

EBSD et couplage MEB-Raman 2 techniques complémentaires pour la micro-caractérisation des phases et orientations dans le MEB

Guillaume WILLE, Abdeltif LAHFID
g.wille@brgm.fr

Direction des laboratoires
Unité Caractérisation Minérale, Physico-chimique et Texturale



SPECTROSCOPIE RAMAN

L'effet Raman

Diffusion inélastique de la lumière par le milieu

- La diffusion Raman est la diffusion inélastique d'un photon par un milieu cible (ce qui implique un échange d'énergie entre le photon incident et la cible via la création ou l'annihilation d'un phonon optique)

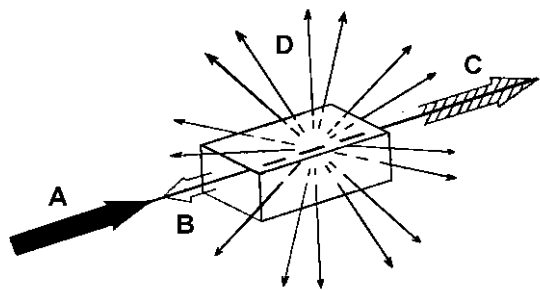
⇒ Changement d'énergie (longueur d'onde) = décalage (exprimé en cm^{-1})

⇒ Phénomène très minoritaire par rapport à la diffusion élastique (Diffusion Rayleigh)

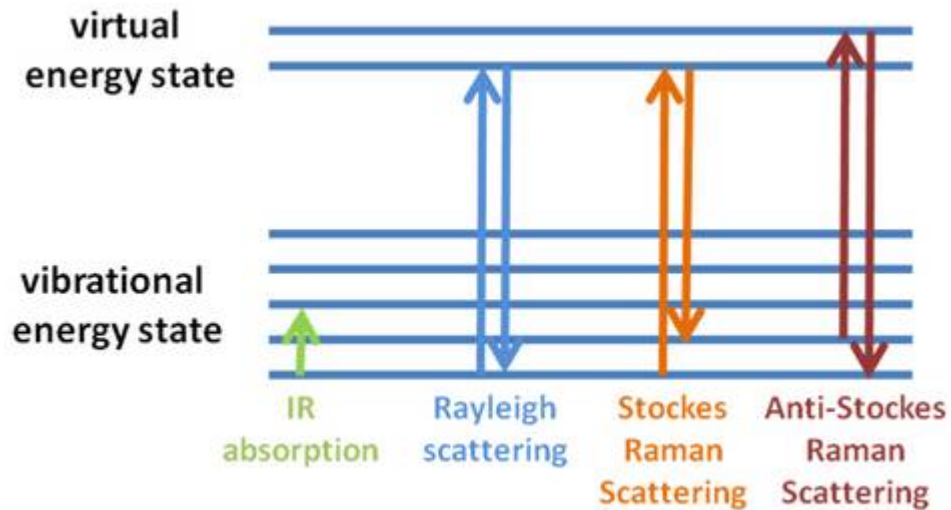
Le décalage (shift)

- Caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure moléculaire, de ses propriétés électroniques
- Ne dépend pas de la longueur d'onde de la radiation excitatrice
- Processus Stokes : décalage vers les grandes longueurs d'onde avec création d'un phonon
- Processus anti-Stokes : décalage vers les petites longueurs d'onde avec absorption d'un phonon

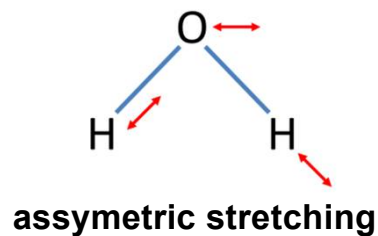
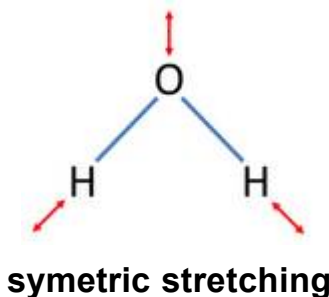
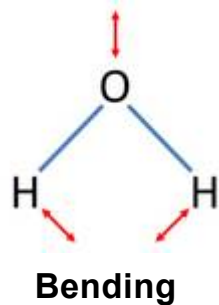
L'effet Raman



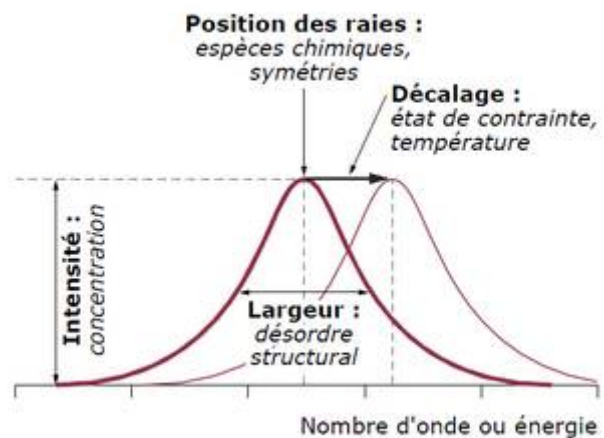
- A exciting radiation (wavenumber ν_0)
- B reflection (wavenumber ν_0)
- C transmission (wavenumber ν_0)
- D scattering Rayleigh (wavenumber ν_0)
Raman (wavenumber $\nu_0 \pm \nu_i$)



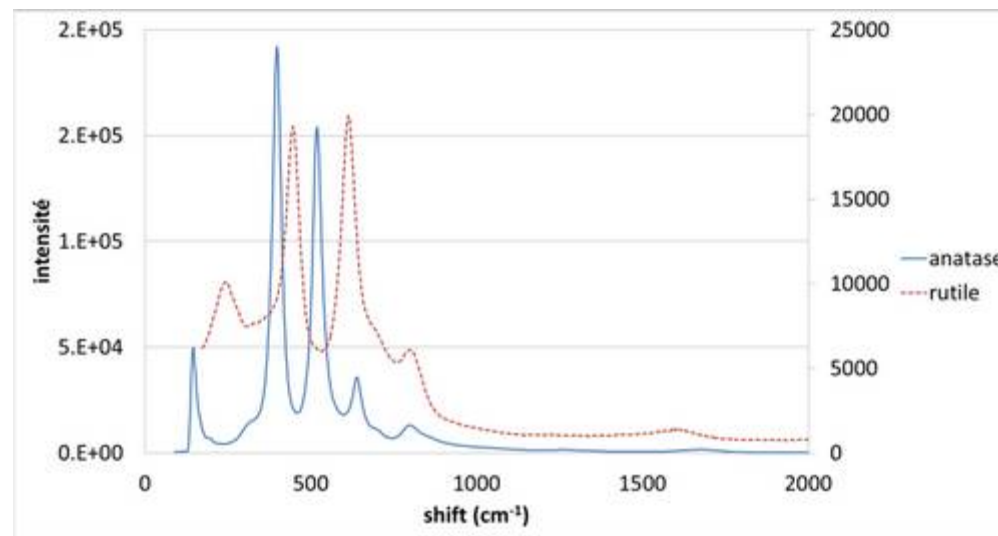
Modes de vibration de la molécule H_2O



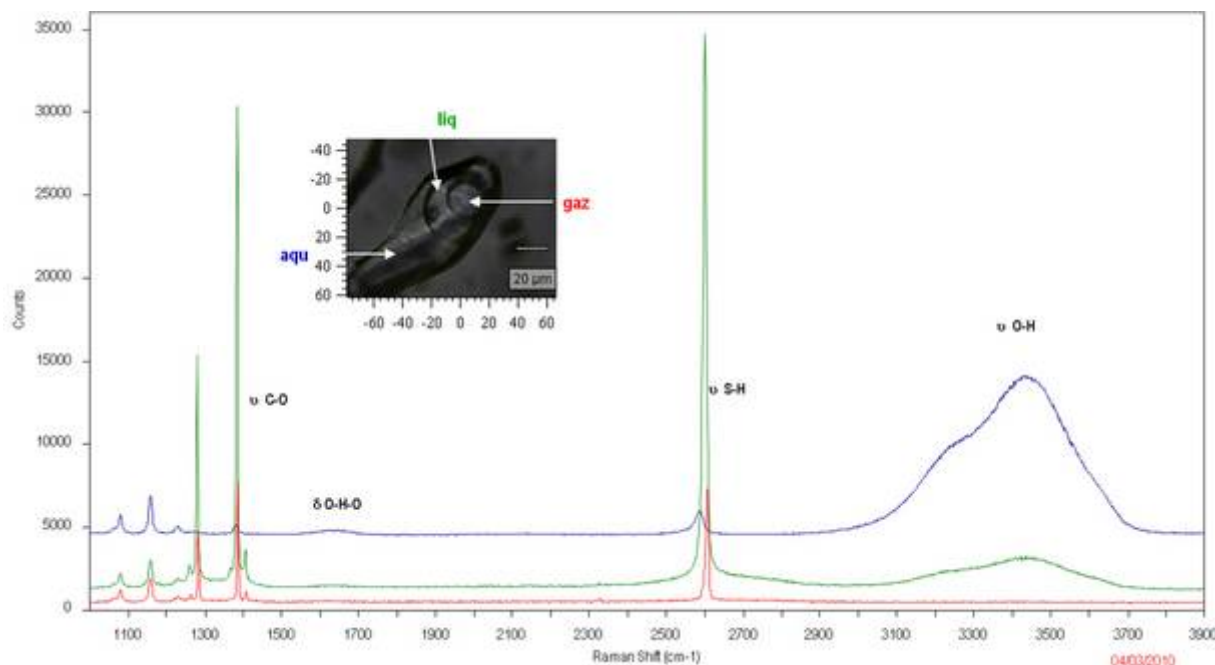
Le spectre Raman



**exemple d'informations
extraites d'un spectre Raman**



**Spectres Raman de TiO₂
Rutile (tétraédral P) et Anatase (tétraédral I)**



**Etude par spectroscopie Raman
de fluides dans une inclusion
fluide dans un quartz**
d'après C. Beny et al., *Chemical
Geology* 37 (1982) 113--127

Raman : phase et orientation

Pour que la diffusion Raman se produise, il faut que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule.

$$\vec{P}' = [P']\vec{P}$$

$$\begin{aligned} \vec{P} &= P_{PP} \vec{P} + P_{PP} \vec{P} + P_{PP} \vec{P} + P_{PP} \vec{P} + P_{PP} \vec{P} \\ [P'] &= P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} \\ \vec{P} &= P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} P_{PP} \end{aligned}$$

Pour un cristal fixé dans l'espace dans un repère (x,y,z) :

$$\begin{bmatrix} P_P \\ P_P \\ P_P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P'_{PP} & P'_{PP} & P'_{PP} \\ P'_{PP} & P'_{PP} & P'_{PP} \\ P'_{PP} & P'_{PP} & P'_{PP} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} P_P \\ P_P \\ P_P \end{bmatrix}$$

⇒ Le moment dipolaire induit est dépendant de la symétrie du cristal et de l'orientation de l'échantillon par rapport à la polarisation du rayonnement incident et diffusé.

Raman et orientation

Procédé pour déterminer l'orientation cristalline d'un cristallite d'un solide polycristallin et pour mesurer des contraintes mécaniques internes dans des solides par microspectroscopie Raman

Résumé

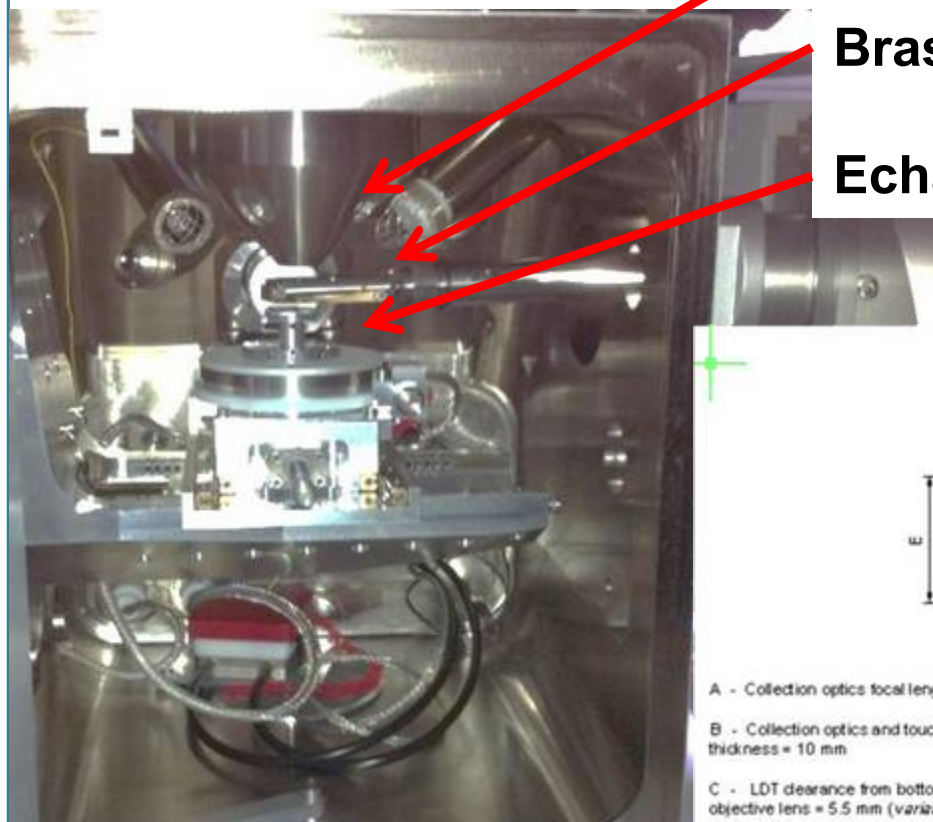
Pour obtenir des informations détaillées sur les tenseurs de contraintes/d'allongement dans les cristallites d'un solide polycristallin, il est nécessaire de connaître l'orientation des cristallites par rapport à un système de coordonnées-table fixe. L'information sur l'orientation cristalline se trouve cependant dans les intensités des raies Raman.

Selon un premier procédé de l'invention, cette orientation cristalline peut être déterminée par évaluation des courbes d'intensité des bandes Raman en fonction des réglages de polarisation de la lumière incidente et diffusée.

[...]

*Extrait du résumé du brevet n° WO 2006029604 A1
(inventeurs Michael Becker et Horst Strunk) publié le 23 mars 2006*

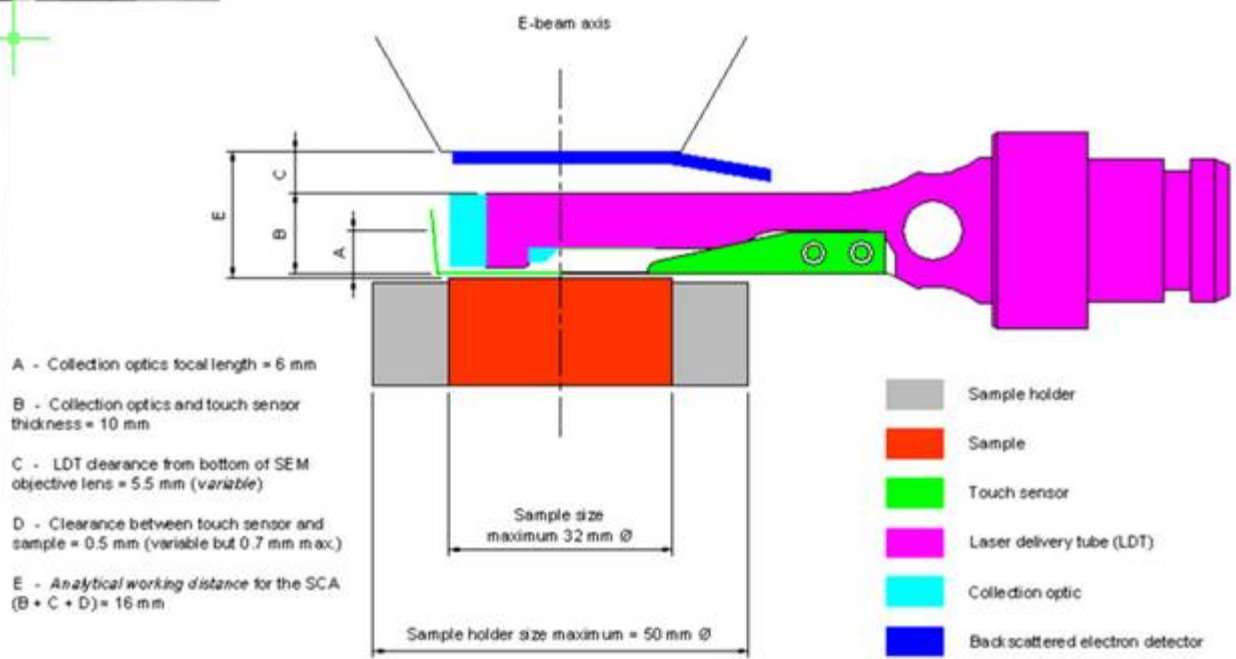
Le couplage



Pièce polaire

Bras de couplage

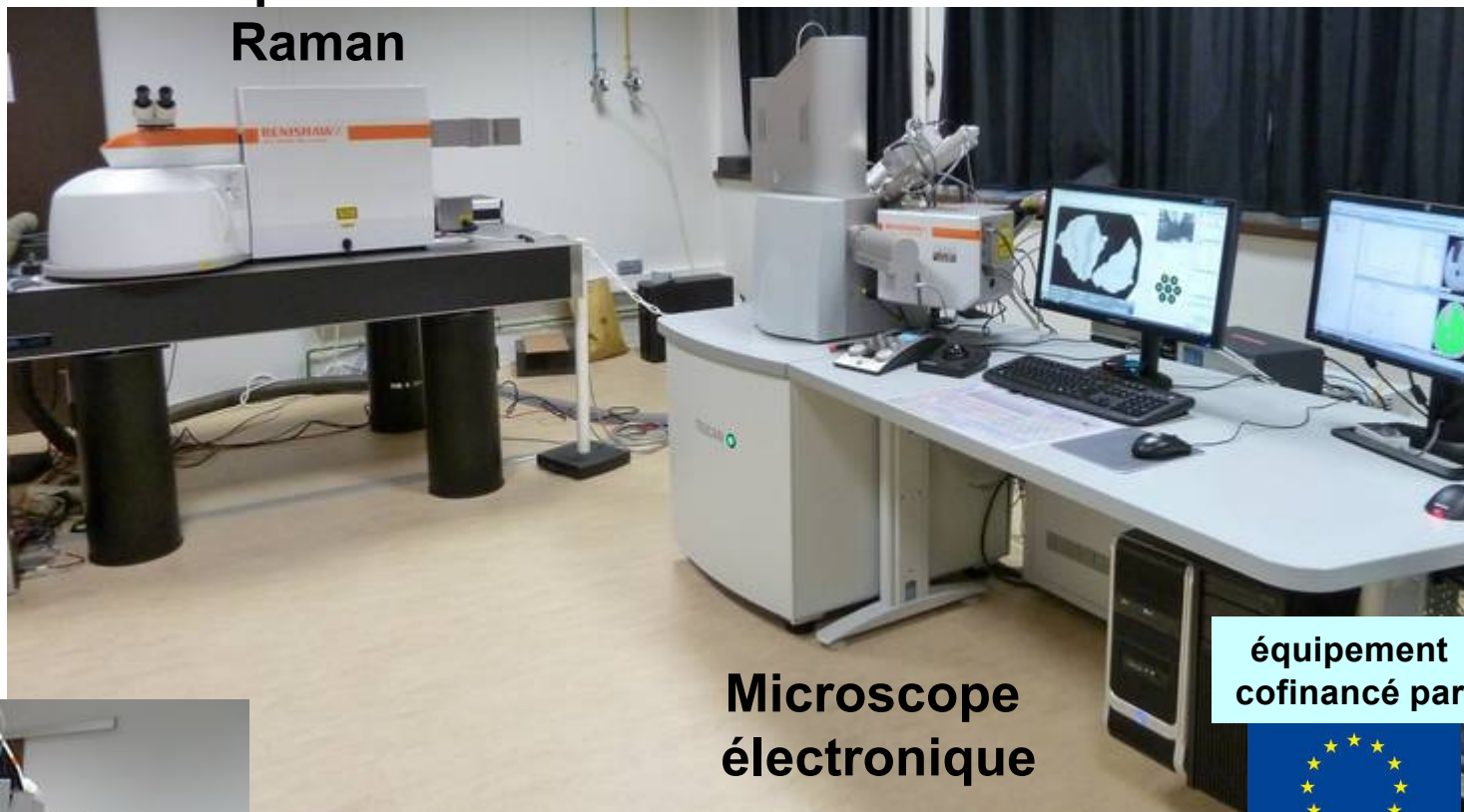
Echantillon



Le MEB-Raman-EBSD

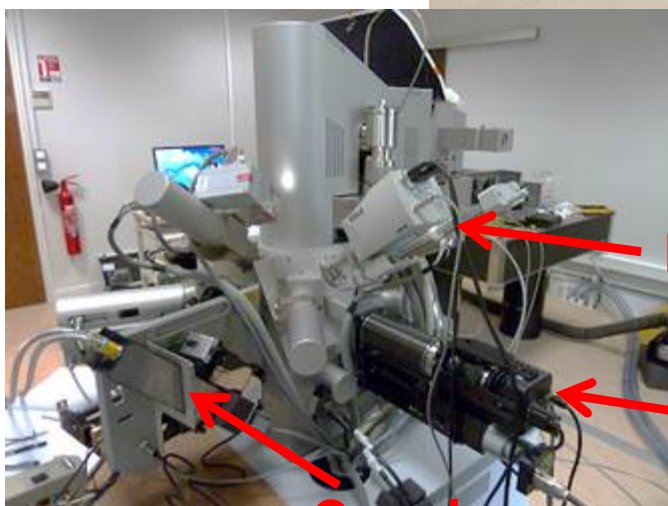
micro-spectromètre

Raman



Microscope
électronique

équipement
cofinancé par



EDS

EBSD

Couplage



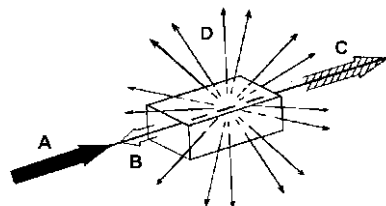
Géosciences pour une Terre durable

brgm

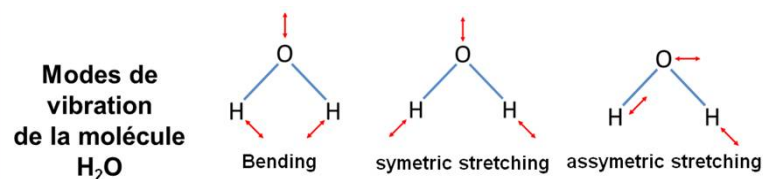
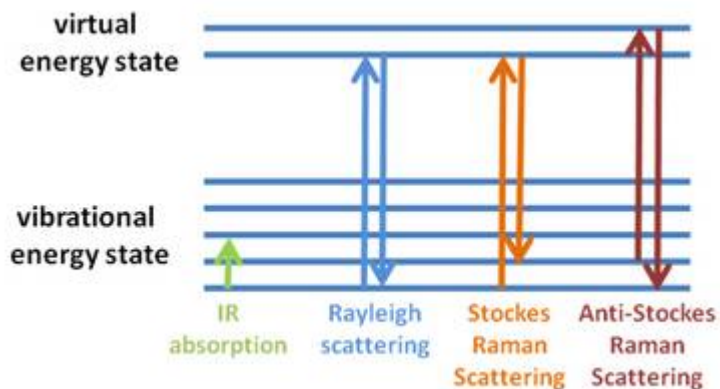
Raman dans l'analyse des phases et orientations

	Raman	EBSD
type d'analyse	spectroscopie vibrationnelle ⇒ groupements moléculaires	diffraction électronique ⇒ position des atomes
Préparation	spectro : RAS couplage : éch. plan, poliss. classique ⇒ simple en général	poliss. haute qualité (méca, électroch, ionique, ...) ⇒ peut être complexe, voire bloquant
identification de phases	bibliothèque de spectres, identification de bandes, simulation numérique	couplage EBSD (cristallographie, base de données) avec chimie (EDS)
polymorphes	spectres différents	diagrammes de diffraction différents
orientation	rapports d'intensités	indexation des bandes du cliché de diffraction
écart à la structure théorique	très sensible aux substitution, au désordre local...	en général assez peu sensible

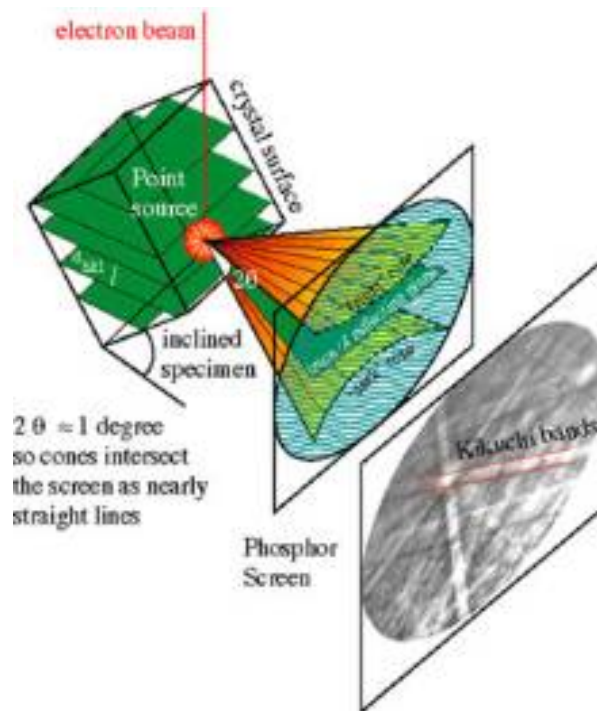
Type d'analyse



- A exciting radiation (wavenumber ν_0)
- B reflection (wavenumber ν_0)
- C transmission (wavenumber ν_0)
- D scattering Rayleigh (wavenumber ν_0)
Raman (wavenumber $\nu_0 \pm \nu_s$)



Résolution X,Y : jusqu'à 1 μm
Résolution en Z : selon confocalité



Résolution: jusqu'à quelques dizaines de nm

Raman dans l'analyse des phases et orientations

	Raman	EBSD
type d'analyse	spectroscopie vibrationnelle ⇒ groupements moléculaires	diffraction électronique ⇒ position des atomes
Préparation	spectro : RAS couplage : éch. plan, poliss. classique ⇒ simple en général	poliss. haute qualité (méca, électroch, ionique, ...) ⇒ peut être complexe, voire bloquant
identification de phases	bibliothèque de spectres, identification de bandes, simulation numérique	couplage EBSD (cristallographie, base de données) avec chimie (EDS)
polymorphes	spectres différents	diagrammes de diffraction différents
orientation	rapports d'intensités	indexation des bandes du cliché de diffraction
écart à la structure théorique	très sensible aux substitution, au désordre local...	en général assez peu sensible

Préparation d'échantillon

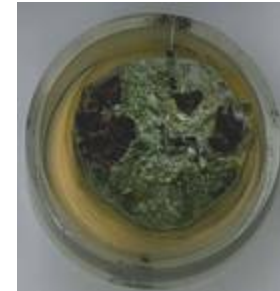
**Forte rugosité
(millimétrique)**



**faible rugosité
($< 600 \mu\text{m}$)
poli "standard"**



**poli
"haute qualité"
($< 100 \text{ nm}$)**



Raman (Spectromètre)

oui

(objectif LF)

oui

(event. objectif LF)

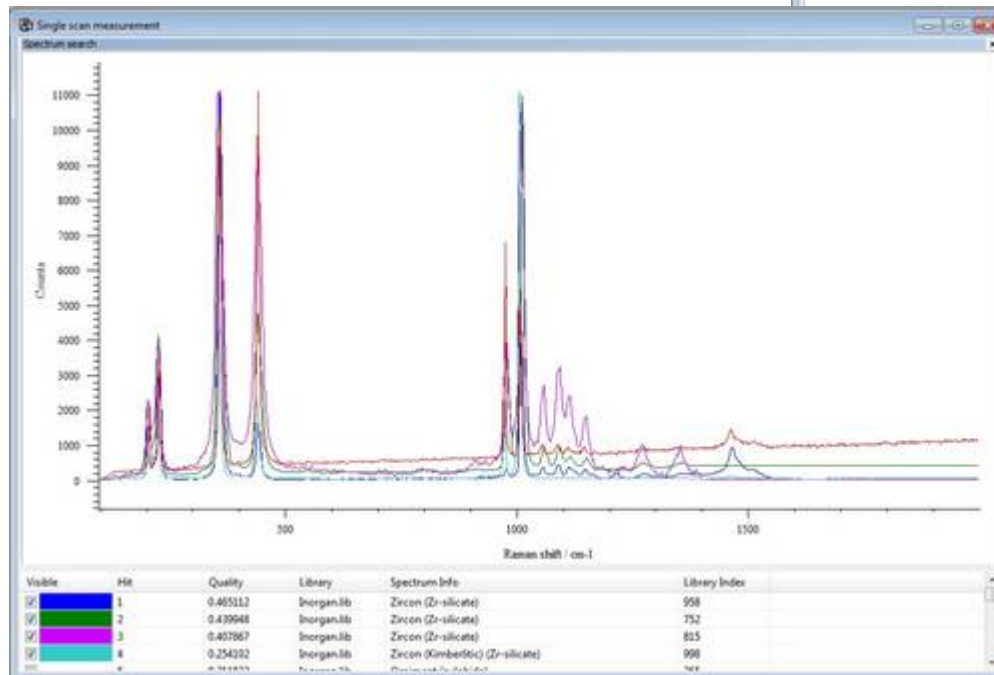
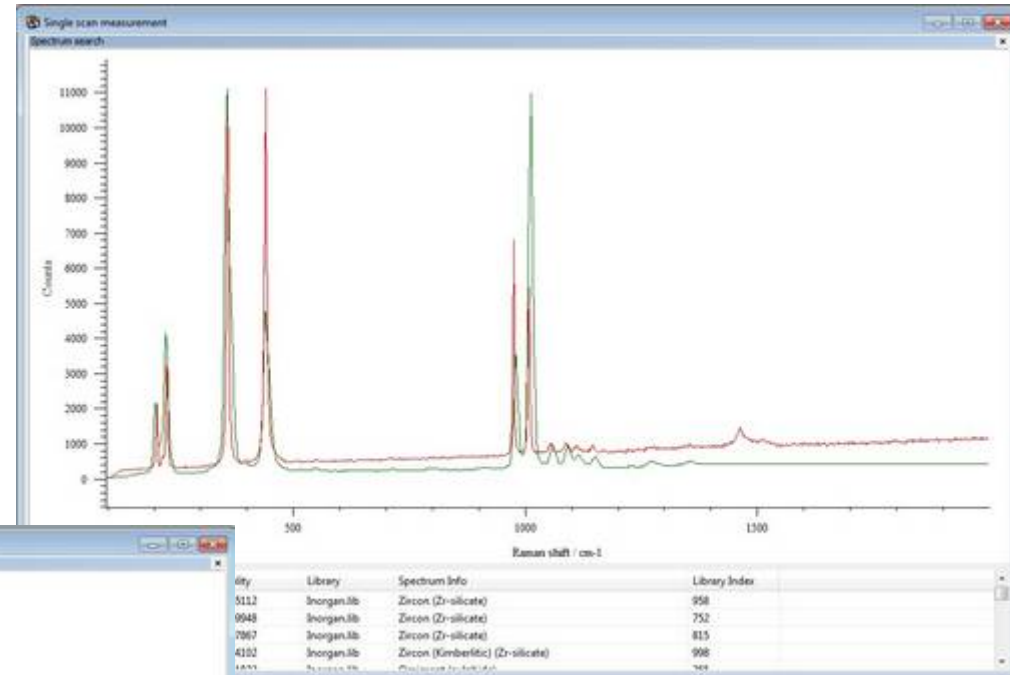
oui

Raman dans l'analyse des phases et orientations

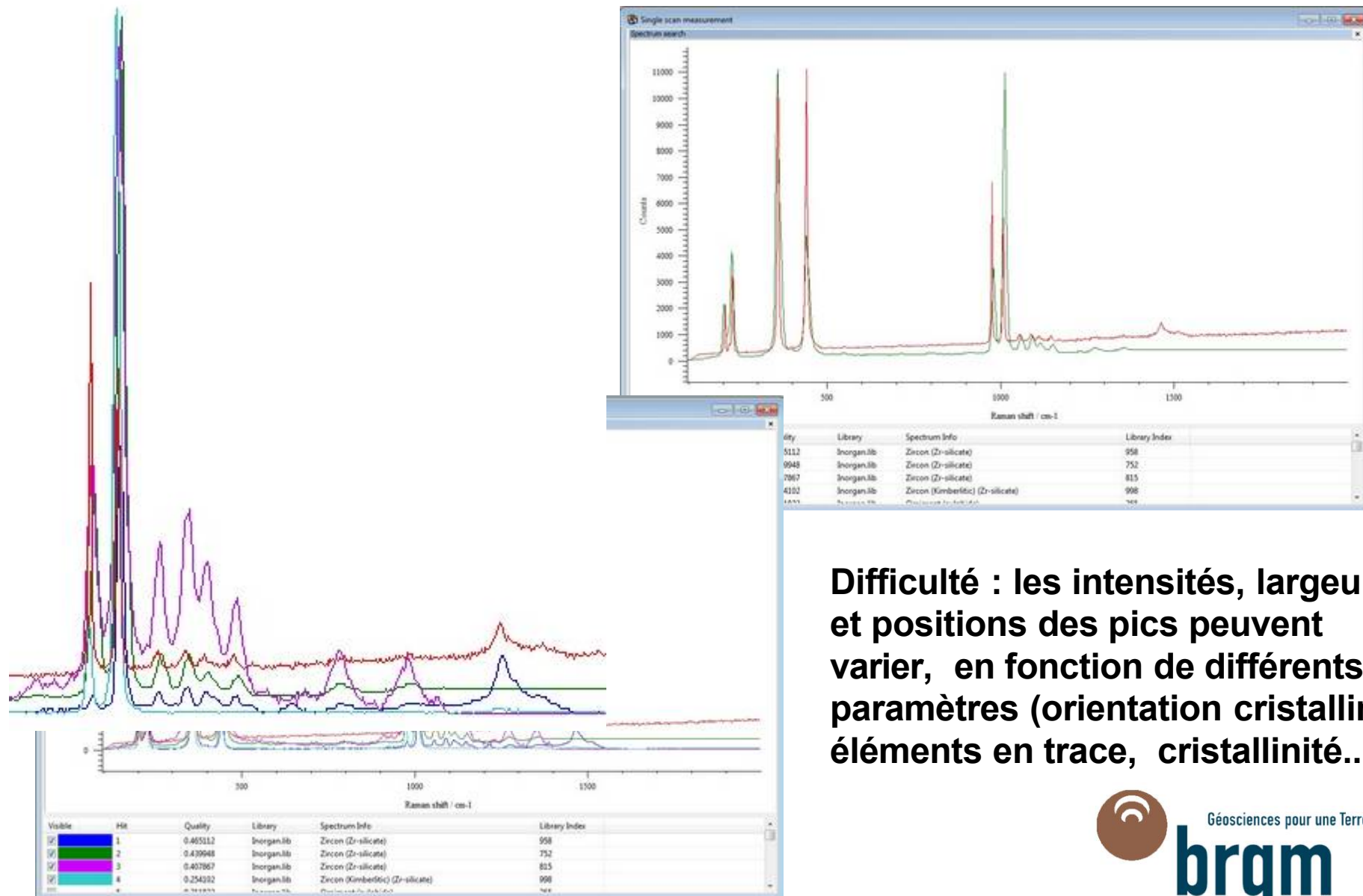
	Raman	EBSD
type d'analyse	spectroscopie vibrationnelle ⇒ groupements moléculaires	diffraction électronique ⇒ position des atomes
Préparation	spectro : RAS couplage : éch. plan, poliss. classique ⇒ simple en général	poliss. haute qualité (méca, électroch, ionique, ...) ⇒ peut être complexe, voire bloquant
identification de phases	bibliothèque de spectres, identification de bandes, simulation numérique	couplage EBSD (cristallographie, base de données) avec chimie (EDS)
polymorphes	spectres différents	diagrammes de diffraction différents
orientation	rapports d'intensités	indexation des bandes du cliché de diffraction
écart à la structure théorique	très sensible aux substitution, au désordre local...	en général assez peu sensible

Identification de phases en Raman

L'identification de la phase se fait par recherche dans une base de données de spectres. Des données de chimie élémentaire peuvent être nécessaires (EDS par exemple)

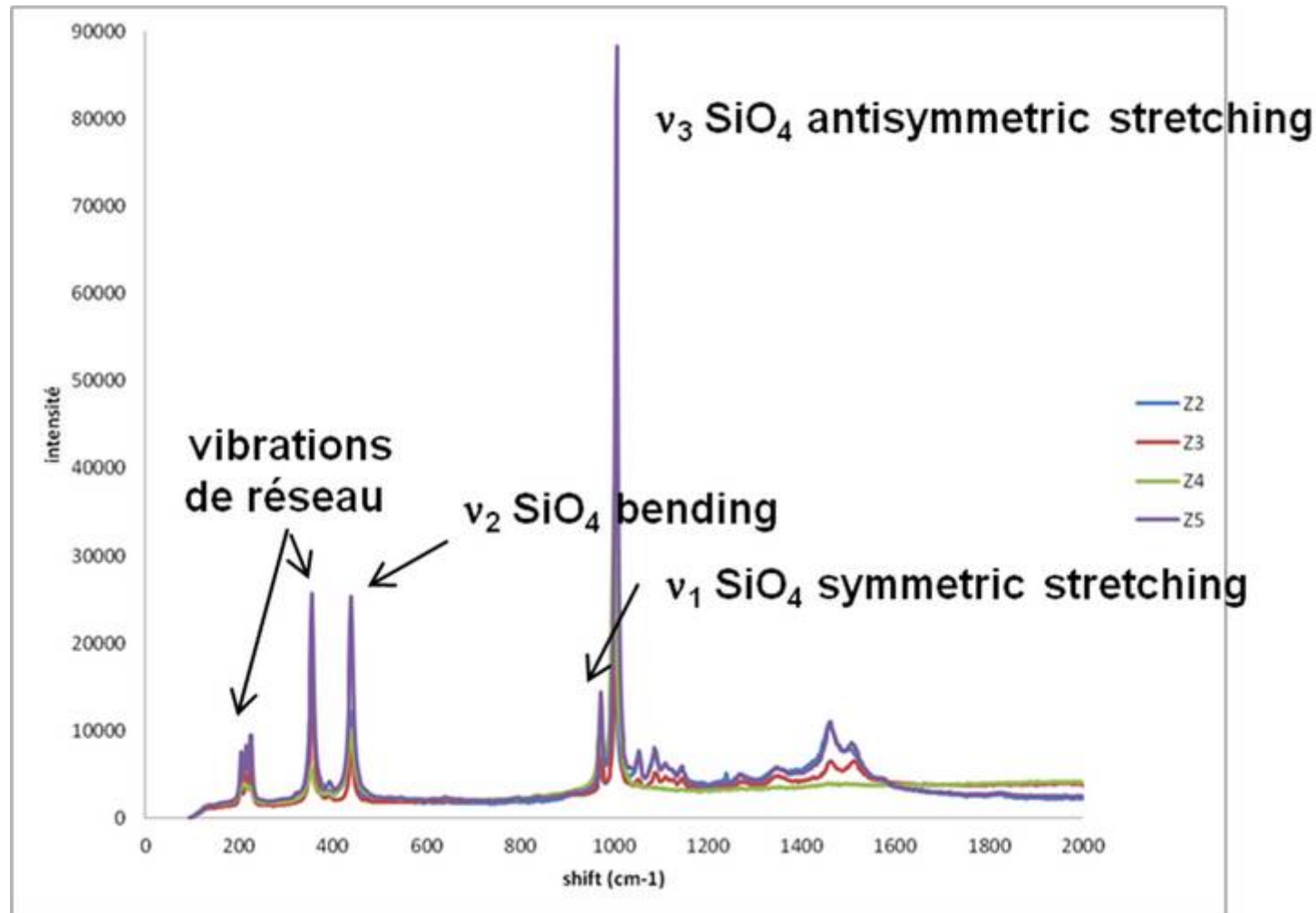


Identification de phases en Raman

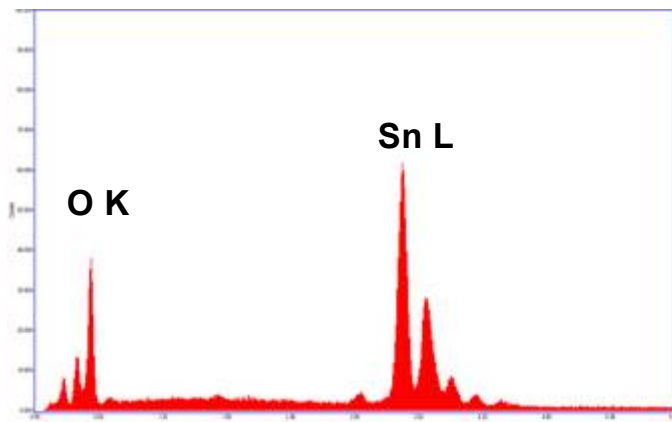


Difficulté : les intensités, largeurs et positions des pics peuvent varier, en fonction de différents paramètres (orientation cristalline, éléments en trace, cristallinité...)

Zircon ZrSiO_4 - Identification des bandes Raman

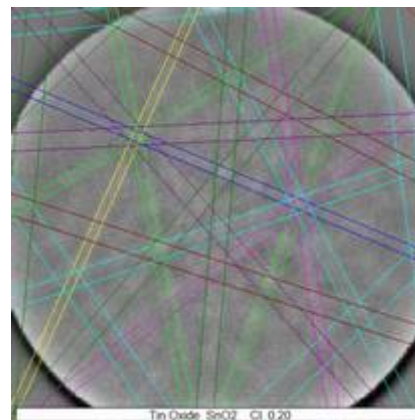
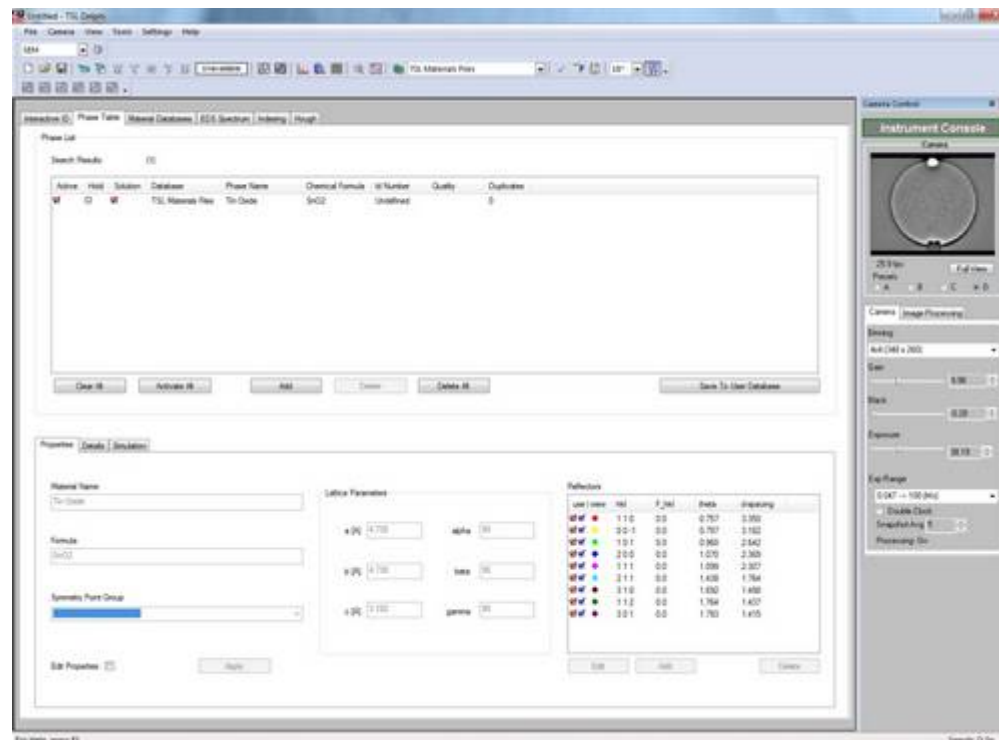
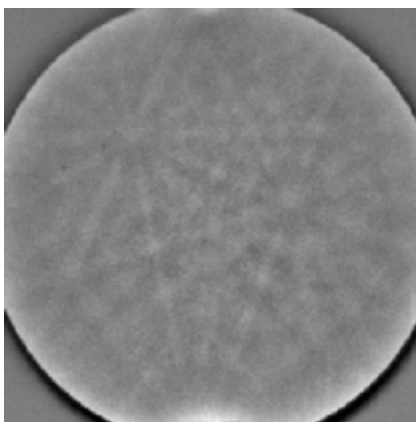


Identification de phases en EBSD

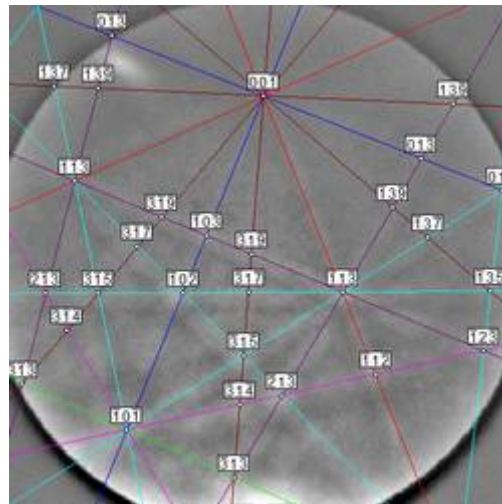
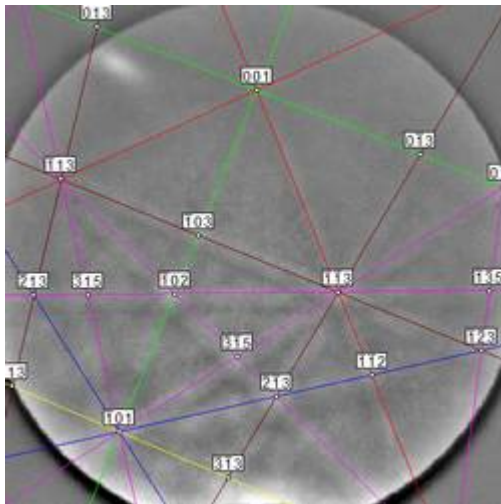


EDS

EBSD



Identification de phases en EBSD



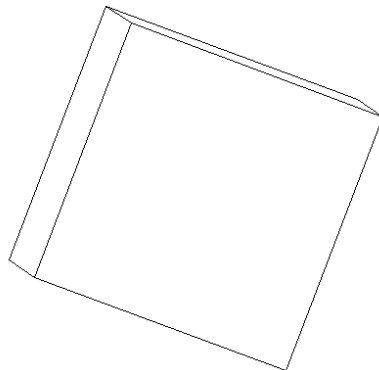
Indexation d'un cliché EBSD acquis sur un monocristal de Rutile
a - phase = Rutile
b - phase = cassiterite

Rutile :
a = 4.594, c = 2.958
Tetragonal - Ditetragonal Dipyramidal
Space Group: P 4/mnm

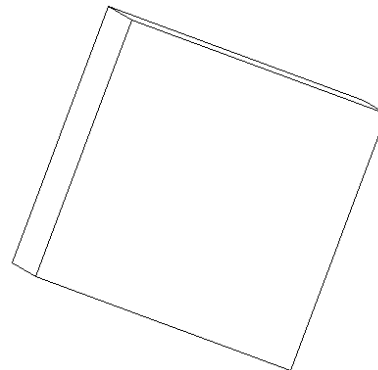
Cassiterite :
Tetragonal - Ditetragonal Dipyramidal
Space Group: P 4/mnm
a = 4.738, c = 3.118

⇒ même système cristallin,
paramètres de maille proches

L'EBSD seul ne permet pas
toujours l'identification

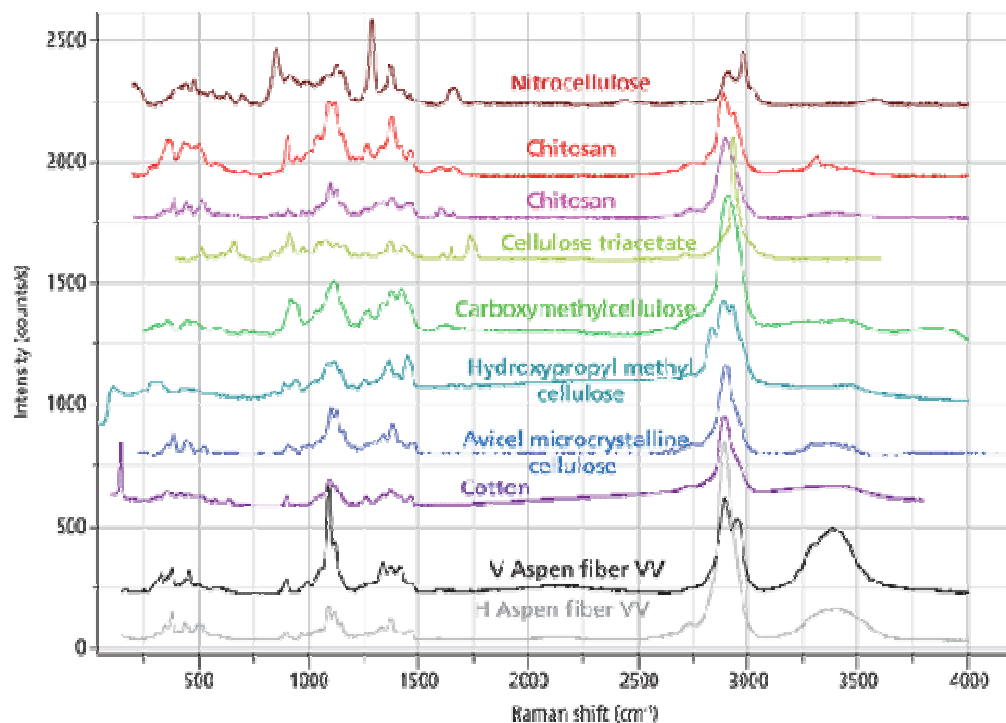


a



b

Cas spécifiques : matériaux amorphes

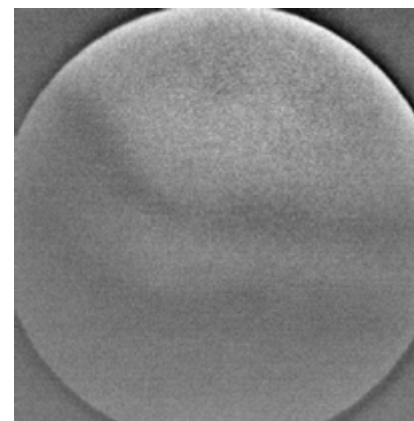


Spectres Raman de cellulose et de dérivés de cellulose

d'après F. Adar - Spectroscopy Volume 27, Issue 6 (2012), pp. 14-18

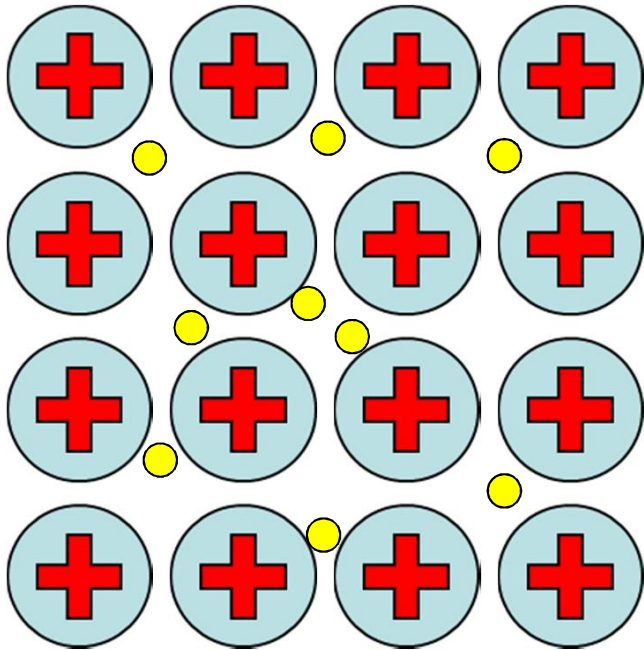
La spectroscopie Raman permet d'étudier des matériaux amorphes ou faiblement cristallisés (polymères, verres...).

Pas de diffraction en EBSD



EBSD sur silice vitreuse

Cas spécifiques : métaux et alliages



L'EBSD est parfaitement adaptée à l'étude des métaux et alliages (à l'exception des verres métalliques).

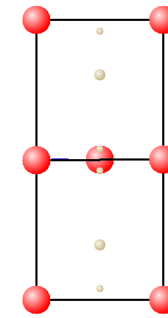
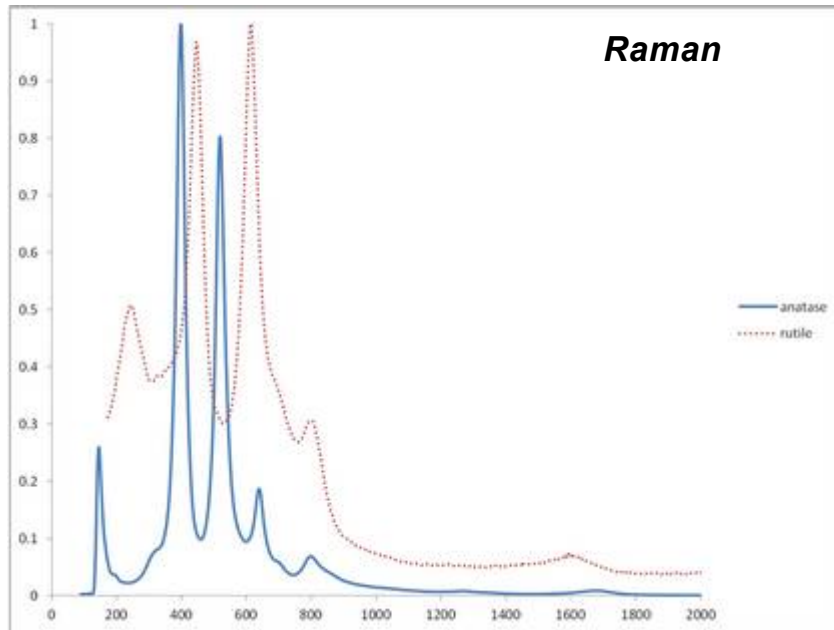
En revanche, les métaux massifs et parfaitement purs ne présentent pas de bandes en Raman.

Absence de polarisabilité (liaison métallique)

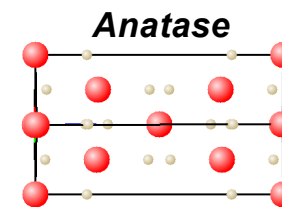
Raman dans l'analyse des phases et orientations

	Raman	EBSD
type d'analyse	spectroscopie vibrationnelle ⇒ groupements moléculaires	diffraction électronique ⇒ position des atomes
Préparation	spectro : RAS couplage : éch. plan, poliss. classique ⇒ simple en général	poliss. haute qualité (méca, électroch, ionique, ...) ⇒ peut être complexe, voire bloquant
identification de phases	bibliothèque de spectres, identification de bandes, simulation numérique	couplage EBSD (cristallographie, base de données) avec chimie (EDS)
polymorphes	spectres différents	diagrammes de diffraction différents
orientation	rapports d'intensités	indexation des bandes du cliché de diffraction
écart à la structure théorique	très sensible aux substitution, au désordre local...	en général assez peu sensible

Polymorphes : TiO₂ Rutile et anatase

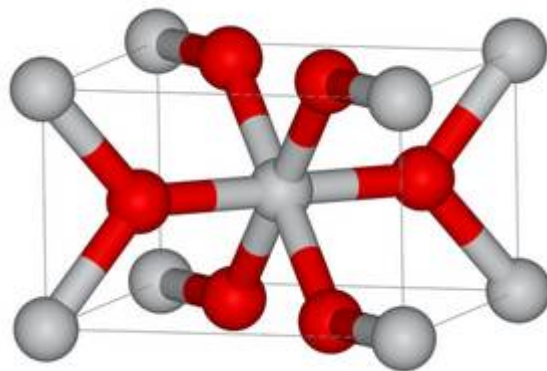
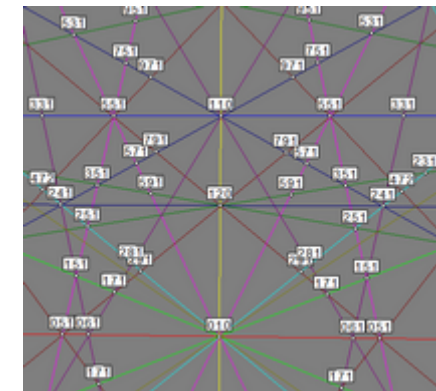
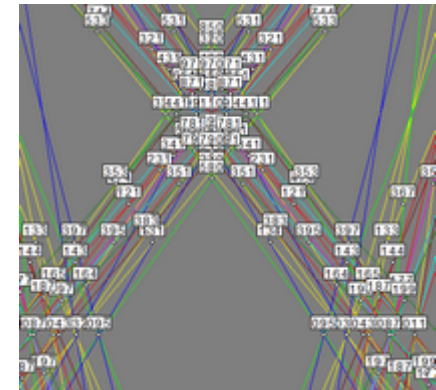


Rutile

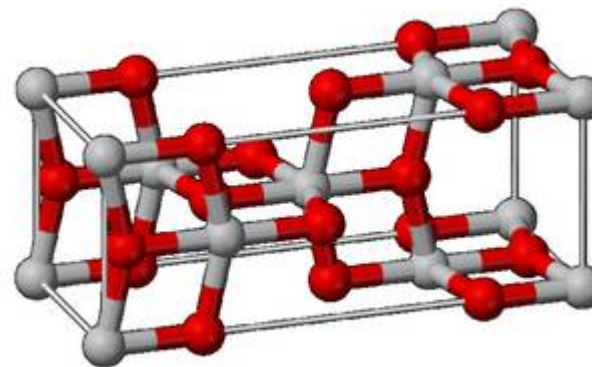


Anatase

EBSD



Rutile
tétragonal
 $a = 4,5933 \text{ \AA}$, $c = 2,9592 \text{ \AA}$



Anatase
tétragonal centré
 $a = 3.793 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$



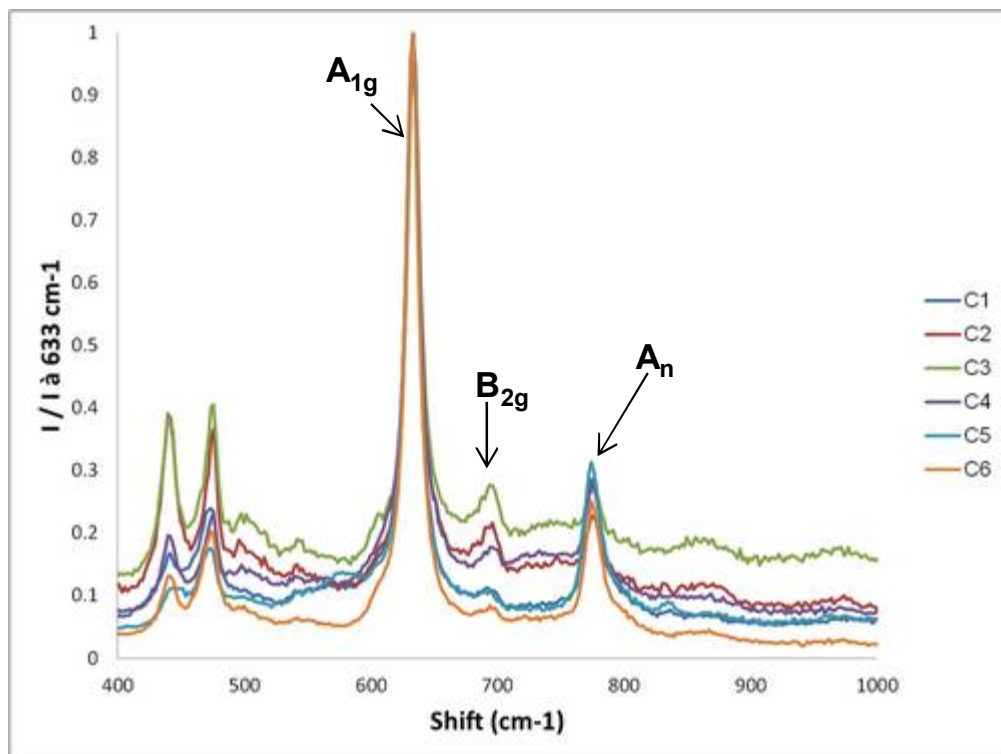
Géosciences pour une Terre durable

brgm

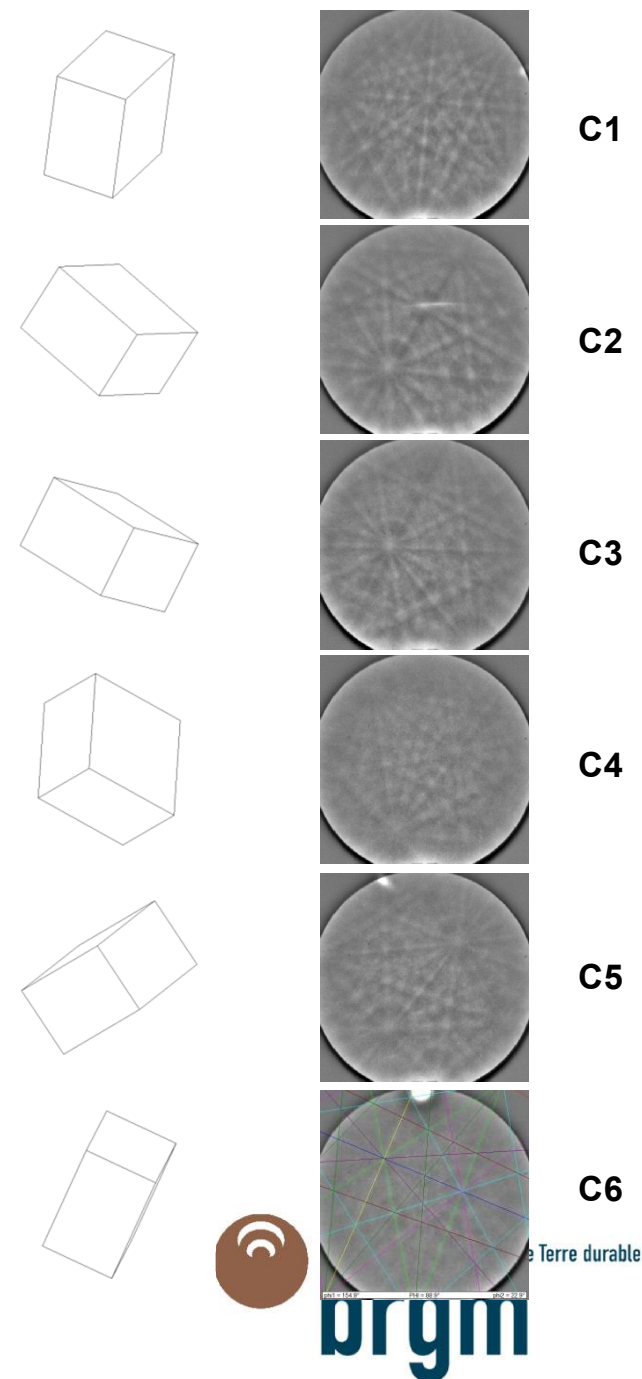
Raman dans l'analyse des phases et orientations

	Raman	EBSD
type d'analyse	spectroscopie vibrationnelle ⇒ groupements moléculaires	diffraction électronique ⇒ position des atomes
Préparation	spectro : RAS couplage : éch. plan, poliss. classique ⇒ simple en général	poliss. haute qualité (méca, électroch, ionique, ...) ⇒ peut être complexe, voire bloquant
identification de phases	bibliothèque de spectres, identification de bandes, simulation numérique	couplage EBSD (cristallographie, base de données) avec chimie (EDS)
polymorphes	spectres différents	diagrammes de diffraction différents
orientation	rapports d'intensités	indexation des bandes du cliché de diffraction
écart à la structure théorique	très sensible aux substitution, au désordre local...	en général assez peu sensible

Cassiterite SnO₂ - orientation



Dans la cassiterite, l'orientation cristalline est marquée par une variation de l'intensité de la bande B_{2g} .



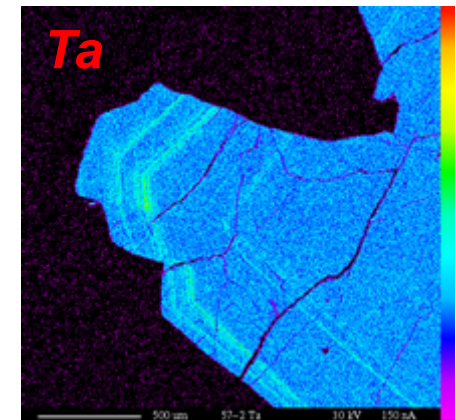
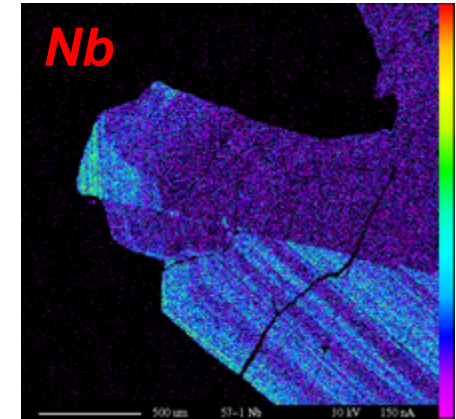
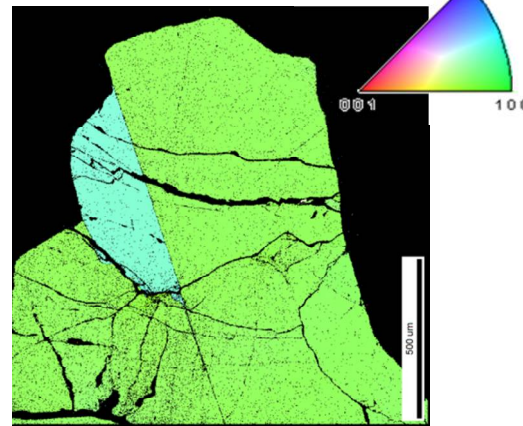
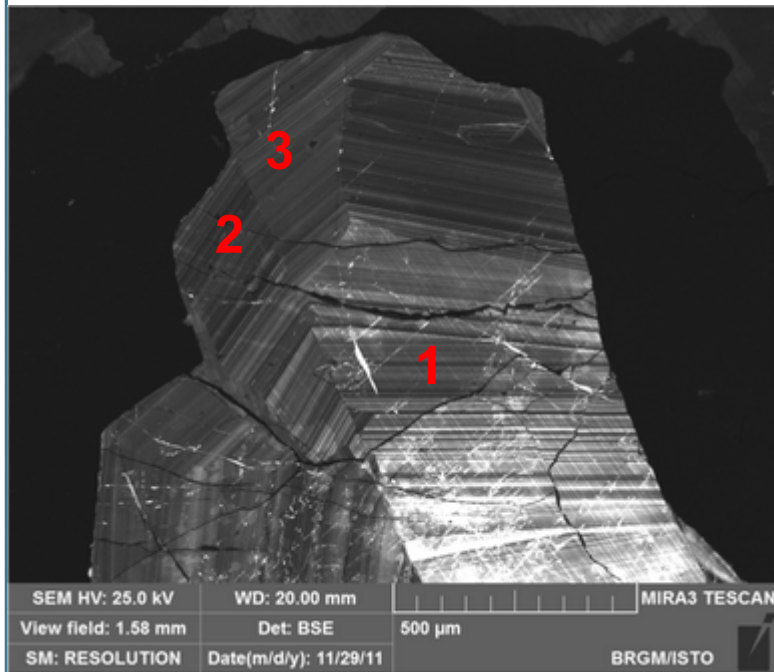
brgm

Terre durable

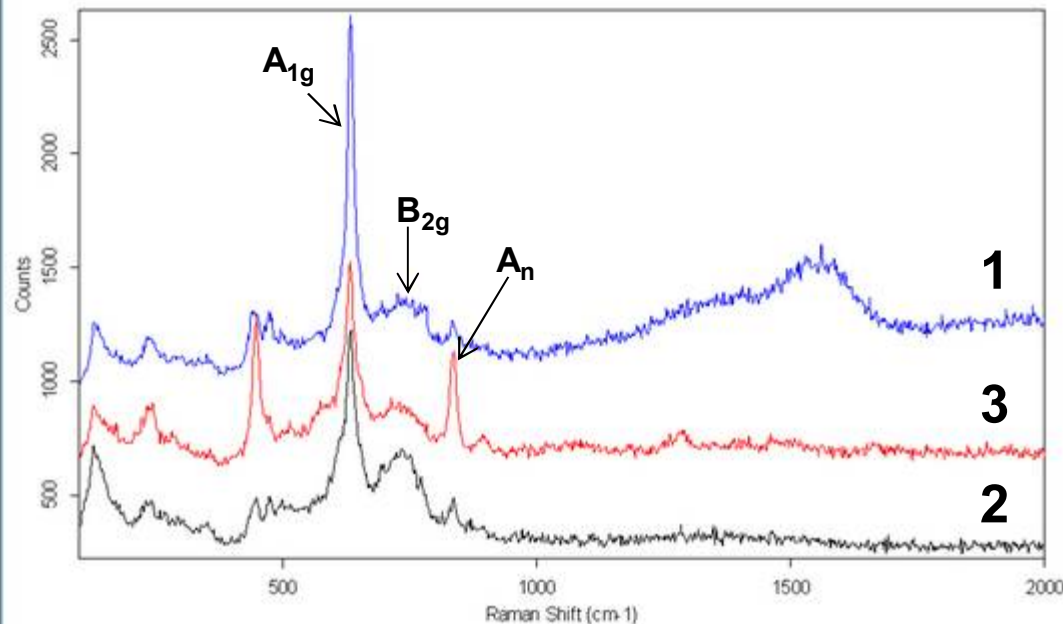
Raman dans l'analyse des phases et orientations

	Raman	EBSD
type d'analyse	spectroscopie vibrationnelle ⇒ groupements moléculaires	diffraction électronique ⇒ position des atomes
Préparation	spectro : RAS couplage : éch. plan, poliss. classique ⇒ simple en général	poliss. haute qualité (méca, électroch, ionique, ...) ⇒ peut être complexe, voire bloquant
identification de phases	bibliothèque de spectres, identification de bandes, simulation numérique	couplage EBSD (cristallographie, base de données) avec chimie (EDS)
polymorphes	spectres différents	diagrammes de diffraction différents
orientation	rapports d'intensités	indexation des bandes du cliché de diffraction
écart à la structure théorique	très sensible aux substitution, au désordre local...	en général assez peu sensible

Écart à la structure théorique



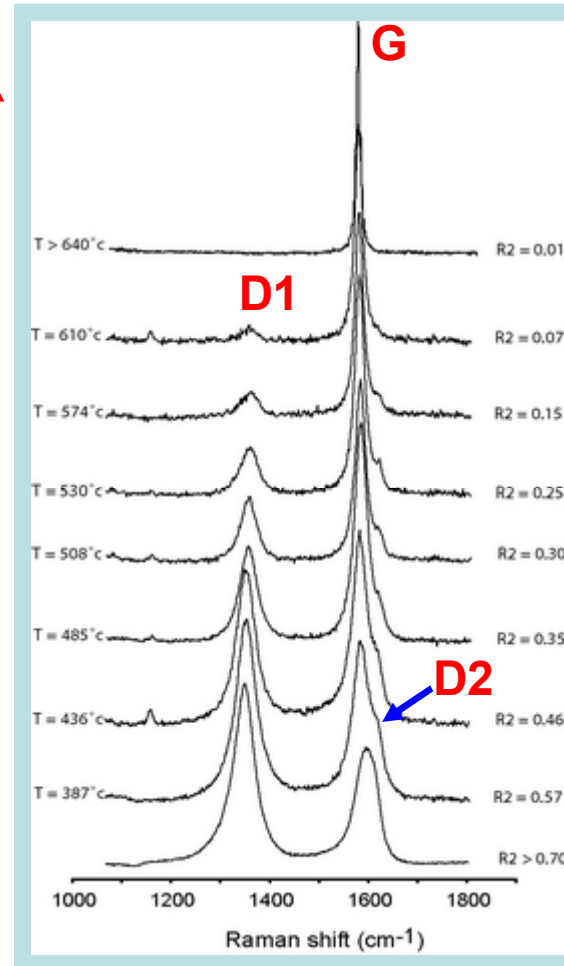
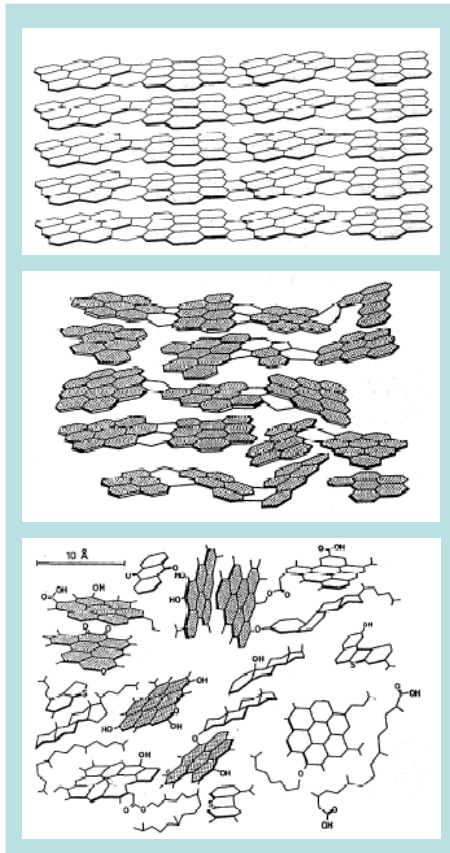
CL



Dans la cassiterite, la présence d'éléments autres que Sn et O dans le réseau est caractérisé par un shift de la bande A_{1g} et une variation d'intensité de la bande A_n .

Exemple du carbone

Organisation croissante de matière organique



La spectroscopie Raman permet d'accéder à une information de degré d'organisation du matériau.

Cette information permet ensuite de remonter à des informations sur le matériau.

La micro-spectroscopie Raman est appliquée à l'étude de la matière carbonée présente dans les roches, pour déterminer la température maximale atteinte par la roche (géothermométrie)*.

RAMAN ET ORIENTATION

QUELQUES EXEMPLES BIBLIOGRAPHIQUES

Spectre Raman de la barytine (BaSO_4)

EFFECT OF CRYSTAL ORIENTATION ON THE RAMAN SPECTRUM OF BARYTES

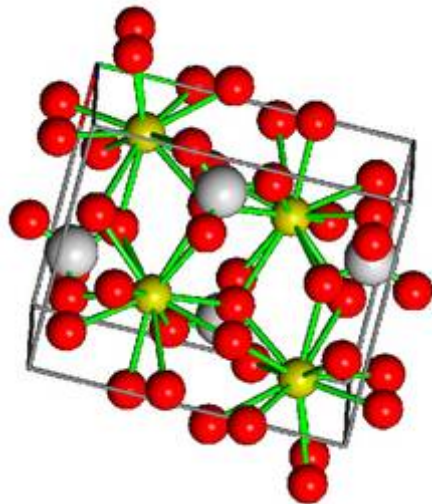
BY T. A. S. BALAKRISHNAN

(From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore)

Received August 8, 1941

(Communicated by Prof. Sir C. V. Raman, Kt., F.R.S., N.L.)

Proceedings of Indian Academy of Sciences, Section A Vol. XIV p. 257



maille élémentaire de BaSO_4

$a = 8.878$, $b = 5.45$, $c = 7.152$,
Système: Orthorhombique
Groupe d'espace: $Pbnm$

⇒ Étude de l'influence de l'orientation cristalline d'une phase cristalline en corrélation avec la polarisation des rayonnements incident et diffusé sur le spectre Raman.



Cristaux de barytine (photos: D. Bruyere - BRGM)

Spectre Raman de la barytine (BaSO_4)

Cristaux naturels centimétriques de barytine (collection de C.V. Raman)
3 plans de clivage parfaits : (001), (110), (1 -1 0)

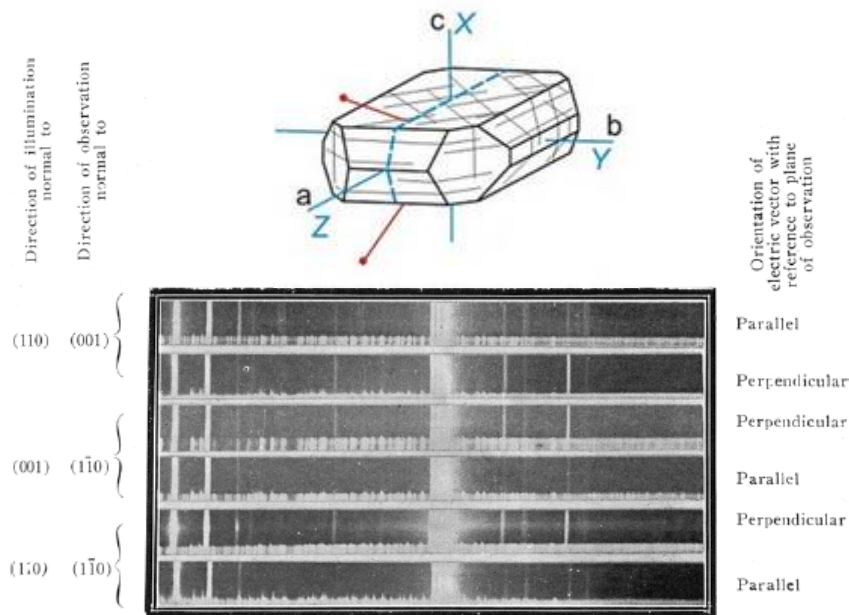


FIG. 2. Raman Spectra of Barium Sulphate with incident polarised light

Direction of illumination normal to	Frequency shifts in wave numbers per centimetre						
	(110)	(001)	(110)	Krishnamurti	Nisi	Rasetti	
Direction of observation normal to	(110)	(110)	(001)				
	452 (5)			} 455	453	451	
		458 (5)	458 (5)				462
		614 (4)	614 (4)			614	
	620 (4)					631	
		638 (4)	638 (2)		639		
	650 (3)					647	
	989 (10)	989 (10)	989 (10)	988	988	989	
		1038 (0)					
		1082 (1)					
	1088 (0)		1088 (1)				
	1109 (1)					1105	
		1136 (4)			} 1139		
	1142 (2)		1142 (3)				1141
		1158 (2)	1138 (1)				
	1170 (2)					1167	

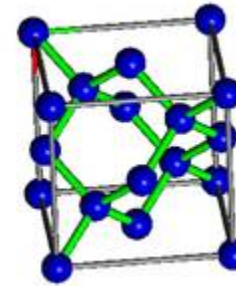
⇒ **Mise en évidence expérimentale de l'influence de l'orientation cristalline sur le spectre Raman (shift, présence/absence de bandes)**

Orientation locale de cristaux de diamants



Diamond and Related Materials 5 (1996) 1333–1343

**DIAMOND
AND
RELATED
MATERIALS**



maille élémentaire du diamant

$a = 3.5668 \text{ \AA}$

Système: cubique

Groupe d'espace: $F d3m$

Determination of local crystal orientation of diamond using polarized Raman spectra

J. Mossbrucker, T.A. Grotjohn

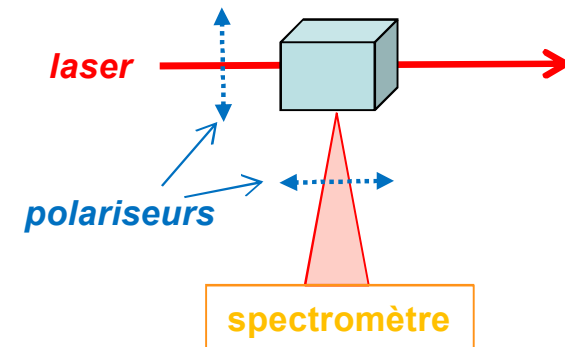
Department of Electrical Engineering, Michigan State University, East Lansing, MI 48824, USA

⇒ Détermination de l'orientation de cristaux sub-micrométriques dans un film de diamant par spectroscopie Raman polarisée.

Raman polarisé

- Acquisition de spectres de polarisation soit parallèle, soit perpendiculaire à la polarisation du laser d'excitation
- Mesure réalisée par l'insertion d'un polariseur sur le trajet du faisceau entre l'échantillon et le spectromètre

⇒ Informations sur la structure moléculaire et l'orientation des molécules dans des matériaux organisés

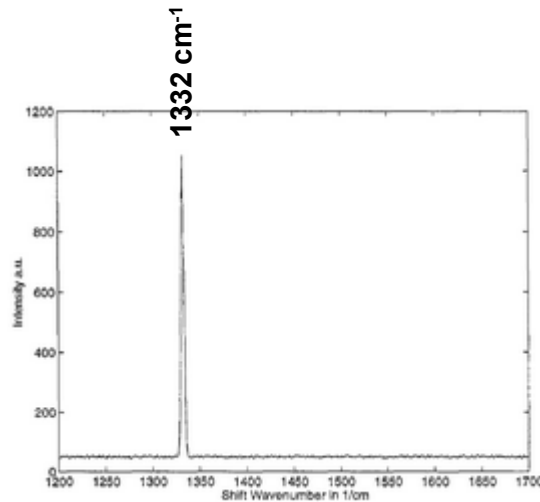


Orientation locale de cristaux de diamants

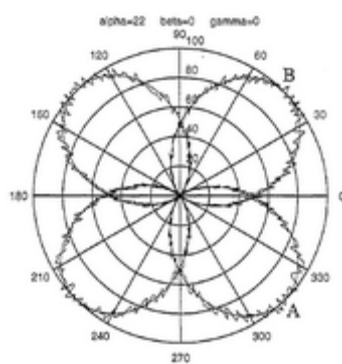
⇒ La détermination de l'orientation du cristal de diamant est réalisée en 2 étapes:

1 - Acquisition du spectre Raman polarisé

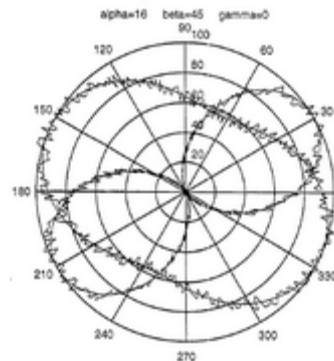
2 - Modélisation du spectre pour déterminer les angles α , β et γ de rotation autour des axes X, Y et Z de l'échantillon



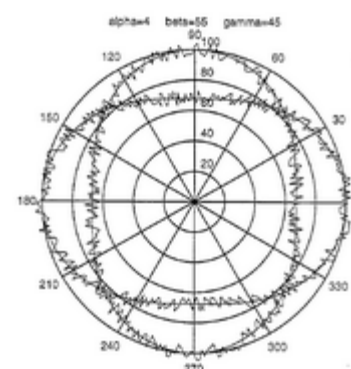
spectre Raman du diamant



monocrystal [001]
intensité de la bande pour une polarisation incidente de (A) +45° / (B) -45°



monocrystal [110]



monocrystal [111]

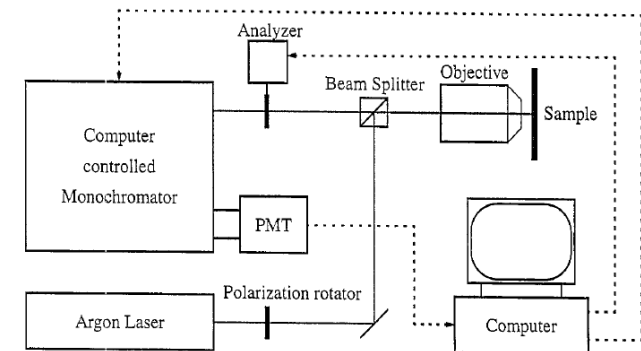


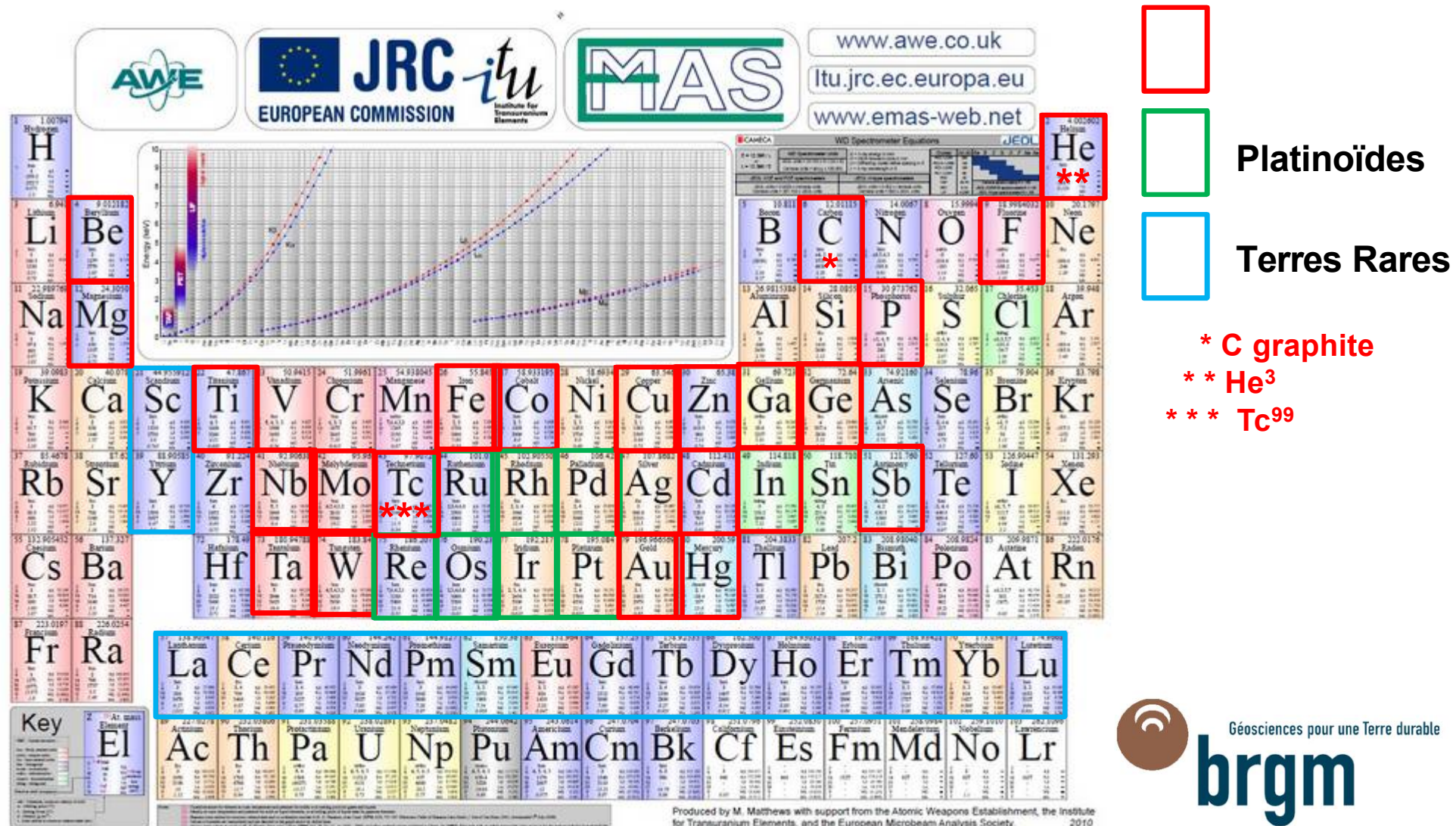
Fig. 8. Micro-Raman spectroscopie.

APPLICATION

LES DÉCHETS ÉLECTRONIQUES : SOURCES SECONDAIRES DE MATIÈRES PREMIÈRES STRATÉGIQUES

Matières premières stratégiques

matières premières dites "critiques", "à risque" ou "stratégiques"



Quelques exemples d'utilisations

Tantale

Micro-condensateurs

Alliages



Néodyme

Aimants permanents (disques durs, voitures électriques, éoliennes)

Béryllium

Transistors haute puissance

Rayons X

Nucléaire

Alliages



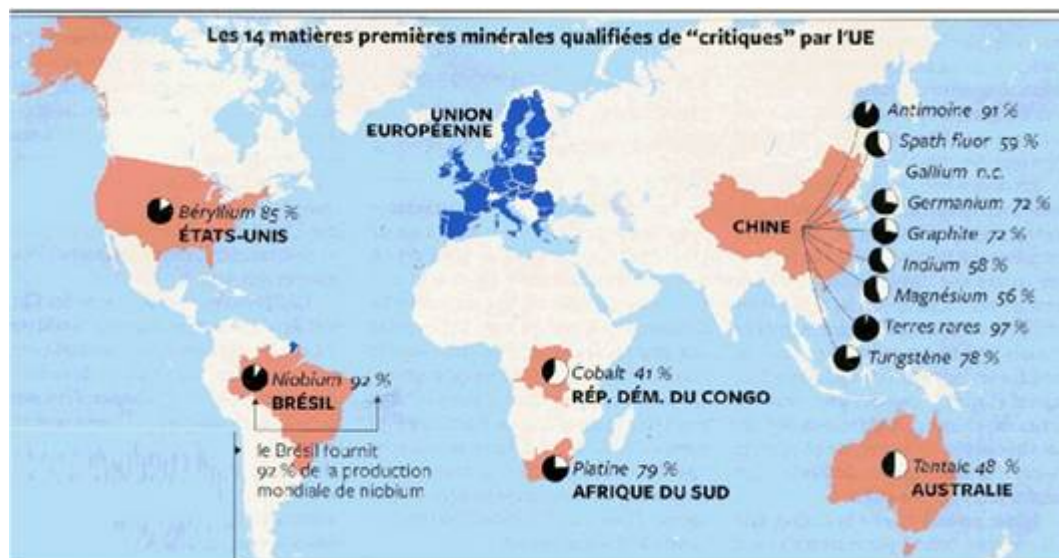
Germanium

Optique civile et militaire

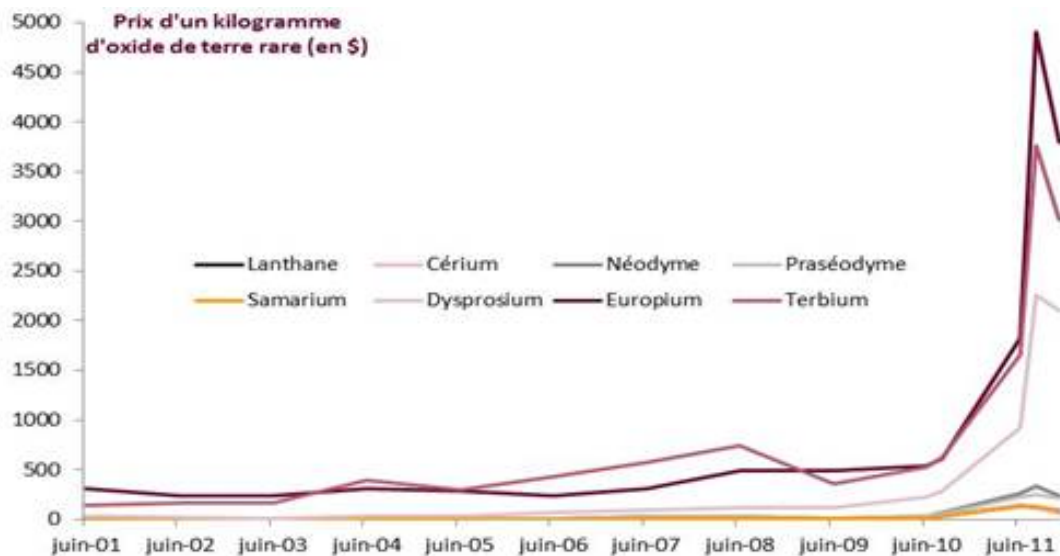
Transistors



Monopole de la Chine et politique de prix élevée



Répartition des ressources de ces métaux



Augmentation des prix des terres rares

Recyclage

Objectifs:

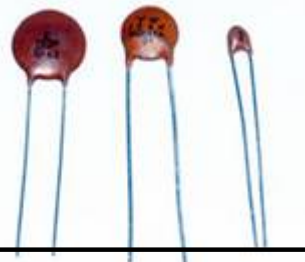
- Couper le lien de dépendance avec la Chine
- intérêt économique et écologique (moins de réactifs et d'énergie que l'extraction minière)



Ampoules à basse consommation
(poudres luminophores riches en terres rares)

4000 t de lampes recyclées :

- 15 t d'yttrium
- 1 t de terbium
- 1 t d'euporium



Déchets électroniques (condensateurs, résistances, aimants...) :

- grande diversité de modèles
- métaux stratégiques (aimants de disques durs à Nb, condensateurs à Ta, luminophores écrans plats à Y...),



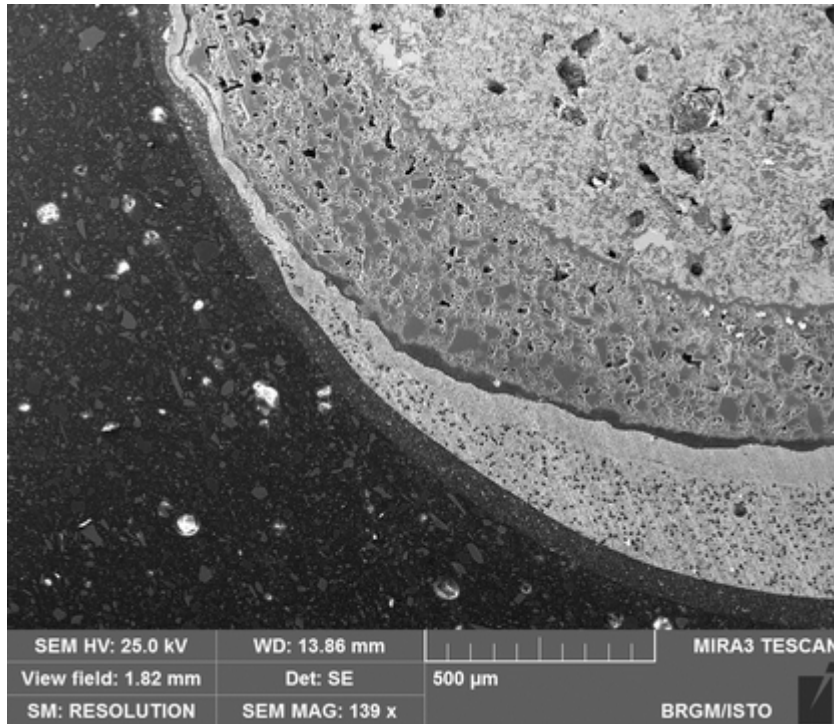
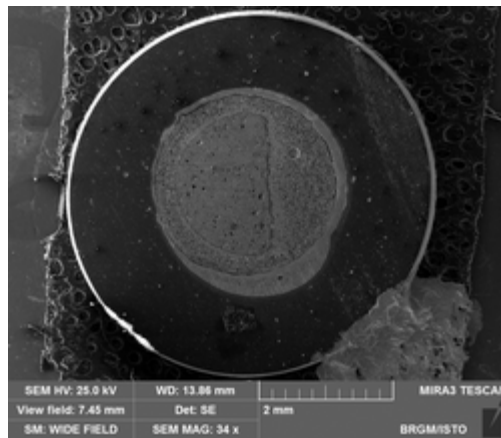
Terres rares



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Préparation du condensateur



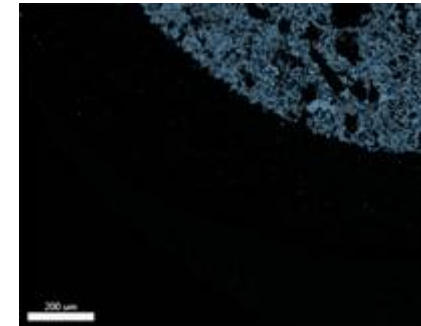
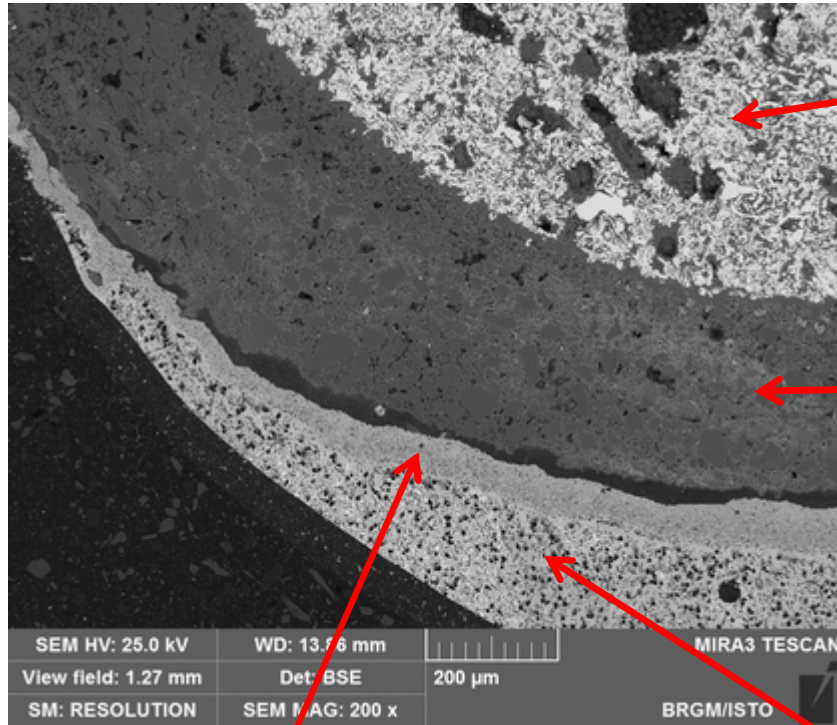
Préparation d'échantillon millimétrique identification des constituants d'un condensateur

Préparation :

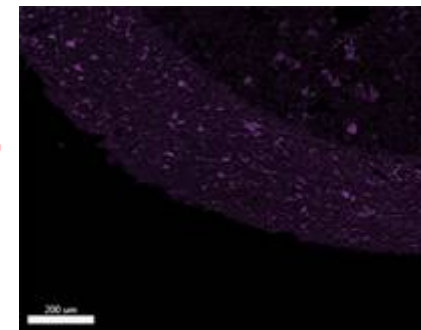
Etape 1 appareil de micro-préparation : coupe +
polissage jusqu'à 1 μm



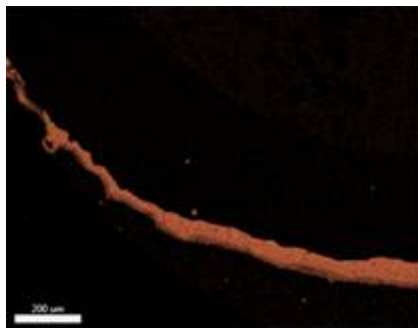
Analyse élémentaire



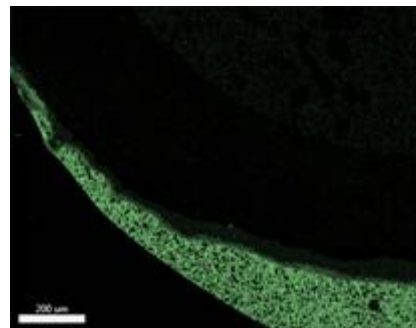
Ta L α
Ta métal ?



Mn K α
Quel oxyde ou hydroxyde ?



Ag L α
Ag métal ?



Sn L α
Sn + Pb : soudure

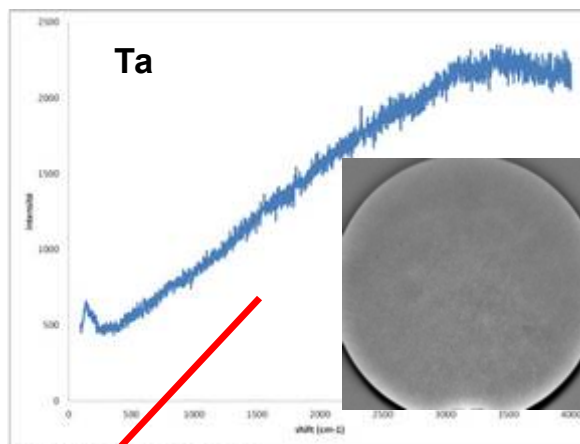
L'analyse EDS (ou WDS) ne permet pas de caractériser complètement les différents éléments du condensateur

⇒ Raman et/ou EBSD ?

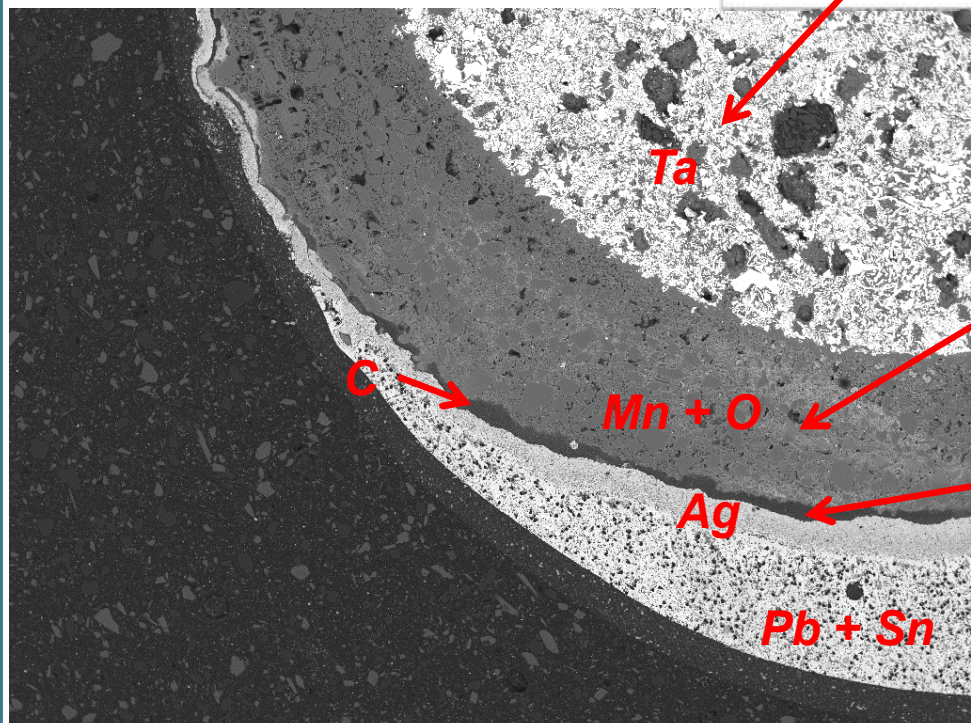
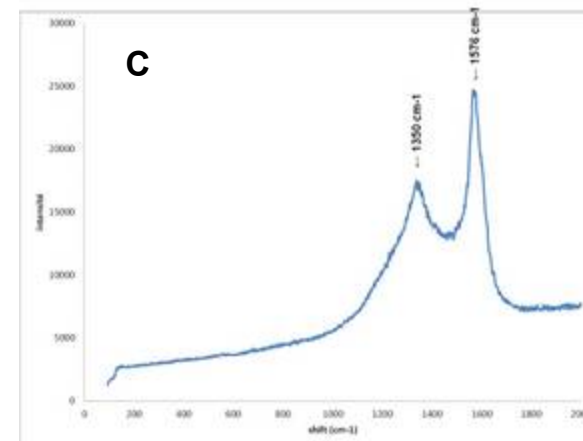
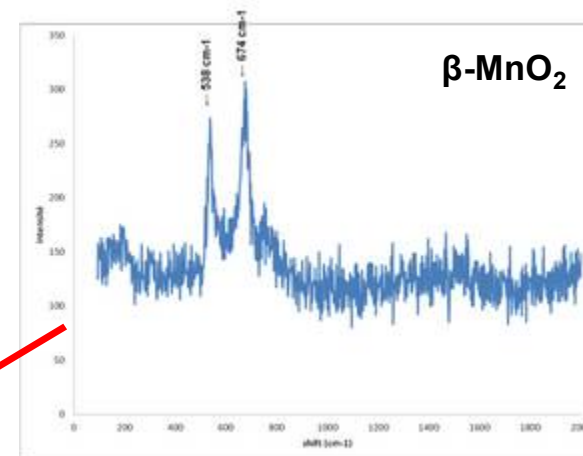
Couplage MEB-Raman

Après étape 1 :

- ⇒ suffisant pour EDS et Raman
- ⇒ Raman ok, y compris dans les creux
- ⇒ pas de pattern en EBSD
- ⇒ pas de bandes Raman sur Ta

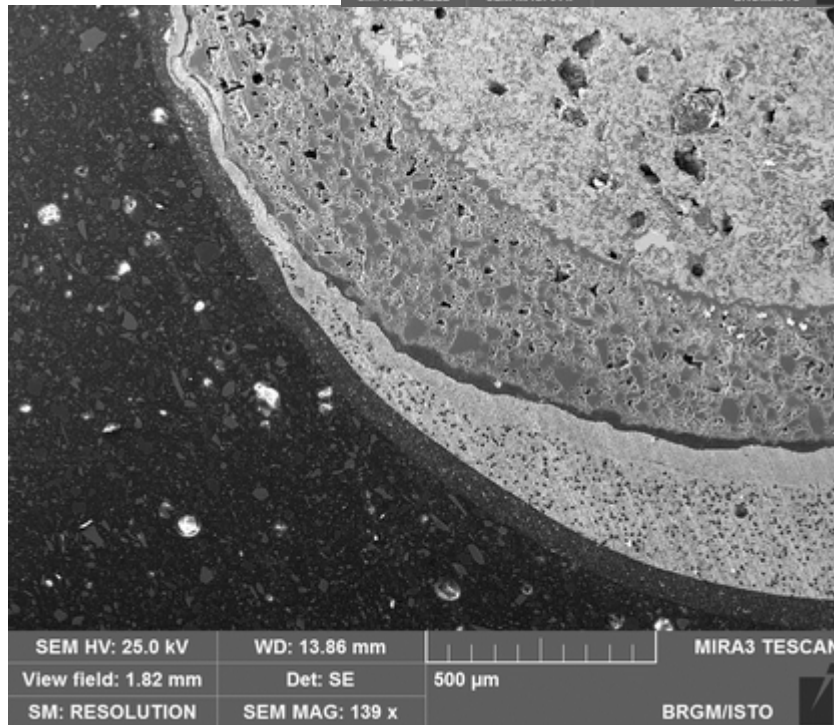
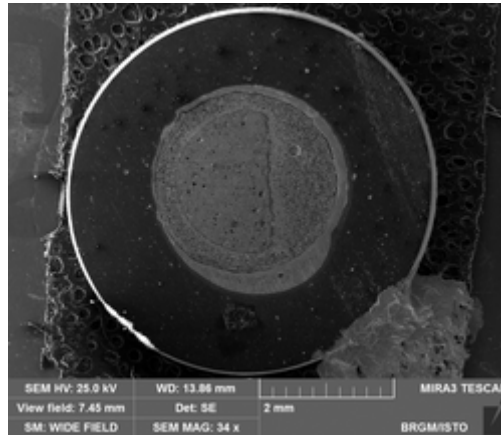


⇒ Le Raman ne permet pas d'identifier la forme de la phase à Tantale



SEM HV: 25.0 kV	WD: 13.86 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 1.82 mm	Det: BSE	500 µm
SM: RESOLUTION	SEM MAG: 139 x	BRGM/ISTO

Préparation du condensateur



Préparation d'échantillon millimétrique
identification des constituants d'un condensateur

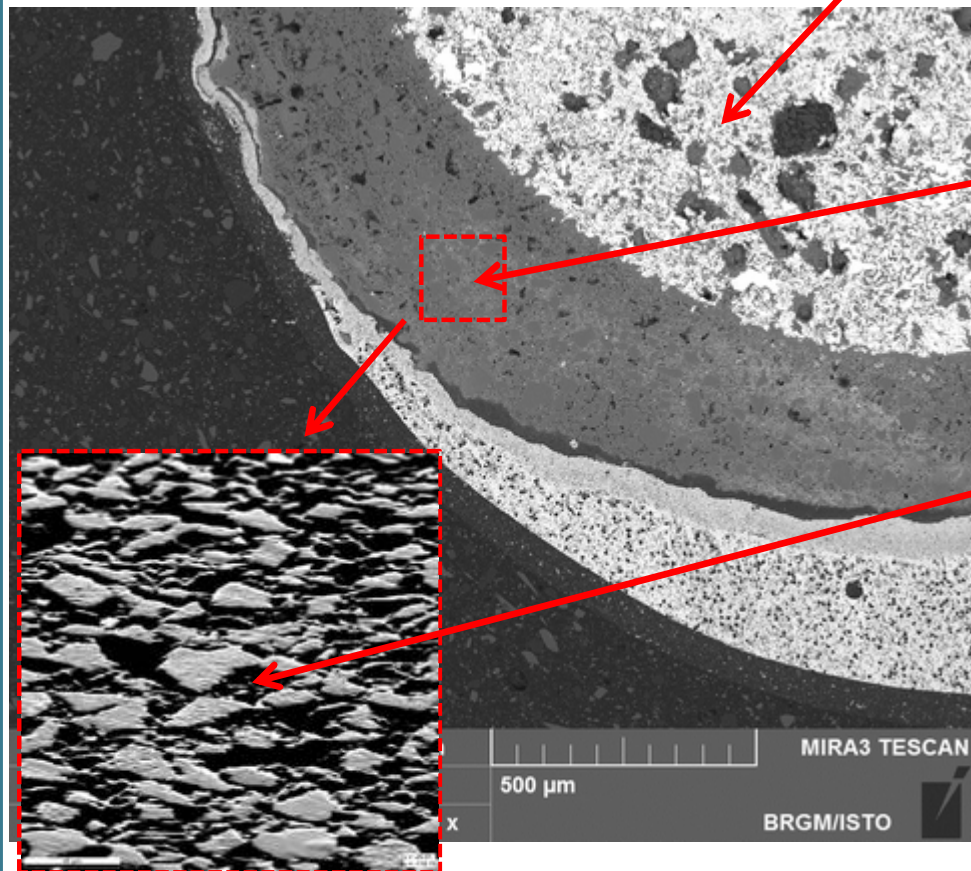
Etape 2 Polissage ionique : 10 min à 4 kV + 20 min à 3 kV



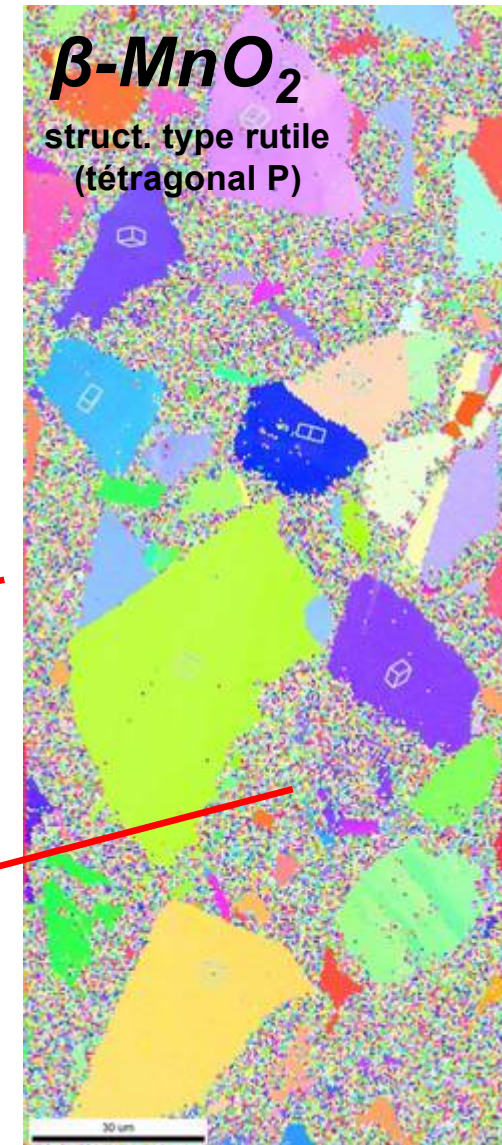
EBSD

Après étape 2 :

- ⇒ non nécessaire pour EDS et Raman
- ⇒ pattern en EBSD sur les grains
- ⇒ pas de pattern en EBSD entre les grains



Cartographies d'orientation non traitées



CONCLUSION

**EBSD ET COUPLAGE MEB-RAMAN,
2 TECHNIQUES COMPLÉMENTAIRES**

Conclusion

> **EBSD et Raman-in-SEM, 2 techniques pour des informations similaires**

- accès à des informations de phase et d'orientation cristallines
- données obtenues par les techniques utilisées seules, ou, le plus souvent, en couplage avec une information de chimie élémentaire (EDS, par exemple)

> **EBSD et Raman-in-SEM, 2 techniques complémentaires**

- Différences sur certains aspects (préparation, sensibilité à la variation de différents paramètres)
- complémentarité forte (métaux et alliages, matériaux amorphes ou mal cristallisés...)



Merci pour votre attention

Fibres de sépiolite (argile à structure fibreuse - $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$)