

Diamant synthétique HPHT traité rose

Jean-Marie ARLABOSSE¹

Abstract

Although pink diamonds are very scarce, they are among the most highly prized. Pink color can be achieved by treatment of some rare Ib type natural diamond. Ib type diamonds can easily be obtained by High Pressure High Temperature (HPHT) synthesis, thus, pink treated synthetic diamonds have become an interesting alternative.

Synthetic diamonds post treated by irradiation followed by annealing to achieve a pink color are very easy to distinguish in the gemological laboratory as well as with standard gemological tools, spectroscope included.

Résumé

Bien que les diamants roses soient très rares, ils sont parmi les plus prisés. La couleur rose peut être obtenue par traitement de certains diamants naturels de type Ib, peu courants. Par contre, les diamants de type Ib sont facilement obtenus par synthèse à Haute Pression Haute Température (HPHT) et, de ce fait, les diamants synthétiques traités pour devenir rose sont une alternative intéressante.

Les diamants synthétiques Ib post traités par irradiation puis chauffage pour devenir rose, sont très faciles à distinguer en laboratoire ainsi qu'avec les outils de gemmologie standard, spectroscope inclus.

INTRODUCTION

Parmi les diamants de couleur, la couleur rose est l'une des plus prisées et l'une des plus rares à l'état naturel.

Certains diamants naturels sont pauvres en azote et de type Ib (type contenant des atomes d'azote isolés dans la structure cristalline). Ces derniers peuvent devenir rose après avoir reçu un traitement par irradiation et chauffage. La production de diamants roses ainsi traités est limitée en raison de la rareté des diamants naturels de type Ib adaptés à cette procédure.

Historiquement, des sociétés (e.g. Sumitomo, Osaka, Japon) ont déposé des brevets sur des diamants de couleur rose à pourpre synthétique traités (Satoh, Tsuji, 1990) et des diamants synthétiques ou naturels traités pour devenir rouge sont connus depuis assez longtemps (Satoh, Tsuji, 1990 ; Wang *et al.*, 2005).

Les méthodes de synthèse du diamant utilisées de nos jours - que ce soit HPHT (Haute Pression Haute Température) ou CVD (Chemical Vapor Deposition) (Renfro *et al.*, 2010) - peuvent fournir des diamants de type Ib pauvres en azote. Ceux-ci sont nécessaires pour l'obtention au final d'une couleur rose attrayante (Satoh, Tsuji 1990). La synthèse de tels diamants est contrôlable et répétitive.

Ces diamants synthétiques pourront ensuite être traités. Une irradiation, typiquement aux électrons, suivie d'un chauffage

vers 800°C permettra de développer la couleur rose à pourpre désirée (Shigley *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2010). Nous décrivons ici un exemple du produit final obtenu ainsi que les méthodes pour l'identifier.

MATERIAUX ET METHODES

Echantillon

Un diamant synthétique rose de 0,10 ct obtenu auprès de Chatham Created Gems (San Francisco, USA) lors du salon de Tucson 2010 (Figure 1).



Figure 1 - Echantillon de diamant synthétique rose de 0,10 ct.
0,10 ct synthetic pink diamond sample.

Méthode en gemmologie standard

La densité a été estimée par immersion dans le diiodométhane pur de densité $d=3,32$.

L'observation des inclusions et de la double réfringence anormale (DRA) a été réalisée avec une binoculaire Euromex. Différents éclairages (diascopie, fond noir, rasant, etc.) ont été utilisés ainsi que le mode polariscope. Certaines observations ont été menées en immersion dans le diiodométhane (indice 1,74).

Le spectre d'absorption a été observé avec un spectroscope à prisme Euromex et échelle graduée étalonnée. Il a également été observé au travers d'un spectroscope à réseau diffractant OPL «teaching model».

Les luminescences, aux ultraviolets ondes courtes (i.e. UVC : 254 nm) ou ondes longues (i.e. UVL : 365 nm), ont été obtenues avec des lampes de 6 W. La luminescence, à une lumière monochromatique violette à 409,6 nm, a été observée grâce à un pointeur laser dit «405 nm» d'une puissance inférieure à 10 mW (Seubert, 2010).

La propension à être attiré par un aimant, «le magnétisme», a été jaugée en observant la mobilité de l'échantillon quand il est placé, sur un flotteur en polystyrène expansé, sur l'eau et soumis au champ magnétique d'un puissant aimant au néodyme.

¹Gemmologue chercheur indépendant. Auteur du site internet www.geminterest.com.

La conduction thermique a été testée, à 23°C, par un testeur de diamant A*F Twin Tester avec la pierre posée sur une plaque de cuivre.

Méthodes dites de laboratoire

La luminescence a été rationalisée, en termes d'intensité et de couleur, via un dispositif «maison». Celui-ci fait intervenir, comme excitatrice, une lampe ultraviolet onde courte à 254 nm de 6 W ou un pointeur laser à 409,6 nm <10 mW. La capture de l'image est réalisée avec un appareil photo Nikon Coolpix 5400 avec des temps d'exposition de 1 à 8 secondes.

Le spectre Visible-proche infrarouge (Vis-PIR) a été réalisé à l'aide d'un spectromètre Ocean Optics USB 4000. Sa résolution est d'environ 1,33 nm. La capture du signal se fait via une sphère d'intégration. L'échantillon, étant porté par une cupule en Spectralon®, est refroidi par immersion dans l'azote liquide.

Le spectre en photoluminescence a été obtenu avec le spectromètre Vis-PIR précédemment décrit. Un laser vert à 532 nm de 10 mW a été utilisé comme source excitatrice. L'échantillon a été refroidi, là encore, par immersion dans l'azote liquide. La capture a été réalisée par une sphère d'intégration précédée d'un filtre Razor Edge 532 nm.

Le spectre infrarouge a été réalisé par un spectromètre Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR équipé d'un détecteur DTGS (opérationnel à température ambiante). Un accessoire de réflectance diffuse Spectratech modifié a été utilisé comme concentrateur de faisceau. Une plage spectrale s'étend de 400 à 7500 cm⁻¹ et la résolution a été fixée à 4 cm⁻¹.

RESULTATS

Gemmologie standard

La pierre est de taille brillant et de dimension 3,09 mm de diamètre par 1,85 mm de profondeur. Elle montre, à la lumière du jour, une couleur rose clair uniformément répartie quand elle est observée à l'œil nu (Figure 1).

L'échantillon montre une inclusion noire avec une zone d'éclatement. Cette inclusion est facilement visible à la loupe 10x par la culasse. Une observation plus minutieuse montre une forme en « plaquette » à reflet métallique. La partie affleurant de cette plaquette a été polie. La portion polie montre un éclat métallique et un état de surface rugueux (Figure 2). L'échantillon, de par son inclusion, est réactif au magnétisme d'un puissant aimant. Cette inclusion métallique a même permis à la pierre de coller directement à l'aimant.

L'immersion dans le diiodométhane permet d'observer, sous grossissement, un zonage de couleur incolore/rose avec des secteurs de croissance nettement délimités (Figure 3).

Le spectre, observable au spectroscopie, montre une faible ligne à 594 nm et une ligne d'émission jaune à 575 nm (NV0) superposée à une faible absorption s'étalant sur 500 - 600 nm.

Sous radiations ultraviolettes UVL ou UVC, ou sous le faisceau du laser violet (Seubert 2010), la pierre a montré des fluorescences orange-rosé d'intensités comparables.

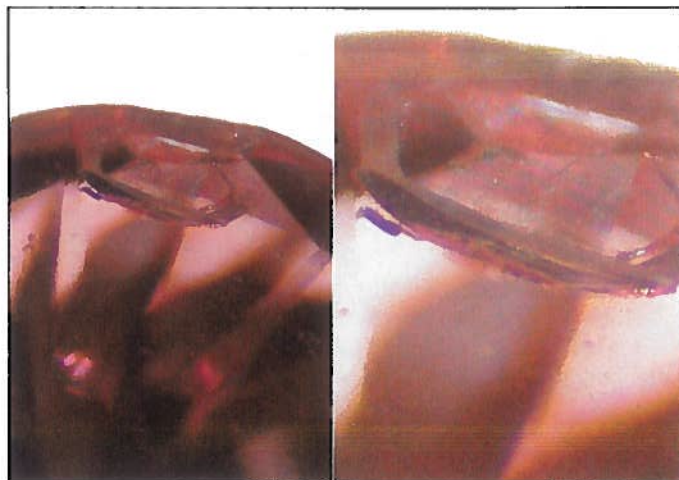


Figure 2 - Inclusion à éclat métallique en plaquette avec une partie affleurant. Ce type d'inclusion est typique des diamants synthétiques ayant cristallisés dans un fondant métallique sous haute pression et haute température (i.e. HPHT).

Platelet shaped metallic inclusion with its frosted surface-reaching part. This kind of inclusion is typical of synthetic diamond that had grown in a metallic flux under high pressure and high temperature (i.e. HPHT).

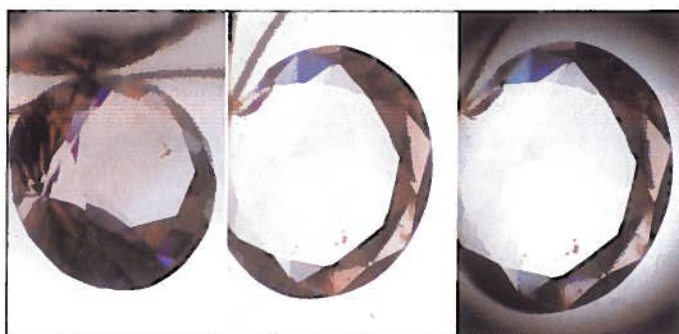


Figure 3 - Net zonage de couleur rose/incolore observé en lumière transmise diffusée et immersion dans le diiodométhane.

Clear pink/colorless color zoning observed within diffuse transmitted light and methylene iodide immersion.

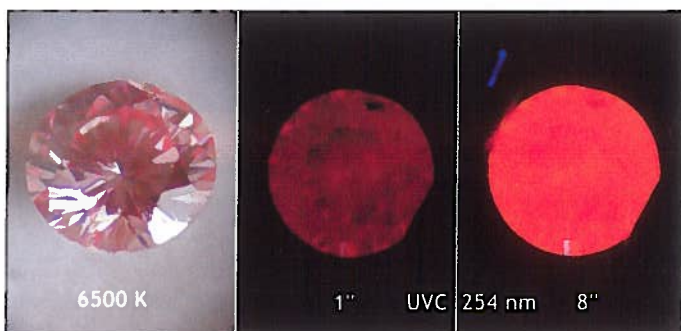


Figure 4 - Aspect du diamant sous une lampe de température équivalent 6500 K. Luminescence observée au rayonnement UV court. Suivant le temps d'exposition, la luminescence peut être rationalisée comme rouge-orangé (exposition 1'') ou orange vif (exposition 8''). Ce type de couleur et de comportement est indicateur d'une forte concentration de centres colorés NV (i.e. NV⁻ et NV⁰).

Diamond aspect under a 6500 K equivalent light. Luminescence observed under short wave UV and different exposition times. This luminescence can be rationalized as pinkish-red or bright orange. This kind of color and luminescence behavior is indicative of strong NV centers concentration (i.e. NV⁻ and NV⁰).

Gemmologie de laboratoire

Quand il est observé avec le dispositif permettant de rationaliser la couleur de luminescence, le diamant rose montre, suivant les temps d'exposition, une fluorescence forte rouge-orangé à orange vif (Figure 4).

Le spectre d'absorption Vis-PIR est dominé par l'absorption du centre à 637 nm (NV-) et surtout de sa bande vibronique associée qui forme l'absorption large s'étendant jusqu'à environ 450 nm. Avec son maximum apparent vers 530 nm, c'est elle qui est responsable de la couleur rose. On note également les centres 416 nm (GR6), 594 nm. Tous ces centres sont

ici indicateurs d'un traitement par irradiation et chauffage. Les centres à 732 et 738 nm sont indicateurs de la présence de nickel (Zaitsev, 2001) et donc révèlent que le diamant a cristallisé dans un milieu riche en nickel. Les synthèses diamant HPHT s'effectuent effectivement le plus souvent dans une solution de nickel-fer fondue.

Le spectre en photoluminescence (PL, Figure 6) montre la présence des deux types de centres NV (i.e. NV0 ZPL 575 nm et NV- ZPL 637 nm). Ces deux centres, de par leurs structure vibronique respective, peuvent être jugés comme étant de proportion approximativement égale (Hainschwang, pers. com. 2010).

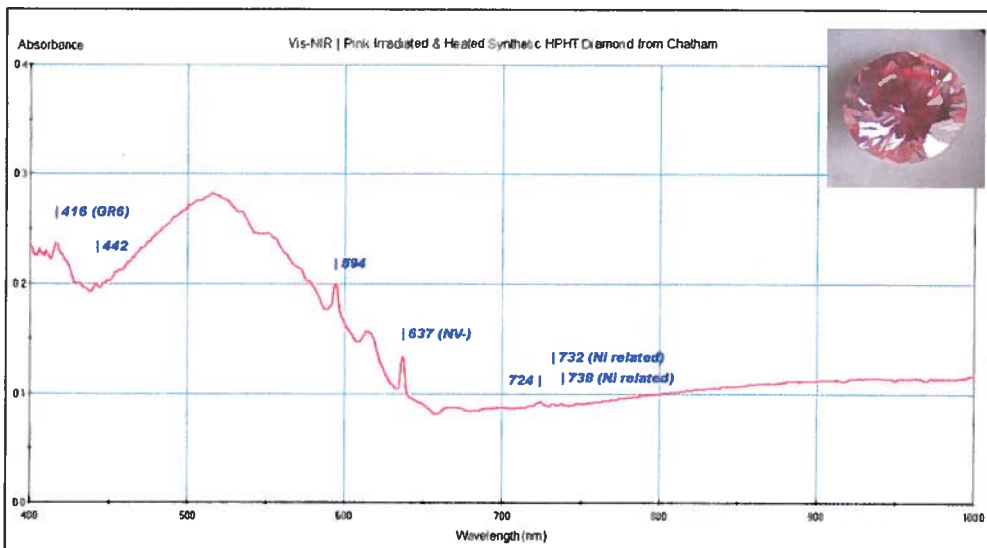


Figure 5 - Spectre Visible - Proche InfraRouge de l'échantillon. Le centre à 594 nm associé à l'intensité du centre NV- à 637 nm (dont la bande associée crée la couleur rose) indiquent le traitement par irradiation et chauffage. Les centres à 732 et 738 nm sont associés à la présence de nickel (voir texte).

Visible - Near InfraRed spectrum of the sample. The 594 nm center and the intensity of the NV- center at 637 nm (which the associated band gives the color) indicate the irradiation and annealing treatment. The 732 and 738 nm centers are related to the presence of nickel.

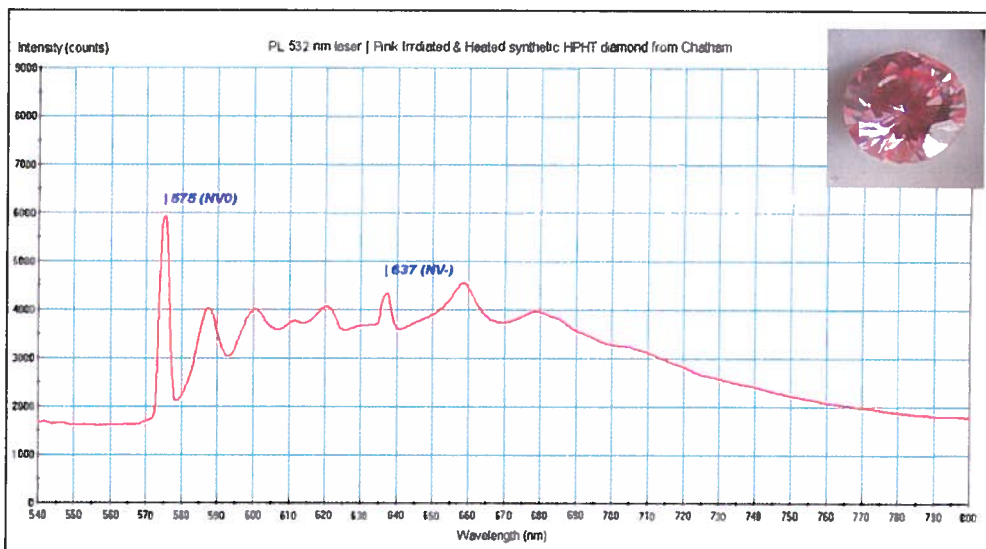


Figure 6 - Spectre de photoluminescence de l'échantillon. Ce spectre permet de voir la structure des centres luminescents et leurs intensités relatives ici quasi identiques. L'émission est essentiellement dans l'orange et le rouge, comme observé aux UV.

Photoluminescence spectrum of the sample. This spectrum allows seeing the structure of the luminescent colors centers and their relative intensities that are here quite similar. The emission is essentially in the orange and red, as observed under UV radiations.

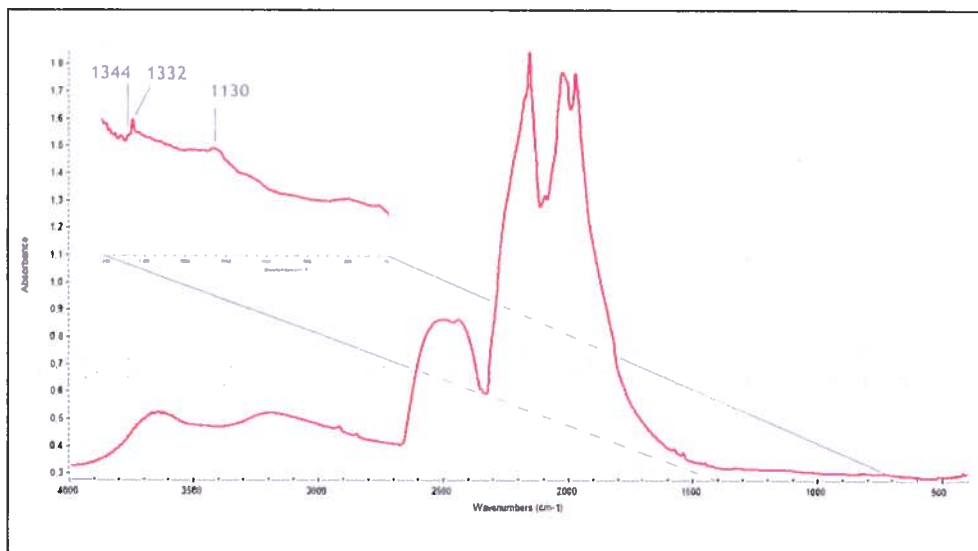


Figure 7 - Spectre infrarouge de l'échantillon. La zone à un phonon est quasiment dénuée d'absorption. Seul un grossissement de cette zone permet de noter la présence d'une très faible composante du type Ib avec le pic à 1344 cm⁻¹ et la bande à 1130 cm⁻¹. Le pic à 1332 cm⁻¹ est le pic Raman du diamant. Ceci fait de cet échantillon un diamant de type Ib très pauvre en azote, presque à la limite d'un type IIa.

Sample's Infrared spectrum. This spectrum shows a one phonon zone with nearly no absorption. However, an expansion of this zone allows spotting the presence of weak Ib character from the 1344 cm⁻¹ peak and the 1130 cm⁻¹ band. The 1332 cm⁻¹ is the diamond's Raman peak. These features make this sample an Ib type diamond with a very low nitrogen content near the limit of an IIa type diamond.

Le spectre infrarouge (Figure 7) montre les absorptions intrinsèques classiques du diamant. La zone à un phonon (zone des défauts de 400-1500 cm⁻¹), quasiment plate, semble indiquer un diamant sans azote, c'est-à-dire de type IIa. Toutefois, une expansion de cette zone montre une très faible proportion de centre C (atomes d'azote isolés) de par le pic à 1344 cm⁻¹ et la bande à 1130 cm⁻¹. Ceci indique que ce diamant est un type Ib très pauvre en azote. La présence du pic Raman à 1332 cm⁻¹ indique la présence de nombreux défauts. Ce pic peut apparaître suite à l'irradiation, ce qui est le cas pour ce diamant.

DISCUSSION

Ce diamant synthétique a été cristallisé selon un procédé HPHT dans un solvant (ou fondant, ou «flux») métallique à base de nickel. Ce fondant est responsable des centres à 732 et 736 nm et de l'inclusion métallique (Zaitsev, 2001 ; Shigley 1992, 2002, 2004). Ce diamant a également incorporé, lors de sa croissance, une faible quantité d'azote sous forme d'atomes isolés (centre C donnant le type Ib). Un traitement par irradiation a créé des lacunes et des atomes de carbone interstitiels au sein de la structure cristalline. Puis un chauffage vers 800°C a permis aux lacunes de migrer et de se faire piéger sur les atomes d'azote isolés. Ceci a fourni les centres NV.

Le centre NV chargé négativement (NV⁻) a une ligne à zéro phonon (ZPL) pointant à 637 nm et une structure vibronique associée absorbant la partie verte à bleue du spectre. C'est de cette absorption que découle la couleur rose.

Des centres NV neutres (NV⁰) avec une ZPL à 575 nm sont également fournis lors de ce traitement. L'émission de leur structure vibronique dans le domaine orange - rouge donne la fluorescence UV orange caractéristique des diamants de type Ib irradiés puis chauffés. En effet, pareille luminescence orange ne se rencontre pas dans les diamants roses naturels, à la rare exception de ceux de type IIa («type Golconde» ; Harlow, 1998).

Après irradiation et chauffage, en plus des centres NV, le centre 594 nm se crée et donne confirmation du traitement.

Comme dans toute cristallisation, il est bien rare que les impuretés soient réparties de façon parfaitement homogène dans le cristal (Fritsch, Harlow, 1998). Différents secteurs de croissance incorporent différemment les dopants, et parfois, ne les retiennent pas du tout. C'est ce qui est à l'origine des zonages de couleur dans bien des minéraux : la fluorite, l'améthyste et les tourmalines en présentent des exemples spectaculaires. Il est bien connu que cela se produit aussi dans le diamant où les secteurs octaédriques sont les plus foncés, car ils incorporent le mieux l'azote, alors que les rares secteurs dodécaédriques demeurent incolores. Parce que, durant cette cristallisation, les atomes d'azote ont été répartis de façon inégale, la coloration rose issue du traitement l'est également. C'est ce qui est perçu en immersion et qui est indicatif de la nature synthétique de ce matériau.

CONCLUSION

Les diamants synthétiques HPHT, post traités par irradiation et chauffage pour devenir rose, sont parmi les plus faciles à identifier au laboratoire. Même l'équipement de gemmologie standard : une bonne binoculaire, une lampe UV et un spectroscope calibré étant nécessaires, peut suffire à observer les caractéristiques diagnostiques de ce type de pierre synthétique et traitée.

Cette pierre appartient à la nouvelle génération de diamants synthétiques conçus spécialement pour obtenir une couleur rose attrayante après traitement. Bien que résultant de raffinements technologiques qui ont pris des années à être mis au point, leur identification n'en est pas plus compliquée pour autant. ■

Bibliographie

- Chalain J.-P. (2003) Gem News International : A natural yellow diamond with nickel-related optical centers. *Gems & Gemology*, Vol. 39, No. 4, p. 325-326
- Clark C.D., Ditchburn R.W., Dyer H.B. (1956b) The absorption spectra irradiated diamonds after heat treatment. *Proceedings of the Royal Society*, Vol. A237, p. 75-89.
- Collins A.T. (1982b) A spectroscopic survey of naturally-occurring vacancy-related colour centres in diamond. *Journal of physics D: Applied physics*, Vol. 15, p. 1431-1438.
- Collins A.T., Conor A., Ly C.-H., Shareef A. (1997) High-temperature annealing of optical centers in type-I diamond. *Journal of applied physics*, Vol. 083517, p. 1-10.
- Collins A.T. (2000) Spectroscopy of defects and transition metals in diamond. *Diamond & related material*, Vol. 9, p. 417-423.
- Collins A.T. (2001) color of diamond and how it may be changed. *Journal of gemmology*, Vol. 27, No.6, p. 341-359.
- Collins A.T. (2003) The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamond by optical spectroscopy. *Diamond & related material*, Vol. 12, p. 1976-1983.
- Crowningshield G.R. (1994) Gem Trade Lab Note: Characteristic inclusions in fancy-color diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 30, No. 1, p. 41-42.
- DeWeerd F., Van Royen J. (2001) Defect in coloured natural diamonds. *Diamond & Related material*, Vol. 10, p. 474-479.
- Eaton-Magaña S, Post J.E., Walter R.A., Heaney P.J., Breeding C.M., Butler J.E. (2007) Fluorescence spectra of colored diamond using a rapid, mobil spectrometer. *Gems & Gemology* Vol. 43, No. 4, p. 332-351.
- Erel E. (2007) Elément de caractérisation des diamants naturels et synthétiques colorés. *Revue de l'Association Française de Gemmologie A.F.G.*, No. 162, p. 4-8.
- Erel E. (2008) Diamants de couleur traités par irradiation puis chauffage à «basse» température. *Revue de l'Association Française de Gemmologie A.F.G.*, No. 164, p. 6-10.
- Erel E. (2009) Diamants de couleur traités à haute température et à haute pression. *Revue de l'Association Française de Gemmologie A.F.G.* No. 167, p. 1017.
- Fritsch E. (1998) The nature of color in diamonds. In G. Harlow, Ed., *The nature of diamond*, Cambridge University Press, UK.
- Gübelin E.J., Koivula J.I. (2005) *Photoatlas of inclusions in gemstones* Vol.2, Opinio publishers, Basel.
- Gübelin E.J., Koivula J.I. (2008) *Photoatlas of inclusions in gemstones* Vol.3, Opinio publishers, Basel.
- Hainschwang T. (2001) Diamond-treatment, synthetic diamonds, diamond stimulant and their detection. Gemlab
http://www.gemlab.net/website/gemlab/fileadmin/user_upload/Publications_Old/Diamond_Treatments_Synthetic_diamonds_and_Simulants2.pdf. Consulté le 14.11.2008.
- Hainschwang T., Notari F. (2004) Gem News International: A natural diamond with very high Ni content. *Gems and Gemology*, Vol. 40, N°4, p. 334-336.
- Harlow G.E. (1998) The nature of diamonds, Cambridge University Press, UK.
- Kitawaki H., Abduriyim A., Okano M. (2004) Research Lab. Report: Update of synthetic diamond identification. *GAAJ Research Laboratory*. <http://www.gaaj-zenhokyo.co.jp/>. Consulté le 30.08.2004.
- Kitawaki H., Abduriyim A., Okano M. (2005) Research Lab. Report: Identification of CVD synthetic diamond. *GAAJ Research Laboratory*. <http://www.gaaj-zenhokyo.co.jp/>. Consulté le 10.04.2005.
- Lakoubovskii K, KifLawi I., Johnston K., Collins A., Davies G., Stesmans A. (2003) *Annealing of vacancies and interstitials in diamond*. *Physica B*, Vol. 340-342, p. 67-75
- Meguro K. et al. (2010), Sumitomo Electric Industries Ltd. (Osaka, Japan) (2010). US Patent: *Diamond Single Crystal Substrate*.
- Reinitz I., Moses T.M. (1998) Lab Notes: Diamond color treated from orangy yellow to reddish purple. *Gems & Gemology*, Vol. 34, No. 3, p. 213-214
- Renfro N., Koivula J.I., Wang W., Roskin G. (2010) Synthetic gem materials in the 2000s : A decade in review. *Gems & Gemology*, Vol. 46, n°4, p. 260-273.
- 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. *Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie*, Université de Nantes, Nantes, France. 150 pages
- Scarratt K. (1982) The identification of artificial coloration in diamond. *Gems & Gemology*, Vol. 18, No. 2, p. 72-78.
- Schulke A.A. (1961-62) Artificial coloration of diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 10, No. 8, p. 227-241.
- Seubert M. (2010) Pointer for identification. *Gems & Jewellery*, Vol. 19, No. 2, p. 10
- Shigley J.E., Fritsch E., Stockton C.M., Koivula J.I., Fryer C.W., Kane R.E., Hargett D.R., Welch C.W. (1987) The gemological properties of the De Beers gem-quality synthetic diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 23, No. 4, p. 187-206.
- Shigley J.E., Fritsch E., Reinitz I., Moon M. (1992) An update on Sumitomo gem-quality synthetic diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 28, No. 2, p. 116-122.
- Shigley J.E., Abbaschian R., Clarke C. (2002) Gemesis laboratory-created diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 38, No. 4, p. 301-309.
- Shigley J.E., McClure S.F., Breeding C.M., Shen A.H., Muhlmeister S.M. (2004) Lab-grown colored diamonds from Chatham Created Gems. *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 2, p. 128-145.
- Simic D, Deljanin B. (2011) HPHT Process on diamonds – *Foundation and Application*. http://www.eglcanda.ca/media/HPHT_PROCESS_on_DIAMONDS%20final.pdf. Consulté le 15.03.2011
- Wang W., Smith C.P., Hall M.S. Breeding C.M., Moses T.M. (2005) Treated-Color Pink-to-Red Diamonds from Lucent Diamonds Inc. *Gems & Gemology*, Vol. 41 p 6-19
- Satoh S., Tsuji K. (1990) Sumitomo Electric Industries Ltd. (Osaka, Japan). *Purple diamond and method of producing the same*. US Patent 4 950 463, <http://www.freepatentsonline.com/4950463.pdf>. Consulté le 17.03.2011
- Wang W., Doering P., Tower J., Lu R., Eaton-Magaña S., Johnson P., Emerson E., Moses T.M. (2010) strongly colored pink CVD lab-grown diamond. *Gems & Gemology* Vol. 46, n°1, p. 4-17.
- Zaitsev A.M. (2001) *Optical properties of diamonds; A data handbook*. Springer Verlag, Berlin.