and hydrogen- containing type IaA>>Ib **(Fig. 15a)**. This very specific type of diamond generally exhibits the most saturated and pure yellow colours of all C-centre containing diamonds. They always exhibit an apple green PL that is caused by the S1, S2 and S3 centres **(Fig. 15b)**; the broad and intense vibronic band of these centres is found at approximately 545 nm, thus in the green spectral domain. Sometimes the PL can have a beautiful geometrical pattern as in this case, where it takes the shape of a snowflake, hence an apparent 6 fold symmetry

Orange red PL: Only very few samples of natural type Ib diamonds with orange red PL were found in the large quantities of diamonds tested by luminescence microscopy. Such luminescence was restricted to the very rare brown type Ib diamonds (Fig. 16a). These diamonds are of a medium brown colour , with low saturation, in contrast to the deep brown yellow type Ib stones that occur more frequently, which are dark and saturated.

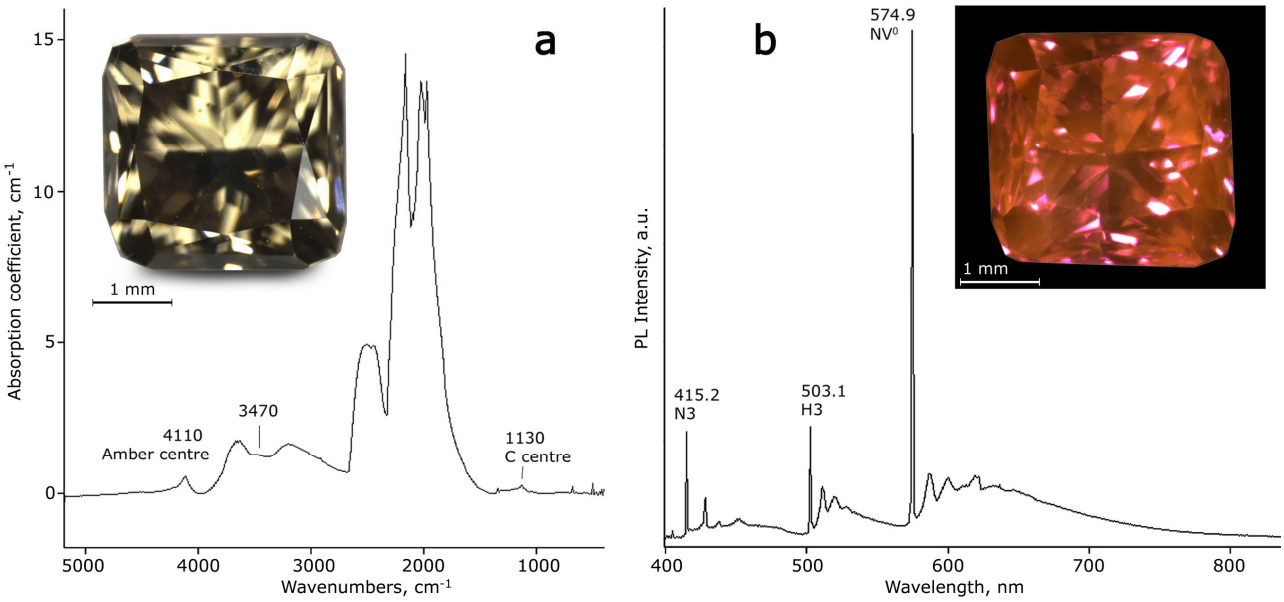


Fig. 16 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser excitation) and broadband-UV excited luminescence image of a 0.15 ct natural fancy light brown type Ib diamond (Sample TH 2.210; featured top left). This very rare colour variety of type Ib diamond is often a nearly pure type Ib, with generally very low nitrogen **(Fig. 16a)**. The strong amber centre absorption is characteristic for these stones and also the distinct orange red PL that results from the NV^0 defect **(Fig. 16b)**

Infrared spectroscopic analysis of such stones has shown that they are generally pure or nearly pure type Ib diamonds with very low nitrogen concentrations, lacking the Y centre and hydrogen absorptions. (Fig. 16a); the samples studied contained from about 5 to 10 ppm of nitrogen only. The infrared spectra of all of them exhibited strong type Ib related amber centre absorption at 4110 cm^{-1} (Hainschwang, 2003; Massi et al., 2005). These diamonds, together with the "olive" type Ib diamonds are – with exception of type II diamonds - the only natural diamonds we know of in which hydrogen is undetectable by infrared spectroscopy. The orange red PL, which must be covered separately from the more common orange PL, was shown to be caused by the NV^0 centre only (Fig. 16b), since the NV^- centre is very inefficiently excited by UV and blue light (Iakoubovskii et al., 2000).

Together with "olive" type Ib diamonds the brown coloured type Ib diamonds have by far the highest NV centre defect density of all type Ib diamonds. The presence of brown graining, strong strain under crossed polarizing filters, and strong amber centre absorption in the infrared spectrum together with the intense nitrogen vacancy centres points towards events of strong post-growth plastic deformation for the group of type Ib brown diamonds.

There appears to be a link between the nitrogen content and the presence or absence of the Y centre with the NV centre and vacancy cluster defect density. The diamonds with the lowest nitrogen content and lacking the Y centre exhibit spectra with the most intense NV^0 and NV^- emissions and in consequence distinct orange red PL. Hence it seems that very low nitrogen-containing, pure type Ib diamonds are most efficiently affected by deformation and that the defect production is distinctly higher than for mixed C centre/Y centre diamonds.

Mixed green – orange red PL: The PL of type Ib diamonds can be very inhomogeneously distributed and sectored luminescence is a relatively common phenomenon. The most characteristic examples are represented by "olive" and some brown diamonds. The "olive" diamonds commonly exhibit sectored green and orange red PL. The sectors can be alternating parallel green and orange-red luminescing lamellae or distinct irregularly shaped sectors that may be distributed symmetrically according to growth sectors (Fig. 17b).

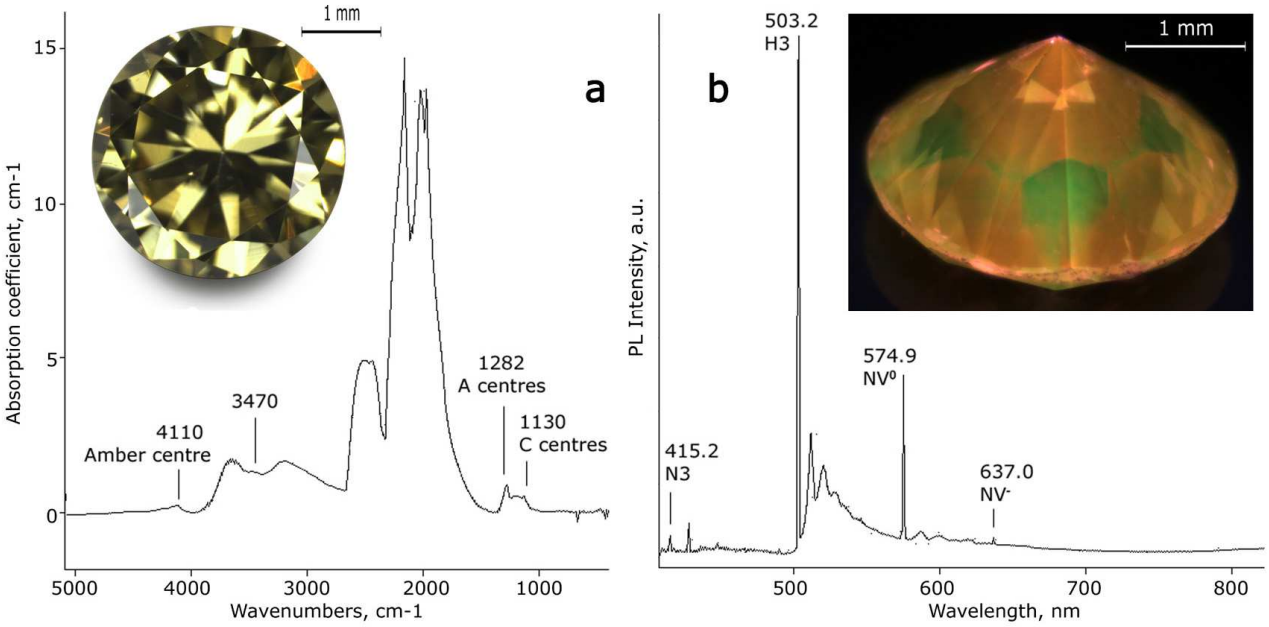


Fig. 17 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser excitation) and broadband-UV excited luminescence image of a 0.10 ct natural olive low nitrogen type IaA>Ib diamond (Sample TH 2.187, **fig. 17a**). Many of the olive coloured type Ib diamonds show a strong amber centre infrared absorption and exhibit mixed PL from H3 and NV^0 defects. In consequence their PL is mixed green – orange red, generally strongly zones such as in this case **(Fig. 17b)**

The two emissions were shown to be H3 and the NV^0 centre by PL spectroscopy (see again Fig. 17b). Most olive type Ib diamonds have very similar spectroscopic and optical properties to type Ib brown diamonds; their infrared spectra always show distinct type Ib related amber centre absorption, lack hydrogen absorptions and generally demonstrate low to very low nitrogen content; such diamonds are often nearly pure type Ib diamonds lacking the Y centre, and more rarely type IaA>Ib lacking the Y centre (Fig. 17a). As for the brown type Ib diamonds their properties point towards events of strong post-growth plastic deformation and in consequence they are generally as rich in defects as type Ib brown diamonds.

Orange PL: Some type Ib diamonds show orange PL with a noticeably different hue than the orange red NV^0 centre related PL. This luminescence can be seen in type Ib diamonds that contain significant concentrations of Y centres or diamonds that exhibit infrared spectra with very dominant Y centre absorption (Fig. 18a).

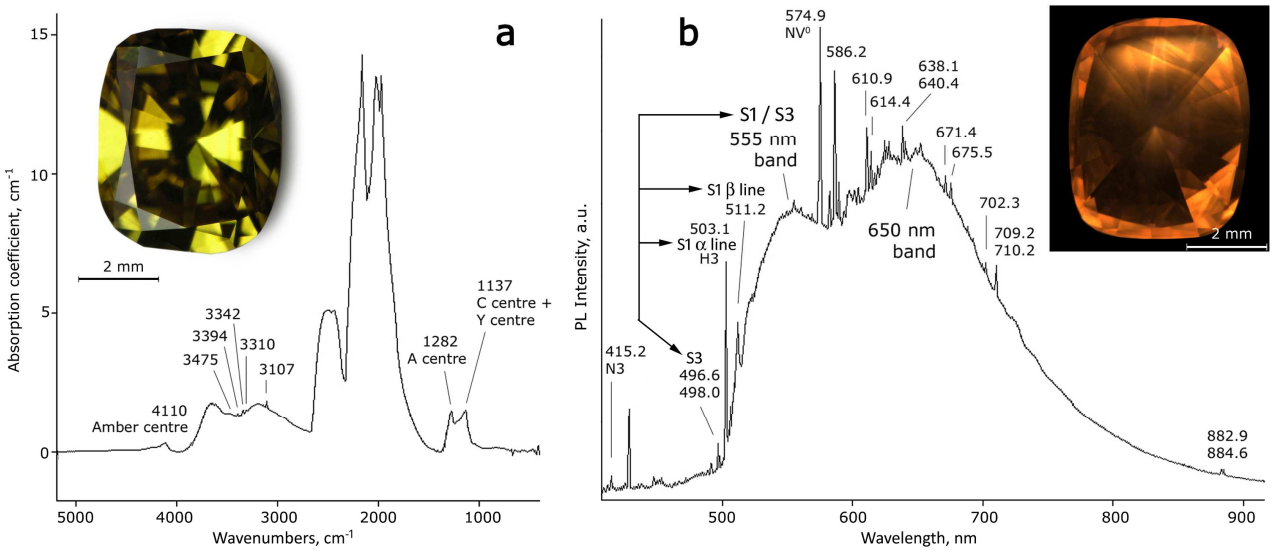


Fig. 18 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser) and broadband-UV excited luminescence image of a 0.45 ct natural deep greenish brownish yellow type Ib diamond (sample oliveint006, **fig. 18a**). This stone represents a group that ranges from yellow to olive in colour and that always exhibits orange PL from 2 very broad bands centred around 555 nm and at 645 to 650 nm of which the 555 nm band is caused by the S1 and S3 centres. Overlaid on these broad bands are usually distinct H3 (ZPL partially hidden by the S1 α line) and NV^0 centre emissions and a large quantity of sharp emissions, of which a few are known to be nickel related (e.g. the 882.9/884.6 nm doublet) **(Fig. 18b)**

Typically such stones range from bright yellow to brown yellow and their PL spectra demonstrate that the orange luminescence is caused by a very broad, composite and asymetric emission band with a large quantity of sharp PL peaks overlaying it (Fig. 18b). While the spectrum in figure 18b with the two broad band maxima at approximately 555 nm and 650 nm is the most frequently observed type of PL, we have seen several differently shaped broad band emissions that also result in orange PL. The broad band at approximately 555 nm is caused by the S1 and S3 centres. From the sharp emissions not very many have been understood so far, with the notable exceptions of the N3, H3 and NV^0 centres and the 882.9/884.6 nm doublet which is known to be nickel-related (Nazaré et al., 1989);

Yellow PL: Yellow luminescence is relatively common in C centre containing diamonds but has not yet been seen in any dominantly Ib diamond. This PL occurs most commonly in diamonds that exhibit dominant Y centre absorption in their infrared spectrum (Fig. 19a) and in relatively low nitrogen type IaA>>Ib diamonds of mixed cuboid/octahedral growth that often have a somewhat elevated hydrogen content (Fig. 20a).

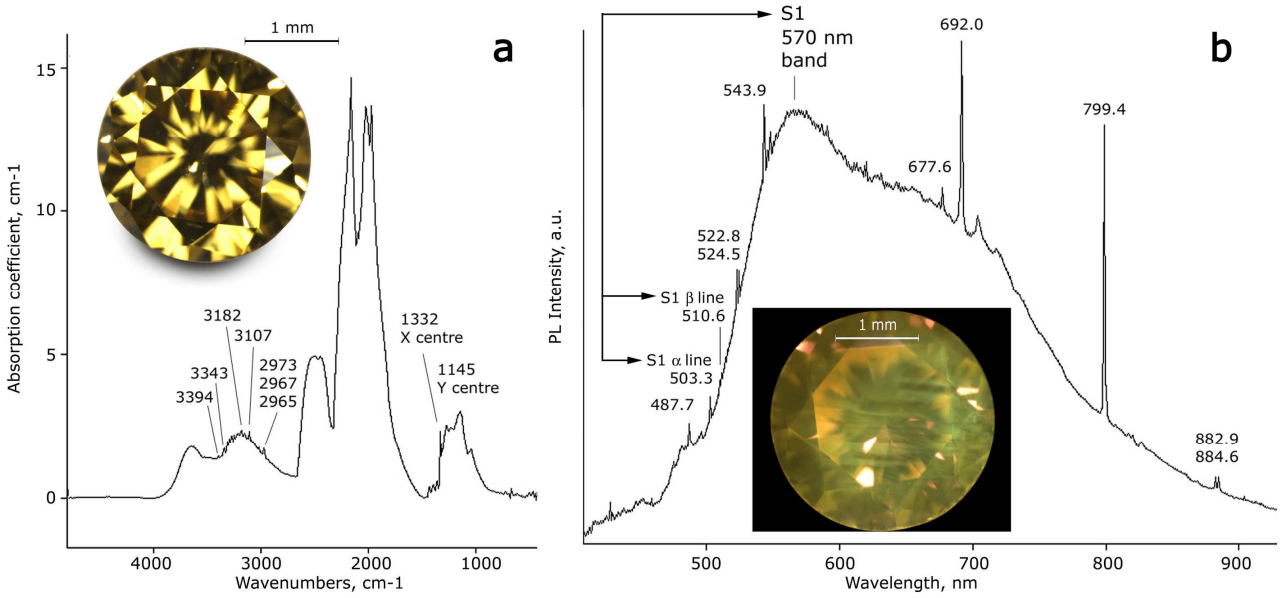


Fig. 19 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser excitation) and broadband-UV excited luminescence image of a 0.08 ct natural vivid yellow "Y centre" diamond (sample TH 2.239, **fig. 19a**). The PL originates from a complex broad band emission that consists of several components, with an apparent maximum centred at 570 nm **(Fig. 19b)**; the strongest band at 570 nm is caused by the S1 centre. Overlaid on these broad bands are a large quantity of sharp emissions of which some are known to be nickel-related (e.g. the 882.9/884.6 nm doublet); in contrast to other diamonds with spectra exhibiting broad band emission the spectra of near-pure Y centre diamonds practically lack the nitrogen vacancy defects such as H3 and NV^0

Additionally the yellow emission was found to be the most frequent PL in diamonds that exhibit a type Ib character such as chameleon diamonds and diamonds coloured by the 480 nm absorption. Yellow PL in type Ib diamonds was spectroscopically defined as complex, asymmetric broad band emission with an apparent maximum peaking at approximately 560 to 580 nm, and many sharp lines overlaid (Fig. 19b and fig 20b). For some diamonds additional broad bands were found in their spectra, such as the weaker band centred at approximately 690 nm seen in figure 19b. Strong 692.0 nm emission in the spectra of some diamonds causes an additional band centred at around 720 nm (see againfigure 19b). The main band at 560 to 580 nm is caused by the S1 and/or the S3 centre.

The broad band observed in the spectra of the yellow luminescent mixed growth diamonds is caused by the S1 centre, which consists of two zero phonon lines at 503.3 and 510.6 nm and a broad asymmetric band centred at approximately 570 nm (Pereira et al, 1984) (Fig. 20b). Of the sharp emissions seen in all diamonds with yellow PL, many have not been attributed, but some lines have been assigned to nickel-related defects, such as the bands at 799.4 nm and the doublet at 882.9/884.6 nm.

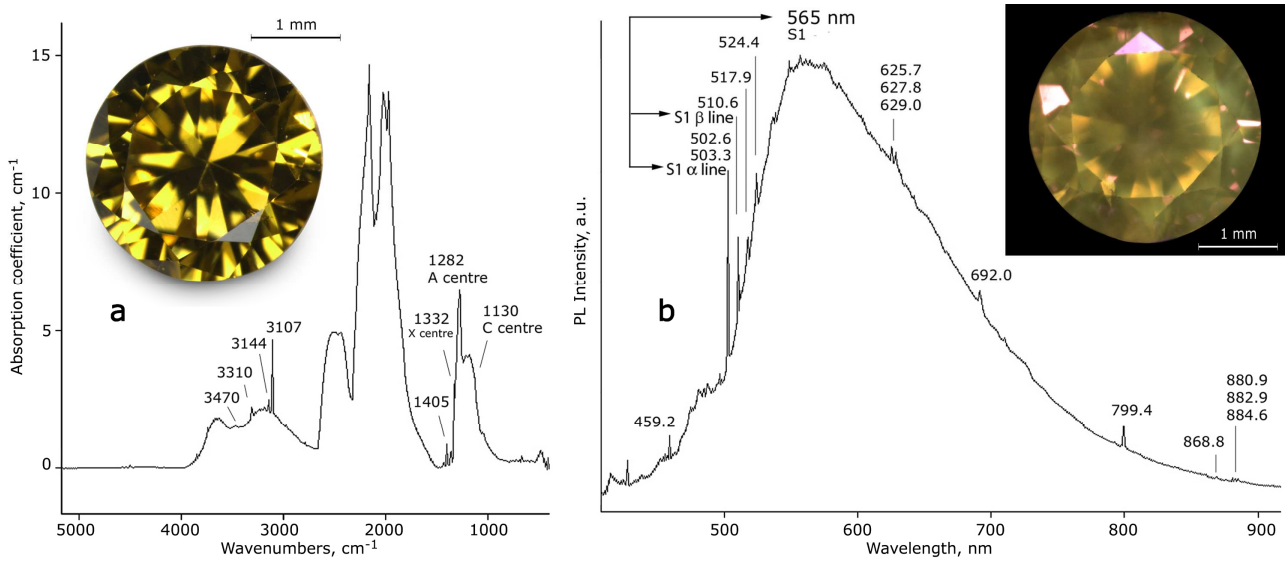


Fig. 20 The infrared spectrum, PL spectrum (405 nm laser excitation) and broadband-UV excited luminescence image of a 0.07 ct natural vivid yellow type IaA>>Ib diamond (sample TH 2.178-2, **fig. 20a**). The PL originates from a broad band emission with an apparent maximum at approximately 570 nm caused by the S1 centre with ZPL's at 503.3 and 510.6 **(Fig. 20b)**. Overlaid on these broad bands are a large quantity of sharp emission of which some are known to be nickel-related (e.g. the 882.9/884.6 nm doublet)

Conclusions

Luminescence imaging and spectroscopy are very useful tools to characterize type Ib diamonds. Using intense UV excitation the luminescence colour and distribution observed via a luminescence microscope can give important clues on the characteristics of C centre containing diamonds. The nature of the observed PL can then be verified by photoluminescence spectroscopy. Using a laser wavelength close to the excitation used for imaging, a good match of the PL spectrum and the UV excited PL image is gained. The main emissions observed in such a PL spectrum correspond well to the colours seen through the luminescence microscope.

For natural type Ib diamonds, the combination of these two analytical methods, together with infrared spectroscopy, helps classifying this inhomogeneous group of diamonds into distinct categories. 6 classes are proposed in table 1. This classification does not include diamonds with just a type Ib character.

Table 1 The proposed classification of the group of C centre containing diamonds, excluding diamonds with a type Ib character

No	Class	Colour(s)	Type N content	Y centre content	H content	Dominant PL defect(s) (405 nm excitation)	Typical luminescence, intensity*
1	Typical Ib	Orangey yellow to yellowish orange, often brownish	Ib to IaA>Ib Low to moderate N	Very low to low	Very low to low	H3	Green, in fine graining bands along [111], very weak to weak
2	Deformed Ib	"Olive" to brown	Ib to IaA>Ib, very low to low N	None	None	N3, H3, NV^0	Orange-red, green or green with orange red sectors. Green usually in fine graining bands along [111], medium to strong
3	Low nitrogen IaA>>Ib	Yellow to orange	IaA>>Ib Low to moderate N	N.d.** to moderate	Very low to moderate	S1 centre (570 nm band)	Yellow, very weak to medium
4	Re-entrant cube	Yellow to orangey yellow	IaA>>Ib Very high N	N.d.**	Moderate to very high	S1, S2, S3, (545 nm band), 793.4 nm	Yellowish green, often exhibiting geometric growth pattern. Very weak to medium
5	Y centre	Yellow to brownish yellow to orange yellow	Y centres > or >>Ib Low to very low N	High to very high	Low to moderate	Broad band PL in part caused by S1 and/or S3, often 692.0, 799.4 nm, 905 nm	Yellow to orange, medium to very strong
6	High C center concentration	Dark brown yellow to dark brown orange	Various with high to very high C centre content	N.d.**	Low to moderate	Broad band PL, H3	White to yellow, green, inhomogeneous, very weak.

*observed using 300 -410 nm broadband excitation using a xenon based luminescence microscope

**N.d.: non determinable because of restraints from overlaying absorption bands

Looking at the data of this group of diamonds one can see that the type Ib diamonds with the lowest C centre nitrogen content exhibited the highest defect density and the most intense N3, H3 and NV^0 PL. By contrast, type Ib diamonds with much higher C centre content have much weaker PL and clearly a lower N3, H3 and NV^0 defect density. As a consequence the stones with low to very low C centre content are not yellow or yellowish orange but olive to brown due to their numerous deformation-related defects. Interestingly, within the group of dominant type Ib diamonds, these strongly deformed low nitrogen Ib diamonds are the only ones that show no Y centre component in their infrared spectrum.

This study shows that a very complex group of diamonds can be categorized into sub-groups based on relatively few criteria; for practical uses this classification of type Ib diamonds helps selecting specific sub-types of diamonds from large parcels rapidly, and furthermore is a good tool to efficiently distinguish treated and synthetic diamonds in such parcels.

Final Remarks

Luminescence studies of gem materials have considerably increased since the mid-1990s due to a number of factors. First, a number of luminescence imaging devices have appeared, starting in 1996 with the DTC DiamondView, confronted to the necessity of separating quickly natural from synthetic diamond. They take advantage of the intrinsic great sensitivity of photoluminescence, provided that an adequate excitation source is found. Imaging provides a view of the internal morphology of the gem, that is its growth history. Thus it is instrumental in separating natural from

synthetics, as often their growth sectors are different, and this is particularly true for diamond. Furthermore, even relatively simple luminescence imagery visualizes emissions that are treatment-related. Several procedures have been developed for emerald and corundum, which are very helpful to quantify the importance of impregnation in a transparent material.

Secondly, starting in 1999, gem labs need to have a luminescence set-up to identify HPHT-treated diamonds. Generally Raman system with several lasers are used, at liquid nitrogen temperature. Once the system works effectively, it is tempting to develop other applications. Gemmologically useful tests have appeared for corundum and spinel in particular. The example of type Ib diamonds, which represent a very small subsection of the lucrative coloured diamonds industry, illustrates the great usefulness of combined imaging and spectroscopy to quickly classify and identify gem materials.

Even if luminescence spectroscopy has proven a very fertile ground for gemmological applications, the use of predominantly laser excitation has limited its reach to strictly emission spectra. Excitation spectra, fundamental to draw information on the cause of emission, would provide a true understanding of the physics behind the pretty colours, and a comprehension of what happens at the atomic scale in treatment processes for example. Time-resolved spectroscopy, otherwise booming in other fields of physics, has so far provided little clues of gemmological significance, but should nevertheless be kept in mind for the most subtle gem identification challenges. Therefore, there is likely a very bright future for a larger variety of luminescence-based techniques applied to gems, as long as they remain non-destructive and do not alter the visual appearance of the gem under study.

Acknowledgements

The authors would like to thank Wendy and Burt Beardsley of Catalina Scientific for all their assistance with the implementation of the echelle spectrograph into our photoluminscence system and the two anonymous reviewers for the constructive comments to make the publication of this paper possible.

References

Breeding CM, Wang W (2007) Occurrence of the Si-V (737 nm) center in a natural type IIa colorless gem diamond. Abstract of 18th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitride, Berlin, Germany, September 9–14 , P1.04.04

Breeding CM and Shigley JE (2011) The "Type" Classification System of Diamond and its Importance in Gemology. Gems Gemol 45 (2):96–111

Boillat P-Y, Notari F, Grobon C (2001), Luminescence sous excitation visible des diamants noirs irradiés: Les luminescences d'arêtes. Rev Gemmol AFG 141/142:37-41.

Chalain J-P, Fritsch E, Hänni HA (1999) Détection des diamants GEPOL: une première étape. Rev Gemmol AFG 138-139:24-29. Translated in english « Detection of GEPOL diamonds, a first stage », idem:30-33

Chalain J-P, Fritsch E, Hänni HA (2000a) Identification of GE/POL Diamonds: A Second Step. J Gemmol 27 (2):73-78

Chalain J-P, Hänni HA, Fritsch E (2000b) Swiss Lab Offers GE/POL Identification Service. Professional Jeweler Magazine, August

Cynn H, Sharma SK, Cooney TF, Nicol M (1992) High-temperatureRaman investigation of order-disorderbehavior in the $MgAl_2O_4$ spinel. PhysRev D 45:500-502

Collins AT (1980) Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond. J. Physics C: Solid State Phys 13 (14):2641-2650

Collins AT, Kanda H, Kitawaki H (2000) Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high temperature treatment. Diamond Relat Mater 9:113-22

Devouard B, Notari F (2009) The identification of faceted gemstones: From the naked eye to laboratory techniques. Elements 5:163-168

Dobrinets IA, Zaitsev AM (2009) "Fluorescence cage": Visual identification of HPHT-treated type I diamonds, Gems Gemol 45 (3):186-190

Evans T, Qi Z, Maguire J (1981) The stages of nitrogen aggregation in diamond. J. Physics C: Solid State Phys 14 (12):379-384

Fisher D, Evans DJF, Glover C, Kelly CJ, Sheehy MJ, Summerton GC (2006) The vacancy as a probe of the strain in type IIa diamonds. Diamond Relat Mater 15:1636-1642

Field JE (ed) (1992) The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London

Fisher D, Spits RA (2000) Spectroscopic Evidence of GE POL HPHT-treated Natural Type IIa Diamonds. Gems Gemol, 36 (1):42-49

Fritsch E, Shigley JE (1993) The separation of natural from synthetic gem-quality diamonds on the basis of crystal growth criteria. J Cryst Growth 128:425-428

Fritsch E, Waychunas G (1993) Fluorescence: Gems and minerals under ultraviolet light,chapter 15: Gemstones., Ed. M. Robbins, Geoscience Press, Phoenix, AZ, U.S.A., pp. 149-174

FritschE, ChalainJ-P, HänniH, DevouardB, ChazotG, GiulianiG, SchwarzD, Rollion-BardC, GarnierV, BardaS, OhnenstetterD, NotariF, MaitralletP (2003a) Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs, Rev Gemmol AFG 147:11-23

Fritsch E, Wéry J, Jonusauskas G, FaulquesE (2003b) Transient photoluminescence from highly disordered silica-rich natural phases with and without nanostructures, Phys Chem Miner 30 (7):393-400

Fritsch E (2006) A forecast of the important techniques in the next ten years. Gems Gemol 42 (3):90

Fritsch E, Notari F, Grobon Caplan C, Hainschwang T (2009) More on the fluorescence cage. Gems Gemol 45 (4):235

Fritsch E, Massuyeau F, Rondeau B, Segura O, Hainschwang T (2011) Advancing the understanding of luminescence in gem materials. Gems Gemol 47:123

Fritsch E, Rondeau B, Hainschwang T, Karampelas S (2012) Raman spectroscopy applied to gemmology. In: Dubessy J, Rull F, Caumon M-C (eds) Applications of RamanSpectroscopy to Earth Sciences andCultural Heritage, EMU Notes in Mineralogy, 12, European Mineralogical Union and The Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 453-488

Fujita N, Jones R, Öberg S, Briddon PR (2009) Large spherical vacancy clusters in diamond – Origin of the brown colouration? Diamond Relat Mater 18:843-845

Gaft M, Reisfeld R, Panczer G (2005) Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer, Heidelberg, Germany

Gaillou E, Fritsch E, Massuyeau F (2011) Luminescence of gem opals: a review of intrinsic and extrinsic emission. Austral Gemmol 24 (8):200-201

Goss JP, Jones R, Breuer SJ, Briddon PR, Oberg S (1996) The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex. Phys Rev Lett 77:3041-3044

Häger T, Dung PT, Tuyen VP, Wanthanachaisaeng B, Hofmeister W (2010) Cr^{+3}-luminescence: A powerful tool in gemology and in gemstone research. Proceedings of the 5th International Workshop on Provenance and Properties of Gem and Geo-Materials, Hanoi (Vietnam), 1-5

Hainschwang T (2003) Classification and Color Origin of Brown Diamonds. Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG), University of Nantes/France

Hainschwang T, Notari F, Fritsch E (2006) Natural, untreated diamonds showing the A, B and C
infrared absorptions ('ABC diamonds'), and the H2 absorption. Diamond Relat Mater 15:1555-1564

Hainschwang T, Fritsch E, Notari F, Rondeau B (2012) A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: The Y center. Diamond Relat Mater 12:120-126

Hänni HA, Chalain J-P, Fritsch E (2000) New Spectral Evidence for GE POL Diamond Detection. Gems Gemol, 36 (2): 96 – 97

Iakoubovskii K, Adriaenssens GJ, Nesladek M (2000) Photochromism of vacancy-related centres in diamond. J Phys Condens Matter12 (2):189-199

Iakoubovskii K, Adriaenssens GJ (2002) Optical characterization of natural Argyle diamonds. Diamond Relat Mater 11:125-131

Iwahashi Y, Akamatsu S (1994) Porphyrin pigment in black-lip pearls and its application to pearl identification. Fisheries Sci 60:69-71

Karampelas S, Fritsch E, Hainschwang T, Gauthier JP (2011) Spectral differentiation of natural color saltwater cultured pearls from *Pinctada margaritifera* and *Pteria sterna.* Gems Gemol 47:117

Karampelas S (2012) Spectral characteristics of natural-color saltwater cultured pearls from *Pinctada maxima.* Gems Gemol 48:193

Kiefert L, Hänni HA, Chalain JP, Weber W (1999) Identification of filler substances in emeralds by infrared and Raman spectroscopy. J Gemmol 26(8):501–20

Kiefert L, Moreno DM, Arizmendi E, Hanni HA, Elen S (2004) Cultured pearls from the Gulf of California, Mexico. Gems Gemol 40:26-39

Kiflawi I, Bruley J, 2000. The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond. Diamond Relat Mater 9:87-93

Kondo D, Befi R, Beaton D (2010) Heat-treated spinel. Gems Gemol 46:145-146

Lang AR, Yelisseyev AP, Pokhilenko NP, Steeds JW, Wotherspoon A (2004) Is dispersed nickel in natural diamonds associated with cuboid growth sectors in

diamonds that exhibit a history of mixed-habit growth? J Cryst Growth 263 (1-4):575-589

Lawson SC, Kanda H, Watanabe K, Kiflawi I, Sato Y, Collins AT (1996) Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond. J Appl Phys 79:4348-4347

Lim H, Park S, Cheong H, Choi H-M, Kim YC (2010) Discrimination between natural and HPHT-treated type IIa diamonds using photoluminescence spectroscopy. Diamond Relat Mater 19:1254-1258

Massi L, Fritsch E, Collins AT, Hainschwang T, Notari F (2005) The ‘‘amber centres’’ and their relation to the brown colour in diamond. Diamond Relat Mater 14:1623-1629

Miyoshi T, Matsuda Y, Komatsu H (1987a) Fluorescence from pearls to distinguish mother oysters use in pearl culture. Jpn J Appl Phys 26:578-581

Miyoshi T, Matsuda Y, Komatsu H (1987b) Fluorescence from pearls and shells of black-lip oyster, Pinctada Margaritefera and its contribution to the distinction of mother oysters used in pearl culture. Jpn J Appl Phys 26:1069-1072.

Nadolinny VA, Yelisseyev AP (1994) New paramagnetic centres containing nickel ions in diamond. Diamond Relat Mater 3:17-21

Nazaré MH, Neves A, Davies G (1989). Optical Characterisation of Nickel in Diamond. MRS Proceedings 162:249

Notari F, Grobon C (2003)Spectrométrie de fluorescence duchrome dans les spinelles. Rev Gemmol AFG, 147:24-30

Notari F, Grobon C, Fritsch E (2003) UV fluorescence may be an efficient way to identify Be-diffused corundum. Jewellery News Asia 229 :80-84.

Notari F, Grobon C, Fritsch E (2002) Observation des émeraudes traitées en luminescence UVISIO® Quelle mention attribuer aux émeraudes après suppression des résines synthétiques de leurs fissures ? Rev Gemmol AFG 144:27-31

Pereira ME, Jorge MIB, Thomaz MF (1984) Slow transitions in diamond: The photoluminescing S_1 centre**.** J Lum 31–32 (1):179-181

Pereira E, Pereira L, Hofmann DM, Stadler W, Meyer BK (1994) Excited levels of the 2.56 eV emission in synthetic diamond. Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology 135 (1):143-148

Shen AH, BCM, DeGhionno D (2004) Natural spinel identified with Photoluminescence. Gems Gemol 40:168-169

Smith CP, Bosshart G, Ponahlo J, Hammer VMF, Klapper H, Schmetzer K (2000) GE POL diamonds: before and after. Gems Gemol 36 (3):192-215

Smith CP, McClure S, Eaton-Magana S, Kondo D (2007) Pink-to-red coral: A guide to determining origin of color. Gems Gemol 43:4-15

Sobolev EV, Lisoivan VI, Lenskaya SV (1968) The Relation between the "Spike" Extra Reflections in Laue Patterns of Natural Diamonds and Their Optical Properties. Sov Phys Dokl 12:665-668

Solin SA (1972) Photoluminescence of natural type I and type IIb diamonds. Phys Lett A38:101-102

Tijero JMG, Ibarra A (1993) Useof luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} inprobing the disordering process in$MgAl_2O_4$ spinels. J Phys Chem Solids 54:203-207

Tuyen VP, Hofmeister W, Häger T, (2003) Gem spinel crystal from Vietnam: crystal chemistry and spectroscopic characterisation. Proceedings of the 5th International Workshop on Geo and Material science on gem-minerals of Vietnam, Hanoi (Vietnam), 1-11

Wang W, Smith CP, Hall MS, Breeding CM, Moses TM (2005) Treated-color pink-to-red diamonds from Lucent Diamonds Inc. Gems Gemol 41 (1):6-19

Wang W, D'Haenens-Johansson UFS, Johnson P, Moe KS, Emerson E, Newton ME, Moses TM (2012) CVD Synthetic Diamonds from Gemesis Corp. Gems Gemol 48 (2):80-97

Welbourn CM, Rooney M-LT, Evans DJF (1989) A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng mine. J Cryst Growth 94:229-252

Welbourn CM, Cooper M, Spear PM (1996) De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments. Gems Gemol 32 (3):156-169

Willems B, Martineau PM, Fisher D, Van Royen J, Van Tendeloo G (2006) Dislocation distributions in brown diamond. Phys Status Solidi A 203 (12):3076-3080

Yelisseyev A, Kanda H (2007) Optical Centers Related to 3d Transition Metals in Diamond. New Diamond FrontCarbon Technol17 (3):127-178

Zaitsev AM (2001) Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Springer, Berlin

4. Spectroscopie UV-Vis-NIR

4.1. Introduction

Les spectres UV-Vis-NIR des diamants dans lesquels le centre C est détectable par spectroscopie infrarouge sont dominés par un continuum caractéristique pour les diamants type Ib. Ce continuum est caractérisé par pratiquement zero absorbance entre le proche infrarouge jusqu'à 560 nm, où une pente assez forte commence. Pour des pierres taillées l'absorption peut être observée jusqu'autour de maximum 400 nm, car vers l'UV elle est trop intense pour être résolue (Fig. 123). Ce continuum est causé par le centre C lui-même, qui induit un niveau électronique dans la bande interdite à 1.7 eV (Farrer, 1969).

En conséquence on n'attend pas beaucoup d'autres absorptions dans ces diamants et la spectroscopie UV-Vis-NIR des diamants type Ib est censée être plutôt simple, surtout si on regarde la spectroscopie UV-Vis-NIR des diamants type Ib pauvres en défauts autre que le centre C. Dans ces spectres il n'y a guère que le continuum.

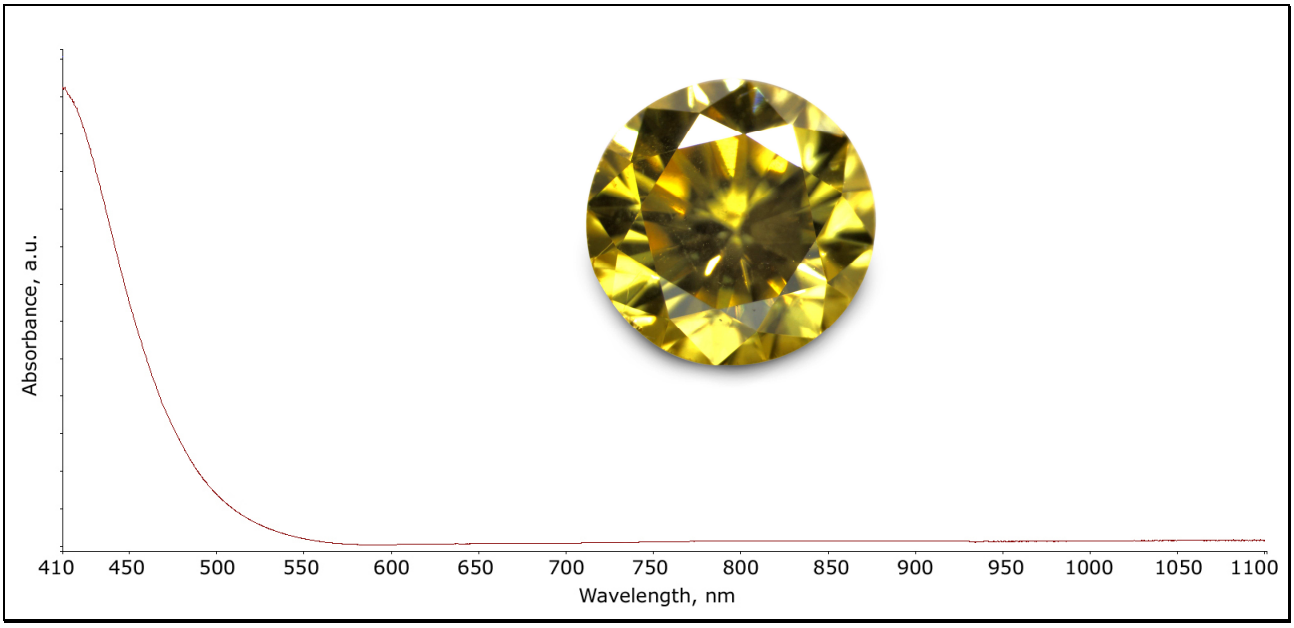


Fig. 123. Le spectre d'absorption d'un diamant jaune vif type Ib avec son continuum caracteristique.

Au départ de ce travail le spectromètre UV-Vis-NIR utilisé avait une sensibilité limitée, donc le bruit de fond, surtout dans le domaine PIR était dérangeant pour détecter de faibles absorptions. Après avoir faite les 95 premiers spectres à basse température, les résultats ont indiqués qu'effectivement les spectres des diamants Ib sont plutôt simples, montrant principalement un continuum plus parfois le centre NV^- à 637 nm et/ou le centre H2 à 986.0 nm. D'autres absorptions ont été détectées dans certains diamants, mais le nombre de pics observés était limité. Comme les résultats semblaient insuffisants à cause d'un rapport signal/bruit insatisfaisant pour des très faibles absorptions et à cause des artefacts de la source Xénon utilisée un nouveau

système de spectroscopie a été construit avec résolution et sensibilité fortement augmentées. Quand les spectres ont été refaits avec le nouveau système, l'image sur la complexité de la spectroscopie des diamants qui contiennent le centre C a été radicalement changée: dans beaucoup des spectres qui semblaient simples une grande quantité d'absorptions très faibles ont été détectées, qui avaient disparues dans le bruit de fond du système précédent.

Dans le tableau 12 toutes les absorptions trouvées dans les diamants inclus dans cette thèse sont listées, avec indications de leur intensité et largeur. Jusqu'à 43 absorptions dans un seul spectre d'un diamant naturel sont rapportées dans cette liste (TH 2.180).

Tableau 12. Les détails des spectres UV-Vis-NIR (à ~77K) des diamants étudiés pour cette thèse.

Légende:

No. Échantillon* = Spectre avec des pics assez intenses **L** = bande large **VL** = bande très large **EM** = pic visible comme émission

Couleur texte

637.1 = Pic le plus fort (sur continuum) 904.2 = Pic moins fort, mais clairement visible Pas de couleur = Pic faible à très faible

Couleur des caractères:

Noir : Ib/IaA→ Naturel avec centre C (1130, 1344 et/ou 2688 cm^{-1}) détectable **Rouge : IaA>>B**→ Naturel avec CARACTERE Ib (1130, 1344 et/ou 2688 cm^{-1} pas détectables) **Bleu : Ib/IaA**→ SYNTHETIQUE

Couleur de la colonne « No. Echantillon »: La couleur indique les caractéristiques principales du spectre UV-Vis-NIR; classement par centre(s) dominant(s)

Uniquement centres "standards", H2 dominant.	Uniquement centres "standards", NV^- dominant.	Bande à 480 dominante	904.2	600-730 nm "Cayman Jaw" Définir d'abord	683, 709, 840 Cube rentrant	Centre 900, sans 904.2	Centres liés à une irradiation	Autres

Couleur du reste des colonnes :
)Classement par PAS SEULEMNT/ CLASSEMENT PAR CARACTeRISTIQUES INFRAROUGES infrarouge (

Type Ib/(IaA) typique, avec centre Y	Agrégats dominent fortement	Centre Y dominant	Pas de centre Y	Type I avec absorptions non-répertoriées	Uniquement des absorptions non-répertoriées	Type Ib/IIb

No. Échantillon	Type	Abs. totale Nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
BD 006*	???	388 385				427				612.6 617.6	653.9 660.9 687.6	700.5 704.6 708.8	762.3 768.5 779.3 780.6 783.7 799.5 EM	817.6 818.6 823.2	853.3 863.2 882.9 884.2	941.1	954.7 958.7 991.3	1004 1023 1028 1030.8 1033.1	
BOY 002	Ib>>IaA Avec Y	404						503.2									986.3		
GOD 001	Ib>IaA Avec Y	426						503.2									986.3		
GOD 003	Ib>>IaA Avec Y	427						503.2									986.3		
GOD 004	Ib>>IaA Avec Y	446															986.3		

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
GOD 017	Ib>>IaA Avec Y	401						503.2									986.3		
GOD 020	Ib>>IaA Avec Y	412															986.3		
GOD 021	Ib>IaA Avec Y	417															986.3		Pics très faibles
GOD 022*	Ib>IaA Avec Y	447															986.3		
GOD 023	Ib>>IaA Avec Y	414															986.0		
GOD 025	IaA>Ib Avec Y	440						503.2									986.3		
GOD 026	Ib>>IaA Avec Y	420						503.2									986.3		
GOD 030	Ib>>IaA Avec Y	433															986.3		
GOD 033	Ib>>IaA Avec Y	447															986.0		Pics très faibles
GYD 005	Ib/IaA Avec Y	387						503.2 547 ?	575.1 E	637.0							986.1		
GYD 006*	Ib>>IaA pas de Y	394						503.2	575 E	637.0							986.0		
OLIVEINT 006	Ib/IaA Avec Y	390						543.0 547.2	572.4	634.1 637.1	681.7 690.4	702.3 710.5 724.8			899.8		986.0		
OLIVE INT 007	Ib>>IaA pas de Y	343						503.2	575.1 E	637.1							986.1		
TH Ib-1	Ib>>IaA Avec Y	402						503.2		637.0						928.3	986.0		
TH Ib-2	Ib>IaA Avec Y	405						503.2		637.1							986.3		
TH Ib-3	Ib/IaA Avec Y	350						503.2		637.1							986.2		
TH Ib-4	Ib>>IaA	--						503.2 faint		637.2 faint									
TH Ib-5	Ib/IaA	--								637.2							986.3 ?		
TH 2.1*	IaA>>Ib, riche en H	347						546.2	596.5	619.6 630.5 646.2	658.4 671.8 683.3 691.5	709.6	793.3	824.7 840.1 845.5		924.9 927.4 938.8 941.3 946.6	950.9 965.8 968.6 974.4 978.8 990.7 998.8	1068.5 1086.5	

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.2*	X+ Y>Ib/IaA	397				426.5	451.3 454.2 497.5		561.7 571.7 575.7 579.6 594.5	609.8 617.7 626.0 631.9 634.1 637.0 640.3 643.2 647.0 649.0	670.3 676.4 678.3 681.7 685.7 690.4 693.9	702.2 710.6 714.3 719.1 727.8 730.6			869.8 882.8 891.1	900.0 929.6		1010.3 1018.8 1027.7 1042.9 1062.0	
TH 2.3	X+ Y>>Ib	389				426.5	480 (L)		591.4	606.4 617.5 621.0 623.5 631.8 634.1 639.3 647.1 649.2	652.7 668.6 637.7 679.2 682.0 685.5 690.5	702.2 710.7 719.2	799.6 (EM)					1062.9	Pics très faibles
TH 2.21*	IaA>>Ib	354			384		468.0 472.4 473.3 477.5 478.9 489.1 EM 496.7 EM	500.5 502.8 510.8 515.6 518.0 523.3 EM 527.5 538.0 539.9 544.2 546.9 549.9	553.1 556.6 563.6 567.2 582.8 586.7 593.1	603.2 607.7 610.2 617.4 623.2 627.2 628.8 633.1 639.2 641.2 643.1 646.1	650.5 654.0 660.3 664.4 665.9 667.3 669.2 690.0	710.5 720.7 727.4 EM 732.1 746.9	767.4 777.0 793.5	809.2 816.5 821.1	860.5 868.7 882.8 884.4		950.1 955.2 970.2 986.8 994.7		Synthétique
TH 2.22*	Ib/IaA	451					468.0 473.3 477.5 479.0 481.6 490.7 493.6 497.8	500.5 502.8 503.9 510.8 515.7 518.2 520.1 527.5 538.8 546.9	553.1 559.1 563.7 572.2 579.0 594.3	601.6 607.8 611.8 618.2 622.9 625.0 627.4 629.8 637.0 639.2 647.5	650.0 657.7 660.2 664.3 666.9 670.9 671.7 690.7	710.6 723.1 732.1 741.1 744.3	767.5 793.5 796.9	801.5 809.3 816.8 818.6	883.1 884.6		986.8		Synthétique
TH 2.26	IIb/Ib	287			370 (VL)														Synthétique
TH 2.33*	Ib pur	289						503.2		637.2									
TH 2.46	Ib>IaA Pas de Y	335			395 (VL)			503.2	575.2 (EM)	637.2							986.3		
TH 2.49*	Ib>>IaA Avec Y	381					487.2? 489.9?			602.8 606.4 614.0	689.5 697.9	732.9 749.2	765.4 774.6 789.1	805.1 817.8 827.8 844.1	879.7	904.3	986.0		

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.51*	Ib pur pas de Y	337			392 (VL)				575.1 E	637.2							986.2		
TH 2.52	Ib/aA Avec Y	410								634.9 637.2						900.2	986.2		
TH 2.53	Ia bizarre caractère Ib	300			395 (VL)		480 (L)			634.0	653.9	702.1 710.7 718.9 735.9	783.6 799.5	848.2	863.4		991.3	1028.1	Pics très faibles
TH 2.56	Ib>IaA Avec Y	405						503.2		637.2						900.0	986.1		
TH 2.74	IaA/Ib>>IaB Avec Y	410															986.3		
TH 2.75	IaA>Ib>>Ia B Avec Y	437								613.9 637.1				827.0	879.1	904.1	986.1		
TH 2.76*	YX>>Ib	294 (?)						525.4		606.4 609.3 614.0	698.0		766 774.9 786.0	805.1 806.8	867, 880	904.2 879.6 871 866.3 858 845 826 Vibr 913.7			
TH 2.77*	IaA>>Ib>> IaB	437						503.2									981.6? 986.1		
TH 2.90	Ib>IaA Avec Y	417								637.1							986.0		
TH 2.91	Y>>X/Ib	349						503.2		614.0				805.1		904.2 879.6 Vibr 928.5	953.2 966.2 986.0		
TH 2.92	YX>>Ib	400				426.5	480 (L)	533.5 537.5 545.7	551.9 558.5 575.6 586.1 590.4 591.5 594.9	606.5 617.4 621.3 622.4 623.9 632.0 634.1 639.2 646.9 649.0	669.8 678.7 680.2 681.8 685.5 690.4 693.9	702.2 710.6 719.1 727.8		822		900.0 929.4		1062.5	
TH 2.95	IaA>Ib>IaB Avec Y	430								637.1							986.0		
TH 2.101	Ib>>IaA Avec Y	397						503.2									986.0		
TH 2.102	Ib>IaA Avec Y	418						503.2									986.0		
TH 2.105	IaA>>Ib	290			368 (L)	410, 418 426.5	480 (L)	503.5 (Em)					750.9 780 (VL)						Caméléon

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.120	IaA>>B caractère Ib	300			375 (L)	409 415.2 418 426.5	480 (L)	503.5 (Em)	557.6 565.9 568.6 573.7 599.7	617.6 627.7 636.9 647.7	659.6 669.2 671.8 680.2		777.6	801.1 818.8	882.9	947.7	965.0 977.7 999.8	1018.3 1022.9 1042.6	Caméléon
TH 2.121	IaA>>B>> Ib	282		305.9 314.8 315.4 344.8	370 (L)	409 415.2 418.0 426.8	480 (L)	503.5 (Em)	557.4 565.8 568.7				750 (VL) 793.5		882.9 884.8				Caméléon
TH 2.122	IaA>>B>> Ib	300			374 (L)	409.7 417.8 426.7	480 (L)	503.5 (Em)				700 740.8	750.6						Caméléon
TH 2.123	IaA>B caractère Ib	299			370 (L)	410 415.2 418.8 426.6	480 (L)	503.5 (Em)	565.9	618.7 628.7 638.4		734.7 740.0 750.2 763.3		800 (VL) 801.2 818.9		947.5	964.6 987.5		Caméléon
TH 2.124	IaA>>B>> Ib	297			370 (L)	409, 418 426.7	480 (L)	503.5 (Em)	590.3				750 (VL) 750.3	801.1 818.9	882.9 893.0				Caméléon
TH 2.125	IaA>>B>> Ib	292		315.1 344.8	370 (N)	403 409 415.3 418 426.7	480 (L)	503.5 (Em)					750 (VL)						Caméléon
TH 2.131	"Pseudo type IIa"	283					485 (L)			634	693.5	702.2 710.6 719.1	768.6 783.6	849.4	863.1			1010.1 1028.5	
TH 2.133*	IaA/AYX>> Ib	347			393.5	409, 418 426.5	488.7	503.7 523.6	551.5 594.3		666.8	735.7 741.0 744.4								Caméléon, Studer 2h (10MeV elec)
TH 2.134*	IaA>>Ib absorptions non-répertoriées	~310			393.6	409 418.8 426.5 429.4 430.4	480 (L)		572 594.4	604.9 620 (L) 637, 637	666.8	735.7 741.1 744.4	776.4		882.8				480nm band, Studer 2h (10MeV elec)
TH 2.135*	Ib>IaA	413					462.4 475.0 488.9	503.2 523.6 544	572.3 594.0	620 (L)	673 (L)	740.6	759.0 787.3				986.0		Nat. H2, Studer 2h (10MeV elec)
TH 2.136*	Ib>>IaA	400					462.4 475.0 488.9	503.2 523.6	572.3 594.0	620 (L) 647.0	673 (L)	741.0					986.3		Nat. H2, Studer 2h (10MeV elec)
TH 2.175-1	IaA>>Ib	447									683.2	709.2	763.7	840.6					Pics très faibles
TH 2.175-2	IaA>>Ib	435									682.9	709.2		840.9					Pics très faibles
TH 2.175-3	IaA>>Ib	460									683.2	709.2	793.6	840.1					Pics très faibles
TH 2.175-4	IaA>>Ib	315 ?				400 (VL)						709.4	793.4	825.7 840.2 845.8					Pics très faibles

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.175-5	IaA>>Ib	384									658.1 672.1 683.5	709.3	793.9	825.7 840.5 845.9					Pics très faibles
TH 2.175-6	IaA>>Ib	413									683	710 ?		839					Pics très faibles
TH 2.175-7	IaA>>Ib	407									683.4	709.3		840.7					Pics très faibles
TH 2.175-8	IaA>>Ib	430									682.8	709.3		839.7					Pics très faibles
TH 2.177*	IaA>B>>Ib	285				415.2	496.7	503.2	575.1 EM 594.3	637.1			804.8				935.0 986.3	1071.8	Multi-traité
TH 2.178-1	Ib/aA	407								637.1							986.3		
TH 2.178-2	IaA>>Ib	393				409 418 426.5	480 (L)			617.8 634.1 639.4	681.8 690.4	702.2				900.1			Pics très faibles
TH 2.179	IaA>>Ib	389								622.4 635.2 637.1						900.1	986.2		Pics très faibles
TH 2.180	YX>>Ib	330			380.0 388.2	409, 418 426.5	480 (L) 497.4	533.0 542.3 561.9		617.6 621.1 624.4 631.9 634.1 640.4 647.0 649.0	652.8 656.6 659.6 670.2 678.9 679.8 681.6 685.7 690.4 694 ?	702.2 705.9 710.6 714.7 719.1 727.9		799.5 E	882.9 891.2	902.9	989.3	1010.2 1028.4 1063.7	
TH 2.181	Y>>X/Ib	318			379.4 387.3	409 418 426.5	480 (L)		561.9	617.5 634.1 646.9	670.4 693.6	702.2 710.7 719.0 733.4	799.5	818.2	891.2	904.2		1010.0	Pics très faibles
TH 2.182	Ib>IaA Pas de Y	344?						503.2	575.2 (Em)	637.1							986.1		
TH 2.183	Ib>IaA Pas de Y	391						503.2		637.1							986.0		
TH 2.184*	Ib>>IaA Pas de Y	393						503.2	575.2 (EM)	637.1							986.0		
TH 2.185	IaA>Ib Pas de Y	297			370 (L)	409 418 426.5	480 (L)	503.5 E	557.9 584.1 598.0	627.0 637.3 647.6	672.1 680.3		750.1 79 9.5	801.2 818.6	882.9		987.4	1000.2 1042.8	
TH 2.187	IaA>Ib Pas de Y	343						503.2	575.2 (EM)	637.1		741.1					986.1		
TH 2.188	IaA/B caractère Ib?	300		315	370 (L)	409 415.2 418 426.5	480 (L)	503.5 (EM)											
TH 2.189	Ib pur Pas de Y	410								637.1	657.8								Synthétique Pics très faibles

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.190	Ib pur Pas de Y	289 (light) 416 (deep)									657.9								Synthétique Pics très faibles
TH 2.191	Ib pur Pas de Y	286			390 (VL)														Synthétique
TH 2.192	IaA absorptions non-répertoriées caractère Ib	283			370 (L)	409 415.5 418 426.5	480 (L)	503.5 (EM)											
TH 2.193	IaA absorptions non-répertoriéescaractère Ib	282		315.2	370 (L)	409, 415.2 418 426.5 431.2 437.1 443.4	465.9 472.3 478.1 480 (L) 484.8	503.5 (EM)					777.6						
TH 2.194	IaA>>B abs. non-répertoriées caractère Ib	284		315 330 345	370 L	409 415.2 418 426.5	480 (L)	503.5 (Em)						818.8					
TH 2.195*	IaA abs non-répertoriées caractère Ib	275		315.4 337.9 344.8	370 (L)	409 415.2 418 426.5	480 (L)	503.5 (Em)											
TH 2.196	IaA abs non-répertoriées caractère Ib	292			370 (L)	409 415.2 418 426.5	480 (L)						777.8				974.5		
TH 2.204	Ib pur Pas de Y	382							575.1 (EM)	637.2							986.1		
TH 2.205	Ib pur Pas de Y	340			395 (L)			503.2	575.1 (EM)	637.2							986.1		
TH 2.206	IaA>Ib Pas de Y	382?						503.2		637.2		741.1					986.0		
TH 2.207	IaA>Ib Pas de Y	382						503.2	575.2 (EM)	637.2		741.0 763.4					986.3		
TH 2.208	IaA>Ib Pas de Y	393						503.2	575.2 (EM)	637.2							986.0		
TH 2.209	IaA/YX/Ib	330				409 418 426.5	475 (L)	503.2		634.2 637.2	675 (L)					900.1	986.0		Pics très faibles
TH 2.210	Ib quasi pur Pas de Y	329						503.2	575.1 (EM)	637.1							986.0		
TH 2.211*	IaB>>IaA quasi IaB pure	300		344.0		415.2	475.8 Vibr??	500.1 512.6 519.6			678.7	709.9	759.5			945.5	962.2 972.5	1015.6 1021.0 1088.3	
TH 2.212	IaB>>IaA	304			393 (L)	415.2		503.2	570 (L)		678.7								

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.213	IaA>>B caractère Ib	381				409 415.2 418 426.5	480 (L)	503.5 EM 506.6 511.6			680.3		783.8	818.8	882.9				Pics très faibles
TH 2.214	Ib/IaA	387						547.3	572.5 574.4 577.1	634.1 637.1	681.7 690.4					900.0	986.0		
TH 2.215	Ib>IaA Avec Y	385						543.0 547.1	572.3 574.3 575.9 582.6 EM 586.4 EM 597.2	616.9 634.1 637.1	681.9 690.4		767.9			900.1			Pics très faibles
TH 2.216*	IaA/YX/Ib	345				409 418 426.5				610.1 617.8 626.2 634.1 640.3 643.3	670.3 681.8 686.0 690.4 693.9	702.2 710.6 719.1 724.9 727.9			869.0 (Vibr?) 891.2	900.0	989.2	1005.4 1010.1 1018.8 1027.9	
TH 2.217	IaA>>B caractère Ib	350				415.2 426.5	485 (L)						799.5	818.8			991.0	1023.0	
TH 2.218*	Ib>IaA Avec Y	385								610.2 618.0 626.2 634.1 640.3 643.1	655.8 660.3 670.4 681.9 690.4 693.9	702.2 710.7 719.2 724.9 727.8 730.6	763.2		869.0 Vibr? 891.3	900.0 903.4			
TH 2.219	Ib/IaA Avec Y	370								610.2 618.0 626.2 634.1 640.3 643.1	660.3 670.4 681.9 690.4 693.9	702.2 710.7 719.2 724.9 727.8 730.6	768.6		869.0 Vibr? 891.3	900.0 925.1 933.4			Pics très faibles
TH 2.220*	YX/Ib	342								607.1 622.0 634.7				805.0		900.2 904.2 879.7 872.2 867.0 845.0 825.4 VIBR 924.7			
TH 2.221	YX>>Ib	380			387.9				577.6 591.8 599.0	607.1 612.5 620.8 634.4		718.8 741.0	799.5 (EM)	805.0		904.2 879.2 Vibr			

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.222*	YX>Ib	343			388.0					607.2				805.1		900.2 904.2 879.8 872.2 866.6 845.2 825.6 Vibr			
TH 2.223	IaA quasi pur peu Ib	350									671.8 683.6	709.6		839.9 845.2					Pics très faibles
TH 2.224	IaA quasi pur peu Ib	390									683.6	709.5		839.9 845.2					Pics très faibles
TH 2.225	IaA quasi pur peu Ib	397									659.2 671.5 683.2	709.9		840.5					Pics très faibles
TH 2.226	YX/Ib	340								635.4 637.1						900.1 904.1	985.6		Pics très faibles
TH 2.227	IaA>Ib Avec Y	386								635.1 637.0						900.0 934.3	986.0		Pics très faibles
TH 2.228	Ib>IaA Avec Y	397						503.2		620.8 622.0 635.1			778.6 787.4			900.0	986.0		
TH 2.229*	YX/Ib	341												805.2		900.1 904.2 879.7 866.4 845.4 Vibr			
TH 2.230	IaA>Y/Ib	380						503.2		635.4 637.1						900.0 904.1	986.0		
TH 2.231	YX>>Ib, biz.	341			379.9 388.0	409 418 426.5		533.3 542.4	562.0 579.3 580.5	612.3 617.6 620.9 624.1 634.1 637.1 640.2 647.0	653.9 656.4 660.8 685.6 687.3 693.8	702.2 710.6 714.8 719.1	768.6 783.6 799.5	818.4 824.1	853.2 863.3 870.9 883.1 891.1		973.3 988.8 991.2	1010.3 1019.2 1028.3 1062.4	
TH 2.232	YX/Ib (!)	380				409 418 426.5			562.0 580.0 591.5	606.4 621.0 622.8 624.2 631.9 634.1 640.4 647.0 649.2	670.6 679.1 682.1 685.6 690.4 693.9	702.1 710.6 719.1	799.4	817.2	871.9 891.1	904.1			Pics très faibles

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
TH 2.233	YX/Ib	397				409 418 426.5			575.8 591.4 595.0	617.3 621.0 622.4 624.1 631.9 634.1 639.3	652.4 663.3 678.4 681.8 685.5 690.4 693.9	702.2 710.6 727.7	799.6			900.0		1031.8 1062.6	
TH 2.234	IaA>Y>>Ib	380				409 418 426.5	480 (L)	503.5 (EM)		612.5 617.6 620.9 622.4 624.0	653.1 680.2	703.1 745.1	758.0 767.9 799.4						Pics très faibles
TH 2.235*	???	367?					480 (L)	503.5 (EM)					777.7 780.5 793.6	801.1 818.8	882.9	947.7	965.0 971.5 981.7 987.6 991.1	1018.4 1023.0	
TH 2.236	IaA>Ib Avec Y	393				409 418 426.5	480 (L)	503.5 (EM)	558.2	603.9 621.9 635.2 639.5						900.0 871.4 Vibr			
TH 2.237*	???	352				409 418 426.5	480 (L)		576.7				777.7 780.7 799.5 E	818.8	882.9	947.5	965.1 974.5 981.7 987.6 991.1 999.8	1018.3 1022.9	
TH 2.238	YX/Ib	341				409 418 426.5	474.3 480 (L) 497.6			617.5 621.1 624.4 632.1 634.2 640.4 647.0	670.7 681.6 690.4 694.0	702.4 710.8 719.1 727.9	799.5 E	804.0 E 817.9	891.1	900.1 904.2		1062.3	Pics très faibles
TH 2.239	YX/Ib	385				409 418 426.5	480 (L)		551.3 558.6 575.7 591.2 595.0	606.6 617.6 621.0 622.2 624.2 632.0 634.1 639.3 647.1 649.2	663.2 682.0 690.5	702.4 710.5 718.9	799.5 E	803.9 E		900.0 904.2		1062.4	
COBALT*	Ib>>IaA	310					455 (L)			637.2	669.3 671.0						986.0		Synthétique
CP001	Ib avec centre Y	390								637.2		741.2							Pics très faibles
CP002	Ib avec centre Y	335										741.2							Pics très faibles
CP003	Ib>>IaA avec Y	400								637.2									Pics très faibles

No. Échantillon	Type	Abs. totale nm	240 – 300 nm	301 – 350 nm	351 – 400 nm	401 – 450 nm	451 – 500 nm	501 – 550 nm	551 – 600 nm	601 – 650 nm	651 – 700 nm	701 – 750 nm	751 – 800 nm	801 – 850 nm	851 – 900 nm	901 – 950 nm	951 – 1000 nm	1001 – 1050 nm	Commentaire
CP004	IaA>>Ib	306		315.5		415.2 418 426	480 (L)						778.8 781.1 784.3 787.4						
CP0092	Ib Sans Y	405								637.2	657.8				882.7				Synthétique
Andrey B1	Ib Sans Y	295																	Synthétique
Andrey B2	Ib Sans Y	400														942 (L)	986.0		Synthétique
Andrey A1	Ib Sans Y	465								637.2	658.7 672.0						986.0		Synthétique
Andrey A2	Ib Sans Y	400															986.0		Synthétique
Andrey N4	IaA>>Ib (>>IaB) Sans Y	395								637.2	652.5 669.3						986.0		Synthétique
Andrey N5	IaA>Ib (>>IaB) Sans Y	430																	Synthétique
Andrey N7	IaA>>Ib (>>IaB) Sans Y	393									669.3								Synthétique
Andrey N8	Ib>IaA Sans Y	452								637.2	669.3						986.0		Synthétique
FN341*		307			370.5 380.0 387.8	415.1 419.4 426.0 431.9 437.3 443.4 449.6	492 (L)				~690 (L) Bande d'émission		799.5	818.4	882.8 884.5				
FN8720	Ib>>IaA	455						503.2									986.0		
FN 9591*	Ib>>IaA	420					467.9 473.3 493.7	527.4	553.0 572.0	637.1 647.6	650.1 657.8 690.8	710.8 732.2	767.4 793.6	809.3 818.6					Synthétique
FN 9592*	Ib>>IaA	430					467.9 473.3 493.7	527.4	553.0 572.0	637.1 647.6	650.1 657.8 690.8	710.8 732.2	767.4 793.6	809.3 818.6					Synthétique
FN 12-D-2862*	Y>IaA>>Ib					409 418 426.5	480 (L)		562.1 598.5	617.6 634.1	654.0 656.6	702.5 710.7	768.4 783.6 799.7 E	818.9	863.6 882.6				

4.2. Diamants Ib naturels

4.2.1. Les centres du type N-V

Les spectres UV-Vis-NIR des diamants Ib « typiques », donc des diamants type Ib>(>) centre Y, jaunes à orange de croissance octaédrique, sont caractérisés par le continuum du centre C avec une forte pente, plus quasiment toujours une faible absorption du centre H2 à 986.0 nm (Fig. 124, trace c et d).

Les centres H3, NV^0 et NV^- sont présents dans les spectres des diamants type Ib de couleur « olive » à brun. Ce sont des diamants de croissance octaédrique ou cubo-octaédrique avec des indications très marquées de déformation plastique après croissance, notamment du graining brun à olive. Ces diamants type Ib « déformés » montrent toujours des spectres avec le centre NV^- superposé au continuum, plus des absorptions faibles de H3 et H2. La couleur est modifiée par la présence du centre NV^-, et parfois aussi par le centre H3.

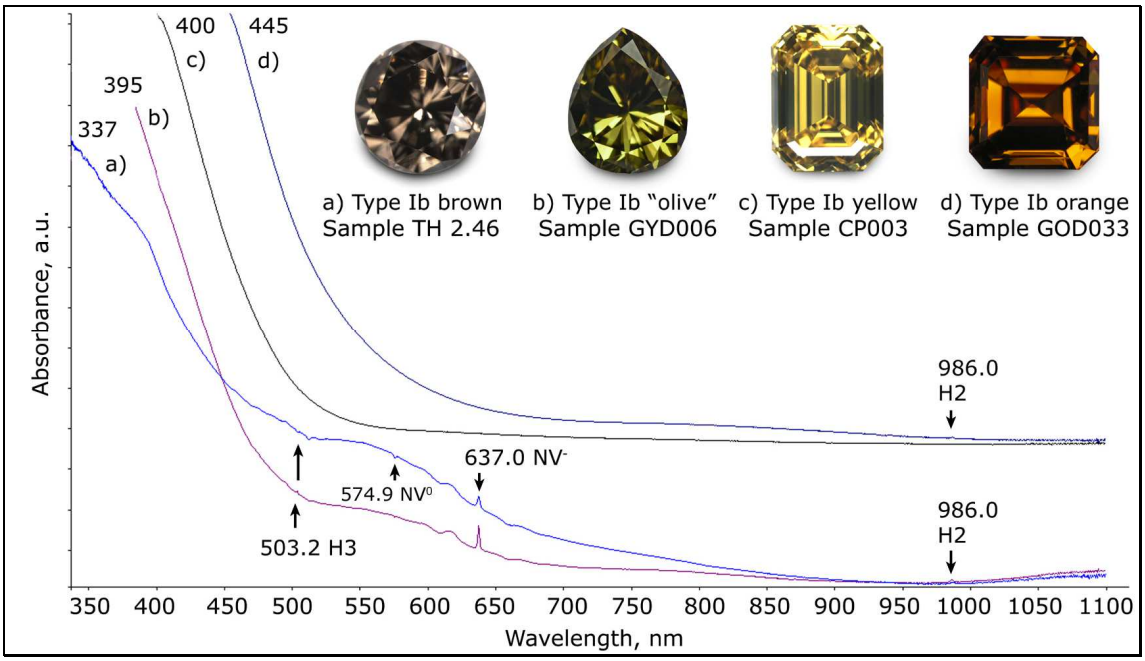


Fig. 124. Les diamants type Ib avec ou sans centre Y et une teneur en azote très basse à moyenne sont ceux qu'on appelle typiquement « diamants type Ib ». Leurs couleurs peuvent varier entre brun, olive, jaune et orange. Le spectre UV-Vis-PIR est caractéristique de la couleur: les diamants jaunes et oranges montrent typiquement juste un continuum dans leur spectre, et souvent une faible absorption de H2 à 986.0 nm. Pour les diamants olive à bruns les spectres montrent un centre NV^- qui se superpose sur le continuum, souvent avec un centre H2.

4.2.2. Les centres liés à la croissance cuboïde-octaédrique (souvent « cube rentrant »)

Les diamants jaunes à jaune orange de croissance mixte cuboïde-octaédrique, souvent sous forme « cube rentrant », montrent des spectres UV-Vis-NIR caractérisés principalement par le continuum du centre C plus une série d'absorptions faibles à très faibles et relativement larges. Ces nouvelles absorptions sont si faibles qu'elles n'ont

aucune influence sur la couleur, dictée par le continuum. A l'exception du diamant TH 2.1, qui est exceptionnellement riche en hydrogène et azote et qui a un spectre plus complexe (Fig. 125, trace b), tous les diamants de ce type spécifique ont – avec des petites variantes – les mêmes absorptions visibles dans leur spectre: les pics à 683.3 nm, 710.1 nm, 793.6, 840.1 nm et 845.5 nm (Fig. 125, trace a).

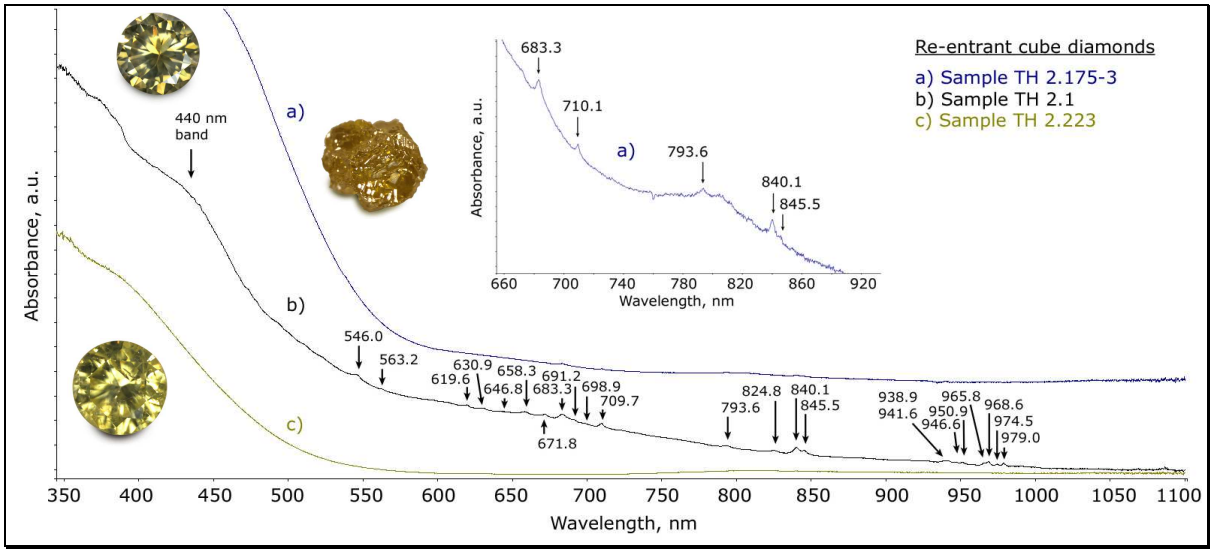


Fig. 125. Les spectres UV-Vis-PIR des diamants « cube rentrant » montrent un continuum causé par le centre C plus des absorptions typiquement très faibles superposées sur le continuum entre 540 et 1000 nm. La majorité des absorptions visibles dans trace b) sont typiquement présentes dans les spectres de tous les diamants jaunes à oranges de cette forme de croissance, mais souvent elles sont vraiment faibles.

4.2.3. La bande à 480 nm (diamants jaunes à orange, caméléon etc.)

Les diamants avec un caractère Ib montrent un continuum et de surcroit, souvent une absorption large centrée entre 480 et 490 nm nommée « bande à 480 nm ». Cette bande induit une couleur jaune à orange et se trouve aussi dans les diamants caméléons (Fritsch et al., 2007b).

Les spectres de ces diamants sont très similaires, les différences principales entre les diamants « 480 nm jaune à orange » et les diamants « 480 nm caméléon » est l'intensité de la bande à 375 nm – elle est plus intense dans les spectres des caméléons – et l'intensité de la bande à 480 nm – elle est plus faible dans les diamants caméléon; en plus il y a une bande très large centrée entre ±750 à ±800 nm dans les spectres des diamants caméléon (Fig. 126). Une absorption toujours associée avec la bande à 480 nm se trouve à 426 nm; ce pic est toujours accompagné par deux bandes plus faibles à 418 nm et à 410 nm, qu'on interprète comme bandes vibroniques de la ZPL à 426 nm. Il n'y a aucune corrélation directe entre l'intensité de la bande large à 480 nm et l'intensité de l'absorption à 426 nm, ni entre l'intensité de la bande à 480 nm et celle de la bande à 375 nm.

Dans les diamants « 480 nm jaune à orange » une bande large dans le sens négative centré à 675 nm est visible, avec une structure répétitive tous les ±10 nm (Fig. 126, trace a et b); c'est la bande de luminescence typique pour les diamants « 480 nm », observée et décrite en spectroscopie de photoluminescence. Une autre

émission qui se voit dans beaucoup de spectres d'absorption de ces diamants est une petite bande étroite à 503.6 nm; cette émission est très probablement la ZPL S1α du centre S1.

Une série d'absorptions étroites et généralement faibles dans le PIR sont souvent visibles dans les spectres de toutes les variantes des diamants « 480 nm »; ces absorptions incluent les pics à 777.7 nm, 780.7 nm, 783.7 nm, 799.6 nm, 818.9 nm, 883.0 nm, 947.8 nm, 965.1 nm, 971.6 nm, 981.7 nm, 987.7 nm, 991.2 nm, 999.8 nm, 1018.2 nm et 1023.0 nm (Fig. 126).

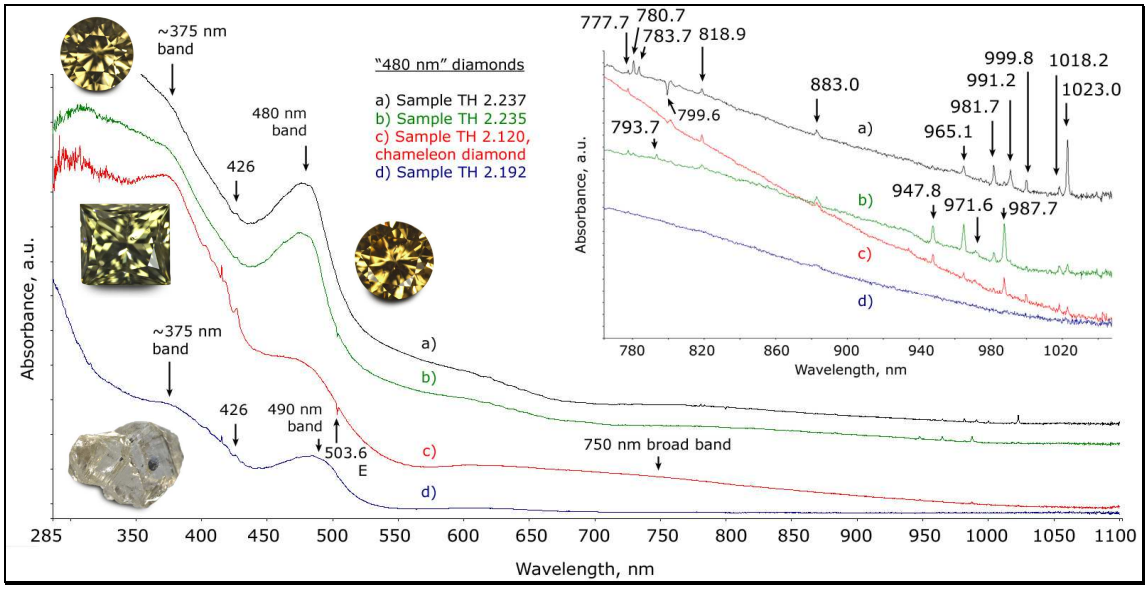


Fig. 126. Les diamants avec une couleur orange à jaune, et avec des luminescences jaunes à jaune orange, sont colorés principalement par la combinaison d'un continuum plus une bande large centrée entre 480 et 490 nm. Bien qu'une petite absorption à 426 nm soit toujours associée avec la bande à 480 nm, il n'y a aucune une corrélation d'intensité directe entre les deux.

4.2.4. Les diamants « centre Y »

Il y a trois types de spectres UV-Vis-NIR des diamants « centre Y », qui contiennent des absorptions inconnues dans d'autres types de diamants:

1) Le spectre caractérisé par le centre 904.2 nm (Hainschwang et al., 2006) (Fig. 127, trace a et b)
2) Le spectre type « Cayman jaw », nommé comme ça à cause de sa ressemblance avec les dents d'une mâchoire caïman (Fig. 128), avec le centre 891.4 nm (Hainschwang and Notari, 2004b; Reinitz et al., 1998) (Fig. 127, trace c et d).
3) Le spectre qui consiste en un mélange du centre 904.2 nm et du spectre « Cayman jaw ».

Le centre 904.2 nm est assez commun dans les diamants « centre Y », mais dans la majorité des diamants analysés il est plutôt faible. Dans quatre diamants riches en centres Y, cette absorption est intense et toute sa structure vibronique est visible (Fig. 127, trace a et b). Ce centre est toujours accompagné par un petit pic à 805.3 nm, qui est interprété comme mode local vibrationnel.

Le spectre « Cayman jaw » a été décrit pour des diamants d'un type mixte Ia/Ib, mais comme dans les deux références citées le centre Y était inconnu il n'est pas mentionné; en regardant le spectre infrarouge dans la note de Hainschwang and Notari (2004a) il est apparent que le diamant analysé est un diamant avec le centre Y fortement dominant. Le spectre « Cayman jaw » consiste principalement en une série d'absorptions entre 561.9 et 730.5 nm, plus une absorption à 891.4 nm; souvent ces spectres montrent aussi une absorption à 426 nm et une bande à 480 nm qui est toujours faible.

La série d'absorptions observée consiste en les pics aux positions suivantes : 561.9, 571.8, 575.9, 580.5, 609.8, 618.0, 626.0, 632.1, 634.1, 637.0, 640.5, 643.5, 670.5, 678.3, 681.7, 685.9, 690.4, 694.2, 702.2, 710.8, 719.4, 728.1 et 730.5 nm; d'autres absorptions incluent les pics à 891.4, 900.0, 929.6, 989.1, 1010.4, 1018.8, 1028.7 et 1062.0 nm (Fig. 127, trace c et d).

Les spectres du type « Cayman jaw » sont encore plus communs que les spectres « centre 904.2 nm » parmi les diamants « centre Y », mais en général les absorptions sont très faibles et souvent à peine détectables. Dans le diamant analysé par Hainschwang and Notari (2004b) 30 à 50 ppm de nickel ont été détectés par analyse chimique EDXRF. Au vu des spectres de photoluminescence des diamants « centre Y » présentés antérieurement dans cette thèse la présence de nickel, et une possible liaison entre les absorptions détectés et des défauts liés à cet élément, ne seraient pas surprenants.

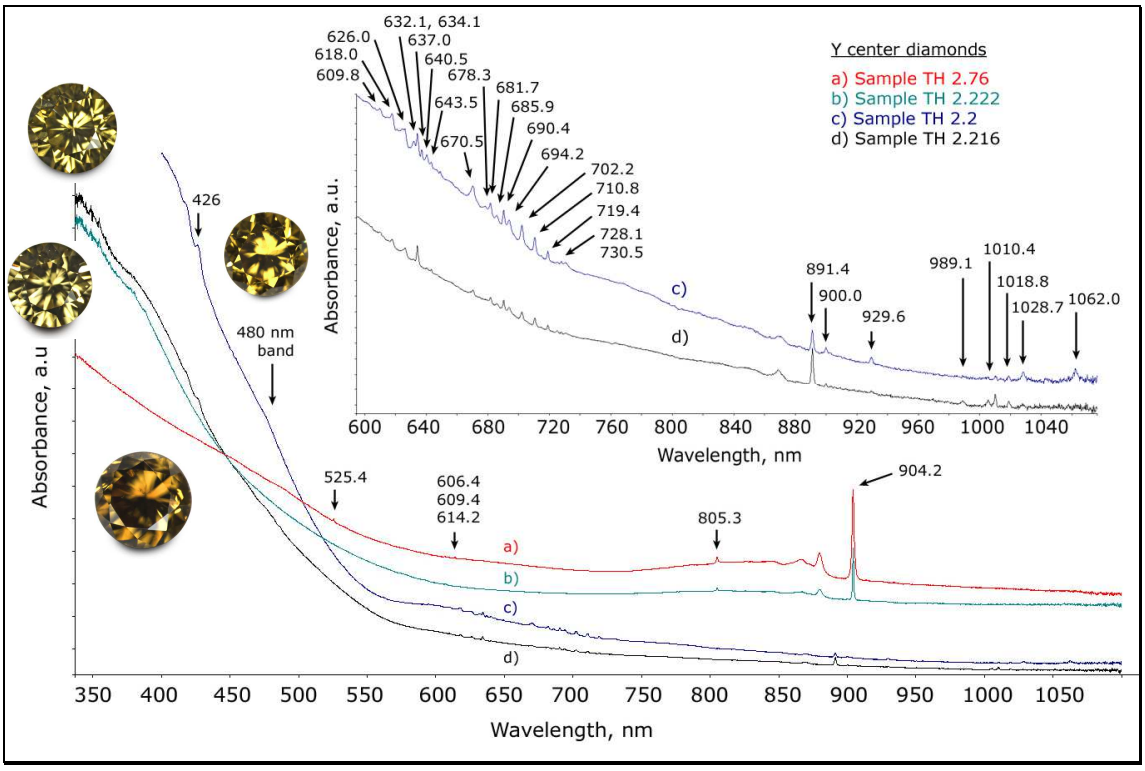


Fig. 127. Les diamants dans lesquels les centres Y et X dominent ont des spectres UV-Vis-PIR exceptionnels avec des absorptions inconnues dans d'autres types de diamants. Les centres les plus importants sont le centre 904.2, le centre 891.4, le centre 900.0 et finalement la série d'absorptions entre 600 et 730 nm connue sous la terminologie « Cayman jaw » due à sa ressemblance avec l'implantation des dents d'une mâchoire de caïman.

Fig. 128. La mâchoire d'un caïman démontre pourquoi les spectres comme spectres c) et d) dans figure 127 ont été nommés « Cayman jaw ».

4.3. Diamants Ib synthétiques

4.3.1. Les centres liés au nickel

Dans les diamants HPHT Fe-Ni pauvre en défauts autres que l'azote (non-traités) les spectres UV-Vis-NIR montrent seulement de toutes petites absorptions en plus du continuum du centre C; dans les spectres des échantillons TH 2.189 et TH 2.190 un petit pic lié au nickel à 657.9 nm et une absorption encore plus faible du centre NV^- sont présents (Fig. 129).

Dès que ces diamants sont plus riches en nickel cela se manifeste aussi dans leur spectre UV-Vis-NIR: dans figure 130, trace b) le spectre d'un tel diamant est illustré, avec le centre 657.7 nm bien plus intense que celui des spectres présentés dans figure 129. En plus plusieurs absorptions dont des pics à 473.3, 493.6, 572.0, 627.4, 647.5, 650.0 et 732.1 nm sont visibles.

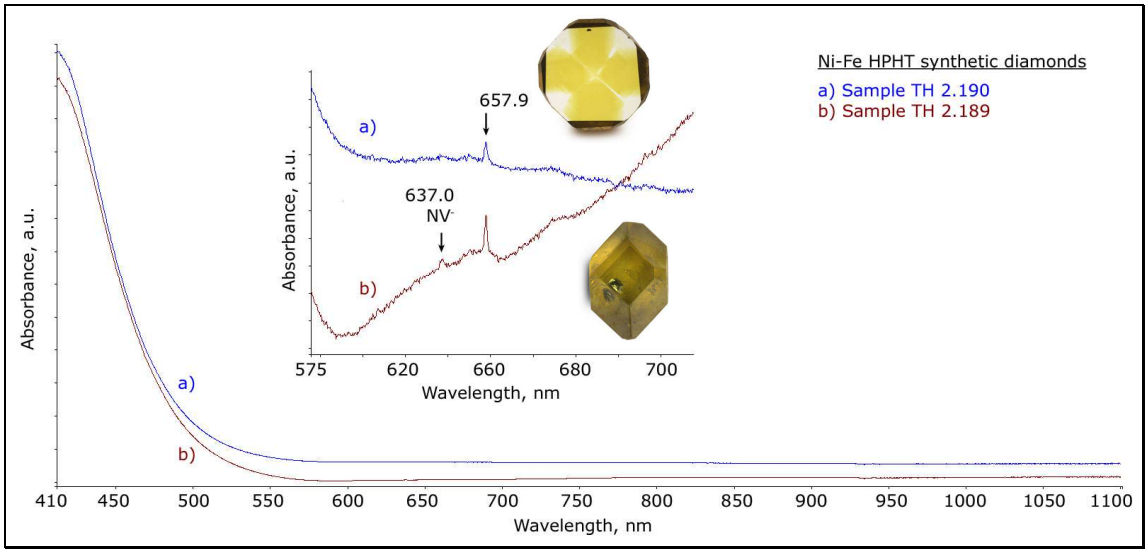


Fig. 129. Les spectres UV-Vis-PIR de deux diamants type Ib synthétiques HPHT Ni-Fe non-traités. Dans les spectres de ces diamants on n'a souvent pratiquement pas d'indications d'origine synthétique ; pour ces deux pierres seulement une absorption très faible à 657.9 liée au Ni est visible, superposée sur le continuum du centre C.

Quand les diamants HPHT Fe-Ni sont chauffés à haute température beaucoup des pics se forment et/ou augmentent en intensité; la majorité de ces absorptions peuvent être détectées dans des diamants non-traités qui ont été synthétisés à haute température de ≥1500°C (Yelisseyev et al., 2002).

Les absorptions les plus intenses détectées dans les diamants synthétiques étudiés ici sont visibles dans figure 130, traces a et c: 473.3, 527.5, 546.9, 732.1 et 793.5.

Seul le centre à 732 nm peut avoir une réelle influence sur la couleur. Lorsqu'il a une structure vibronique intense, elle introduit une bande large entre 730 et 550nm. En se superposant au continuum du centre C, cette bande large introduit une fenêtre de transmission dans le vert, ce qui ajoute une composante verte à la couleur de la pierre.

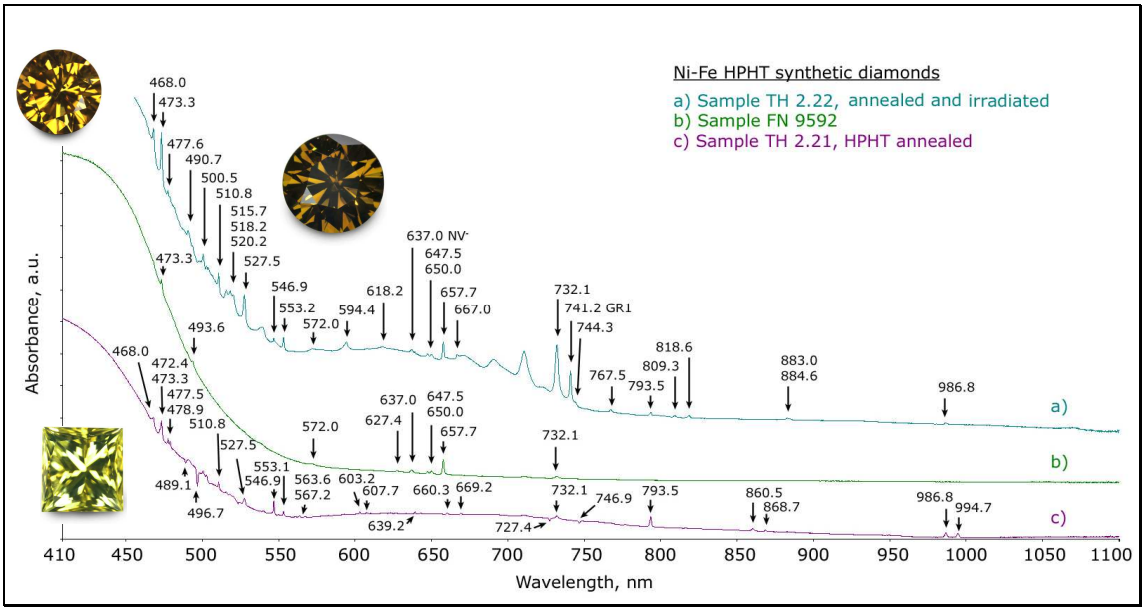


Fig. 130. Les spectres UV-Vis-PIR de trois diamants synthétiques HPHT Ni-Fe, une pierre non-traitée (trace b), une pierre traitée HPHT (trace c) et une pierre chauffée et irradiée (trace a). Les spectres sont caractérisés par le continuum du centre C plus beaucoup d'absorptions liées au nickel; le centre 732.1 a une structure vibronique intense, qui introduit une bande large entre 730 et 550. En se combinant avec le continuum du centre C cette bande large introduit une fenêtre de transmission dans le vert, ce qui donne une couleur « brun olive » à la pierre. Dans le spectre de la pierre irradiée le centre GR1 plus l'absorption à 594.4 nm sont présents. Les pics négatives (émissions) à 489.1 et 496.7 nm correspondent aux centres S2 et S3.

4.3.2. Les centres liés au cobalt

Les diamants de croissance HPHT Fe-Co analysés durant ce travail sont soit non-traités, ou bien traités par irradiation et HPHT (ce que nous appelons des diamants « HIH »). Seulement relativement peu de diamants non-traités étaient disponibles pour analyse : ceux-ci ne présentent aucune absorption additionnelle en plus du continuum du centre C (Fig. 131, trace a).

Après irradiation et traitement HPHT, des absorptions supplémentaires se forment, et parmi ces absorptions le pic à 669.2 nm (plus sa structure vibronique, avec des bandes à 654, 639 et 624 nm) a été attribué à un défaut lié conjointement à l'azote et au cobalt (Lawson et al., 1996); en plus de cette absorption connue une bande large inconnue à 944 nm est formée et finalement on observe le centre H2 plus deux absorptions très faibles inconnues à 402.3 et 413.1 (Fig. 131, traces b et c).

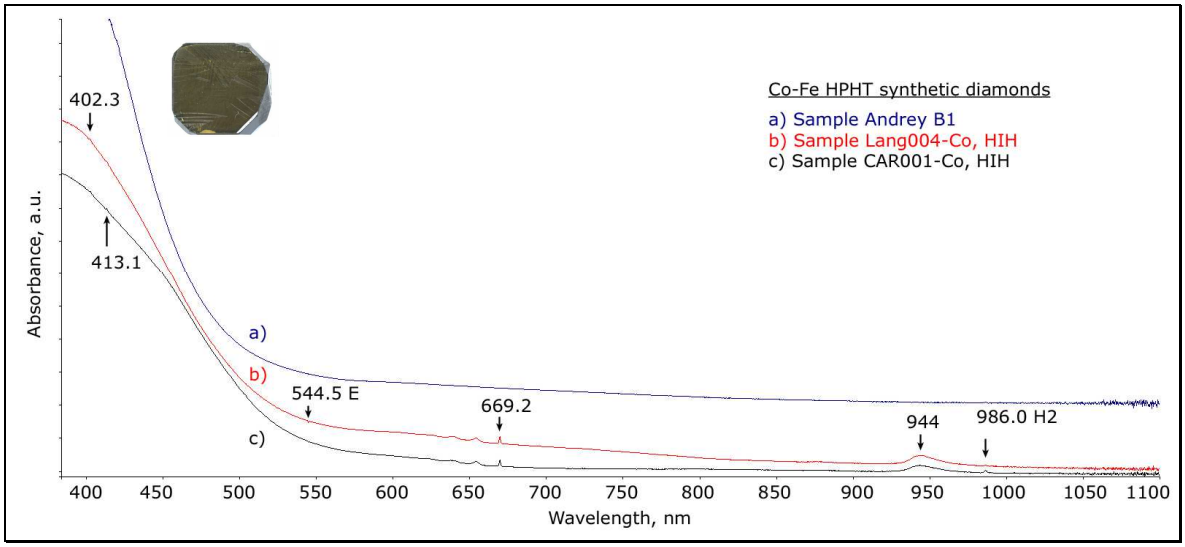


Fig. 131. Les spectres UV-Vis-PIR d'un diamant synthétique HPHT Co-Fe non traité (trace a) et de deux diamants synthétiques HPHT Co-Fe traités par irradiation et haute température (« diamants HIH »). Les absorptions liées au Co sont détectables seulement dans les spectres des pierres traitées, notamment la bande à 669 nm, attribuée à un défaut contenant à la fois de l'azote et du cobalt.

4.4. Article: L'origine de la couleur des diamants naturels contenant le centre C

Cet article a été publié dans « Diamond and Related Materials», Vol. 39, 2013, pp. 27 – 40. Les causes pour les différentes couleurs des diamants naturels contenant de l'azote isolé sont élaborées et proposées.

Abstract (traduction):
Les propriétés de 152 diamants naturels avec des centres C – détectés par les absorptions autour de 1344 et/ou 2688 cm^{-1} dans les spectres infrarouges – ont été analysées avec le but de mieux comprendre l'origine de leur couleur. Bien que l'on pense généralement que des tels diamants sont jaunes, les diamants type Ib naturels ne sont que rarement jaunes. Au contraire, ils sont le plus souvent orange-jaune à orange, brun, et « olive » (un mélange de jaune avec brun et/ou gris, toujours avec une composante verte), ainsi que des mélanges entre eux. Les seuls diamants purement jaunes sont– presque sans exception – des diamants type IaA avec une composante Ib très faible, et de croissance mixte cuboïde-octaédrique, résultant en une morphologie de « cube rentrant ». Ceci a été vérifié par l'analyse de plus de 70'000 diamants mêlés jaune vifs, et plus de 20'000 diamants mêlée jaune-orange (donc des diamants qui pèsent moins de 0.20 cts) soumis pour analyse au laboratoire.

Dans les diamants naturels type Ib de croissance octaédrique la couleur est fortement influencée par des défauts liés aux lacunes qui proviennent principalement de la déformation plastique. Les diamants naturels de croissance octaédrique régulière montrent généralement une contrainte distincte liée à la déformation et souvent des zonations de couleur, ou « graining coloré », le long des plans octaédriques.

Aucun des diamants contenant des centres C riches en nickel étudiés ne montrait des bandes d'absorption spécifiques liées au nickel dans le domaine visible, et donc le nickel n'a pas d'influence sur la couleur dans ce cas.

La couleur « olive » à brune des diamants type Ib résulte de la combinaison d'un continuum d'absorption avec de l'absorbance augmentée à partir du NIR jusqu'autour de 480 nm, plus une absorption nette du centre NV^-.

The origin of color in natural C center bearing diamonds

Thomas Hainschwang[a,*], Emmanuel Fritsch[b], Franck Notari[a], Benjamin Rondeau[c], Andrey Katrusha[d]

a GGTL Laboratories - GEMLAB (Liechtenstein)/GemTechLab, Gnetsch 42, 9496 Balzers, Liechtenstein and 2bis route des Jeunes, Geneva, Switzerland
b Université de Nantes – CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, BP32229, F-44000 Nantes, France.
c Université de Nantes – CNRS Laboratoire de Planétologie et Geodynamique de Nantes (LPGN), UMR 6112, 2 rue de la Houssinière, BP92208, F-44000 Nantes, France
d Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, *Kiev*, Ukraine

* Corresponding author. Tel. +423 262 24 64; fax +423 373 22 43
E-mail address: thomas.hainschwang@ggtl-lab.org (T. Hainschwang)

Abstract:

The properties of 152 natural diamonds with C centers - detectable by the absorptions at about 1344 and/or 2688 cm^{-1} in the infrared spectra - were analyzed in order to better understand their origin of color. While such diamonds are generally thought to be yellow, type Ib natural diamonds are usually not so, but mainly orange-yellow, orange, brown, 'olive' (a mixture of yellow with brown and/or gray with always a greenish component) and mixtures thereof. The only natural diamonds found to be of pure yellow coloration were - with very few exceptions - type IaA diamonds with a very minor Ib component, of cuboid-octahedral growth, often so-called re-entrant cubes. This was verified by the analysis of over 70'000 bright yellow and over 20'000 yellow-orange melee diamonds (i.e. diamonds weighing less than 0.20 cts) submitted for testing at the laboratory.
In natural type Ib diamonds of octahedral growth the color is strongly influenced by vacancy-related defects that originate mainly from plastic deformation; natural type Ib diamonds of regular octahedral growth generally show distinct deformation-related strain and often some associated color zoning or 'colored graining' along octahedral planes. None of the nickel-rich, C-center-containing natural diamonds included in this study showed any specific Ni-related absorption band in the visible range spectrum that had an influence on color.
The "olive" to brown color in type Ib diamonds was found to be caused by a combination of continuum absorption with increased absorbance from the NIR to about 480 nm plus distinct NV^- center absorption.

Keywords: C center nitrogen; type Ib diamond; plastic deformation; mixed cuboid-octahedral growth; octahedral growth; Y center

1. Introduction

Single substitutional nitrogen, also known as the C center, is the simplest nitrogen defect in diamond: a nitrogen atom replaces one carbon atom in the structure of diamond [1; 2; 3]. This defect is paramagnetic and hence detectable by EPR, the method by which it was first discovered in 1959 [4]. The C center is the form of nitrogen which is thought to be incorporated when diamond is formed, and that then is aggregated into the A and B centers of nitrogen [5; 6].

Diamonds are classified based on the presence/absence and form of nitrogen plus the presence of boron, as detected by infrared spectroscopy [7 and references therein]. An extended version of the classification system with all its definitions has recently been presented in [8]. Diamonds characterized by dominant C center infrared absorption are known as "type Ib" [3]. [180]

C center containing diamonds are rare in nature but very common in HPHT synthetic growth [9]. HPHT synthetic diamonds grown without a nitrogen getter grow generally as type Ib with often a minor IaA component. When the nitrogen content is neither too low nor excessive and when there are no significant nickel-related defects present then such diamonds are essentially of a saturated yellow color. Saturated yellow natural samples are the so-called 'canary yellow' diamonds.

The C center defect causes absorption in the violet and blue portion of the visible spectrum due to its electron donor properties and the resulting energy level in the band gap at about 1.7 eV [10]. This generates a featureless, fairly steep absorption continuum from 560 nm towards lower wavelengths (higher energies). Because it is fairly steep, it generates a rather saturated color, mostly yellow. It may have further absorptions superimposed. The C center is responsible for a broad, complex absorption system in the infrared spectrum with its principal peak at 1130 cm^{-1} and a sharp absorption at 1344 cm^{-1} and at 2688 cm^{-1}. The peak at 1130 cm^{-1} has been attributed to a quasi-local vibration at substitutional nitrogen atoms [11]. The sharp 1344 cm^{-1} absorption is assigned to a vibration of the carbon atom at the C-N bond with the unpaired electron [12], and finally the small peak at 2688 cm^{-1} has been attributed to the first harmonic of the 1344 cm^{-1} line [13].

The color of natural dominantly type Ib diamonds contrasts often with that of synthetic diamonds of the same type. Natural type Ib stones are usually not pure bright yellow, but generally orange yellow, orange, brown, 'olive' and mixtures thereof [14]. 'Olive' is a term used by gemologists for brevity sake to name a desaturated color with always a green component, but often dominated by mixtures of yellow, brown and gray [15]. The various colors observed appear to be practically independent from the single nitrogen content, with few exceptions. This raises the question why such natural color type Ib diamonds exhibit these colors instead of yellow.

Then there are several varieties of gem colored diamond that have higher contents of aggregated nitrogen than C centers. Most of these are type IaA with a minor type Ib component, but there are very rare cases for which the A, B and C centers are present together naturally, the so-called "ABC diamonds" [16]. These diamonds, which are not dominantly type Ib, can vary from yellow to brown-yellow, almost the same color range as type Ib HPHT synthetics.

There are a number of natural diamonds which are strongly colored yellow to orange to brown, yet do not show any of the infrared absorptions related to type Ib at 1130, 1344 and/or 2688 cm^{-1}. Nevertheless, these show the same continuum in the visible range as described above. We name such specimens 'diamonds with Ib character'.

The indicators for a type Ib character are mainly hydrogen-related infrared absorptions that are found in C center containing diamonds only, such as the sharp

bands at 3394, 3372, 3310, 3181, 3145 and 3137 cm^{-1} [17]. There are over 150 such hydrogen-related absorptions catalogued [14].The question is then why diamonds are so strongly colored, yet there is no detectable C centre signal in the infrared absorption; the C center concentration of these diamonds is far less than 1 ppm, hence it is undeterminable by infrared spectroscopy. Such low C center concentration is not sufficient to induce a strong color. To give an example a C center content of 1.5 to 2 ppm in synthetic diamonds was found to induce only a slight yellowish tinge in the O-P-Q range on the D to Z near-colorless diamond color grading scale of the GIA. We have determined that the detection limit for C centers by infrared spectroscopy is approximately 0.5 ppm as long as the aggregated nitrogen content was not high. In samples of high aggregated nitrogen content the detection limit was found to be approximately 4 to 5 ppm, based on the overtone of the 1344 cm^{-1} line at 2688 cm^{-1}[13].
The purpose of this study is to elucidate the origin of color in natural type Ib diamonds. A detailed understanding necessitates correlating color with the other optical and physical properties of these gems.
The analysis of the behavior of natural type Ib diamonds upon HPHT treatment and combined irradiation/HPHT treatment is fundamental for the understanding of defects and the color origin of these diamonds by experimental methods; therefore some important results of various treatment experiments are included in this paper.

2. Materials and methods

152 natural gem diamonds weighing 0.01 to 3.18 ct with C centers detectable with infrared absorption spectroscopy were analyzed for this study. They were selected from several reliable sources for gem diamonds in the past 15 years and 105 of them are in the collections of two of the authors (TH and FN). All of them have been tested thoroughly (by all analytical methods mentioned below) in order to assure their natural origin and natural coloration. They include type Ib diamonds of all known color groups, see table 1 for details.
For the sake of clarity the term "type Ib" is used in this study for all diamonds exhibiting at least some 1344 cm^{-1} and/or 2688 cm^{-1} absorption. Nine of the stones were natural diamond crystals of mixed cuboid-octahedral growth (of the re-entrant cube variety [18]), five octahedral natural diamond crystals; all other diamonds were faceted into various shapes.
The color distribution and strain patterns of the diamonds were analyzed using a Leica M165C Trinocular Microscope, equipped with a Leica DFC420 CMOS camera; the color distribution was checked with the diamonds immersed in alcohol or diiodomethane, the strain patterns were analyzed with the stones immersed between crossed polarizing filters.
The luminescence of the diamonds was observed under 254 nm shortwave and 365 nm longwave radiation from a model UVP UVSL-26P, 6 Watt UV lamp and by broad band UV using two different excitation bands (LW band: 300 to 410 nm; SW band: 200 to 300 nm) from a home-made luminescence microscope using a suitably filtered 300 Watt full spectrum Xenon lamp. Cathodoluminescence imaging was performed using a Jeol 5800 scanning electron microscope with a voltage of 12 to 20 kV and a current of a few Nano-Amperes.
Infrared spectra of all the samples were recorded with a resolution of 1 cm^{-1}, and for some also 4 cm^{-1}, on a Perkin Elmer Spectrum 100S FTIR spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled DTGS detector, using a diffuse reflectance accessory as a

beam condenser [16]; the spectra of the crystals were recorded with a 5x beam condenser, over a range of 8500 to 400 cm^{-1}, with 100 to 1000 scans for each diamond.
The nitrogen concentration was determined by progressive spectral decomposition via spectral calculations ("progressive decomposition"). The nitrogen concentration is calculated based on the known average absorbance of the intrinsic diamond infrared feature at 1995 cm^{-1}, which has been defined by others as 12.3 absorbance units per cm of optical path [19]. All diamond spectra must be normalized before any concentration calculation can be reliably conducted. This normalization is performed by spectral calculation, for which the absorbance value of the intrinsic diamond absorption on the y axis at 1995 cm^{-1} is measured and then a multiplying factor is applied in order to obtain a value of 12.3 cm^{-1}. The spectrum is then multiplied by this factor. The method found to be the most satisfying and precise one was the progressive spectral decomposition in which the individual components (A, B, C and X center) are subtracted from a given spectrum, using reference spectra of pure signals of the respective centers. The determination of type Ib diamonds and the C center concentration was based on the presence and intensity of the 1344 cm^{-1} and/or its first harmonic at 2688 cm^{-1} [13].
The values for the nitrogen concentration are indicated in ppm rounded to 1 ppm, with the exception of some samples with very low nitrogen content where values with a precision of 0.1 ppm are given. The obtained nitrogen concentration value has an approximate error of +/- 10 to 20%, based on the uncertainty of the published calibration factors and the measurement errors. Since the diamonds are often very inhomogeneous the indicated values are averaging nitrogen rich and nitrogen poor zones; the diamonds used for this study are generally small and the beam of the FTIR used relatively large, hence the obtained data represent good average spectra. In consequence the calculated nitrogen concentrations are average values.

Table 1. The distribution and quantity of samples included in this study, by color and variety.

Color	***Variety***	***Type***	***Nitrogen content***	***C center content***	***# samples full documentation***	***# samples, only spectral documentation***
Yellow	Octahedral	Ib, always with minor Y center component	3 to 100 ppm	3 to 47 ppm	9	7
	Mixed growth	IaA>>Ib*	43 to 1287 ppm	7.1 to 24 ppm	7	27
	Dominant Y center	Y center >X center >>Ib	2.1 to 28 ppm	<0.5 to 8.6 ppm	11	10
Brownish yellow	Octahedral	Ib>>IaA to IaA>Ib , always with minor to moderate Y center component	54 to 886 ppm	29 to 276 ppm	9	0
	Mixed growth	--	--	--	0	0
	Dominant Y center	Y center >X center >>Ib	7.5 to 35 ppm	3.8 to 21 ppm	6	0
Orange	Octahedral	Ib>>IaA to IaA>Ib , always with minor to moderate Y center component	22 to 129 ppm	18 to 72 ppm	18	7
	Mixed growth	IaA>>Ib*	825 to 940 ppm	45 to 64 ppm	6	
	Dominant Y center	Y center >X center >>Ib	17-38 ppm	10 to 11 ppm	2	1
Olive	Octahedral	Type Ib to Ib>IaA, often without Y center component	5 to 40 ppm, one sample 92 ppm	5 to 21 ppm, one sample 62 ppm	17	2
	Mixed growth	--	--	--	0	0
	Dominant Y center	Y center >X center >>Ib	1.5 ppm	1.5 ppm	1	1
Greenish yellow	Octahedral	Ib/IaA with or without minor Y center component	40 - 42 ppm	20 to 28 ppm	2	0
	Mixed growth	IaA>>Ib*	1260 – 1895 ppm	6.6 to 6.7 ppm	2	0
	Dominant Y center	Y center >X center >>Ib	4.2 ppm	2.4 ppm	1	0
Brown	Octahedral	Type Ib, without Y center component	3.6 – 10.5 ppm	3.6 – 10.5 ppm	6	0
	Mixed growth	--	--	--	0	0
	Dominant Y center	--	--	--	0	0
					Total 97	Total 55

*Y center often undeterminable because of strong A aggregate infrared absorption.

Photoluminescence spectra were recorded on a home-made system using 405, 473, 532 and 635 nm laser excitations, and a high resolution Echelle spectrograph by Catalina Scientific equipped with a Andor EMCCD camera, thermoelectrically cooled down to -95°C at most. The system was set up to record spectra in the range of 350 to 1150 nm with an average resolution of 0.06 nm. All photoluminescence spectra were recorded with the diamonds cooled to 77 K by direct immersion in liquid nitrogen.
UV-Vis-NIR spectra were recorded on a GGTL D-C 3 spectrometer system using a combined xenon, halogen and LED light source; a double channel spectrometer with a Czerny-Turner monochromator and a thermoelectrically cooled CCD detector was employed, with an average resolution of 0.7 nm. The spectra were measured with the samples cooled down to about 77 K, placed in an integrating sphere of 15 cm diameter.
16 type Ib diamonds of different characteristics (different proportions of N species, varying amber center varieties [20] and concentration, different colors etc.) were treated by HPHT and by electron irradiation followed by HPHT. Of the 16 diamonds treated by HPHT, 7 were treated by electron irradiation prior to HPHT. These included yellow, brownish yellow, yellowish brown, orangey yellow and "olive" diamonds. 9 diamonds of "olive" to brown color were treated by HPHT only.
The irradiation was performed at the electron irradiation facilities of Leoni Studer AG in Däniken, Switzerland, using 2 MeV and 10 MeV electrons, with an irradiation time of 2 to 3 hours. The exact irradiation dose is unknown since (for reasons of treatment cost reduction) the samples were irradiated together with materials that passed through the accelerator for cross-linking treatment.
The samples were treated by HPHT at temperatures ranging from 1750 to 2250°C and pressures ranging from 55 to 85 kbar, and kept at the maximum temperature for minimum 3 to maximum 30 minutes. The treatments were performed at the HPHT facilities of the Bakul Institute of Superhard Materials, Kiev, Ukraine, and of SedKrist GmbH, Seddiner See, Germany.

3. Results

3.1. Standard gemological properties

The natural diamonds were all distinctly colored and represent common colors occurring for type Ib diamonds, including various hues of yellow, orange, "olive" and brown. The color of the natural samples showed very variable distribution, some were very homogenous while others were strongly zoned, with either narrow lamellar color zones following the (111) octahedral planes, called "colored graining" by gemologists [9, 20], zoning following cuboid or mixed cuboid-octahedral growth [16] or colored patches of other shapes. In "colored graining", not only is there color zoning but also a slight difference in refractive index between the lighter color matrix and the colored lamellae, of thickness usually much less than 0.1 mm. It is well established that the lamellae are due to the concentration of defects related to plastic deformation in these zones [21].
The natural yellow diamonds exhibited either near homogenous coloration or, more frequently, irregular zoned color distribution with (near-) colorless and yellow zones; often the periphery of such zoned stones is colorless and the core distinctly colored.
Natural diamonds with a more orange hue generally showed a homogenous orange yellow to orange body color with variable degrees of overlaying narrow brown

graining. The olive type Ib diamonds exhibited homogenous olive body color with generally very distinct overlaying narrow olive and/or brown graining along (111).
The rare natural brown type Ib diamonds all showed relatively homogenous coloration with only indistinct colored "graining".
Under crossed polarizing filters in immersion most natural type Ib diamonds of all colors showed distinct to very distinct strain along (111), typical for plastically deformed diamonds of octahedral growth (Fig. 1, right); the second most common type of appearance was strain caused between cuboid and octahedral growth sectors which results in a cross-like pattern (Fig. 1, left); this pattern is by far the most common one for bright purely yellow diamonds as these were found to be nearly exclusively of mixed growth. In some rare cases natural type Ib diamonds can appear nearly without strain when observed under crossed polarizers; those are usually found within the group of the purest yellow colored diamonds.
The appearance and distribution of the color and strain of the diamonds was found to be a good indicator for the growth mechanism involved in the formation of the diamonds: samples with graining along (111) are of octahedral growth, diamonds with unusual and often distinct patterned color distribution that exhibit cross-like extinction under crossed polarizing filters are of mixed cuboid-octahedral growth.

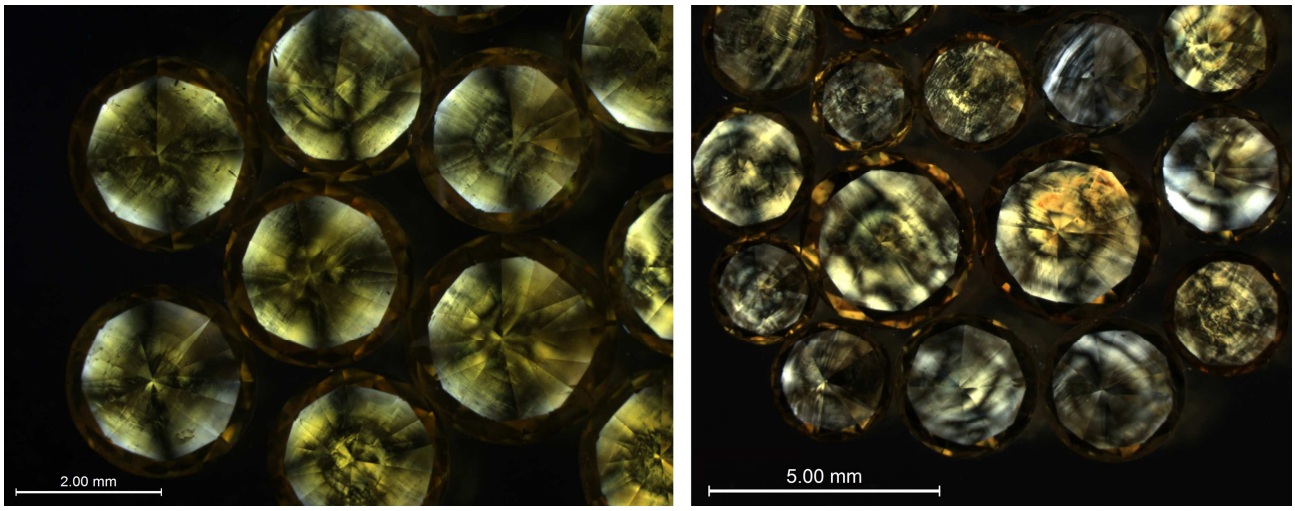


Figure 1. Left: type IaA>>Ib diamonds of mixed cuboid-octahedral growth between crossed polarizing filters show gray to black cross-like extinction caused by strain between the cuboid and octahedral growth sectors. Right: type Ib>>IaA diamonds between crossed polarizers exhibit distinct extinction along (111) from slip planes caused by deformation.

3.2. FTIR spectroscopy

All of the 160 diamonds showed infrared spectra with detectable 1344 and/or 2688 cm^{-1} absorption and were consequently type Ib, Ib>IaA, Ib>>IaA, Ib/IaA, IaA>Ib and IaA>>Ib; the C center related 1130 cm^{-1} absorption was detectable when the A center absorption was not too dominating. The majority of samples (87 of the 152 diamonds) had a Y center component in their spectrum with its principal peak at 1145 cm^{-1}[14], and the X center was often detectable with its main feature at 1332 cm^{-1}[22]. In consequence the "1130 cm^{-1} absorption" in most natural type Ib diamonds is

broadened and shifted in position compared to the standard type Ib absorption found in the spectra of yellow HPHT synthetic diamonds; the position of such mixed C center / Y center absorption is found somewhere between 1135 and 1139 cm^{-1}.

3.2.1. Y center diamonds

The spectra of some rare diamonds exhibited dominant Y and X center absorption with only very little C centers. These Y center diamonds represent a significant portion of the sampling of this work since they were specifically selected. They must be addressed separately from all others since even though of apparent octahedral growth they exhibit unusual properties. Their one phonon absorption is strongly dominated by a complex absorption system with its principal peak at 1145 cm^{-1}. Such rare diamonds can be found in a range of colors, i.e. yellow, brownish yellow, orange and olive. The Y center diamonds studied had very low to low total nitrogen contents from 1.5 to 35.4 ppm, of which 1.5 to 21.0 ppm were C centers, and 1.0 to 14.4 ppm were X centers. Only six of the 22 Y center diamonds contained A centers, in concentrations ranging approximately from 5 to 25 ppm. Most Y center diamonds had a C center content of less than 8 ppm.
The Y center diamonds all showed hydrogen-related features that intensified with increasing 1145 cm^{-1} and X center absorption. The H-related features comprised a total of 155 sharp peaks, of which up to 80 absorptions were present in the infrared spectrum of one single stone [14; 16].
Some sharp infrared absorptions between 1353 and 1387 cm^{-1} merit special mention, since they are only associated with the presence of a Y center one-phonon infrared absorption. These features have been seen only in natural diamonds that do show at least some Y center absorption in their infrared spectrum. The main peaks are found at 1353, 1358, 1374 and 1387 cm^{-1} and minor peaks are found at 1363 and 1369 cm^{-1}. They occur in differing intensity ratios from stone to stone. The first mention of these sharp peaks was made for diamonds with a type Ib character [17].
The large group of C center containing diamonds other than the ones with infrared spectra dominated by the Y center will be addressed in the following sections.

3.2.2. Yellow diamonds

The group of purely yellow natural type Ib diamonds can basically be subdivided into three sub-groups based on their infrared spectra:
Very high nitrogen and moderate to high hydrogen type IaA>>Ib (Fig. 2). Hydrogen is always present with precisely the same infrared absorptions in similar relative proportions, 3107 > 3310 > 3237 > 3144 > 3154 > 3139 cm^{-1}; additionally a broader band at approx. 3474 cm^{-1} can always be detected. The total nitrogen content of the analyzed samples varied from 887 to 1901 ppm, of which 6.6 to 64 ppm were C centers.
Low to moderate nitrogen and low to very low hydrogen type IaA>>Ib, with or without Y center absorption. The main hydrogen-related absorptions are found at 3107, 3144 and 3310 cm^{-1} and the broader band at approx. 3474 cm^{-1} is also generally present. In contrast to the first group the relative proportions of the hydrogen-related peaks vary from stone to stone. The total nitrogen content of the analyzed samples varied from 80 to 160 ppm, of which 1.7 to 50 ppm were C centers.

Very low to moderate nitrogen and very low hydrogen (and rarely no detectable hydrogen) type Ib/IaA, Ib>IaA or Ib>>IaA, with Y center absorption (Fig. 3, trace b). Very weak hydrogen related absorptions are almost always present and found typically at 3394, 3342, 3310, 3144 and 3107 cm^{-1}. The total nitrogen content of the analyzed samples varied from 3.0 to 100 ppm, of which 3.0 to 47 ppm were C centers. Samples CP001 and CP002 were the only samples of this study that exhibited a Y center in their infrared spectrum but no detectable hydrogen peaks; likely this is related to the very low nitrogen content of these diamonds (3.0 and 7.6 ppm respectively).
Of these groups the first one is by far the most common – representing estimated 70 to 90% of all bright purely yellow diamonds colored by the C center (at least in small sizes, i.e. less than 0.20 cts) - , and the last one the rarest and seems to occur mainly in larger sizes. In the spectra of the three groups no noticeable amber center absorptions are present, which is consistent with the absence of "brown graining" in these gems. The Y center is presumably present even in the spectra of many of the diamonds the first group, for which the very strong A center absorption forbids formal demonstration of its existence at trace level via spectral decomposition.

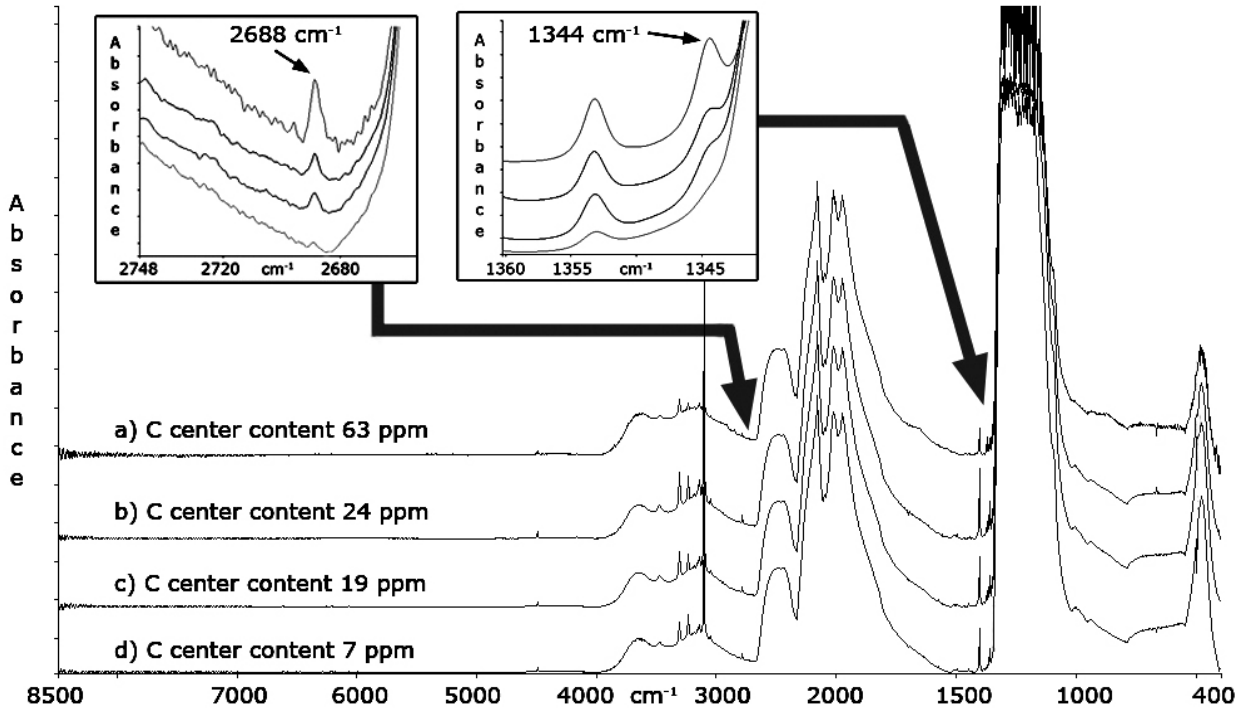


Figure 2. The infrared spectra of four strongly yellow-colored, re-entrant cube diamonds. The spectra show that these diamonds are all similar being type IaA>>Ib with significant concentrations of hydrogen. Additionally the hydrogen signature of all stones is practically identical. The C center content of such stones varies and can sometimes only be determined via the overtone of the 1344 cm^{-1} line at 2688 cm^{-1} since in low C center samples the strong A center absorption hides the 1344 cm^{-1} line. The spectra are normalized to the diamond intrinsic band at 1995 cm^{-1} and shifted vertically for clarity.

3.2.3. Orangy yellow to orange diamonds

The yellow orange to orange natural type Ib diamonds were almost exclusively of octahedral growth with low nitrogen type Ib>IaA or Ib>>IaA, in some exceptional cases the A aggregates dominated the C centers; in all the infrared spectra of such diamonds the Y center was detectable (Fig. 3, trace a). The total nitrogen content varied from 22 to 129 ppm, of which 17 to 72 ppm were C centers. Weak to very weak amber center absorptions could be found in the spectra of all the orange hued diamonds, with main absorptions at 4065, 4165 and 4275 cm^{-1}. This is logical as they do show some "brown graining", which is an indicator for plastic deformation and which is always present in diamonds that exhibit an amber center in their infrared spectrum [20]. Hydrogen-related absorptions could be detected in the spectra of all samples, with weak features typically at 3394, 3342, 3310, 3144 and 3107 cm^{-1} plus additional extremely weak peaks. Part of the deep orangy yellow diamonds were of the high nitrogen A aggregate-dominant mixed growth type described above as being so typical for vivid yellow diamonds (Fig. 2).

3.2.4. "Olive" and brown diamonds

The "olive" and the brown natural type Ib diamonds were the only samples that exhibited 1130 cm^{-1} C center absorption without modification by the Y center; the 1130 cm^{-1} absorption was neither shifted in position nor did it exhibit any broadening. 13 out of a total of 18 olive diamonds and all of the brown diamonds did not exhibit any Y center infrared absorption. These "Y center free" diamonds were the only ones (beside two very low nitrogen yellow diamonds, samples CP001 and CP002) that showed no trace of hydrogen in their infrared spectra, but all showed prominent absorption due to the amber center with its main peaks at 4060, 4110, 4165 and 4245 cm^{-1} [20, 23, 24]. This correlates with the presence of "brown" or "olive" "graining" as expected in such plastically deformed diamonds. In the olive and brown groups of type Ib diamonds we found the only samples that were purely type Ib, without noticeable traces of aggregates and/or the Y center. The total nitrogen content of the olive stones was very low to medium and varied from 5 to 92 ppm, of which 5 to 23 ppm were C centers. For the rare brown type Ib diamonds the nitrogen content was always very low and varied from 4.8 to 10.5 ppm. Except for one stone that contained 3.6 ppm of A aggregates the nitrogen was present exclusively in the form of C centers and very minor X centers in the tested samples.

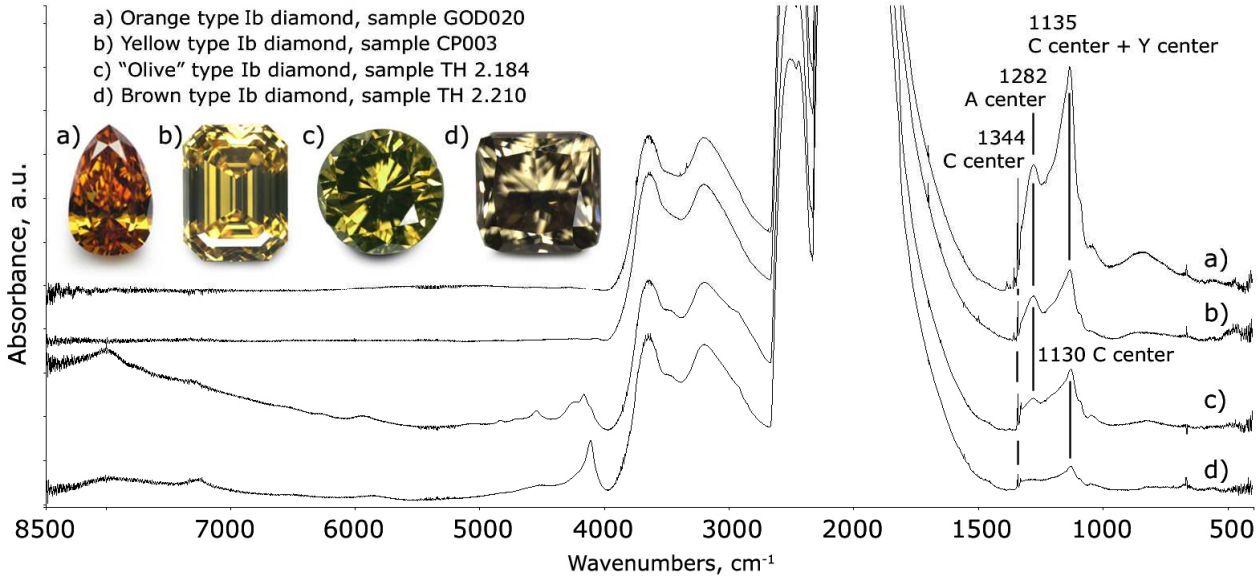


Figure 3. Representative infrared spectra of the different color groups of type Ib diamonds (with C center strongly dominating). Typically the spectra of yellow and orange diamonds (traces a and b) are characterized by one phonon absorption due to mainly C centers with minor A and Y centers, while olive and brown type Ib diamonds (traces c and d) generally lack the Y center and often have lower nitrogen content. The amber center absorption (ranging from about 3400 to 8500 cm^{-1}) is most prominent in olive and brown type Ib diamonds while it is only weak to very weak in orange diamonds and practically absent in yellow samples. The spectra are normalized to thickness and shifted vertically for clarity.

3.3. UV-Vis-NIR spectroscopy

The UV-Vis-NIR spectra of the natural type Ib diamonds are dominated by a continuum rising from the near-infrared toward the ultraviolet. This feature reaches total absorption at a point named the "cut off".There is nospecific total absorption above 225 nm such as the total absorption at approximately 310 nm in type Ia diamonds. The cut-off position is driven by the intensity of the C center related continuum absorption plus the strength of the absorption band at 270 nm. The band at 270 nm has been attributed to electronic transitions from the valence band to a level at a substitutional nitrogen donor [3]. Thus, the "cut off" position depends on the optical pathlength in the sample, the C center content and finally it must be mentioned that the exact position of the cut-off may vary somewhat from instrument to instrument. However, the optical pathlength in the diamond is impossible to assess precisely in faceted gems. In consequence, theoretically type Ib diamonds could present their point of total absorption at almost 225 nm (like type IIa diamonds), but in reality, in faceted gems, the cut-off is rarely observed at wavelengths shorter than 400 nm since the absorption in the UV is very strong, and in consequence the band at 270 nm is never observable. The lower the C center content the more the cut-off is shifted toward the UV domain. The following values were determined for purely yellow samples of variable nitrogen content, showing very minor deformation-related features: 307 nm (1.7 ppm C centers), 345 nm (3 ppm C centers), 390 nm (7.6 ppm C centers), 400 nm (14.1 ppm C centers).

In some samples, broadband absorptions from vibronic systems overlay this feature, such as H3, NV^- as well as H2. Many additional sharp weak to very weak bands were found in the spectra of certain diamonds, especially a sharp ZPL at 904.2 nm in Y center diamonds. When strong, this band shows a distinct vibronic structure [16].
The UV-Vis-NIR spectra of purely yellow type Ib diamonds were characterized by a continuum with rising absorbance from about 560 nm on. The less absorbance above 560 nm, the purer the yellow color of a diamond. If there is the slightest absorbance from about 560 nm toward the infrared, the gem has the tendency to show modifying colors such as orange and brown. The most intensely colored yellow diamonds showed a "cut off" somewhere between 385 to about 405 nm, some less saturated yellow natural diamonds showed total absorption at lower wavelengths, down to 340 nm. This lower slope of the continuum corresponds, as expected, to a more brownish color. These lower "cut off" generally occur in the spectra of Y center diamonds.
In three exceptional vivid yellow type Ib diamonds (samples CP001, CP002 and CP004), although they ranged in size from 3.01 to 3.18 ct, the cut off positions were below these values because of their exceptionally low nitrogen content.
The three main groups of natural yellow type Ib diamonds all show some spectral peculiarities; the spectra of the first group (nitrogen-rich with hydrogen, IaA>>Ib) never show classical defects such as N3, H3, NV^-, NV^0 or H2; instead they nearly always exhibit weak, relatively sharp absorptions, such as those at about 683.2, 709.2, 793.6 and 840 nm. The second group (lower nitrogen IaA>>Ib with less hydrogen) is also characterized by the lack of classical defects, but the absorptions that can be found on top of the continuum are more variable than for the first group. The spectra of the diamonds of the third group (very low to medium nitrogen content, C center dominates) nearly always exhibited at least some H2 absorption (Fig. 4, trace c).
The spectra of more orangey colored type Ib diamonds showed all the same type of UV-Vis-NIR absorption spectrum, with a continuum rising rapidly starting somewhere between 650 and 700 nm. In fact they show already some absorbance well before, from 980 nm onwards. Their cut-off is located between 410 and 455 nm. Furthermore weak to moderate H2 center absorption was present in the spectra of all orangey diamonds (Fig. 4, trace d).
The only exception to this was orange Y center diamonds: their spectra show a continuum that had a steady, slow increase from 1040 to 567 nm, and then a drastic increase in absorbance, leading to a cut-off around 400 nm. In addition to many very weak to weak sharp absorption bands that could be found in the domain from 550 to 1100 nm, the UV-Vis-NIR spectra exhibited a weak 480 nm band with its companion band at 426 nm [25].
The UV-Vis-NIR absorption spectra of natural "olive" diamonds were characterized by a continuum with steady increase from about 1000 to 510 nm, and then a steep increase. The cut off is located in the range 350 to 405 nm for all "olive" samples. Weak to moderate NV^- and H2 absorptions were always superimposed to this continuum and in most spectra some H3 absorption was also observed (Fig. 4, trace b). The slight greenish color component, easily visible with the naked eye, is actually due to a detail of the spectrum. A weak, shallow relative transmission window appears in the green, one side due to the continuum, the other due to the NV^- center. Let's not forget that the human eye is most sensitive to the green, and therefore a spectral detail in this region will be more easily perceived than anywhere else in the visible range [26].<
The spectra of the rare type Ib brown diamonds showed higher absorbance in the range 750 to 470 nm and a less steep continuum in the range 500 nm to the UV than all other diamonds. The total absorption was shifted to the UV in the range of 330 to

340 nm. Distinct NV^- absorption with its ZPL at 637 nm is always superimposed, with sometimes a weak H3 (Fig. 4, trace a). The H2 absorption is barely detectable for brown samples, but it is nevertheless always present. The brown color is due in any material to a continuum with a slow increase towards the UV, which can be assimilated to a straight line for a good portion of the visible, hence the less saturated color. The relative transmission window seen in the spectra of "olive" diamonds is here much less marked, nearly absent, hence the absence of greenish component in the color. This also explains why there is a continuum of color appearances between brown and "olive" type Ib diamonds.

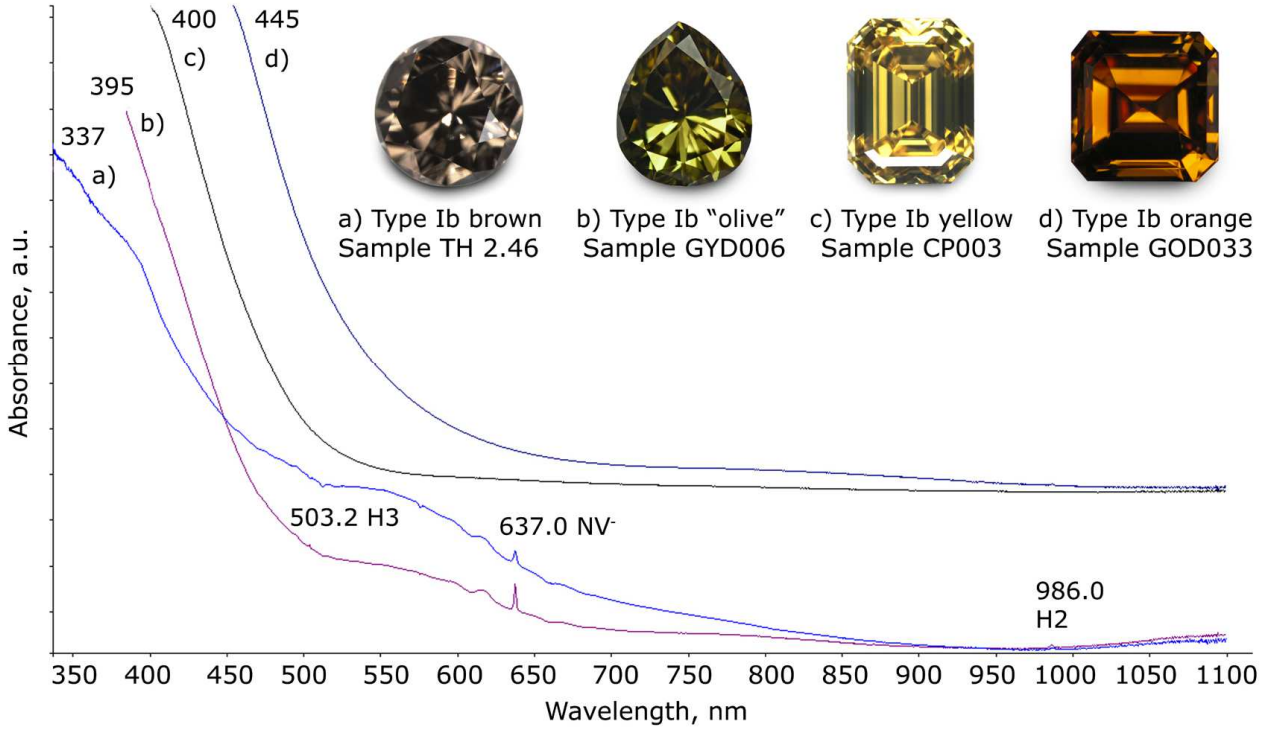


Figure 4. Representative UV-Vis-NIR spectra of the different color groups of natural type Ib diamonds. It can be seen that the different colors are caused by variations in the slope of continuum, and overlaid broad band absorptions, in particular the NV^- center for "olive" and brown gems.

3.4. Luminescence techniques

3.4.1. Fluorescence microscopy

The fluorescence excited by intense longwave broadband UV illumination from the UV microscope varied strongly among the C-center diamonds. In these specific conditions (very intense broadband UV excitation), approximately 90% of all type Ib diamond exhibit green to yellowish green PL, 7% yellow to orange-yellow PL, 2% orange PL, less than 1% orange red PL and far less than 1% are inert. In comparison, in the experience of the authors the vast majority of type Ia diamonds, no matter what their color is, exhibit blue PL under such UV excitation. The second most common luminescence is yellow, and then green; orange and pink are relatively rare. Inert type Ia diamonds are practically inexistent (again, in these specific conditions).

The vast majority (70 to 90%) of purely yellow diamonds (the type IaA>>Ib re-entrant cube variety of diamonds) were characterized by green to yellowish green luminescence with uneven distribution reminiscent of the mixed octahedral-cuboid growth seen in asteriated diamonds [27] such as "Mercedes stars" or triangles (three-fold symmetry) and "Christmas stars" (pseudo-six-fold symmetry). A far smaller portion – around 5 to 10% – of such mixed growth, cuboid-octahedral diamonds exhibited PL with a similar zonation but this time with a yellow, instead of green, color. Only very few of the yellow diamonds - less than 0.1% - were inert under such UV excitation. In fact the only inert type Ib diamonds were found in this group of re-entrant cube diamonds. Some rare bright yellow diamonds characterized by dominant Y center infrared absorption showed homogenously distributed yellow to orange PL; such stones represent far less than 1% of all bright yellow C center containing diamonds.
The orange-yellow to orange diamonds showed basically three types of fluorescent reactions:
- Green to yellowish green to yellow with the same distribution as described above for yellow re-entrant cube diamonds (orange yellow type IaA>>Ib re-entrant cube diamonds),
- Green with the PL distributed within lamellae following (111). It was found in diamonds with the C center dominating the A center and the Y center, thus low to medium nitrogen content type Ib>IaA and Ib>>IaA with some Y center absorption.
- Yellow to orange with various forms of distribution. As soon as the infrared spectrum of the previous category of stones was dominated by the Y center the PL was typically yellow to orange in very variable intensities from very weak to very strong.
The "olive" type Ib diamonds generally showed mixed green and orange luminescence, with the green PL following the octahedral growth sectors, while the orange PL was often found in irregular or roughly triangular sectors interrupting the green PL.
The PL of brown type Ib diamonds was always reddish orange, near homogenous or distributed along (111) "graining"; it was far stronger than the orange PL of most "olive" diamonds, and in contrast to the luminescence of the "olive" samples, it was not intersected by any green PL.
As a general rule the highest PL intensity was observed for the brown diamonds followed by the "olive" gems, then the yellow samples, and the lowest PL intensity was found for most orange type Ib diamonds. This general rule is not applicable for the diamonds with dominant Y center infrared absorption, such stones had very variable PL intensity from very weak to very strong.

3.4.2. Cathodoluminescence

In cathodoluminescence two types of growth modes are observed, regular octahedral growth and mixed cuboid-octahedral simultaneous growth. All type IaA>>Ib, yellow to orangey yellow crystals showed growth patterns typical of re-entrant cubes. Cross-like CL with typically three-fold symmetry plus curious elongate rounded features that appeared like wormholes were typical for the re-entrant cube diamonds (Fig. 5, left).
Octahedral growth could be seen for all other type Ib diamonds and with prominent narrow CL bands along (111), identical to the observations made under UV excitation (Fig. 5, right).

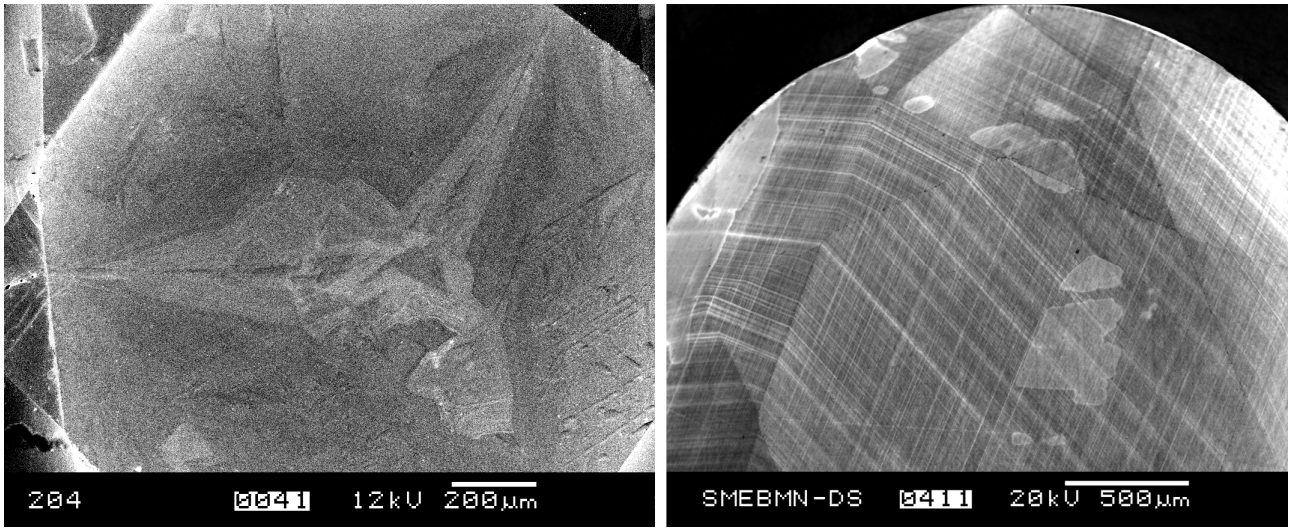


Figure 5. Monochrome cathodoluminescence images of a re-entrant cube, type IaA>>Ib yellow diamond (left) and a type Ib "olive" diamond of octahedral growth (right). No signs of plastic deformation are visible in the re-entrant cube, while the octahedrally-grown sample shows distinct CL along (111) slip planes introduced by post-growth plastic deformation.

An exceptional observation was made for Y-center diamonds: they showed completely homogenous CL, no zoning could be seen whatsoever. To the knowledge of the authors, such CL pattern is so far unknown for diamond, and described here for the very first time.

3.4.3. Photoluminescence spectroscopy

The yellow to orange-yellow re-entrant cube diamonds (thus high nitrogen type IaA>>Ib) all exhibited practically identical PL spectra when excited by the four lasers used for this work. Notably none of the stones of this study showed even the tiniest N3 emission, but under 405 nm excitation all of them where characterized by a broad band centered at 540 nm and associated ZPL's at 488.9 (S2), 496.6 (S3), 503.5 (S1 α line) and 510.7 (S1 β line), plus emissions at 691.9, 693.9, 709.0 to 709.2, 728.8, 793.4, 820.9 and 840 nm (Fig. 6, trace d).Under 473 nm excitation only the S2 and S3 ZPL's plus the associated broad band at 540 nm were detected and the S3 ZPL was found much sharper than under 405 nm excitation (Fig. 6, trace c). The reason for this phenomenon is not clear. One notable band detected under 473 nm but not under 405 nm laser is a doublet positioned at 925.2 and 926.1 nm. Under 532 nm laser excitation the line at higher energy disappeared and only the line at 926.1 nm was detected, instead of the doublet. Besides this the most notable features include lines at 581.3, 676.6, 684.4, 687.6, 689.1, 692.0, 693.9, 700.3, 705.3, 708.9, 728.9 and 793.4 nm (Fig. 6, trace a). The center clearly dominating under 635 nm excitation was the vibronic system with ZPL at 793.4 nm. The features at 676.6 and 708.9 nm were also observed (Fig. 6, trace b).

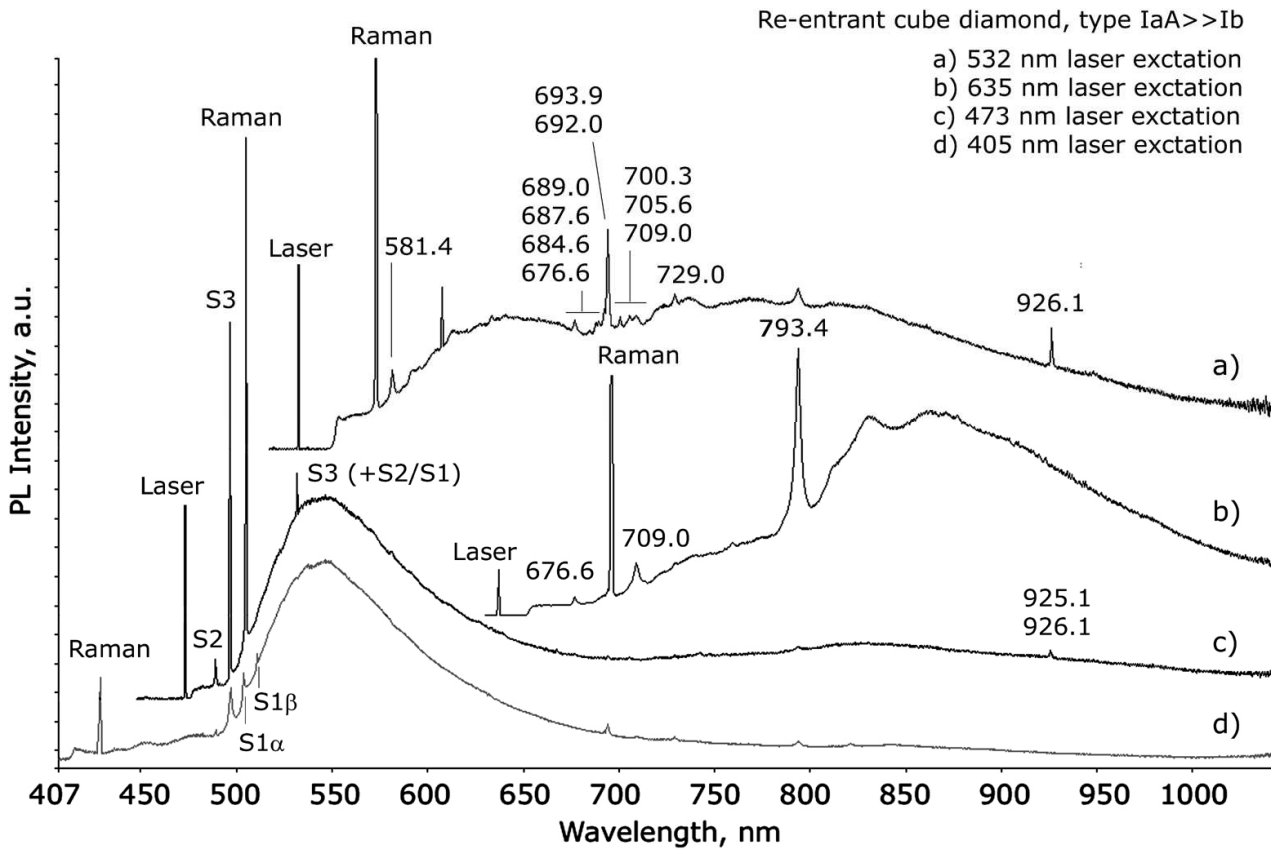


Figure 6. The photoluminescence spectra (405, 473, 532 and 635 nm excitations) of a bright yellow re-entrant cube, type IaA>>Ib diamond. From the data obtained by the use of four different lasers it is clearly visible that nickel-related defects are dominating in such stones (e.g. S1, S2, S3 and 794 nm), No classical defects such as H3 (503 nm), NV^0 (575 nm) and NV^- (637 nm) can be detected. The spectra are shifted vertically for clarity.

The very rare purely yellow type Ib diamonds exhibited a mix of classical diamond centers including distinct N3 and H3, weak NV^0 and distinct NV^-. The only other emission of interest appears at 565.7 nm with 532 nm laser excitation.
The more "typical" orange type Ib diamonds - with low to moderate nitrogen and C centers dominating A and Y centers- were also characterized by weak to very weak N3, distinct H3, weak to distinct NV^0 and generally distinct NV^- centers emissions. In contrast to the few purely yellow type Ib diamonds, the 532 nm-excited PL of all of the orange diamonds exhibited a more distinct 565.7 nm center, sometimes even dominant (Fig. 7, trace b). There are also lines at 553.1 and 554.6 nm which do not correlate in intensity with the 565.7 nm center; however, they were strongest when the 565.7 nm feature was most intense. In the 532 nm-excited PL the NV^- center was generally accompanied by a much weaker line at 635.2 nm and often by weak bands at 634.2, 640.4, 646.0 and 648.2.

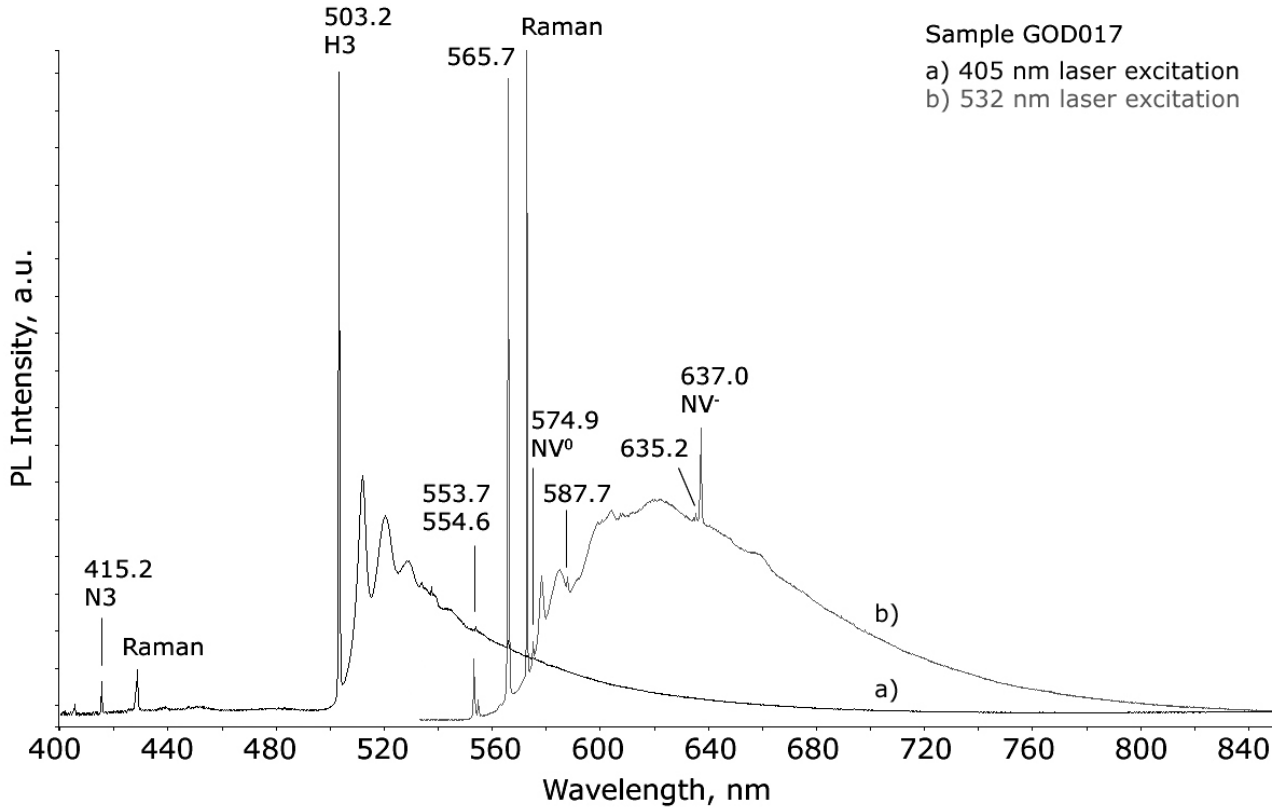


Figure 7. The photoluminescence spectra (405 and 532 nm excitations) of a yellowish orange type Ib>>IaA diamond with substantial Y centers. For such diamonds, classical defects accompanying octahedral growth such as H3, NV^0 and NV^- are characteristic. The 565.7 nm center is a little-known feature which is actually present in virtually all PL spectra of type Ib diamonds of octahedral growth. It appears as the dominant peak in the PL spectrum of this diamond (trace b).

The "olive" type Ib diamonds typically showed PL spectra dominated by classical diamond centers of which the H3, NV^0 and NV^- center emissions were the most intense ones; the N3 center emission varied from weak to distinct (Fig. 8, traces a). Compared to the yellow to orange type Ib diamonds the PL intensity of "olive" diamonds was far stronger and especially the NV^0 center was more apparent in the spectra of many of the samples. The 565.7 nm center was excited by 532 nm laser in all of the samples. Its intensity stretched from extremely weak to very strong, becoming the dominant feature for one diamond (Sample BOY002).
There was a major difference between the PL spectra of the three "olive" diamonds containing the Y center and those of olive diamonds without the Y center in their infrared spectra. The difference is mainly a large number of sharp emissions of which some are known to be nickel-related, such as the doublet emission at 882.9 and 884.6 nm, and which are excited by the different lasers (Fig. 8, traces b). Additionally the spectra with 405 nm excitation were characterized by broad bands centered at 570 nm for one sample, at 555 nm and at 645 to 650 nm for the other two samples. The broad band PL at 570 nm corresponds to a yellow emission while the double band at 555 and 645 to 650 nm corresponds to an emission of orange colour. The 555 nm band is caused by the S1 and S3 centres; the S1 ZPL's can be seen at 503.1 nm (S1 α line) and at 511.2 nm (S1 β line), the S3 ZPL at 496.6 nm.

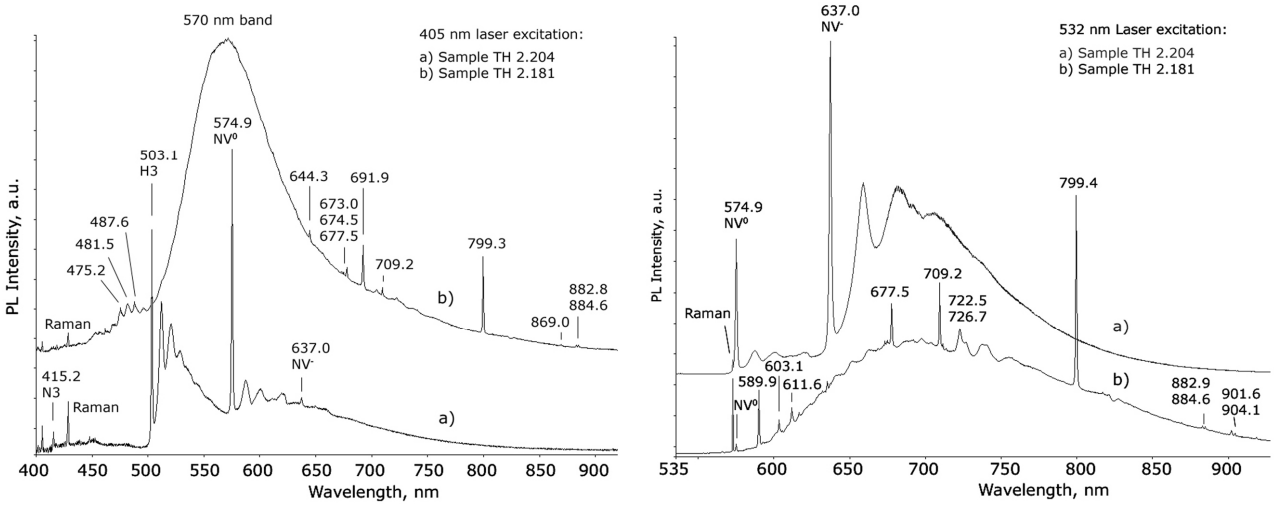


Figure 8. The photoluminescence spectra (405 and 532 nm excitations) of two varieties of "olive" type Ib diamonds with octahedral growth:
- a) A typical pure type Ib diamond without Y center (traces a)
- b) A Y center diamond with only 1.5 ppm of C centers (traces b).
While the PL spectra of the typical type Ib diamond (traces a, bottom) is characterized by H3, NV^0 and NV^- centers, the spectra of the Y center diamond (traces b, top) are mainly dominated by nickel-related emissions. The spectra are shifted vertically for clarity.

The reddish orange UV excited PL of the very rare brown type Ib diamonds is caused by a dominating NV^0 emission; these were the only diamonds in which the 405 nm laser strongly excited this defect; in all others the H3 defect emission was much more distinct than the NV^0 center emission. The spectra of three of the only four brown type Ib diamonds found during this study did not exhibit any other emissions than N3, H3, NV^0 and NV^-; only sample TH 2.210 showed a very weak 565.7 nm line. The three brown stones represent the only type Ib diamonds tested so far that did not show the faintest trace of this center under 532 nm laser excitation. Intensity-wise the PL of the brown type Ib diamond was by far the strongest, followed by the emission of the olive diamonds, and then the yellow to orange type Ib samples, which had comparatively weak to very weak PL.

4. HPHT treatment, with and without electron irradiation

HPHT treatments were split into two groups: HPHT treatment only of "olive" to brown type Ib diamonds and HPHT treatment after electron irradiation of mainly yellow, brown yellow and orangey yellow type Ib diamonds. It was found that HPHT treatment for short times (<1h) only was ineffective at temperatures below 1900°C. The color of only one "olive" type Ib sample was affected at 1850°C/85 kbar. The diamond's color was modified from "olive" to brown. Spectroscopically the only change besides a slight change of slope in the UV-Vis-NIR absorption continuum could be seen in the infrared:

the amber center absorption was modified reduced – but not suppressed – by the treatment, while the nitrogen speciation remained unaffected (13.6 ppm C centers and 1 ppm A centers). This apparent color change is basically a change of saturation which is seen from the less steep slope of the continuum.

HPHT treatment of a brown, pure type Ib diamond with very low nitrogen content of 10.5 ppm at above 2000°C for 30 minutes suppressed the amber center and aggregated 43% of the single nitrogen into A centers (4.5 ppm) and 24% into B centers (2.5 ppm). Consequently the UV-Vis-NIR absorption spectrum was changed from a spectrum characterized by continuum absorption with overlaying NV^- center absorption into a spectrum characterized mainly by N3 and H3 absorption, without much continuum absorption. The color was thus changed from dull brown to light greenish yellow.
Several "olive" diamonds were HPHT treated at 2250°C for 3 minutes; the color of these diamonds changed from "olive" to yellow and became distinctly lighter. This treatment annealed out the amber center absorption and caused the aggregation of between 10 and 30% of the C centers into aggregates. Interestingly, even in the samples with the lowest percentage of the C center aggregation, the isolated nitrogen aggregated not only to A aggregates during the treatment: B aggregates and N3 centers were formed readily. This last center could be detected easily thanks to its strong blue PL (mainly in the graining), contrasting with the green luminescing graining of the formerly "olive"-colored gem. The UV-Vis-NIR spectrum before treatment exhibited some steadily increasing absorbance from 900 to 500 nm, where the absorbance increased strongly. After treatment the steadily increasing absorbance was gone and absorbance in the domain 1100 to 500 nm was almost inexistent. Also the cut-off was found to shift from 390 nm before, to 340 nm after treatment. The NV^- absorption was reduced and the H3 and H2 absorptions were strengthened. Further, the N3 absorption – undetectable before the treatment – was formed by this process.
An orange yellow type Ib diamond with a concentration of 46.4 ppm C centers was irradiated by 2 MeV electrons prior to HPHT treatment at 2250°C for 3 minutes. About 40% of the C centers (18.1 ppm) were aggregated into A and B centers, and only 28.3 ppm nitrogen as C center remained after the treatment (Fig. 9). As a consequence of this aggregation N3 centers were formed and were easily detectable by PL spectroscopy (Fig. 11) and even by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy (Fig. 10). The color of the stone changed from orange yellow to yellow (Fig. 10, inset) and the stone developed blue PL along the deformation-related graining that exhibited very weak green PL prior to the treatment (Fig 11, inset). In the UV-Vis-NIR spectrum this change in body color is visible as a change of slope; while there is some absorbance from as far out as 950 nm and an increasingly steep raise in absorbance from 620 nm towards shorter wavelengths before treatment, after treatment the absorbance from 1100 nm all the way to 560 nm is almost entirely gone and absorbance increases steeply from 560 nm towards shorter wavelengths. Additionally, the cut-off logically shifted from 420 nm before treatment to 395 nm after (Fig. 10).
The main difference between samples HPHT treated post irradiation and those being only HPHT treated was the percentage of nitrogen aggregation, as expected by earlier published results [28]. No significant difference was found on the effect of 10 MeV versus 2 MeV electron irradiation on the nitrogen aggregation enhancement.
A very interesting result was obtained through the HPHT treatment of diamonds that show Y center infrared absorption: the Y center absorption was reduced while the C center absorption increased. In the UV-Vis-NIR spectrum of such samples the 480 nm band absorption was formed and the correlating red PL band centered at 680 nm appeared (473 nm excitation). Since several diamonds with a variable Y center

component were treated a direct correlation between the Y center component prior to the treatment and the intensity of the 480 nm band absorption / 680 nm emission could be established: a low Y center content resulted in low intensity bands, a high Y center content resulted in high intensity bands.
Together with the reduction of the Y center the sharp absorptions at 1353, 1358, 1374, 1387, 1363 and 1369 cm^{-1} were annealed out. The band at 480 nm was strong enough in some samples that it had an apparent influence on the final color of the diamonds.
The HPHT treatment of type Ib diamonds has shown that all modifying colors can be eliminated by a short treatment at temperatures of ≥ 2000°C, and that at lower temperatures around 1850°C the color of some "olive" type Ib diamonds can be changed to brown.

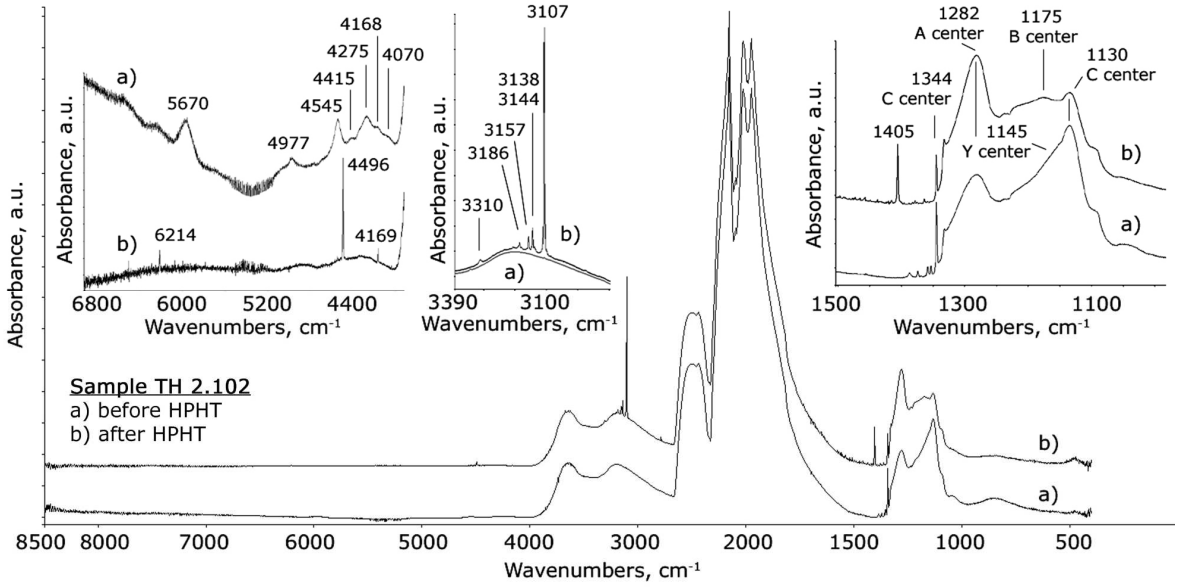


Figure 9. The infrared spectra of sample TH 2.102, a yellow orange type Ib>>IaA diamond with minor Y center content, before (trace a) and after irradiation followed by HPHT treatment at 2250°C/6.5 GPa (trace b). The treatment resulted in the aggregation of 40% of the C centers to A and B centers, as well as the suppression of the amber center absorptions, and the apparition of distinct hydrogen-related peaks. The spectra are shifted vertically for clarity.

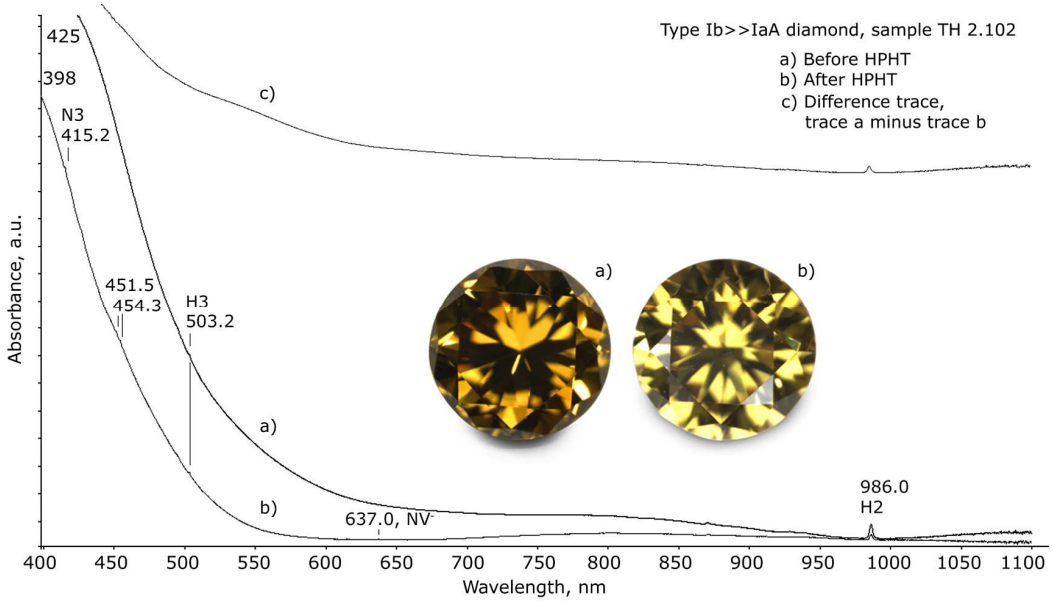


Figure 10. The UV-Vis-NIR absorption spectra of sample TH 2.102, before (trace a) and after irradiation followed by HPHT treatment (trace b).The brownish orange appearance of the gem (picture a) disappears after treatment, as it becomes purely yellow (picture b),and is distinctly lighter. The "residual" trace is shifted vertically for clarity.

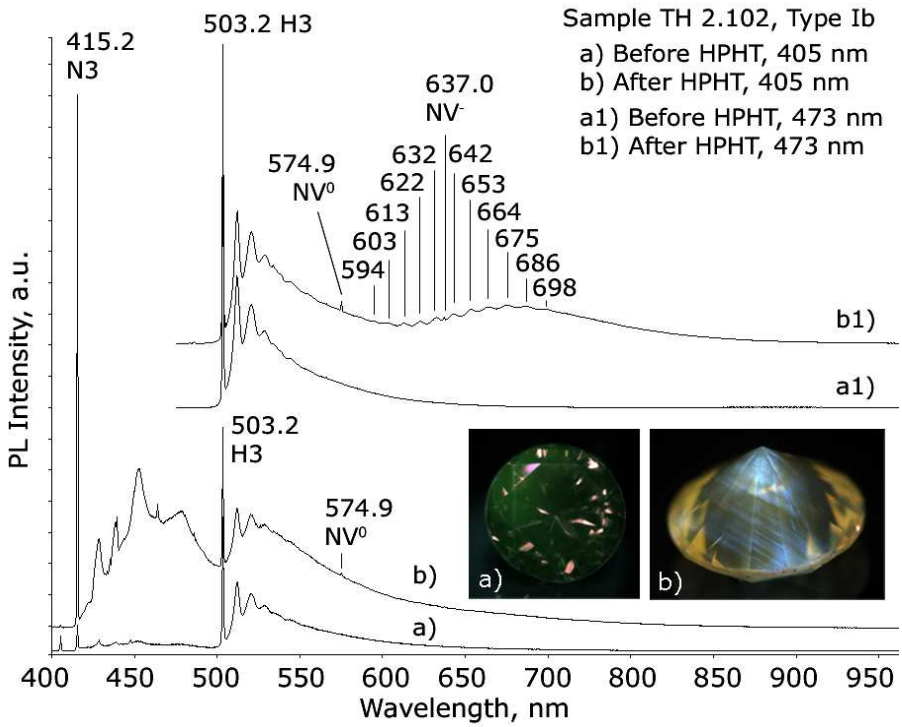


Figure 11. The photoluminescence spectra (405 and 473 nm excitations) of sample TH 2.102, before (traces a and a1) and after irradiation followed by HPHT treatment (trace b and b1). The images show the diamond's luminescence under broadband long wave UV excitation before (a) with a dominant green H3 emission, and after (b) the treatment, with a dominant blue N3 emission. The spectra are shifted vertically for clarity.

5. Discussion and conclusions

The cause of color of natural type Ib diamonds is complex. The comparison of extensive amount of data of the differently colored type Ib diamonds clearly separates them into distinct groups. A classification of type Ib diamonds based on photoluminescence and infrared spectroscopy has been proposed recently [29]; while the classification is based on various criteria, one of the main criterion is the presence and concentration of deformation-related defects.

The vast majority of type Ib diamonds of octahedral growth show distinct signs of plastic deformation; they all show amber center absorption in their infrared spectra and the intensity of the amber centers has proven to be a good indicator of the deformation-related defects present in type Ib diamond, as is the case for all type I diamonds [20]. The deformation related defects that result in a continuum that induces brown coloration are likely extended vacancy defects such as those described for type IIa diamonds [30]. The behavior of the continuum upon HPHT treatment is identical to what is observed for other diamond types, in that it anneals out at temperatures above 2000°C. Besides the amber center such diamonds exhibit variable concentration of vacancy-related defects of which the group of nitrogen-vacancy defects (H3, H2, NV^0, NV^-) can be directly detected by PL spectroscopy in all cases, and by UV-Vis-NIR spectroscopy in samples with higher concentrations of such defects.
Based on the colored graining and strain along (111), the intensity of the amber center infrared absorption, the NV^- / H3 center absorption/emissions and based on the behavior upon HPHT treatment the density of deformation-related defects was estimated qualitatively for each of the color categories. The deformation-related defects are only of importance for the octahedrally grown type Ib diamonds and practically absent in the samples of mixed growth. The olive type Ib diamonds of octahedral growth exhibit the highest density of deformation-related defects, closely followed by brown diamonds, and finally orange to yellow diamonds which markedly lower concentrations. The lowest defect concentration could be found in three unusually large (3.0 to 3.2 ct) brightly colored purely yellow natural diamonds, which also had amongst the lowest C center contents (3.0, 7.6 and 14.1 ppm). In contrast to the deformation defect concentration the brown diamonds exhibited the lowest C center nitrogen content (4.8 – 10.5 ppm), followed by olive samples (5 to 21 ppm, one exceptional stone with 62 ppm) and finally orange diamonds, which had the highest C center nitrogen content of 30 to above 70 ppm.

In synthetic diamonds free from defects other than nitrogen the intensity of color (correctly said, the importance of the absorption in the visible range) correlates directly with the C center concentration. On the contrary, in natural diamonds there are cases for which this is no longer true. There are even bright yellow diamonds which show a "type Ib – like" UV-Vis-NIR absorption spectrum but which are actually type IIa (based on the lack of infrared absorption in the one-phonon region), hence are practically nitrogen-free. Similar situations of type IIa diamonds, vividly colored by nitrogen related defects have been reported before [9, 31] without proposing any explanation. In fig. 12 a vivid yellow mixed-growth, cuboid-octahedral type IaA>>Ib natural diamond is shown with a very low C center content of 1.7 ppm. In addition it was found to be practically free of strain and showed no deformation-related features whatsoever. In comparison a light yellow synthetic diamond crystal with a similar C center content of 2.2 ppm is shown. They both have UV-Vis absorption spectra of

comparable shape (fig. 12). Here the question arises why a diamond with 30% less C center content than a light yellow diamond is of such stronger coloration. It appears logical that some other defect, yet with similar absorption, must be responsible for part of this yellow color. There is a possibility that the Y center is optically active and that it causes also a continuum absorption, and thus yellow coloration. This possibility is based on the observation that nearly pure Y center diamonds are always strongly colored, even though they have rather low C center content, in some cases even undetectable by infrared spectroscopy. There is of course the possibility that an unknown defect, undetected by methods used in this work, is responsible for the additional absorption continuum. This second possibility applies to strongly colored type IIa diamonds.

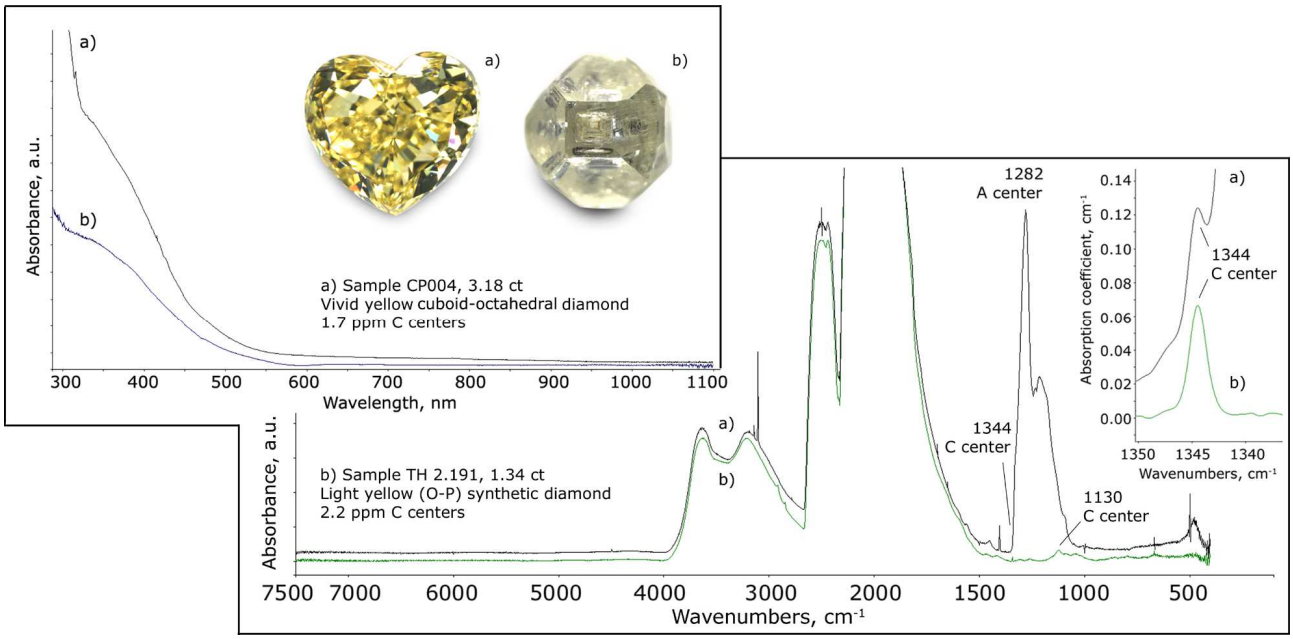


Figure 12. The infrared spectra of a vivid yellow mixed growth cuboid octahedral type IaA>>Ib natural diamond (image a and trace a) and a light yellow (O-P color) synthetic diamond (image b and trace b). While the pale synthetic diamond contains 2.2 ppm of C centers the natural strongly colored diamond contains only 1.7 ppm of C centers. The two stones have similar UV-Vis absorption spectra and a similar thickness of ~5 mm. Even though the comparison is of a facetted gem and a rough diamond it is clear from the spectra and also visually that no matter how one would cut the rough diamond, its final color would be much lighter than the vivid yellow heart shaped diamond. The origin of the much stronger yellow coloration of the natural stone is unknown but it must be assumed that there is another type of defect besides the C center that results in yellow coloration, through the same shape of continuum absorption. The spectra are shifted vertically for clarity.

While photoluminescence proved the best method for the characterization of the majority of defects in type Ib diamonds, it could only be used as an indicator for defect concentration in samples of similar C center nitrogen concentration: the PL intensity from the NV^-, NV^0 (and from the H3 defects when A aggregates are present) was highest in deformed diamonds of very low C center nitrogen content (i.e. less

than about 15 ppm) and there was a clear tendency that the intensity decreased with increasing C center content. The order of materials in which strong NV center related PL appears, also reflects the order of materials in which strong NV center absorptions are measured. The NV^- center absorption is most intense in "olive" diamonds, closely followed by brown diamonds, and it is generally very weak or undetectable in orange and yellow type Ib diamonds.

The PL measurements and observations by luminescence microscopy appear to suggest that C center nitrogen quenches luminescence. This would be consistent with published results [32; 33], suggesting that the quenching happens via a non-radiative energy transfer of the NV centers to the C center by a dipole-dipole mechanism.
A closer look at the PL spectral data and the PL imaging caused a doubt on the quenching mechanism involved: the apparent quenching was evident under broadband UV, 405 nm and 473 nm laser excitations, but practically no intensity difference was observed under 532, 635 and 785 nm laser excitations. Comparing the UV-Vis-NIR absorption spectra of diamonds with apparent quenching under the shorter wavelength excitations and stones with stronger PL under such excitations showed that the UV-Vis-NIR spectra of the stones with "quenching" had their absorption cut-off shifted clearly into the visible – up to >460 nm - while the stones without quenching had their cut-off located somewhere between the UV and 400 nm. These observations suggest that the apparent quenching is mainly caused by the very strong UV-Visible absorption of the C center, which absorbs UV light before it gets to the emitting centers. As a consequence of this strongly reduced UV excitation, there is less PL emission. Hence it could just be that the C center, absorbing UV to green light, acts as a suntan lotion. The lotion (C center equivalent here) absorbs UV before it gets to sensitive cells (the emitting centers equivalent), hence avoiding sunburns (PL emission equivalent).

FWHM measurements of the major ZPL's (H3, NV^- and NV^0 centers) have shown that basically two factors influence the FWHM in type Ib diamonds: the C center content and the plastic deformation.
In consequence diamonds with low C center content show ZPL's with lower FWHM while the ZPL's in the spectra of stones with high C center content have larger FWHM. Hence there is a clear tendency that the lowest FWHM are found in diamonds of low C center content and as little deformation as possible, the largest FWHM in samples of high C center content and as much deformation as possible (Fig 13).
This is in total agreement with published data for type Ia and IIa diamonds on certain defects such as GR1 and the NV centres [34] and follows the general rule that lattice disorder causes an increase of the bandwidths of bands observed e.g. in absorption and emission spectroscopy [35].

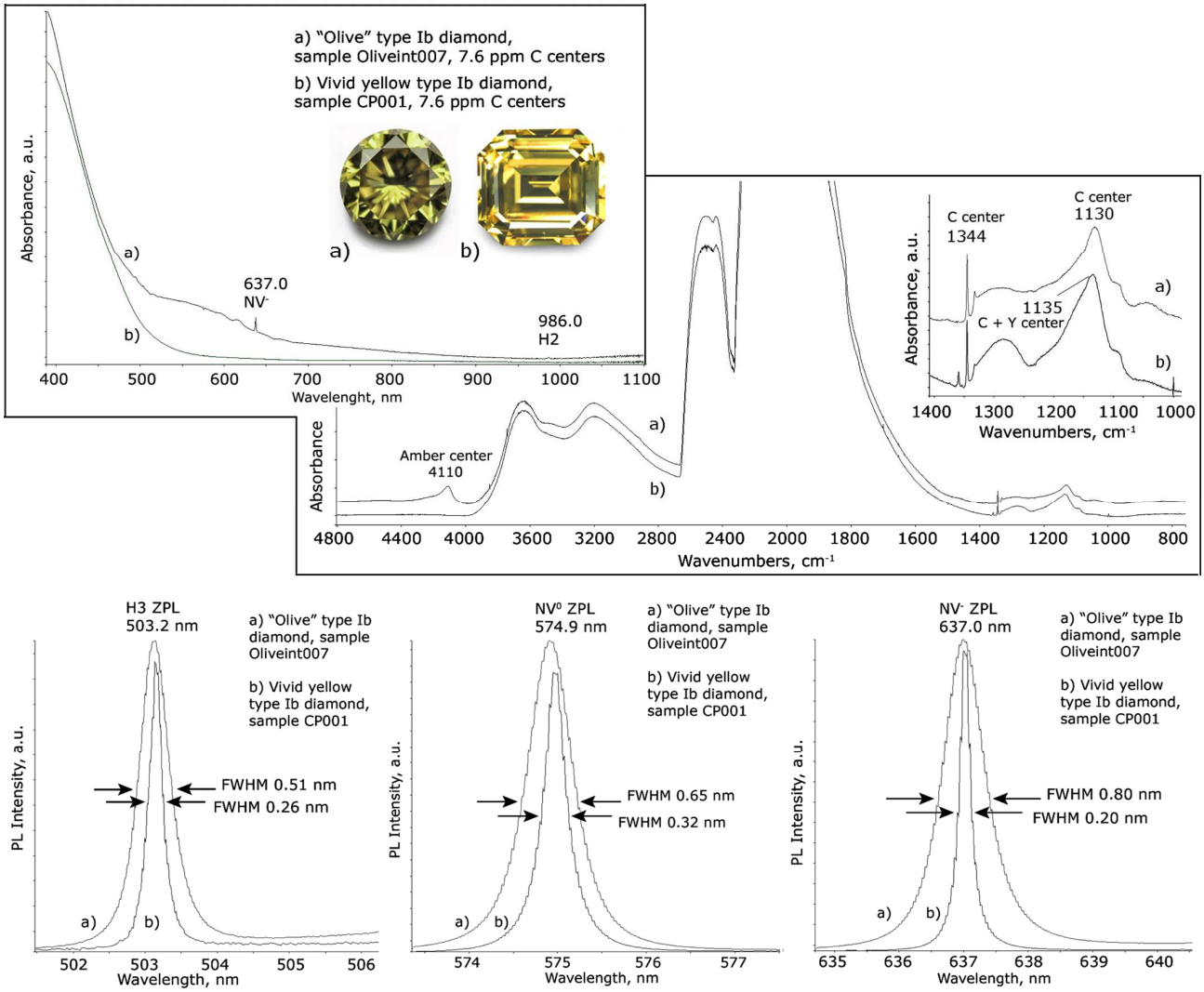


Figure 13. The infrared and UV-Vis-NIR spectra (top graph) of an olive (a) and a yellow (b) natural diamond with identical C center concentrations (7.6 ppm). While the infrared spectrum of the yellow diamond shows only some Y center one-phonon absorption besides the C center absorption, the spectrum of the olive diamond is characterized by distinct amber center absorption, related to plastic deformation. On the bottom graphs the photoluminescence ZPL's of the two diamonds for the major defects (H3, NV^0 and NV^-) are shown and their FWHM are compared. The ZPL's of the olive diamond are distinctly larger, and since C center content of the samples is identical the phenomenon can be attributed to the deformation-related defects of the olive diamond only. The infrared spectra are shifted vertically for clarity.

In stark contrast with octahedral type Ib diamonds, mixed cuboid/octahedral growth (in many cases "reentrant cube" growth) type Ib diamonds (actually type IaA>>Ib) are virtually free from deformation related defects: neither amber center absorption nor NV center group absorption could be detected in such diamonds; instead they are characterized by S1, S2 and S3 centers. Such mixed growth type Ib diamonds have not yet been found in brown or "olive" colors, but exclusively in pure yellows and more rarely yellowish orange in the deeper color gems. From the examination of large

parcels of "vivid yellow" diamonds it has been determined that the vast majority of these purest and brightest yellow natural diamonds are of this specific group.
The Y center seems to play a particular role in the type Ib diamonds; while present in the infrared spectra of most type Ib yellow to orange diamonds it has not yet been detected in brown type Ib diamond and only exceptionally in "olive" diamonds. When this defect dominates the one-phonon infrared absorption then the properties of such "Y center diamonds" are unique. There seems to be a continuous series, spanning from octahedral growth type Ib diamonds with very low Y center content, to practically pure Y center / X center diamonds with very low C center content. There appears to be a threshold of Y center / X center dominance above which no more deformation-related defects can be detected.
The HPHT treatments of natural type Ib diamonds of various colors demonstrate that colors other than yellow are caused by a combination of C centers plus defect(s) very similar to the defects responsible for the brown color of type Ia diamonds. Short HPHT treatments of such deformed type Ib diamonds show that the color of orange, olive and brown type Ib diamond is modified to purely yellow, as the continuum and cut-off of the UV-Vis-NIR spectrum are modified. At the same time, in the IR, the amber center intensity diminishes and there are slight changes due to minor nitrogen aggregation. Hence extended vacancy defects such as vacancy clusters are the proposed candidates for the additional continuum absorption that occurs in the orange, "olive" and brown type Ib natural diamonds. The extended vacancy defect causes the additional continuum absorption visible at wavelengths above 560 nm, which disappears upon HPHT.
In orange type Ib diamonds the color is caused by comparatively high concentrations of C centers plus deformation-related continuum absorption. In brown and olive diamonds the color is caused by low to very low concentrations of C centers plus dominant deformation-related continuum absorption, plus NV^- absorption. Hence a combination of very low C center content plus strong deformation related defects results in either a dull brown or a dull "olive" color. More intense NV^- center absorption results in a greener "olive" color via a small transmission window in the green, due to the slight trough formed on one side by the continuum (related to isolated nitrogen and possibly deformation-related defects) and the other side, by the broad vibronic structure of the NV^- center. In type Ib brown diamonds the nitrogen content is typically even lower than in olive diamonds, and the NV^- absorption weaker; in consequence the absorption cut-off is shifted towards the UV, and the continuum is relatively straight and featureless.
While this paper gives an in-depth view of defects in natural type Ib diamonds and supplies suggestions for a variety of colors observed, some points require further research, as the exact atomic nature and optical activity of the Y center remains unknown for example. There is no explanation for the unusually strong yellow coloration of some diamonds that should be pale yellow, if reasoning is based only on their very low C center content. This leads to the question: why some diamonds with undetectable C centers (only with a type Ib character) can be strongly colored, and finally why there are IIa diamonds with strong yellow and strong orange colors? These challenges bring us to believe that there are some yet unknown color-causing defects that are found associated with isolated nitrogen. Hence, although we seem to have a large body of knowledge on diamond color, some discoveries remain to be made.

References

[1] J. J. Charette, Absorption Spectra of Type I and Type II Synthetic Diamonds, J. Chem. Phys, 37 (12) (1962), p. 3014-3015.

[2] J. J. Charette, (1961), Essai de classification des bandes d'absorption infrarouge du diamant, *Physica*, *27*(11), 1061-1073.

[3] H. B. Dyer, F. A. Raal, L. Du Preez, J. H. N. Loubser, Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond, Phil. Mag., 11 (112) (1965) 763-774.

[4] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, G. J. Lasher, Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond, Physical Review, 115 (6) (1959), 1546-1552.

[5] T. Evans, Diamonds, Contemporary Physics, 17 (1) (1976), 45-70.

[6] T. Evans, Z. Qi, The Kinetics of the Aggregation of Nitrogen Atoms in Diamond, Proc. R. Soc. A, 381 (1780) (1982), 159 - 178.

[7] Breeding, C. M., and Shigley, J. E., 2009, The "Type" Classification System of Diamonds and its Importance in Gemology, Gems Gemol. 45 (2) (2009) 96 – 111.

[8] T. Hainschwang, E. Fritsch, L. Massi, B. Rondeau, F. Notari, The C center isolated nitrogen-related infrared absorption at 2688 cm^{-1}: perfect harmony in diamond. Journal of Applied Spectroscopy, 79 (5) (2012) 737-743.

[9] E. Fritsch, The Nature of Color in Diamonds, The Nature of Diamonds, editor G.E. Harlow, American Museum of Natural History, (1998) 23.

[10] R.G. Farrer, On the substitutional nitrogen donor in diamond, Solid State Commun. 7 (9) (1969) 685.

[11] P. R. Briddon, R. Jones, M. I. Heggie, Theory of N in diamond: The single substitutional defect, the centre and the platelet, International Conference on New Diamond Science and Technology, MRS Proc. (1991) 63.

[12] A. T. Collins, G. S. Woods, An anomaly in the infrared absorption spectrum of synthetic diamond, Phil. Mag. B 46 (1982) 77.

[13] T. Hainschwang, E. Fritsch, L. Massi, B. Rondeau, F. Notari, The C center isolated nitrogen-related infrared absorption at 2688 cm^{-1}: perfect harmony in diamond, J. Appl. Spectrosc. 79 (5) (2012) 737.

[14] T. Hainschwang, E. Fritsch, F. Notari, B. Rondeau, A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absortion: The Y center, Diamond Relat. Mater. 12 (2012) 120.

[15] S. C. Hofer, Collecting and Classifying Coloured Diamonds: An Illustrated Study of the Aurora Collection, Ashland Press Inc., New York (1998).

[16] T. Hainschwang, F. Notari, E. Fritsch, L. Massi, Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions („ABC diamonds"), and the H2 absorption, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 1555.

[17] G.S. Woods, A.T. Collins, Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds, J. Phys. Chem. Solids 44 (5) (1983) 471.

[18] C.M.Welbourn, M.-L.T. Rooney, D.J.F. Evans, A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng mine, J. Cryst. Growth 94 (1989) 229.

[19] J.E. Field (ed.), The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London, (1992).

[20] L. Massi, E. Fritsch, A.T. Collins, T. Hainschwang, F. Notari, The "amber centres" and their relation to the brown colour in diamond, Diamond Relat. Mater. 14 (2005) 1623.

[21] E. Gaillou, J.E. Post, N.D. Bassim, A.M. Zaitsev, T. Rose, M.D. Fries, R.M. Stroud, Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds, Diamond Relat. Mater. 19 (2010) 1207.

[22] S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton, On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond, J. Phys. Condensed Matter 10 (1998) 6171.

[23] L. Massi, étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène, PhD thesis, University of Nantes (2006).

[24] T. Hainschwang T Classification and Color Origin of Brown Diamonds. Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG), University of Nantes/France (2003).

[25] A.T. Collins, K. Mohammed, Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamonds, J. Phys. C 15 (1982) 147.

[26] J.K. Bowmaker, H.J.A. Dartnall, Visual pigments of rods and cones in a human retina, J. Physiol. 298 (1980) 501.

[27] B. Rondeau, E. Fritsch, M. Guiraud, J.-P. Chalain, F. Notari, Three historical « asteriated » hydrogen-rich diamonds : growth history and sector-dependent impurity incorporation, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1658.

[28] A.T. Collins. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, *13*(14) (1980), 2641.

[29] T. Hainschwang, S. Karampelas, E. Fritsch, F. Notari, Luminescence spectroscopy and microscopy applied to study gem materials: a case study of C centre containing diamonds, Miner. Petrol. 107 (3) (2013) 393.

[30] L.S. Hounsome, R. Jones, P.M. Martineau, D. Fisher, M.J. Shaw, P.R. Briddon, S. Öberg, Origin of brown coloration in diamond. *Phys. Rev. B73* (12) (2006), 125203.
[31] J. King, T. Moses, GTLN: Rare Fancy Vivid Orange, Gems Gemol. 33 (3) (1997) 213.

[32] G. Liaugaudas, Luminescence lifetime mpping of optical centres in natural and synthetic diamond, PhD thesis, King's College London (2011).

[33] G. Liaugaudas, A.T. Collins, K. Suhling, G. Davies, R. Heintzmann, Luminescence-lifetime mapping in diamond, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 364210.

[34] D. Fisher, D.J.F Evans, C. Glover, C.J. Kelly, M.J. Sheehy, G.C. Summerton, The vacancy as a probe of the strain in type IIa diamond, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 1636.

[35] N.V. Surovtsev, I.N. Kupriyanov , V.K. Malinovsky, V.A. Gusev, Y.N. Pal'yanov, Effect of nitrogen impurities on the raman line width in diamonds, J Phys. Condens. Matter 11 (1999) 4767.

5. Traitements

5.1. Introduction

Pour donner un résumé bref, les descriptions des cinq types de traitements des diamants sont listées ici:

1) Irradiation par des particules énergétiques, typiquement électrons ou neutrons(Clark et al., 1956b), pour induire des lacunes de carbone et en conséquence les centres GR1 (V^0) et ND1 (V^-).
2) Irradiation suivi par un traitement thermique(Clark et al., 1956a), pour créer des centres du type « NV » (i.e. H4, H3, NV^0, NV^-, H2)
3) Traitement HPHT(Collins et al., 2000; Smith et al., 2000), pour détruire les défauts responsables de la couleur brune et/ou rose dans tous les types du diamant, et pour créer le défaut H3 et/ou pour introduire des centres C dans les diamants Ia.
4) Irradiation suivi par traitement HPHT(Collins, 1980; Hainschwang and Notari, 2012), pour dissocier et/ou agréger l'azote plus facilement.
5) Traitement HPHT suivi par irradiation et traitement thermique(Wang et al., 2005), pour créer le centre C et des centres NV^0 et NV^- dans des diamants type Ia et en conséquence induire une couleur rose à rouge.

Le chapitre traitement inclut les résultats de l'irradiation aux électrons suivie par traitement thermique, de l'irradiation suivie par traitement thermique et traitement HPHT et finalement du traitement HPHT seul. Le but de cette section est de démontrer les changements de couleur et de luminescence et de suivre la formation/destruction des défauts pour aider de comprendre certains questions qui ont apparues pendant l'analyse des diamants qui contiennent des centres C et des diamants avec un caractère Ib.

5.2. Irradiation et chauffage des diamants Ib et Ib/IaA avec centre Y

Trois diamants de couleur mixte entre jaune et orange de ce type spécifique ont été traités par irradiation aux électrons de 10 MeV. Il a été montre ailleurs dans ce travail que la luminescence verte du centre H3 de ce type de diamant avant traitement est liée à la déformation plastique après croissance et qu'elle se trouve typiquement dans des plans très fines parallèle (111).

Dans les tableaux 13, 14 et 15 les images des trois diamants à chaque étape du traitement sont affichées, sous lumière de jour et sous excitation « Xénon LW » et « Xénon SW » du microscope de luminescence.

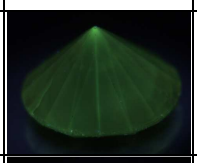
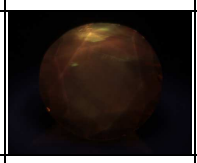
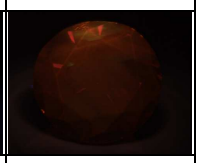
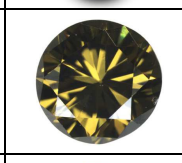
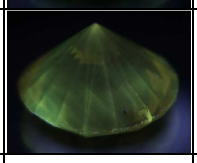
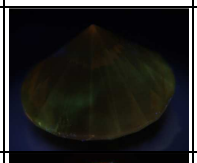
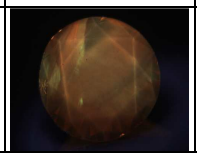
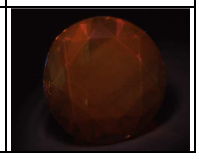
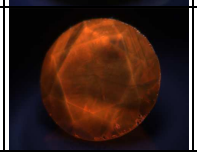
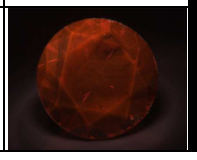
Après irradiation les trois diamants ont eu une couleur « olive » qui se transforme à basse température (à partir de 400°C) à une couleur moins verte. A 600°C la couleur commence de shifter légèrement vers le brun, et à 700°C les trois pierres changent couleur dramatiquement: la couleur devient un mélange entre brun, orange et rose. La couleur ne change pratiquement pas entre 800 et 1310°C. La luminescence change doucement de vert à vert-orange entre 400 et 600°C, à 700°C la luminescence devient principalement orange et montre souvent quelques zones vertes. La luminescence orange origine du centre NV^0, donc par évidence la température critique pour faire migrer les lacunes dans ces diamants se trouve entre

600 et 700°C : à 600°C le centre NV^0 est formé très lentement, et à 700°C rapidement. Entre 700 et 1310°Cla luminescence change légèrement et le centre H3 est de nouveau un peu plus visible à partir de 900°C.

5.2.1. Diamant TH 2.136

Cet échantillon a des propriétés très caractéristiques pour les diamants type Ib avec centre Y « orange », ce qui est en fait un mélange entre jaune, orange et brun: une luminescence verte faible du centre H3 dans des lamelles parallèle (111) associée avec la déformation plastique et donc une croissance octaédrique « normale ». La couleur change à « olive » après irradiation aux électrons de 10 MeV, et devient moins verte et plus jaune entre 400 et 500°C. A 600°C la couleur devient légèrement brune et la luminescence orange commence à apparaitre; à 700°C la couleur change drastiquement à orange brun avec sous-teinte rose et la luminescence devient orange (Tableau 13). La croissance octaédrique est confirmée par l'image de cathodoluminescence qui est dominé par des très fines bandes de CL parallèle (111) (Fig. 132).

Tableau 13. L'échantillon TH 2.136, un diamant du type Ib>IaA>centre Y, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.136							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

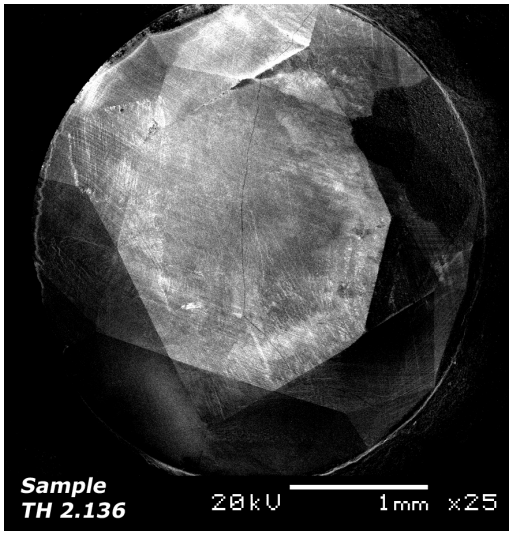


Fig. 132. Une image monochrome de la cathodoluminescence du diamant TH 2.136 après irradiation et chauffage à 1310°C montre une croissance octaédrique standard.

En spectroscopie infrarouge (Fig. 133) il est apparent que l'irradiation seule n'induit aucune absorption additionnelle. Après chauffage à 700°C H1a – qui est à peine détectable à après chauffage à 500°C – devient plus intense et une absorption faible à 1502 cm^{-1} est formée, qui disparait de nouveau après chauffage à 1050°C. Dans le domaine proche infrarouge le centre H1b est détectable à partir de 700°C, la position est 4937 cm^{-1} à 800°C (à cause d'une bande supplémentaire qui donne une asymétrie à cette absorption) et 4934 cm^{-1} à >800°C. A 900°C on voit une absorption très faible à 5145 et 5113 cm^{-1}, à 1050°C le pic à 5145 cm^{-1} augmente en intensité et la bande à 5113 cm^{-1} disparait. A 1200°C le centre H1b montre un comportement surprenant: il perd 30% en intensité, devient asymétrique avec une épaule apparente à 4980 cm^{-1} et il se manifeste une absorption à 5080 cm^{-1} et une à 5345 cm^{-1}. La décomposition spectrale de l'absorption H1b asymétrique montre qu'elle cette asymétrie est le résultat d'un bande additionnelle qui se trouve à 4950 cm^{-1} et non à 4980 cm^{-1}. Toutes ces bandes disparaissent à 1310°C, et H1b augmente en intensité par un facteur de 2.5.

Deux bandes larges 5950 et 6500 apparaissent et/ou augmentent en intensité à partir de 900°C; leur intensité maximale est atteinte à 1200°C, à 1310°C ces absorptions diminuent rapidement.

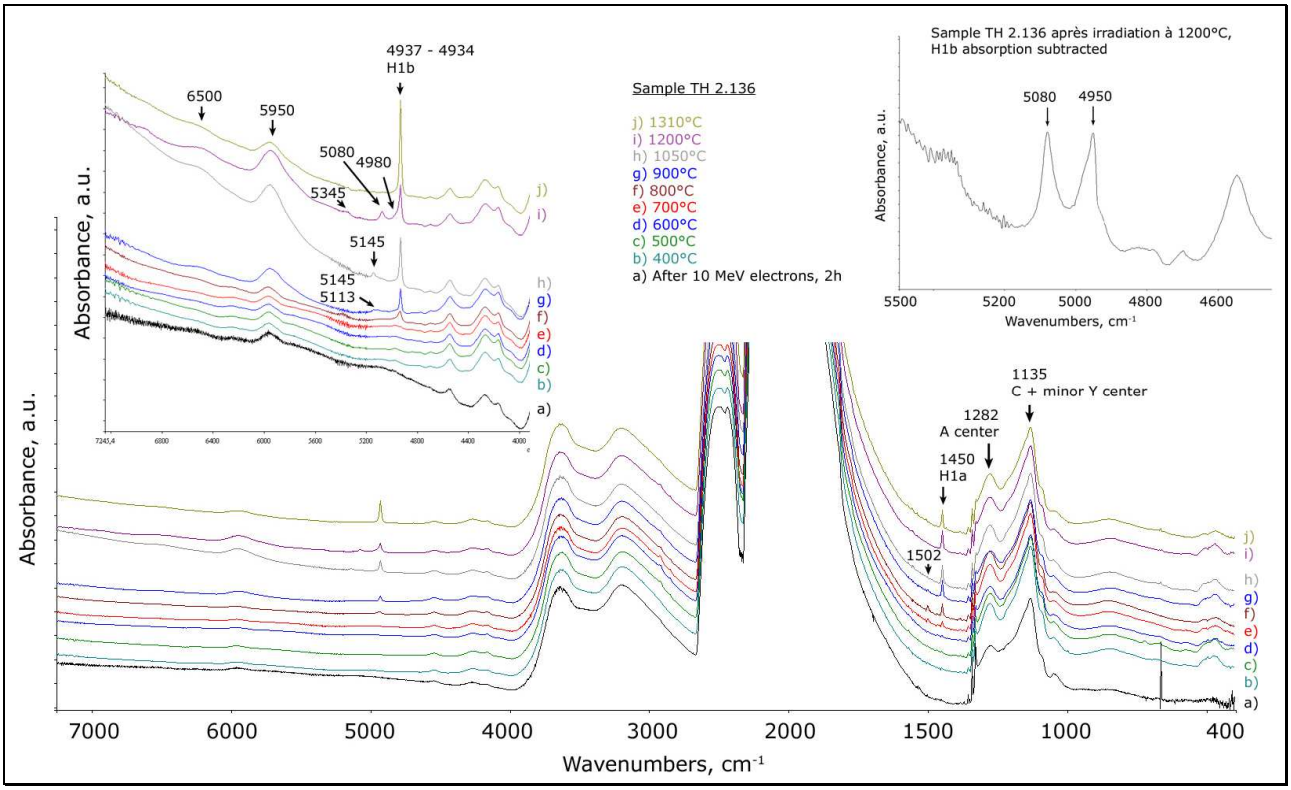


Fig. 133. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.136 après irradiation aux électrons et chauffage entre 400 et 1310°C. Le chauffage introduit une variété d'absorptions, entre d'autres le H1b plus des absorptions jamais décrites à 4980 (en réalité à 4950, voir résultat soustraction spectrale), 5080, 5113 et 5145 cm^{-1}.

Le spectre UV-Vis-NIR avant traitement est caractérisé par un continuum plus une faible absorption H2. Après irradiation une faible absorption GR1 est détectable, deux absorptions à 489.0 et 523.7 nm et finalement une bande large centrée à 620 nm, qui n'est pas corrélée à la structure vibronique du GR1. Cette bande plus les absorptions à 489.0 et 523.7 nm disparaissent à basse température de chauffage, à 400°C aucune entre eux n'est détectable. L'absorption à 594.4 nm qui est présente déjà après l'irradiation simple devient plus intense jusqu'à 800°C, diminue à 900°C et disparaît à 1050°C. Le GR1 intensifie jusqu'à 600°C et disparait à 800°C. A 600°C on voit que le centre NV- commence à se former, et il devient le défaut dominant à partir de 700°C.

Une absorption inconnue à 1070 nm est détectable après chauffage à 400°C et augmente en intensité jusqu'à 800°C; à 1050°C cette bande disparait

En regardant l'évolution des spectres dans figure 134 il est apparent que le changement de couleur drastique se passe à un point près de 700°C, et qu'à partir de 800°C il ne se passe plus grande chose concernant la modification de couleur. La couleur pas très attractive de ce diamant après irradiation et chauffage est le résultat du centre NV^- très fort qui se superpose sur le continuum présent avant le traitement. Comme le continuum de cette pierre est très intense la couleur induite par la bande forte du centre NV^- n'est pas rose, pourpre ou rouge comme décrit autrefois pour des diamants traités qui contiennent des centres C (Moses et al., 1993; Wang et al., 2005), mais plutôt brun-orange avec une sous-teinte rose assez discrète.

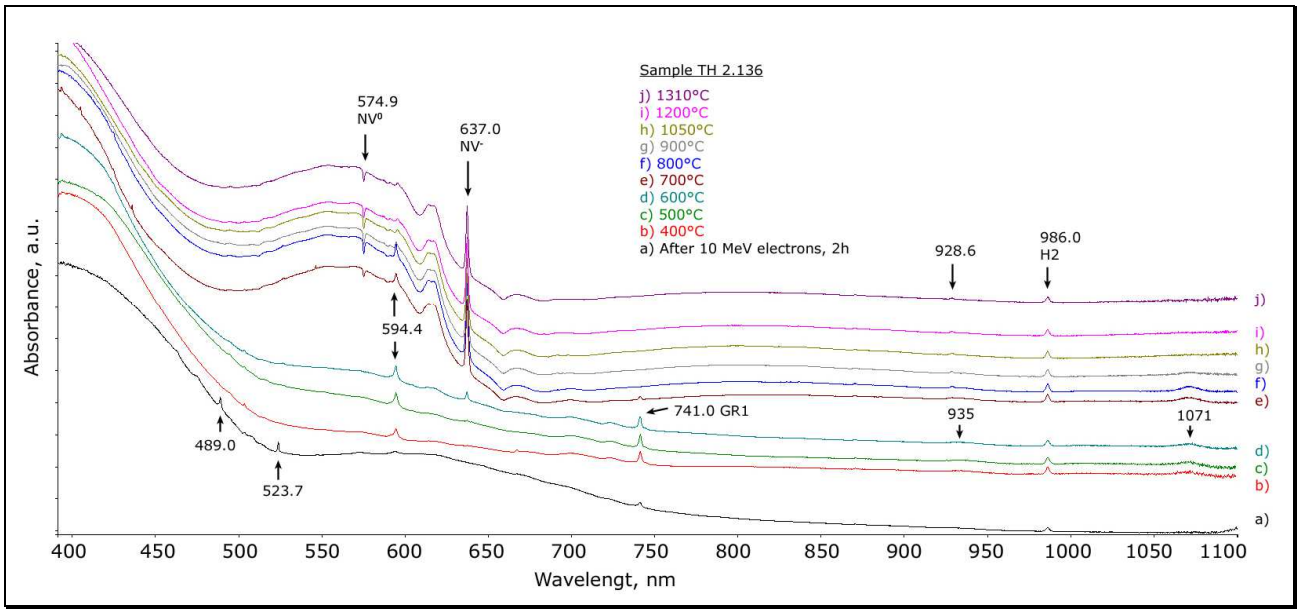


Fig. 134. Les spectres UV-Vis-PIR du diamant TH 2.136 après irradiation aux électrons et chauffage entre 400 et 1310°C. L'irradiation cause un GR1 très faible, une absorption à 594.4 très faible, une bande large centrée à 620 nm et des absorptions étroites à 489.0 et 523.7 nm. Le chauffage élimine la bande large plus les deux absorptions étroites et introduit une variété d'absorptions, et entre eux c'est le centre NV^- qui domine à partir de 700°C.

En photoluminescence excitée par laser 405 et 473 nm ce diamant montre un spectre dominé par une ZPL à 488.8 nm, qui montre une structure vibronique très bien développée et qui n'est plus détectable à 400°C (Fig. 135). A sa place plusieurs autres émissions apparaissent à 400°C, à 487.6 nm, 490.3 nm et 492.1 nm, pendant que la bande à 486.3 nm augmente en intensité. A 500°C la bande à 492.1 nm disparait et il se forme un tout petit pic à 491.5 nm, et après 600°C seulement les pics à 487.6 nm, 490.3 nm et 491.5 nm résistent. A 700°C l'émission à 490.3 nm est par loin la plus forte entre cette série et le pic à 487.6 nm devient quasi aussi faible que le pic à 491.5 nm. A 800°C l'émission à 490.3 devient faible et deux pics très faibles à 491.9 et 489.5 nm apparaissent. A 900° tous ces pics disparaissent.
Après chauffage à 800°C les centres NV^0 et NV^- sont les défauts principaux qui sont détectables.

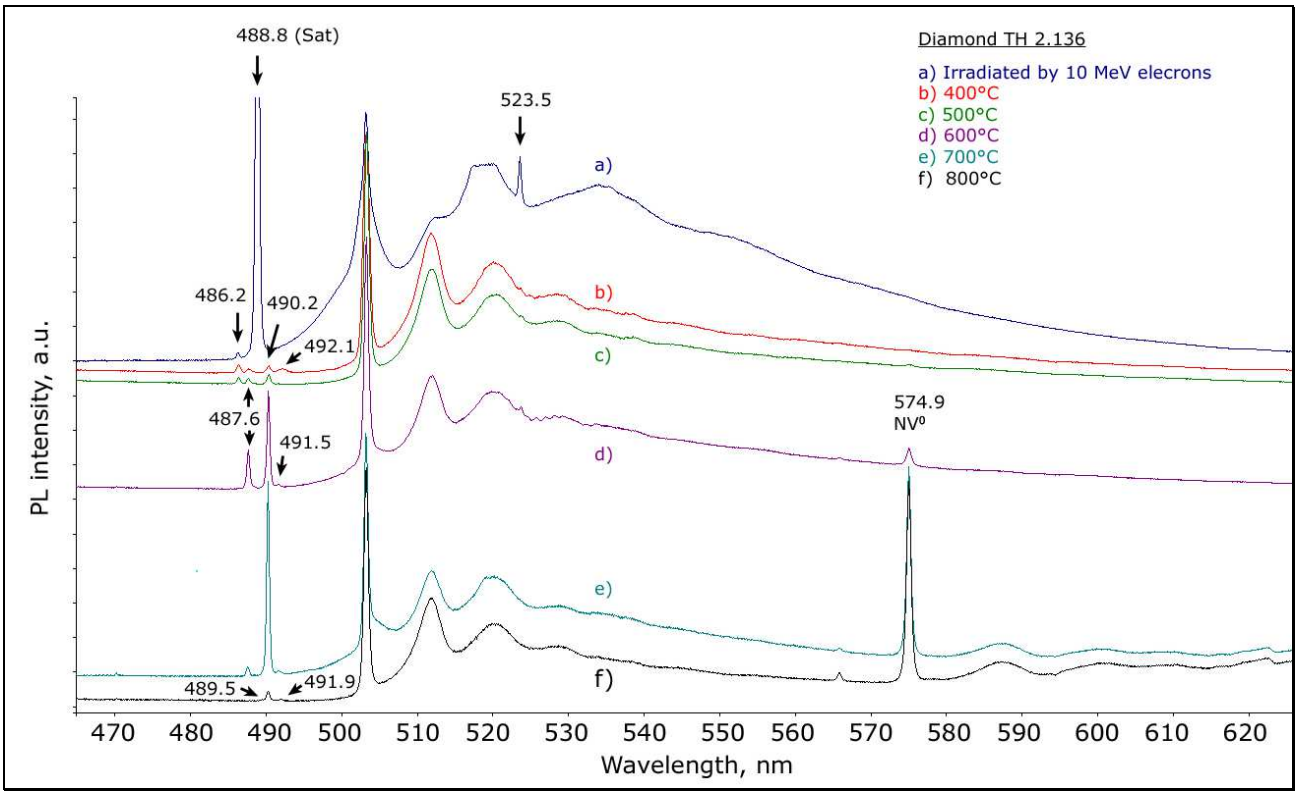


Fig. 135. Les spectres de photoluminescence du diamant TH 2.136 après irradiation aux électrons et chauffage entre 400 et 800°C. L'irradiation induit une très forte emission à 488.8 nm et un pic à 523.5 nm, avec le chauffage ces émissions disparaissentet le centre NV^0 est formé.

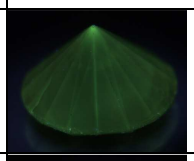
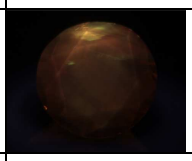
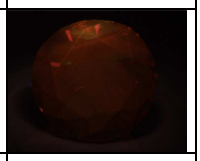
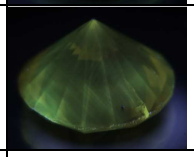
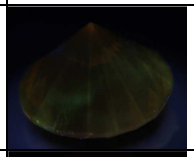
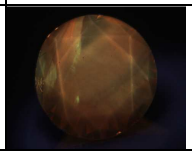
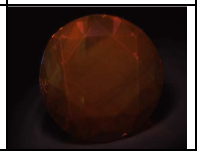
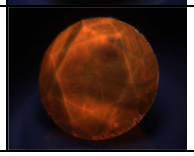
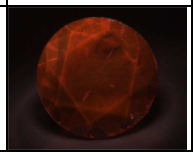
Les autres diamants de ce type spécifique montrent un comportement très similaire au traitement, donc pour ces échantillons seulement les points qui diffèrent des propriétés du diamant TH 2.136 sont décrites.

5.2.2. Diamants TH 2.135 et TH Ib-1

Les diamants TH 2.135 et TH Ib-1 sont également des diamants avec une couleur entre orange, jaune et brun. Les deux montrent précisément le même comportement comme le diamant TH 2.136, la couleur finale étant brun-orange avec une sous-teinte rose.

Les propriétés de luminescence et spectroscopie de ces deux diamants sont également identiques à celles du diamant TH 2.136, avec des petites variantes. Des détails sur ces variantes peuvent être trouvés dans la légende de chaque figure.

Tableau 14. L'échantillon TH 2.135, un diamant du type Ib>IaA>centre Y, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.135							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

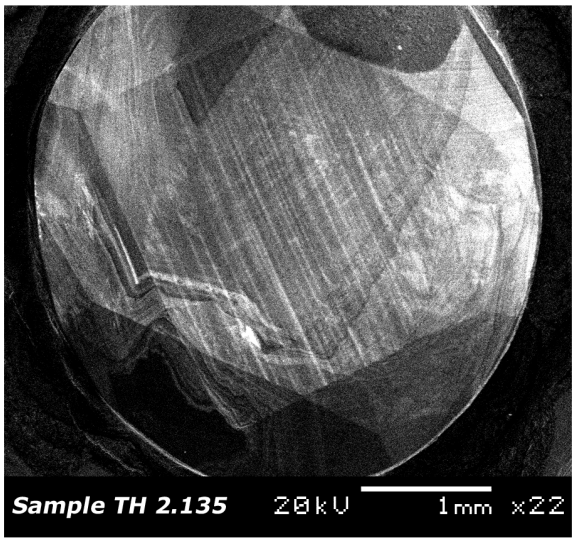


Fig. 136. Une image monochrome de la cathodoluminescence du diamant TH 2.135 après irradiation et chauffage à 1310°C montre une croissance octaédrique plutôt standard avec quelques secteurs quasiment inertes et des indications que la pierre a été fracturée durant la croissance.

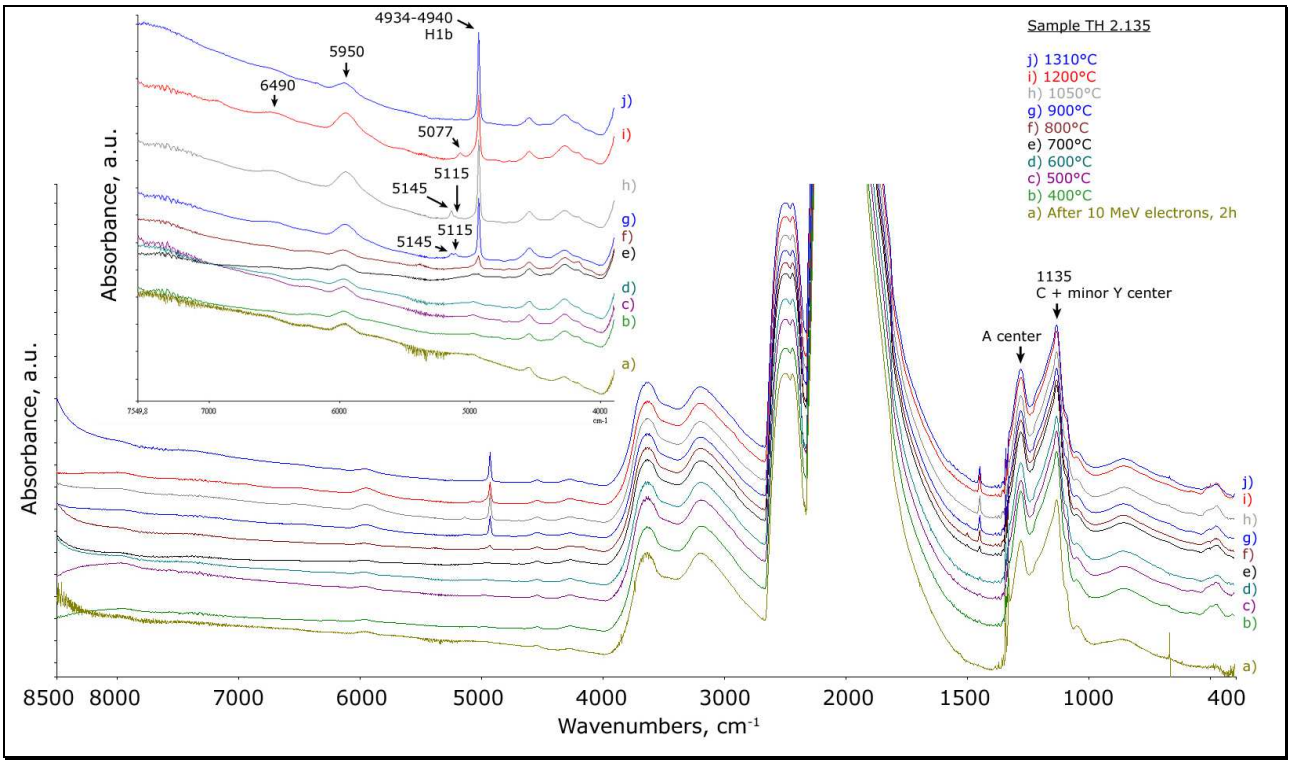


Fig. 137. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.135 après irradiation aux électrons et chauffage entre 400 et 1310°C. Le chauffage introduit une variété d'absorptions, entre d'autres le H1b plus des absorptions jamais décrites à 5077, 5115 et 5145 cm^{-1}.

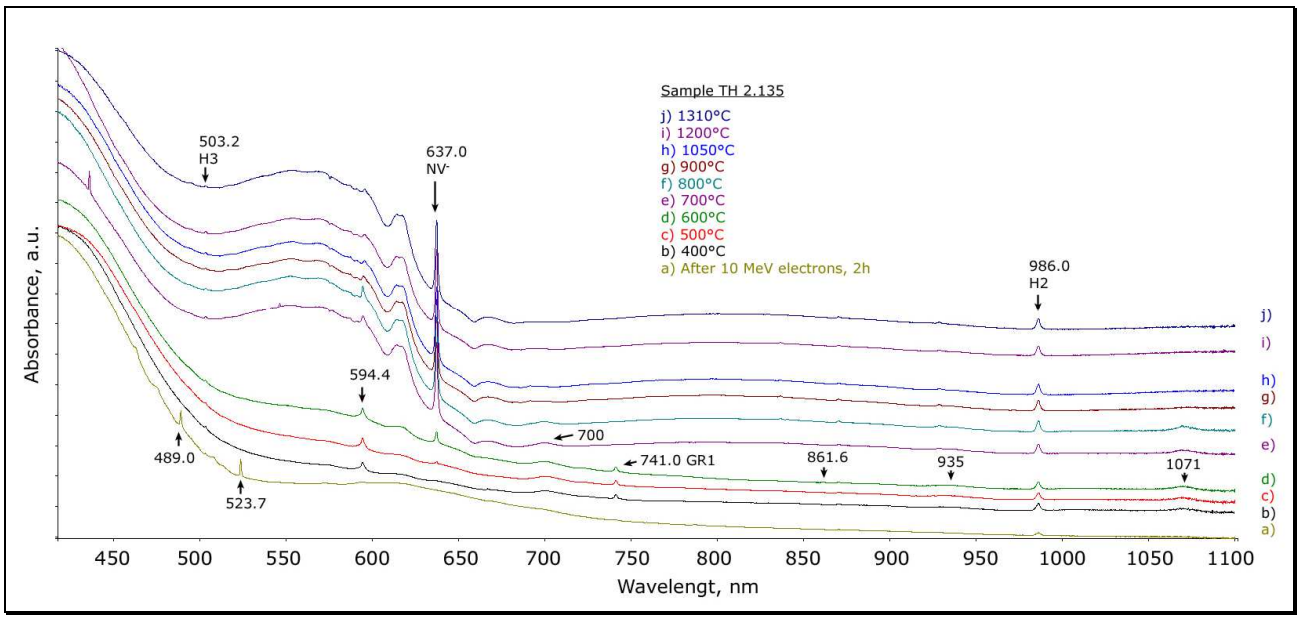
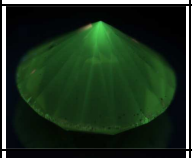
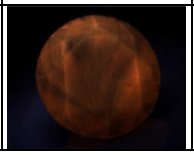
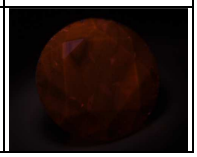
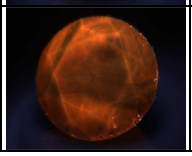


Fig. 138. Les spectres UV-Vis-PIR du diamant TH 2.135 après irradiation aux électrons et chauffage entre 400 et 1310°C. L'irradiation cause un GR1 très faible, une absorption à 594.4 très faible, une bande large centrée à 620 nm et des absorptions étroites à 489.0 et 523.7 nm. Le chauffage élimine la bande large plus les deux absorptions étroites et introduit une variété d'absorptions, et entre eux c'est le centre NV$^-$ qui domine à partir de 700°C.

Tableau 15. L'échantillon TH Ib-1, un diamant du type Ib>IaA>centre Y, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH Ib-1							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

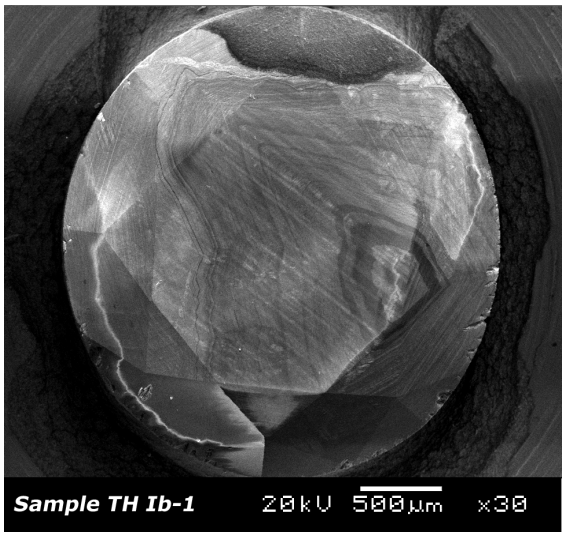


Fig. 139. L'image monochrome de cathodoluminescence du diamant TH Ib-1 montre que ce diamant a eu une croissance octaédrique et qu'il a été déformé plastiquement.

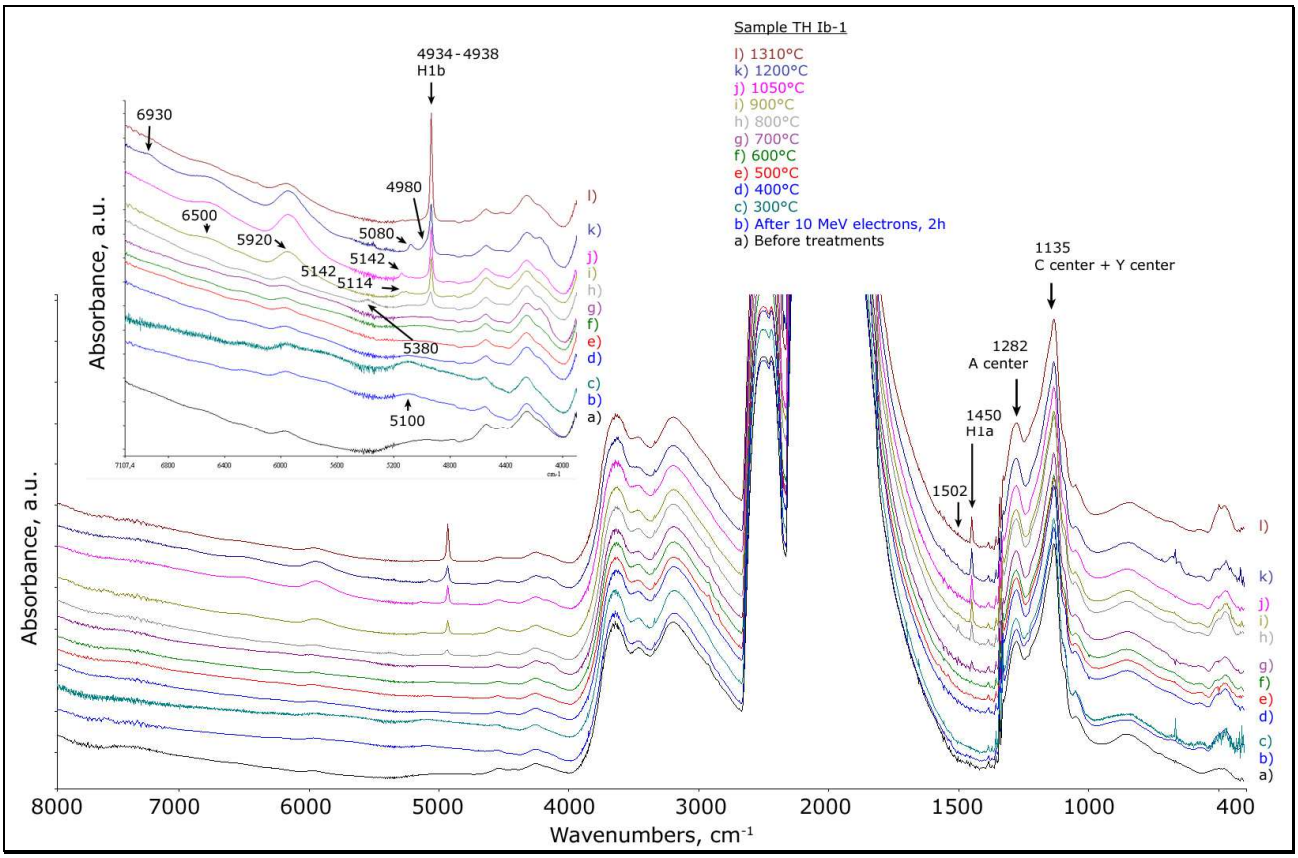


Fig. 140. Les spectres infrarouges du diamant TH Ib-1 avant et après traitements. Après irradiation une faible bande large à 5100 cm^{-1} est formée et après chauffage entre 700 et 800°C des centres apparaissent, comme H1a, H1b, 5114, 5142, 5080, 4980 cm^{-1} plus des bandes larges dans le PIR.

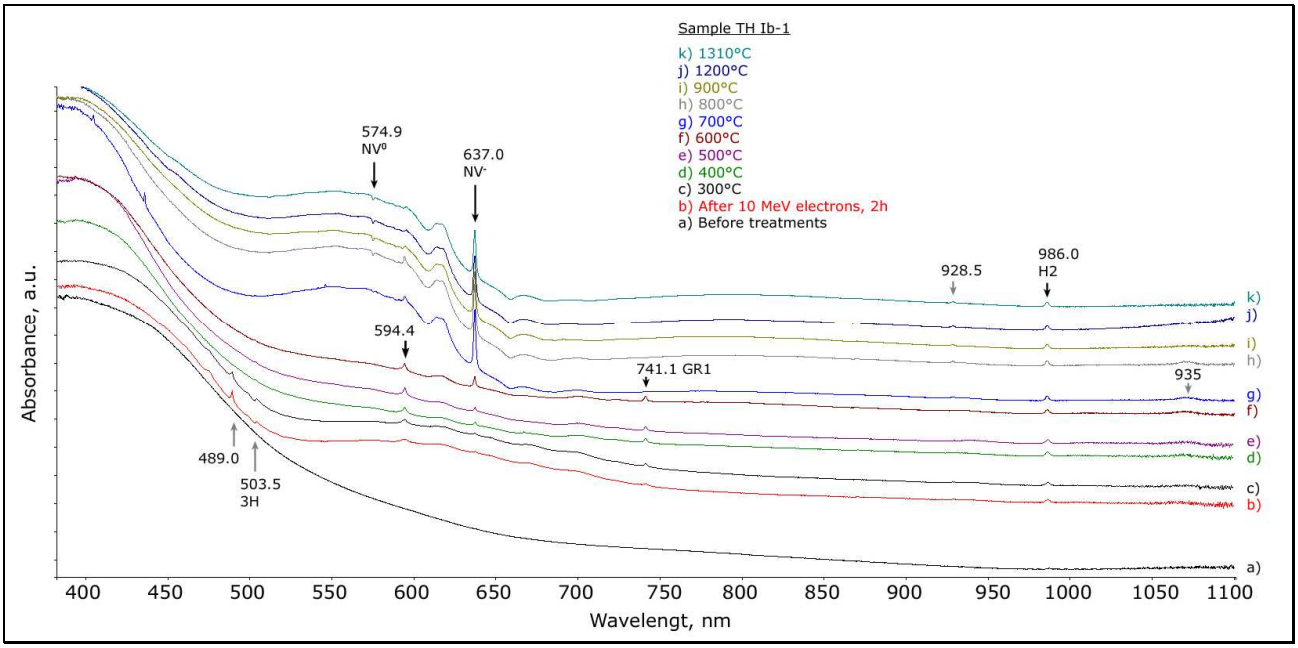


Fig. 141. Les spectres UV-Vis-PIR du diamant TH Ib-1 après irradiation aux électrons et chauffage entre 300 et 1310°C. L'irradiation cause un GR1 très faible, une absorption à 594.4 faible, une bande large centrée à 620 nm et des absorptions étroites à 489.0 et 503.5 nm (3H). Le chauffage élimine la bande large plus le GR1, le H3 et l'absorption à 489.0 et introduit une variété d'absorptions, et entre eux c'est le centre NV^- qui domine à partir de 700°C.

5.3. L'irradiation et chauffage des diamants Ib et IaA>Ib sans centre Y

Les diamants avec des centres C mais qui ne contiennent pas de centres Y qui ont été traités durant cette thèse montrent tous un comportement assez spécifique et souvent spectaculaire: tous ces diamants – qui étaient « olive » avant le traitement – tournent pourpre après irradiation et chauffage à 700°C et développent une luminescence fortement sectionnée qui se manifeste généralement comme luminescence de « fond » rouge (liée au centre NV^0 et surtout le centre NV^-) avec une croix de symétrie trois plus des petits secteurs de luminescence verte (liée au centre H3). Ce comportement est démontré dans les tableaux 16, 17, 18 et 19.

Comme déjà décrit pour les diamants type Ib et IaA>Ib qui contiennent des centres Y, le centre NV^- est le défaut responsable du changement de la couleur et que ces centres sont créés à partir de 600°C ; à 700°C ce centre domine le spectre et cela reste le cas jusqu'à la température maximale de 1310°C qui a été utilisée durant ce travail. Les résultats analytiques des diamants TH 2.208 et TH 2.187 sont présentés et commentés en détail, pour les autres échantillons de ce type spécifique seulement les tableaux et figures sont inclus et restent sans commentaire supplémentaire à part de la légende associée à chaque tableau/figure. Ces diamants montrent tous – avec des petites variations – les mêmes caractéristiques comme les diamants TH 2.208 et TH 2.187.

5.3.1. Diamant TH 2.208

Cet échantillon était « olive » avant l'irradiation et a changé assez peu après irradiation et chauffage jusqu'à 500°C. Immersion en alcool montre que ce le traitement a créé des secteurs bleus (qui correspondent aux secteurs de luminescence verte pure – tableau 16) et jaunes (qui correspondent aux secteurs de luminescence « rouge verte » - tableau 16) (Fig. 142).

Fig. 142. Le diamant TH 2.208 après irradiation et chauffage à 500°C, en immersion en alcohol. On voit du « graining » coloré qui traverse la pierre, et des secteurs bleus et jaunes. Les secteurs bleus correspondent aux secteurs de luminescence verte plus soutenue et pure qui se voit sous forme de croix avec une symétrie trois dans les images de luminescence dans tableau 16.

L'évolution de la couleur du diamant et de sa luminescence sous le microscope de luminescence est affichée dans tableau 16.

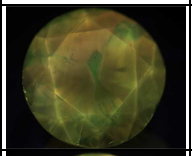
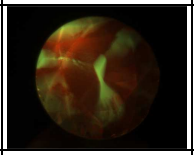
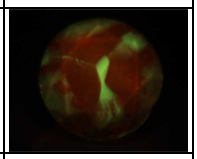
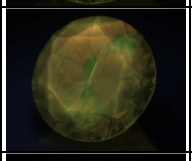
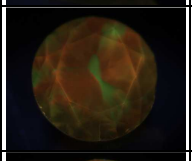
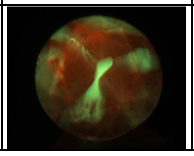
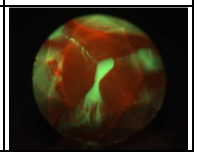
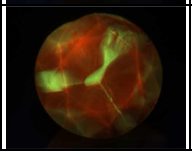
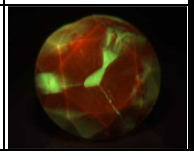
La couleur commence de changer notablement à 600°C, quand une sous-teinte brune apparait; à 700°C la couleur change drastiquement à pourpre.

Immédiatement après irradiation des secteurs de luminescence plus verts dans un « fond » d'une luminescence de couleur rouge et verte mélangée apparaissent. Le contraste entre les secteurs devient de plus en plus fort après chauffage. A 600°C l'intensité de la luminescence commence d'augmenter et à 700°C elle devient beaucoup plus forte et le contraste entre le les secteurs verts et rouges très prononcé.

Le motif apparente dans cette pierre à partir de 600°C est une croix de symétrie trois de luminescence verte dans un fond de luminescence rouge.

Ce motif de luminescence pourrait faire penser à une croissance mixte similaire à ce qu'on observe pour les diamants synthétiques HPHT mais les propriétés microscopiques spectroscopiques du diamant 2.208 indiquent une croissance octaédrique « classique » avec une forte déformation plastique après la croissance. Cette conclusion est confirmée à travers l'analyse via cathodoluminescence: l'image CL affichée dans figure 143 montre des bandes de CL gris parallèle à (111) qui traversent toute la pierre non-interrompues en trois directions ; les secteurs sous forme de croix plus les autres secteurs associés de CL intense proviennent d'évidence d'une croissance antérieure, et le « fond » moins lumineux à une croissance postérieure.

Tableau 16. L'échantillon TH 2.208, un diamant du type IaA>Ib, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.208							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

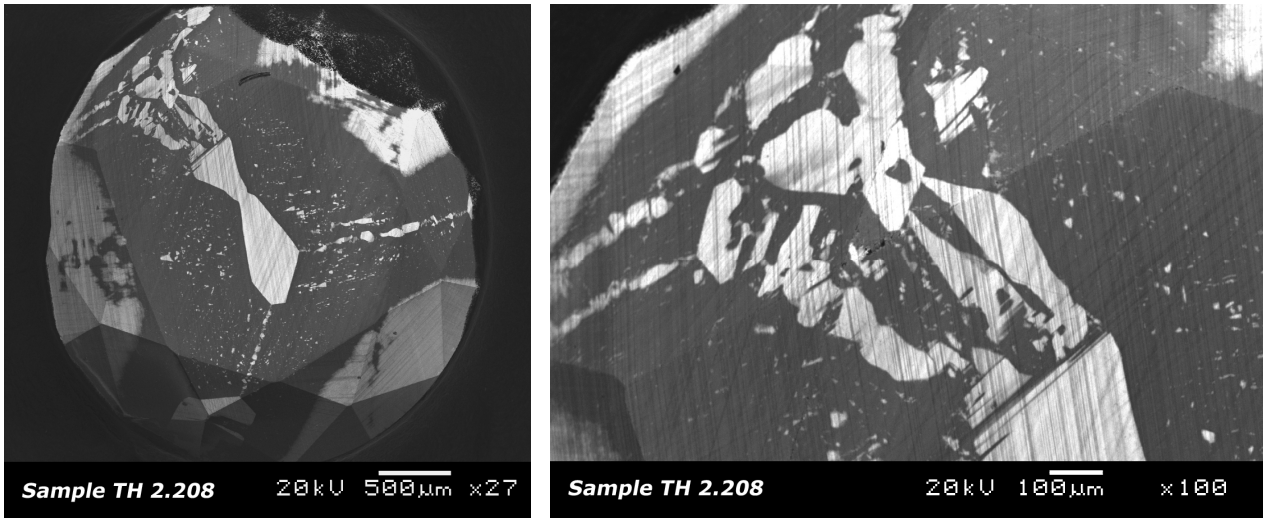


Fig. 143. Deux images monochromes de la cathodoluminescence du diamant TH 2.208 après irradiation et chauffage à 1310°C. Les mêmes secteurs visibles sous luminescence UV sont discriminés encore mieux par CL. Ces images montrent les mêmes caractéristiques que pour les échantillons TH 2.206, avec le « graining » qui traverse tous les secteurs ininterrompu.

En spectroscopie infrarouge (Fig. 144) l'irradiation cause un centre H1a – qui augmente en intensité jusqu'à la température maximale - plus une bande large à 5100 et une à 5830 cm^{-1}; il n'est pas sûr si la modification de l'amber center visible est liée à l'irradiation ou si la pierre a été analysé sous UV avant que le spectre a été acquise: la sensibilité de l'amber center aux radiations UVL a été noté après les expériences de traitements ont déjà été terminées. Le comportement de l'amber center visible entre les spectres de la pierre non-traitée et la pierre après irradiation est identique à ce qu'on observe avec la technique « PIA ». Le centre H1b apparait à 700°C, atteint son intensité maximale à 1050°C et commence à diminuer à 1200°C. Une bande large se forme à 5900 cm^{-1} autour de 800°C et se déplace à 5930 cm^{-1} à 1050°C ; elle diminue en intensité à partir de 1200°C.

Une toute petite absorption à 1502 cm^{-1} apparait à 700°C, atteint son intensité maximale à 800°C et disparait à 1050°C.

Dans figure 145 les spectres de ce diamant sont présentés après qu'il a été retaillé sous forme d'une plaque parallèle pour faire des micro-spectres des zones individuelles. Pour ces spectres chaque zone a été isolée en utilisant une feuille d'indium pour couvrir la pierre. Les spectres montrent clairement ce qui semble logique vu que la zone de luminescence verte est riche en centre H3 et la zone de luminescence rouge riche en centre NV^-: la zone de la « croix » est riche en centre A pendant que la zone du « fond » est riche en centre C et comparativement pauvre en centre A. Ceci confirme ce qui a été indiqué avant, que le secteur sous forme de croix de luminescence verte et couleur jaune origine d'une croissance différente aux secteurs de couleur pourpre et de luminescence rouge.

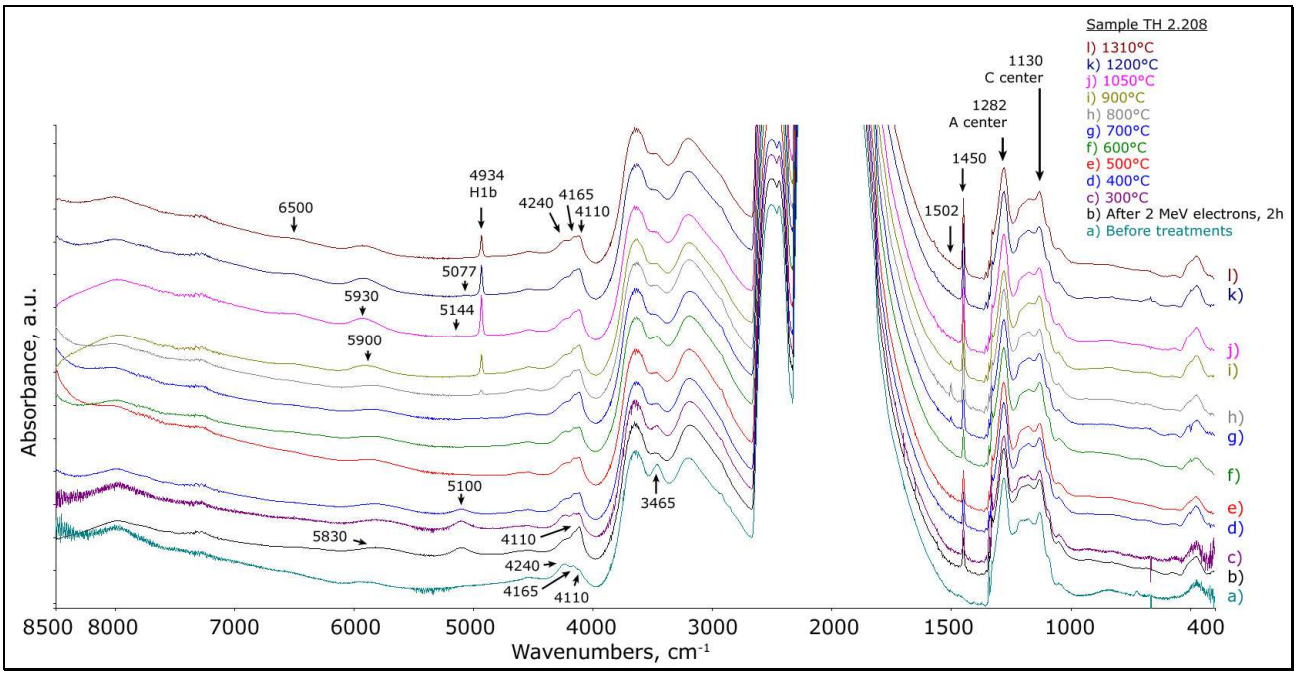


Fig. 144. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.208 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment H1a plus des bandes larges dans le PIR, en chauffant H1a augmente, les bandes larges disparaissent pendant qu'ils se forment une absorption à 1502 cm^{-1}, H1b et des nouvelles bandes larges dans le PIR.

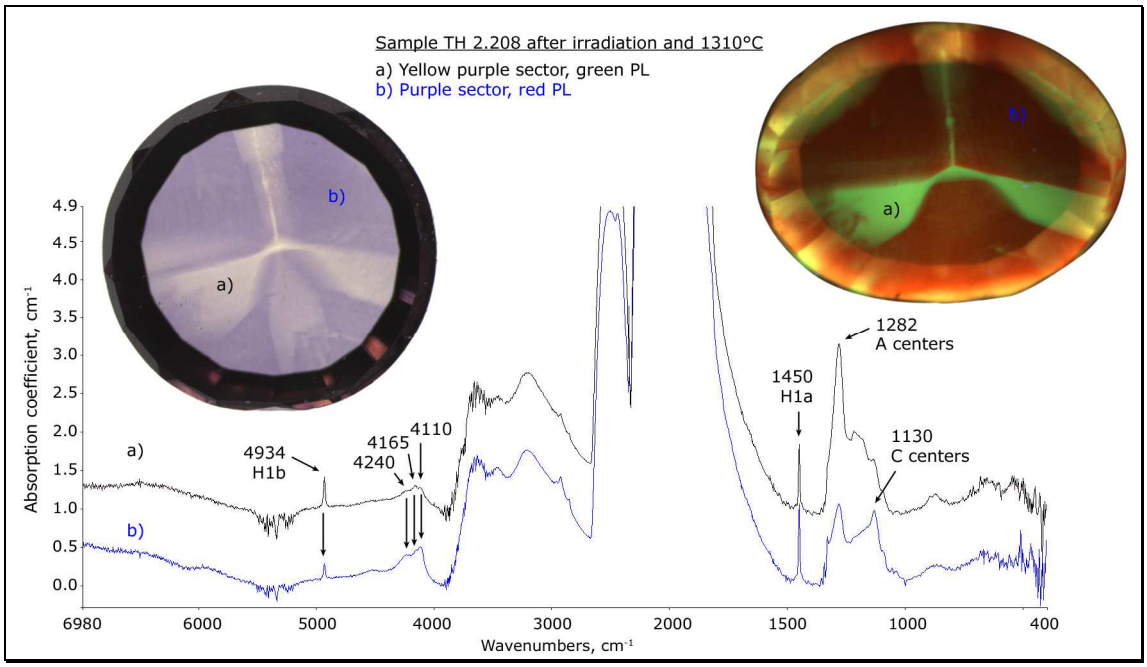


Fig. 145. Les micro-spectres infrarouges des secteurs individuels du diamant TH 2.208 après irradiation et chauffage à 1310°C. Pour pouvoir acquérir les spectres de ces secteurs la pierre a été retaillée sous forme d'une plaque à deux grosses faces parallèles; les secteurs de croissance sont visibles dans les deux images, à gauche en immersion dans le di-iodométhane et à droite sous excitation « SWUV » intense (avec des UV < 300 nm). Le secteur « étoile Mercedes » est plus riche en azote sous forme de centres A et pauvres en centres C pendant que les secteurs pourpres sont pauvres en azote agrégé mais riches en centres C. Ceci démontre pourquoi le secteur « étoile » est moins pourpre et luminesce vert pendant que les autres secteurs sont pourpres et luminescent rouges : le défaut principale formé dans le secteur « étoile » est le centre H3 et dans les secteurs pourpres le centre NV^0 et NV^-. Ces résultats indiquent que le secteur « étoile » est un secteur de croissance essentiellement différent aux secteurs pourpres.

En spectroscopie UV-Vis-NIR (Fig. 146) le comportement pour ce diamant est en gros identique avec celui décrit pour les diamants type Ib avec centre Y, avec quelques différences importantes: après irradiation le GR1 est beaucoup plus intense et le ND1 est détectable; le ND1 (la lacune négative) est indétectable dans les diamants type Ib avec centre Y car dans ces échantillons le teneur en centre C est relativement élevé et donc l'absorption du ND1 trop intense pour être résolue. Dans le diamant 2.208 le centre ND1 disparait à 800°C, en même temps que le GR1.

Comme dans les autres pierres le centre NV^- commence à se développer à 600°C et domine le spectre à partir de 700°C. En même temps – à 700°C – le centre H3 augmente en intensité. Grace au continuum qui est bien moins intense que dans les diamants type Ib avec centre Y analysés, dans ce diamants l'absorption du centre NV^- prends plus d'importance et en conséquence il est pourpre et ne pas brun orange.

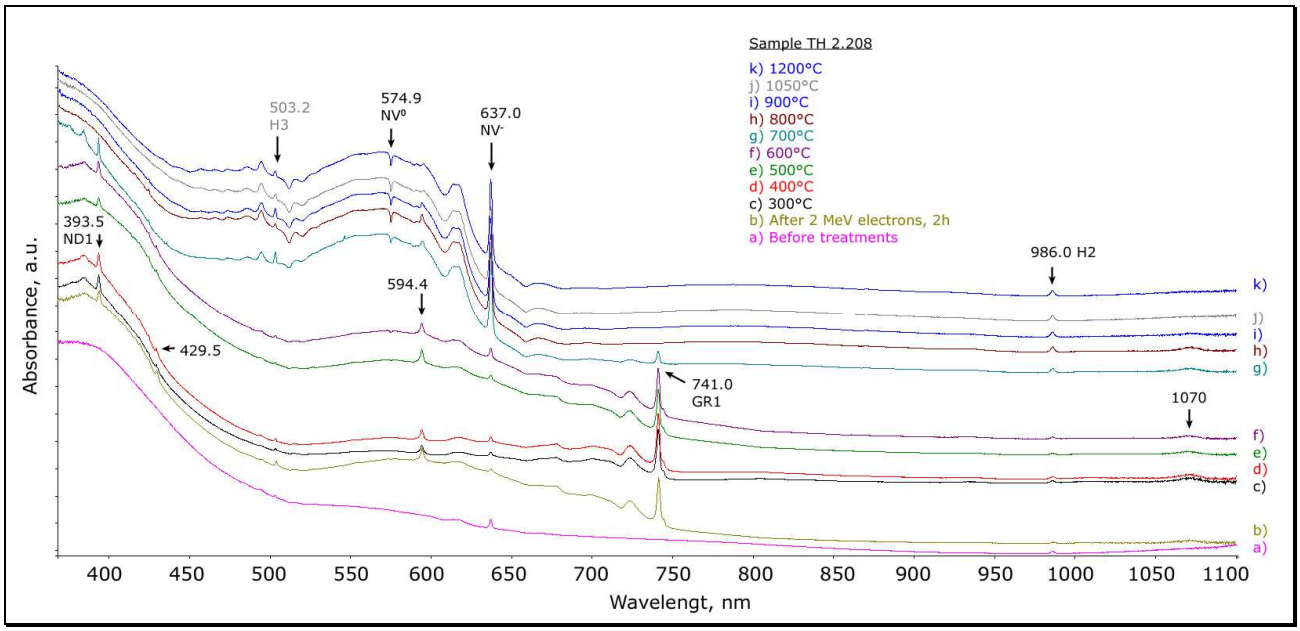


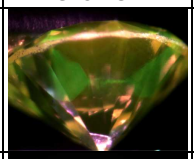
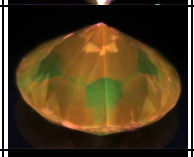
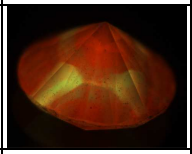
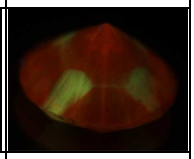
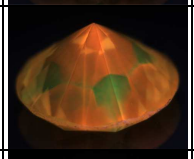
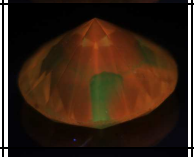
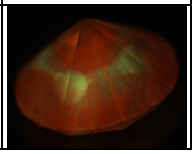
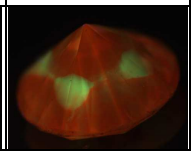
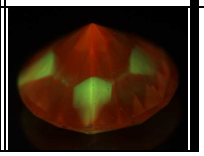
Fig. 146. Les spectres UV-VIS-PIR du diamant TH 2.208 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment principalement GR1 à GR8, ND1, l'absorption à 594.4, plus la bande à 1070 nm, et en chauffant tous ces centres disparaissent et entre 600 et 700°C le centre NV^-, le centre NV^0 (en auto-absorption) plus le centre H3 se forment ensemble avec d'autres absorptions.

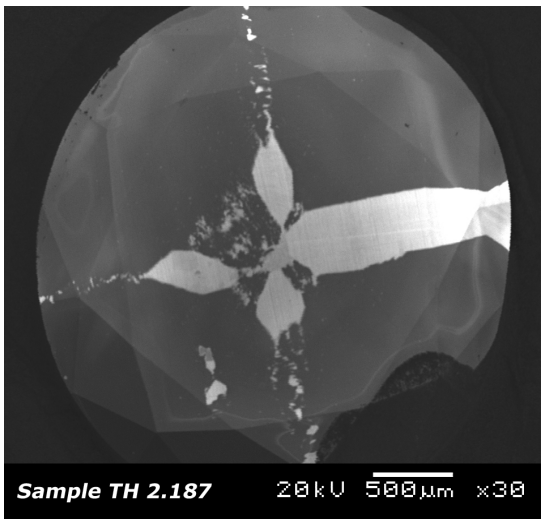
5.3.2. Diamant TH 2.187

Cet échantillon était jaune « olive » avant l'irradiation, après l'irradiation sa couleur change un peu et devient plus verte. A 600°C une sous-teinte brune apparait et à 700°C la pierre est d'une couleur pourpre très saturé et pure (tableau 17). La luminescence de ce diamant était déjà inhomogène avant le traitement, avec quatre secteurs qui luminescent plus fortement vert pendant que le reste de la pierre luminesce d'une couleur mélangée vert/orange. Ni couleur ni luminescence ne changent notablement après 800°C jusqu'à la température maximale de 1310°C.

L'image de cathodoluminescence (Fig. 147) montre les secteurs de croissance très nettement.

Tableau 17. L'échantillon TH 2.187, un diamant du type IaA>Ib, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.187							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							



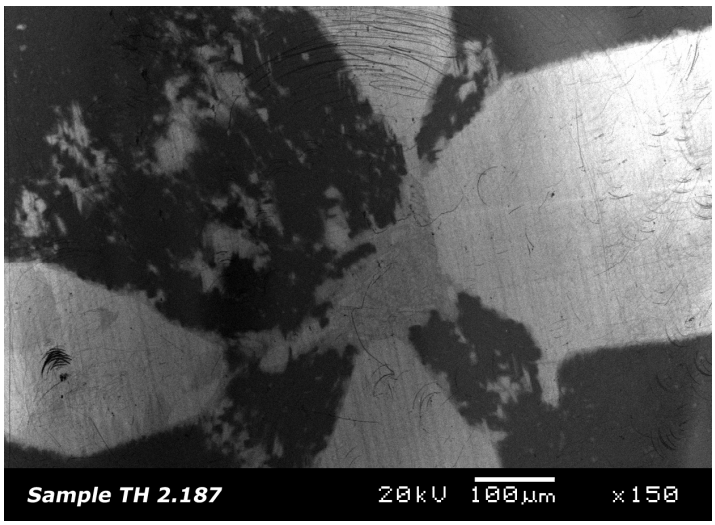


Fig. 147. Deux images monochromes de la cathodoluminescence du diamant TH 2.187 après irradiation et chauffage à 1310°C. Les mêmes secteurs visibles sous luminescence UV sont discriminés encore mieux par CL.

En spectroscopie infrarouge (Fig. 148) cet échantillon se comporte très similaire à l'échantillon TH 2.208 décrit au-dessus, avec H1a, H1b, l'absorption à 1503 cm^{-1} plus des bandes larges qui se forment durant le traitement. Comme l'autre diamant celui-ci est un diamant type IaA>Ib, avec un amber center assez intense.

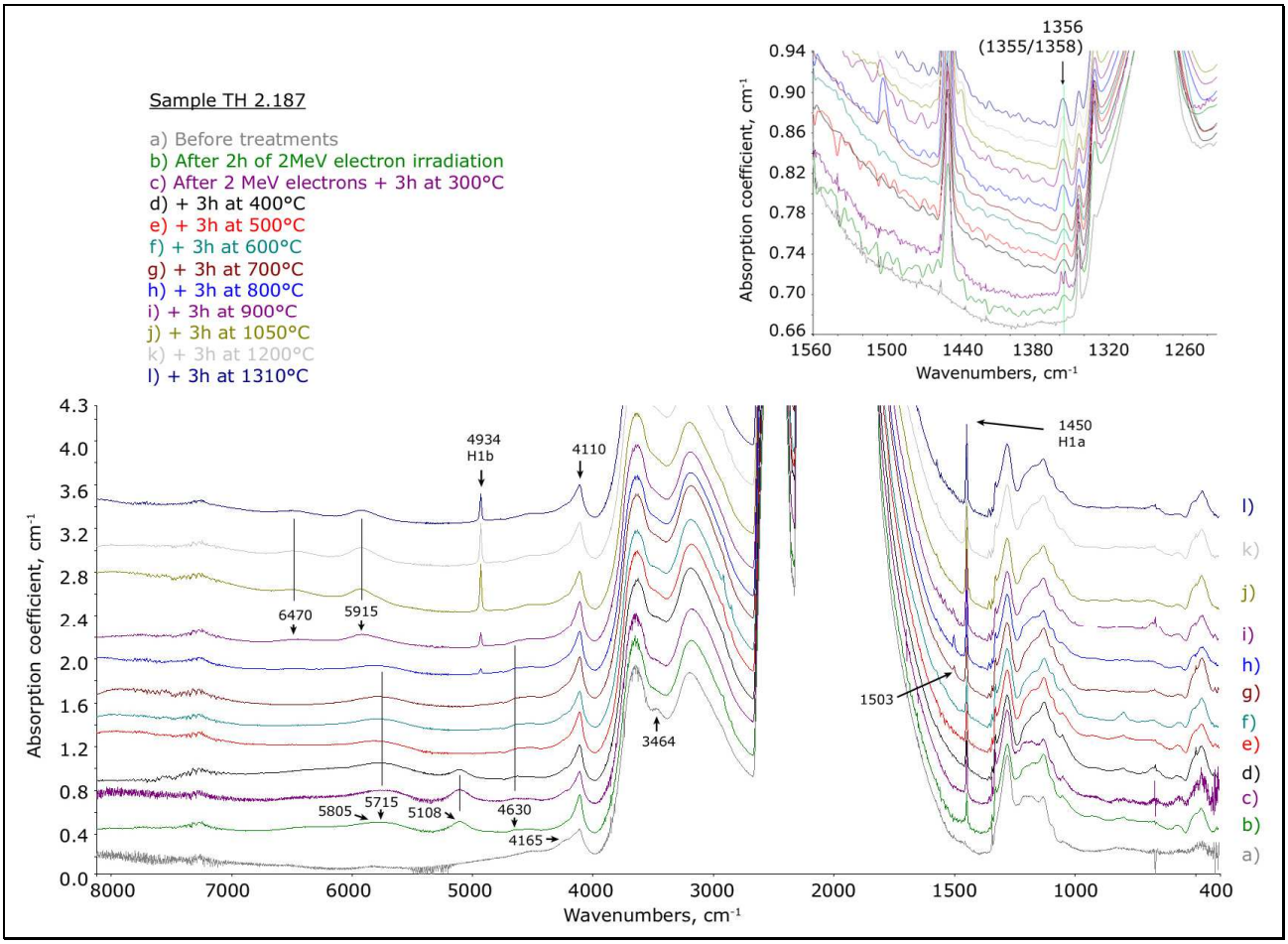


Fig. 148. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment H1a plus des bandes larges dans le PIR, en chauffant H1a augmente, les bandes larges disparaissent pendant qu'ils se forment une absorption à 1503 cm^{-1}, H1b et des nouvelles bandes larges dans le PIR.

En spectroscopie UV-Vis-NIR après irradiation le GR1 est beaucoup plus intense que dans les spectres des diamants Ib avec centre Y ; après chauffage à 700°C – comme pour tous les type Ib traités – le centre NV^- devient l'absorption dominante dans le spectre (Fig. 149). Notable est aussi la bande relativement large à 1071 cm^{-1} qui se forme toute de suite après irradiation et qui est détruite à 1050°C.

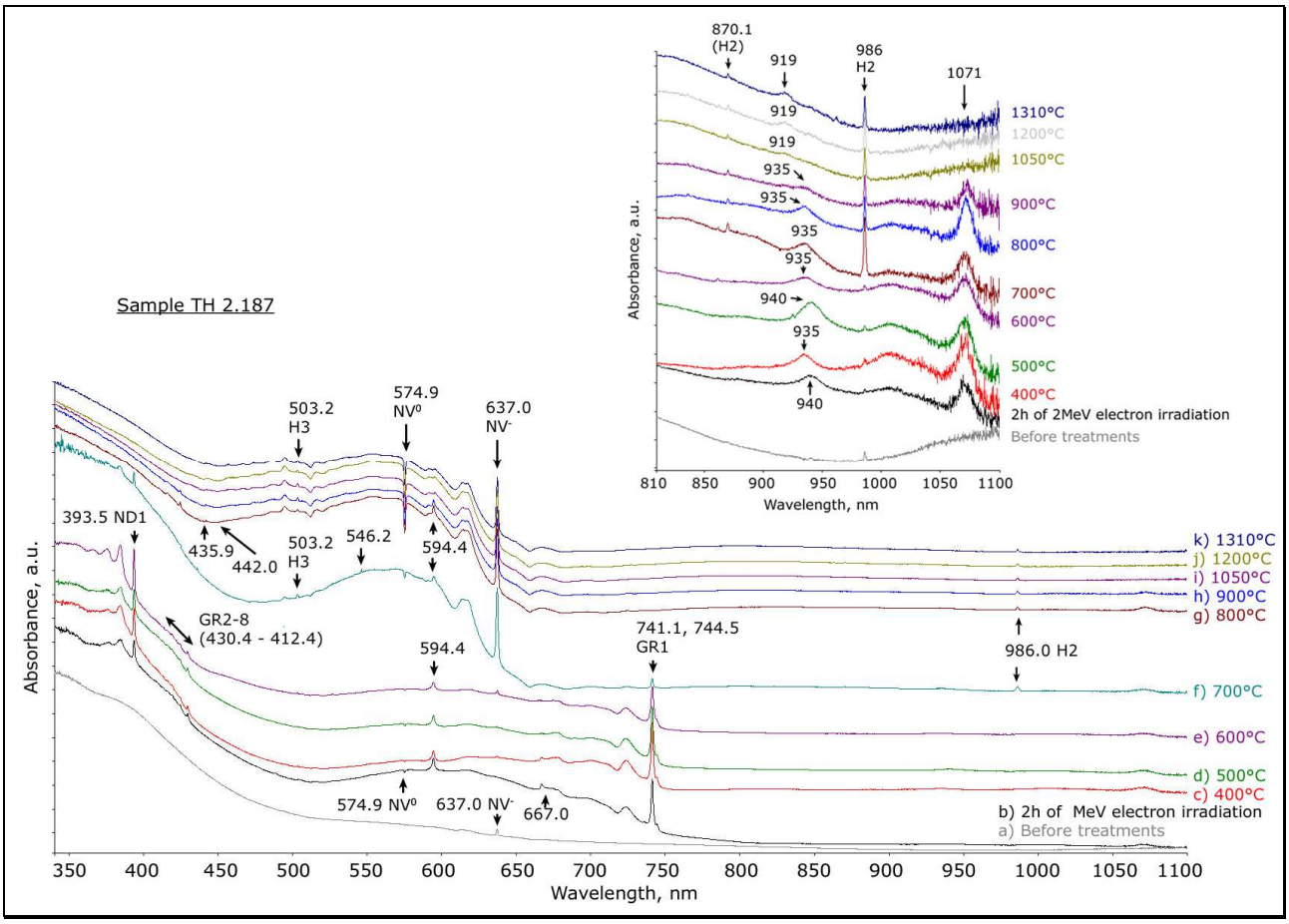


Fig. 149. Les spectres UV-VIS-PIR du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment principalement GR1 à GR8, ND1, la bande à 1071 nm et l'absorption à 594.4, et en chauffant tous ces centres disparaissent et entre 600 et 700°C un centre NV^- très fort plus un faible centre H3 se forment ensemble avec d'autres absorptions comme le H2.

En spectroscopie de photoluminescence (Fig. 150 à 154) l'irradiation induit le centre GR1 plus une série d'absorptions étroites entre 486.3 et 492.1 nm. Les positions de ces pics sont 486.3, 487.6, 488.8, 490.2 et 492.1 nm.

A 900°C toutes ces absorptions disparaissent, pendant que le GR1 est détruit à 800°C. L'irradiation créée d'autres faibles émissions à 417.5 nm, 421.9 nm, 422.9 nm, 448.0 nm, 470.1 nm (TR12), 520.7 nm, 523.7 nm et 777.1 nm qui disparaissent toutes à 700°C, le TR12 à 800°C.

Le traitement fait augmenter l'émission du centre NV^0 mais surtout le centre NV^- qui devient le défaut dominant à 700°C ; il se manifeste avec la ZPL en « négative » par auto-absorption, car l'absorption est plus forte que l'émission. Un autre petit pic est détecté à 800°C et persiste la température maximale de 1310°C.

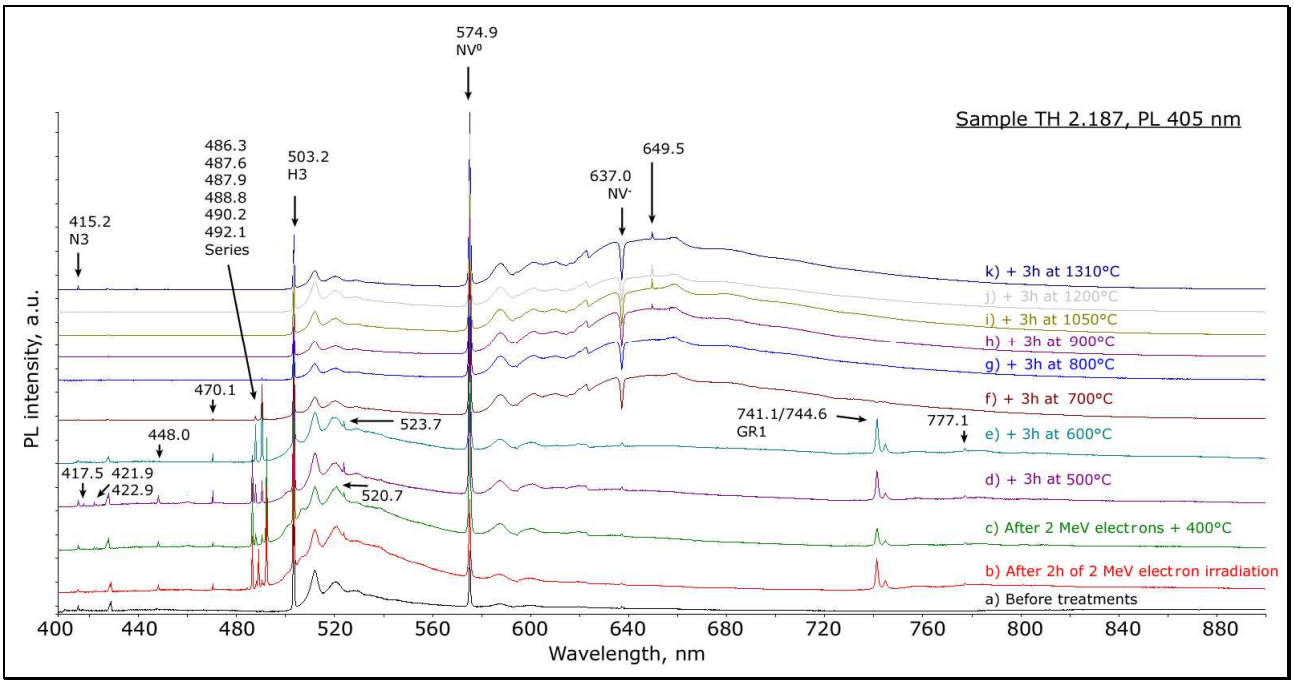


Fig. 150. Les spectres de photoluminescence excités par un laser 405 nm du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation ils se forment principalement GR1 et la série d'absorptions étroites entre 486.3 et 492.1 nm. Après chauffage toutes ces émissions disparaissent, le centre NV^0 augmente et le centre NV^- devient très fort (avec la ZPL à l'inverse à cause de l'auto-absorption.

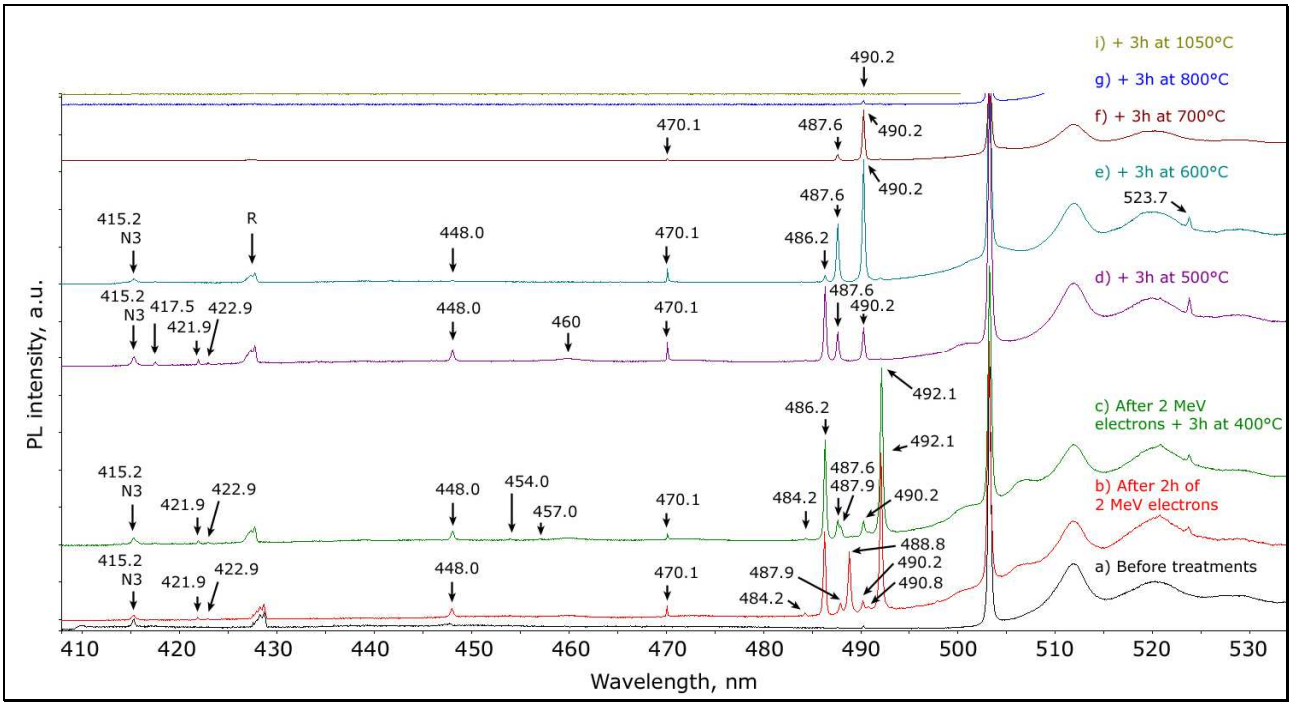


Fig. 151. Les détails des spectres de photoluminescence excités par un laser 405 nm du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Surtout le comportement des absorptions étroites entre 486.3 et 492.1 nm après chauffage est de grand intérêt.

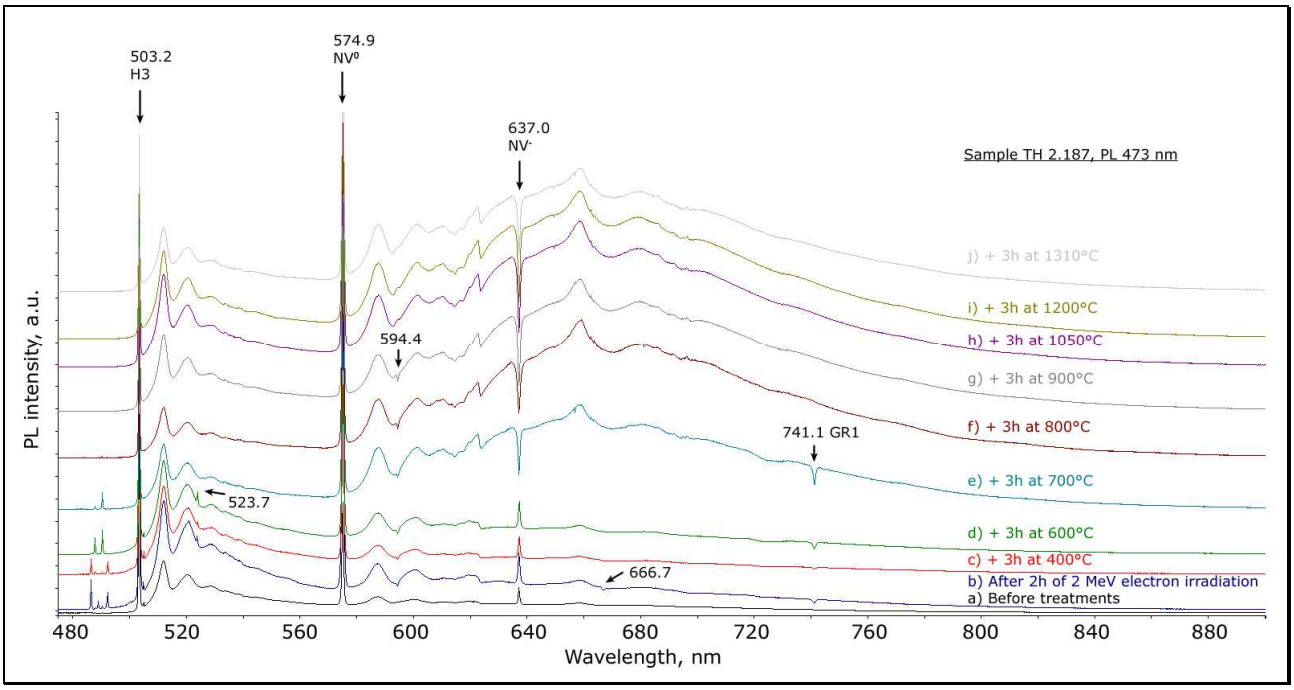


Fig. 152. Les spectres de photoluminescence excités par un laser 473 nm du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Avec ce laser principalement la série d'absorptions étroites entre 486.3 et 492.1 nm est détectée après irradiation. Après chauffage ces émissions disparaissent, le centre NV^0 augmente et le centre NV^- devient très fort (avec la ZPL à l'inverse à cause de l'auto-absorption.

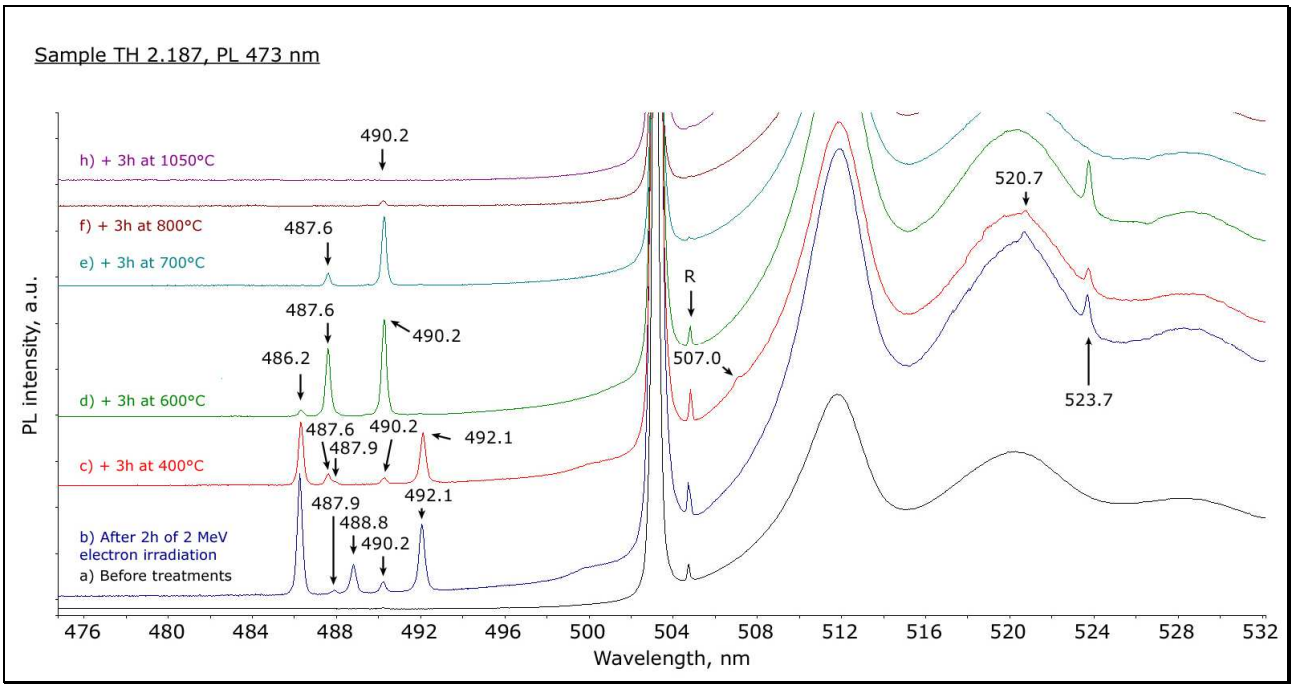


Fig. 153. Les détails des spectres de photoluminescence excités par un laser 473 nm du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Surtout le comportement des absorptions étroites entre 486.3 et 492.1 nm après chauffage est de grand intérêt.

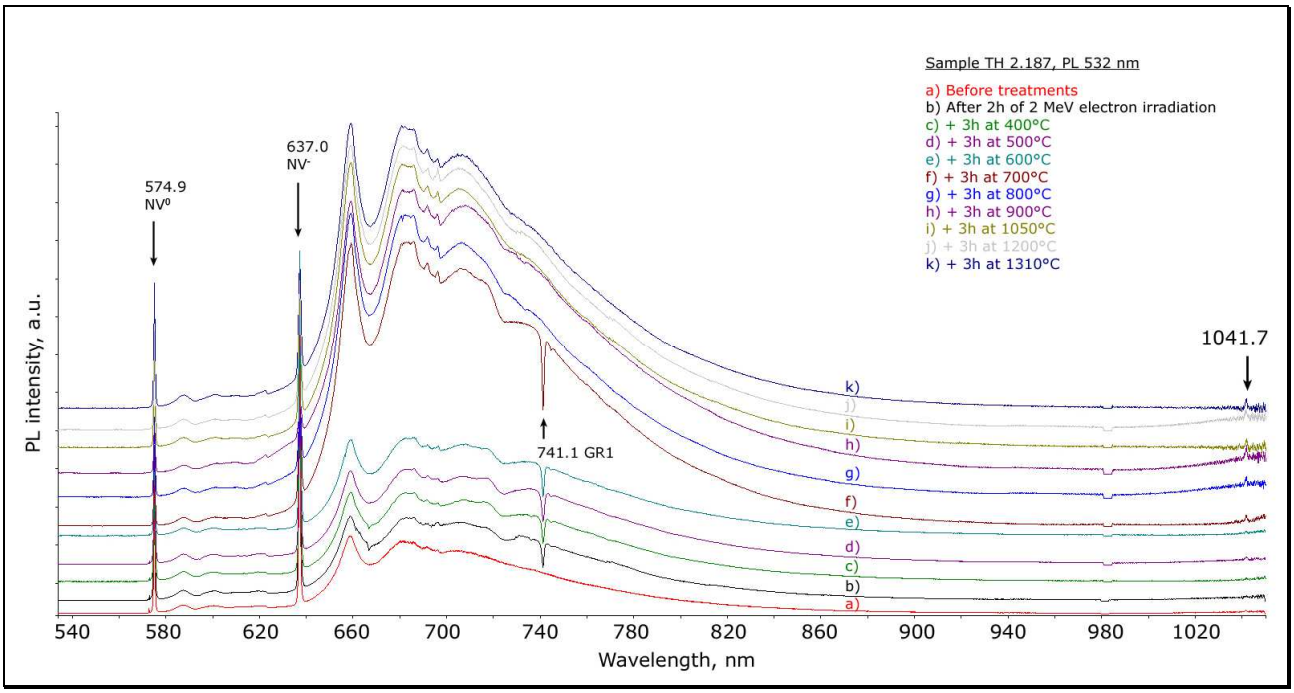
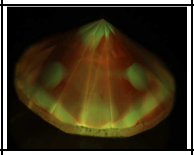
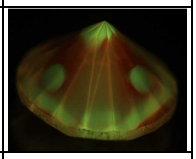
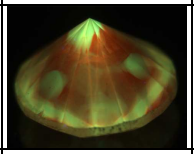
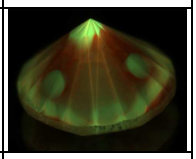
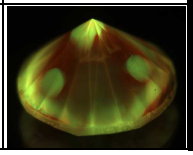


Fig. 154. Les spectres de photoluminescence excités par un laser 532 nm du diamant TH 2.187 avant traitement et après chaque étape du traitement. Avec ce laser le centre GR1 (avec la ZPL à l'inverse à cause de l'auto-absorption) est détecté après irradiation. Après chauffage à 700°C le centre NV^- augmente et GR1 disparait juste après 700°C.

5.3.3. Diamant TH 2.206

Tableau 18. L'échantillon TH 2.206, un diamant du type IaA>Ib, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.206							
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**		**Photo**	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant		Vert, fort (graining)		**800°C**			
10 MeV				**900°C**			
400°C				**1050°C**			
500°C				**1200°C**			
600°C				**1310°C**			
700°C							

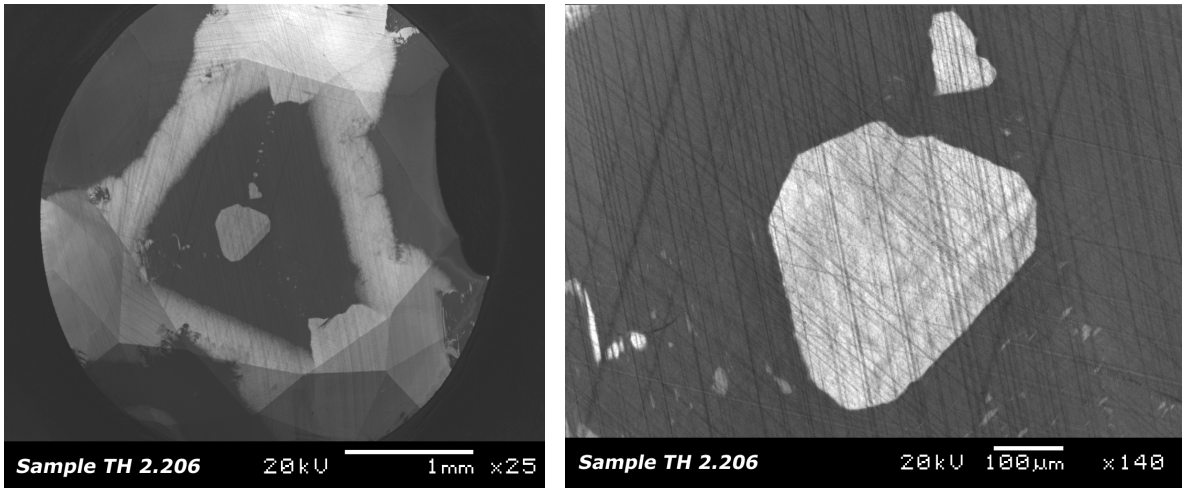


Fig. 155. Deux images monochromes de la cathodoluminescence du diamant TH 2.206 après irradiation et chauffage à 1310°C. Les mêmes secteurs visibles sous luminescence UV sont discriminés encore mieux par CL. Comme les bandes du « graining » traversent tous les secteurs ininterrompus on peut conclure que la déformation plastique de ce diamant s'est passé après la croissance a été complétée.

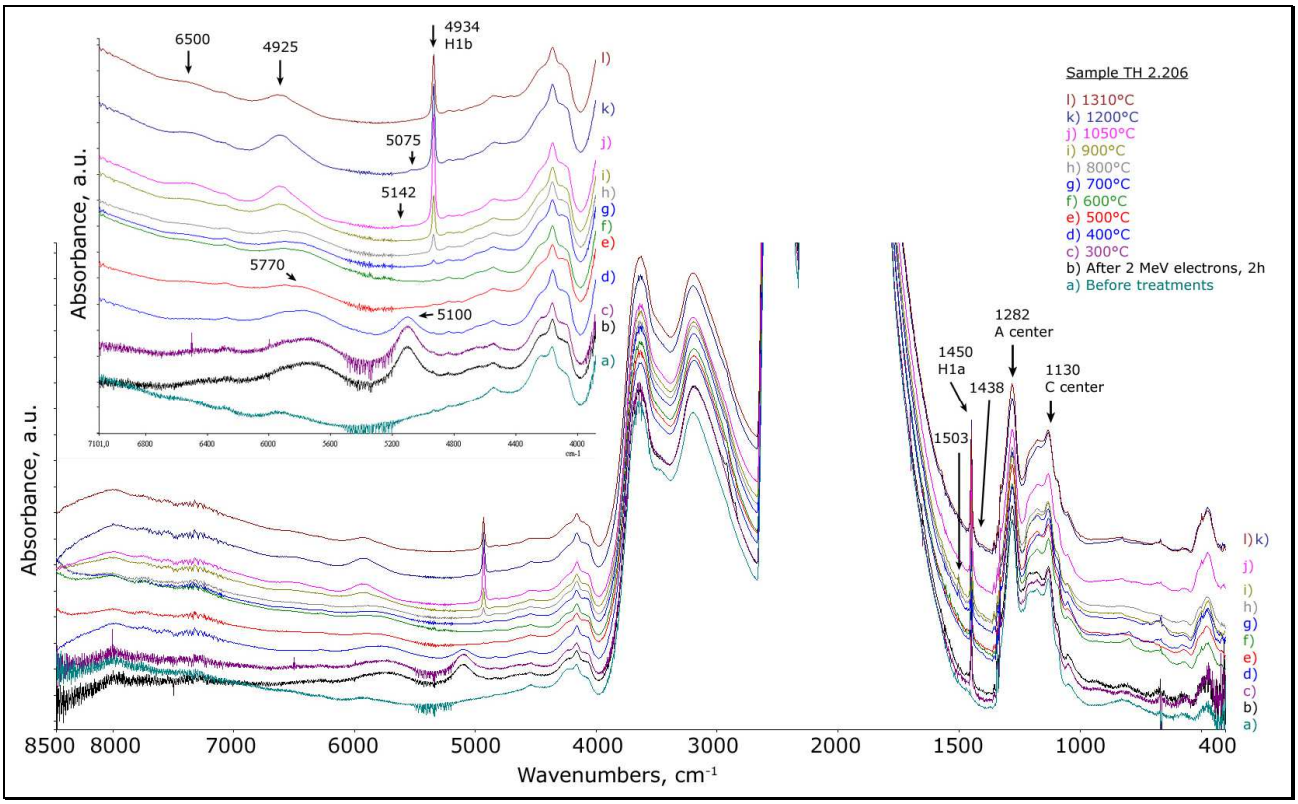


Fig. 156. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.206 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment H1a plus des bandes larges dans le PIR, en chauffant H1a augmente, les bandes larges disparaissent pendant qu'ils se forment une absorption à 1503 cm^{-1}, H1b et des nouvelles bandes larges dans le PIR.

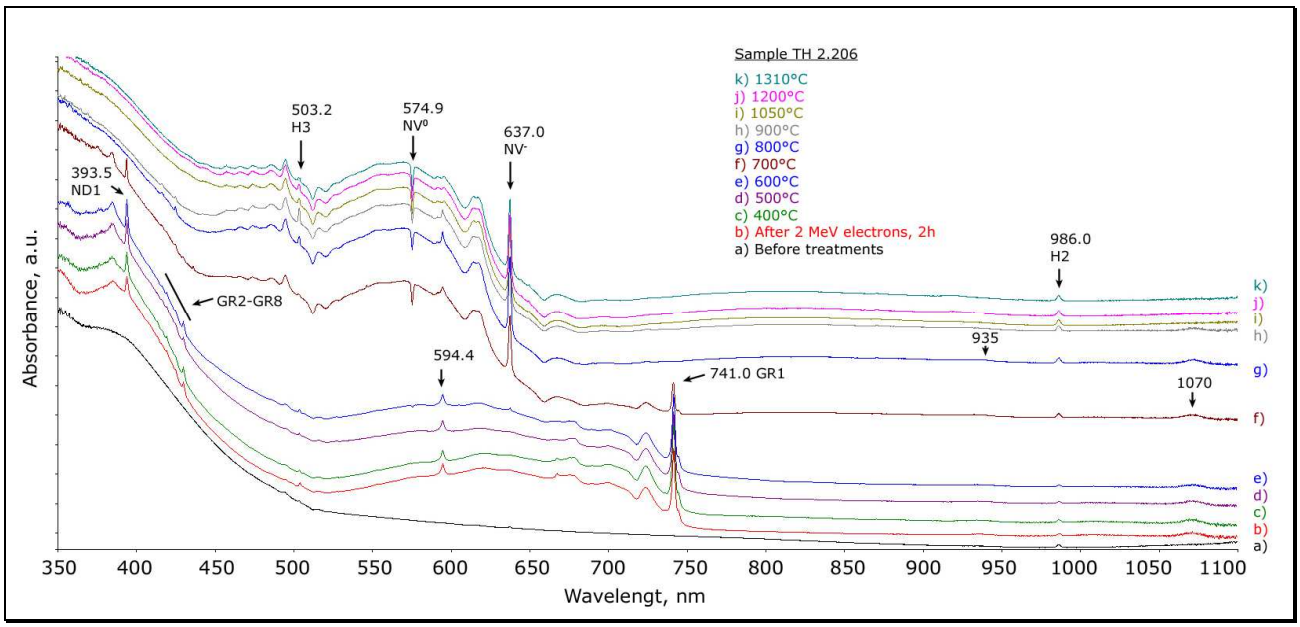
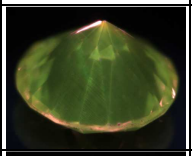
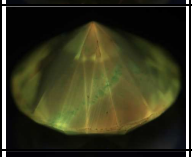
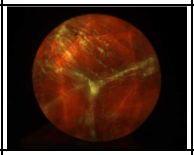
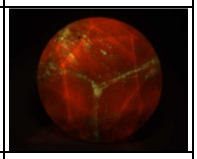
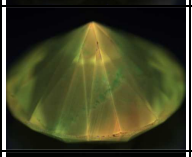
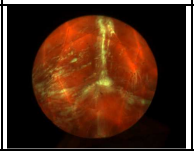
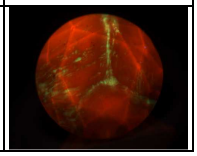
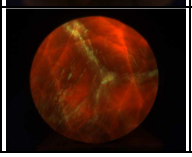
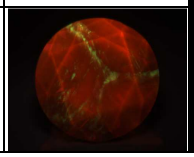
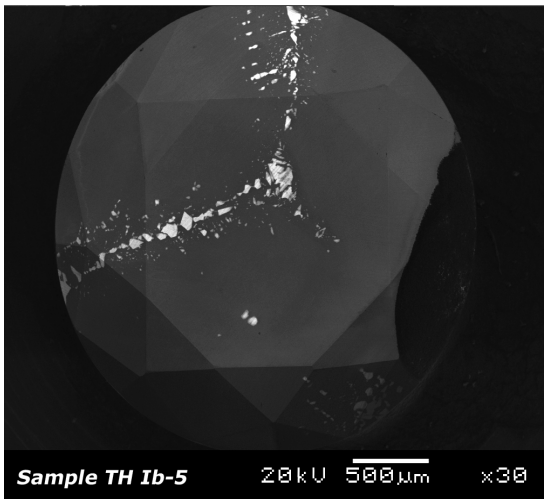


Fig. 157. Les spectres UV-VIS-PIR du diamant TH 2.206 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment principalement GR1 à GR8, ND1, la bande à 1070 nm et l'absorption à 594.4, et en chauffant tous ces centres disparaissent et entre 600 et 700°C le centre NV^-, le centre NV^0 (en auto-absorption) plus le centre H3 se forment ensemble avec d'autres absorptions comme le H2.

5.3.4. Diamant TH Ib-5

Tableau 19. L'échantillon TH Ib-5, un diamant du type Ib>IaA, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH Ib-5							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							



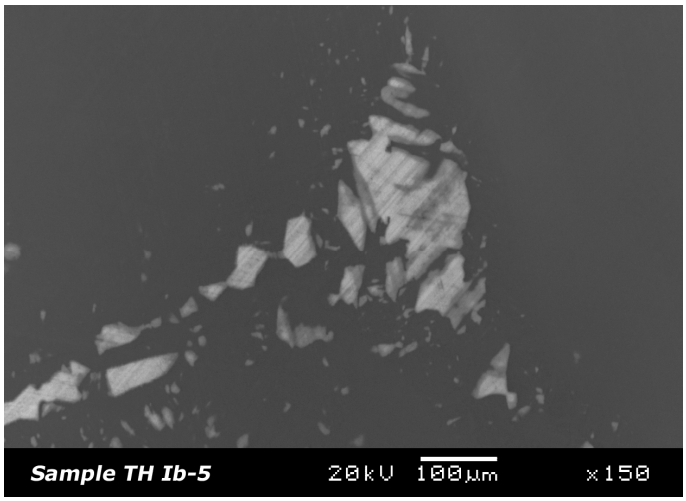


Fig. 158. Deux images monochromes de la cathodoluminescence du diamant TH 2.187 après irradiation et chauffage à 1310°C. Les mêmes secteurs visibles sous luminescence UV sont discriminés encore mieux par CL.

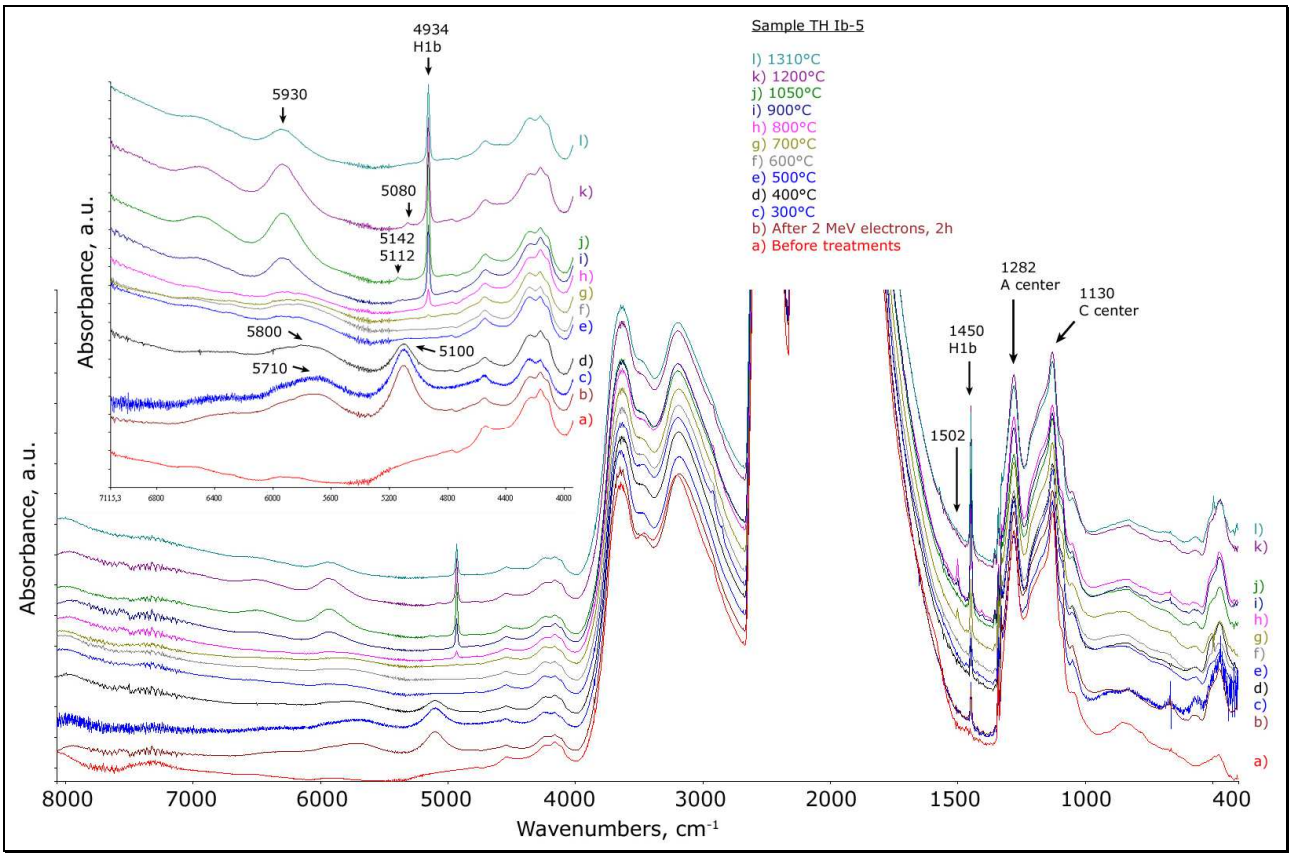


Fig. 159. Les spectres infrarouges du diamant TH Ib-5 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment H1a plus des bandes larges dans le PIR – la plus forte étant la bande à 5100 cm^{-1} -, en chauffant H1a augmente, les bandes larges disparaissent pendant qu'ils se forment une absorption à 1502 cm^{-1}, H1b et des nouvelles bandes larges dans le PIR, la plus forte étant la bande à 5930 cm^{-1}.

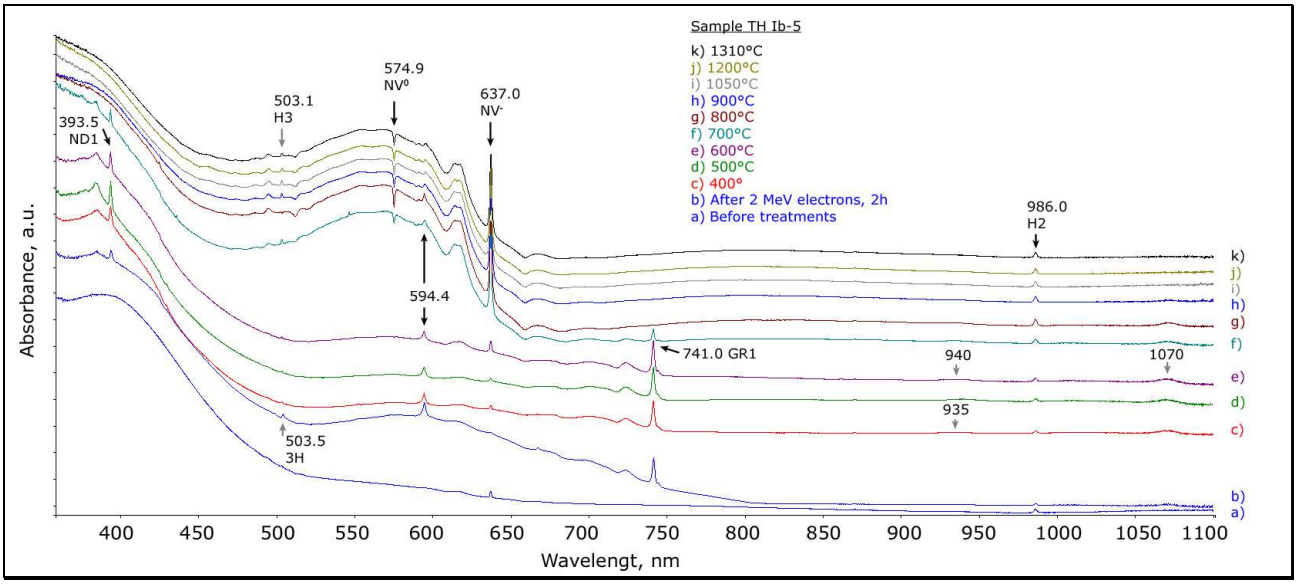
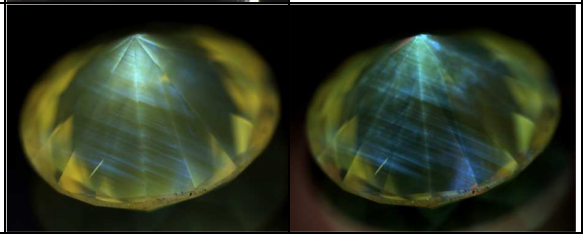


Fig. 160. Les spectres UV-VIS-PIR du diamant TH Ib-5 avant traitement et après chaque étape du traitement. Après l'irradiation simple ils se forment principalement une bande large centré entre 600 et 620 nm, GR1 à GR8, ND1, l'absorption à 594.4, plus la bande à 1070 nm, et en chauffant tous ces centres disparaissent et entre 600 et 700°C le centre NV^-(très fort), le centre NV^0 (en auto-absorption) plus le centre H3 se forment ensemble avec d'autres absorptions.

5.4. L'irradiation, chauffage et traitement HPHT des diamants Ib avec centre Y

Les diamants type Ib>>centre Y représentent le type le plus commun entre les diamants jaunes à orange qui contiennent des centres C; un échantillon (diamant TH 2.102) a été traite par irradiation, chauffage à 300 et 800°C et finalement par traitement HPHT à 2250°C. La couleur de ce diamant a changé de jaune à sous-teinte orange vers « olive » après irradiation, après chauffage à 800°C la pierre apparait rose-orange, et après traitement HPHT elle devient jaune vive. La luminescence change de vert très faible à vert plus soutenu après irradiation, rouge orange après chauffage à 800°C, et finalement jaune vert avec des lamelles bleues qui traversent le diamant après traitement HPHT (Tableau 20).

Tableau 20. L'échantillon TH 2.102, un diamant du type IaA>Ib>centre Y, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.102			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
10 MeV			
800°C			
2250°C			

Les spectres infrarouges de ce diamant (Fig. 161) changent de manière identique aux échantillons de ce type spécifique décrits au-dessus dans la section « Irradiation et chauffage des diamants Ib et Ib/IaA avec centre Y ». Après traitement HPHT toutes les indications d'irradiation et chauffage disparaissent, des centres liés à

l'hydrogène sont formés et 19 ppm (du total de 46 ppm) des centres C sont transformés principalement en centres A (18 ppm) mais aussi en centres B (1 ppm). La composition spectrale montre que le centre Y a diminué par 50% via le traitement HPHT.

La série d'absorptions faibles entre 1386 et 1353 cm^{-1} qui est si typique pour les diamants type Ib qui contiennent des centres Y disparait après traitement HPHT ; cela montre qu'il n'y a pas de corrélation directe entre le centre Y et ces absorptions, malgré qu'elles sont absent dans les spectres des diamants Ib sans centre Y et toujours présent dans les spectres des diamants avec centre Y.

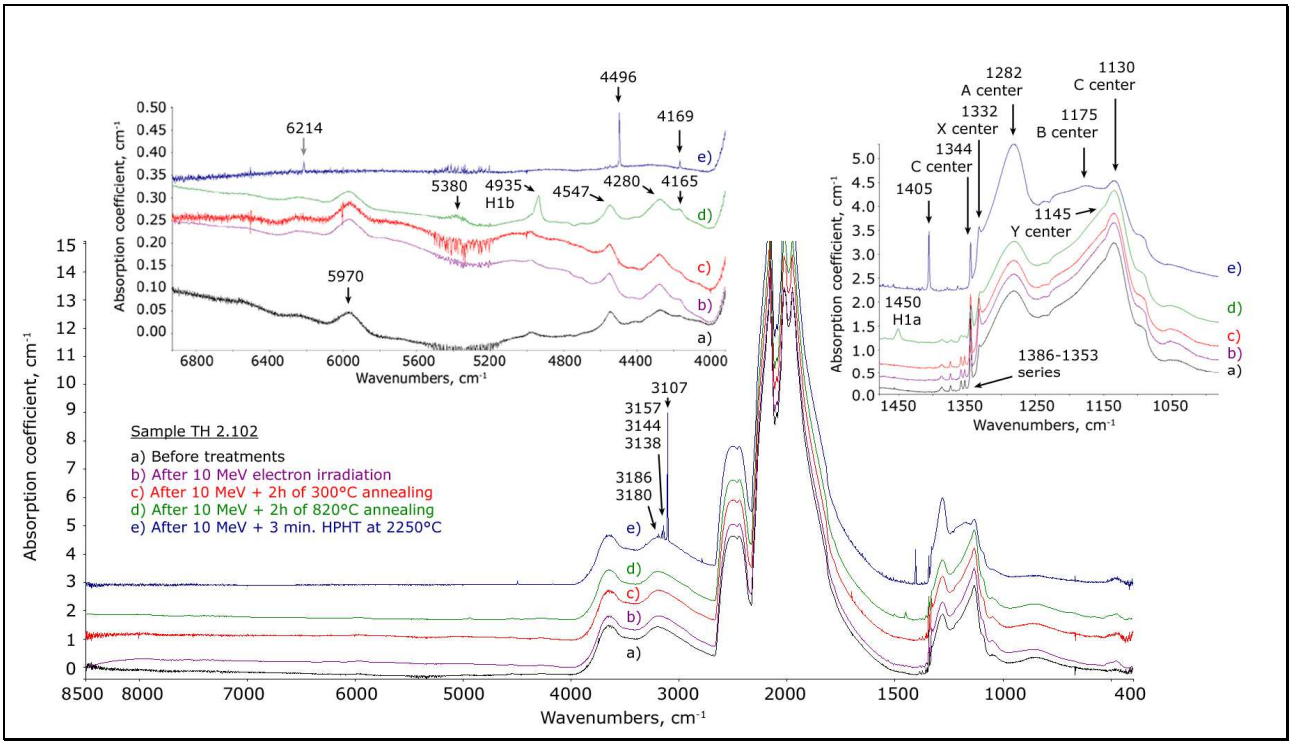


Fig. 161. Les spectres infrarouges de l'échantillon TH 2.102 avant traitements et après irradiation et chauffage de 300°C jusqu'à des conditions HPHT à 2250°C. Le chauffage à 820°C introduit un centre H1b relativement large et faible, le traitement HPHT détruit les centres liés à l'irradiation, et forme des absorptions liés à l'hydrogène plus cause une transformation partielle de l'azote isolé en azote agrégé.

Les spectres UV-Vis-NIR (Fig. 162) sont identiques à ceux détaillés pour les autres diamants de ce type dissertés au-dessus: le traitement par irradiation induit un très faible centre GR1, une bande large centrée à ±620 nm, plus des absorptions relativement faibles à 594.4 nm et 489.0 nm. La bande large à 620 nm est très instable, après chauffage à 300°C elle disparait; ce comportement indique qu'elle est probablement liée à un défaut qui implique des interstitiels.

A 820°C seulement la bande à 594.4 nm persiste ; les autres absorptions induites par l'irradiation disparaissent pendant que le centre NV^- devient l'absorption dominante du spectre, H2 augmente, et la bande relativement large à 1071 nm apparait.

Après traitement HPHT toutes les absorptions avec exception du H3 et du H2 disparaissent, mais H2 devient bien plus faible qu'avant le traitement. Même si à

première vue le spectre après traitement HPHT (Fig. 162, trace e) semble être quasi identique au spectre avant les traitements (Fig. 162, trace a), la comparaison directe montre que le spectre après traitement HPHT ne montre pratiquement plus d'absorption du continuum à des longueurs d'onde > 570 nm et que le cut-off du spectre s'est déplacé de 430 à 400 nm. Avant les traitements l'absorption du continuum commence déjà à 950 nm, ce qui est responsable de la couleur « orange ».

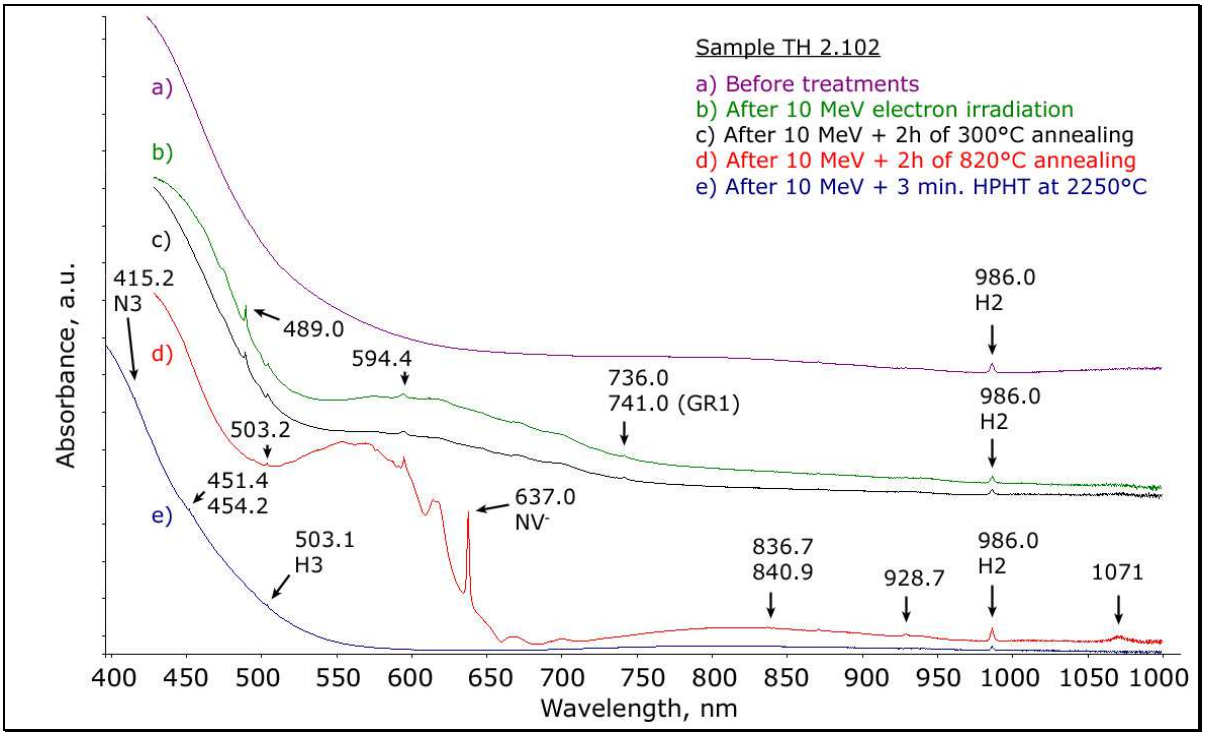


Fig. 162. Les spectres UV-Vis-NIR de l'échantillon TH 2.102 avant traitements et après irradiation et chauffage de 300°C jusqu'à des conditions HPHT à 2250°C. L'irradiation cause un centre GR1 faible, la structure vibronique visible dans trace b) est juste partiellement causée par le GR1 car à 300°C la bande large est réduite considérablement (trace c). Le chauffage à 820°C introduit un centre NV^- très fort qui est complètement détruit par le traitement HPHT (trace e).

En spectroscopie de photoluminescence l'irradiation induit un centre 488.9 nm très fort (détecté par laser 405 nm et 473 nm, fig. 163 et 164, trace b), par laser 532 nm des émissions à 647.1 nm, 657.9 nm plus 736.1 apparaissent, le centre GR1 n'est pas détectable (Fig. 165).

Après chauffage à 820°C les centres NV^0 plus NV^- sont les défauts dominants détectés.

Le traitement HPHT cause un centre N3 très intense pendant que les centres NV^0 et NV^- diminuent fortement: juste sous excitation 532 nm le centre NV^- apparait comme défaut dominant. Sous excitation 473 nm une bande large centrée à 680 nm est détectée: c'est la même bande si caractéristique pour les diamants colorés par la bande à 480 nm.

Une observation intéressante est le comportement du centre 565.7 nm: ce centre disparait avec l'irradiation (fig. 165, trace b) et réapparait – plus faiblement que dans l'état non-traité – après chauffage à 820°C (fig. 165, trace c).

L'absorption faible à 635.2 nm disparait avec le traitement par irradiation et elle ne réapparait pas avec chauffage et traitement HPHT.

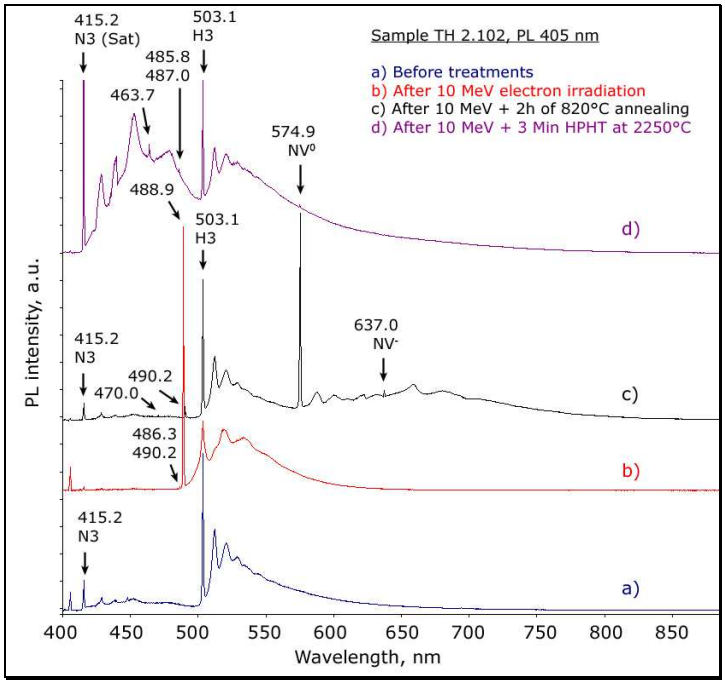


Fig. 163. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 405 nm de l'échantillon TH 2.102 avant traitements et après irradiation, chauffage à 820°C et après HPHT à 2250°C. L'irradiation cause un centre 488.9 nm très dominant (trace b) qui disparait après le chauffage 820°C, pendant qu'il se forme un centre NV^0 très fort plus un centre NV^- faible (trace c). Le traitement HPHT cause un centre N3 très fort et efface quasiment les centres NV (trace d).

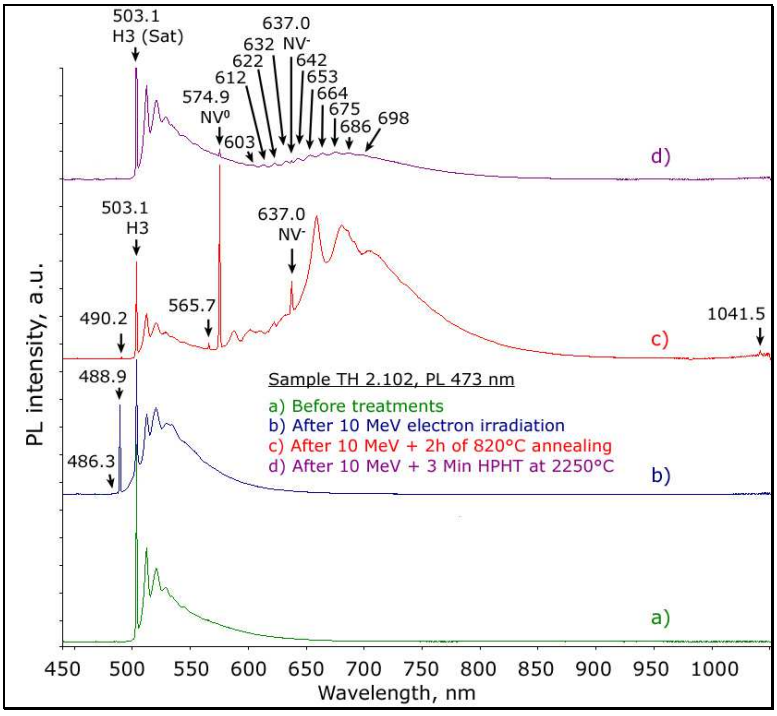


Fig. 164. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 473 nm de l'échantillon TH 2.102 avant traitements et après irradiation et chauffage à 820°C et après HPHT à 2250°C. L'irradiation cause un centre 488.9 nm fort (trace b) qui disparait après le chauffage 820°C, pendant qu'il se forme un centre NV^0 très fort plus un centre NV^- dominant (trace c); il est apparent que la ZPL du centre NV^- est inhabituellement faible, ceci est causé par l'auto-absorption. Le traitement HPHT quasiment efface les centres NV et forme une bande large centrée autour de 680 nm caractéristique pour les diamants colorés par l'absorption à 480 nm (trace d).

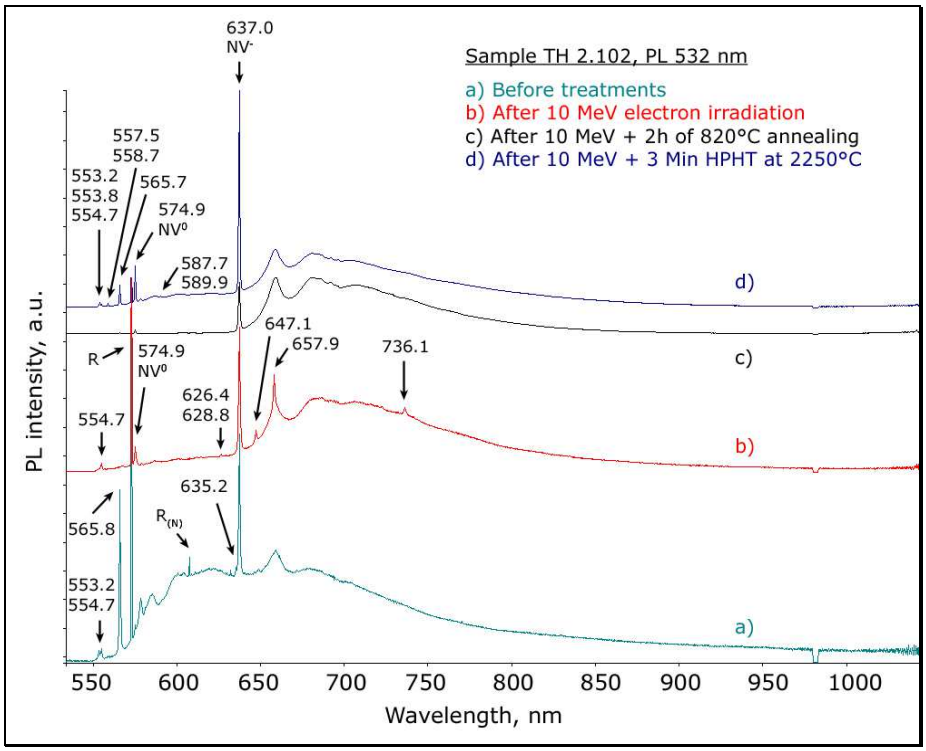


Fig. 165. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 532 nm de l'échantillon TH 2.102 avant traitements et après irradiation et chauffage à 820°C et après HPHT à 2250°C. L'irradiation fait disparaitre le centre 565.8 nm – qui réapparait après chauffage – cause un centre 657.9 (trace b) qui disparait après le chauffage 820°C, pendant qu'il se forme un centre NV^- dominant (trace c). Le traitement HPHT diminue fortement les centres NV^- (trace d).

5.5. Le traitement HPHT des diamants Ib et IaA>Ib sans centre Y

Quelques diamants type Ib et IaA>Ib sans centre Y ont été traités HPHT sans avoir été traités par irradiation et chauffage avant. Les trois échantillons décrits ici (TH 2.204, TH 2.205 et TH 2.207) sont tous des diamants « olives » colorés principalement par du « graining », qui montrent un amber center assez intense dans leurs spectres infrarouges.

La couleur de ces diamants change d'olive à jaune pur donc le traitement détruit le défaut responsable de la couleur verdâtre et brunâtre (tableaux 21, 22 et 23). Ceci est comparable à l'effet du traitement HPHT sur les diamants bruns et olive du type Ia (Collins et al., 2000; Hainschwang et al., 2005a).

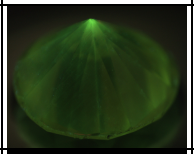
La luminescence est transformée de vert ou vert avec des zones orange à bleu; le défaut dominant responsable pour l'émission visible change donc de H3/NV^- à N3.

En spectroscopie infrarouge le traitement a une influence importante sur les spectres : dans tous les cas l'amber center est détruit et l'azote est modifié. Entre 10 et 30% des centres C sont agrégés par HPHT et ils se forment des centres A et B. Dans les spectres des diamants TH 2.204 et TH 2.207 l'hydrogène – indétectable dans l'état non-traité – est détectable après traitement HPHT via une petite absorption à 3107 cm^{-1} (figs. 166 et 170).

Les spectres UV-Vis-NIR des trois diamants (figs. 167, 169 et 171) montrent l'influence de l'agrégation après traitement HPHT: le centre N3 – indétectable avant le traitement – est clairement visible après HPHT. Le centre NV^- diminue dans tous les spectres, le centre H3 et H2 se comportent d'une manière variable: dans deux cas les

absorptions des deux centres augmentent en intensité (fig. 167 et 171), et dans un cas ils diminuent en intensité (fig. 169).

Tableau 21. L'échantillon TH 2.204, un diamant du type Ib, avant et après traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.204			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
2250°C			

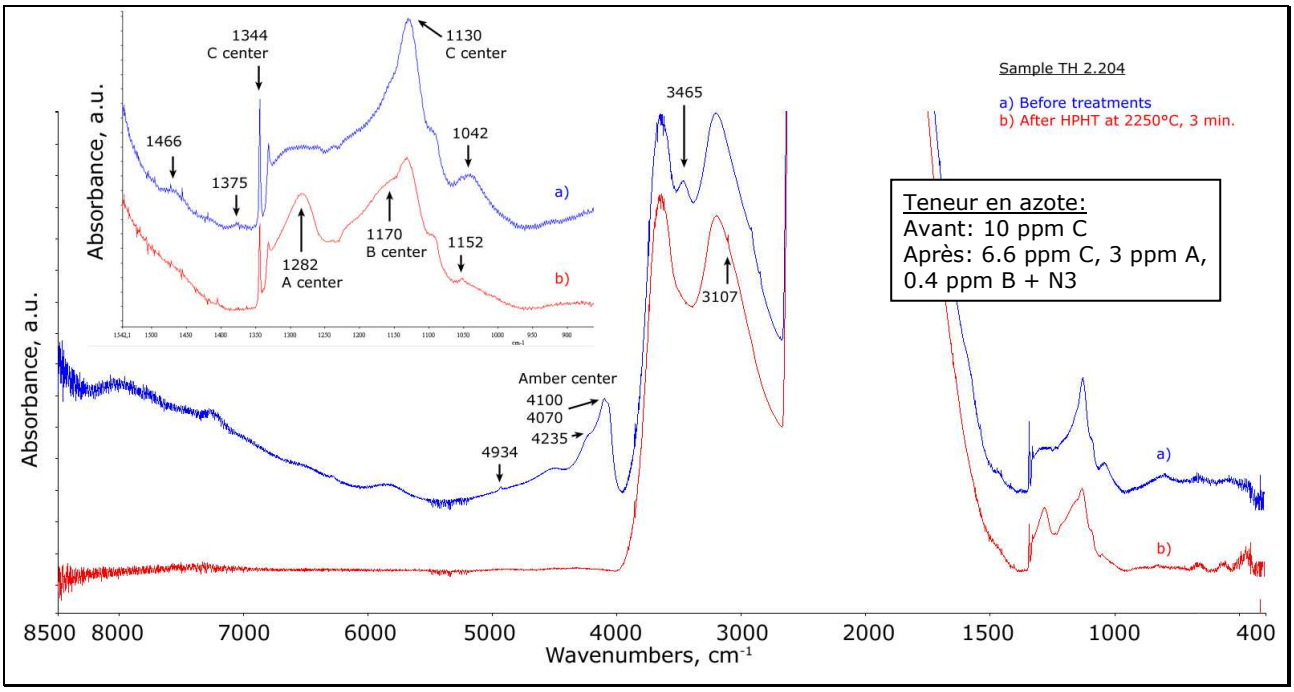


Fig. 166. Les spectres infrarouges de l'échantillon TH 2.204, un diamant type Ib "olive" sans centres Y, avant et après traitement HPHT. Les transformations principales sont la destruction des absorptions de l'amber center et l'agrégation d'une partie des centres C en centres A et centres B. Notable est la formation d'une petite absorption à 3107 cm^{-1} liée à l'hydrogène, avant le traitement l'hydrogène était indétectable par spectroscopie infrarouge.

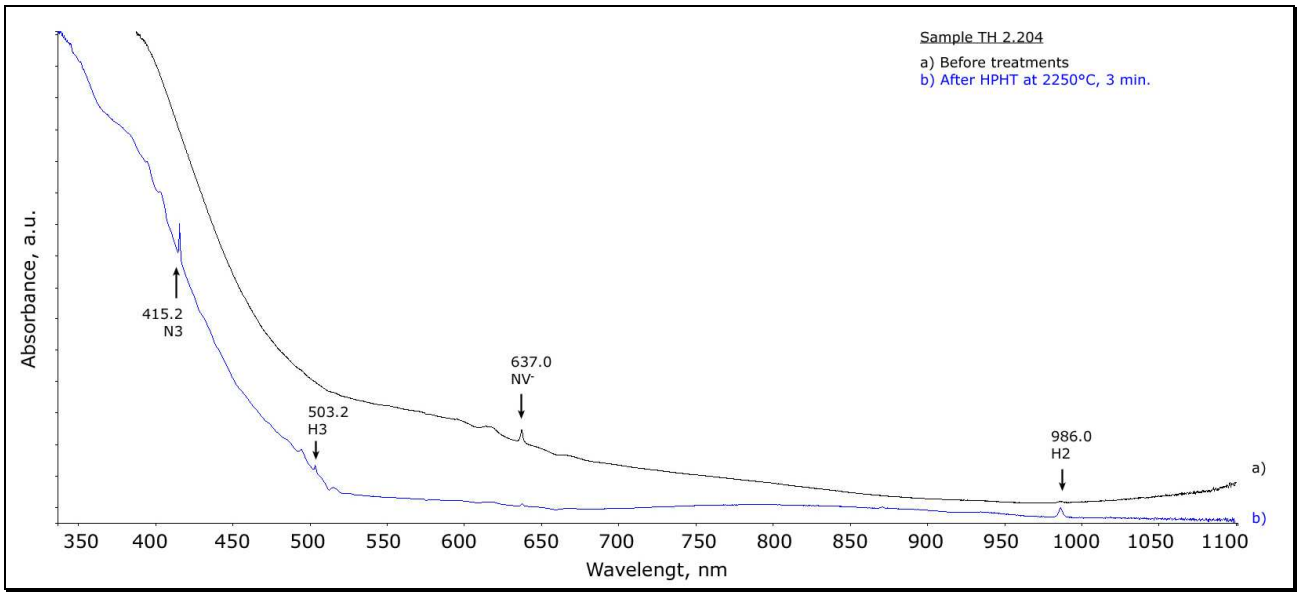
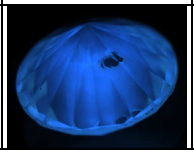
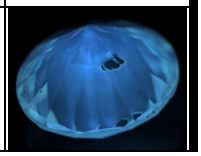


Fig. 167. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.204 avant et après traitement HPHT. Après HPHT le continuum est modifié, le centre NV^- est diminué, les centres H3 et H2 sont plus forts et il se forme le centre N3.

Tableau 22. L'échantillon TH 2.205, un diamant du type Ib, avant et après traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.205			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant		Vert avec zones orange	
2250°C			

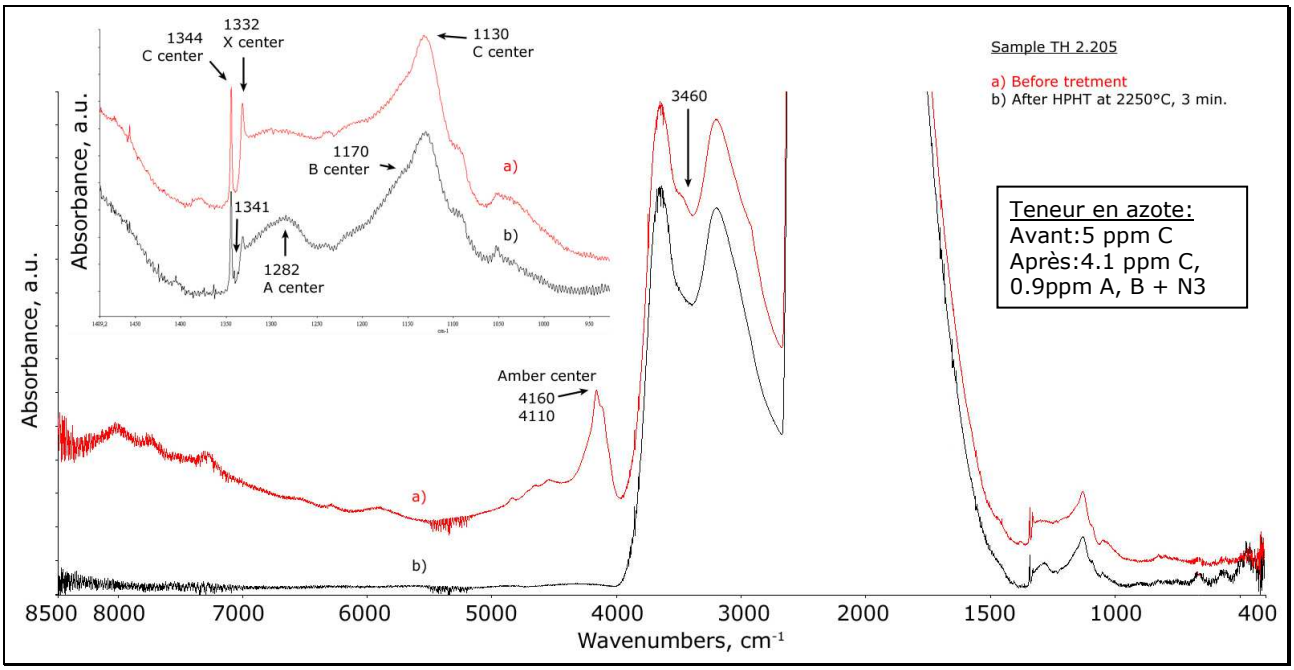


Fig. 168. Les spectres infrarouges de l'échantillon TH 2.205, un diamant type Ib "olive" sans centres Y, avant et après traitement HPHT. Les transformations principales sont la destruction des absorptions de l'amber center et l'agrégation d'une partie des centres C en centres A et centres B.

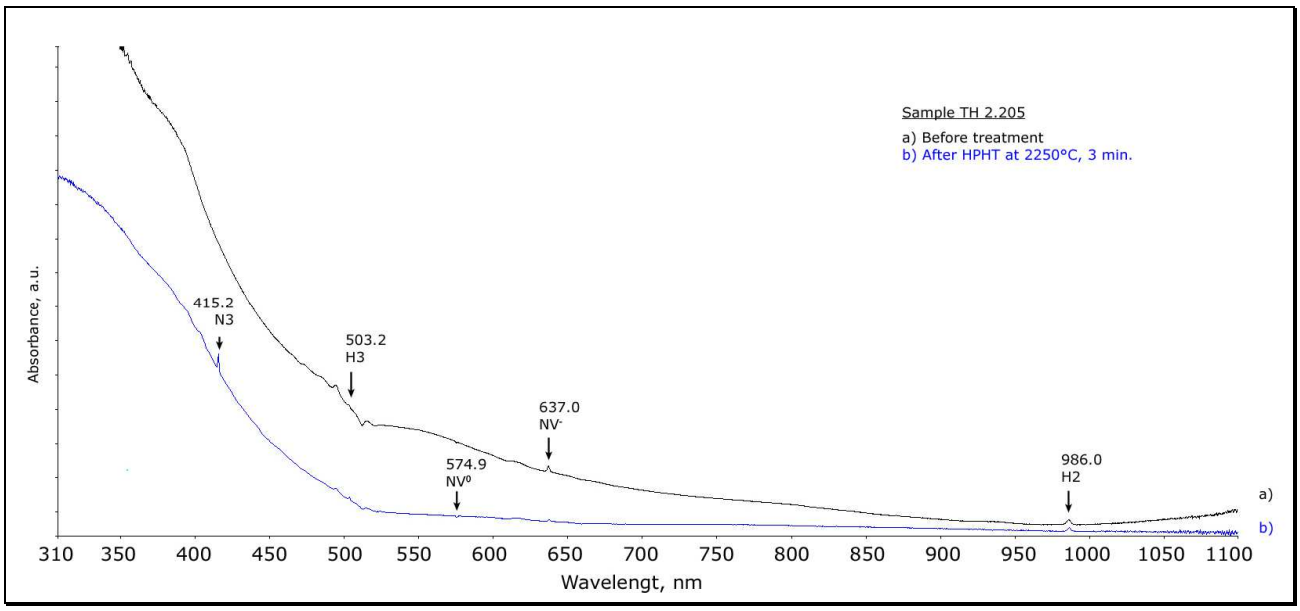
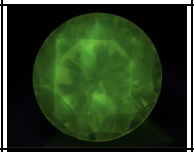
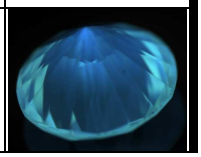


Fig. 169. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.205 avant et après traitement HPHT. Après HPHT le continuum est modifié, les centres NV^-, H3 et H2 sont diminués, et il se forme le centre N3.

Tableau 23. L'échantillon TH 2.207, un diamant du type IaA>Ib>IaB, avant et après traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.207			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
2250°C			

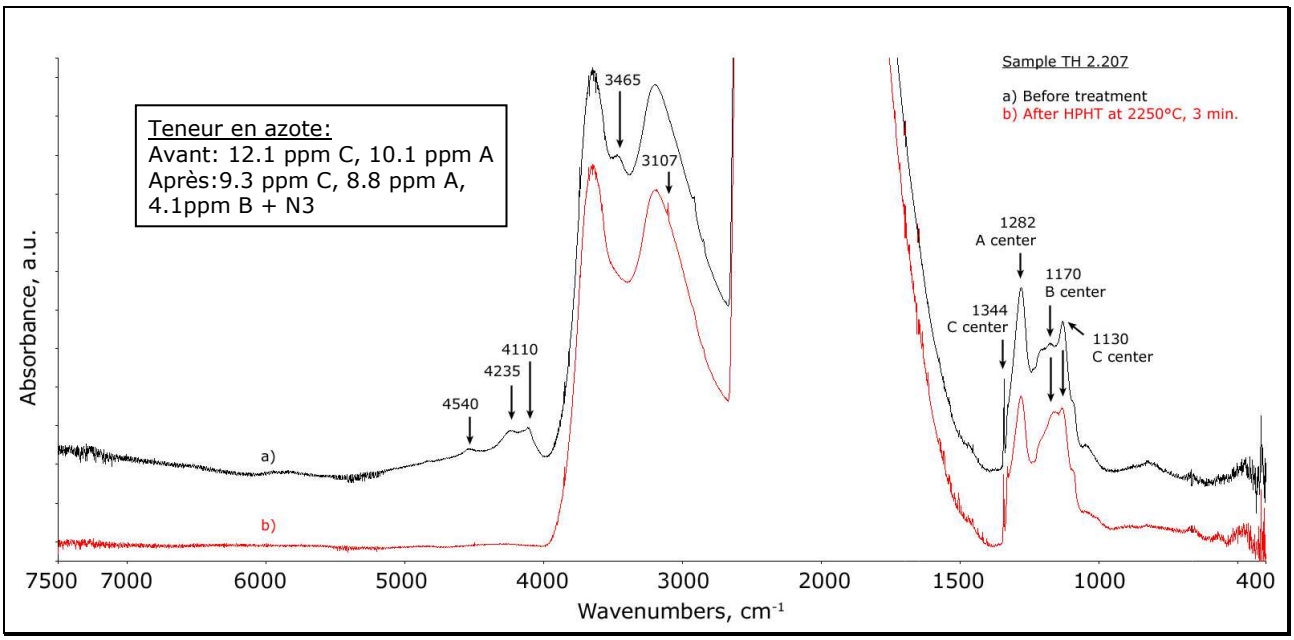


Fig. 170. Les spectres infrarouges de l'échantillon TH 2.207, un diamant type IaA>Ib>>IaB "olive" sans centres Y, avant et après traitement HPHT. Les transformations principales sont la destruction des absorptions de l'amber center et l'agrégation d'une partie des centres C et A en centres B. Notable est la formation d'une petite absorption liée à l'hydrogène à 3107 cm^{-1} ; avant le traitement l'hydrogène était indétectable par spectroscopie infrarouge.

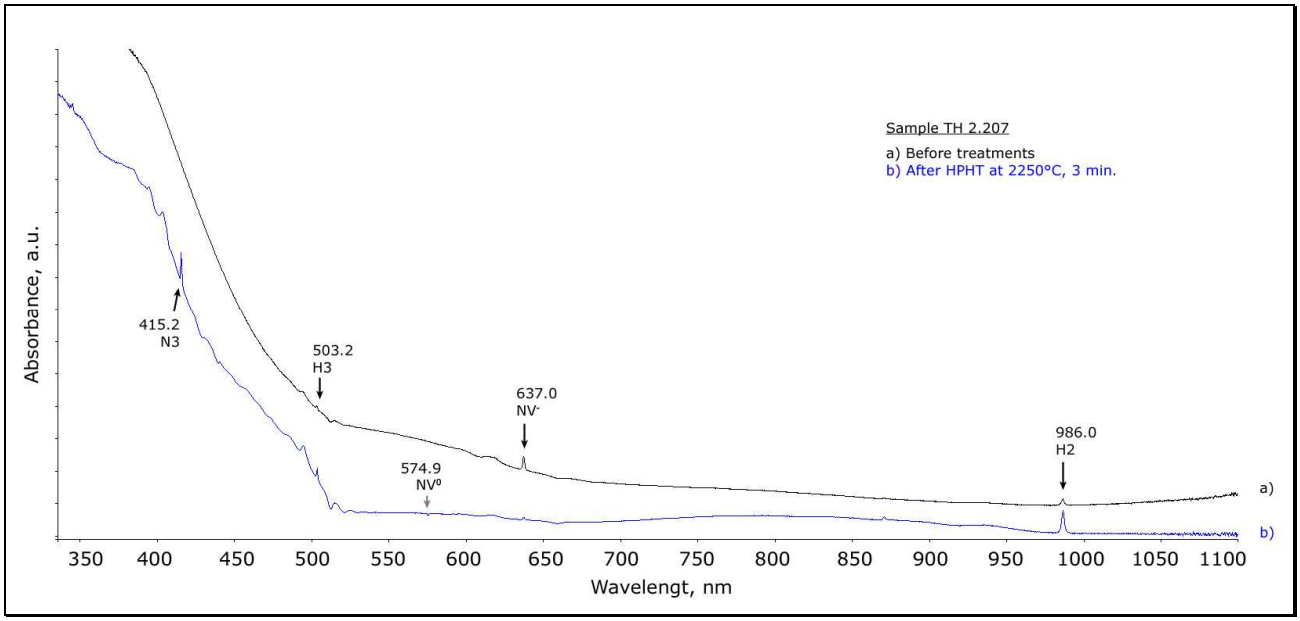


Fig. 171. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.204 avant et après traitement HPHT. Après HPHT le continuum est modifié, le centre NV^- est diminué, les centres H3 et H2 sont plus forts et il se forme le centre N3.

5.6. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT des diamants « centre Y »

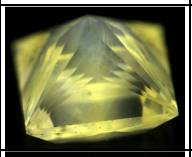
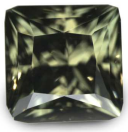
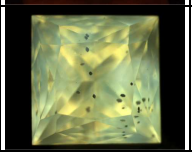
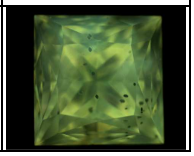
Dans cette partie le comportement des diamants avec le centre Y dominant après avoir traités par irradiation, chauffage et HPHT est décrit pour 4 échantillons – les diamants TH 2.209, TH 2.222, TH 2.232 et TH 2.133. Etant donné que les propriétés de tous les diamants riches en centres Y qui font partie de ce travail sont hors la « norme » comparé avec des diamants type Ib « typiques » et « déformés » les résultats des traitements ont été anticipés d'être également inhabituels. Malgré que le centre Y soit toujours associé au centre C et au centre X, le défaut responsable pour cette absorption à un-phonon n'est pas connu ; le but des traitements de ce type de diamant est un de gagner une meilleure idée du défaut impliqué dans les diamants « centre Y ».

5.6.1. Diamant TH 2.209

Cet échantillon est un diamant type centre Y>IaA>Ib de couleur brun olive, avec amber center bien visible dans son spectre infrarouge. Dans tableau 24 les changements d'apparence et de luminescence sont visibles. Après irradiation la couleur devient plus verte et la luminescence change de jaune forte à verte faible. Le chauffage à 800°C résulte dans une couleur pourpre très saturée et une luminescence orange intense. Après traitement HPHT la couleur de ce diamant est beaucoup moins brune et quasiment jaune pure d'une saturation assez élevée.

Les analyses spectrales de ce diamant inclus dans figures 172 à 177 montrent seulement les résultats avant traitement et après traitement HPHT, les spectres des étapes « irradiation » et « chauffage » ne sont pas inclus.

Tableau 24. L'échantillon TH 2.209, un diamant du type centre Y>IaA>Ib, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.209			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
2 MeV			
800°C			
2250°C			

Un résultat intéressant a été trouvé en spectroscopie infrarouge (Fig. 172): le traitement HPHT réduit le teneur en centre Y et en même temps le teneur en centre C augmente ; le teneur en centres C a augmenté par 40% après HPHT. Comme dans ce diamant il y a aussi des centres A il n'est pas sûr si l'augmentation des centres C est le résultat de la diminution des centres Y seulement ou aussi de la ségrégation des centres A. Comme la décomposition spectrale nous laisse pas séparer le centre Y du centre B il n'était pas possible de vérifier combien des centres A se sont agrégés en centres B et combien se sont dissociés en centres C.

Le traitement fait augmenter – et crée – des absorptions liées à l'hydrogène ; les plus intenses sont les pics à 3107 cm^{-1} et 3157 cm^{-1}, plus celui à 3144 cm^{-1}. Cette observation est consistent avec l'observation de la formation et/ou intensification des absorptions liées à l'hydrogène dans tous les autres diamants qui ont été traités par HPHT à 2250°C pour ce travail. Dans d'autres cas les absorptions d'hydrogène peuvent aussi diminuer (De Weerdt and Collins, 2006b; Hainschwang et al., 2008).

Les absorptions de l'amber center sont détruites via traitement HPHT et absorptions faibles à 1363 cm^{-1}, 1358 cm^{-1} et 1353 cm^{-1} disparaissent également avec ce traitement.

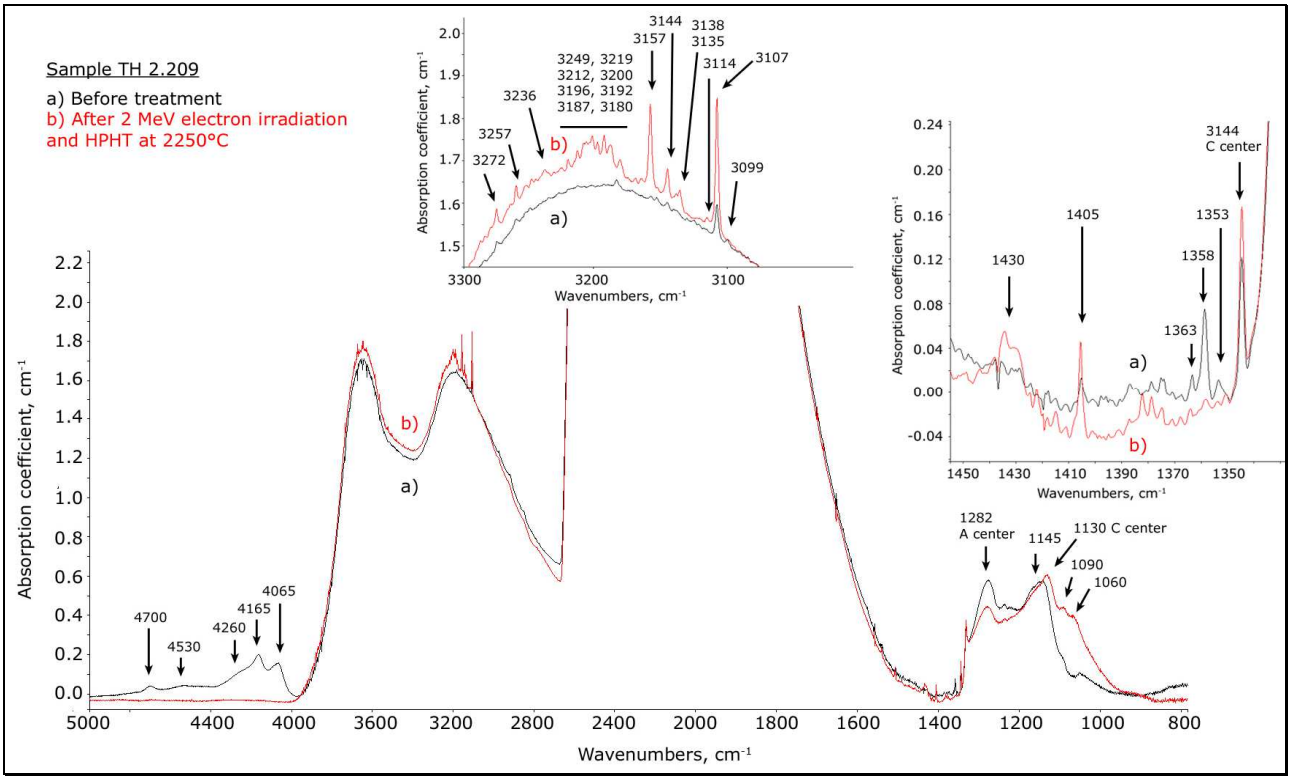


Fig. 172. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.209, un diamant avec le centre Y dominant, avant et après traitement HPHT. Après le traitement le centre Y diminue, le centre C augmente, l'amber center est détruite et les absorptions liées à l'hydrogène augmentent fortement.

Les spectres UV-Vis-NIR avant et après traitement HPHT sont également de grand intérêt, car après le traitement on observe beaucoup d'absorptions qui sont absentes avant HPHT (Fig. 173). La bande la plus remarquable est celle à 480 nm, associée avec un défaut d'oxygène (Gali et al., 2001). L'augmentation de l'intensité de cette bande a déjà été décrite avant dans des diamants CO_2 et « Pseudo CO_2 » (Hainschwang et al., 2008). La présence de l'absorption à 426 nm déjà avant le traitement – pratiquement dans la même intensité qu'après le traitement – montre qu'il n'y a pas de corrélation directe entre cette absorption et la bande à 480 nm.

Les autres absorptions qui sont formées via le traitement HPHT sont des bandes à 721 nm, 733 nm, 750 nm et 769 nm plus des absorptions faibles à 783.9 nm, 793.9 nm, 809.2 nm, 819.1 nm, 829.5 nm, 837.9 nm, 953.6 nm et 991.3 nm.

Un autre effet du traitement HPHT est le déplacement du « cut-off » du spectre vers l'UV : avant traitement le « cut-off » se trouve à 335 nm, après le traitement il se trouve à 320 nm.

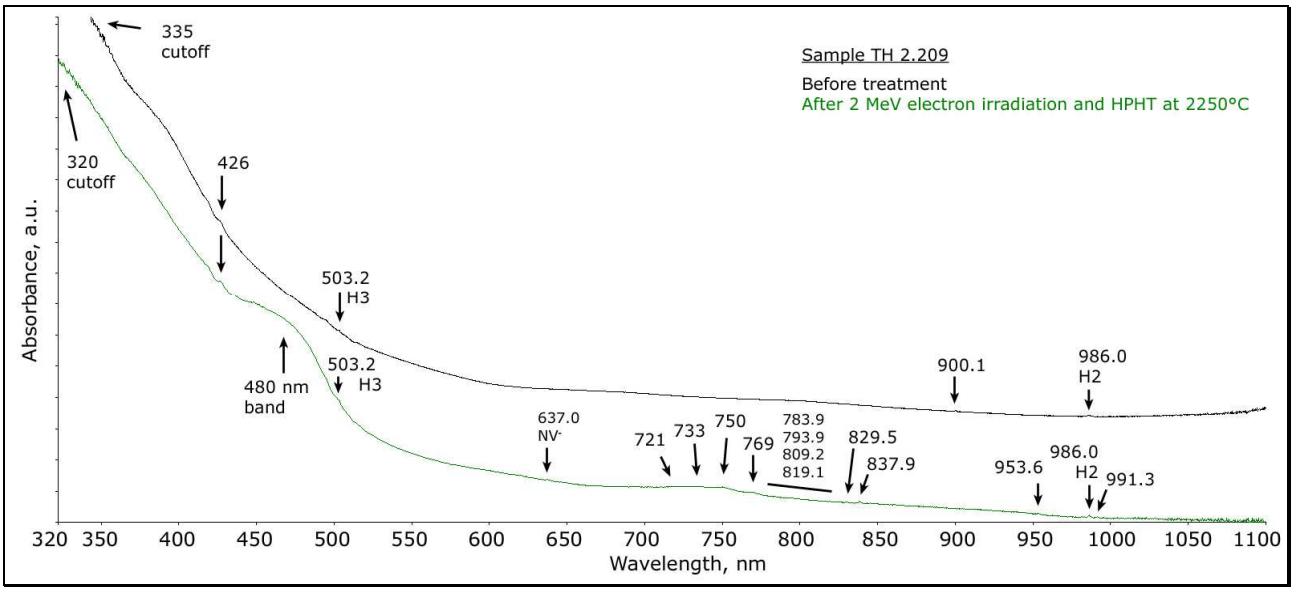


Fig. 173. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.209 avant et après traitement HPHT montrent que le traitement introduit une bande à 480 nm très marquée plus d'autres absorptions, les plus importantes étant celles à 721, 733, 750 et 769 nm.

En spectroscopie de photoluminescence le traitement HPHT cause beaucoup de modifications (Figs. 174 à 177); beaucoup d'émissions sont induites ou intensifiées par le traitement et il y a principalement des centres relativement faibles qui sont détruits, avec exception du centre 692.0 nm.

Dans les centres crées les plus importants sont les suivants : 443.4 nm, 463.7/464.7 nm, 478.2/478.8 nm, 485.8/487.0 nm,558.7/559.5/559.6 nm et finalement la bande large centrée à 675 nm (juste détectée par excitation 473 nm, figure 175).

Les centres les plus importantes qui augmentent en intensité sont le centre N3 (415.2 nm) et le centre NV^0 (574.9 nm).

Entre les émissions qui disparaissent, il y les pics à 586.3 nm, 625.6 nm, 627.8 nm, 629.0 nm, 635.2 nm, 702.4 nm, 709.3 nm, 711.4 nm, 692.0 nm et 799.4 nm.

Certains centres ne sont pas – ou pratiquement pas – modifiés par le traitement HPHT. Les plus importants sont le centre H3 (503.2 nm), le doublet à 553.1/554.6 nm, le centre 565.7 nm (qui a diminué par ±60%), le centre NV^- (637.0 nm), et le doublet à 882.9/884.6 nm.

Pendant que tous ces modifications et créations de centres inconnus sont très intéressantes, la bande large à 675 nm qui est détectée par excitation 473 nm confirme ce qui est observé en spectroscopie UV-Vis-NIR via la création de la bande à 480 nm : l'émission « rouge » centrée à 675 nm est liée au même défaut que la bande à 480 nm. Cette bande à 675 nm est aussi créé dans les diamants type Ib>>centre Y (voir paragraphe au-dessus). Il parait donc que l'oxygène joue un rôle important dans le centre Y.

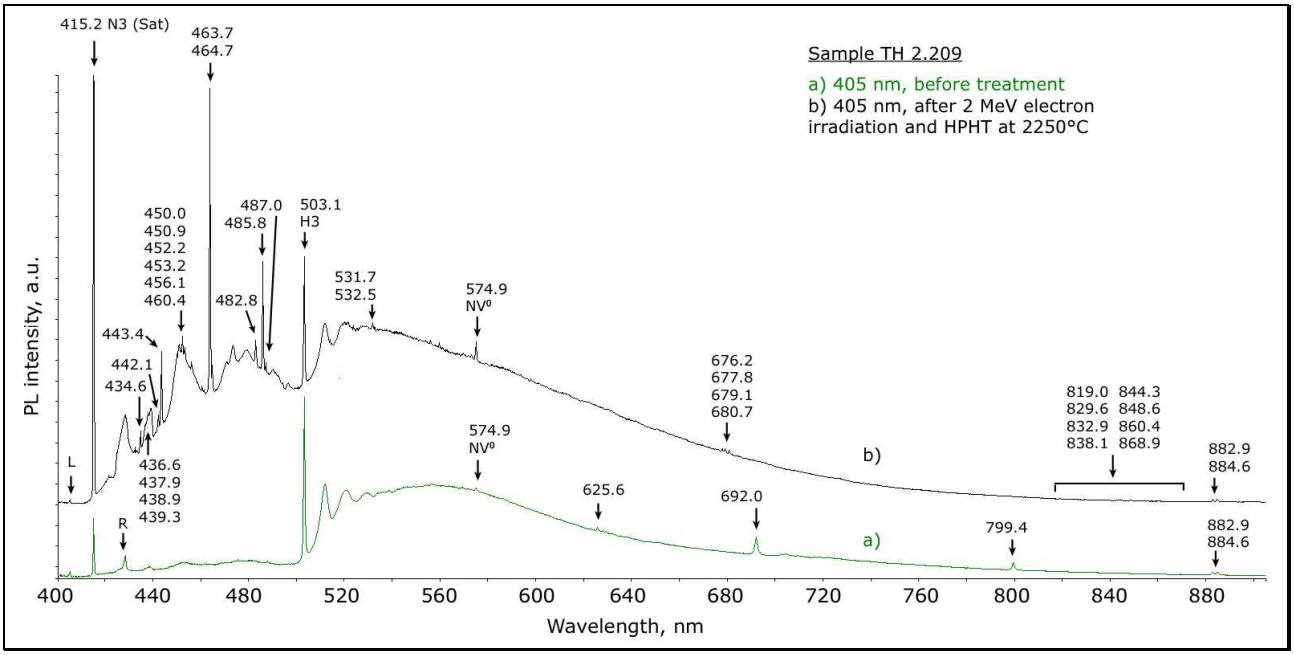


Fig. 174. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 405 nm du diamant TH 2.209 avant et après traitement HPHT montrent que le traitement augmente le centre N3 et NV^0 fortement et cause une grande quantité d'émissions, particulièrement celles à 443.4, 463.7/464.7 et 485.8 nm. Le traitement détruit les centres à 625.6, 692.0 et 799.4.

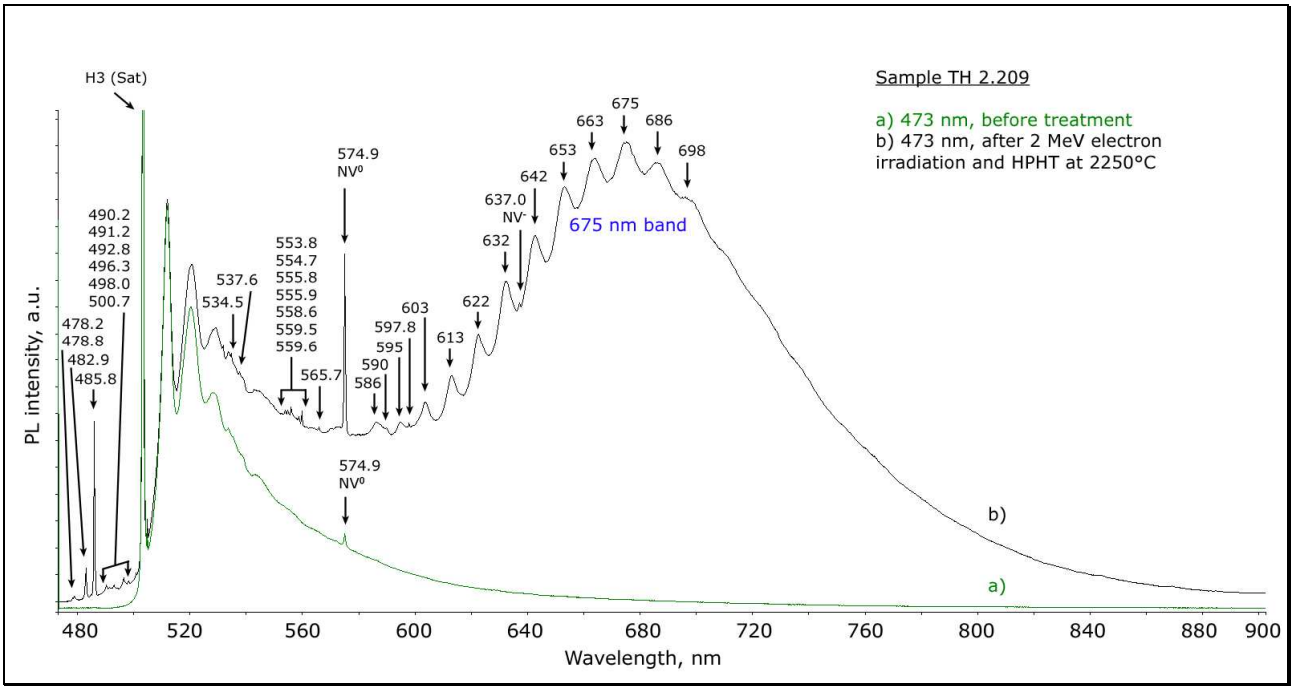


Fig. 175. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 473 nm du diamant TH 2.209 avant et après traitement HPHT montrent que le traitement introduit une bande large centrée à 675 nm, augmente le centre NV^0 fortement et cause une grande quantité d'émissions faibles et étroites. La bande large à 675 nm est caractéristique pour les diamants colorés par la bande à 480 nm.

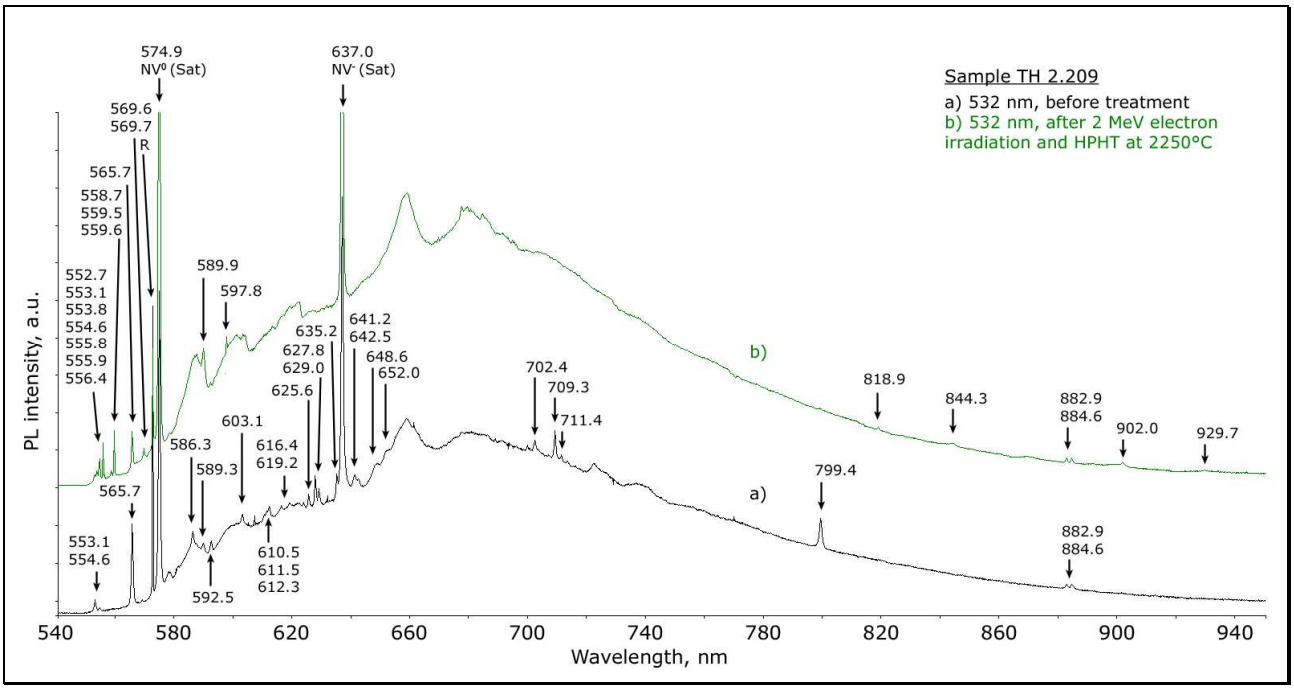


Fig. 176. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 532 nm du diamant TH 2.209 avant et après traitement HPHT montrent que le traitement augmente le centre NV^0 fortement et cause beaucoup d'émissions faibles et étroites pendant que beaucoup d'autres émissions sont détruites, par exemple celles à 635.2, 709.3 et 799.4 nm.

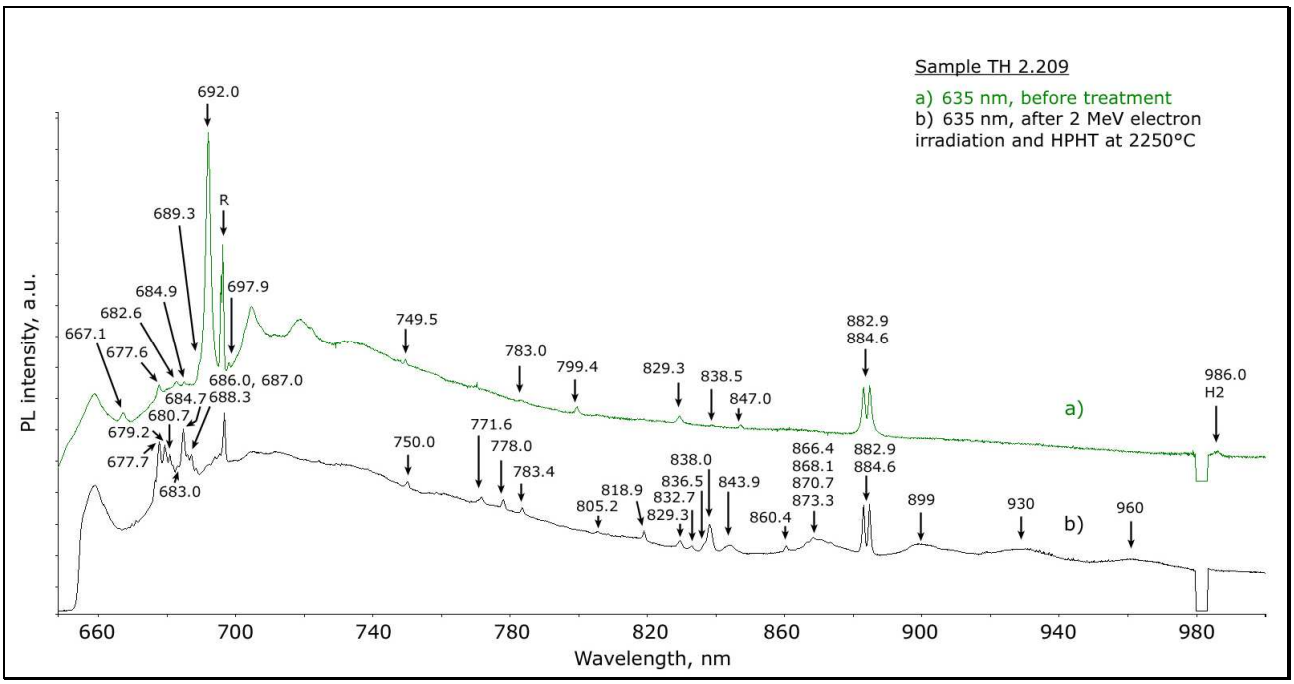
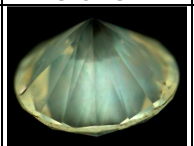
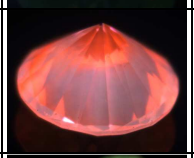
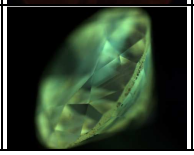
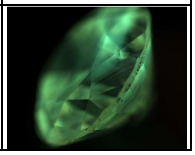


Fig. 177. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 635 nm du diamant TH 2.209 avant et après traitement HPHT montrent que le traitement détruit le centre 692.0 et celui à 799.4 pendant que beaucoup d'autres sont introduits ou intensifiés.

5.6.2. Diamant TH 2.222

Au contraste avec le diamant TH 2.209 cet échantillon est un type centre Y>>Ib>centre X qui ne contient pas des centres A ou B détectables par spectroscopie infrarouge. Le diamant se comporte similaire au traitement que le diamant th 2.209, sauf que la couleur après irradiation et chauffage est un rose bien plus clair et que la couleur après HPHT ne s'est pas modifiée autant. La couleur jaune est simplement plus intense après HPHT (Tableau 25).

Tableau 25. L'échantillon TH 2.222, un diamant du type centre Y>>Ib>centre X, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.222			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
10 MeV			
820°C			
2250°C			

Le traitement HPHT à 2250°C modifie le spectre infrarouge de la même manière comme celui du diamant TH 2.209: le teneur en centres C augmente par 40% pendant que l'intensité de l'absorption du centre Y diminue approximativement par le même pourcentage (Fig. 178). La trace résiduelle après traitement HPHT montre des absorptions différentes à celui du centre Y, à 1135 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} (Fig. 179). La bande à 1135 cm^{-1} n'est pas le centre C car cette absorption a été soustraite, mais elle représente probablement une composante du centre Y. Il a été proposé dans l'article sur le centre Y inclus dans cette thèse que l'absorption principale du centre Y consiste d'au moins trois composantes Gaussiennes, centrées à 1164, 1150 et 1132 cm^{-1} avec des FWHM de 47, 30 et 24 cm^{-1}. Il est possible que le traitement a beaucoup réduit les composantes à 1164 et 1150 cm^{-1} pendant que la bande à 1132 cm^{-1} reste plus forte. Cette bande résiduelle ressemble beaucoup à l'absorption à un-phonon de l'échantillon BD006, un diamant avec un caractère Ib qui est inclus dans cette thèse (Fig. 45).

Dans la zone des absorptions d'hydrogène certaines absorptions sont induites ou intensifiées pendant que d'autres diminuent ou disparaissent. Les absorptions qui augmentent le plus sont les pics à 3272 cm^{-1}, 3300 cm^{-1}, 3284 cm^{-1}, celles qui disparaissent ou diminuent le plus sont les pics à 3394 cm^{-1}, 3377 cm^{-1}, 3370 cm^{-1}, 3343 cm^{-1}, 3014 cm^{-1} et 2973 cm^{-1}.

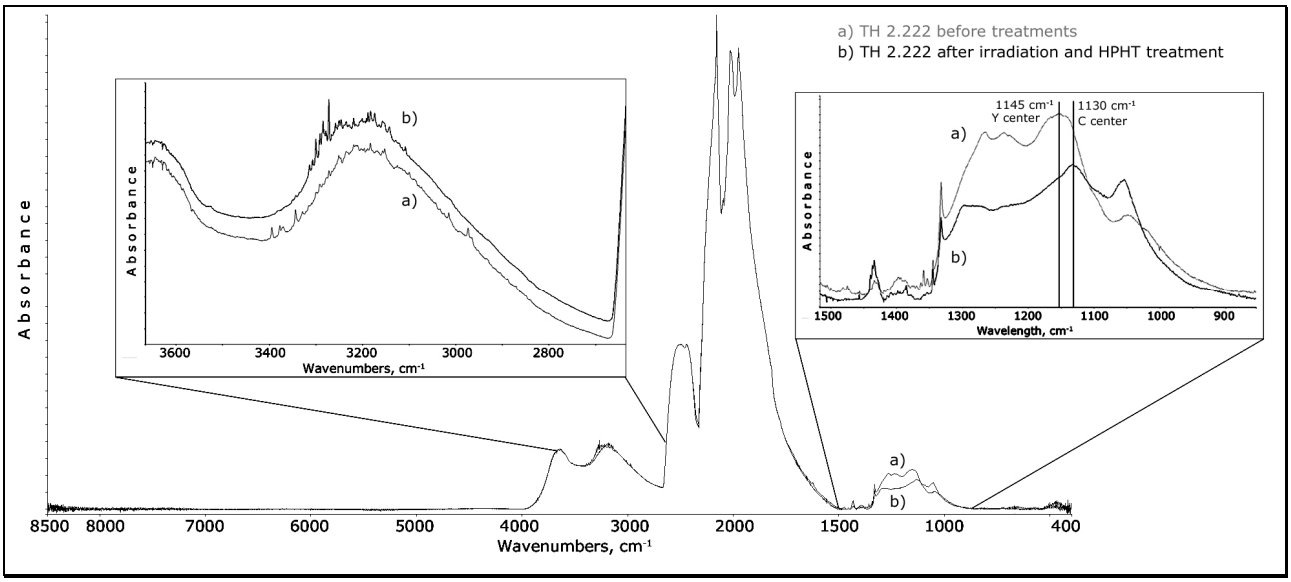


Fig. 178. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.222, un diamant centre Y, avant et après traitement HPHT. Après le traitement le centre Y diminue fortement, le centre C augmente, et la majorité des absorptions liées à l'hydrogène augmentent pendant que certaines disparaissent.

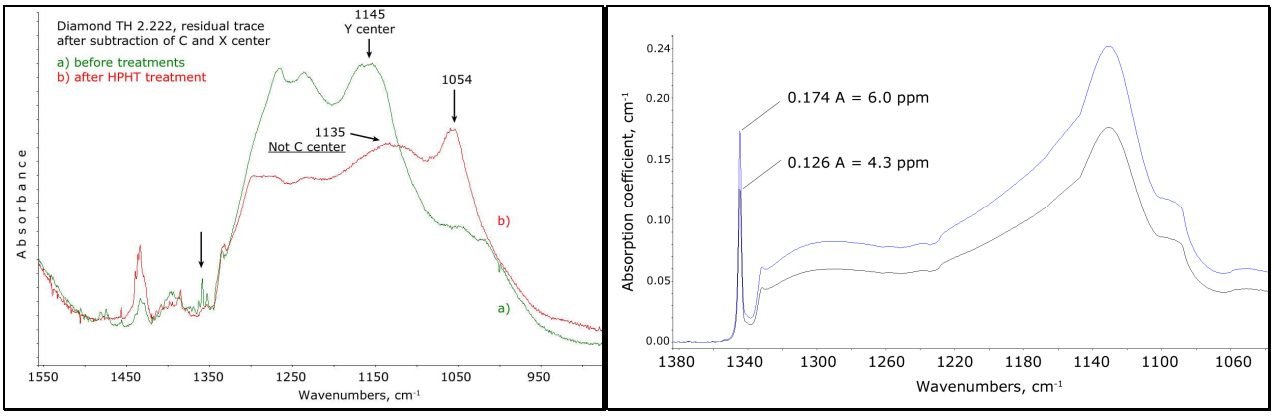


Fig. 179. Gauche: Les traces résiduelles du spectre infrarouge du diamant TH 2.222 après soustraction des centres C et X, avant (trace verte) et après traitement HPHT (trace rouge).C'est apparent que l'intensité du centre Y diminue et que les bandes principales sont différentes. Droite: Le teneur en centre C, avant (trace bleue foncée) et après traitement HPHT (trace bleue claire), obtenues via soustraction spectrale. Après traitement HPHT 40% plus de centres C sont détectés.

Le spectre UV-Vis-NIR (Fig. 180) qui montre juste un continuum plus le centre 904.2 nm avant traitement est modifié par l'irradiation similaire comme un diamant du type Ia ou IIa, avec GR1 et ND1 également intenses, ce qui confirme le teneur en centre C très bas et que contrairement au centre C, le centre Y n'a pas des propriétés de donneur d'électrons. Dans les diamants riches en centre C les lacunes induites par irradiation se trouvent principalement dans l'état de charge négative comme le centre C est un donneur d'électrons; en conséquence le centre GR1 (V^0) est faible ou même absent mais le centre ND1 (V^-) est très fort. Des bons exemples pour ce phénomène peuvent être trouvés dans la section des traitements des diamants synthétiques au-dessous (voir par ex. figs. 197 et 203).

Le chauffage à 820°C cause la formation des centres NV^-, NV^0 (comme émission), 594.4 nm et d'un centre inconnu avec ZPL's à 691.5 et 683.2 nm; c'est

possible que la bande à 683.2 nm est juste une bande vibronique de ce centre et pas une deuxième ZPL.

Après traitement HPHT tous les centres induits par irradiation et chauffage disparaissent et le centre présent dans l'état non-traité à 904.2 nm diminue très fortement en intensité. En même temps on observe la formation de la bande large à 480 nm et l'absorption faible à 426 nm, plus des bandes à 942 nm, 991.4 nm et 1030.8 nm. La formation de la bande à 480 nm confirme que l'oxygène joue un rôle important dans le défaut responsable du « centre Y ».

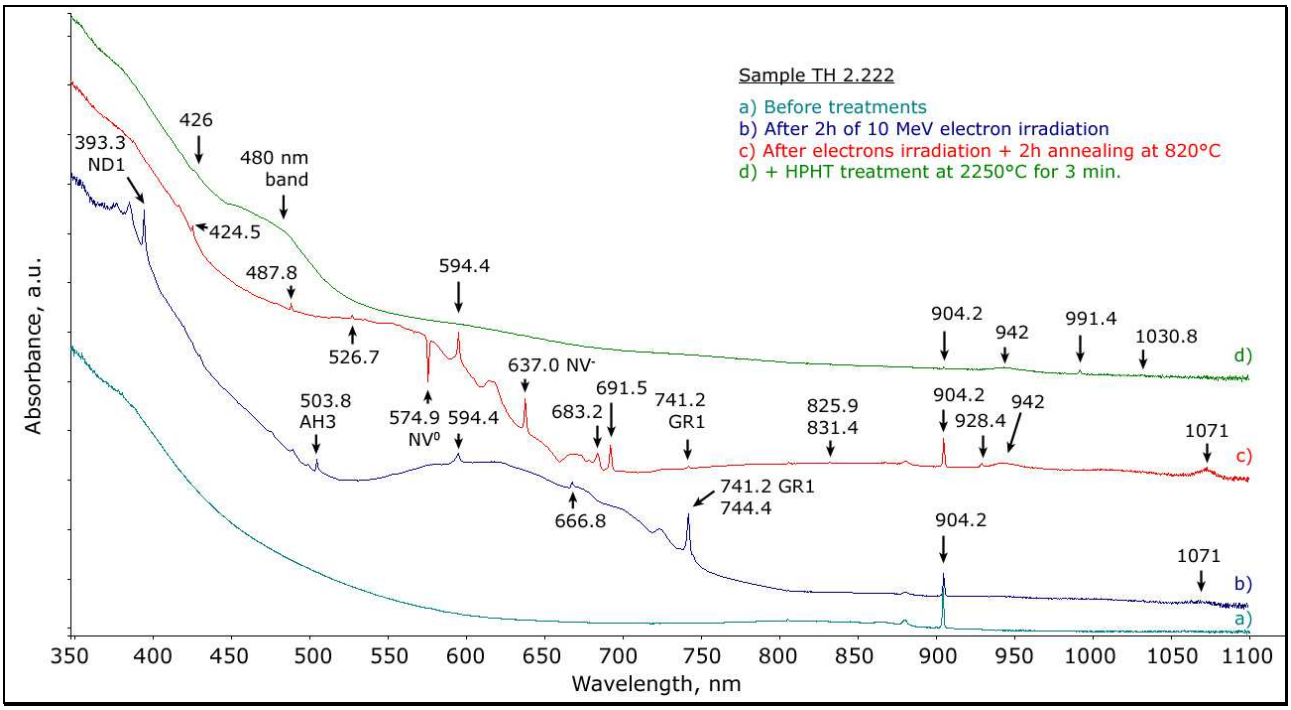


Fig. 180. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.222, un diamant centre Y, avant et après traitement par irradiation, chauffage à 820°C et après traitement HPHT. L'irradiation crée des absorptions habituelles pour un diamant type Ia ou IIa avec GR1, ND1, AH3 et la bande à 594.4 nm et l'absorption à 904.2 nm est réduite en intensité. Chauffage jusqu'à 820°C fait augmenter l'absorption à 904.2 nm de nouveau pendant que GR1, ND1 et AH3 sont détruits. En même temps ils se forment les centres NV^0 et NV^- et des absorptions jamais décrits avant, les plus notables étant l'absorption à 691.5 nm et celle à 683.2 nm (possiblement une bande vibronique de la ZPL à 691.5 nm). Le traitement HPHT réduit très fortement le centre 904.2 et il forme une bande large à 480 nm, plus une absorption étroite relativement faible à 991.4 nm.

Le résultat principal de la spectroscopie de photoluminescence montre surtout que le traitement HPHT induit une bande large très forte centré à 675 nm (avec excitation 473 nm) lie à la bande à 480 nm qui apparait dans le spectre UV-Vis-NIR après le même traitement. Cela montre de nouveau qu'il y a une liaison directe entre le centre Y et l'oxygène. Après l'irradiation par électrons la ZPL très forte à 488.8 nm apparait et le centre GR1 est détectable (avec excitation 532 et 635 nm), à 820°C cette bande n'est plus détectable et les spectres sont dominés par le centre NV^0 et/ou le centre NV^-.

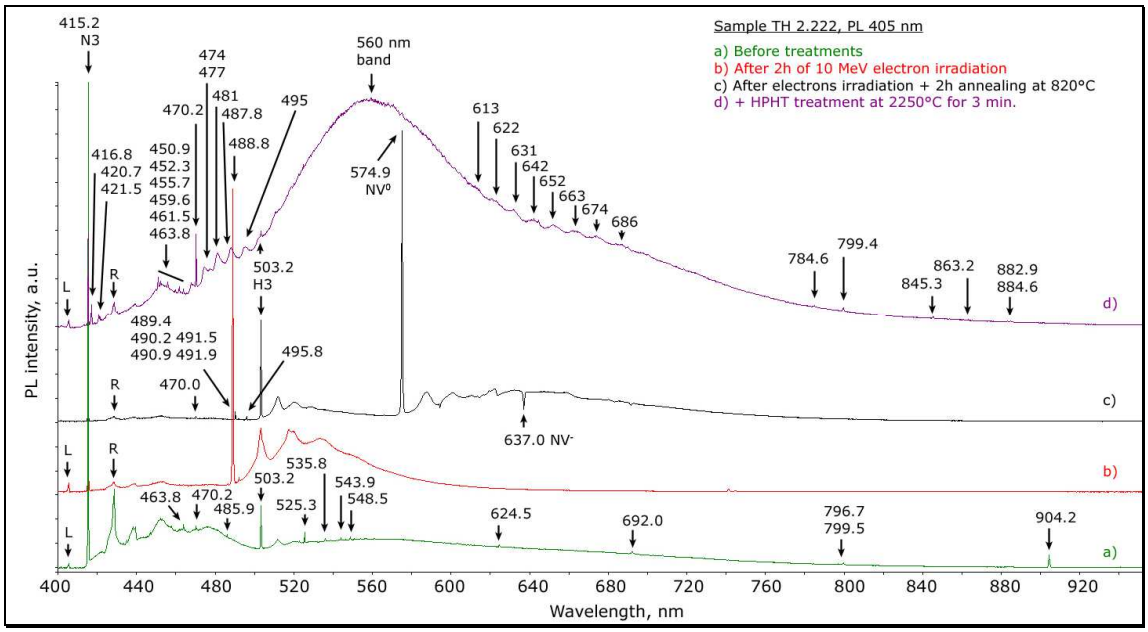


Fig. 181. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 405 nm du diamant TH 2.222, un diamant centre Y, avant et après traitement par irradiation, chauffage à 820°C et après traitement HPHT. L'irradiation crée un centre 488.8 très dominant, le chauffage à 820°C intensifie le centre H3 et crée un centre NV^0 dominant plus un centre NV^- (en auto-absorption). Le traitement HPHT introduit une bande large intense à 560 nm plus une plus faible centrée à ~685 nm plus beaucoup d'autres émissions faibles qui n'étaient pas présentes avant les traitements.

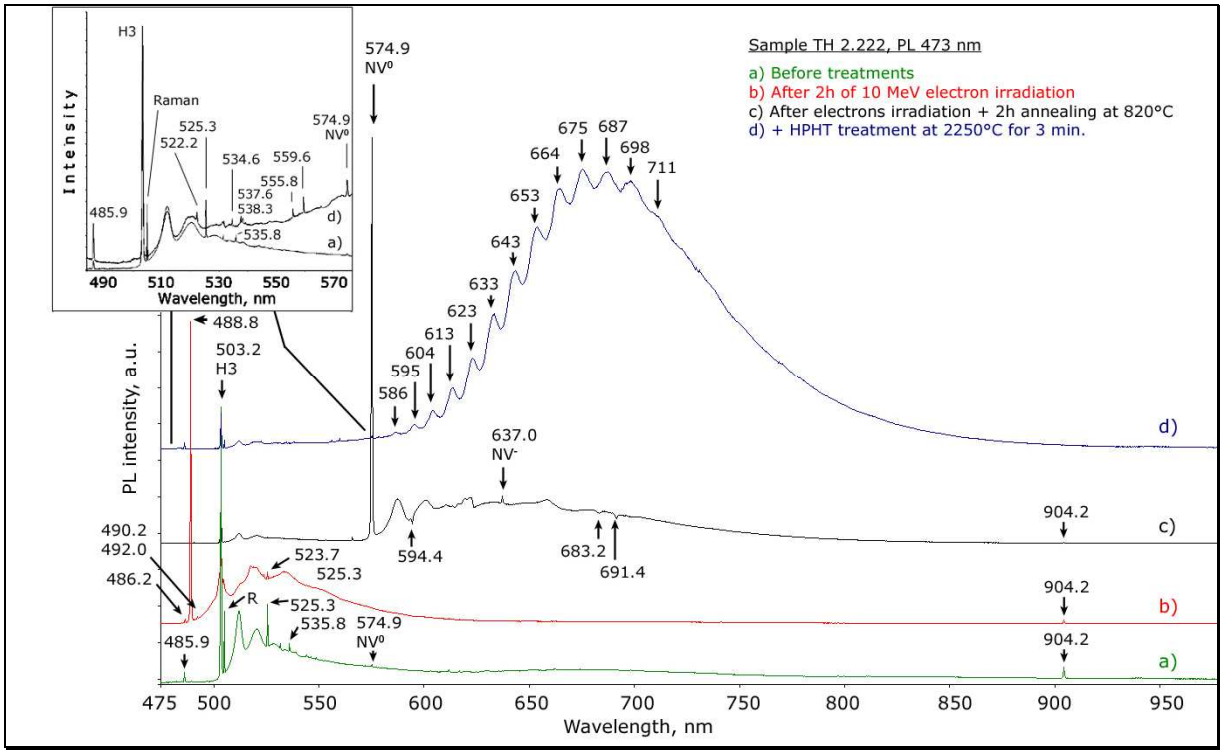


Fig. 182. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 473 nm du diamant TH 2.222, un diamant centre Y, avant et après traitement par irradiation, chauffage à 820°C et après traitement HPHT. L'irradiation crée un centre 488.8 très dominant, le chauffage à 820°C réduit l'émission à 525.3 nm fortement, élimine l'émission à 535.8 nm, intensifie le centre H3 et crée un centre NV^0 dominant plus un centre NV^-. Le traitement HPHT introduit une bande large intense centrée à ~685 nm plus toute une quantité d'émission faibles qui n'étaient pas présentes avant les traitements; le centre NV^- est quasiment éliminé par le traitement.

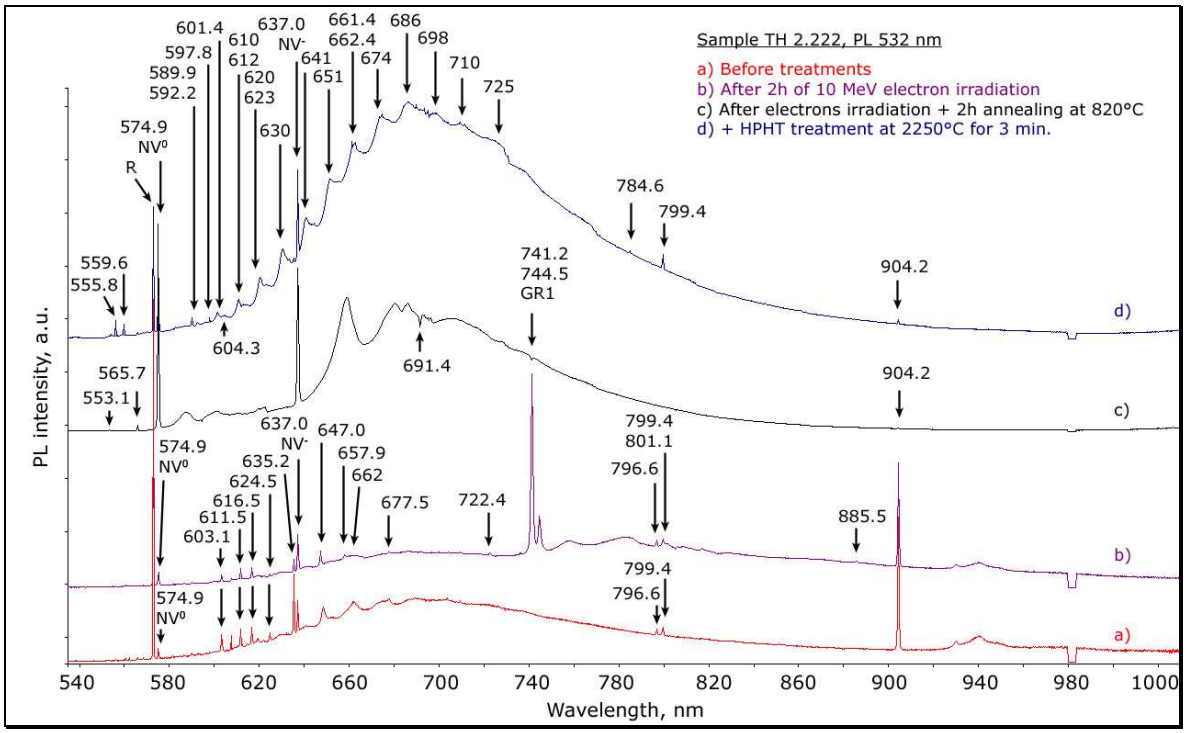


Fig. 183. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 532 nm du diamant TH 2.222, un diamant centre Y, avant et après traitement par irradiation, chauffage à 820°C et après traitement HPHT. L'irradiation crée un principalement le centre GR1, le chauffage à 820°C réduit fortement le GR1 et intensifie fortement les centres NV^0 et NV^-; le centre 904.2 est quasiment éliminé par le traitement HPHT pendant que la bande large centrée à 685 nm est formée.

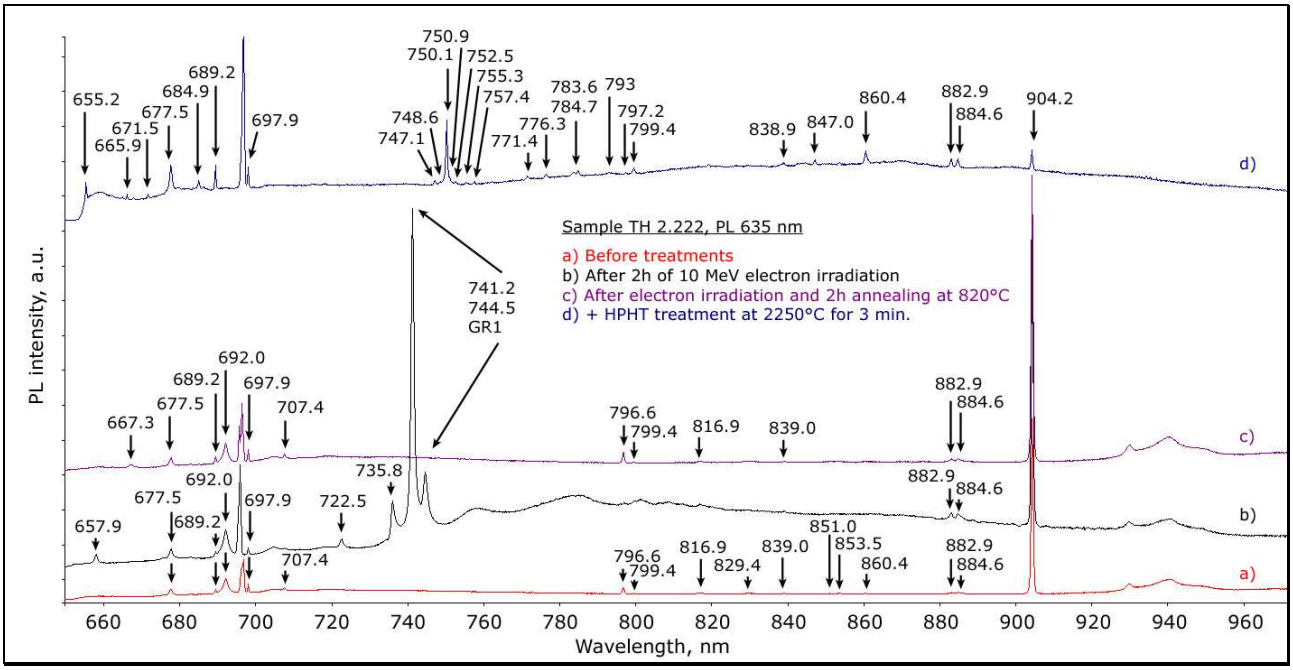
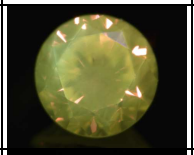
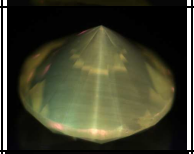
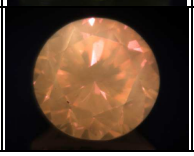


Fig. 184. Les spectres de photoluminescence excités avec un laser 473 nm du diamant TH 2.222, un diamant centre Y, avant et après traitement par irradiation, chauffage à 820°C et après traitement HPHT. L'irradiation crée un centre GR1 très dominant plus une émission inconnue à 735.8 nm, le chauffage à 820°C réduit élimine le GR1 plus le centre à 735.8. Le traitement HPHT détruit le centre 692.0 nm et diminue fortement le centre 904.2 nm; le traitement HPHT induit une série d'émission qui n'était pas présente avant les traitements, la plus intense étant l'émission à 750.1 nm.

5.6.3. Diamant TH 2.232

Ce diamant est un type centre Y>>Ib>centre X qui ne contient pas des centres A ou B détectables par spectroscopie infrarouge, et qui montre beaucoup d'absorptions liées à l'hydrogène. Les pics d'hydrogène les plus forts sont trois absorptions à 2973, 2967 et 2965 cm^{-1}. Après l'irradiation la couleur change de jaune à olive, et après le chauffage à 820°C le diamant est devenu orange à sous-teinte jaune et rose, et la luminescence rose orange (Tableau 26).

Tableau 26. L'échantillon TH 2.232, un diamant du type centre Y>>centre X>Ib, avant et après irradiation, et chauffage à 800°C sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.232			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
10 MeV			
820°C			

Le spectre infrarouge change très peu avec le traitement: deux bandes larges à 5700 et 5130 cm^{-1} plus une absorption faible à 4920 cm^{-1}apparaissent. Après chauffage à 820°C la bande à 5130 cm^{-1} disparait et deux petites absorptions à 5790 cm^{-1}, 5894 cm^{-1} plus un tout petit centre H1b à 4934 cm^{-1} sont détectés (Fig. 185).

Même si le spectre UV-Vis-NIR avant traitement n'est pas identique à celui du diamant TH 2.222 – le centre 904.2 nm manque – les spectres des deux diamants se comportent de manière pratiquement identique: l'irradiation induit les centres GR1 et ND1 bien développés, et après chauffage à 820°C – à part les centres NV^- et 594.4 nm – le centre inconnu avec sa ZPL à 691.6 nm (et 683.1 nm?) est le défaut caractéristique du spectre (Fig. 186). L'observation de ce centre induit par irradiation et chauffage seulement dans les diamants riches en centre Y laisse conclure qu'il y a une liaison avec le centre Y.

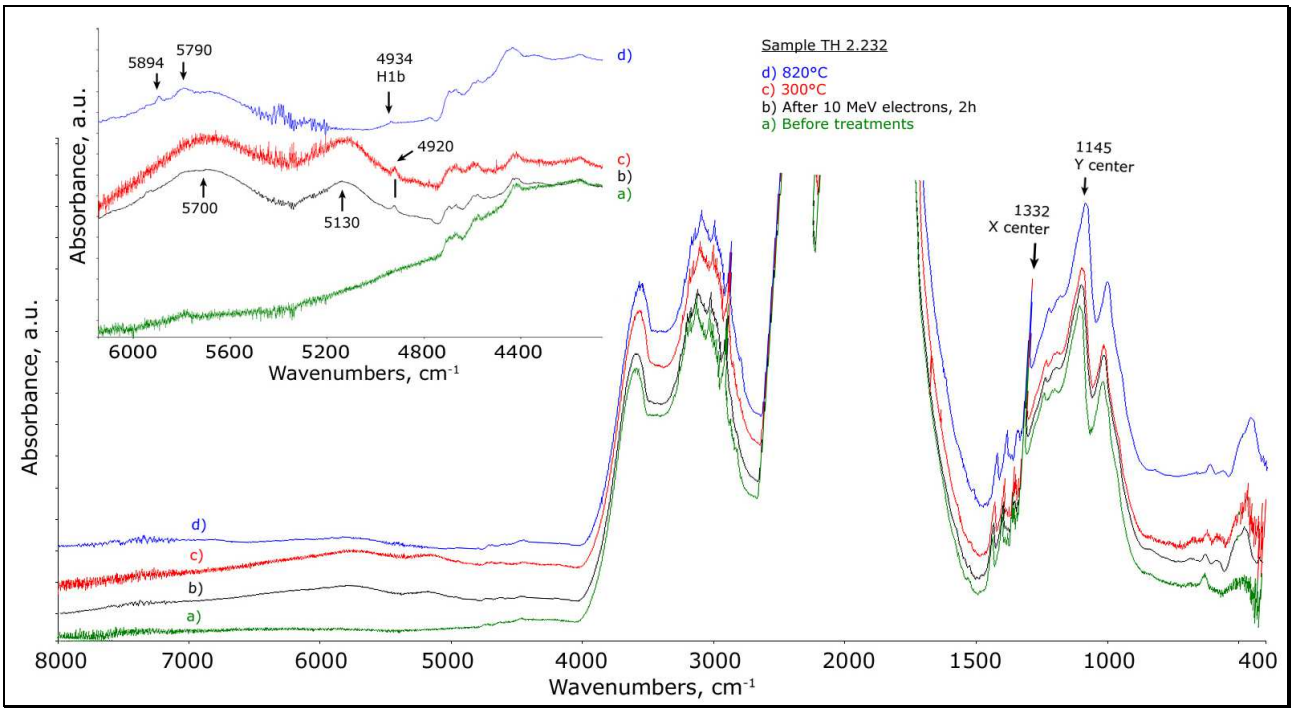


Fig. 185. Les spectres infrarouges d'un diamant avec les centres Y fortement dominants (échantillon TH 2.232) montrent des bandes larges dans le PIR après irradiation plus une absorption faible à 4920 cm^{-1}. Un centre H1b très faible se forme à 820°C.

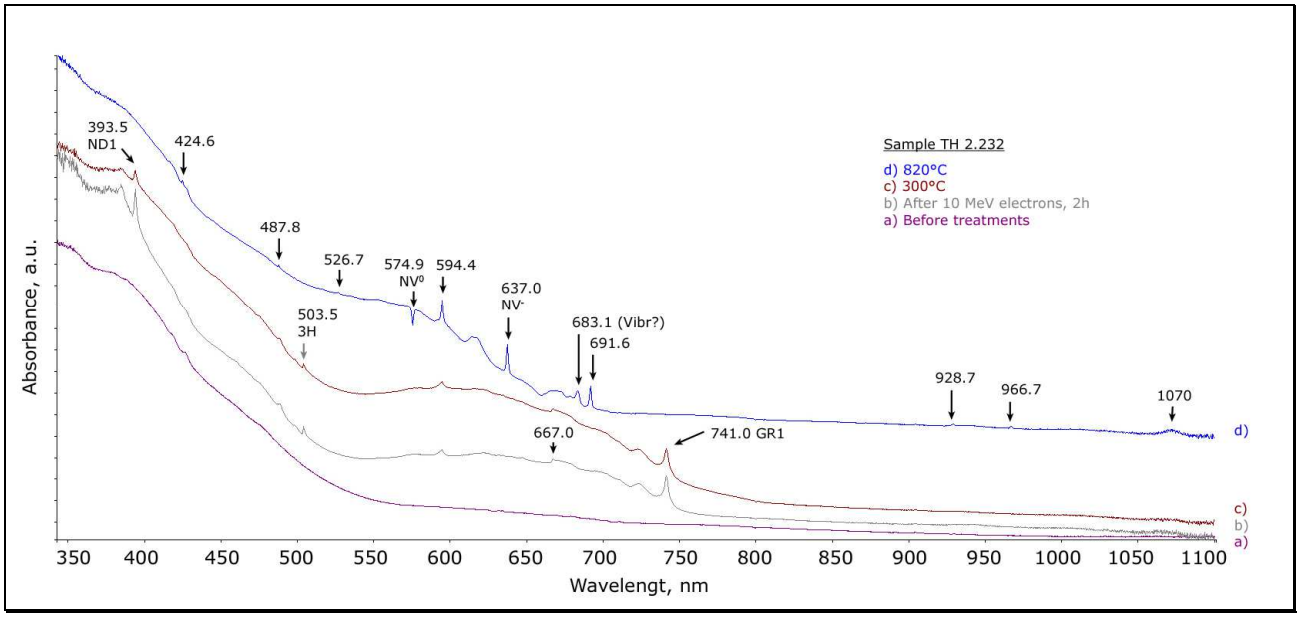


Fig. 186. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.232, un diamant centre Y, avant et après traitement par irradiation et chauffage à 300°C et 820°C. L'irradiation crée des absorptions habituelles pour un diamant type Ia ou IIa avec GR1, ND1, 3H et la bande à 594.4 nm. Chauffage jusqu'à 820°C détruit GR1, ND1 et 3H et en même temps ils se forment les centres NV^0 et NV^- et des absorptions jamais décrits avant, les plus notables étant l'absorption à 691.5 nm et celle à 683.2 nm (possiblement une bande vibronique de la ZPL à 691.5 nm).

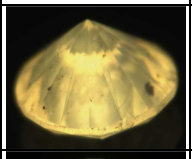
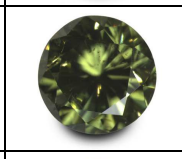
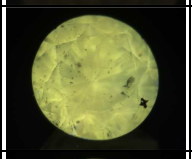
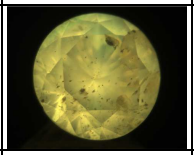
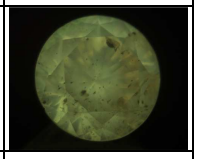
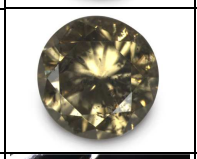
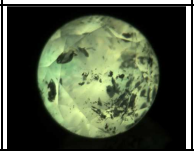
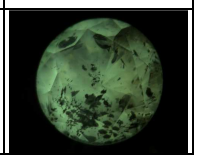
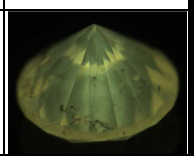
5.7. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT des diamants avec un caractère Ib « bande à 480 nm »

Deux diamants de ce type ont été traités par ces méthodes, un diamant coloré par la bande à 480 nm, et un autre diamant « 480 nm » caméléon.

5.7.1. Diamant TH 2.134

Le premier diamant a été irradié par 10 MeV électrons et après chauffé en étapes jusqu'à 1310°C. Sa couleur change de jaune à vert avec l'irradiation et après chauffage la couleur devient peu à peu jaune de nouveau, à partir de 700°C la couleur est quasiment identique que la couleur originale. La seule différence entre avant et après traitement est une légère sous-teinte brune qui devient plus importante après des températures >800°C (Tableau 27). La luminescence aussi reste quasi non-modifiée et seulement à >900°C une sous-teinte verte est observé dans la luminescence sous excitation Xénon UVL.

Tableau 27. L'échantillon TH 2.134, un diamant « bande 480 nm » d'un type inconnu avec des composantes IaA>>B, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.134							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

Les spectres infrarouges qui ont une zone à un-phonon caractérisé par les absorptions des centres A et B, avec A>>B, montrent une bande intense à 1109 cm^{-1} avec une cause inconnue. Après irradiation et chauffage les spectres montrent des

modifications caractéristiques pour des diamants type IaAB, avec une bande large à 5110 cm^{-1} et une à 5710 cm^{-1} après irradiation, et la formation des absorptions H1b et H1c à partir de 800°C (Fig. 187). A 1200°C les deux centres commencent de diminuer, et à 1310°C le centre H1c disparait. A 1310°C une toute petite absorption à 5342 cm^{-1} apparait.

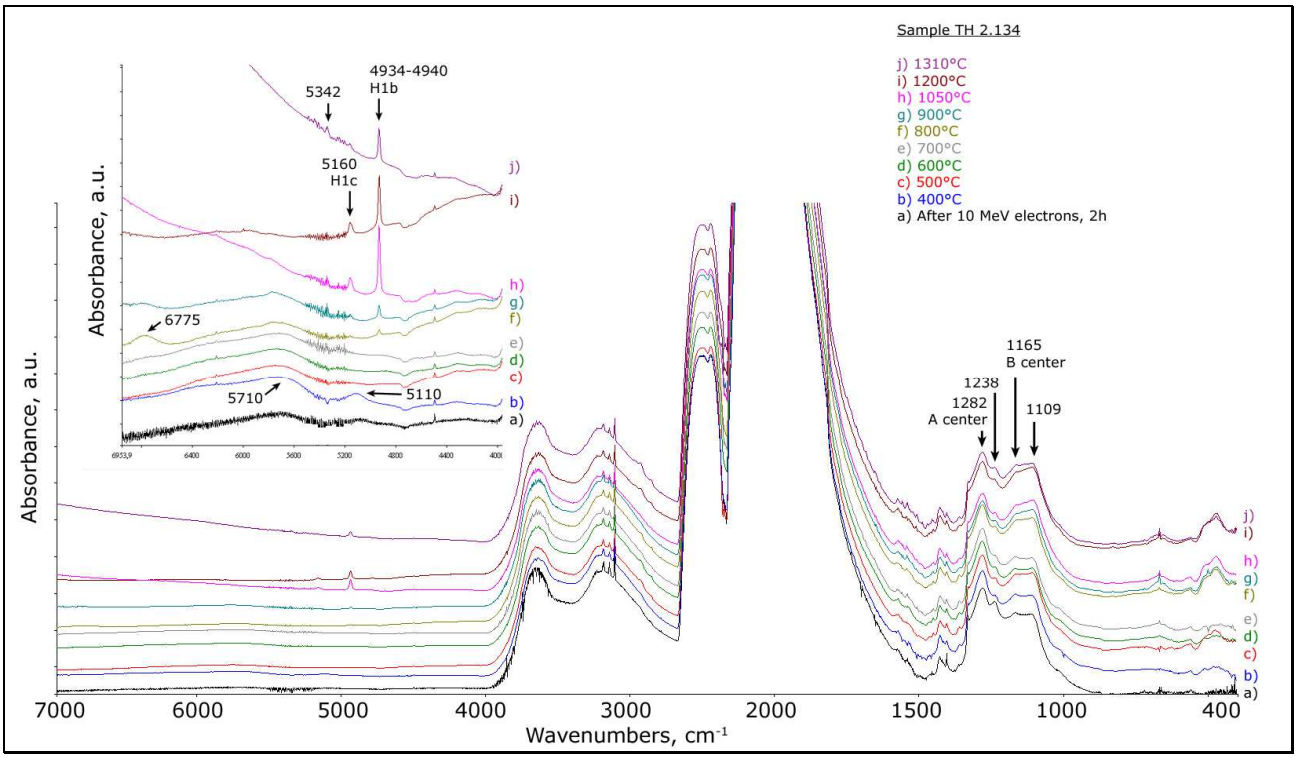


Fig. 187. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.134, une pierre colorée principalement par la bande à 480 nm, après irradiation et après chauffage entre 400 et 1310°C. L'irradiation cause des bandes larges dans le PIR qui disparaissent après chauffage et à partir de 800°C H1b et H1c sont formés. A 1310°C une petite absorption à 5342 cm^{-1} est observée.

Dans les spectres UV-Vis-NIR (Fig. 188) l'irradiation par des électrons de 10 MeV cause une absorption GR1 bien développée et une bande large au-dessous de la bande vibronique centrée à ±620 nm, plus le centre ND1, avec GR1>ND1. La bande large à 620 nm diminue déjà à basse température de 400°C et disparait entre 500 et 600°C.

Au contraste avec des diamants Ib et les diamants Ia « typiques » le chauffage après irradiation ne crée pas des centres H3 et H4, et seulement des absorptions très faibles des centres NV^0 et NV^- plus H2, qui n'ont donc aucune influence ni sur la couleur ni sur la luminescence du diamant. En conséquence après toutes les étapes du chauffage le spectre est pratiquement identique à celui avant l'irradiation, sauf qu'une faible absorption du continuum peut être observée. Le GR1 et le ND1 disparaissent à 800°C, le centre 594.4 nm à 1050°C ; ce résultat est intéressant car le centre H1b résiste même la température maximale de 1310°C. Cela confirme ce qui est apparent pour les autres diamants qui ont été traités par irradiation et chauffage durant ce travail. Une faible absorption à 966.5 nm qui apparait à 800°C persiste la température maximale de 1310°C.

L'absence des absorptions NV^0 et NV^- fortes après irradiation et chauffage confirme que le teneur en centres C de cet échantillon doit être très bas. En plus il

semble que les lacunes sont attrapées par d'autres défauts que l'azote, car malgré les absorptions à un-phonon des centres A et B ni le centre H3 ni le centre H4 sont détectables après le traitement.

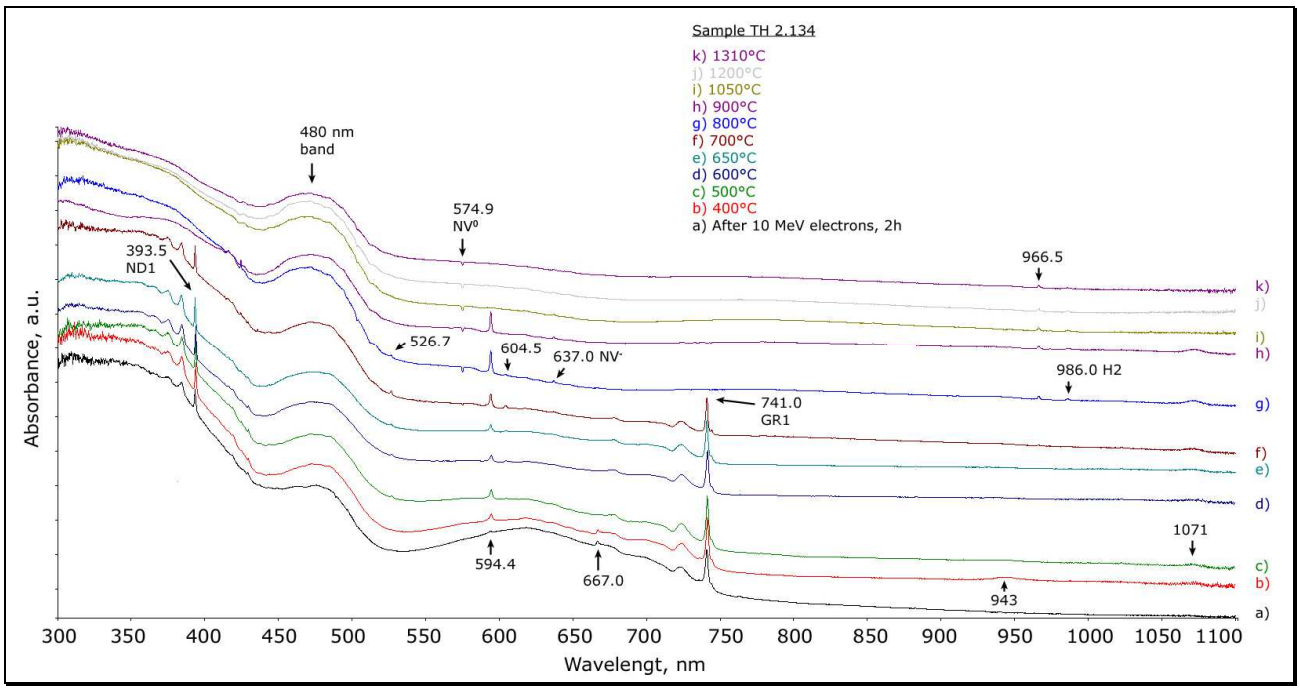
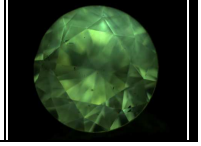


Fig. 188. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.134, une pierre colorée principalement par la bande à 480 nm, après irradiation et après chauffage entre 400 et 1310°C. L'irradiation cause GR1, ND1 et 594.4 plus la bande à 1071 nm qui disparaissent tous après chauffage, et à partir de 1050°C seulement « l'émission » à 574.9 nm (NV^0), le H2 et une absorption à 966.5 nm persistent.

5.7.2. Diamant TH 2.185

Le deuxième diamant avec une bande à 480 nm dans son spectre UV-Vis-NIR est un diamant caméléon qui a été traité directement par traitement HPHT à 2250°C. Le traitement rend la couleur du diamant un peu plus obscure et brunâtre et la luminescence prend une teinte verte (Tableau 28).

Tableau 28. L'échantillon TH 2.185, un diamant caméléon du type centre IaA>>Ib, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.185			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant			
2250°C			

Dans le spectre infrarouge (Fig. 189) on observe la formation du centre C à travers de l'absorption à 1344 cm^{-1} ; avant le traitement ce pic est à peine visible dans le bruit du fond et le teneur en centres C augmente de 0.7 ppm à 2.1 ppm. Les deux bandes à 1560 et 1525 cm^{-1} se déplacent à 1575 et 1537 cm^{-1} et diminuent en intensité. Il a été suggéré dans le chapitre « spectroscopie infrarouge » que ce comportement pourrait être lié à un changement de taille du défaut avec le traitement, similaire au comportement des « plaquettes ». Une autre observation faite après le traitement HPHT est que dans le spectre de cet échantillon les absorptions liées à l'hydrogène deviennent moins intense, seulement un pic faible à 3157 cm^{-1} est créé ; le pic à 3107 cm^{-1} diminue par 30%, et les pics à 3144 et 3137 cm^{-1} par 55%. L'analyse en détail montre que ces absorptions se déplacent par 0.4 à 0.5 cm^{-1} vers plus haute énergie après HPHT.

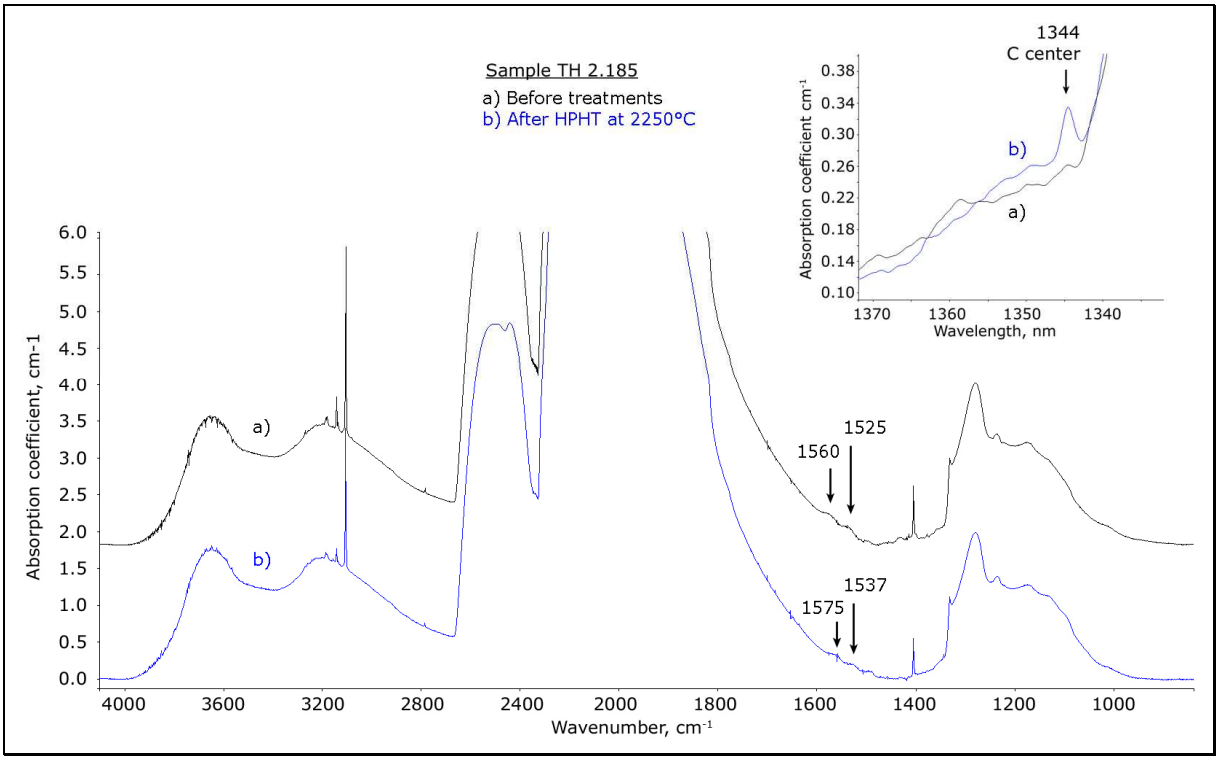


Fig. 189. Les spectres infrarouges d'un diamant caméléon avant et après traitement HPHT montrent peu de différences : le centre C augmente après HPHT, visible via l'absorption à 1344 cm^{-1}, et les absorptions liées à l'hydrogène sont bien plus intenses après le traitement. Un détail intéressant est le comportement des absorptions faibles à 1560 et 1525 cm^{-1} : avec le traitement HPHT les absorptions deviennent plus faibles et se déplacent à une longueur d'ondes plus élevée.

Le changement principal dans le spectre UV-Vis-NIR (Fig. 190) est que la bande à 480 nm augmente en intensité par 90% et en même temps l'absorption à 426 nm diminue par 50%. Ceci indique de nouveau que ce n'est pas le même défaut qui est responsable pour ces deux bandes, malgré qu'ils apparaissent toujours ensemble.

Un autre changement est l'apparence d'un faible continuum, plus d'une série d'absorptions étroites entre 948 et 1023 nm : les pics à 948.0 nm, 965.0 nm, 971.5 nm, 974.8 nm, 982.1 nm, 991.1 nm, 1018.3 nm et 1023.1 nm sont induites et ceux à 987.6 et 1000.3 nm augmentent en intensité.

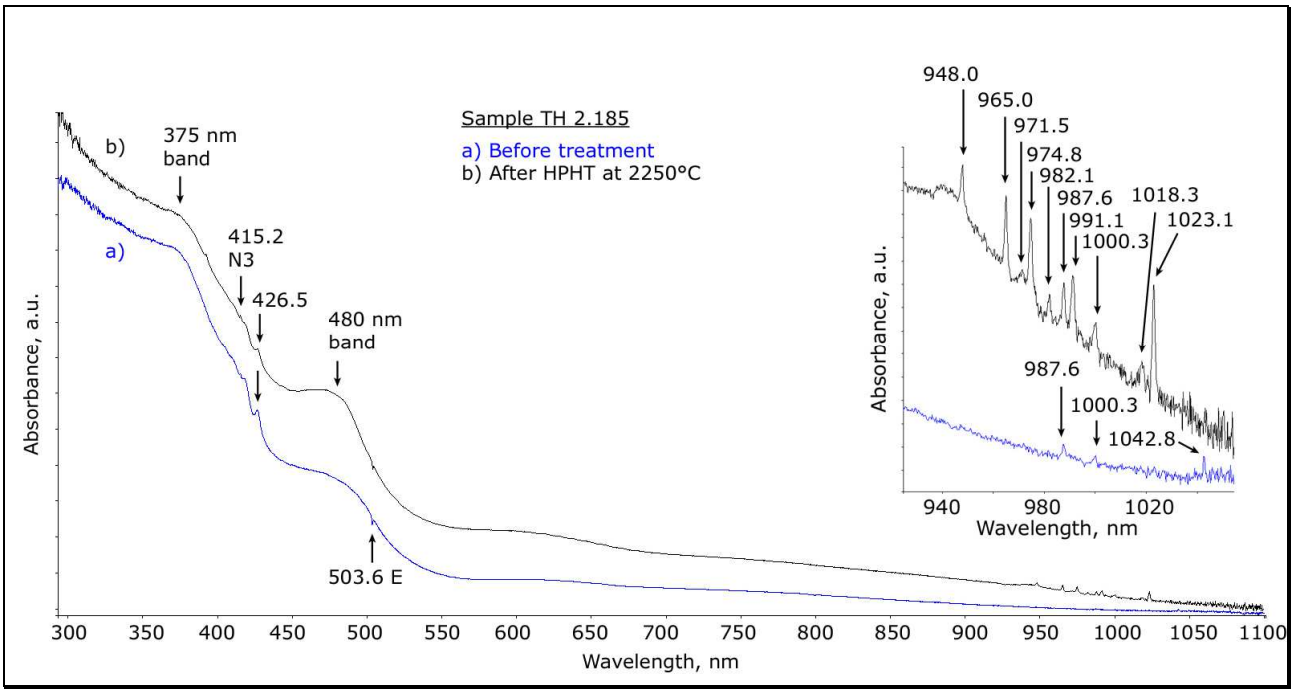


Fig. 190. Les spectres UV-Vis-NIR d'un diamant caméléon avant et après traitement HPHT montrent surtout que la bande à 480 nm devient bien plus intense après le traitement et qu'ils se forment une série d'absorptions étroites dans le PIR entre 948 et 1023 nm.

5.8. L'irradiation suivie par chauffage des diamants type IaB pour comparaison

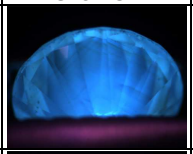
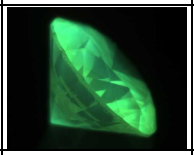
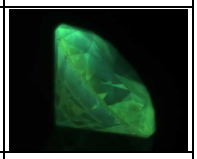
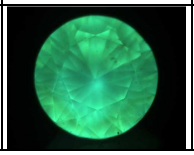
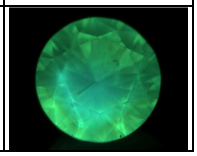
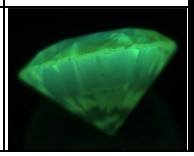
Deux diamants type IaB ont été traités par irradiation et chauffage pour comparer les résultats avec ceux des diamants qui contiennent des centres C, et pour finalement les traiter par HPHT, irradiation et chauffage pour créer des diamants roses. Ces dernières trois étapes du traitement ne sont pas incluses dans ce travail.

5.8.1. Diamant TH 2.211

Dans tableau 29 l'évolution de la couleur et de la luminescence est manifestée. Ce diamant qui était brun avant le traitement est devenu bleu à sous-teinte verte après l'irradiation aux 2 MeV électrons. Par l'irradiation seule la luminescence n'est pas modifiée et reste bleue. A 600°C on observe qu'une sous-teinte brune apparait et que la luminescence commence à devenir plus verte.

A 700°C la couleur change abruptement à jaune avec une luminescence verte visible dans la lumière de jour. Cette luminescence est ce qui domine sous excitation UV, elle change de bleue à verte aussi abruptement comme la couleur de ce diamant. Ni la couleur ni la luminescence ne changent notablement de 800 à 1310°C.

Tableau 29. L'échantillon TH 2.211, un diamant du type IaB>>IaA, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.211							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
2 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

En spectroscopie infrarouge (Fig. 191) les spectres montrent une évolution très similaire à ce qui a été publié ailleurs (Hainschwang et al., 2009; Respinger, 2006). Les caractéristiques spectrales les plus importantes sont deux bandes larges à 5100 cm^{-1}(crée après irradiation et disparait à 600°C) et 5730 cm^{-1} (induite par irradiation et détruite à 1200°C [?]) qui sont induites par l'irradiation seule et plusieurs absorptions qui sont créés avec le traitement thermique. Ces absorption inclurent H1b, H1c (crée à 700°C et survivent 1310°C), le triplet à 6021/6071/6149 cm^{-1} (formé à 600°C et détruit à 1200°C), les pics à 5770 cm^{-1}, (induit à 700°C et disparait à 1200°C), 6169 cm^{-1}(crée à 700°C et survit 1310°C), 6400 cm^{-1} (formé à 700°C et détruit à 1200°C) et 6445 cm^{-1} (induit à 1200°C et augmente en intensité à 1310°C).

Dans le spectre UV-Vis-NIR l'irradiation induit les absorptions GR1 et ND1, avec GR1>ND1, plus le centre 594.4 nm (Fig. 192). Les centres GR1 et ND1 disparaissent à 800°C, le centre 594.4 nm à 1050°C. Les défauts H3 et H4 sont créés à partir de 600°C, à 700°C les deux centres ont leur intensité maximale, qui n'est pas modifiée notablement jusqu'à la température maximale de 1310°C.

L'absorption à 805.0 nm est induite à 700°C et résiste la température maximale de 1310°C ; cette absorption corrèle avec le centre 6169 cm^{-1} détecté dans le spectre infrarouge.

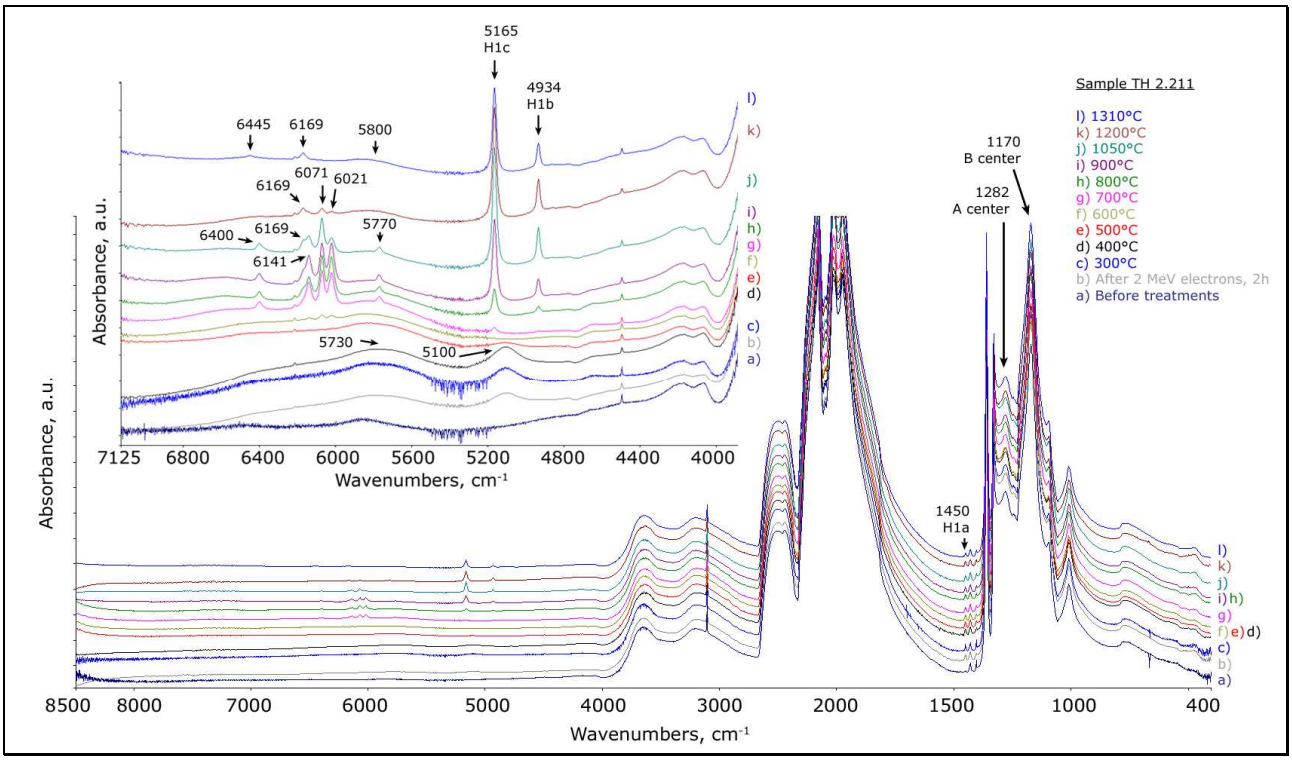


Fig. 191. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.211, un diamant brun type IaB>>A avant et après irradiation et chauffage entre 300 et 1310°C. L'irradiation seule cause H1a et des bandes larges dans le PIR, donc les mêmes caractéristiques trouvées dans les spectres des diamants Ib/IaA. Après chauffage ces bandes larges disparaissent et des absorptions se forment qui sont inconnues dans les diamants Ib, entre 6400 et 5770 cm^{-1}, plus H1b et H1c.

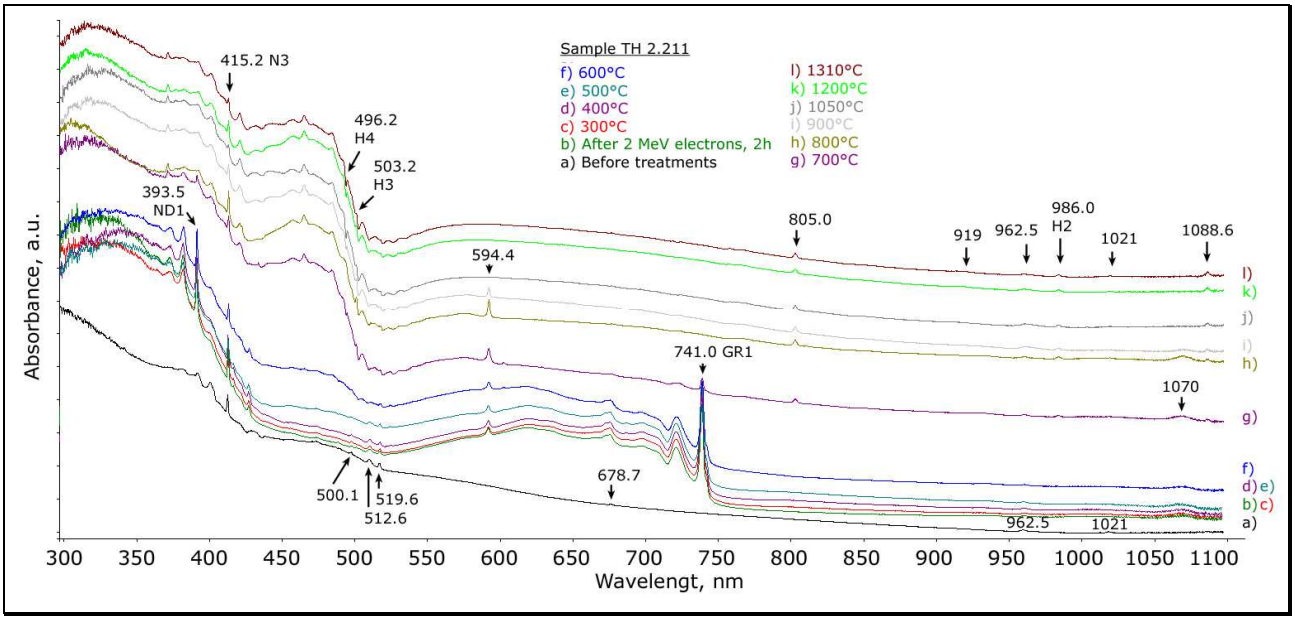


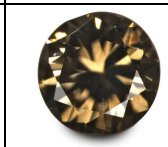
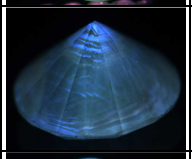
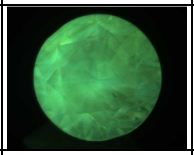
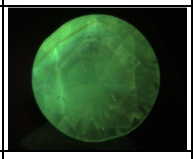
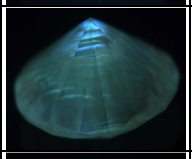
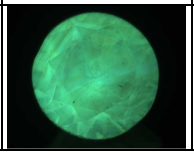
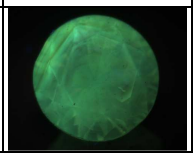
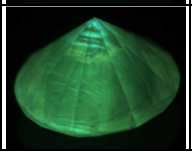
Fig. 192. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.211, un diamant brun type IaB>>A avant et après irradiation et chauffage entre 300 et 1310°C. L'irradiation seule cause GR1 à GR8, ND1, 594.4 nm plus une bande large dans le PIR à 1070 nm, donc les mêmes absorptions trouvées dans les spectres des diamants Ib/IaA. Après chauffage ces absorptions disparaissent une après l'autre et H3/H4 se forment, ensemble avec H2 plus une série d'absorptions inconnues dans les diamants Ib/IaA, comme l'absorption à 805 nm.

5.8.2. Diamant TH 2.212

Ce diamant est du même type que le diamant TH 2.211, et également brun avant traitement (tableau 30); comme l'irradiation était faite avec 10 MeV électrons, la pierre est devenue olive au lieu de bleue. A 600°C la couleur de ce diamant change à olive-brun la fluorescence commence à devenir plus verte.

A 700°C la couleur change abruptement à jaune-brune et la luminescence change de bleue à verte. Ni la couleur ni la luminescence ne changent notablement de 800 à 1310°C, sauf que la couleur devient un peu plus brune à partir de 1050°C.

Tableau 30. L'échantillon TH 2.212, un diamant du type IaB>IaA, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.212							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant				800°C			
10 MeV				900°C			
400°C				1050°C			
500°C				1200°C			
600°C				1310°C			
700°C							

Spectroscopiquement ce diamant montre pratiquement le même comportement comme l'échantillon TH 2.211. En spectroscopie infrarouge ils ne se trouvent pas de différences majeures ni après irradiation ni après chauffage (Fig. 193). En spectroscopie UV-Vis-NIR l'intensité plus faible des absorptions GR1 et ND1 dans le spectre du diamant TH 2.212 après l'irradiation est la seule différence (Fig. 194). Après chauffage les centres H3 et H4 sont créés mais sont bien plus faibles que dans les spectres du diamant TH 2.212. En conséquence la couleur est plus brune dans ce diamant.

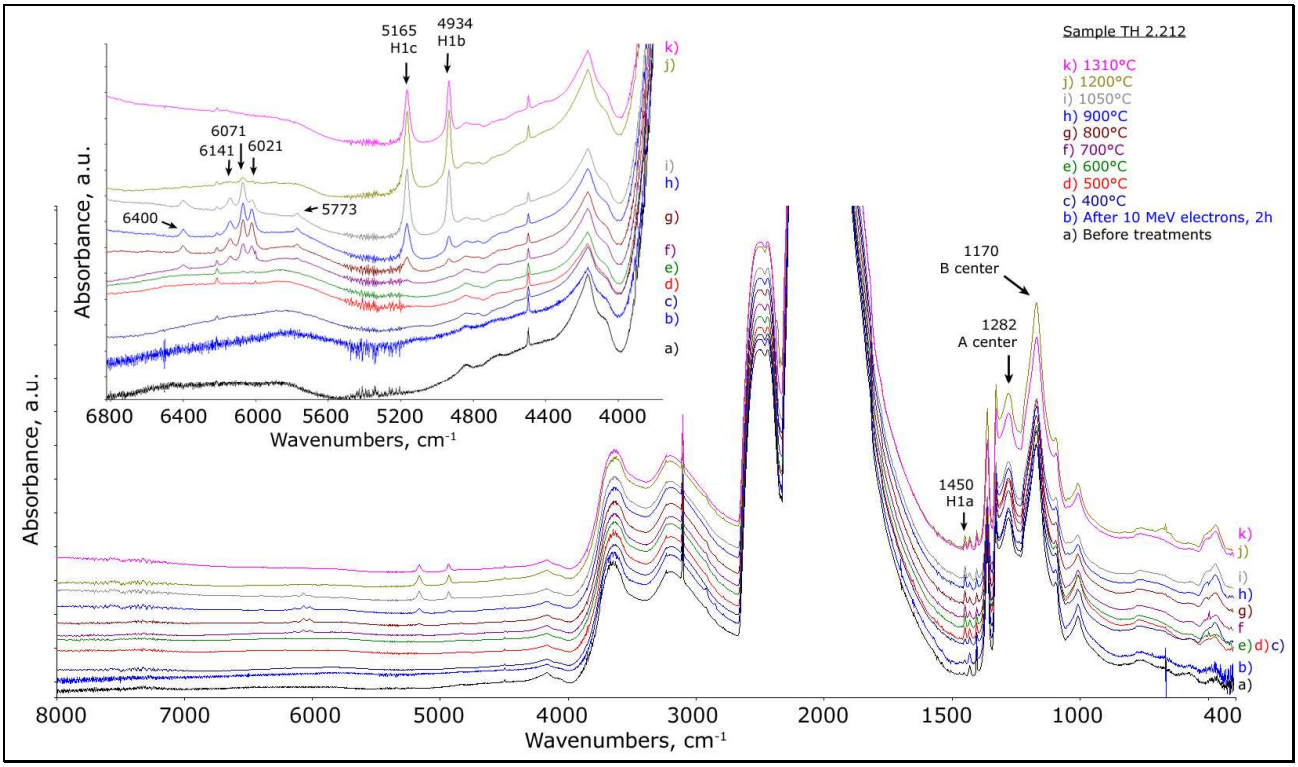


Fig. 193. Les spectres infrarouges du diamant TH 2.212, un diamant brun type IaB>>A avant et après irradiation et chauffage entre 300 et 1310°C. L'irradiation seule cause H1a et des bandes larges dans le PIR, donc les mêmes caractéristiques trouvées dans les spectres des diamants Ib/IaA. Après chauffage ces bandes larges disparaissent et des absorptions se forment qui sont inconnues dans les diamants Ib, entre 6400 et 5770 cm^{-1}, plus H1b et H1c.

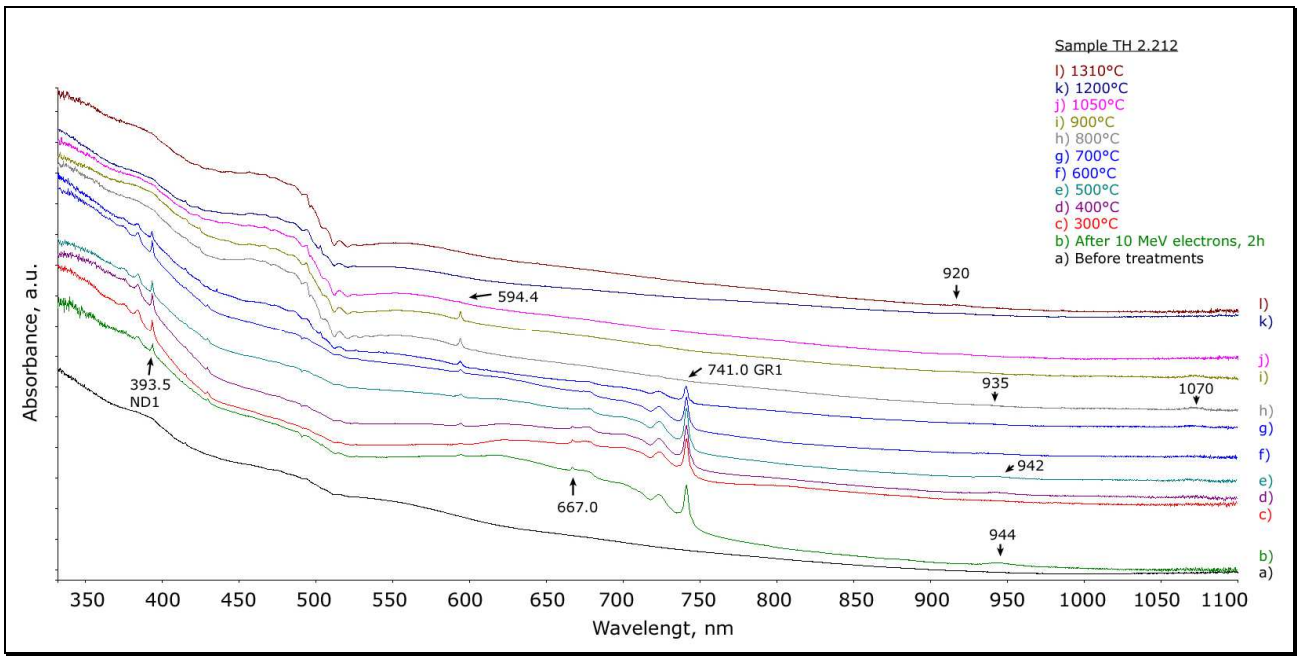


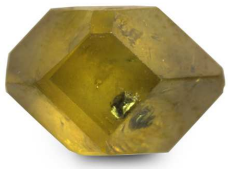
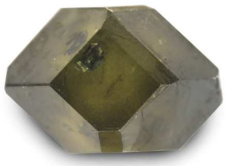
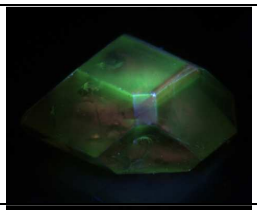
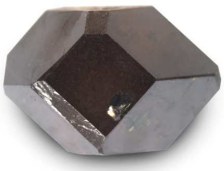
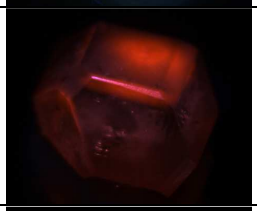
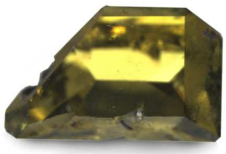
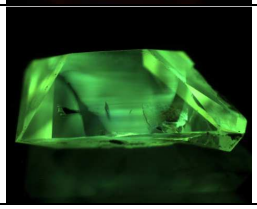
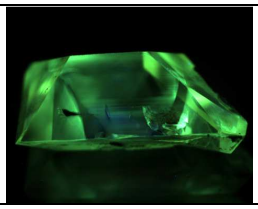
Fig. 194. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant TH 2.211, un diamant brun type IaB>>A avant et après irradiation et chauffage entre 300 et 1310°C. L'irradiation seule cause GR1 à GR8, ND1, 594.4 nm, donc les mêmes absorptions trouvées dans les spectres des diamants Ib/IaA. Après chauffage ces absorptions disparaissent une après l'autre et les centres H3/H4 se forment.

5.9. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT des diamants synthétiques croissance HPHT Fe-Ni

Un diamant de croissance HPHT Fe-Ni du type Ib avec une toute petite composante IIb a été traité par 10 MeV électron irradiation, chauffage à 820°C et finalement HPHT à 2250°C. La couleur change de la même manière comme les diamants naturels: l'irradiation induit une couleur « olive », le chauffage une couleur rouge-pourpre, et le traitement HPHT rend la pierre plus claire, et donc la couleur jaune apparait plus vive et plus pure (Tableau 31).

En luminescence une émission faible verte est observée après irradiation, qui se transforme dans une PL orange-rouge après chauffage à 820°C et finalement verte très forte après traitement HPHT.

Tableau 31. L'échantillon TH 2.189, un diamant synthétique HPHT du type Ib, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon TH 2.189			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant		Inerte	Inerte
10 MeV			
820°C			
2250°C			

Dans le spectre infrarouge (Figs. 195 et 196) l'irradiation seule cause juste une petite modification, et c'est que les absorptions faibles à 4090 et 2800 cm^{-1} liées au bore disparaissent. Cet effet est due à la compensation électrique de l'accepteur de bore par les donneurs induits par irradiation (Collins, 1977). Après chauffage à 820°C une faible absorption H1b à 4940 cm^{-1} est présente dans le spectre, qui devient plus étroite et qui se déplace à 4935 cm^{-1} à 1100°C. A 1100°C les absorptions du bore sont de nouveau détectables et plusieurs bandes larges dans le proche infrarouge à 4300 cm^{-1}, 4485 cm^{-1}, 5930 cm^{-1}, 6440 cm^{-1} et 7180 cm^{-1} sont visibles.

Après traitement HPHT le diamant se transforme en type IaA>>Ib>>IaB (>IIb) et toutes les absorptions liées à l'irradiation disparaissent, pendant qu'une petite absorption à 3107 cm^{-1} liée à l'hydrogène est induite. Les absorptions du bore ne sont pas affectées par le traitement HPHT.

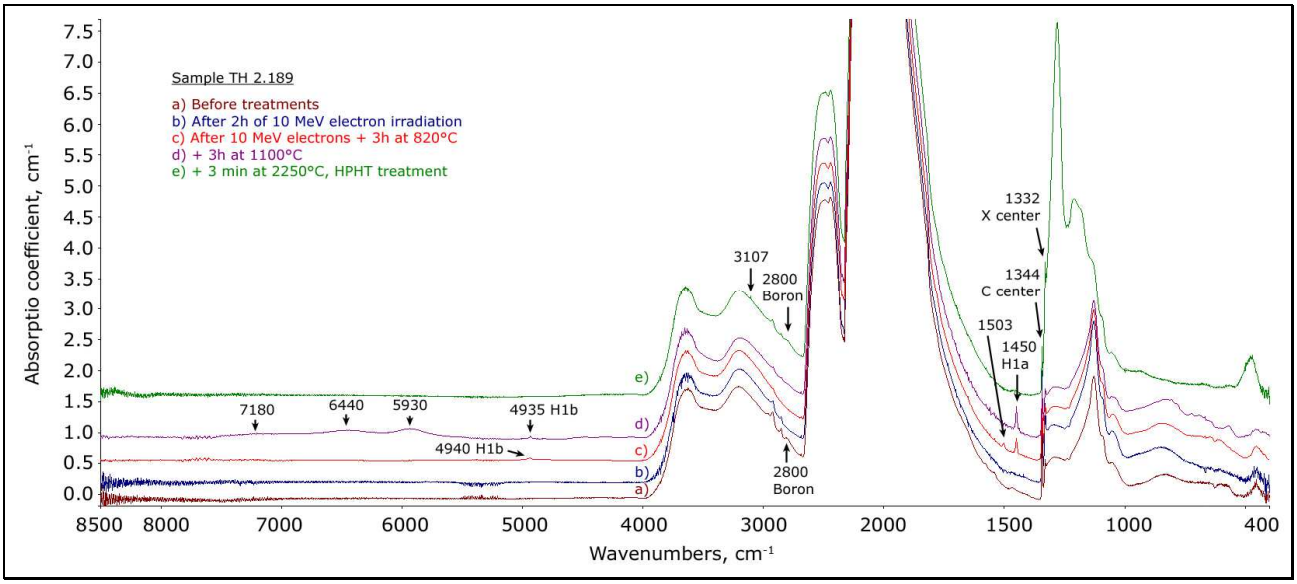


Fig. 195. Les spectres infrarouges du diamant synthétique HPHT Fe-Ni, échantillon TH 2.189, un diamant type Ib quasiment pur avec une toute petite trace de bore (visible à 2800 cm^{-1}). Il est visible que l'irradiation seule n'induit aucune absorption, mais que la petite absorption lié au bore disparaît, car le bore est compensé par l'irradiation. Le chauffage à 820°C cause un faible centre H1b plus H1a et une faible absorption à 1503 cm^{-1}, les bandes larges dans le PIR se forment seulement à haute température, à 1100°C. Après traitement HPHT toutes las absorptions crées par le traitement disparaissent, la majorité de l'azote est agrégé, une toute petite absorption liée à l'hydrogène est formée et l'absorption à 2800 cm^{-1} liée au bore réapparaît.

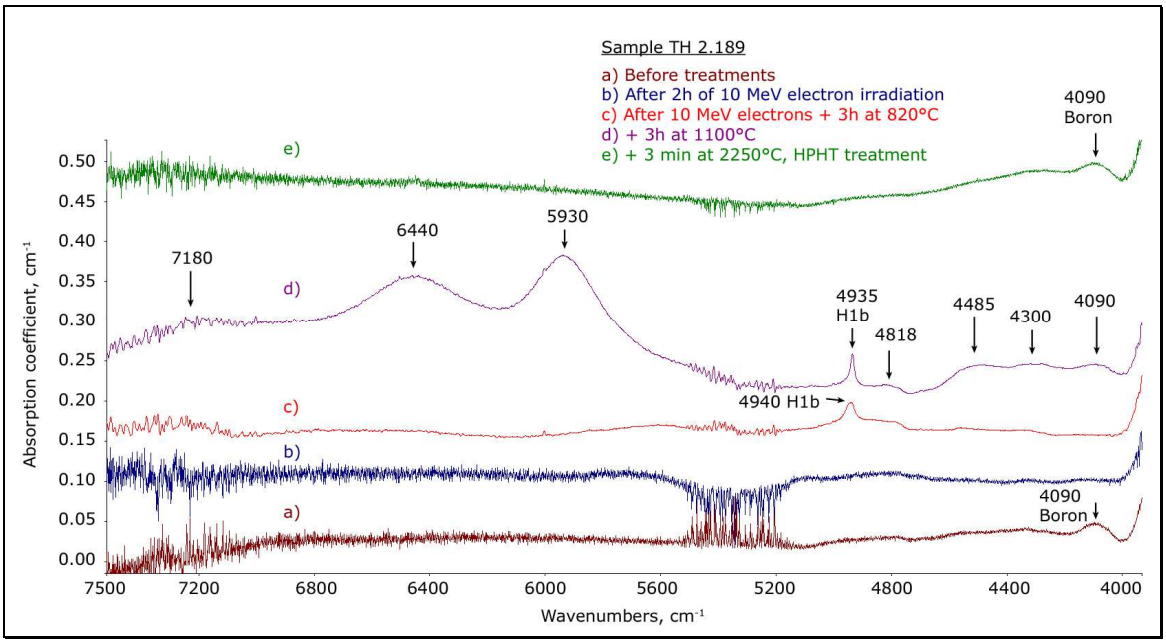


Fig. 196. Les détails du domaine proche-infrarouge du diamant synthétique HPHT TH 2.189, avant et après les traitements.

Dans le spectre UV-Vis-NIR (Fig. 197) l'irradiation crée une absorption GR1 très faible, une bande large à 620 nm, le centre 594.2 nm plus deux absorptions à 503.9 (AH3) et 489.0 nm. Après chauffage à 820°C le centre NV^- est le défaut dominant dans le spectre, et à 1100°C c'est le seul défaut qui induit une absorption sur le continuum du centre C.

Après traitement HPHT à 2250°C le centre NV^- est indétectable dans le spectre UV-Vis-NIR de ce diamant, le « cut-off » est déplacé vers l'UV et des faibles absorptions à 415.2 nm (N3), 470.0, 473.3 nm, 477.6 nm, 479.1 nm, 793.4 nm plus une bande large à 920 nm apparaissent.

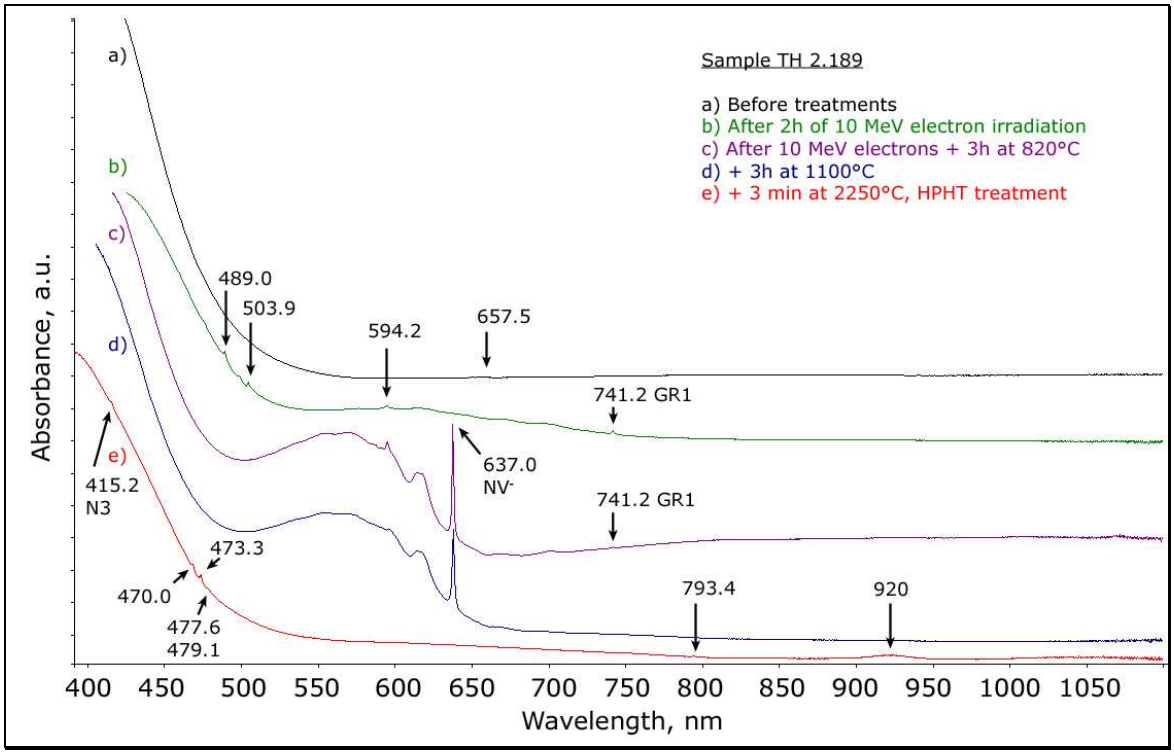


Fig. 197. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant synthétique HPHT Fe-Ni, échantillon TH 2.189, un diamant type Ib quasiment pur avec une toute petite trace de bore. L'Irradiation induit une bande large centrée à 620 nm, une très faible absorption GR1 et 594.2 nm, et des pics à 503.9 et 489.0 nm. Le chauffage détruit toutes ces absorptions et un centre NV^- très dominant se forme. Le traitement HPHT détruit l'absorption du centre NV^- et il reste seulement le continuum du centre C plus des faibles absorptions N3, 470.0, 473.3, 477.6, 479.1, 793.4 et 920 nm.

En spectroscopie de photoluminescence des centres liés au nickel sont détectables avant les traitements, inclus le centre 484 nm (un quadruplet à 483.5, 483.8, 484.0 et 484.3 nm), le doublet à 691.8/693.2 nm et le doublet à 882.9/884.6 nm. Ces centres sont juste présents dans le spectre excité par le laser 405 nm (Fig. 198), avec les autres lasers juste les centres NV sont détectables (avec exception d'une émission faible à 657.8 nm avec le laser 635 nm) (Figs. 199 à 201).

Après irradiation des centres différents sont présents dans les secteurs différents de ce diamant: le centre 488.8 nm est le défaut dominant dans un secteur et le centre 561.2 nm dans l'autre secteur. Le centre 561.2 nm est seulement détectable par l'excitation à 405 nm (Fig. 198). Avec les autres excitations les

émissions à 580.2 nm, 647.1 nm, 722.4 nm, 735.9/736.2 nm et GR1 sont trouvées dans les spectres de ce diamant synthétique (Fig. 199 à 201).

Le chauffage à 820°C crée des émissions des centres NV^0 et NV^- très dominantes. Après traitement HPHT la PL de ce diamant change drastiquement, et les centres S2 et S3 sont ceux qui caractérisent les spectres excités par 405 et 473 nm; à 532 nm le centre NV^- est dominant, avec une série de pics à 560.7, 603.0, 672.4, 693.6, 705.2, 738.5, 752.4, 756.4, 765.9, 773.4 et 793.4 nm (Fig. 200). Ce dernier centre est celui qui caractérise le spectre excité par le laser 635 nm (Fig. 201).

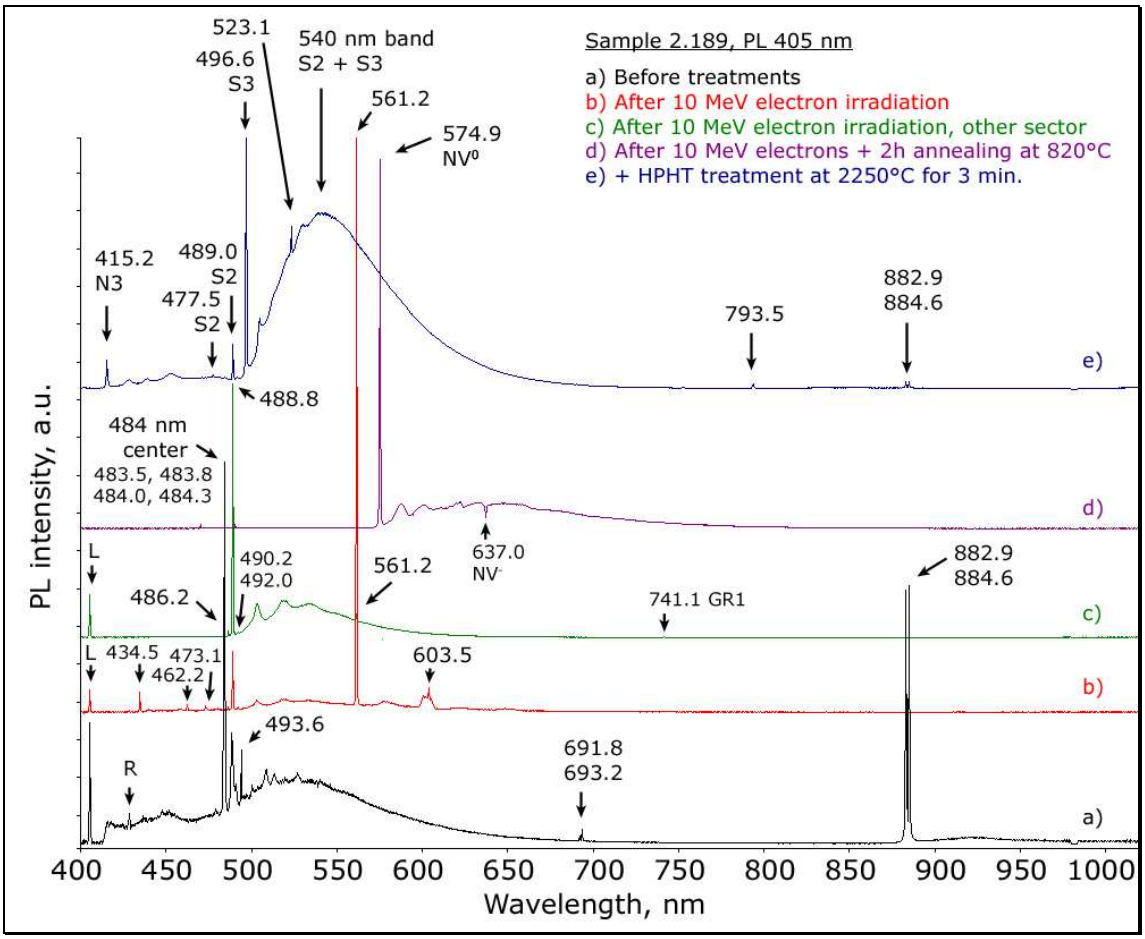


Fig. 198. Les spectres de photoluminescence excités par laser 405 nm du diamant synthétique TH 2.189 avant et après irradiation, chauffage à 820°C et traitement HPHT. Après l'irradiation on détecte des centres très distincts entre les secteurs de croissance, ce sont le centre 488.8 nm dans un secteur et le centre 561.2 nm dans l'autre secteur. Après chauffage à 820° les centres NV remplacent les centres induits par irradiation. Le traitement HPHT détruit toutes les émissions qui ont été créés par irradiation et chauffage et après HPHT les centres N3, S2 et S3 dominent.

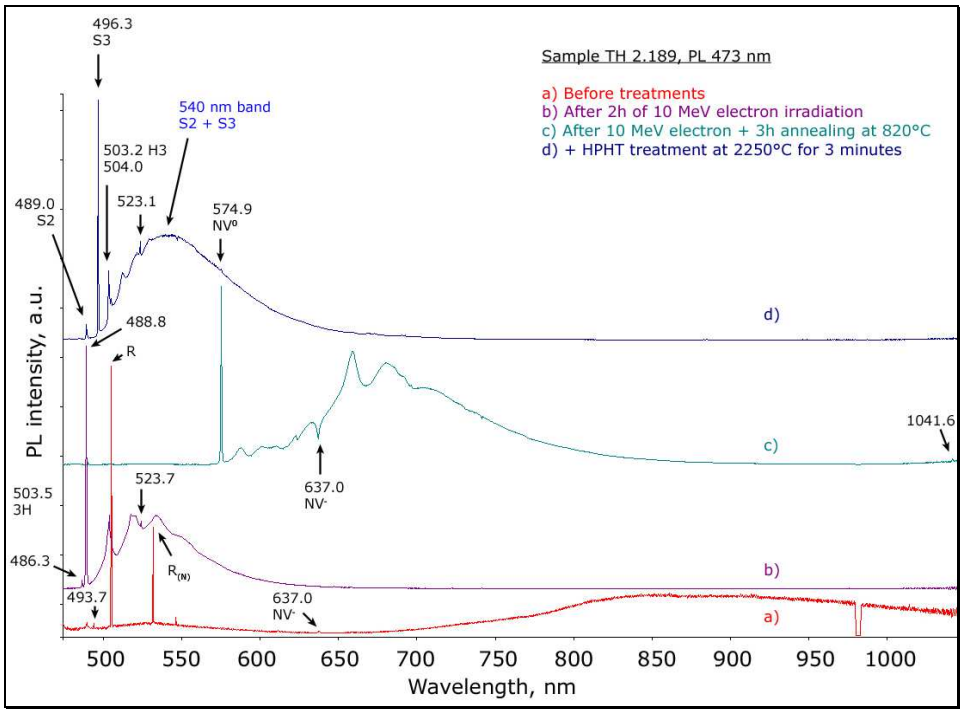


Fig. 199. Les spectres de photoluminescence excités par laser 473 nm du diamant synthétique TH 2.189 avant et après irradiation, chauffage à 820°C et traitement HPHT. Après l'irradiation le centre 488.8 nm domine le spectre, après chauffage à 820° les centres NV dominent pendant que les centres induits par irradiation disparaissent. Le traitement HPHT détruit toutes les émissions crées par irradiation et chauffage et après HPHT les centres S2 et S3 dominent.

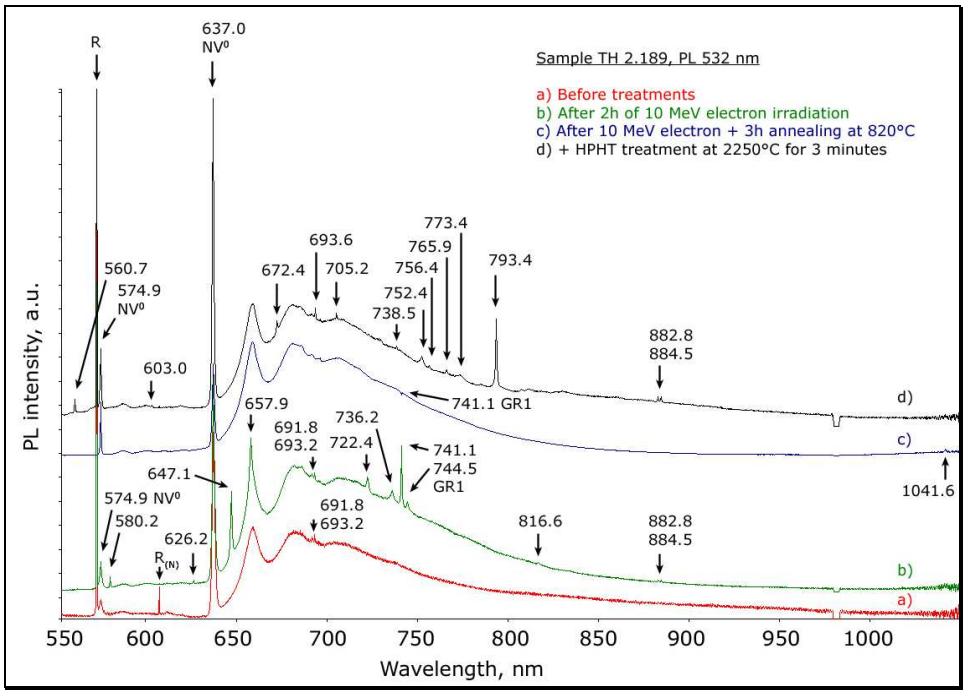


Fig. 200. Les spectres de photoluminescence excités par laser 532 nm du diamant synthétique TH 2.189 avant et après irradiation, chauffage à 820°C et traitement HPHT. Dans tous les spectres le centre NV- est dominant, mais il est beaucoup plus intense après irradiation et chauffage à 820°C. Après l'irradiation seule des émissions à 647.1 nm, 657.9 nm plus GR1 apparaissent, qui disparaissent après chauffage à 820°C. Après traitement HPHT plusieurs émissions sont formées qui étaient absent avant traitement, le centre plus significatif étant le centre à 793.4 nm.

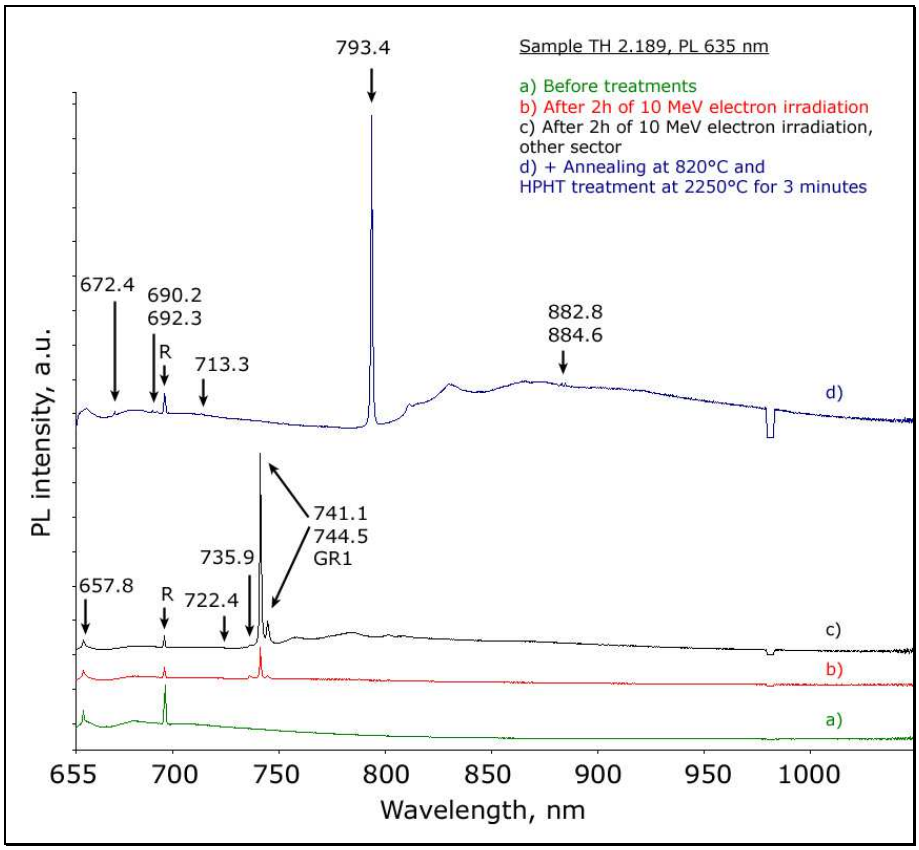


Fig. 201. Les spectres de photoluminescence excités par laser 635 nm du diamant synthétique TH 2.189 avant et après irradiation, chauffage à 820°C/traitement HPHT. Après l'irradiation seule des émissions à 657.8 nm plus GR1 apparaissent, dans un secteur de croissance beaucoup plus fort que dans l'autre. Après traitement HPHT le centre à 793.4 nm domine le spectre fortement.

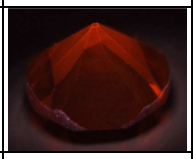
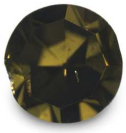
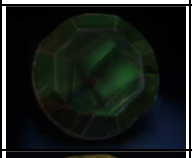
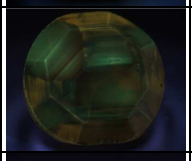
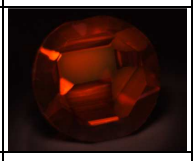
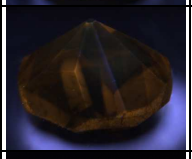
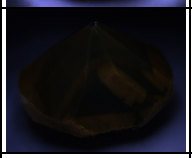
5.10. L'irradiation suivie par chauffage des diamants synthétiques croissance HPHT Fe-Co

Deux diamants synthétiques HPHT Fe-Co ont été traités par irradiation et chauffage jusqu'à 1310°C. Les deux diamants qui sont des types Ib purs riches en azote comportent pratiquement identique visuellement et spectroscopiquement avec les traitements. Dans les deux diamants qui sont inertes sous l'excitation intense du microscope de luminescence, l'irradiation induit une PL verte/brune et la couleur change de jaune à olive (tableaux 32 et 33). Cette luminescence est fortement sectorisée

5.10.1. Diamant Andrey A1

Après chauffage la luminescence change vers orange et la pierre devient brune-orange. Dans le diamant synthétique Andrey A1 la PL change de principalement verte à « brune » entre 400 et 600°C. Les secteurs de luminescence verte sont riches en défauts liés à l'irradiation pendant que les secteurs de luminescence brune sont riches en défauts de cobalt. La luminescence orange qui apparait vers 700°C est causée par le centre NV^0 et NV^-.

Tableau 32. L'échantillon Andrey A1, un diamant synthétique HPHT du type Ib, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1200°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon Andrey A1							
	Photo	Xénon UVL	Xénon UVC		Photo	Xénon UVL	Xénon UVC
Avant		INERT		**700°C**			
10 MeV				**800°C**			
300°C				**900°C**			
400°C				**1050°C**			
500°C				**1200°C**			
600°C							

En spectroscopie infrarouge (Fig. 202 et 204) l'irradiation seule ne cause aucune modification du spectre ; à 700°C H1a et H1b apparaissent et les deux augmentent en intensité à plus haute température et survivent chauffage à 1310°C. Le centre H1b est par loin le plus intense à 1310°C : entre 1050 et 1310°C il augmente par un facteur de 8 dans le spectre du diamant Andrey A1. Une bande large apparait à 900°C et disparait à 1310°C. A 700°C une petite absorption à 1502 cm^{-1} est créé qui n'est plus détectable après chauffage à 1050°C.

Dans les spectres infrarouges du diamant Andrey A1 une bande à 5380 cm^{-1} est formée à 800°C qui disparait à 900°C; à 900°C des bandes larges à 6440 cm^{-1}, 5940 cm^{-1}, 4810 cm^{-1} et 4535 cm^{-1}apparaissent qui sont absents après 1310°C. Finalement à 1310°C des absorptions faibles à 6168 cm^{-1}, 5162 cm^{-1}, 5140 cm^{-1} et 5070 cm^{-1} sont induites.

Les spectres UV-Vis-NIR sont caractérisés par un GR1 très faible dans un cas (Fig. 205) et l'absence de ce centre dans l'autre cas (Fig. 203). L'irradiation induit des bandes larges à 620 et 700 nm. Celui à 700 nm disparait à 900°C, la bande à 620 nm est graduellement superposée par la structure vibronique du centre NV^- avec la température qui augmente. A partir de 700°C le centre NV^- est le défaut dominant du spectre UV-Vis-NIR.

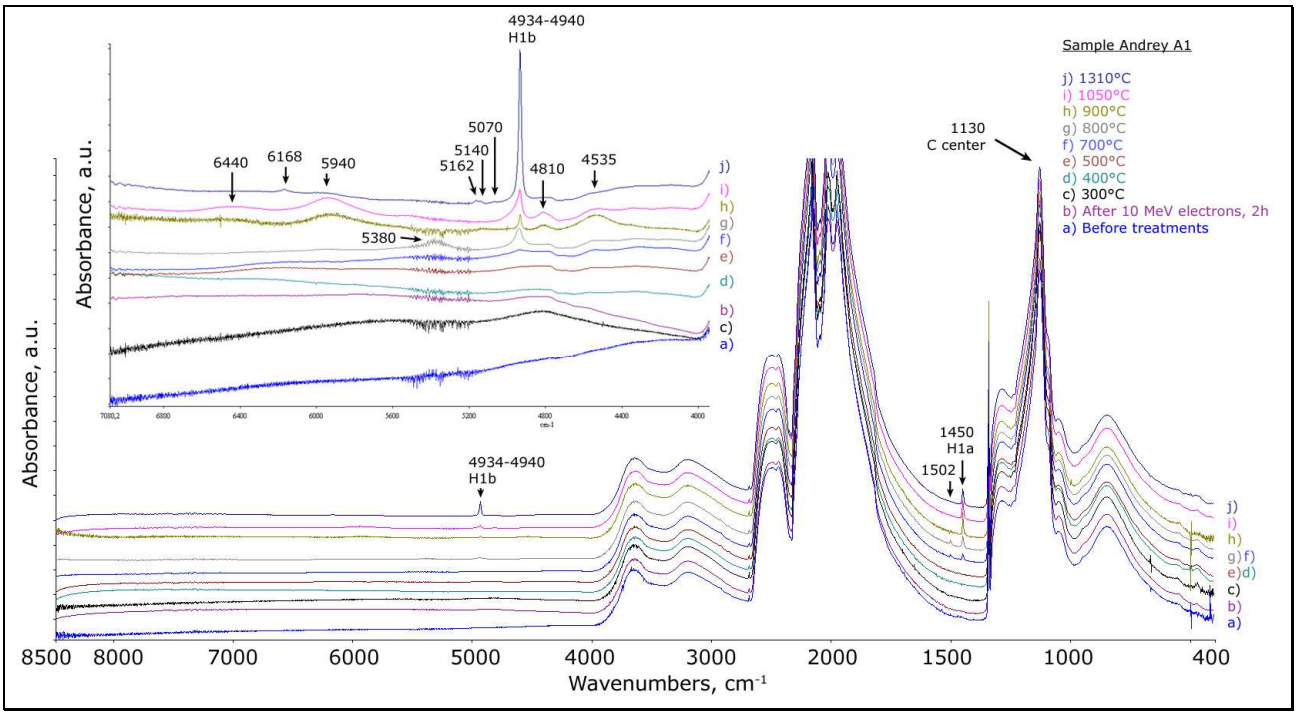


Fig. 202. Les spectres infrarouges du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey A1, un diamant type Ib pur. Il est visible que l'irradiation seule n'induit aucune absorption. A partir de 700°C des absorptions dans le PIR plus H1a et le petit pic à 1502 cm^{-1} sont formées.

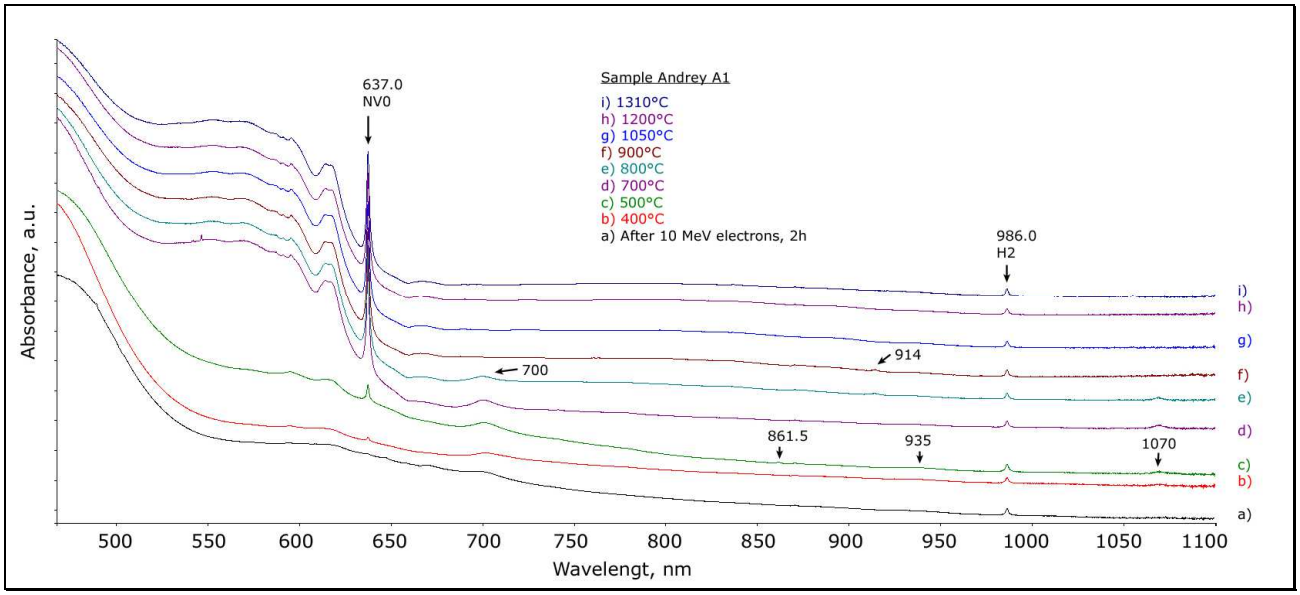
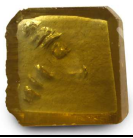
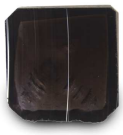
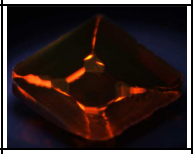
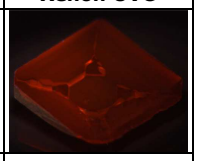
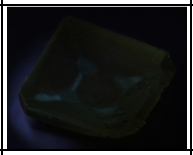
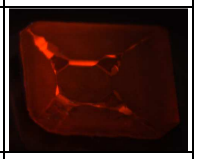
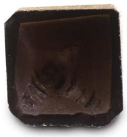
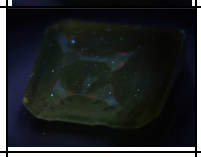
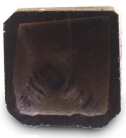
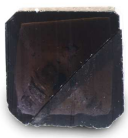
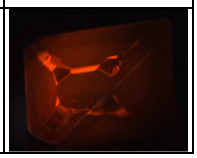


Fig. 203. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey A1, un diamant type Ib pur. Seulement des bandes larges sont induites par l'irradiation, chauffage cause le centre NV- de se former à partir de 400°C, à partir de 700° l'absorption du centre NV^- domine le spectre.

5.10.2. Diamant Andrey A2

Tableau 33. L'échantillon Andrey A2, un diamant synthétique HPHT du type Ib, avant et après irradiation et chauffage dans des étapes entre 400 et 1310°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon Andrey A2							
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**		**Photo**	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant		INERT		**700°C**			
10 MeV				**800°C**			
300°C				**900°C**			
400°C				**1050°C**			
500°C				**1200°C**			
600°C				**1310°C**			

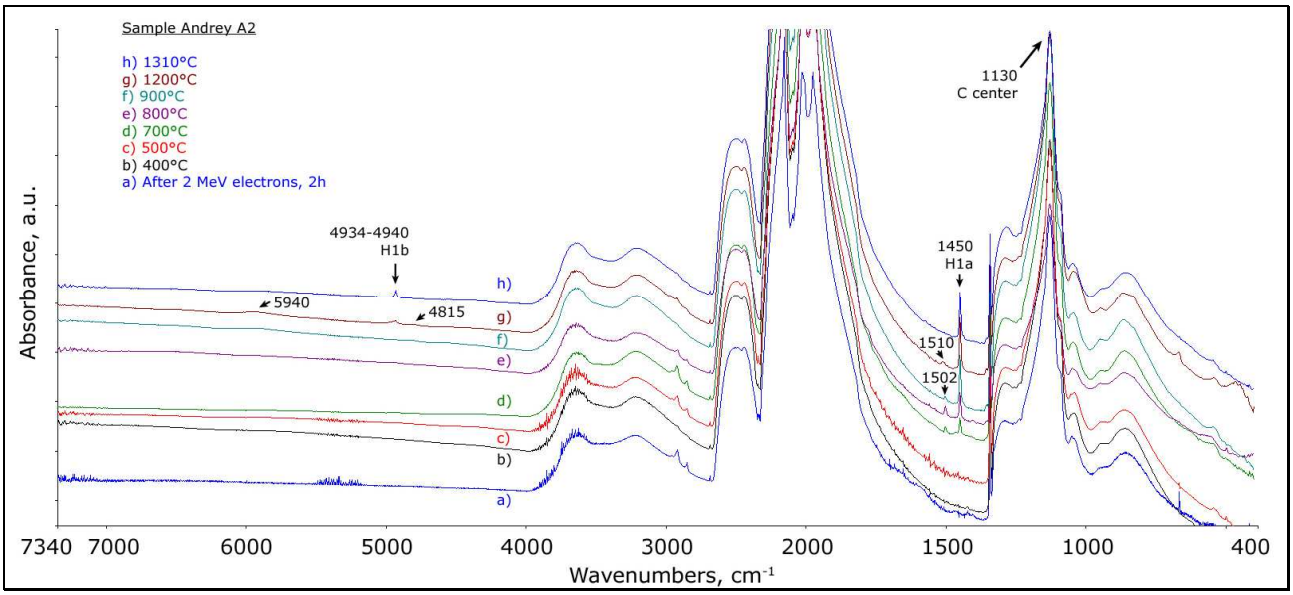


Fig. 204. Les spectres infrarouges du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey A2, un diamant type Ib pur. Il est visible que l'irradiation seule n'induit aucune absorption. A partir de 700°C des absorptions dans le PIR plus H1a et le petit pic à 1502 cm^{-1} sont formées.

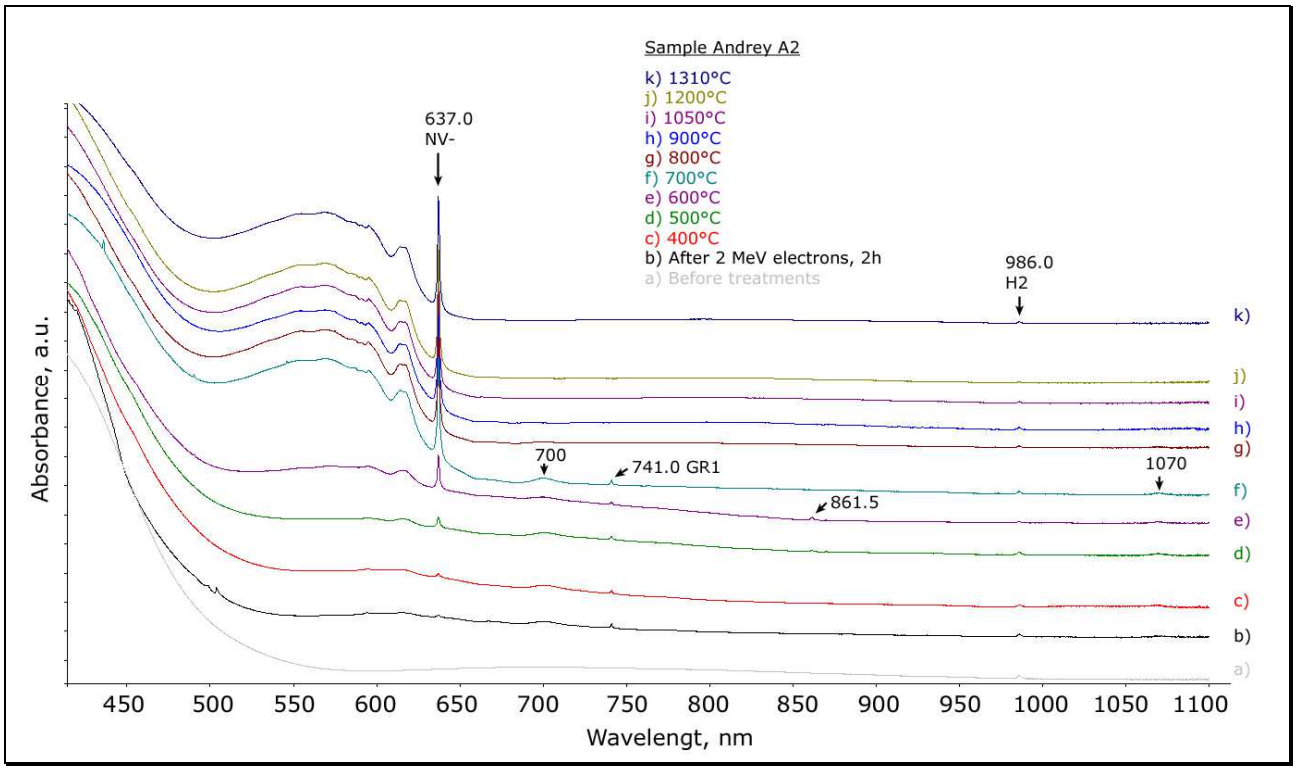


Fig. 205. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey A1, un diamant type Ib pur. Seulement des bandes larges plus un GR1 très faible sont induites par l'irradiation, chauffage cause le centre NV^- de se former à partir de 400°C, à partir de 700°C l'absorption du centre NV^- domine le spectre.

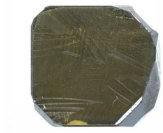
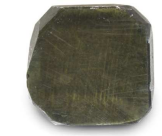
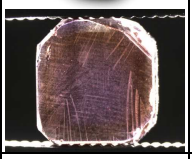
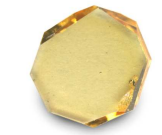
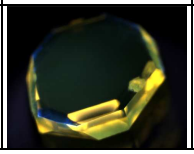
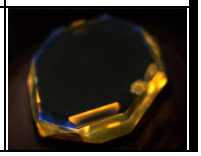
5.11. L'irradiation suivie par chauffage et traitement HPHT des diamants synthétiques croissance HPHT Fe-Co

Deux diamants ont été traités par irradiation, chauffage à 820°C et HPHT à 2250°C. Ces deux pierres sont du type Ib pur avant traitement. Après l'irradiation et après le chauffage le diamant Andrey B1 montre un comportement très similaire aux diamants décrits au-dessus. L'échantillon Andrey B2 est extrêmement riche en centres C (±602 ppm); dans son spectre UV-Vis-NIR un centre H2 très fort est présent avant les traitements. Après l'irradiation une bande large centrée à 620 nm est formé dans le spectre de ce diamant, pas de trace du centre GR1 est détectable (Fig. 207). Dans le spectre de l'autre diamant le centre GR1 n'est pas détectable non plus (Fig. 209).

Le traitement HPHT à 2250°C cause l'agrégation de la majorité des centres C en centres A et B; en conséquence la couleur change de jaune olive obscure à jaune vif (tableaux 34 et 35). Dans le diamant Andrey B1 58 ppm (76%) des centres C ont été agrégés en centres A et peu de centres B par le traitement et donc 18 ppm des centres C sont encore présents après le traitement (Fig. 206, trace d). Dans le diamant Andrey B2 92% de l'azote sous forme de centres C est transformé en centres A et centres B; 48 ppm de centres C sont donc présent après le traitement. Une absorption à 1371 cm^{-1} est induite dans le spectre infrarouge par le traitement (Fig. 208); ce pic est très probablement causé par les « plaquettes ». L'absorption liée à l'hydrogène à 3107 cm^{-1} est induite par le traitement HPHT

5.11.1. Diamant Andrey B1

Tableau 34. L'échantillon Andrey B1, un diamant synthétique HPHT du type Ib, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon Andrey B1			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant		Inerte	Inerte
2 MeV		Inerte	Inerte
820°C			
2250°C			

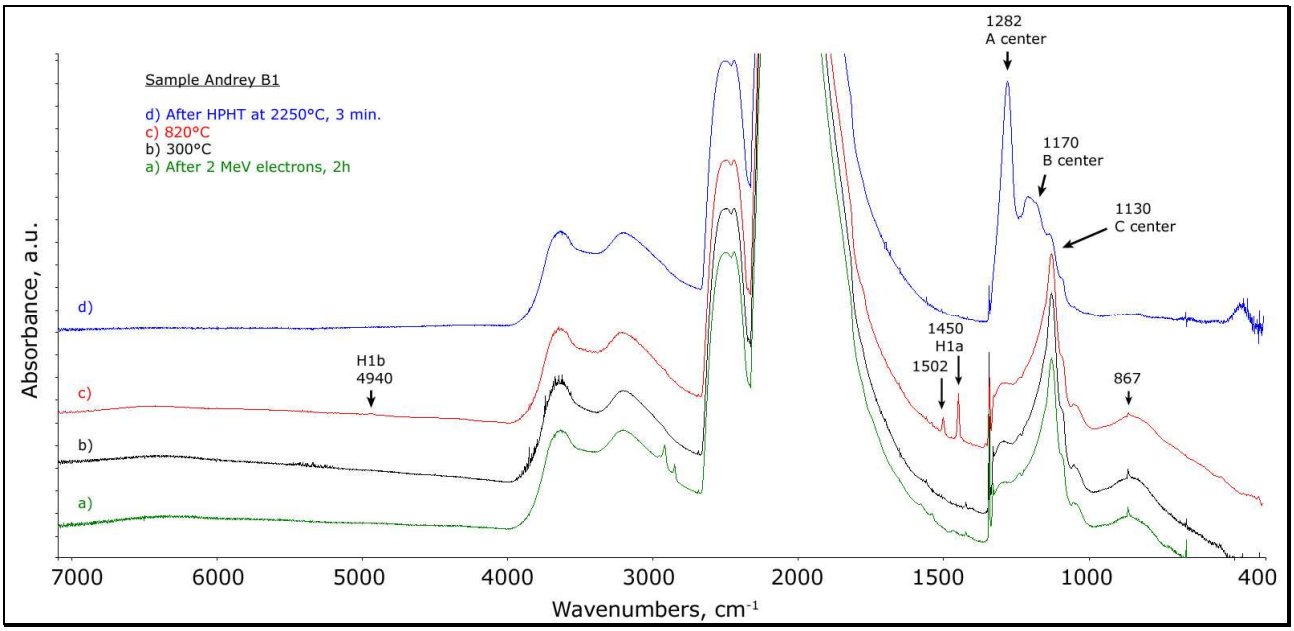


Fig. 206. Les spectres infrarouges du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey B1, un diamant type Ib pur après irradiation, chauffage à 300 et 820°C et traitement HPHT. Il est visible que l'irradiation seule n'induit aucune absorption, sauf qu'une absorption très large dans le PIR. Le chauffage à 820°C cause un faible centre H1b plus H1a et une absorption à 1503 cm^{-1}. Après traitement HPHT toutes les absorptions crées par le traitement disparaissent et la majorité de l'azote est agrégé.

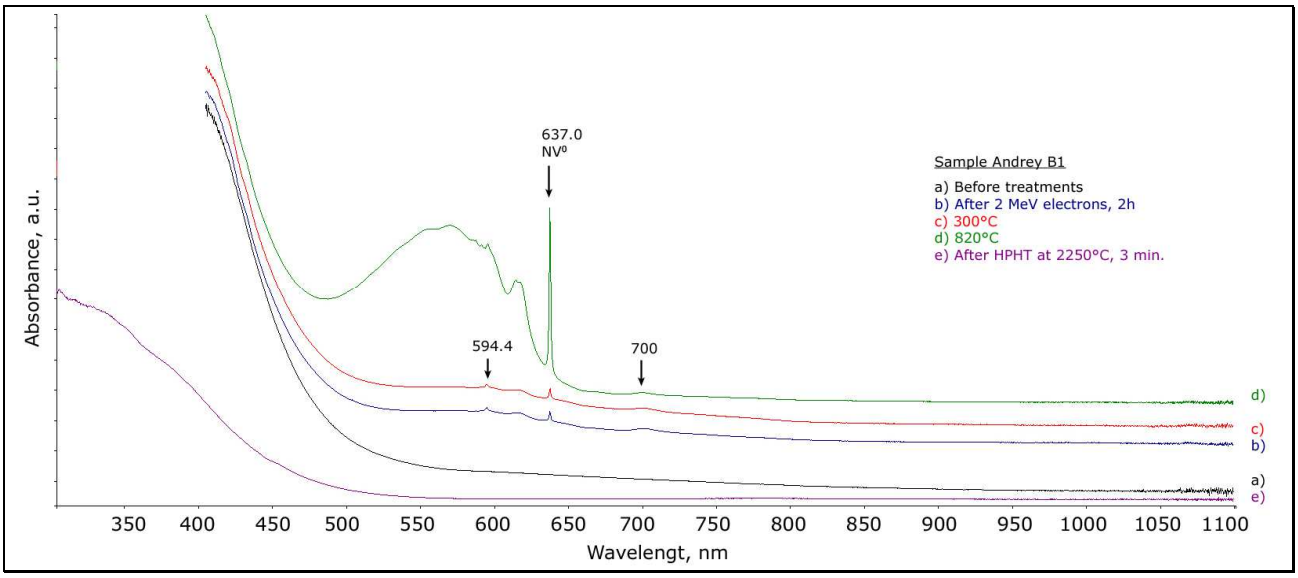
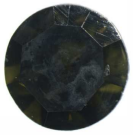
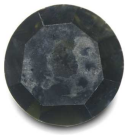
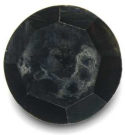
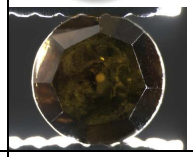
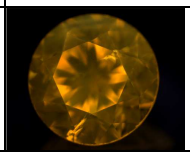
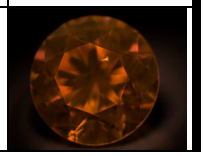


Fig. 207. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey B1, un diamant type Ib quasiment, avant et après irradiation, chauffage et traitement HPHT. L'Irradiation induit une bande large centrée à 620 nm, une bande à 700 nm, une faible absorption à 594.2 nm et un le centre NV^-. Le chauffage à 820°C forme un centre NV^- très dominant. Le traitement HPHT détruit l'absorption du centre NV^- et il reste seulement le continuum du centre C.

5.11.2. Diamant Andrey B2

Tableau 35. L'échantillon Andrey B2, un diamant synthétique HPHT du type Ib, avant et après irradiation, chauffage à 800°C et traitement HPHT à 2250°C, sous lumière de jour et sous excitation UV.

Echantillon Andrey B2			
	Photo	**Xénon UVL**	**Xénon UVC**
Avant		Inerte	Inerte
10 MeV		Inerte	Inerte
800°C	 		
2250°C			

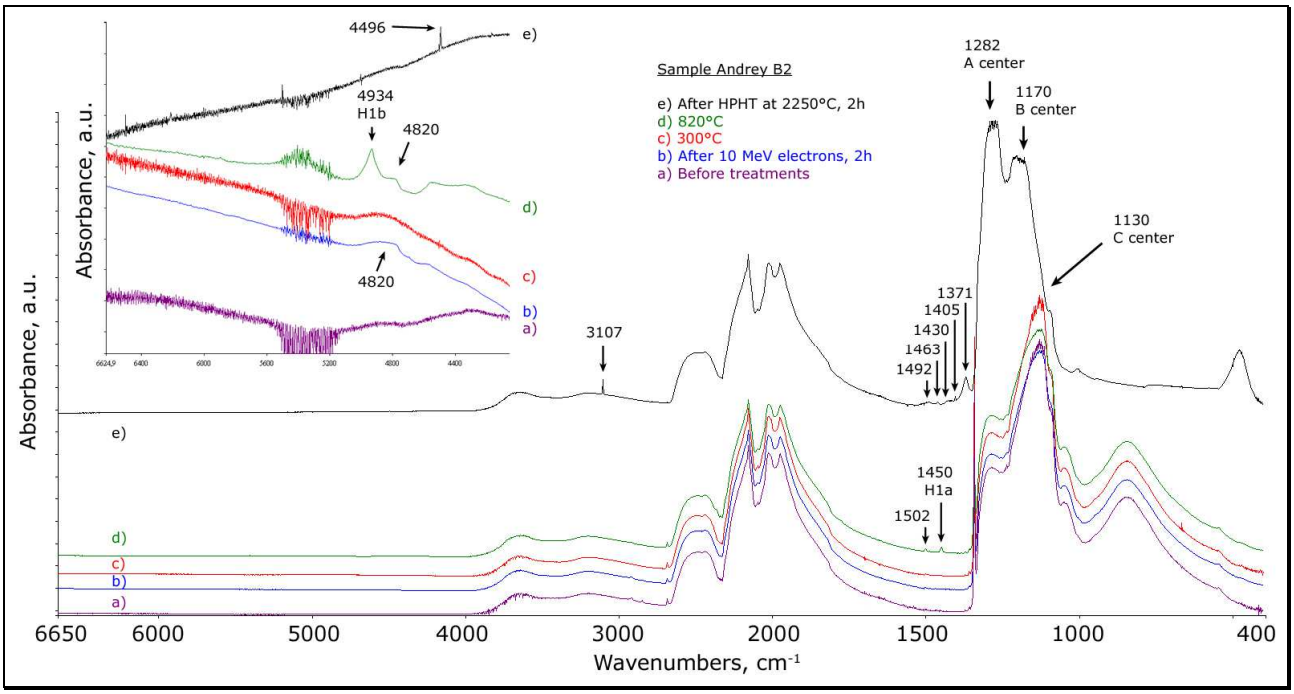


Fig. 208. Les spectres infrarouges du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey B2, un diamant type Ib pur avec un teneur de centres C très haut, après irradiation, chauffage à 300 et 820°C et traitement HPHT. Il est visible que l'irradiation seule n'induit aucune absorption, sauf qu'une absorption large à 4820 cm^{-1}. Le chauffage à 820°C cause un faible centre H1b plus H1a et une absorption à 1502 cm^{-1}. Après traitement HPHT toutes les absorptions crées par le traitement disparaissent et la majorité de l'azote est agrégé. Let traitement HPHT induit d'autres absorptions, entre autres une absorption à 1371 cm^{-1}- très probablement causée par les « plaquettes » - et les pics à 3107 et 1405 cm^{-1} liés à l'hydrogène.

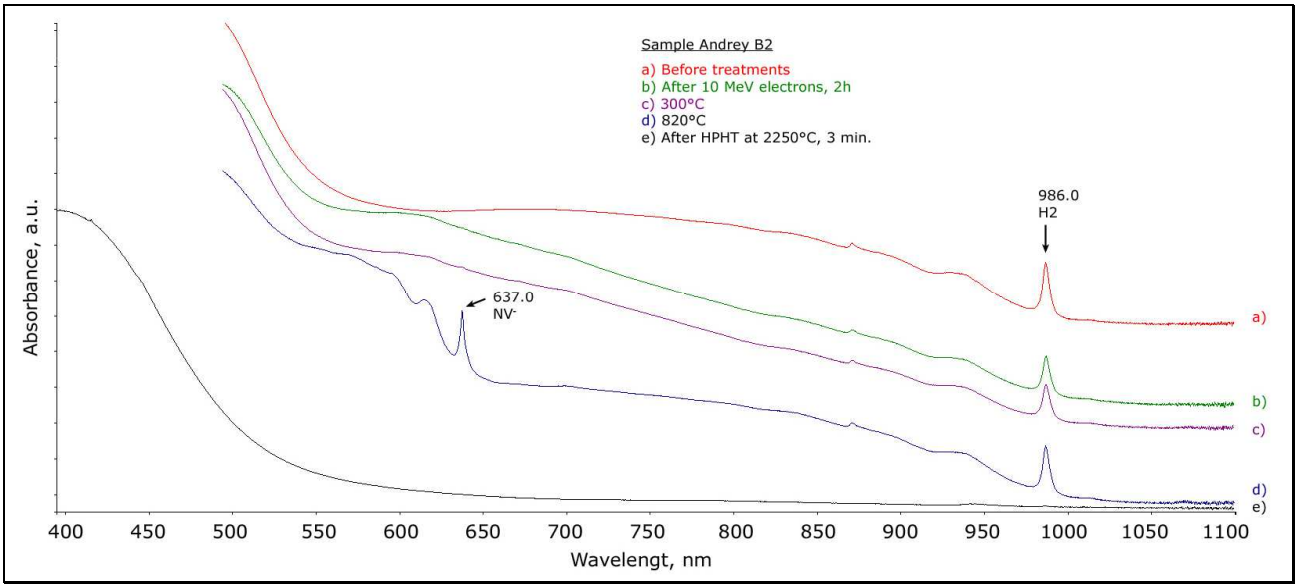


Fig. 209. Les spectres UV-Vis-NIR du diamant synthétique HPHT Fe-Co, échantillon Andrey B2, un diamant type Ib pur avec un teneur de centres C très haut, après irradiation, chauffage à 300 et 820°C et traitement HPHT. Il est visible que l'irradiation seule induit seulement des absorptions larges, le GR1 n'est pas détectable. Le chauffage à 820°C forme une absorption du centre NV^- très forte. Après traitement HPHT toutes les absorptions disparaissent er juste des centres N3 et H2 très faibles plus une bande à 940 nm sont visibles.

6. Détails des centres vibroniques les plus intenses (en absorption et PL) détectables dans les diamants avec des centres C

Cette section donne un résumé de tous les centres qui ont été détectés dans les spectres des diamants étudiés dans cette thèse et qui sont suffisamment intenses pour voir leur structure vibronique; ces centres ont tous été observés par spectroscopie de photoluminescence et/ou spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR.

6.1. Les centres présents sans traitement

6.1.1. Les centres S3 (496.6 nm) et S2 (488.9 nm)

Ces deux centres liés au nickel sont formés dans les diamants synthétiques type Ib HPHT Fe-Ni par traitement à haute température et sont responsables de la PL verte de ces diamants synthétiques traités. Ils sont aussi les centres les plus communs qui caractérisent les spectres de photoluminescence des diamants naturels de croissance mixte cuboïde-octaédrique, surtout des diamants « cube-rentrant ». Ils apparaissent pratiquement toujours ensemble et causent une bande vibronique large à 545 nm.

L'intensité de la ZPL du centre S3 peut varier fortement d'un échantillon à l'autre. En particulier, dans les spectres des diamants synthétiques la ZPL est plus étroite, mais aussi plus intense que dans les spectres des diamants naturels. Donc dans les spectres des diamants naturels on a souvent la bande vibronique très intense et une ZPL beaucoup plus faible que celle visible dans figure 210.

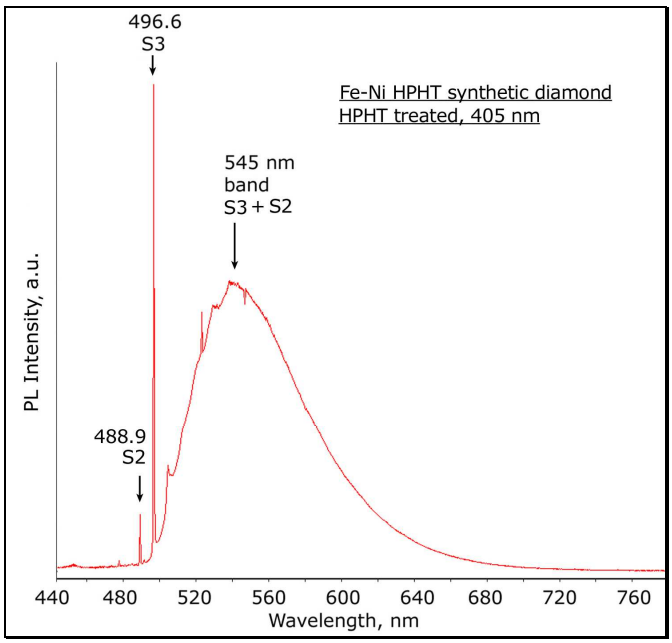


Fig. 210. Le spectre de photoluminescence excité par laser 405 nm laser d'un diamant synthétique HPHT Fe-Ni traité à haute température, avec PL intense verte du centre S3 et S2, les ZPL's à 496.6 et 488.9 nm et la bande vibronique large centrée à environ 545 nm.

6.1.2. Le centre H3 (503.2 nm)

Ce centre (Fig. 211) est le défaut le plus commun des diamants Ib de croissance octaédrique, ensemble avec les centres NV^0 et NV^-. Il est toujours associé à la déformation plastique car il se trouve localisé dans les plans de glissement parallèles à (111). Il est responsable de la luminescence verte observée dans ces diamants. Le centre H3 est présent et dominant dans tous les spectres de photoluminescence de ces diamants. Dans le spectre d'absorption UV-Vis-NIR il est parfois détectable, mais il est généralement très faible. Le centre H3 peut être relativement intense uniquement dans les diamants « olive », en fait c'est les seuls diamants qui montrent une luminescence évidente sous une lampe UVL standard. Pour visualiser ce centre dans les diamants type Ib jaune à orange il faut en général une source UV très puissante, comme celle utilisée dans le microscope de luminescence pour ce travail.

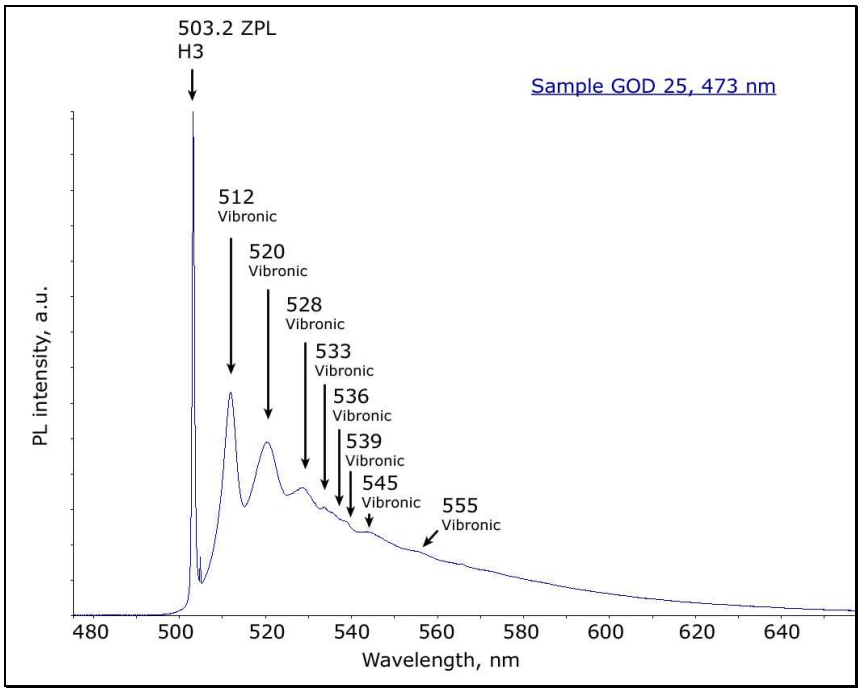


Fig. 211. Le centre H3 avec sa structure vibronique en photoluminescence dans un diamant type Ib jaune orange, excité avec un laser 473 nm. Le centre H3 est un des centres les plus communs dans les diamants Ib de croissance octaédrique, car ces pierres montrent toujours des signes de déformation plastique.

6.1.3. Le centre S1 (503.3 nm [S1α] et 510.6 nm [S1β])

Un défaut assez typique dans les diamants type Ib naturels, surtout – mais pas seulement – dans les diamants de croissance mixte cuboïde-octaédrique. Il est souvent accompagné des centres S2 et S3. Dans les diamants type Ib naturels le centre est observé uniquement dans ceux qui contiennent des défauts de nickel. Ce défaut avec ses deux ZPL's et la bande vibronique très large centrée à 565 nm (Fig. 212) est responsable de la luminescence jaune-vert visible dans les diamants riches en centre S1.

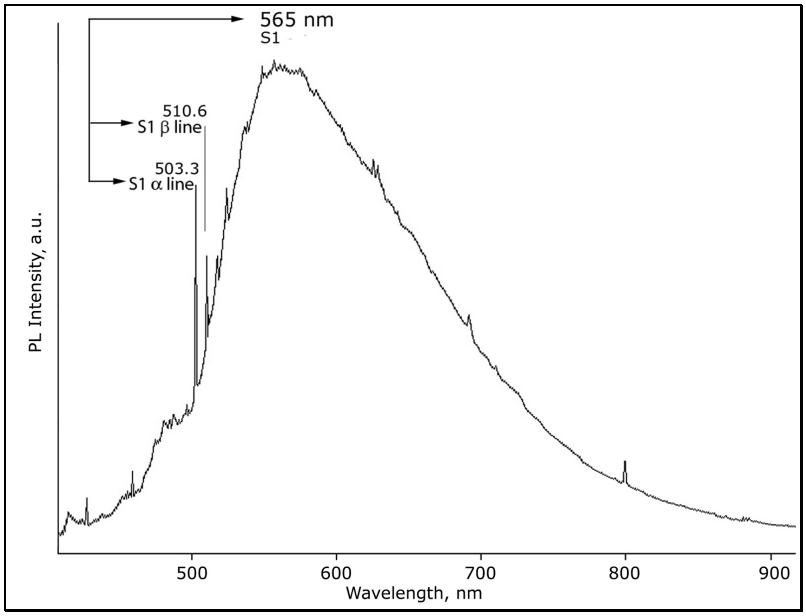


Fig. 212. Spectre PL du centre S1 d'un diamant naturel excité par laser 405 nm, avec ses ZPL's à 503.3 et 510.6 nm et la bande vibronique large et intense centrée à ±565 nm, responsable de la luminescence jaune.

6.1.4. Le centre à 525.3 nm

Le défaut avec une ZPL à 525.3 nm (Fig. 213) a été seulement détecté dans les spectres de photoluminescence de quelques diamants riches en centres Y, mais uniquement dans le diamant le plus riche en centres Y – l'échantillon TH 2.76 – ce centre est suffisamment fort pour que sa structure vibronique apparaisse.

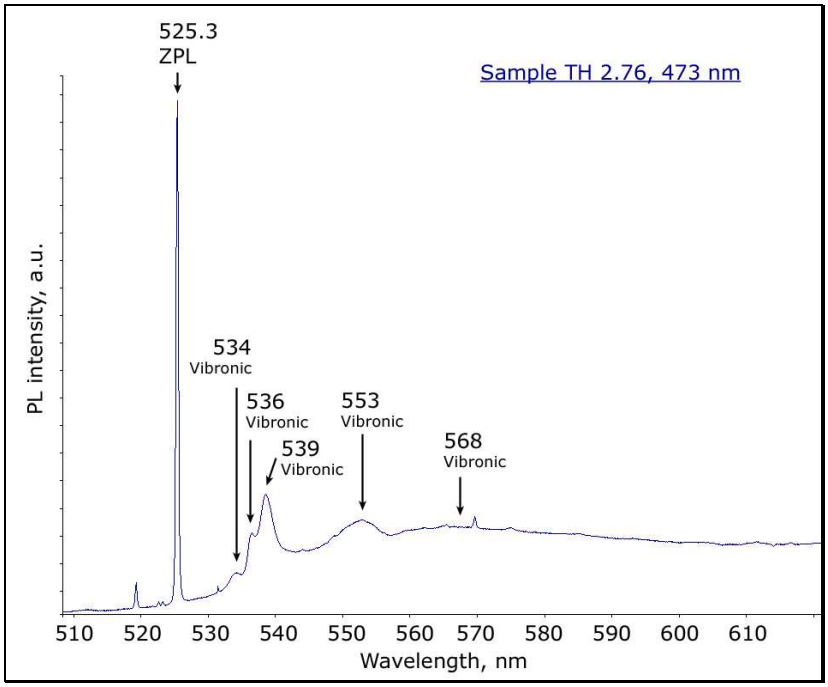


Fig. 213. Le centre à 525.3 nm est un centre très rare -mais malgré ça parfois très fort - observé dans les spectres de photoluminescence des diamants avec le centre Y dominant.

6.1.5. Le centre à 565.8 nm

Ce défaut est toujours détectable en spectroscopie de photoluminescence des diamants type Ib avec centre Y (Fig. 214). Il est le plus intense quand le centre C et le centre Y sont présents dans un ratio similaire, donc quand l'absorption du centre C est ± équivalente à l'absorption du centre Y.

Le centre à 565.8 nm montre un comportement très particulier avec irradiation et chauffage : après irradiation par électrons l'émission de ce défaut disparait, et après chauffage à 400°C le centre réapparait avec la même intensité qu'avant (Fig. 215). Le centre est réduite par traitement HPHT, et avec les conditions utilisées (2250°C/75 kbar, 3 min.) la ZPL perds ± 40 à 60% en intensité.

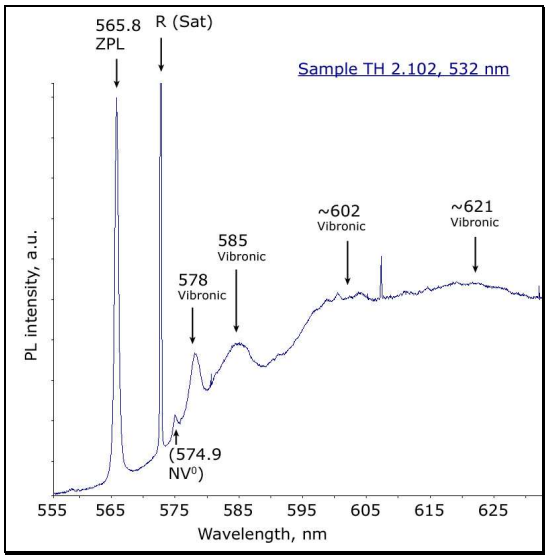


Fig. 214. Le centre à 565.8 nm est très commun dans les diamants Ib jaunes à oranges de croissance octaédrique qui sont d'un type mixte Ib/centre Y et qui ont des spectres de photoluminescence dominés par les centres H3, NV^0 et NV^-. Ce centre est extrêmement faible ou absent dans les diamants type Ib de croissance octaédrique sans centre Y détectable en spectroscopie infrarouge.

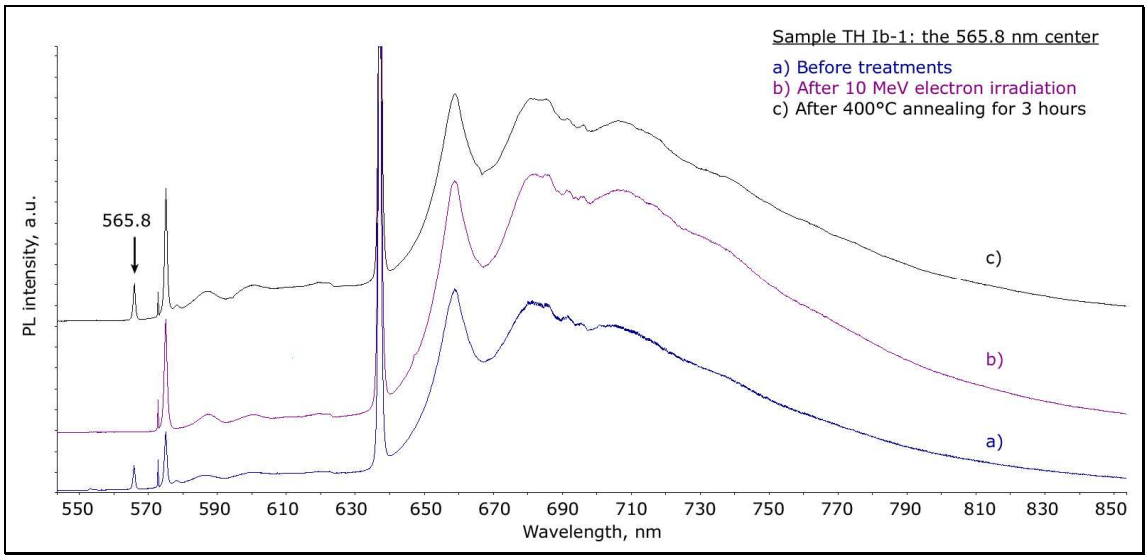


Fig. 215. Le centre à 565.8 nm montre un comportement très particulier après traitement: avec irradiation aux électrons ce centre disparait, et après chauffage à 400°C il réapparait.

6.1.6. Le centre NV^0 (574.9 nm)

Ensemble avec le centre H3 et le centre NV^- ce défaut est toujours détecté dans les spectres de photoluminescence des diamants type Ib de croissance octaédrique (Fig. 216). Il est particulièrement intense dans les spectres des diamants Ib bruns suivi par ceux des diamants Ib « olive ». Généralement le teneur de ce défaut est relativement faible, donc il reste indétectable en spectroscopie UV-Vis-NIR. Le centre NV^0 est responsable de la luminescence orange excitée par les radiations UV.

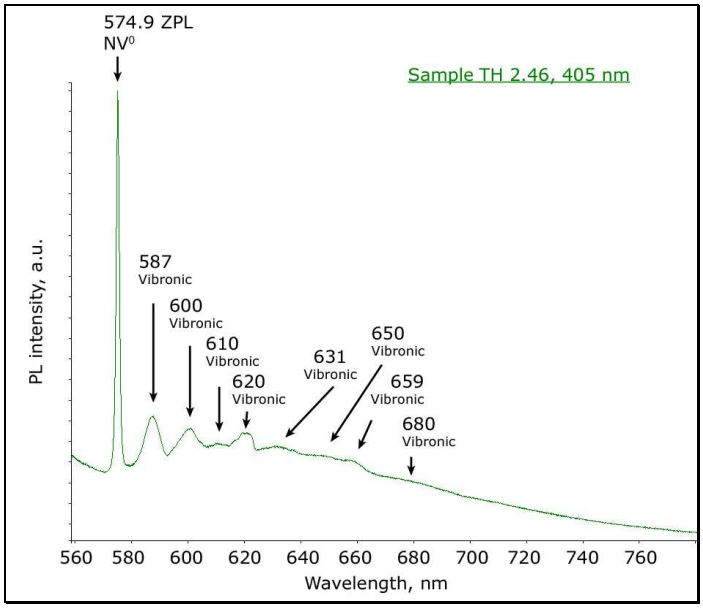


Fig. 216. Le centre NV^0 avec sa structure vibronique en photoluminescence dans un diamant type Ib brun, excité avec un laser 405 nm. Le centre NV^0 est un des centres les plus communs dans les diamants Ib de croissance octaédrique, et particulièrement fort dans les spectres des diamants Ib bruns et olive.

6.1.7. Le centre NV^- (637.0 nm)

Aussi commun comme les centres H3 et NV^0 est le centre NV^- (Fig. 217). Dans les diamants type Ib c'est le seul centre « simple » appart le centre C qui peut avoir une influence sur la couleur. C'est donc le seul défaut présent dans des concentrations suffisamment élevées pour qu'il puisse induire une absorption marquée dans le domaine rouge du spectre UV-Vis-NIR. Cela est observé surtout pour les diamants type Ib « olive » et aussi pour les rares diamants Ib bruns.

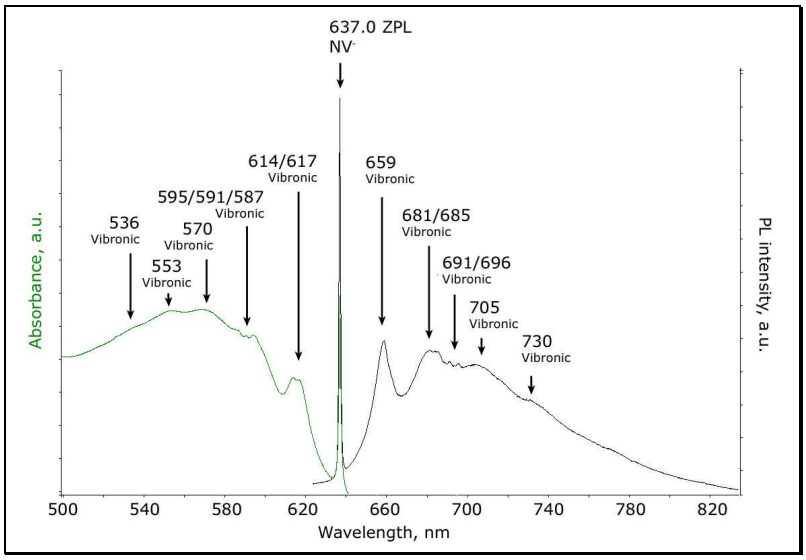


Fig. 217. Le centre NV^- avec sa structure vibronique en photoluminescence (trace noire) et en absorption (trace verte) dans un diamant type Ib. Le centre NV^- est un des centres les plus communs dans les spectres de photoluminescence des diamants Ib de croissance octaédrique, et particulièrement fort dans les spectres des diamants Ib bruns et olive, dans lesquels ce centre peut aussi être détecté via spectroscopie d'absorption.

6.1.8. Les centres à 689.3 / 698.0 nm

Ces deux ZPL's se trouvent toujours ensemble dans les spectres de photoluminescence des diamants avec le centre Y dominant (Fig. 218). Malgré qu'elles apparaissent en commun, ces émissions ne font pas partie du même défaut, mais l'une est indépendante de l'autre.

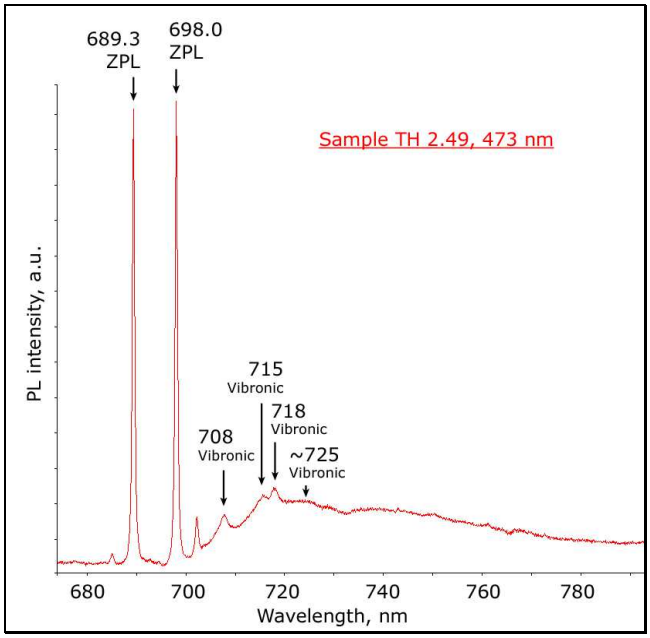


Fig. 218. Les centres à 689.3/698.0 nm sont des centres très rares qu'on trouve dans certains diamants Ib avec centre Y de croissance octaédrique mais riche en azote. Les deux ZPL's sont toujours détectées ensemble mais ne font pas partie du même défaut.

6.1.9. Le centre à 692.0 nm

Un autre défaut caractéristique pour les diamants « centre Y » est le centre à 692.0 nm (Fig. 219); cette ZPL est détectable comme émission dans les spectres de photoluminescence, surtout par excitation avec le laser 635 nm. Ce défaut est particulièrement intense dans les spectres des diamants « centre Y » qui montrent une émission intense à 799.5 nm. Par contre le défaut est faible ou absent dans les spectres des diamants « centre Y » avec les ZPL's à 689.3/698.0 nm et 904.2 nm.

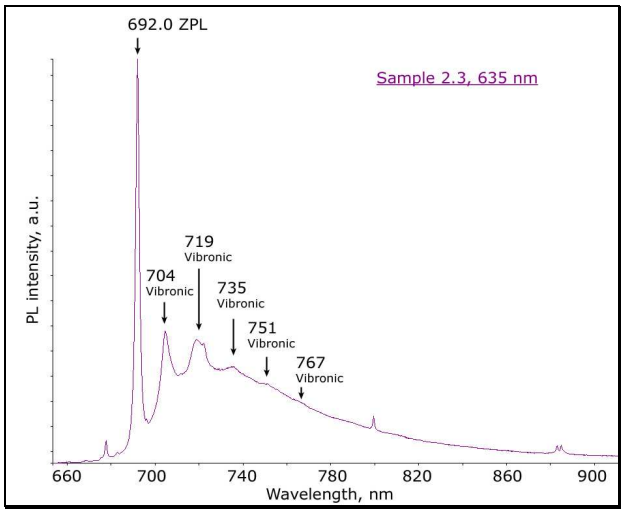


Fig. 219. Le centre à 692.0 nm est un centre souvent observé dans les spectres de photoluminescence des diamants avec le centre Y dominant.

6.1.10. Le centre à 709.2/710.2/711.3 nm

Présent dans les spectres de photoluminescence de certains diamants « centre Y », surtout ceux avec le spectre UV-Vis-NIR du type « Cayman jaw », ce centre consiste d'un doublet avec ZPL's à 709.2 et 710.2 nm, possiblement la ZPL à 711.3 nm fait aussi partie de ce défaut. Il est rarement très intense, mais montre une structure vibronique assez marquée (Fig. 220).

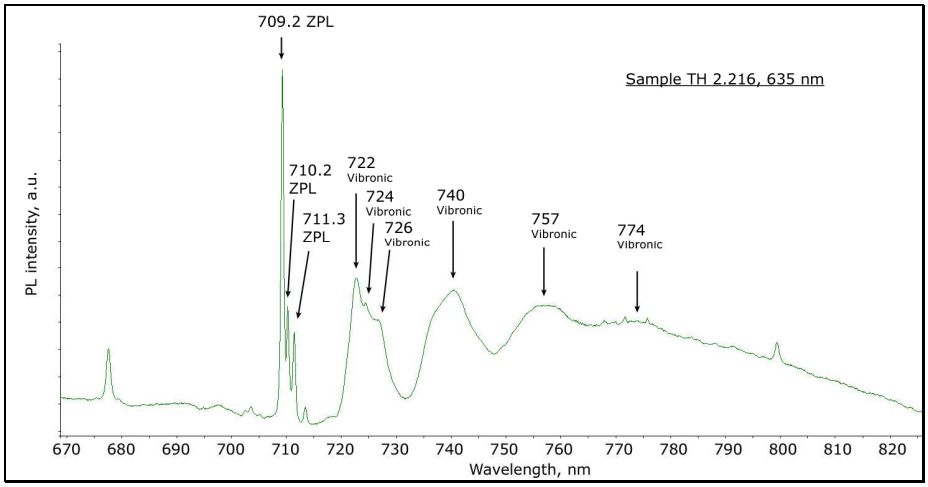


Fig. 220. Le centre à 709.2/710.2 nm est un centre qui se trouve parfois dans les spectres de photoluminescence des diamants « centre Y ».

6.1.11. Le centre à 758.4/759.1 nm

Ce doublet est trouvé dans les diamants caméléon et représente probablement un centré lié au nickel. Entre les centaines d'émissions détectées dans ce type de diamant, ce doublet est souvent le plus intense et donc le seul avec une structure vibronique visible (Fig. 221).

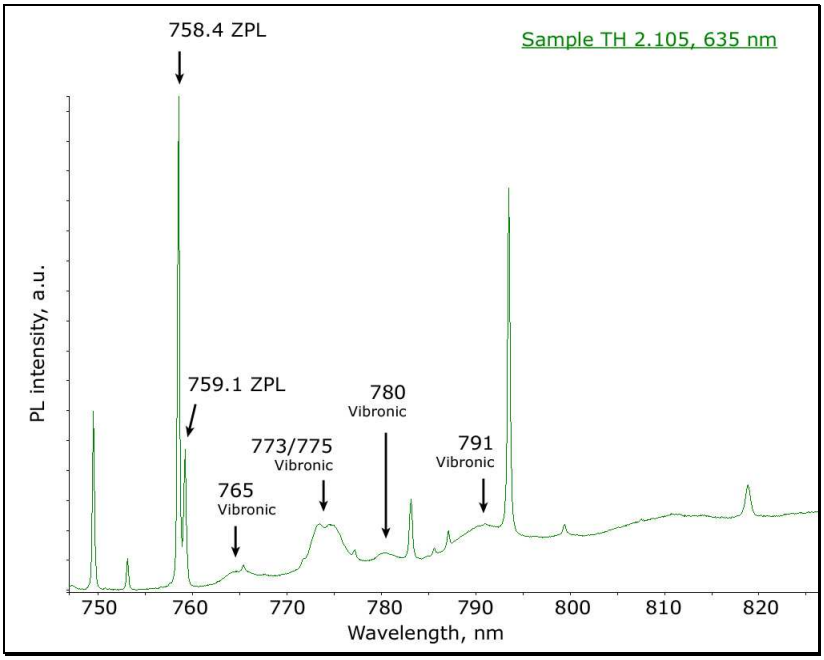


Fig. 221. Le centre à 758.4/759.1 nm est un centre qui se trouve souvent dans les spectres de photoluminescence des diamants caméléon. Seulement dans des cas très rares ce centre est assez fort pour observer la structure vibronique associée.

6.1.12. Le centre à 793.4 nm

Un défaut lié au nickel est associé avec ce centre qui est détectable en photoluminescence et aussi en spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR. Ce centre est toujours trouvé dans les diamants type Ib « cube-rentrant » et dans les diamants synthétiques traités à haute température. Il est donc trouvé dans les diamants qui contiennent les centres S2 et S3 (Kupriyanov et al., 1999). La FWHM de la ZPL de ce centre est très variable, et en général elle est beaucoup plus large dans les diamants naturels que dans les diamants synthétiques (Fig. 222).

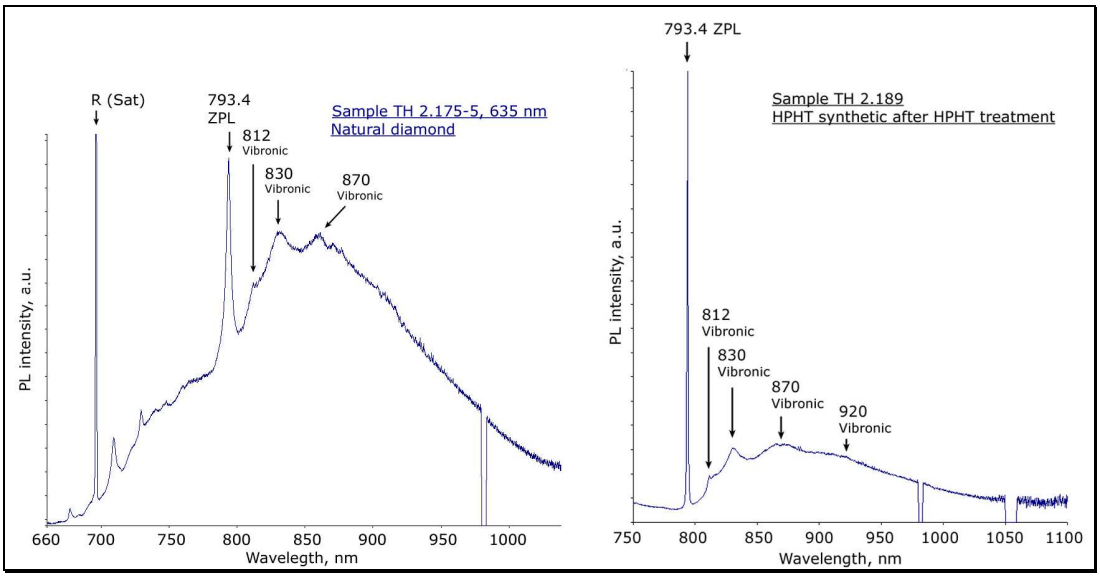


Fig. 222. Le centre à 793.4 nm est très commun dans les diamants naturels d'une croissance mixte cuboïde-octaédrique « cube rentrant » (spectre à gauche) et dans les diamants synthétiques HPHT Fe-Ni après traitement à haute température ou HPHT (spectre à droite).

6.1.13. Le centre à 799.5 nm

Ce défaut est détectable en spectroscopie de photoluminescence de certains diamants « centre Y » et des diamants avec un caractère Ib riches en nickel. La ZPL est assez étroite (~0.3 nm) et peut être le centre dominant du spectre. Comparé avec l'intensité de la ZPL la structure vibronique est très faible (Fig. 223) ce qui indique un facteur Huan-Rhys S très bas, donc un couplage vibronique faible (Walker, 1979). Le centre est excité avec tous les lasers utilisés pour cette étude, mais particulièrement bien par les lasers 405 nm, 532 nm et 785 nm.

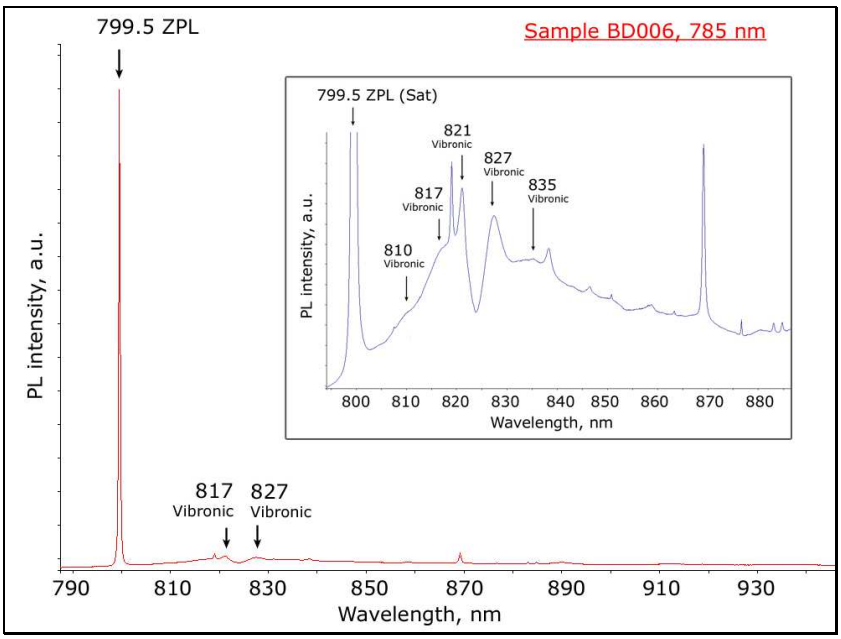


Fig. 223. Le centre à 799.5 est caractérisé par une structure vibronique peu intense, alors il possède un facteur Huang-Rhys « S » bas (= un couplage électron-phonon bas). Il est trouvé dans les spectres de photoluminescence des diamants avec un caractère Ib riches en défauts de nickel.

6.1.14. Le centre à 882.9 / 884.6 nm

Ce doublet est causé par un ion de Ni en position interstitielle (Ni_i^+)(Collins and Spear, 1983). C'est un défaut très commun dans les diamants synthétiques HPHT fabriqués avec un solvant fer - nickel, et dans les diamants avec un caractère Ib. Il est aussi détecté dans certains diamants Ib avec le centre C > centre Y, et il est souvent présent dans les diamants « centre Y ». Il est généralement trouvé par spectroscopie de photoluminescence. Dans de rares cas on peut le détecter en spectrométrie d'absorption UV-Vis-NIR.

Ce centre double montre un comportement curieux quand on compare les diamants synthétiques et les diamants naturels : dans la majorité des diamants synthétiques HPHT il est excité beaucoup plus efficacement par le laser 405 nm que par toutes les autres excitations, alors que dans les spectres des diamants naturels c'est le laser 635 nm qui est la meilleure excitation (Fig. 224). Dans beaucoup de diamants synthétiques le centre est même indétectable par excitation à 635 nm. Encore plus curieux est le fait qu'il y a des diamants synthétiques pour lesquels ce centre se comporte comme pour les diamants naturels. La réponse à l'excitation semble être complètement aléatoire et je n'ai pas trouvé d'explication facile pour cela.

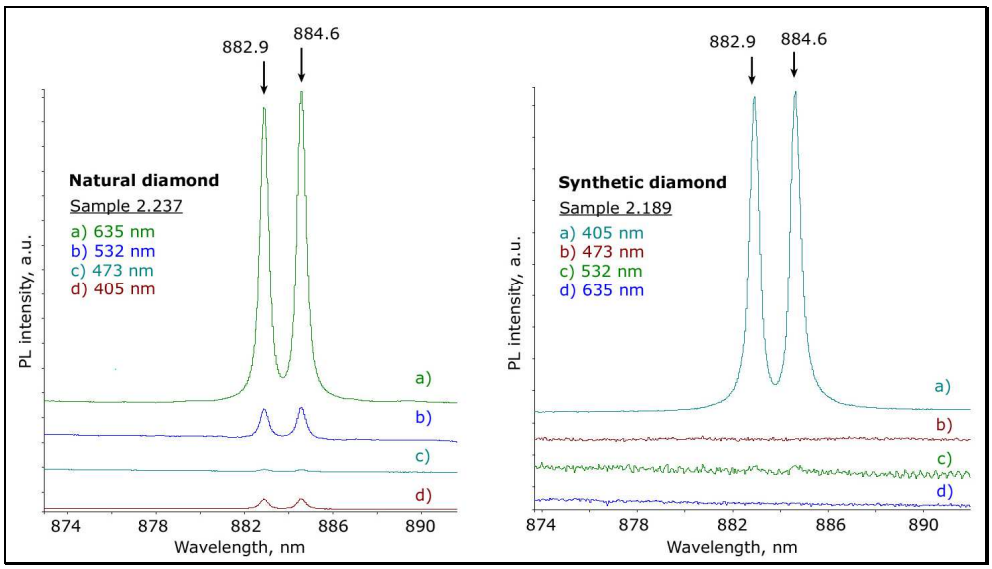


Fig. 224. L'émission double à 882.9/884.6 nm est associée au défaut Ni_i^+ du nickel interstitiel avec une charge positive. Ce centre est très commun dans les spectres de photoluminescence des diamants synthétiques HPHT Fe-Ni (spectres à droite) mais aussi dans les diamants naturels avec un caractère Ib (spectres à gauche). On le trouve aussi souvent dans les diamants avec un centre Y dominant et plus rarement dans les diamants type Ib avec centre Y. Une curiosité est que le centre est excité plus efficacement par laser violet dans la majorité des diamants synthétiques mais pas du tout par le laser rouge ; au contraste le meilleur laser pour exciter ce centre dans les diamants naturels est le laser rouge, alors que le laser violet est beaucoup moins efficace.

6.1.15. Le centre à 891.2 nm

Un autre défaut typique pour les diamants centre Y est l'absorption à 891.2 nm, qui se trouve toujours associée à beaucoup d'autres absorptions étroites dans les spectres d'absorption du type « Cayman jaw ». Comme cette absorption est généralement faible, sa structure vibronique n'est observée que rarement (Fig. 225).

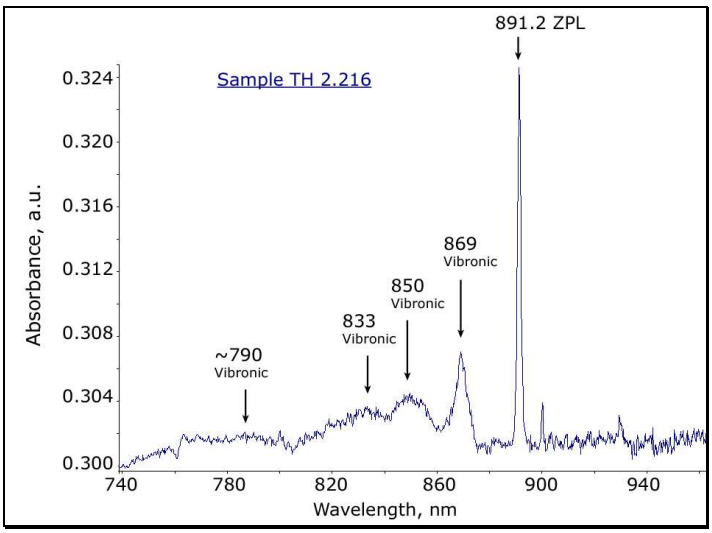


Fig. 225. Le centre 891.2 nm est un centre souvent observé dans les spectres d'absorption des diamants avec le centre Y dominant, mais il n'est que rarement assez fort pour qu'on puisse voir sa structure vibronique.

6.1.16. Le centre à 900.1 nm

C'est un autre défaut détectable dans les spectres d'absorption de certains diamants « centre Y ». Il n'est jamais très fort, donc seule la bande la plus forte de sa structure vibronique peut être vue dans figure 226 (bande à 872 nm).

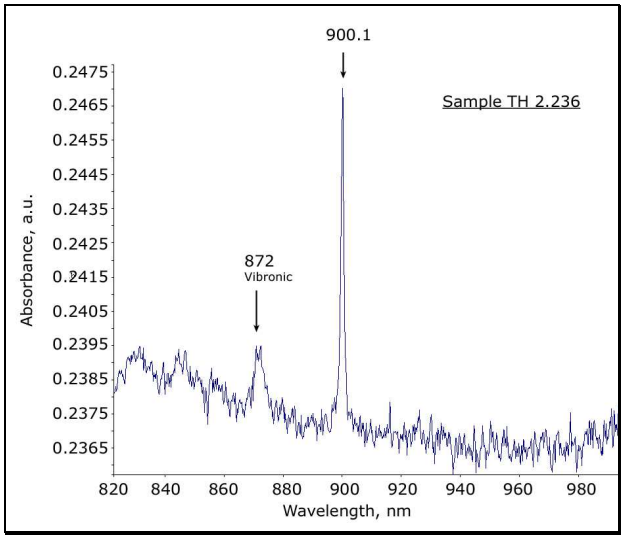


Fig. 226. Le centre 900.1 nm est un centre souvent observé dans les spectres d'absorption des diamants avec le centre Y dominant, mais il n'est que rarement assez fort pour qu'on puisse deviner une partie de sa structure vibronique.

6.1.17. Le centre à 904.2 nm

Un défaut très commun dans les spectres des diamants « centre Y » est le centre 904.2 nm. Ce centre est détectable par spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR et par spectroscopie de photoluminescence. Il montre une structure vibronique bien développée qui est assez différente entre absorption et émission – ils ne représentent pas du tout l'image miroir l'une de l'autre (Fig. 227), ce qui est assez rarement le cas pour les centres des diamants à cause d'un effet Jahn-Teller important (Collins, 1982; Walker, 1979). La bande à 805.1 nm accompagne toujours ce centre en absorption, et son intensité corrèle avec celle du centre à 904.2 nm. Cette bande est interprétée comme un mode local vibrationnel.

Le centre à 904.2 nm diminue suite à l'irradiation, augmente de nouveau avec le chauffage et finalement diminue très fortement après traitement HPHT à 2250°C. Cela indique que le défaut 904.2 nm n'a aucune liaison avec le centre C, car le centre C augmente en concentration dans ces conditions de traitement.

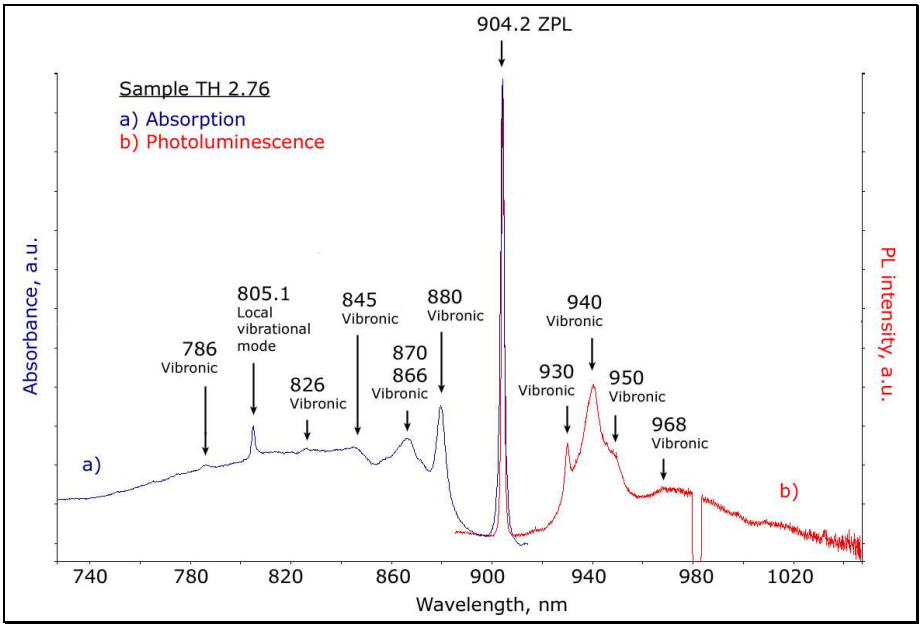


Fig. 227. Le centre 904.2 nm est un centre souvent observé dans les spectres d'absorption et les spectres de photoluminescence des diamants avec le centre Y dominant. Ce centre peut être très fort en absorption et en photoluminescence et montre une structure vibronique marquée. Noter la dissymétrie inhabituelle des figures d'absorption et de PL.

6.1.18. Le centre H2 (986.0 nm)

En spectroscopie d'absorption ce défaut est très commun dans les diamants type Ib « typiques » et « déformés »: en effet, il a été détecté dans quasiment tous les diamants de ces types spécifiques (Fig. 228). Dans certains diamants il a été déterminé aussi par spectroscopie de photoluminescence. Il n'est jamais très intense, et s'intensifie juste peu après irradiation et chauffage; avec traitement HPHT ce centre montre un comportement assez aléatoire. Ce comportement aléatoire est similaire à celui du centre H3 soumis à traitement, une similarité logique car les deux défauts sont identiques à exception de leur charge. Il a été observé que les deux centres (H2 et H3) deviennent souvent plus intenses après traitement HPHT, mais pas toujours,

malgré qu'ils ont été observés et comparés pour des diamants très similaires et des conditions de traitement identiques.

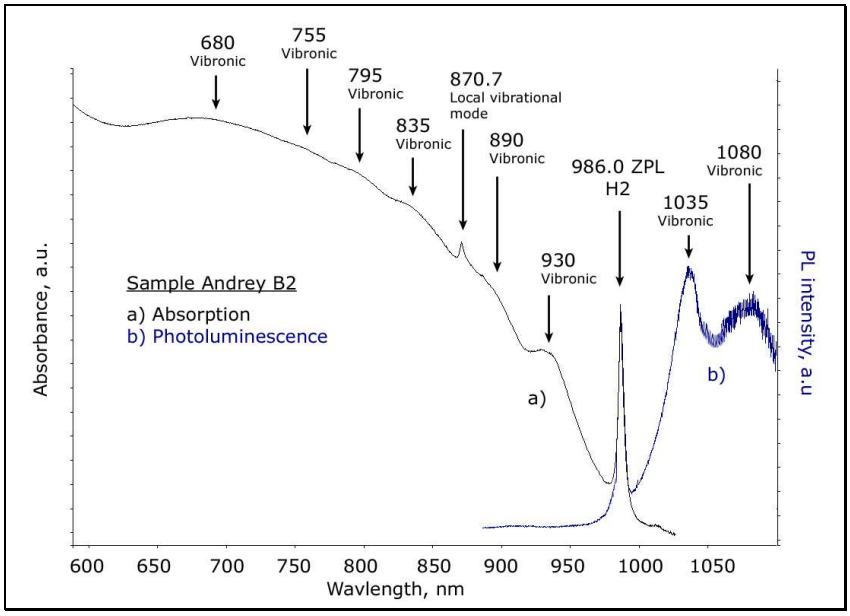


Fig. 228. Le centre H2 avec sa structure vibronique en absorption (trace a) et photoluminescence (trace b, excité avec un laser 635 nm) dans un diamant type Ib synthétique irradié. Le centre H2 est un des centres les plus communs dans les diamants Ib naturels de croissance octaédrique.

6.2. Les centres détectables après irradiation (et chauffage)

6.2.1. Le centre ND1 (393.6 nm) (Fig. 229)

Induit par irradiation ce centre est un défaut très simple: la lacune de carbone avec une charge négative (Twitchen et al., 1999). Dans les diamants qui contiennent des centres C, ce défaut n'existe pas naturellement (il n'a jamais été observé dans les échantillons non traités de cette étude); il est induit par irradiation haute énergie, par ex. avec des électrons ou neutrons. Il est seulement détectable en absorption, pas en photoluminescence. Dans les diamants type Ib le centre ND1 est beaucoup plus fort que le GR1 quand le centre C clairement domine le centre A. Souvent le centre ND1 reste indétectable pour des diamants type Ib car le spectre n'est plus résolu à des longueurs d'ondes <400 nm.

Ce centre disparait après chauffage à 800°C; dans certains échantillons il augmente considérablement en intensité après chauffage à 600°C, dans d'autres diamants ce comportement n'est pas observé.

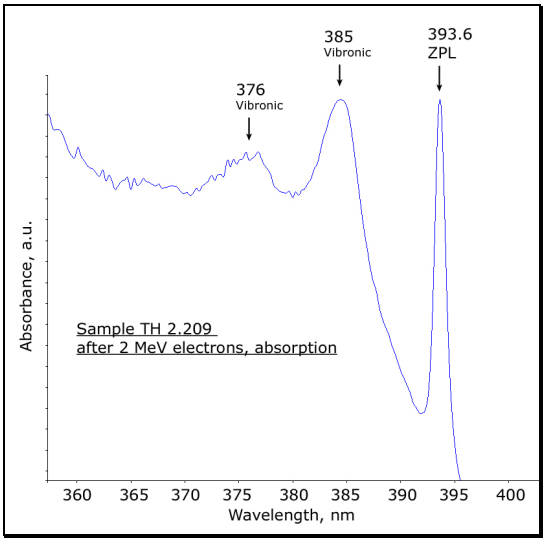


Fig. 229. Dans les diamants type Ib une irradiation (typiquement avec électrons ou neutrons) induit principalement le centre ND1 avec sa ZPL à 393.6 nm. Le centre ND1 correspond à la lacune avec une charge négative; comme le centre C (atome d'azote) possède 5 électrons de valence et le carbone 4 électrons de valence le centre C agit comme donneur d'électron. En conséquence la lacune induite par irradiation se trouve typiquement dans un état de charge négatif.

6.2.2. Le centre TR12 (470.0 nm)

Ce défaut peut parfois être induit par irradiation dans tous les types de diamant (Walker, 1979). En photoluminescence c'est un des centres avec la ZPL la plus étroite de tous les centres du diamant, avec une FWHM jusqu'à 0.07 nm (Fig. 230). La ZPL est au plus intense après irradiation, puis diminue rapidement pour disparaitre à des températures >700°C. Ce centre a été détecté au cours de cette étude dans quelques diamants seulement, et uniquement dans des secteurs riches en GR1.

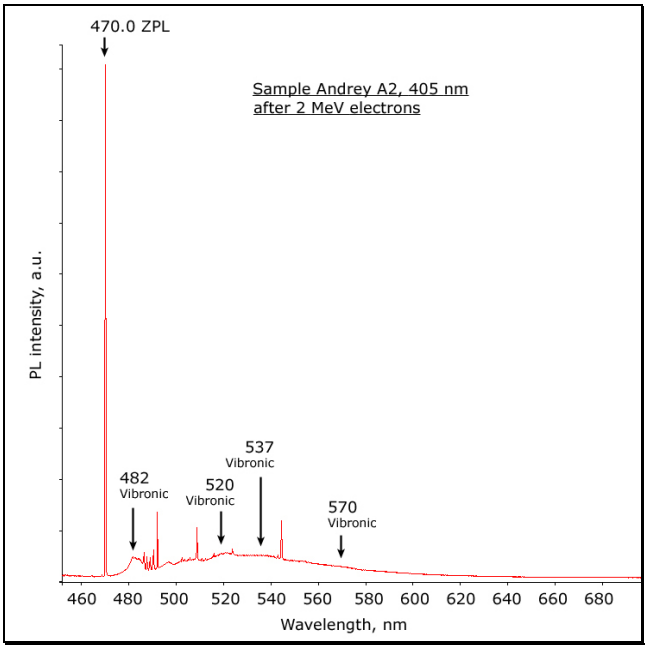


Fig. 230. Le centre TR12 dans un diamant Ib synthétique observé en spectroscopie de photoluminescence; ce centre peut être observé dans tous les types de diamant après irradiation.

6.2.3. Le centre à 488.8 nm

Dans les diamants avec le centre C ou le centre Y très dominant, cette émission est souvent le défaut dominant après irradiation (Fig. 231). Elle disparait après chauffage à basse température, après 400°C elle n'est plus détectable. Au lieu d'elle une série de pics étroits à 486.2, 490.2, 487.6, 491.5, 492.1, 491.9 et 489.5 nm apparaissent au cours du chauffage jusqu'à 800°C. Le centre 488.8 nm n'est pas le défaut dominant dans les diamants Ib/IaA, mais il apparaît par irradiation avec plusieurs autres émissions à 492.1 nm, 486.2 nm, 488.8 nm, 487.9 nm et 490.2 nm (voir section « traitements »).

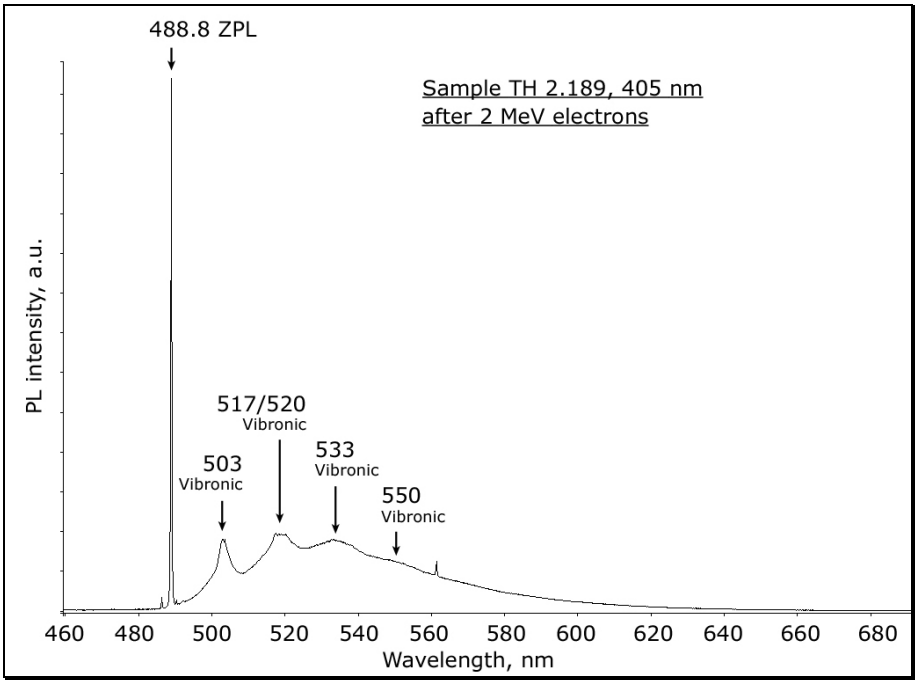


Fig. 231. Le centre 488.8 nm apparaît dans les diamants Ib après irradiation; il est particulièrement fort dans les diamants Ib avec le centre C dominant et dans les diamants avec le centre Y dominant. Dès que le centre A est présent dans une concentration assez importante comparée avec celle du centre C ou centre Y, toute la série d'absorptions entre 486.3 et 492.1 est présente après irradiation.

6.2.4. Le centre à 561.2 nm

C'est un centre très rare qui n'a été trouvé que dans le spectre de photoluminescence d'un seul diamant (Fig. 232). Il est décrit ici pour la première fois, aucune référence sur ce centre n'a pu être trouvée. Il s'est formé dans des secteurs avec luminescence jaune d'un diamant synthétique type Ib pur. Le facteur Huang-Rhys de ce centre est bas, donc le couplage vibronique seulement faible. Un pic étroit associé à 603.5 nm est probablement attribué à un mode local vibrationnel; ce petit pic a été observé toujours ensemble avec le centre à 561.2 nm dans plusieurs diamants IIa irradiés; l'intensité des deux bandes corrèle, au moins pour les quelques diamants pour lesquels ce spectre a été vu.

Ce défaut ne peut pas résister des températures très élevées car après chauffage à 820°C l'émission 561.2 nm n'était plus détectable. Malheureusement l'échantillon n'a pas été chauffé à basse température, mais toute de suite à 820°C; en conséquence la température exacte de destruction du centre n'est pas connue.

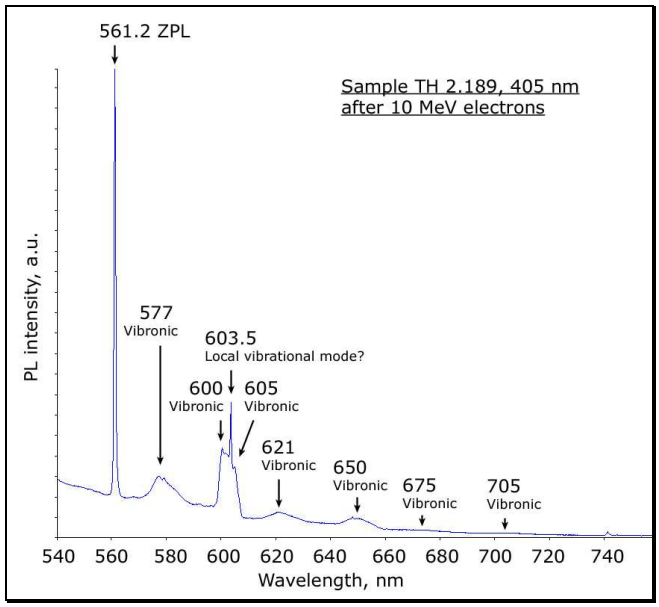


Fig. 232. Le centre 561.2 nm est un centre décrit ici pour la première fois; il a été détecté dans un diamant synthétique HPHT Fe-Ni type Ib qui contient de faibles traces de bore; dans les secteurs riches en centre C le centre 488.8 nm est dominant et dans les secteurs qui contiennent les traces de bore le centre 561.2 nm est détecté après irradiation.

6.2.5. Le centre à 626.2 nm

La ZPL à 626.2 nm avec sa bande vibronique très large et non-structurée centrée à 705 nm caractérisent ce défaut qui a été détecté dans les spectres de photoluminescence de certains diamants type Ib « typique » irradiés par électrons (Fig. 233). Il n'a pas été trouvé dans les diamants type Ib sans centre Y.

Dans les diamants étudiés dans cette thèse, ce centre est toujours associé à une bande à 647.1 nm mais les intensités de ces deux bandes ne sont pas corrélées. Les deux défauts disparaissent à basse température, donc ne sont plus détectables après chauffage à 400°C. Ce comportement indique que ces défauts sont liés à des atomes de carbone interstitiels.

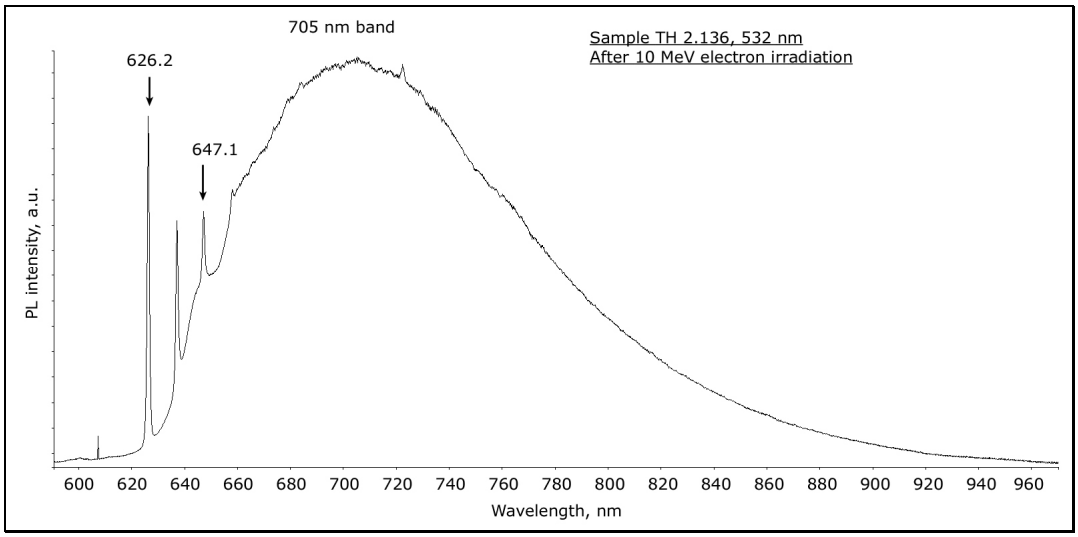


Fig. 233. Le centre 626.2 nm et sa bande vibronique à 705 nm est un centre formé par irradiation dans les diamants type Ib « typiques », des pierres naturelles avec des centres Y non-dominants.

6.2.6. Le centre GR1 (741.2/744.5 nm) (Fig. 234)

Induit par irradiation, ce centre représente le défaut le plus simple – la lacune de carbone neutre –, tout aussi simple que le ND1 (la lacune de carbone neutre avec une charge négative). Dans les diamants qui contiennent des centres C, le centre GR1 peut exister naturellement, mais seulement très rarement et avec une intensité très faible en spectroscopie UV-Vis-NIR et photoluminescence : effectivement au cours de cette étude, le GR1 a été détecté dans seulement six diamants type Ib non traités, et d'intensité très faible.

Ce centre est induit par irradiation haute énergie, par exemple avec des électrons ou neutrons. Il est détectable en absorption et en photoluminescence. Dans les diamants type Ib le centre le GR1 est beaucoup plus faible que le centre ND1 quand le centre C domine clairement le centre A. Dans les diamants type Ib purs le centre GR1 est indétectable même après irradiation avec 2 MeV et 10 MeV électrons pour plusieurs heures.

Dans les diamants type Ib ce centre disparait après chauffage à 800°C, de même que le centre ND1.

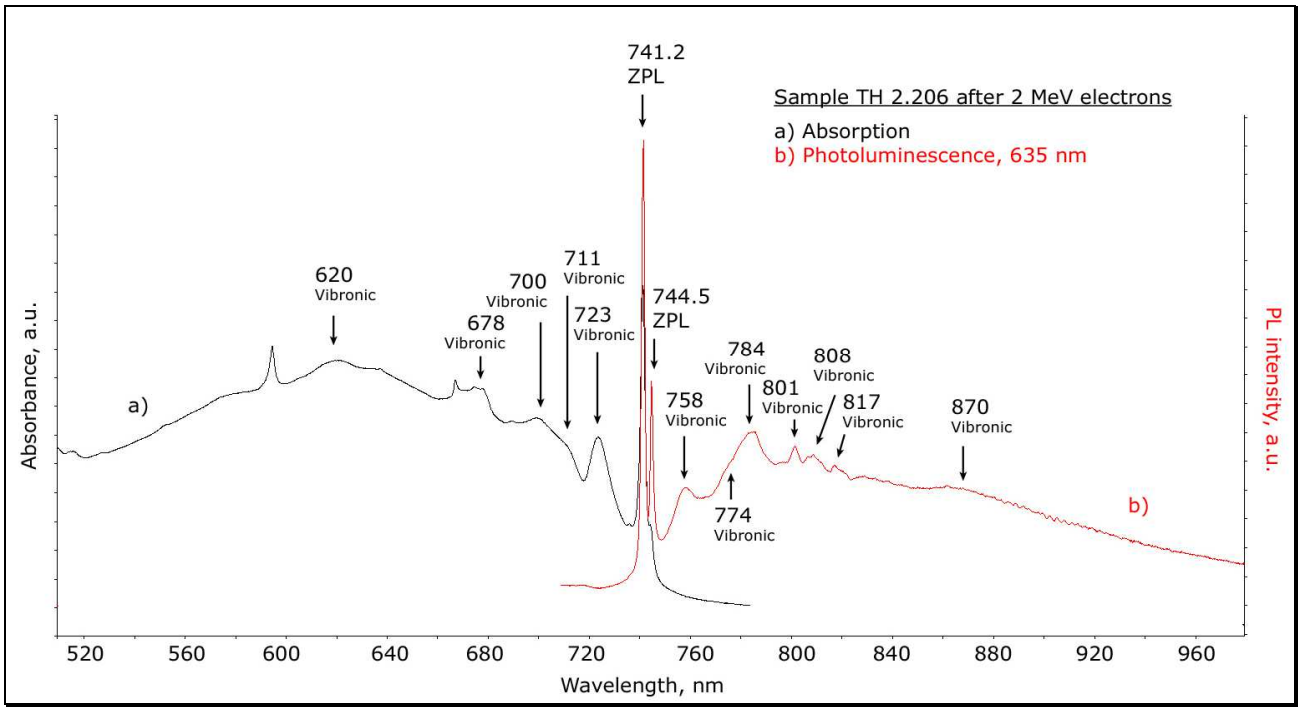


Fig. 234. Le centre GR1 avec sa structure vibronique d'un diamant IaA/Ib observé en absorption (trace a) et en photoluminescence (trace b). Ce défaut est induit par irradiation dans tous les types de diamants, à l'exception des diamants de type Ib pur sans trace d'agrégats d'azote, sans centre Y et sans secteurs IIa ou IIb. Le GR1 correspond à la lacune de carbone neutre.

Chapitre IV.: DISCUSSION

1. Définition et limites des diamants type Ib

Dans cette thèse tous les catégories de diamants qui contiennent des centres C et même ceux avec le centre C indétectable en spectroscopie infrarouge mais avec des caractéristiques typiques (i.e. une absorption continuum en UV-Vis-PIR et la présence de certaines absorptions liées à l'hydrogène en IRTF) pour les diamants type Ib ont été analysés.

L'ensemble des résultats montre clairement que tous les diamants avec le centre C déterminable par spectroscopie infrarouge doivent être inclus dans le groupe des diamants type Ib, car la moindre trace de centres C a un effet considérable sur les propriétés des diamants, surtout la couleur ; donc un diamant type IaA riche en azote avec très peu de centres C n'est pas juste un diamant Ia, car les propriétés physiques les plus importantes sont induites par les quelques ppm d'azote isolé.

- Quand le centre C est le défaut dominant la terminologie « **type Ib** » est suggérée, et
- pour les diamants avec le centre C dominé par les agrégats A – et aussi B – la description « **type mixte Ib/Ia** » est proposée.
-Pour les diamants qui montrent des propriétés qui font penser à des diamants Ib à cause de leur absorption continuum en UV-Vis-PIR et à cause des absorptions infrarouges caractéristiques lies à l'hydrogène mais pour lesquels le centre C reste indétectable par spectroscopie infrarouge la terminologie « **caractère Ib** » est suggérée.

Les diamants « caractère Ib » inclus dans ce travail incluent surtout des diamants avec la bande à 480 nm. Que le centre C joue vraiment un rôle dans beaucoup de ces diamants est douteux. La couleur intense parfois observée dans cette catégorie de diamant est causée uniquement par l'absorption large à 480 nm, et la raison pour cette absorption est probablement un défaut lié à l'oxygène (Gali et al., 2001); en spectroscopie infrarouge ces diamants « 480 nm » peuvent montrer des absorptions à un-phonon des agrégats A et B, mais souvent au moins une partie des absorptions présentes ne sont pas attribuées à des défauts connus. Dans certains diamants « 480 nm » avec absorption à 480 nm très intense, donc des diamants de couleur jaune à orange très saturée, les spectres infrarouges ne montrent aucune trace d'azote; cela montre que l'azote sous ses formes déjà répertoriées dans le diamant ne semble jouer aucun rôle dans ces diamants.

Comme ces diamants ne se laissent pas définir au travers de leur spectre infrarouge il est suggéré d'utiliser le nom « diamant 480 nm », suivi par le type – s'il peut être déterminé, et ensuite mentionner le caractère Ib qui est généralement présent.

Il y a deux défauts spécifiques qui sont souvent détectables dans les diamants type Ib, le centre X et le centre Y. De temps en temps il y a des diamants synthétiques qui pratiquement n'ont d'azote que sous la forme du centre X, donc l'azote isolé avec une charge positive (Lawson et al., 1998). Pour ce genre de diamant aucune terminologie de type n'a été définie. La même chose est vraie pour les diamants avec le centre Y : aucun type ne décrit ce défaut, bien qu'il soit assez commun, et que par conséquent y a un assez grand nombre (approximatif 0.5% de

tous les diamants jaunes « type Ib ») de diamants qui montrent une zone à un-phonon très fortement dominée par le centre Y. Comme les deux types de diamants sont toujours liés au type Ib, nous proposons la terminologie suivante

« **Type IbX** » pour les diamants Ib riches en centre X,
« **Type IbY** » pour les diamants Ib riches en centre Y.

Un diamant avec environ 50% de l'absorption dans la zone à un-phonon attribuée au centre C, et 50% à cause du centre Y serait donc un diamant type Ib/IbY.

Cette terminologie est utile pour mieux pouvoir appliquer le système de types de diamants dans le cas spécifique des diamants qui ont un lien avec le centre C. Pour le cas du type Ib/IbY ceci permets par exemple de décider immédiatement si un diamant type Ib est naturel ou possiblement synthétique, car des diamants synthétiques avec le centre Y n'existent pas. Jusqu'à présent ce type de diamant était toujours déclaré comme diamant type Ib ou avec un caractère Ib, sans pouvoir spécifier avec une simple terminologie que la zone à un-phonon est en fait caractérisée par ce « nouveau centre » avec seulement peu de caractéristiques du centre C.

2. Milieux géologiques spécifiques et morphologie des diamants naturels type Ib

Il y a des propriétés qui sont vraiment caractéristiques pour les diamants naturels qui contiennent des centres C:

1) Ils sont généralement petits, et jamais très grands. Des pierres de plus de 3 cts sont véritablement exceptionnelles.

2) Les diamants Ib de croissance octaédrique ne sont jamais très riches en azote, leur teneur en azote dépassant rarement 100 ppm.

3) Les seuls diamants riches et très riches en azote qui contiennent des centres C sont les diamants de croissance cuboïde-octaédrique, qui se sont formés avec la morphologie du cube rentrant. Dans les pierres de cette catégorie incluses dans ce travail, le teneur en centre A dépasse le teneur en centre C par un facteur allant de 20 à 282.

4) Les diamants Ib de croissance octaédrique – et ceux qui sont apparemment de croissance mixte cube-octaédrique – montrent très souvent des indications de déformation plastique. Au contraire, les diamants de croissance mixte cuboïde-octaédrique ne montrent jamais d'indication de déformation plastique.

5) L'agrégat B est très rare dans les diamants Ib. Ceci bien sûr est logique si l'on admet que le centre C et l'agrégat B représente les deux extrêmes de l'agrégation de l'azote dans le diamant

6) Les diamants de type Ib de croissance octaédrique sont généralement pauvres en défauts autres que ceux liés à l'azote.

7) Les diamants de croissance cuboïde-octaédrique avec des centres C sont toujours riches en défauts liés à d'autres impuretés que l'azote, surtout l'hydrogène et le nickel.

8) Les diamants type Ib « olive » montrent une croissance sectorisée avec un secteur central sous forme d'étoile avec l'azote plus agrégé que le reste du diamant. Cette forme de croissance est révélée par le traitement par irradiation suivie de chauffage, et difficile à observer auparavant.

Il semble donc qu'il y a au moins deux milieux géologiques spécifiques, un pour les diamants de croissance octaédrique et un pour les diamants de croissance cuboïde-octaédrique.

Pour les diamants type Ib de croissance octaédrique on pourrait interpréter les propriétés avec une croissance lente dans une zone de relativement basse température et pression, donc dans une zone limite dans laquelle la croissance du diamant est juste possible. Après cet événement de croissance lent la déformation plastique suit, possiblement durant l'ascension du diamant. Pour que les diamants restent type Ib, une présence en profondeur pendant des durées suffisamment longue pour permettre l'agrégation d'azote n'est pas possible. Donc les diamants Ib de croissance octaédrique ont probablement bénéficié d'une ascension assez rapide après leur croissance. Une autre interprétation qui va mieux avec le fait que les diamants « olive » montrent des indications d'une croissance rapide, c'est la formation rapide dans un milieu pauvre en azote et hydrogène suivi par déformation plastique avant ou pendant une ascension rapide.

La croissance inhabituelle des diamants type Ib « olive » avec un secteur central sous forme de croix (fig. 235, gauche), qui est bien visualisé par traitement est probablement le résultat d'une croissance mixte véritablement cubo-octaédrique: les secteurs se manifestant souvent sous forme de croix sont des secteurs octaédriques, et les autres secteurs sont de véritables secteurs de croissance cubique. Nous voulons dire par là des secteurs qui se sont développés avec des horizons de croissance plats et lisses suivant (100), formant des arêtes vives avec les secteurs octaédriques voisins.

Les analyses par micro spectroscopie infrarouge des secteurs individuels montrent que le secteur sous forme de croix (octaédrique) est riche en azote agrégé alors que les autres secteurs (cubiques) sont pauvres an agrégats et riches en centres C. Cet état plus agrégé de l'azote peut s'expliquer par une agrégation de l'azote plus facile et rapide dans des secteurs octaédriques que dans des secteurs cubiques. La présence des plans de glissement parallèle à (111) ininterrompus (Fig. 235, droite) montre que la déformation plastique s'est passée après la croissance, comme d'habitude.

Cette proposition laisse quelques points ouverts, à comparer avec ce qui se manifeste dans la croissance des diamants synthétiques. N'oublions pas que les diamants naturels et synthétiques se forment des milieux de croissance a priori très différents (silicates fondus pour les naturels, métaux fondus pour les synthétiques HPHT) :

1) Dans les secteurs « croix » – donc octaédriques – on ne trouve pas moins d'azote que dans les secteurs cubiques, mais au contraire un peu plus d'azote. Ceci ressemble à ce qui est décrit dans les diamants synthétiques, où les secteurs (100) sont plus pauvres en azote que les secteurs (111) (Burns et al., 1990; Kanda, 2007).

2) Il n'y a pas de différences substantielles en autres défauts entre les secteurs cubiques et les secteurs octaédriques, contrairement à ce que l'on voit dans les synthétiques HPHT (surtout d'ancienne facture, années 1980-1990)

3) Il n'existe aucune trace de tension entre les secteurs cubiques et les secteurs octaédriques. Typiquement on en trouve dans les diamants synthétiques de croissance cubo-octaédrique, mais plutôt de facture maintenant un peu ancienne. On trouve aussi quelques tensions aux limites de secteurs dans les diamants naturels de croissance cuboïde-octaédrique, mais ce n'est pas toujours le cas.

4) Les pierres ont l'apparence et les propriétés d'une croissance octaédrique tout à fait « standard », avec du graining très fort parallèle à (111), un amber center bien développé vu en spectroscopie infrarouge et des défauts classiques H3, NV^-, NV^0 et H2 identifiés par spectroscopie UV-Vis-NIR et PL. La croissance cubique vraie ne semble pas très différente de la croissance octaédrique bien connue, contrairement à ce que l'on a souvent dit pour les diamants synthétiques HPHT.

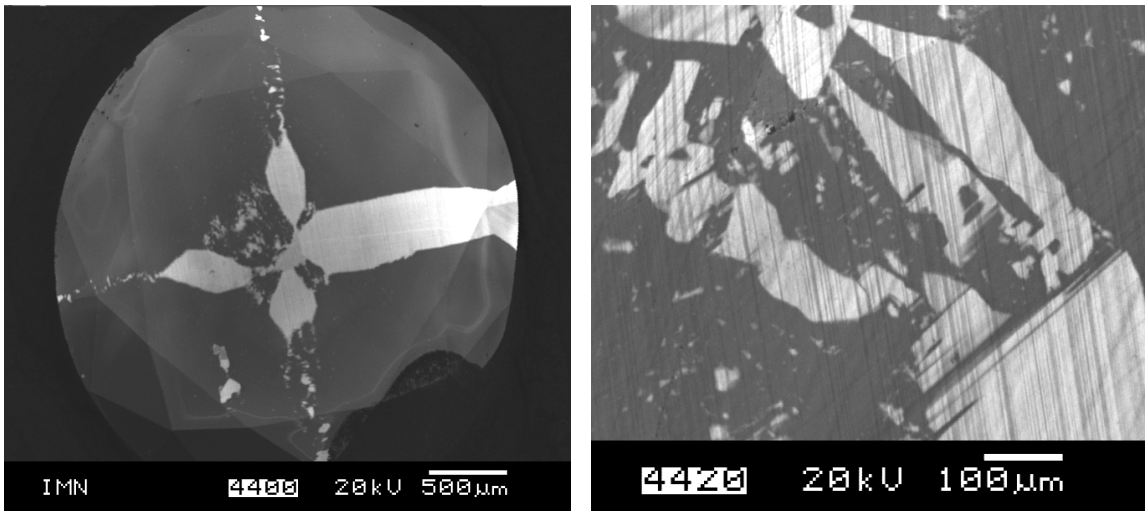


Fig. 235. Les secteurs de croissance d'un diamant « olive » de type Ib en imagerie de cathodoluminescence indiquent une croissance mixte, avec des secteurs octaédriques (formant ici la « croix ») et des secteurs cubiques vrais gris foncé.

Les diamants type Ib qui montrent des indications d'une croissance cuboïde sont un cas très particulier. Les diamants analysés montrent toujours une croissance mixte cuboïde-octaédrique et ont des propriétés toute à faite différentes des diamants de croissance seulement octaédrique ou cubo-octaédrique. Cela indique un milieu de croissance assez différent pour ces diamants. Le fait que beaucoup d'entre eux montrent un habitus de cube rentrant, combinée à la richesse en défauts indique une croissance rapide, probablement dans des milieux assez typiques de formation de diamant, suivi par une ascension très rapide pour éviter l'agrégation complète de l'azote. Pour qu'une partie de l'azote puisse se conserver sous forme de centres C, un diamant si riche en azote ne peut résider que très « brièvement » (probablement moins qu'un million à quelques millions d'années au lieu de 100 million à plusieurs

centaines de millions d'années) en profondeur: plus la concentration en azote est élevée, plus il est facile d'agréger l'azote. Pour cette raison les diamants les plus riches en azote sont toujours type IaAB ou encore plus typiquement type IaB (Van der Bogert et al., 2009), mais jamais type Ib, et même jamais avec des traces des centres C.

La morphologie typique des diamants natures type Ib est donc limitée par trois formes de croissance: la croissance octaédrique, la croissance mixte cubo-octaédrique avec des vrais secteurs cubiques, et la croissance mixte cuboïde-octaédrique. Cela produit des morphologies octaédriques plus ou moins complexes (Fig. 236, gauche et droite) et souvent avec des faces rentrantes pour les croissances « cuboïde-octaédriques », d'où le nom de cube rentrant d'ailleurs (Fig. 236, centre). Pour la morphologie cubo-octaédrique il y a juste des indications observées avec des techniques d'imagerie de luminescence, surtout après traitement par irradiation et chauffage: en CL et en PL on peut observer des secteurs cruciformes interprétés comme secteurs octaédrique, dans une « matrice » cubique (Fig. 237). Malheureusement aucun brut de diamant type Ib qui appartient à cette classe n'a pu être trouvé.

Fig. 236. Trois diamants avec des morphologies typiques : à gauche un diamant type Ib « typique » de croissance octaédrique avec une morphologie de dissolution un peu complexe, au centre un diamant type IaA>>Ib « cuboïde-octaédrique » de style cube rentrant, et à droite un diamant « 480 nm caractère Ib » morphologie octaédrique.

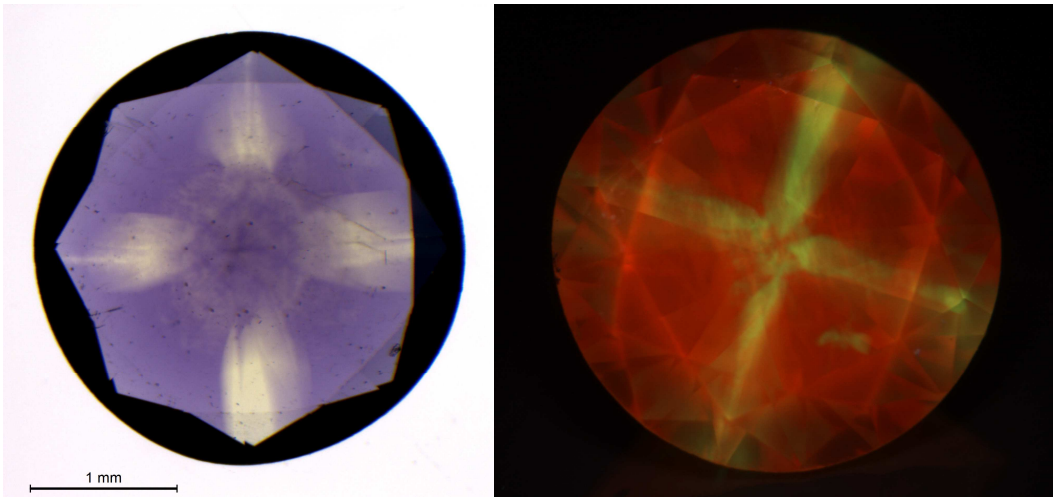


Fig. 237. Un diamant type Ib « déformé » olive après irradiation et chauffage à 800°C montre des secteurs interprétés comme secteurs octaédrique (les secteurs cruciformes) et des secteurs cubiques d'apparence très banale.

Les croissances les plus complexes sont plus facilement visualisées avec des images de photoluminescence et cathodoluminescence. Ici on peut voir des croissances octaédriques simples (Fig. 238, gauche) mais aussi des motifs qui indiquent des étapes de croissance plus complexes, probablement dendritiques pour la photo dans figure 238 à droite.

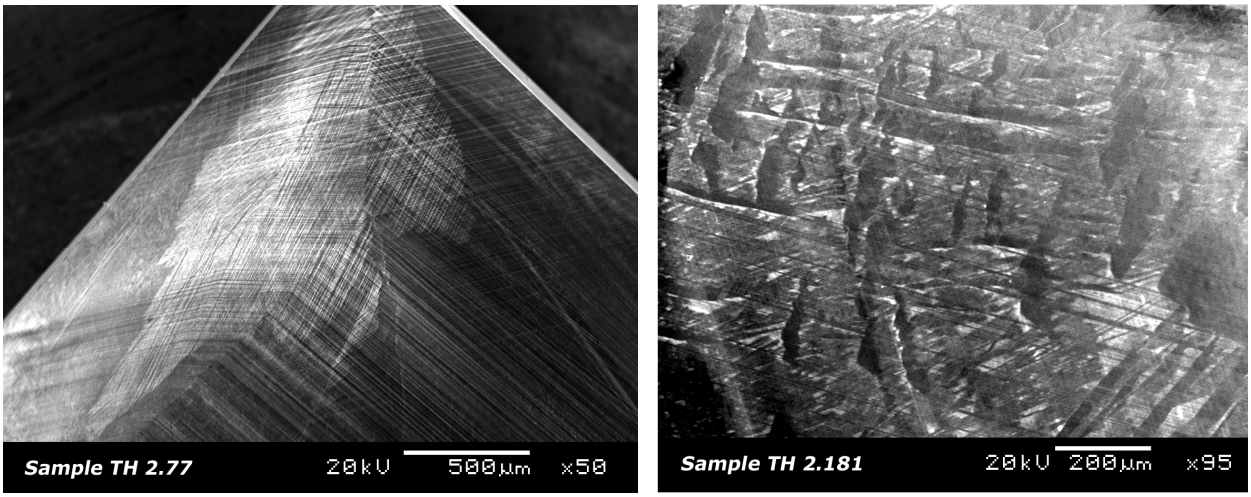


Fig. 238. Images de cathodoluminescence de diamants de type Ib : à gauche croissance octaédrique assez régulière à laquelle se superpose des phénomènes en secteurs plus difficiles à interpréter. A droite croissance apparemment complexe, probablement de nature dendritique, donc assez rapide.

3. Classification des diamants type Ib naturels

En se fondant sur la grande quantité de données acquises, nous proposons une classification des diamants Ib naturels. Pratiquement tous les diamants qui contiennent des centres C et ceux avec des propriétés similaires aux diamants Ib qu'on peut trouver peuvent être classifiés en utilisant les critères indiqués dans le tableau 36.

Cette classification utilise toutes les propriétés des diamants, mais les critères principaux choisis sont les défauts trouvés en spectroscopie infrarouge et ceux vus en photoluminescence laser à basse température. 6 classes de diamants avec le centre C détectable en spectroscopie infrarouge et deux classes de diamants avec un caractère Ib ont été définies.

Tableau 36. La classification proposée des diamants type Ib et ceux avec un caractère Ib.

No	Classe	Couleur(s)	Type Teneur N	Teneur centre Y	Teneur H	Défaut(s) dominant(s) (Laser 405 nm)	Couleur et intensité typique de luminescence*
Centre C déterminable via spectroscopie infrarouge							
1	Ib typique	Jaune à sous-teinte orange à orange à sous-teinte jaune, souvent sous-teinte brune	**Ib to IaA>Ib N faible à modéré**	Très bas à moyen	Très bas à bas	H3	Verte, dans des bandes fines de graining parallèle [111], très faible à faible
2	Ib déformé	**"Olive" à brun**	Ib to IaA>Ib, N faible à très faible	Sans	Sans	N3, H3, NV^0	Orange-rouge, verte ou verte avec des secteurs orange-rouge. Généralement des bandes fines de graining parallèle [111] sont observées, moyenne à fort
3	IaA>>Ib azote bas	Jaune à orange	IaA>>Ib N faible à moyen	N.d.** à moyen	Très bas à moyen	**Centre S1** (bande à 570 nm)	**Jaune,** très faible à moyenne
4	Croissance cuboïde – octaédrique, cube rentrant	Jaune à jaune orange	IaA>>Ib N très fort	N.d.**	Moyen à très fort	**S1, S2, S3**, (bande à 545 nm), 793.4 nm	**Verte à sous-teinte jaune**, souvent motifs de croissance géométriques: par exmeple en é**toile à trois branches** . Très faible à moyenne, parfois inerte.
5	Centre Y	Jaune à jaune à sous-teinte brune, orange jaune	**IbY> or >>Ib, N faible à très faible**	Haut à très haut	Faible à moyen	PL bande large, partiellement causée par les centres S1 et/ou S2, souvent 692.0, 799.4 nm, 905 nm	Jaune à orange, moyenne à très forte
6	Haute concentration en centre C	Brun jaune foncé à brun orange foncé	Divers avec **teneur en azote forte à très forte**	N.d.**	Faible à moyen	PL bande large, H3	Blanche à jaune, verte. inhomogène, très faible
Centre C généralement indéterminable via spectroscopie infrarouge							
7	480 nm Caractère Ib	Jaune à orange, "olive" à vert (caméléon)	Indéterminable à IaAB, teneur en azote jamais très fort.	Sans	Faible à fort	PL bandes larges centrées à 525 – 550 nm, parfois 575 nm, et 685 nm, N3	**Jaune**, moyenne à très forte.
8	Diamants sans 480 nm avec caractère Ib	Jaune à brun	Indéterminable à IaAB, teneur en azote jamais très fort.	Sans	Faible	PL bande large	**Jaune**, moyenne à très forte.

*Observée avec un microscope de luminescence ayant pour excitatrice une source xénon puissante avec une émission UV de 300 à 410 nm
**N.d.: pas déterminable à cause des limitations dues aux bandes d'absorptions superposées.

La distribution en pourcentage de ces classes des diamants Ib naturels est très difficile à définir, car cela dépend de la couleur – et de la dimension – des diamants. Dans des lots de diamants mêlé (mêlé = diamants avec un poids de < 0.13 cts) de couleur jaune pure très saturée la grande majorité des diamants sont de la classe « croissance cuboïde-octaédrique, cube rentrant »; ils représentent approximativement 70 à 90% de ces diamants, le reste est un mélange des « diamants IaA>>Ib azote bas » et « diamants centre Y ». Seulement très rarement il y a des « diamants Ib typique » parmi ces diamants jaune vifs. Les diamants trouvés dans les couleurs jaunes les plus pures et saturées sont ceux qui ne montrent pratiquement pas d'indications de déformation plastique et qui ne contiennent pas des concentrations des centres C élevées. Comme les diamants de croissance cuboïde-octaédrique « cube-rentrant » ne montrent jamais des signes de déformation plastique significatifs et comme leur teneur en centre C est souvent relativement bas, ce sont ces diamants

qui apparaissent typiquement comme on s'imagine un diamant « canari », l'archétype – ou la caricature – du diamant de type Ib dans la littérature scientifique et gemmologique.

Pour les diamants plus grands (i.e. >0.50 cts) de couleur purement jaune très vif la situation est souvent différente: ces pierres sont généralement « type Ib typique » avec une teneur en centre C très basse ou des diamants « type IaA>>Ib azote bas »; des gros diamants type Ib véritablement jaunes purs sans sous-teinte orange, brune ou verte, sont vraiment très rares; dans le marché quasi tous les grands diamants jaunes sont du type IaAB avec un teneur en azote très élevé, et la couleur saturée est généralement un effet de l'arrangement des facettes. Il y a des styles de taille qui font que des diamants « Cape » apparaissent très saturés, typiquement ce sont des modifications du brillant comme la taille « radiant » (Fig. 239). Pour cette raison on voit très rarement des gros diamants jaunes vifs avec une taille brillant non-modifiée, et dans ces couleurs les ronds brillants standards sont les tailles les plus rares.

Fig. 239. L'effet de la taille radiant est impressionant: ce diamant rond de couleur W-X (gauche) a été retaillé en taille radiant (droit) et en consequence a été gradé fancy yellow (King et al., 2005).

Les diamants de couleur mixte entre jaune et orange, souvent avec sous-teinte brune, et les pierres de couleur mixte entre jaune et brun sont très souvent des « diamants Ib typique », avec des « diamants centre Y » et rarement des « diamants croissance cuboïde-octaédrique, cube rentrant ». Les diamants « haute concentration en centre C » ont la même gamme de couleurs caractéristiques que ceux décrits ci-dessus, ils sont seulement plus foncés et donc la couleur apparait généralement plus brunâtre. Les teintes oranges et brunes sont le résultat de la déformation plastique, mais aussi d'une concentration en centres C assez élevée. Il semble que la valeur théorique du niveau énergétique introduit par le centre C à 1.7 eV, donc à partir de 730 nm, est seulement observable à partir d'un teneur en centre C relativement élevé, et que dans les pierres avec une teneur en azote relativement basse toute l'absorption entre 730 et 560 nm est trop faible pour être détectée.

Les diamants véritablement bruns et ceux qui sont de couleur « olive » sont quasiment toujours des « diamants Ib déformés » ; ces pierres montrent des indications de déformation plastique bien plus développées que tous les autres classes de diamant Ib, combinées avec une teneur en centre C très basse.

Les diamants avec un caractère Ib peuvent montrer toutes les couleurs des diamants Ib, donc jaune à orange et brun à olive; les diamants « bande 480 nm »

sont typiquement jaune à orange avec des couleurs très pures et saturées, ou olive à rarement verts quand ce sont des diamants « caméléon ».

Il ne faut pas oublier que malgré l'existence de cette classification, il y a de temps en temps des pierres très rares qui sont difficiles à caser dans une de ces huit classes spécifiques, et que parfois un diamant peut avoir les propriétés qui lui associent deux ou même trois classes. Par exemple certains diamants avec le centre Y peuvent être extrêmement bas en centres C et en même temps montrer un bande à 480 nm dans le spectre UV-Vis-NIR, donc peuvent être mis dans la classe « centre Y » et/ou « 480 nm caractère Ib ».

4. Origine de la couleur des diamants type Ib naturels

Comme la couleur théorique d'un diamant qui contient des centres C est jaune, la question se pose de comprendre pourquoi la grande majorité des diamants Ib naturels ne sont en fait pas seulement jaunes, mais de couleurs mixtes entre jaune, orange, brun et/ou vert. Pendant que les diamants synthétiques type Ib montrent typiquement des couleurs jaunes, dans les diamants naturels ce n'est pas forcément le cas: en fait la couleur la plus commune des diamants qui sont vraiment du type Ib – donc des diamants avec le centre C dominant – est « olive », et la couleur la plus rare est jaune pur.

L'analyse spectrale par spectroscopie UV-Vis-NIR montre que les diamants type Ib de couleur jaune pure ne montrent pas d'absorption à des longueurs d'onde plus haute que 560 nm, donc ont une transmission parfaite entre 560 et 1100 nm dans le domaine Visible-NIR. Dans beaucoup de diamants naturels l'absorption du continuum ne commence pas juste à 560 nm, mais à bien plus grande longueur d'onde; les diamants type Ib jaune-oranges montrent l'absorption du continuum dès 1000 à 1100 nm, et les diamants Ib olive à bruns montrent le continuum à partir de 950 nm. En plus l'absorption du centre NV^- se superpose sur les spectres des diamants bruns et olive; cette absorption est plus intense dans les spectres des diamants « olive » (d'où la composante verte) que dans les diamants bruns.

Ces résultats analytiques montrent que les déviations de la couleur jaune sont le résultat d'une superposition d'une absorption de type continuum sur le continuum du centre C pour les couleurs orange. Pour les couleurs bruns et olive c'est la combinaison du continuum du centre C, du continuum liée à la déformation plastique et de l'absorption du centre NV^-. La couleur finale dépend aussi de la concentration du centre C, les diamants de couleurs bruns et olive contiennent typiquement moins d'azote que les couleurs jaune à orange.

Les analyses par spectroscopie infrarouge et par microscopie d'immersion avec et sans polarisation démontrent que la déformation plastique joue un rôle important pour les diamants type Ib de croissance octaédrique – et cubo-octaédrique –, et que par contre les dislocations sont absentes des diamants type Ib de croissance cuboïde-octaédrique.

En conséquence la couleur jaune la plus pure et la plus saturée se trouve dans les diamants qui contiennent peu d'azote sous forme de centre C et sans déformation plastique. Ceci dit on comprend facilement pourquoi les diamants de croissance mixte cube-rentrant représentent la majorité des diamants jaunes purs de couleur très saturée: généralement ils ont peu de centres C (et beaucoup de centres A) et ne

montrent jamais d'effet de la déformation plastique. Des diamants type Ib octaédriques avec peu de centres C et pratiquement pas de signes de déformation plastique sont très rares; la grande majorité de diamants Ib avec de (très) faibles teneurs en centres C est fortement déformée et fait partie des diamants Ib olive à bruns. Au cours de cette thèse seulement trois diamants de type Ib quasiment pur, de croissance octaédrique avec des basses teneurs en centre C et sans indication notables de déformation plastique ont été trouvés (échantillons CP001, CP002 et CP003), et ces diamants sont de couleur jaune pure très saturée. Ceci montre à quel point les diamants jaunes pures type Ib de croissance octaédrique sont rares, contrairement aux idées reçues.

Les expériences par traitement HPHT des diamants type Ib jaune-orange et « olive » confirment que la combinaison d'une déformation plastique combinée avec une concentration variable en centres C est responsable du fait que beaucoup de diamants de type Ib naturels ne sont pas jaune pur; le continuum superposé sur le continuum du centre C est détruit par le traitement HPHT, et l'absorption du centre NV^- est fortement réduite. En conséquence tous les diamants type Ib avec des couleurs autres que jaune montrent une couleur purement jaune après le traitement HPHT. Des expériences avec des conditions de pression/température qui ne causent pas d'agrégation ou de ségrégation d'azote, donc avec des températures au-dessous de 1950°C, montrent qu'on peut transformer un diamant type Ib « olive » en un diamant toujours Ib de couleur brune; dans le spectre infrarouge l'amber center est modifié par le traitement et dans le spectre UV-Vis-NIR le continuum apparait aplati; en conséquence la couleur est passée d' « olive » à brun. Cela montre de nouveau que les défauts liés à la déformation plastique seule sont responsables d'une modification de la couleur des diamants type Ib. On peut donc conclure que la déformation plastique a un effet très similaire dans les diamants type Ib et les diamants type Ia: la déformation induit des défauts étendus composés des lacunes, qui sont détruits par traitement HPHT.

Une curiosité reste sans explication. Nous avons trouvé des diamants type IaA>>Ib avec une teneur en centre C trop basse pour induire une couleur jaune saturée, qui ont néanmoins une couleur jaune très soutenue. L'exemple le plus frappant est montré en figure 240: un diamant jaune vif naturel avec une teneur en centre C de ±1.7 ppm est comparé avec un diamant synthétique ayant une teneur de ±2.2 ppm. Malgré sa teneur plus élevée en centres C, le diamant synthétique est jaune pâle (couleur O à P) et le diamant naturel est jaune vif. Donc la raison pour cette différence de couleur importante n'est pas liée au centre C; la possibilité d'un autre défaut qui induit une couleur jaune via un continuum d'absorption similaire doit donc être envisagée.

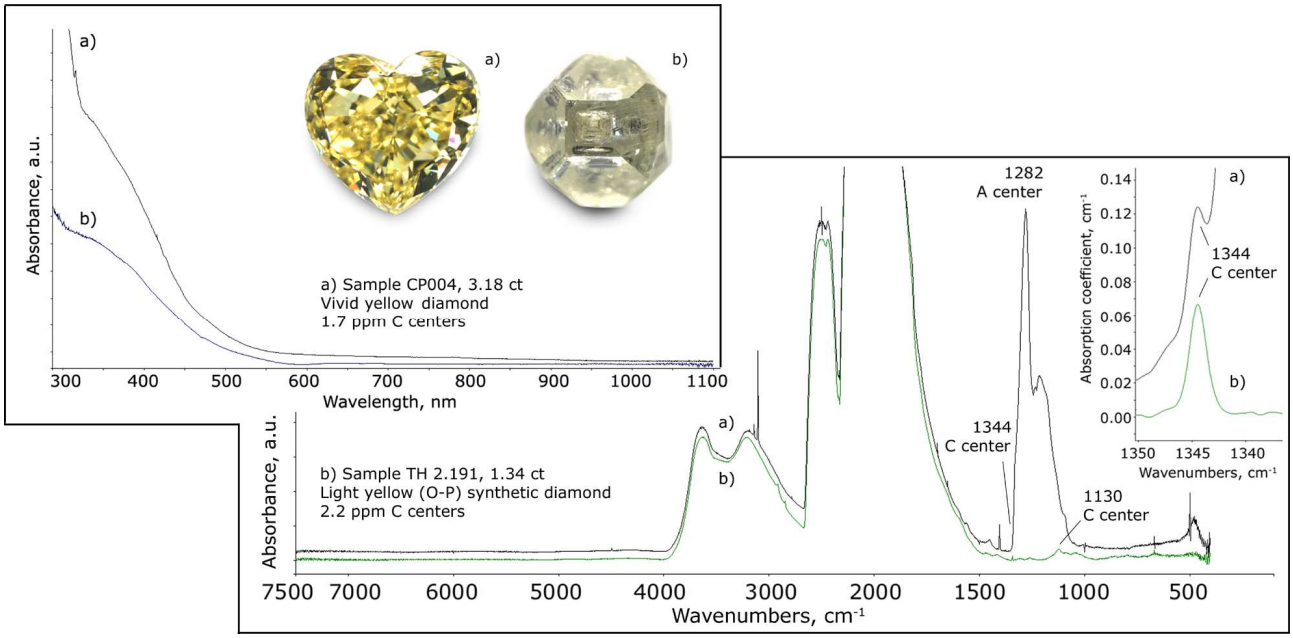


Fig. 240. Une curiosité encore inexpliquée : La couleur très soutenue de certains diamants naturels qui ne contiennent quasiment pas de centres C. Les deux pierres qui ont très peu d'azote isolé (1.7 ppm pour le diamant naturel, 2.2 ppm pour le synthétique). Clairement la saturation de la couleur jaune est très différente entre les deux pierres, et à l'inverse de ce que suggère la concentration en azote isolé.

Chapitre V.: CONCLUSION

1. Développement instrumental

Ce travail n'a pas seulement mené à mieux comprendre les diamants qui contiennent le centre C, mais aussi à un développement instrumental considérable. Au début de cette thèse, en mai 2009, tous les instruments utilisés pour l'analyse des diamants étaient déjà disponibles au laboratoire. Ces instruments incluaient des spectromètres d'absorption IRTF & UV-Vis-NIR, de photoluminescence, et EDXRF, avec un microscope de luminescence et diverses techniques de microscopie optique. La première sélection de diamants consistait en 95 diamants, analysés avec les instruments disponibles à l'époque.
Après ce premier round d'analyses il nous est apparu que les diamants sélectionnés nécessitaient des améliorations dans l'instrumentation: beaucoup des diamants ont une densité en défauts très faible et en conséquence les méthodes analytiques doivent être très sensibles, et avec le moins d'artefacts possibles. En plus, et ce particulièrement en spectroscopie de photoluminescence, le problème de la résolution spectrale est devenu tout à fait criant: dans certains des diamants des émissions avec des largeurs très fines ont été mesurées ; toutefois avec le système disponible la forme vraie du spectre n'était pas déterminable, c'est-à-dire que certaines figures spectrales continuaient à s'affiner lorsque l'on augmentait la résolution. Comme tous les systèmes analytiques au laboratoire sont faits-maison – mis à part le spectromètre infrarouge - la solution était donc de redésigner les instruments existants, et d'acquérir un nouveau spectromètre infrarouge. De tout cela l'acquisition du spectromètre infrarouge était le plus simple, l'amélioration de tous les autres instruments a pris du temps, beaucoup d'effort et l'investissement d'une somme importante.

Le changement du spectromètre infrarouge d'un Perkin Elmer Spectrum BXII à un Perkin Elmer Spectrum 100S a mené à une amélioration impressionnante de la qualité spectrale et à une réduction considérable des artefacts atmosphériques; avec ce nouveau système l'acquisition des spectres de tous les diamants avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} était possible sans problème, alors que cela était quasi-impossible avec le spectromètre de départ.

Les développements instrumentaux suivants pour les prototypes utilisés au laboratoire ont été réalisés:

1) Elimination des artefacts de la source xénon du spectromètre UV-Vis-NIR, augmentation de la résolution spectrale de 1.1 à 0.6 nm et amélioration significative du rapport signal sur bruit (S/N).

2) Elimination des artefacts des lasers, des filtres et du spectromètre en spectroscopie de photoluminescence; augmentation de la résolution spectrale de 1.1 à 0.06 nm, grâce à un spectromètre à échelle; amélioration très significative du rapport signal sur bruit (S/N); augmentation du nombre de lasers de deux (473 nm et 532 nm) à cinq (405 nm, 473 nm, 532 nm, 635 nm et 785 nm) (Fig. 241); augmentation du temps de mesure maximale par scan d'environ 15 secondes à plus de 10 minutes.

Fig. 241. L'évolution du système de photoluminescence utilisé et développé durant le travail de thèse

3) Augmentation de la puissance de la source du microscope de luminescence de 175 à 300 Watts; amélioration du filtrage de la source pour éviter la lumière visible résiduelle qui empêche d'observer les plus faibles luminescences et qui créé des problèmes techniques pour la photographie de la luminescence des diamants; augmentation d'une seule bande d'excitation à cinq bandes d'excitation avec un changeur de filtres motorisé.

Ce sont les modifications et le développement du système de photoluminescence qui ont surtout pris beaucoup d'effort et de temps: pour arriver au système final plus de trois ans d'évolution se sont révélés nécessaires. L'investissement total pour ce développement instrumental est de plus de 200'000 Euros, mais grâce à cela, la différence entre les premiers résultats obtenus en 2009 et les résultats finaux d'aujourd'hui – inclus dans ce travail – est énorme. Sans fausse modestie, ces résultats représentent probablement les mesures les plus précises et de la plus haute qualité possible réalisées à ce jour sur les diamants de type Ib naturel au moins.

2. Réponse à la motivation scientifique initiale, avancées

Le sujet « Diamants de type Ib: Relation entre les propriétés physiques et gemmologiques des diamants contenant de l'azote isolé » a été choisi parce que dans le monde de la recherche sur le diamant, le diamant type Ib naturel est probablement le moins étudié de tous. Donc avant cette thèse, très peu d'articles sur les propriétés et défauts des diamants naturels contenant des centres C existaient, car pratiquement toutes les études sur le diamant Ib étaient faites en utilisant des diamants synthétiques HPHT.

Comme le but de ce travail était de caractériser ce groupe spécifique de diamants, il était important d'avoir un échantillonnage très large, qui puisse inclure toutes les variétés de diamants à centres C. Ce travail se base sur une très grande base de sélection, car grâce au fait qu'en plus des 146 diamants analysés très en détail, près de 100'000 diamants jaunes à orange de couleur très saturée, et de diamètre compris entre 0.65 et 4.5 mm ont pu être analysés. De même plus de 1000

diamants synthétiques HPHT ont fait partie de ce travail de tri, et avec cela le sujet a pu être couvert le mieux possible, à la fois pour les diamants Ib naturels et synthétiques.

Sans inclure les anciennes données faites avec les instruments initiaux, 1500 spectres de photoluminescence, 700 spectres UV-Vis-NIR, 850 spectres infrarouges, et 525 images de luminescence ont été acquis durant ce travail. Les analyses en détail de cette grande quantité de données a permis de réaliser une caractérisation complète du groupe finalement complexe des diamants qui contiennent des centres C.

Cela a mené à plusieurs résultats intéressants. Les découvertes ou avancées les plus importantes de ce travail sont les suivantes:

1) La découverte d'un « nouveau » défaut – le centre Y – qui provoque une absorption dans la zone à un phonon du diamant, et qui représente la cinquième ou sixième découverte de cette importance depuis le début de la classification infrarouge des diamants. Il est suprêmement commun dans les diamants Ib. Curieusement, il fut mentionné une seule fois en 1984 dans le spectre d'un seul diamant – mais le spectre n'était pas correctement décomposé donc la composante publiée n'est pas vraiment la bonne (Clark and Davey, 1984).

2) Des corrections de la procédure du calcul de la concentration des centres C: la présence de l'absorption du centre Y dans la grande majorité des spectres des diamants type Ib empêche l'utilisation de l'absorption à 1130 cm^{-1} pour le calcul. Seules les absorptions à 1344 et/ou 2688 cm^{-1} sont véritablement fiables pour déterminer le teneur en centre C. L'utilité de la toute petite absorption harmonique à 2688 cm^{-1} pour la détermination de la présence du centre C a été démontrée.

3) une proposition de classification des diamants qui contiennent des centres C. Malgré la complexité de ces matériaux, 8 classes ont été définies dans lesquelles pratiquement n'importe quel diamant qui contient des centres C peut être inclus.

4) La question de la couleur rarement jaune des diamants de type Ib a été élucidée; l'importance de la déformation plastique d'une part, et la concentration en centres C d'autre part, permettent d'expliquer les couleurs courantes des diamants Ib naturels, c'est à dire orange, olive et brun.

5) L'amber center – directement lié à la déformation plastique – est très commun dans les diamants « type Ib typiques » et « type Ib déformés », donc les diamants type Ib de croissance octaédrique et cubo-octaédrique qui ont très peu d'azote et dans lesquels le centre C est dominant. La modification de l'amber center par absorption photoinduite (PIA - à ne pas confondre avec Pakistan International Airlines, peut-être moins efficace) a été démontrée, un phénomène beaucoup plus facile à voir dans les diamants type Ib que dans les diamants type Ia.

6) La relation étroite entre le centre Y et la bande à 480 nm et sa bande d'émission à 685 nm a été prouvée par diverses expériences de traitement HPHT. La bande d'absorption à 480 nm et son émission PL à 685 nm se forment par traitement HPHT de tous les diamants qui contiennent des centres Y. Les

résultats des traitements HPHT suggèrent que les défauts impliqués dans le centre Y contiennent de l'azote bien sûr mais aussi de l'oxygène.

7) Il a été montré que les défauts liés au nickel sont abondants dans les diamants type Ib naturels, mais qu'ils ne sont jamais présents dans les diamants type Ib de croissance (cubo-) octaédrique sans centre Y et seulement très rarement dans les diamants type Ib de croissance octaédrique dans lesquels le centre C domine le centre Y. Par contre ils sont pratiquement toujours détectables dans les diamants Ib de croissance mixte cuboïde-octaédrique, dans les diamants avec le centre Y dominant et dans les diamants avec un caractère Ib.
Beaucoup des diamants type Ib « olive » sans centre Y ont une histoire de croissance très spécifique avec une croissance cubo-octaédrique ; Ceci veut dire que ce sont des diamants naturels avec des vrais secteurs de croissance cubiques. Hors ces secteurs sont décrits uniquement dans des diamants synthétiques HPHT. D'ailleurs leur distribution de secteurs en croix semble être analogue à celle des diamants synthétiques HPHT. Nous avons donc « découvert » une catégorie de diamant naturels avec de vrais secteurs de croissance cubique (et non cuboïde, ou « hummocky » ou irrégulière). D'ailleurs cette croissance cubique est homogène et semble s'être effectuée de façon très régulière.

3. Points ouverts, perspectives

Le point le plus important à résoudre dans l'avenir immédiat est la structure atomique et électronique du centre Y. Pour le moment, nous pensons qu'il s'agit d'un défaut composé d'oxygène et d'azote sur la base des données expérimentales, sans avoir une structure particulière à proposer. Si effectivement ce défaut serait composé d'oxygène et d'azote, cela donnerait une importance considérable à l'oxygène dans le diamant, élément qui – à présent – n'est pas traité comme impureté importante dans le diamant naturel. Pour cela d'autres diamants avec des centres Y doivent être traités par HPHT, avec des conditions de traitement différentes, et il va falloir une collaboration avec des chimistes théoriciens pour calculer une structure probable.

En spectroscopie infrarouge il y a beaucoup d'absorptions à un-phonon qui n'ont pas d'explication, surtout dans les spectres des diamants avec un caractère Ib. Aussi dans l'infrarouge, une série d'absorptions extrêmement communes dans les diamants type Ib mérite une étude approfondie: jusqu'à aujourd'hui la cause des bandes très faibles et étroites 1387, 1374, 1368, 1363, 1358 et 1353 cm^{-1} n'a pas pu être identifiée. Dans cette thèse il a été montré que ces absorptions ne sont jamais présentes dans les diamants type Ib naturels sans centre Y et qu'elles disparaissent après traitement HPHT à 2250°C, mais elles survivent au traitement pour des températures plus « basses », au-dessous de 2000°C. Il semble que la destruction de cette série de pics se produise simultanément avec une forte réduction de l'absorption du centre Y. Plus d'expériences par traitement HPHT sont nécessaires pour pouvoir confirmer ces observations.

En spectroscopie de photoluminescence, le centre à 565.8 nm mérite plus que d'autres d'être analysé et identifié, car il est détectable dans tous les diamants type Ib « typiques », et particulièrement intense quand l'absorption du centre C est ± équivalente à l'absorption du centre Y.

Il reste à éclaircir pourquoi un diamant naturel type IaA>>Ib avec moins que 2 ppm de centres C et sans centre Y peut être d'une couleur jaune très saturée, bien qu'il semble être coloré juste par le centre C (donc avec un continuum sans particularités en spectroscopie UV-Vis-NIR), alors qu'un diamant synthétique avec le même teneur en centres C (et donc en principe le même spectre d'absorption visible) est seulement jaune pâle. Aucune des approches ou techniques utilisées dans cette thèse ne nous permet de découvrir la raison de cette absorption particulièrement forte

Du point de vue de la croissance cristalline, et de la morphologie de croissance des diamants naturels de type Ib « olive », il reste à comprendre pourquoi ils montrent une croissance cubo-octaédrique avec de vrais secteurs cubiques; il reste aussi à expliquer si les propriétés liées à cette croissance dans les diamants naturels s'accordent ou contredisent les propriétés des secteurs de croissance cubique des diamants synthétiques HPHT.

Ce travail aurait été encore plus riche si nous avions eu accès à la spectroscopie RPE (Résonance paramagnétique électronique). Il s'agit non seulement d'obtenir de bon spectre, mais de voir, en combinaison avec les autres méthodes, ce que cette technique peut contribuer, notamment pour la compréhension et la modélisation de certains défauts. Ceci fera sans doute l'objet d'une collaboration avec une équipe spécialiste de RPE du diamant dans le futur.

La quantité considérable de données spectroscopiques présentées ici, entre autres des centaines d'absorptions et d'émissions jamais décrites auparavant, ouvre des perspectives pour étudier beaucoup de défauts inconnus, découverts ici, et affiner ou contraindre la connaissance de défauts très connus (H1b, H1c, « amber centers », rôle du nickel en impureté, etc.), mais dont la nature atomique exacte (et donc la modélisation) échappe encore à la communauté scientifique. Il y a fort à parier que certains d'entre eux se révéleront très utiles pour mieux comprendre les propriétés des diamants de type Ib, mais aussi plus généralement celles de tous les diamants, naturels ou synthétiques. Il est tout aussi probable que nombre des figures spectrales mentionnées ici pour la première fois resteront des curiosités de laboratoire. En conclusion le sujet des diamants qui contiennent des centres C est loin d'être épuisé, et le travail présenté représente une première étape détaillée de la caractérisation des diamants type Ib naturels et de leurs défauts.

Références

Allen, B. P., and Evans, T., 1981, Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation: Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, v. 375, no. 1760, p. 93-104.

Anthony, T. R., Banholzer, W. F., Fleischer, J. F., Wei, L., Kuo, P. K., Thomas, R. L., and Pryor, R. W., 1990, Thermal diffusivity of isotopically enriched 12C diamond: Physical Review B, v. 42, no. 2, p. 1104-1111.

Avalos, V., and Dannefaer, S., 2003, Vacancy-type defects in brown diamonds investigated by positron annihilation: Physica B: Condensed Matter, v. 340, p. 76-79.

Bienemann-Kuespert, E., Brennecke, E., Flachsbart, I., Pietsch-Wilke, G., Stiess, P., and Wagner, J., 1967, In Kirschstein G: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, v. 217.

Bokii, G. B., Bezrukov, G. N., Klyuev, Y. A., Naletov, A. M., and Nepsha, V. I., 1986, Natural and synthetic diamonds, Science.

Borzdov, Y., Pal'Yanov, Y., Kupriyanov, I., Gusev, V., Khokhryakov, A., Sokol, A., and Efremov, A., 2002, HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe_3N–C system: Diamond and Related Materials, v. 11, no. 11, p. 1863-1870.

Bovenkerk, H. P., 1961, Some observations on the morphology and physical characteristics of synthetic diamond: American Mineralogist, v. 46, p. 952-963.

Breeding, C. M., and Shigley, J. E., 2009, THE "TYPE" CLASSIFICATION SYSTEM OF DIAMONDS AND ITS IMPORTANCE IN GEMOLOGY: Gems and Gemmology, v. 45, no. 2, p. 96–111.

Brozel, M. R., Evans, T., and Stephenson, R. F., 1978, Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments: Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, v. 361, no. 1704, p. 109-127.

Burns, R. C., Cvetkovic, V., Dodge, C. N., Evans, D. J. F., Rooney, M. L. T., Spear, P. M., and Welbourn, C. M., 1990, Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds: Journal of Crystal Growth, v. 104, p. 257 - 279.

Burstein, E., and Oberly, J. J., 1950, The infrared properties of diamond, silicon and germanium: Phys. Rev, v. 78.

Cartigny, P., Chinn, I., Viljoen, K. S., and Robinson, D., 2004, Early Proterozoic Ultrahigh Pressure Metamorphism: Evidence from Microdiamonds: Science, v. 304, no. 5672 p. 853 - 855.

Chalain, J.-P., Fritsch, E., and Hänni, H. A., 1999, Détection des diamants GEPOL: une première étape: Revue de Gemmologie AFG, v. 138-139, p. 24-29.

Chalain, J.-P., Fritsch, E., and Hänni, H. A., 2000, Identification of GE/POL Diamonds: A Second Step: Journal of Gemmology, v. 27, no. 2, p. 73-78.

Chapman, J., 2013, Personal communication.

Charette, J. J., 1962, Absorption Spectra of Type I and Type II Synthetic Diamonds The Journal of Chemical Physics, v. 37, no. 12, p. 3014-3015.

Chrenko, R. M., 1973, Boron, the Dominant Acceptor in Semiconducting Diamond: Physical Review B, v. 7, no. 10, p. 4560-4567.

Chrenko, R. M., Tuft, R. E., and Strong, H. M., 1977, Transformation of the state of nitrogen in diamond: Nature, v. 270, p. 141-144.

Clark, C. D., and Davey, S. T., 1984, One-phonon infrared absorption in diamond: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 17, no. 6.

Clark, C. D., Ditchburn, R. W., and Dyer, H. B., 1956a, The absorption spectra of irradiated diamonds after heat treatment: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 237, no. 1208, p. 75-89.
Clark, C. D., Ditchburn, R. W., and Dyer, H. B., 1956b, The absorption spectra of natural and irradiated diamonds: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 234, no. 1198, p. 363-381.
Clark, C. D., Kanda, H., Kiflawi, I., and Sittas, G., 1995, Silicon defects in diamond: Physical Review B, v. 51, no. 23.
Clark, C. D., and Norris, C. A., 1971, Photoluminescence associated with the 1.673, 1.944 and 2.498 eV centres in diamond: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 4, no. 14, p. 2223.
Collins, A. T., 1977, Radiation Effects in Semiconductors 1976: Institute of Physics Conference Series, v. 31, p. 346 - 353.
-, 1978a, High-resolution optical spectra of the GR defect in diamond: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 11, no. 9.
-, 1978b, Migration of nitrogen in electron-irradiated type Ib diamond: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 11, no. 10, p. L417.
Collins, A. T., 1980, Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 13, no. 14, p. 2641.
Collins, A. T., 1982, Colour centres in diamond: Journal of Gemmology, v. 18, no. 1, p. 37-75.
Collins, A. T., Davies, G., and Woods, G. S., 1986, Spectroscopic studies of the H1b and H1c absorption lines in irradiated, annealed type-Ia diamonds: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 19, no. 20, p. 3933.
Collins, A. T., Kanda, H., and Burns, R. C., 1990, The segregation of nickel-related optical centres in the octahedral growth sectors of synthetic diamond: Philosophical Magazine Part B, v. 61, no. 5, p. 797-810.
Collins, A. T., Kanda, H., and Kitawaki, H., 2000, Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment: Diamond and Related Materials, v. 9, no. 2, p. 113-122.
Collins, A. T., and Mohammed, K., 1982, Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamonds: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 15, no. 1, p. 147.
Collins, A. T., and Rafique, S., 1979, Optical Studies of the 2.367 eV Vibronic Absorption System in Irradiated Type Ib Diamond: Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, v. 367, no. 1728, p. 81-97.
Collins, A. T., and Spear, P. M., 1982, Optically active nickel in synthetic diamond: Journal of Physics D: Applied Physics, v. 15, no. 12, p. L183.
-, 1983, The 1.40 eV and 2.56 eV centres in synthetic diamond: Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 16, no. 5, p. 963.
Collins, A. T., and Stanley, M., 1985, Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated: Journal of Physics D: Applied Physics, v. 18, no. 12, p. 2537.
Collins, A. T., and Woods, G. S., 1982, An anomaly in the infrared absorption spectrum of synthetic diamond: Philosophical Magazine Part B, v. 46, no. 1, p. 77-83.
Cowing, M. D., 2010, The over-grading of blue-fluorescent diamonds: the problem, the proof and the solutions: Journal of Gemmology, v. 32, no. 1.
Crowningshield, R., 1971, General Electric's cuttable synthetic diamonds: Gem & Gemology, v. 13, no. 10, p. 302-303 314.

Custers, J. F. H., 1952, Unusual phosphorescence of a diamond: Physica, v. 18, no. 8-9, p. 489-496.
-, 1955, Semiconductivity of a Type IIbDiamond: Nature, v. 176, no. 4473, p. 173-174.
Daly, P., 1997, A hopper crystal of diamond: The Journal of Gemmology, v. 25, no. 7, p. cover page.
Davies, G., 1984, Diamond, Bristol, Adam Hilger Ltd.
-, 1993, Optical Spectroscopy of Defects in Diamond: Current Understanding and Future Problems: Materials Science Forum, v. 143, p. 21-28.
De Corte, K., Shatsky, V. S., Sobolev, N. A., Javoy, M., and Cartigny, P., 1998, Microdiamonds from UHP Metamorphic Rocks of the Kokchetav Massif and Their Bearing on Carbon and Nitrogen Recycling: Mineralogical Magazine, v. 62A, no. 1, p. 276-277.
De Weerdt, F., and Collins, A. T., 2006a, Optical study of the annealing behaviour of the 3107 cm− 1 defect in natural diamonds: Diamond and related materials, v. 15, no. 4, p. 593-596.
De Weerdt, F., and Collins, A. T., 2006b, Optical study of the annealing behaviour of the 3107 cm− 1 defect in natural diamonds: Diamond and Related Materials, v. 15, no. 4–8, p. 593-596.
De Weerdt, F., Palyanov, Y. N., and Collins, A. T., 2003, Absorption spectra of hydrogen in 13 C diamond produced by high-pressure, high-temperature synthesis: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 15, p. 3163 - 3170.
De Weerdt, F., and Van Royen, J., 2001, Defects in coloured natural diamonds: Diamond and Related Materials, v. 10, no. 3–7, p. 474-479.
DeCorte, K., Nouwen, B., DeWeerdt, F., and VanRoyen, J., Natural type Ib diamonds, *in* Proceedings UHPM Workshop, Waseda University, 2001, p. 43 – 47.
Delaunay, A., and Fritsch, E., 2012, Les observations au DiamondViewTM et leur intérêt pour la classification des diamants: Revue de gemmologie a.f.g., no. 180, p. 20-24.
Delaunay, A., Fritsch, E., and Segura, O., 2012, Actualisation des procédures de gradation des diamants au Laboratoire Français de Gemmologie: Revue de gemmologie A.F.G, no. 182, p. 4-14.
Dischler, B., 2012, Handbook of Spectral Lines in Diamond: Volume 1: Tables and Interpretations, Springer.
DuPreez, L., 1965, Electron paramagnetic resonance and optical investigations of defect centres in diamond [PhD Thesis: University of the Witwatersrand.
Dyer, H. B., Raal, F. A., Du Preez, L., and Loubser, J. H. N., 1965, Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond: Philosophical Magazine, v. 11, no. 112, p. 763-774.
Eaton-Magaña, S., and D'Haenens-Johansson, U. F., 2012, Recent Advances in CVD Synthetic Diamond Quality: Gems & Gemology, v. 48, no. 2, p. 124-127.
Eaton-Magaña, S., Post, J. E., Heaney, P. J., Walters, R. A., Breeding, C. M., and Butler, J. E., 2007, Fluorescence spectra of colored diamonds using a rapid, mobile spectrometer: Gems & Gemology, v. 43, no. 4, p. 332-351.
Evans, T., 1976, Diamonds: Contemporary Physics, v. 17, no. 1, p. 45-70.
-, 1992, Aggregation of Nitrogen in Diamond, *in* Field, J. E., ed., The properties of natural and synthetic diamond: London, Academic Press Limited, p. 259 -290.
Evans, T., Kiflawi, I., Luyten, W., Van Tendeloo, G., and Woods, G. S., 1995, Conversion of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds: Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, v. 449, no. 1936, p. 295-313.

Evans, T., and Qi, Z., 1982, The Kinetics of the Aggregation of Nitrogen Atoms in Diamond: Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, v. 381, no. 1780, p. 159 - 178.
Farrer, R. G., 1969, On the substitutional nitrogen donor in diamond: Solid State Communications, v. 7, no. 9, p. 685-688.
Field, J. E., 1992, The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London.
Fisher, D., Sibley, S. J., and Kelly, C. J., 2009, Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour-inducing defects: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 21, no. 36.
Fisher, D., and Spits, R. A., 2000, Spectroscopic Evidence of GE POL HPHT-treated Natural Type IIa Diamonds: Gems & Gemology, v. 36, no. 1, p. 42-49.
Fritsch, E., 1998, The nature of color in diamonds: The Nature of Diamonds, Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 23-47.
Fritsch, E., Delaunay, A., Rondeau, B., Sunagawa, I., Moore, M., and Hainschwang, T., 2013, The morphology of natural and synthetic diamonds: Remaining challenges, DeBeers Diamond Conference: Warwick university, UK.
Fritsch, E., Hainschwang, T., Massi, L., and Rondeau, B., 2007a, Hydrogen-related optical centers in natural diamond: an update: New Diamond and Frontier Carbon Technology, v. 17, no. 2, p. 63 - 89.
Fritsch, E., Massi, L., Rossman, G. R., Hainschwang, T., Jobic, S., and Dessapt, R., 2007b, Thermochromic and photochromic behaviour of "chameleon" diamonds: Diamond and related materials, v. 16, no. 2, p. 401-408.
Fritsch, E., Rondeau, B., Hainschwang, T., and Karampelas, S., 2012, Raman spectroscopy applied to gemmology, Applications of Raman Spectroscopy to Earth Sciences and Cultural Heritage, EMU Notes in Mineralogy, Volume 12, p. 453-488.
Fritsch, E., Scarratt, K., and Collins, A., Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content, *in* Proceedings Materials Research Society International Conference Proceedings, Second International Conference on New Diamond Science and Technology, Washington DC, Sept1991, p. 23-27.
Fritsch, E., Shigley, J., Moses, T., Rossman, G., Zucker, B., and Balfour, I., 1995, Examination of the twenty-two carat green chameleon diamond: A Green Diamond: A Study of Chameleonism, WS Maney & Son, Leeds, England.
Fuchs, F., Wild, C., Schwarz, K., and Koidl, P., 1995, Hydrogen-related IR absorption in chemical vapour deposited diamond: Diamond and Related Materials, v. 4, no. 5–6, p. 652-656.
Gaillou, E., Fritsch, E., and Notari, F., 2008, Photoinduced H1b and H1c centers in some natural treated diamonds: Diamond and Related Materials, v. 17, no. 12, p. 2029-2036.
Gaillou, E., Post, J. E., Bassim, N. D., Zaitsev, A. M., Rose, T., Fries, M. D., Stroud, R. M., Steele, A., and Butler, J. E., 2010, Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds: Diamond and Related Materials, v. 19, no. 10, p. 1207-1220.
Gali, A., Lowther, J., and Deak, P., 2001, Defect states of substitutional oxygen in diamond: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 13, no. 50, p. 11607.
Goss, J. P., Coomer, B. J., Jones, R., Fall, C. J., Briddon, P. R., and Öberg, S., 2003, Extended defects in diamond: The interstitial platelet: Physical review B, v. 67, no. 16, p. 165208.
Hainschwang, T., 2003, Classification and color origin of brown diamonds [Diplôme d'Université de Gemmologie: University of Nantes, 91 p.

-, 2004, Les diamants bruns : classification et origine de la couleur: Revue de gemmologie A.F.G, no. 150, p. 13-16.
Hainschwang, T., Fritsch, E., Massi, L., Rondeau, B., and Notari, F., 2012a, The C center isolated nitrogen-related infrared absorption at 2688 cm–1: perfect harmony in diamond: Journal of Applied Spectroscopy, v. 79, no. 5, p. 737-743.
Hainschwang, T., Fritsch, E., Notari, F., and Rondeau, B., 2012b, A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: The Y center: Diamond and Related Materials, v. 21, no. 0, p. 120-126.
Hainschwang, T., and Katrusha, A., 2003, Gem News International: A bicolored synthetic diamond: Gems & Gemology, v. 39, no. 2, p. 163-164.
Hainschwang, T., Katrusha, A., and Vollstaedt, H., 2005a, HPHT treatment of different classes of type I brown diamonds: Journal of Gemmology, v. 29, no. 5/6, p. 261-273.
Hainschwang, T., and Notari, F., 2004a, Gem News International: A natural diamond with very high Ni content: Gems & Gemology, v. 40, no. 4, p. 334-336.
Hainschwang, T., and Notari, F., 2004b, A natural diamond with very high Ni content: Gem & Gemology, v. 40, no. 4, p. 334 - 336.
Hainschwang, T., and Notari, F., 2012, Melee-Sized Synthetic Diamonds: A Major Challenge for the Market and for Gem Testing Laboratories: The GemGuide, v. 31, no. 4, p. 1 – 15.
Hainschwang, T., Notari, F., Fritsch, E., and Massi, L., 2006, Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions ("ABC diamonds"), and the H2 absorption: Diamond and Related Materials, v. 15, no. 10, p. 1555-1564.
Hainschwang, T., Notari, F., Fritsch, E., Massi, L., Rondeau, B., Breeding, C. M., and Vollstaedt, H., 2008, HPHT treatment of CO2 containing and CO2-related brown diamonds: Diamond and Related Materials, v. 17, no. 3, p. 340-351.
Hainschwang, T., Respinger, A., Notari, F., Hartmann, H. J., and Günthard, C., 2009, A comparison of diamonds irradiated by high fluence neutrons or electrons, before and after annealing: Diamond and Related Materials, v. 18, p. 1223 - 1234.
Hainschwang, T., Simic, D., Fritsch, E., Deljanin, B., Woodring, S., and DelRe, N., 2005b, A gemological study of a collection of chameleon diamonds: Gems & Gemology, v. 41, no. 1, p. 20-34.
Harris, H., and Hammid, T., 1994, Fancy-color diamonds, Liechtenstein, Fancoldi Registered Trust.
Hirsch, P., Pirouz, P., and Barry, J., 1986, Platelets, dislocation loops and voidites in diamond: Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, v. 407, no. 1833, p. 239-258.
Hofer, S., 1998, Collecting and Classifying Coloured Diamonds: An Illustrated Study of the Aurora Collection, Ashland Print.
Hounsome, L. S., Jones, R., Martineau, P. M., Fisher, D., Shaw, M. J., Briddon, P. R., and Öberg, S., 2006, Origin of brown coloration in diamond: Physical Review B, v. 73, no. 12, p. 125203.
Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T., and Sumiya, H., 2003, Materials: Ultrahard polycrystalline diamond from graphite: Nature, v. 421, no. 6923, p. 599-600.
Ivakhnenko, S. A., Zanevsky, O. A., and Belousov, I. S., 2000, Main habit types of diamond single crystals seed-grown in the diamond thermodynamic stability region: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, v. 2, no. 4, p. 333-338.

Jones, R., 2009, Dislocations, vacancies and the brown colour of CVD and natural diamond: Diamond and Related Materials, v. 18, no. 5–8, p. 820-826.
Jones, R., Briddon, P., and Öberg, S., 1992, First-principles theory of nitrogen aggregates in diamond: Philosophical magazine letters, v. 66, no. 2, p. 67-74.
Kaiser, W., and Bond, W. L., 1959, Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond: Physical Review, v. 115, no. 4, p. 857-863.
Kanda, H., 2007, Nonuniform Distributions of Color and Luminescence of Diamond Single Crystals: New Diamond and Frontier Carbon Technology, v. 17, no. 2, p. 105 - 116.
Kanda, H., and Watanabe, K., 1999, Distribution of nickel related luminescence centers in HPHT diamond: Diamond and Related Materials, v. 8, no. 8–9, p. 1463-1469.
Karampelas, S., 2007, Absorptions infrarouges inhabituelles des diamants dans la zone à un phonon [DUG: Université de Nantes, 63 p.
Kiffer, A. D., 1956, Synthesis of diamond from carbon monoxide: Linde Air Products Co.
Kiflawi, I., and Bruley, J., 2000, The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond: Diamond and Related Materials, v. 9, no. 1, p. 87-93.
Kiflawi, I., Fisher, D., Kanda, H., and Sittas, G., 1996, The creation of the 3107 cm−1 hydrogen absorption peak in synthetic diamond single crystals: Diamond and Related Materials, v. 5, no. 12, p. 1516-1518.
King, J. M., Geurts, R. H., Gilbertson, A. M., and Shigley, J. E., 2008, Color Grading" D-to-Z" Diamonds at the GIA Laboratory: Gems & Gemology, v. 44, no. 4, p. 296-321.
King, J. M., Moses, T. M., Shigley, J. E., and Liu, Y., 1994, Color grading of colored diamonds in the GIA Gem Trade Laboratory: Gems & Gemology, v. 30, no. 4, p. 220-242.
King, J. M., Moses, T. M., Shigley, J. E., Welbourn, C. M., Lawson, S. C., and Cooper, M., 1998, Characterizing natural-color type IIb blue diamonds: Gems & Gemology, v. 34, no. 4, p. 246-268.
King, J. M., Moses, T. M., and Wang, W., 2006, THE IMPACT OF INTERNAL WHITISH AND REFLECTIVE GRAINING ON THE CLARITY GRADING OF D-TO-Z COLOR DIAMONDS AT THE GIA LABORATORY: Gems & Gemology, v. 42, no. 4.
King, J. M., Shigley, J. E., Gelb, T. H., Guhin, S. S., Hall, M., and Wang, W., 2005, Characterization and grading of natural-color yellow diamonds: Gems & Gemology, v. 41, no. 2, p. 88-115.
Kirkley, M. B., Gurney, J. J., Otter, M. L., Hill, S. J., and Daniels, L. R., 1991, The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds: a review: Applied Geochemistry, v. 6, no. 5, p. 477–494.
Klein, P. B., Crossfield, M. D., Freitas, J. A. J., and Collins, A. T., 1995, Donor-acceptor pair recombination in synthetic type IIb semi-
conducting diamond: Physical Review B, v. 51, no. 15, p. 9634-9642.
Koeberl, C., Masaitis, V. L., Shafranovsky, G. I., Gilmour, I., Langenhorst, F., and Schrauder, M., 1997, Diamonds from the Popigai impact structure, Russia: Geology, v. 25, no. 11, p. 967-970.
Koivula, J. I., 2000, The Microworld of Diamonds, U.S.A., Gemworld International.
Koivula, J. I., and Fryer, C. W., 1984, Identifying gem-quality synthetic diamonds: An update: Gems & Gemology, v. 20, no. 3, p. 146-158.
Kupriyanov, I. N., Gusev, V. A., Borzdov, Y. M., Kalinin, A. A., and Pal'Yanov, Y. N., 1999, Photoluminescence study of annealed nickel-and nitrogen-containing synthetic diamond: Diamond and related materials, v. 8, no. 7, p. 1301-1309.

Kupriyanov, I. N., Gusev, V. A., Pal'yanov, Y. N., Borzdov, Y. M., and Sokol, A. G., 2001, Photoluminescence excitation study of cobalt-related optical centers in high-pressure high-temperature diamond: Diamond and Related Materials, v. 10, no. 1, p. 59-62.

Lawson, S. C., Davies, G., Collins, A. T., and Mainwood, A., 1992, The 'H2' optical transition in diamond: the effects of uniaxial stress perturbations, temperature and isotopic substitution: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 4, no. 13, p. 3439.

Lawson, S. C., Fisher, D., Hunt, D. C., and Newton, M. E., 1998, On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 10, no. 27, p. 6171.

Lawson, S. C., and Kanda, H., 1993a, An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond Journal of Applied Physics, v. 73, no. 8, p. 3967-3973.

Lawson, S. C., and Kanda, H., 1993b, Nickel in diamond: an annealing study: Diamond and Related Materials, v. 2, no. 2–4, p. 130-135.

Lawson, S. C., Kanda, H., Watanabe, K., Kiflawi, I., Sato, Y., and Collins, A. T., 1996, Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond: Journal of Applied Physics, v. 79, no. 8, p. 4348-4357.

Liang, Q., Yan, C. S., Meng, Y., Lai, J., Krasnicki, S., Mao, H. K., and Hemley, R. J., 2009, Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond: Diamond and Related Materials, v. 18, no. 5, p. 698-703.

Martineau, P. M., Lawson, S. C., Taylor, A. J., Quinn, S. J., Evans, D. J., and Crowder, M. J., 2004, Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD): Gems & Gemology, v. 40, no. 1, p. 2-25.

Marton, D., Boyd, K. J., and Rabalais, J. W., 1995, Synthesis of Carbon Nitride: International Journal of Modern Physics B, v. 9, no. 27.

Massi, L., 2006, Étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène [PhD Thesis: Université de Nantes.

Massi, L., Fritsch, E., Collins, A. T., Hainschwang, T., and Notari, F., 2005, The "amber centres" and their relation to the brown colour in diamond: Diamond and Related Materials, v. 14, no. 10, p. 1623-1629.

Meyrowitz, R., 1955, A compilation and classification of immersion media of high index of refraction: American Mineralogist, v. 40, no. 5-6, p. 398 - 409.

Mita, Y., Nisida, Y., Suito, K., Onodera, A., and Yazu, S., 1990, Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 2, no. 43, p. 8567.

Mitchell, R. H., 1991, Kimberlites and Lamproites: Primary Source of Diamond: Geoscience Canada, v. 18, no. 1.

Mitchell, R. H., 1995, Kimberlites, orangeites, and related rocks, Plenum Press, New York, 410 p.:

Mitchell, R. H., and Bergman, S. C., 1991, Petrology of Lamproites, New York, Plenum Press.

Moore, M., 1979, Optical studies of diamonds and their surfaces: a review of the late Professor Tolansky's work, *in* Field, J. E., ed., The Properties of Diamond, p. 245-277.

Moses, T., Reinitz, I., Fritsch, E., and Shigley, J. E., 1993, Two treated-color synthetic red diamonds seen in the trade: Gems & Gemology, v. 29, no. 3, p. 182 - 190.

Moses, T. M., Johnson, M. L., Green, B., Blodgett, T., Cino, K., Geurts, R. H., Gilbertson, A. M., Hemphill, T. S., King, J. M., L., K., Reinitz, I. M., and Shigley, J. E., 2004, A foundation for grading the overall cut quality of round brilliant cut diamonds, v. 40, no. 3, p. 202-228.

Moses, T. M., Reinitz, I. M., Johnson, M. L., King, J. M., and Shigley, J. E., 1997, A contribution to understanding the effect of blue fluorescence on the appearance of diamonds: Gems & Gemology, v. 33, no. 4, p. 244-259.
Müller-Sebert, W., Wörner, E., Fuchs, F., Wild, C., and Koidl, P., 1996, Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond: Applied Physics Letters, v. 68.
Notari, F., 2002, Le traitement du diamant noir par graphitation "interne", Laboratoire Gemtechlab.
Notari, F., Hainschwang, T., and Grobon, C., 2004, Polycristalline CO_2 and lonsdaleite containing natural diamonds.
Oganov, A. R., and Lyakhov, A. O., 2009, Towards the Theory of Hardness of Materials: Journal of Superhard Materials, v. 32, no. 3, p. 143 - 147.
Orlov, I. L., 1977, The mineralogy of the diamond, John Wiley & Sons.
Pagel-Theisen, V., 1990, Diamond Grading ABC: Handbook for Diamond Grading: Quality, Evaluation of Colour, Clarity, Cut and Weight with 450 Illustrations and 5 Tables, Diamond Imitations.
-, 2001, Diamond grading ABC: The manual, Rubin and Son.
Pal'yanov, Y. N., Sokol, A. G., Borzdov, Y. M., Khokhryakov, A. F., and Sobolev, N. V., 1999, Diamond formation from mantle carbonate fluids: Nature, v. 400, no. 6743, p. 417-418.
Pearson, G., 2011, Review of ultraviolet sources for gem fluorescence and testing: The Journal of Gemmology, v. 32, no. 5-8, p. 211-222.
Pereira, M. E., Jorge, M. I. B., and Thomaz, M. F., 1984, Slow transitions in diamond: The photoluminescing S1 centre: Journal of Luminescence, v. 31–32, Part 1, no. 0, p. 179-181.
Phillips, R., Wei, J., and Tzeng, Y., 1992, High quality flame-deposited diamond films for IR optical windows: Thin Solid Films, v. 212, no. 1, p. 30-34.
Pierson, H. O., 1993, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications, William Andrew, Incorporated.
Raal, F. A., 1969, Mineralogical notes: A study of some gold mine diamonds: American Mineralogist, v. 54, no. 1-2, p. 292-295.
Reinitz, I. M., Fritsch, E., and Shigley, J. E., 1998, An oscillating visible light optical center in some natural green to yellow diamonds: Diamond and Related Materials, v. 7, no. 2–5, p. 313-316.
Respinger, A., 2006, Introduction au diamant suivie d'un rapport sur: Les absorptions infrarouges peu connues, utiles à l'identification de l'irradiation suivie ou non de traitement thermique. [DUG: Université de Nantes 163 p.
Richardson, S. H., Gurney, J. J., Erlank, A. J., and Harris, J. W., 1984, Origin of diamonds in old enriched mantle: Nature, v. 310, no. 5974, p. 198-202.
Shigley, J. E., Abbaschian, R., and Clarke, C., 2002, Gemesis laboratory-created diamonds: Gems & Gemology, v. 38, no. 4, p. 301-309.
Shigley, J. E., Chapman, J., and Ellison, R. K., 2001, Discovery and Mining of the Argyle Diamond Deposit, Australia: Gems and Gemmology, v. 37, no. 1, p. 26-41.
Shigley, J. E., Fritsch, E., Reinitz, I., and Moon, M., 1992, An update on Sumitomo gem-quality synthetic diamonds: Gems & Gemology, v. 28, no. 2, p. 116-122.
Shigley, J. E., Fritsch, E., Stockton, C. M., Koivula, J. I., Fryer, C. W., Kane, R. E., and Welch, C. W., 1987, The gemological properties of the De Beers gem-quality synthetic diamonds: Gems & Gemology, v. 23, no. 4, p. 187-206.
Shigley, J. E., McClure, S. F., Breeding, C. M., Shen, A. H. T., and Muhlmeister, S. M., 2004, Lab-grown colored diamonds from Chatham Created Gems: Gems & Gemology, v. 40, no. 2, p. 128-145.

Shirey, S. B., Cartigny, P., Frost, D. J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, D. G., Sobolev, N. V., and Walter, M. J., 2013, Diamonds and the Geology of Mantle Carbon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 75, no. 1, p. 355-421.

Shiryaev, A. A., Wiedenbeck, M., and Hainschwang, T., 2010, Oxygen in bulk monocrystalline diamonds and its correlations with nitrogen: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 22, p. 045801 - 045804.

Sittas, G., Kanda, H., Kiflawi, I., and Spear, P. M., 1996, Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTHP method: Diamond and related materials, v. 5, no. 6, p. 866-869.

Skalwold, E. A., 2012, SPOTLIGHT-Nano-Polycrystalline Diamond Sphere: A Gemologist's Perspective: Gems & Gemology, v. 48, no. 2, p. 128-131.

Skalwold, E. A., Renfro, N., Shigley, J. E., and Breeding, C. M., 2012, Characterization of a synthetic nano-polycrystalline diamond gemstone Gem & Gemology, v. 48, no. 3, p. 188 - 192.

Smith, C. P., Bosshart, G., Ponahlo, J., Hammer, V. M., Klapper, H., and Schmetzer, K., 2000, GE POL diamonds: Before and after: Gems & Gemology, v. 36, no. 3, p. 192-215.

Smith, S. D., and Taylor, W., 1962, Optical Phonon Effects in the Infra-red Spectrum of Acceptor Centres in Semiconducting Diamond: Proceedings of the Physical Society, v. 79, no. 6, p. 1142.

Smith, W. V., Sorokin, P. P., Gelles, I. L., and Lasher, G. J., 1959, Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond: Physical Review, v. 115, no. 6, p. 1546-1552.

Solin, S. A., 1972, Photoluminescence of natural type I and type IIb diamonds: Physics Letters A, v. 38, no. 2, p. 101-102.

Strong, H. M., Chrenko, R. M., and Tuft, R. E., 1978, Annealing type Ib or mixed type Ib-Ia natural diamond crystal, *in* Office, U. S. P. a. T., ed.: USA.

Sumiya, H., and Irifune, T., 2005, Synthesis of high-purity nano-polycrystalline diamond and its characterization: SEI Technical Review, v. 59, p. 52-57.

Sunagawa, I., 1984, Morphology of natural and synthetic diamond
crystals, *in* Sunagawa, I., ed., Materials Science of the Earth's
Interior: Tokyo, Terra Scientific Publishing Co., p. 303-330.

-, 1990, Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable contitions: Journal of Crystal Growth, v. 99, no. 1, p. 1156-1161.

Sutherland, G. B. B. M., Blackwell, D. E., and Simeral, W. G., 1954, The Problem of the Two Types of Diamond: Nature, v. 174, no. 4437, p. 901-904.

Tappert, R., Stachel, T., Harris, J. W., Muehlenbachs, K., Ludwig, T., and Brey, G. P., 2005, Subducting oceanic crust: The source of deep diamonds: Geology, v. 33, no. 7, p. 565-568.

Taylor, W. R., Canil, D., and J., M. H., 1996, Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 4725-4733.

Telling, R. H., Pickard, C. J., Payne, M. C., and Field, J. E., 2000, Theoretical Strength and Cleavage of Diamond: Physical Review Letters, v. 84, no. 22, p. 5160-5163.

Thonke, K., 2003, The boron acceptor in diamond: Semiconductor Science and Technology, v. 18, no. 3, p. S20.

Titkov, S. V., Zudin, N. G., Gorshkov, A. I., Sivtsov, A. V., and Magazina, L. O., 2003, An investigation into the cause of color in natural black diamonds from Siberia: Gems & Gemology, v. 39, no. 3, p. 200-209.

Twitchen, D., Hunt, D., Smart, V., Newton, M., and Baker, J., 1999, Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies

determined by electron paramagnetic resonance (EPR): Diamond and related materials, v. 8, no. 8, p. 1572-1575.
Twitchen, D. J., Martineau, P. M., and Scarsbrook, G. A., 2012, Coloured diamond, *in* Office, U. S. P. a. T., ed.: USA.
Van der Bogert, C. H., Smith, C. P., Hainschwang, T., and McClure, S. F., 2009, Gray-To-Blue-To-Violet Hydrogen-Rich Diamonds from the Argyle Mine, Australia: Gems and Gemmology, v. 45, no. 1, p. 20-37.
Walker, J., 1979, Optical absorption and luminescence in diamond: Reports on progress in physics, v. 42, no. 10.
Wang, W., D'Haenens-Johansson, U. F. S., Johnson, P., Moe, K. S., Emerson, E., Newton, M. E., and Moses, T. M., 2012, CVD Synthetic Diamond From Gemesis Corp.: Gems & Gemology, v. 48, no. 2, p. 80–97.
Wang, W., Doering, P., Tower, J., Lu, R., Eaton-Magaña, S., Johnson, P., and Moses, T. M., 2010, Strongly colored pink CVD lab-grown diamonds: Gems & Gemology, v. 46, no. 1, p. 4-17.
Wang, W., Hall, M., Breeding, C. M., and (), 2007a, Natural Type la Diamond with Green-Yellow Color Due to Ni-Related Defects: Gems & Gemology, v. 43, no. 3, p. 240 - 243.
Wang, W., Hall, M. S., Moe, K. S., Tower, J., and Moses, T. M., 2007b, Latest-Generation CVD-Grown Synthetic Diamonds from Apollo Diamond Inc. : Gem & Gemology, v. 43, no. 4, p. 294-312.
Wang, W., Smith, C. P., Hall, M. S., Breeding, C. M., and Moses, T. M., 2005, Treated-Color Pink-to-Red Diamonds from Lucent Diamonds Inc.: Gems & Gemology, v. 41, no. 1, p. 6-19.
Welbourn, C. M., Cooper, M., and Spear, P. M., 1996, De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments: Gems & Gemology, v. 32, no. 3, p. 156-169.
Welbourn, C. M., Rooney, M. L. T., and Evans, D. J. F., 1989, A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng mine: Journal of Crystal Growth, v. 94, no. 1, p. 229-252.
Wentorf, J. R. H., and Bovenkerk, H. P., 1962, Preparation of Semiconducting Diamonds: The Journal of Chemical Physics, v. 36, no. 8, p. 1987-1990.
Wikipedia, 2013, List of diamond mines, Wikipedia.
Wilks, J., and Wilks, E., 1991a, Properties and Applications of Diamond: Butterworth-Heinemann Ltd.
-, 1991b, Properties and applications of diamond, Butterworth-Heinemann Limited.
Williams, B., 2007, Technology Update-Ultraviolet Light: The Guide, Gem world International, p. 8-11.
Woods, G. S., 1986, Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds: Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, v. 407, no. 1832, p. 219-238.
-, 1992, The "type" terminology for diamond, *in* Davies, G., ed., Properties and growth of diamond, p. 83-84.
Woods, G. S., and Collins, A. T., 1983, Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds: Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 44, no. 5, p. 471-475.
Wyk, J. A. v., 1994, EPR of radiation damage centres W11, W12, W13 and W14 in type Ib diamond: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 6, no. 3, p. 801.
Yelisseyev, A., Babich, Y., Nadolinny, V., Fisher, D., and Feigelson, B., 2002, Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500°C: Diamond and Related Materials, v. 11, no. 1, p. 22-37.

Yelisseyev, A., Lawson, S., Sildos, I., Osvet, A., Nadolinny, V., Feigelson, B., Baker, J. M., Newton, M., and Yuryeva, O., 2003, Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe–Ni–C system: Diamond and Related Materials, v. 12, no. 12, p. 2147-2168.

Zaitsev, A. M., 2001, Optical Properties of Diamond: A Data Handbook, Springer Verlag, Berlin, 502 p.: