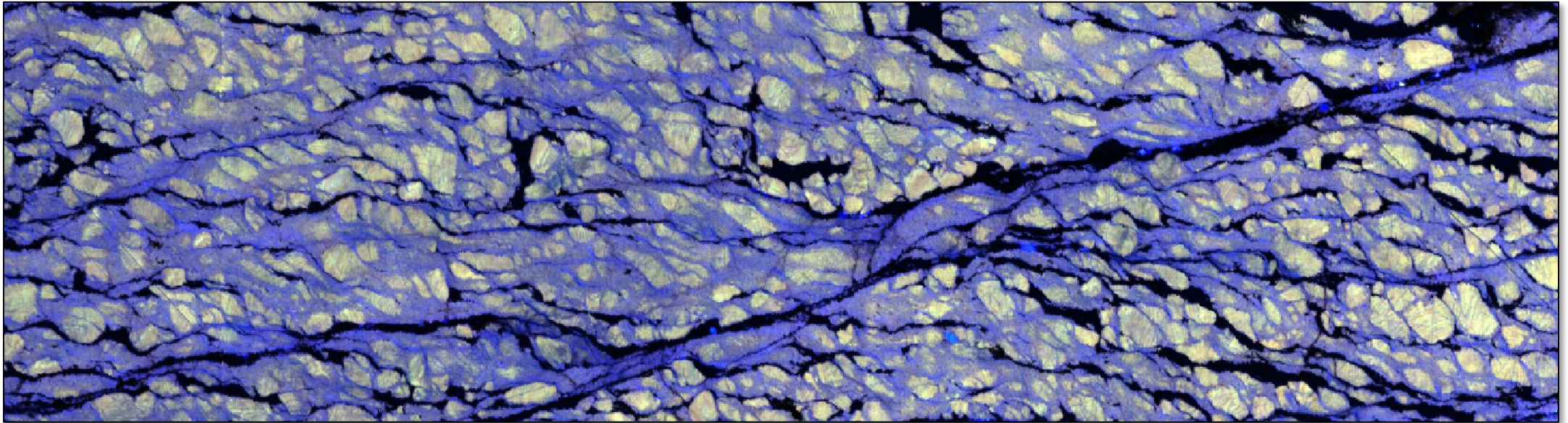


# Cathodoluminescence hyperspectrale couplé à la microsonde dans les roches déformées

Laura Airaghi<sup>1</sup>, Ida Di Carlo<sup>1,2</sup>, Gabriel Serrano-López<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

<sup>2</sup>MACLE-CVL (Microscopies, imAgeries et ressourCes analytiquEs en région Centre-Val de Loire)



# PARTIE I: un peu de lumière ... sur la cathodoluminescence

Ida Di Carlo

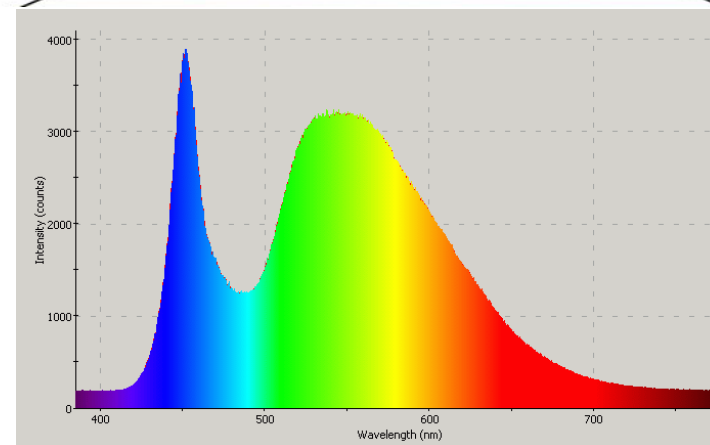
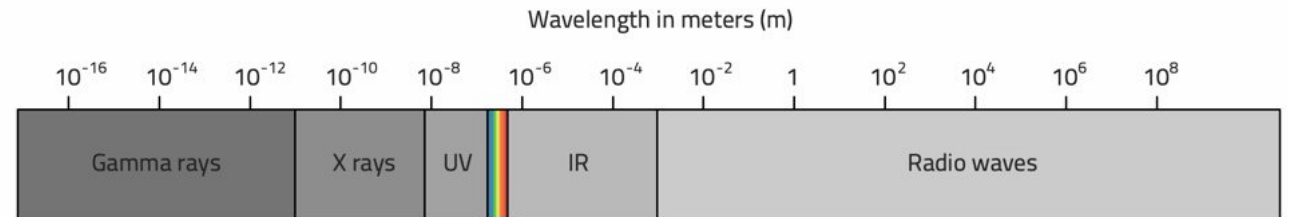
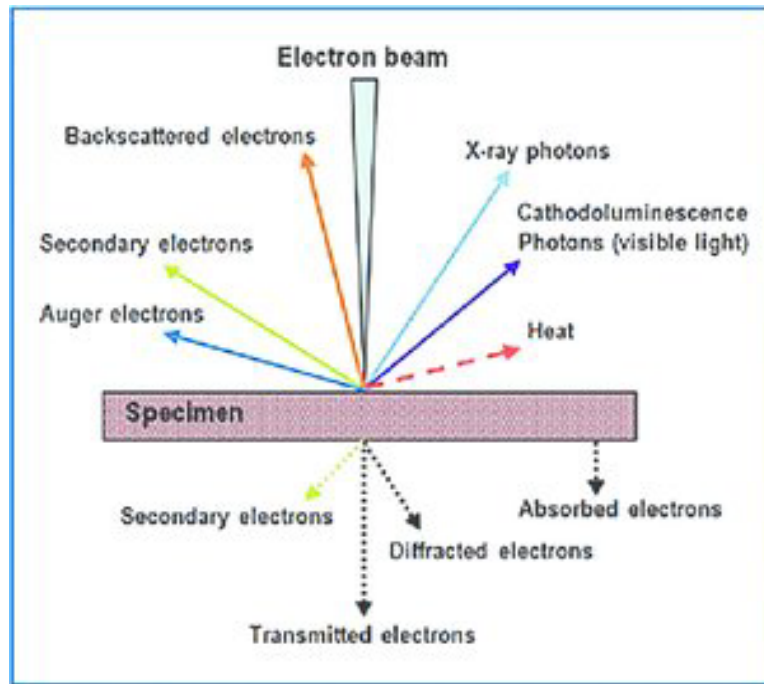
<sup>1</sup>CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

<sup>2</sup>MACLE-CVL (Microscopies, imAgeries et ressourCes anaLytiquEs en région Centre-Val de Loire)

## 1.1 INTRODUCTION

La **LUMINESCENCE** est un phénomène courant dans les substances inorganiques et organiques, lié aux transitions d'émission dans les anions, les molécules ou les cristaux résultant d'un transfert d'électrons d'états électroniques excités vers un état fondamental ou un autre état à plus faible énergie (Marfunin, 1979).

## Electron matter interaction



### Types de luminescence

Type de luminescence	Type d'excitation	Délai d'émission	Applications typiques
Photoluminescence	Lumière	Instantané ou retardé	Matériaux, bioimagerie
Cathodoluminescence	Électrons	Instantané	Minéralogie, semi-conducteurs
Thermoluminescence	Chaleur	Retardé	Datation, dosimétrie
Radioluminescence	Rayonnement ionisant	Instantané	Scintillateurs
Electroluminescence	Champ électrique	Instantané	LED, écrans
Chemiluminescence	Réaction chimique	Variable	Bioluminescence
Triboluminescence	Choc mécanique	Instantané	Cristaux, effets optiques



### Applications dans les roches

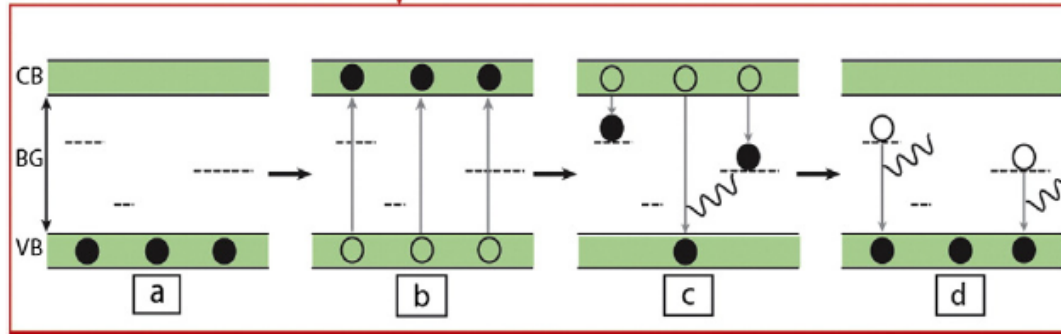
Application	Description
1. Cartographie des zonations internes	Révèle les hétérogénéités optiques associées à des épisodes de recristallisation, d'altération ou de croissance.
2. Identification des générations de minéraux	Discrimine les cristaux hérités et les néoformés malgré des compositions chimiques proches.
3. Détection des défauts structuraux	Met en évidence les dislocations, les sous-grains et les microfissures liés à la déformation.
4. Processus de recristallisation dynamique	CL sensible aux changements du réseau cristallin induits par la déformation et l'annealing.
5. Couplage chimie–structure	Corrèle variations chimiques (microsonde) et optiques (CL) pour comprendre les flux diffusifs et la mobilité des éléments.

# 1.1 INTRODUCTION

Période	Scientifique / Événement	Contribution principale
1876	Eugen Goldstein	Observe que certaines substances émettent de la lumière sous l'impact des rayons cathodiques → <u>première observation de la cathodoluminescence</u> .
1878–1890	William Crookes	Étudie la luminescence dans les tubes à rayons cathodiques (tubes de Crookes) et permet une observation contrôlée du phénomène.
1897	J.J. Thomson	Découvre l'électron et identifie la nature physique des rayons cathodiques, expliquant ainsi la base du phénomène de CL.
1950–1970	Introduction en pétrographie et minéralogie	La CL devient un outil pour révéler les zones de croissance, les zonations et les défauts cristallins (quartz, calcite, dolomite, etc.).
1970–1990	Développement de la cathodoluminescence en microscopie électronique à balayage (MEB)	Permet l'analyse à haute résolution et la corrélation entre morphologie et luminescence.
1990–2000	Apparition des systèmes CL spectroscopiques	Introduction de la spectroscopie CL et de la microscopie CL couplée à d'autres techniques (EBSD, EDX).
2000–présent	Évolution vers les nanosciences et les applications multidisciplinaires	Applications en géosciences, science des matériaux, gemmologie, semi-conducteurs, nanophotonique et caractérisation optoélectronique.

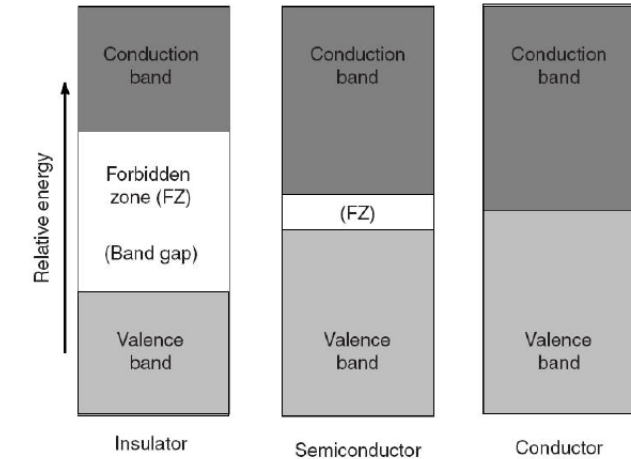
## 1.2 CATHODOLUMINESCENCE: le processus

La CL se produit dans les matériaux semi-conducteurs ou isolants (les matériaux conducteurs n'ont pas de bande interdite et les minéraux non conducteurs en ont une assez large). Lorsqu'un faisceau d'électrons à haute énergie bombarde un matériau semi-conducteur ou isolant, ce matériau émet un photon (cathodoluminescence).



### Processus

- Dans ce matériau, une zone intermédiaire (bande interdite) existe entre les deux autres bandes d'énergie. Elle peut être traversée par les électrons dans les deux sens. Dans les minéraux non conducteurs, tous les électrons se trouvent dans la bande de valence. Une source d'énergie suffisamment puissante permet la migration des électrons vers la bande de conduction, laissant une bande interdite à leur place.
- Les électrons excités et envoyés dans la bande de conduction n'y resteront que temporairement (quelques microsecondes), le temps de perdre l'énergie reçue par le bombardement et de retourner dans la bande de valence.
- Dans les cristaux minéraux, des défauts (défauts cristallographiques, impuretés, etc.) occupent des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite, constituant ainsi des pièges pour capturer les électrons qui retournent vers la bande de valence. Ceci permet l'émission de photons dans le spectre visible avant leur retour dans la bande de valence.
- Plus le cristal comporte de pièges (défauts), plus il y aura d'émissions de CL dans le spectre visible.



(Frelinger et al., 2015; Nishido et al., 2005; Boggs et al., 2001)

Sous les tutelles

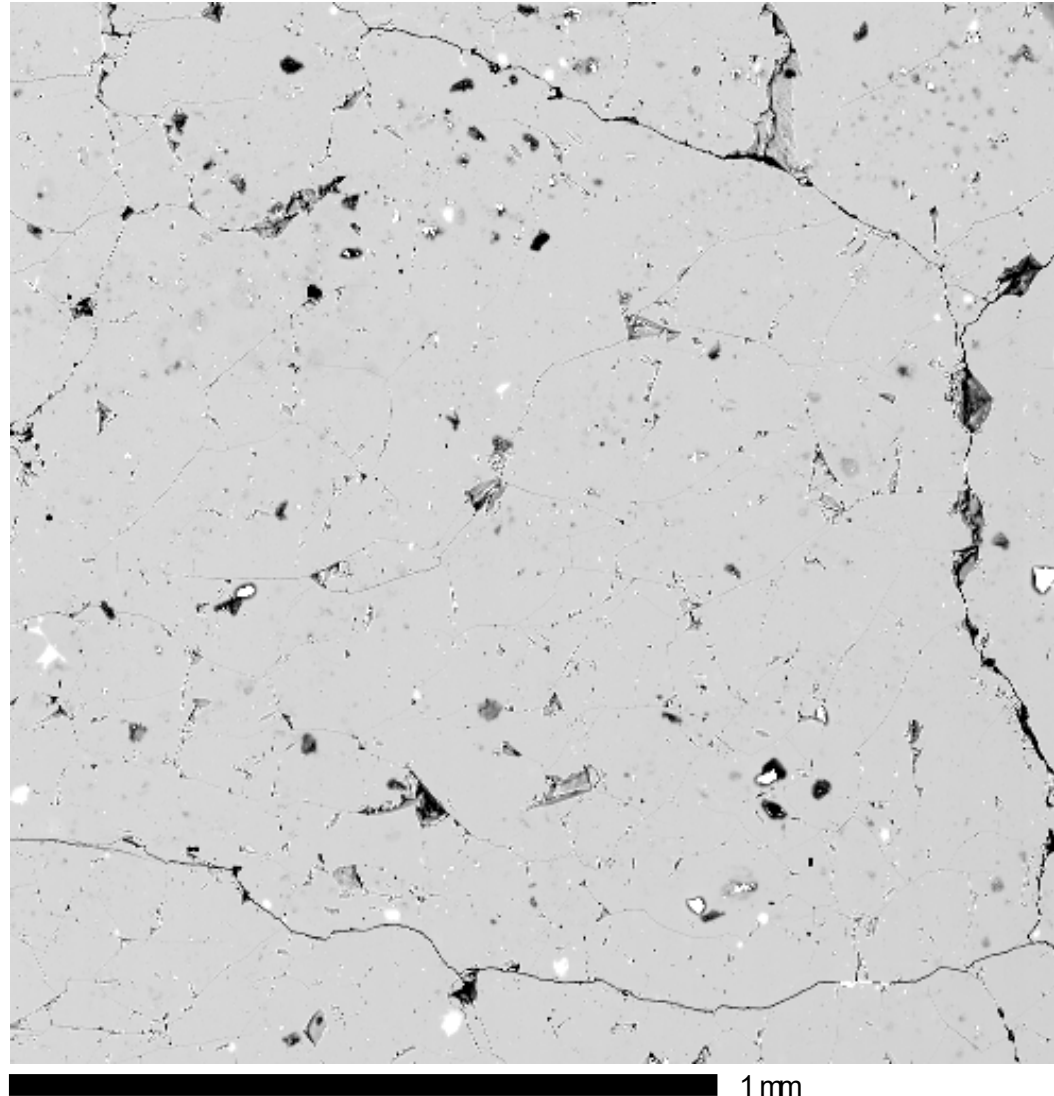
## 1.3 Combien de méthode de détection de CL existent?

Critère	Microscope optique CL	MEB/EPMA CL
Type de faisceau	Cathode froide ou chaude	Canon électronique du MEB/EPMA
Stabilité du faisceau	Moyenne (cold) / bonne (hot)	Très élevée
Taille du spot	1–5 $\mu\text{m}$ (hot) / 10–50 $\mu\text{m}$ (cold)	1–10 nm (faisceau très focalisé)
Énergie du faisceau	5–20 kV typiquement	1–30 kV ou plus
Contrôle des paramètres	Limité	Très précis (spot, courant, énergie, scanning)
Résolution spatiale	Moyenne à bonne	Excellent (nano–micron)
Panchromatique	Oui (mode standard)	Oui
Monochromatique	Oui (avec filtres)	Oui (plus précis)
Hyperspectrale	Possible mais rare (nécessite spectromètre)	Très performante et courante
Quantification spectrale	Moyenne	Excellente
Collecte du signal	Objectifs optiques	Miroir parabolique ou fibre interne
Rendement lumineux	Bon sur grandes zones	Excellent sur petits volumes
Artefacts	Halos de diffusion possibles	Très faible niveau d'artefacts
Vitesse d'acquisition	Rapide	Variable (souvent plus lent en hyperspectral)
Applications	Textures macroscopiques (carbonates, quartz détritique)	Textures fines, zircon, défauts cristallins, quantification
Avantages	Simple, rapide, économique, très lumineux	Haute résolution, faisceau stable, hyperspectral avancé
Limites	Résolution limitée, spectroscopie moins précise	Plus complexe, lent, coûteux

Sous les tutelles

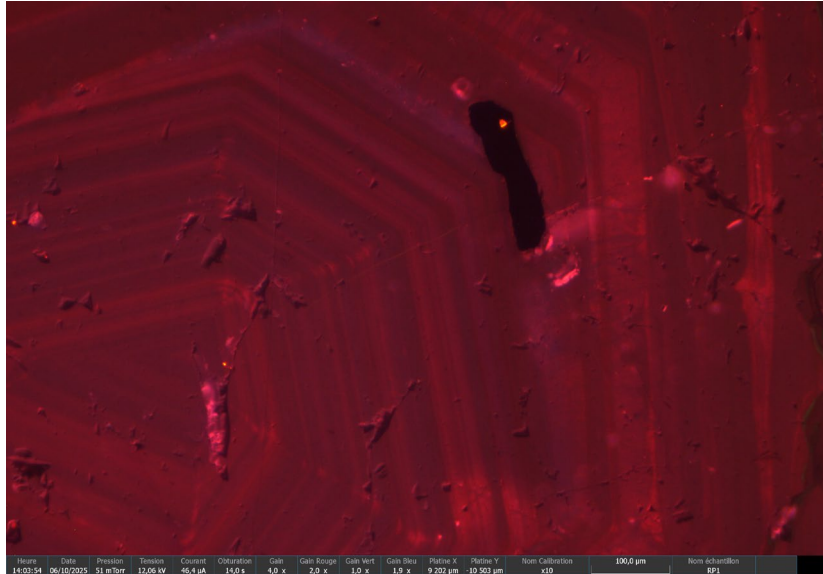


## 1.4 Quel genre d'image peut-on obtenir?



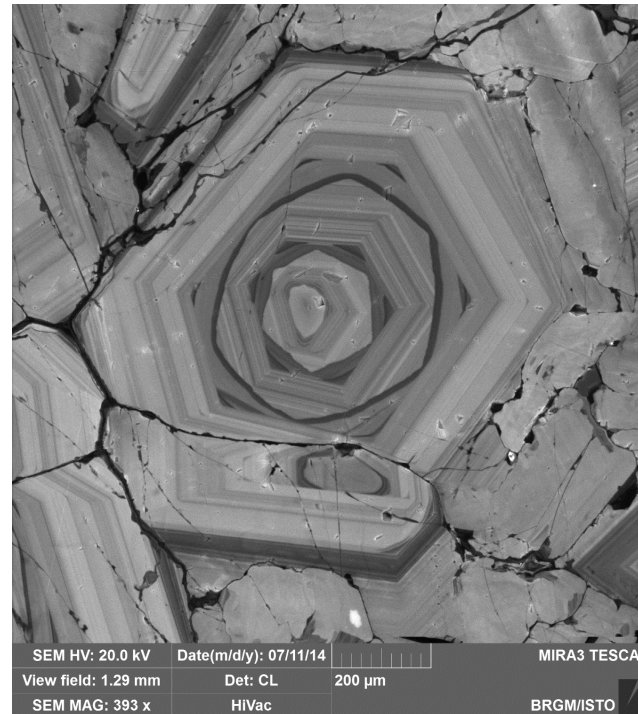
## 1.4 Quel genre d'image peut-on obtenir?

### Optique



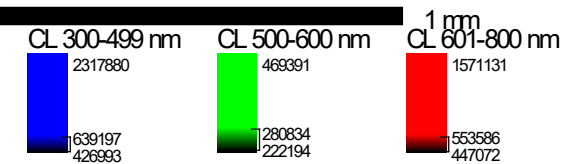
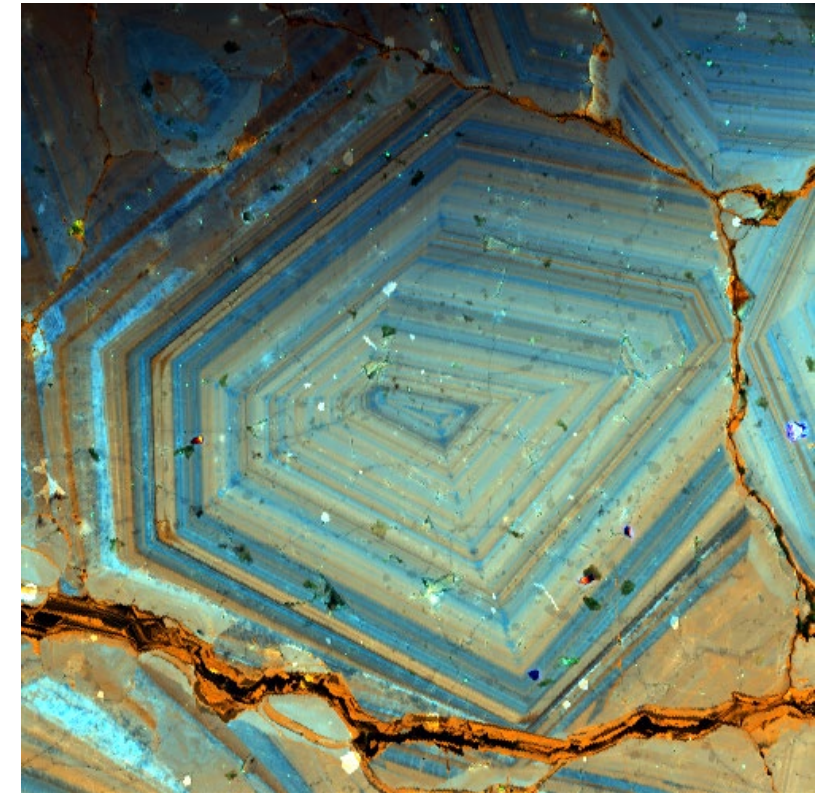
@ P.Penhoud (ISTO)

### Panchromatique



@ S. Sizaret, I. Di Carlo (ISTO)

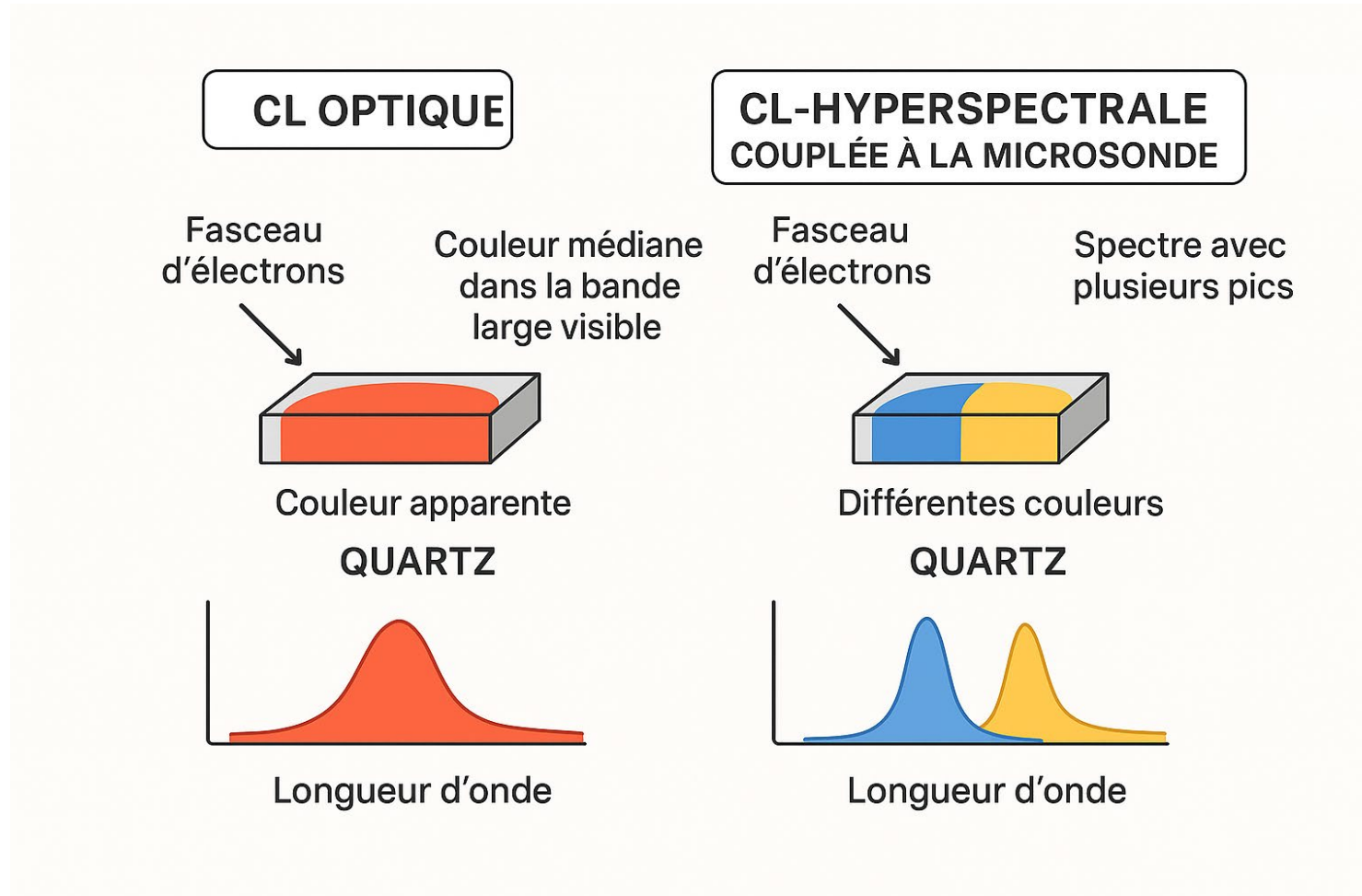
### Hyperspectrale



@ I. Di Carlo (ISTO)

## 1.4 Quel genre d'image peut-on obtenir?

Un quartz qui « apparaît **rouge** » à l'œil (CL optique) peut en fait présenter deux pics dans le domaine spectral et donc dans une carte hyperspectrale, il peut apparaître **bleu**, **jaune** ou mixte selon l'échelle de couleurs choisie.

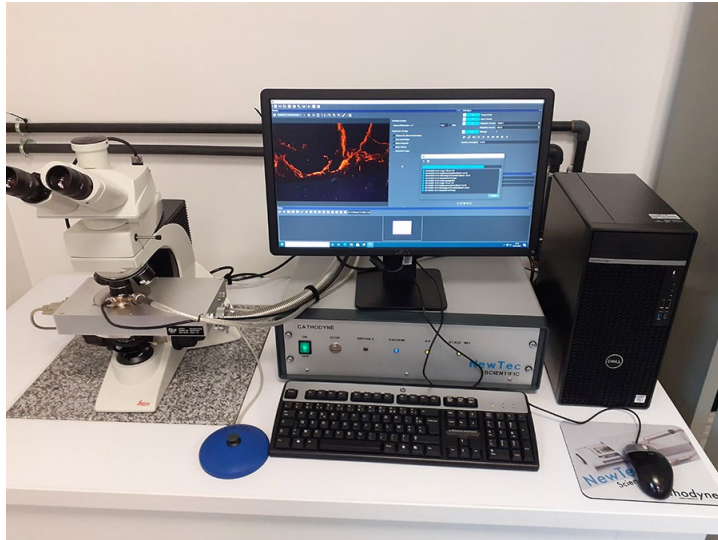




## 1.5 Nos moyens analytiques

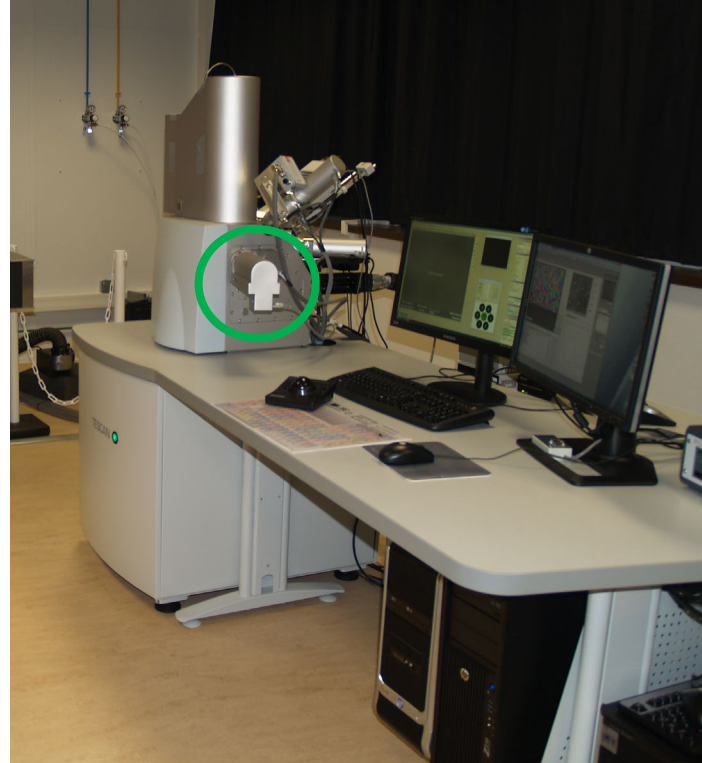
Cathodoluminescence optique de l'ISTO

(modèle : Newtec Scientific avec microscope Optique Leica)



Cathode froide

Microscope électronique à balayage de l'ISTO-BRGM  
(modèle : Tescan avec détecteur BSE/CL)



Cathodoluminescence panchromatique  
(résolut. 350–650 nm)

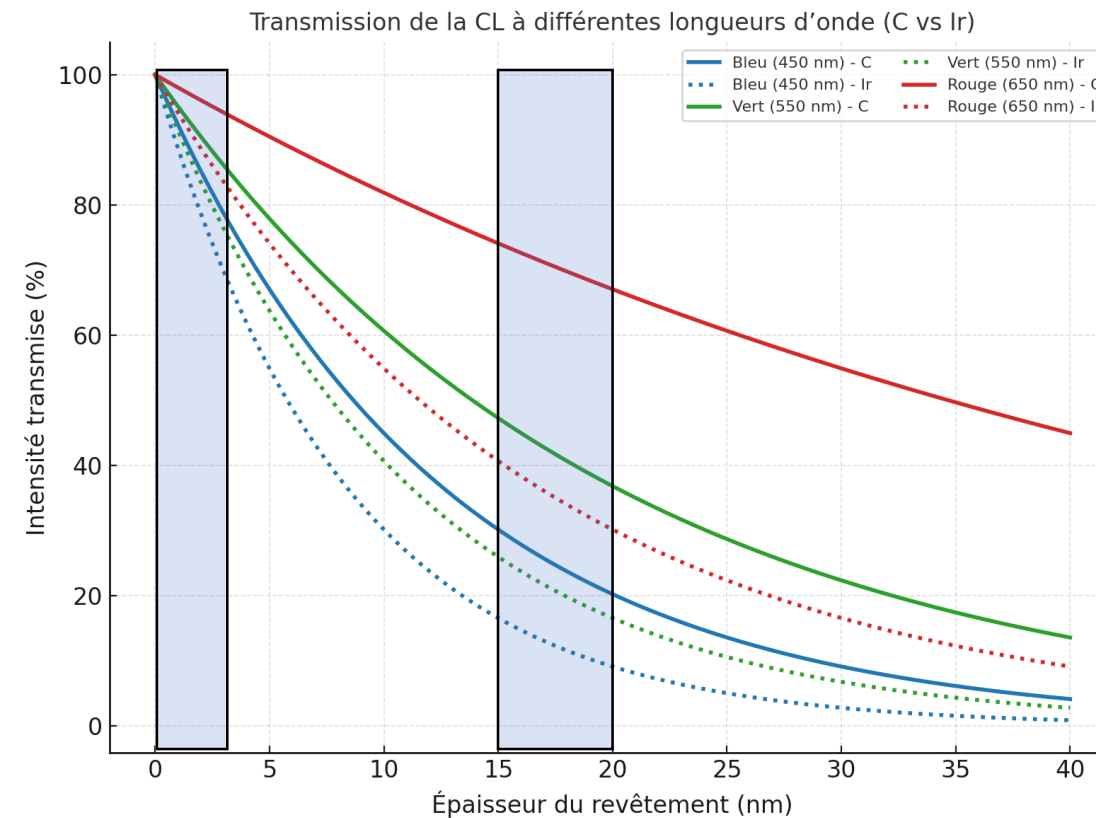
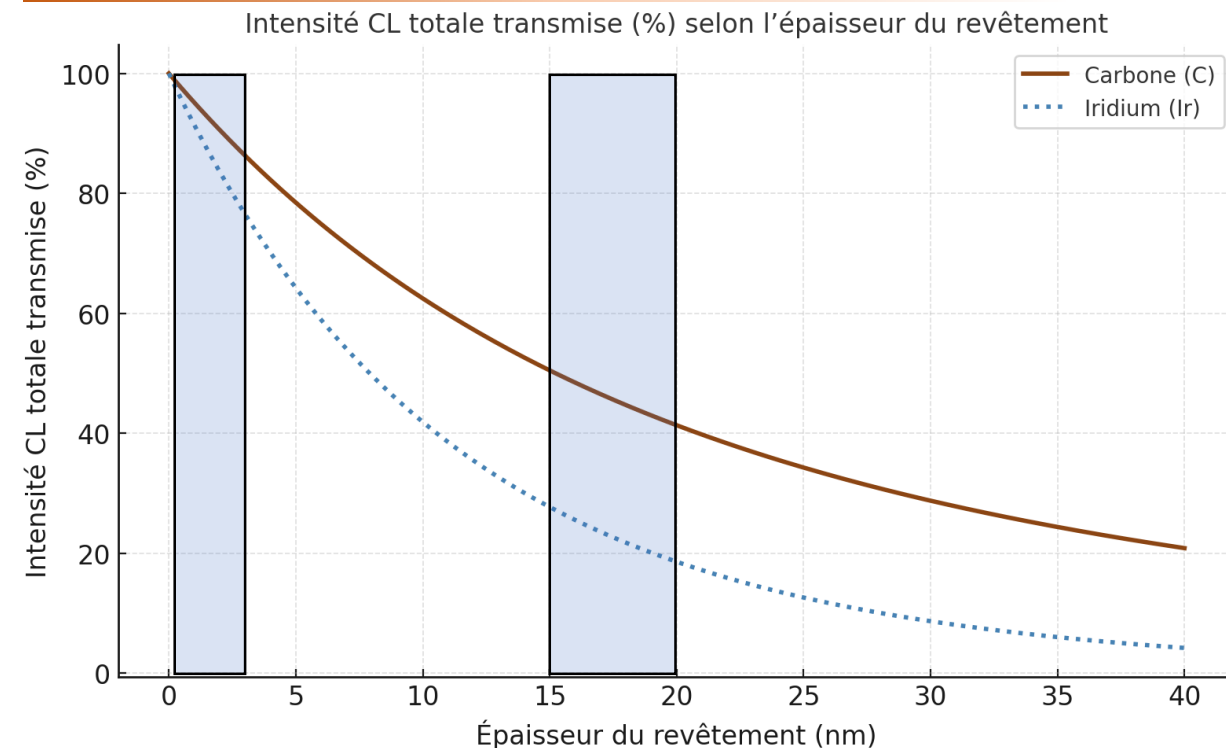
Microsonde électronique de la plateforme MACLE-CVL  
(modèle : JEOL JXA-IHP200F avec système xCLent)



Cathodoluminescence hyperspectral  
spectromètre (résolut. 210 – 970 nm)  
(Czerny-Turner symétrique)



## 1.6 Influence des paramètres: effet du « coating »



L'iridium absorbe davantage que le carbone à nanomètres de film identiques : à épaisseur égale, la transmission de CL est plus faible avec l'Ir (et l'Or) qu'avec le C.

Les courtes longueurs d'onde (bleu) sont les plus affectées dans les deux revêtements, mais la perte est beaucoup plus rapide avec l'Ir.

Pour les épaisseurs typiques utilisées pour l'iridium (1 à 3 nm), une certaine quantité de CL est conservée, mais l'utilisation de l'Ir rend la CL globale moins adaptée aux mesures quantitatives.

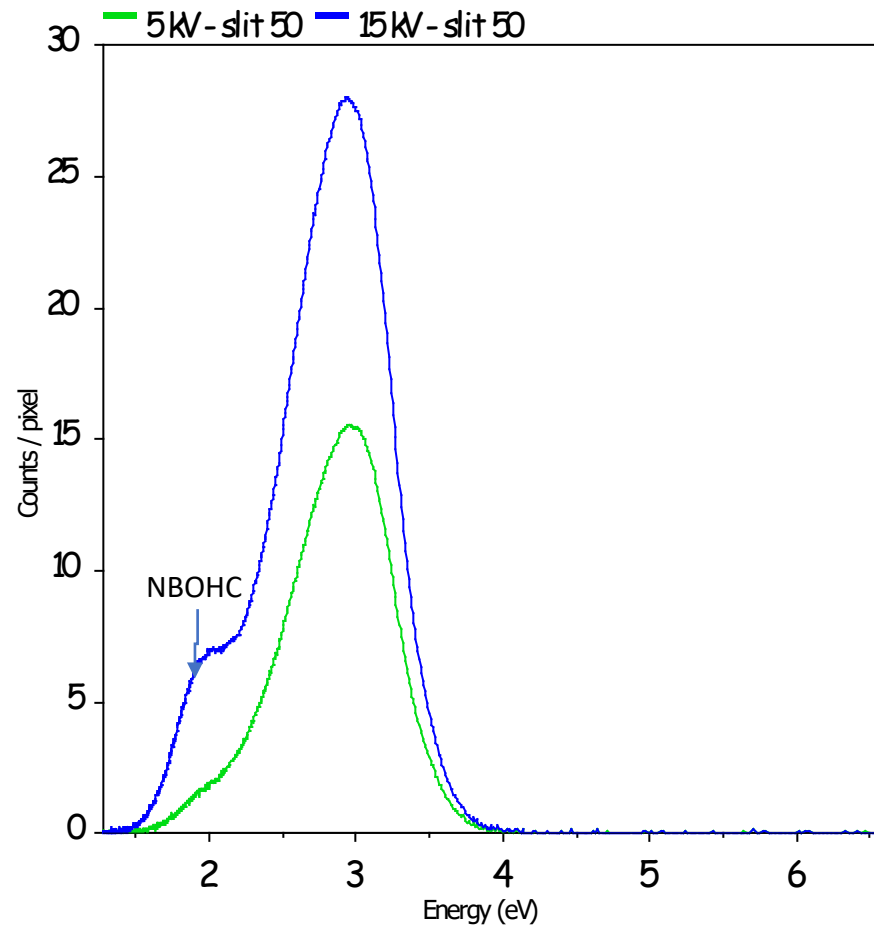
L'Ir est beaucoup plus cher et dans le cas d'analyse quanti WDS il faut des Std avec le même type de « coating »

Le carbone offre un meilleur compromis pour préserver la CL (notamment pour les émissions bleu/vert), tandis que l'iridium est excellent pour la conduction et la stabilité, mais nuit à la collecte de CL.

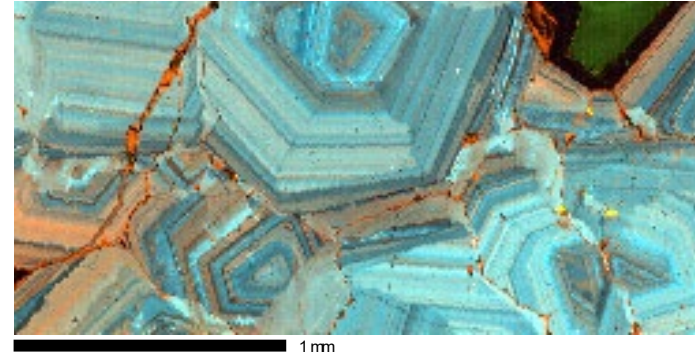
Sous les tutelles

## 1.6 Influence des paramètres: la tension d'accélération

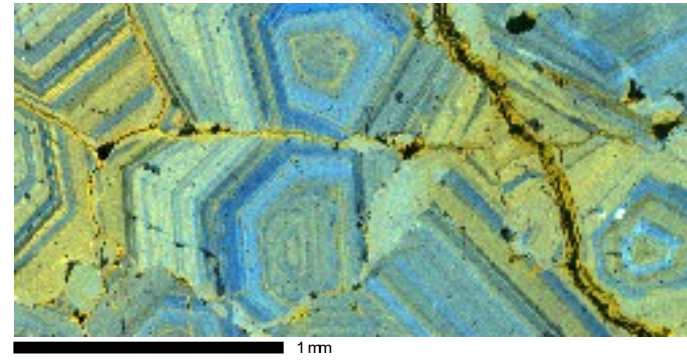
### Exemple du QUARTZ



**Conditions: 30 nA – dwell 30sec – faisceau focalisé**



15 kV



5 kV

Tension (kV)	Profondeur d'excitation	Intensité CL	Résolution spatiale
5–10	faible	faible	haute
10–15	moyenne	forte	moyenne
20–30	haute	très forte (mais ça peut saturer – effet de « quenching »)	faible

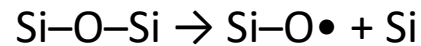
Sous les tutelles

## 1.6 Influence des paramètres: la tension d'accélération

### Petite parenthèse sur le pic NBOHC à 620-650 nm (~1,9-2,0 eV) du quartz:

#### Origine du centre NBOHC

Le centre NBOHC se forme lorsque le faisceau d'électrons casse une liaison **Si–O–Si** dans le réseau du quartz, créant un **oxygène non pontant porteur d'un trou (O•)** :



Le centre **Si–O•** est luminescent et responsable de l'émission rouge caractéristique du quartz en cathodoluminescence.  
Le centre NBOHC est **auto-induit** par le faisceau d'électrons

#### À faibles doses d'électrons

- Peu de liaisons sont rompues.
- Les centres NBOHC se forment progressivement.
- → **L'intensité du pic NBOHC augmente** avec la dose, car de nouveaux défauts radiatifs apparaissent

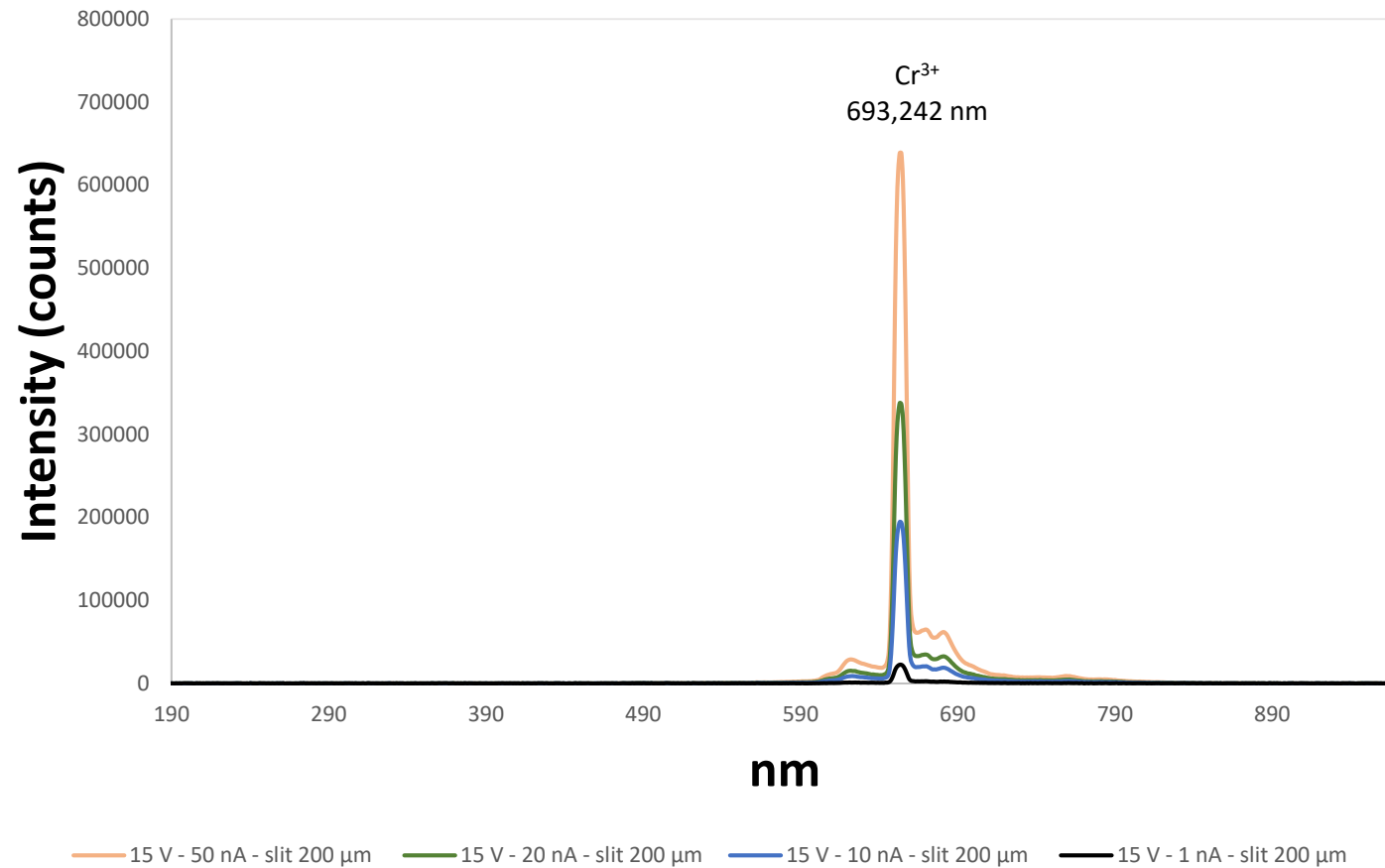
#### À doses élevées

- Trop de défauts se forment, favorisant les **processus non radiatifs** (quenching).
- Les NBOHC peuvent être **recombinés** ou **annihilés** par d'autres centres (par ex. ions H<sup>+</sup>, oxygènes interstitiels).
- Le réseau devient localement **amorphe ou endommagé**, ce qui réduit la luminescence.
- → **L'intensité du pic diminue** après un maximum.

Sous les tutelles

## 1.6 Influence des paramètres: le courant du faisceau

**Ruby ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):** dans le rubis, les ions  $\text{Cr}^{3+}$  remplacent partiellement les ions  $\text{Al}^{3+}$  dans le réseau d'oxyde d'aluminium



### Mécanisme d'excitation

- L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est excité jusqu'à un état  $^4\text{T}_2$  ou  $^4\text{T}_1$ .
- Il se relaxe de manière non radiative jusqu'à l'état métastable  $^2\text{E}$ .
- De là, il se désintègre de manière radiative jusqu'à l'état fondamental  $^4\text{A}_2$ ,
- émettant un photon rouge ( $\approx 694$  nm)\*.

Il s'agit de l'une des émissions les plus diagnostiques : elle indique sans équivoque la présence de  $\text{Cr}^{3+}$  dans les structures corindon (rubis, saphir, spinelle de Cr). Elle est très résistante à la trempe thermique et est donc observable même à des courants élevés. Elle permet l'identification des rubis naturels, synthétiques ou traités, ainsi que la cartographie de la zonalité  $\text{Cr}^{3+}$  par balayage CL.

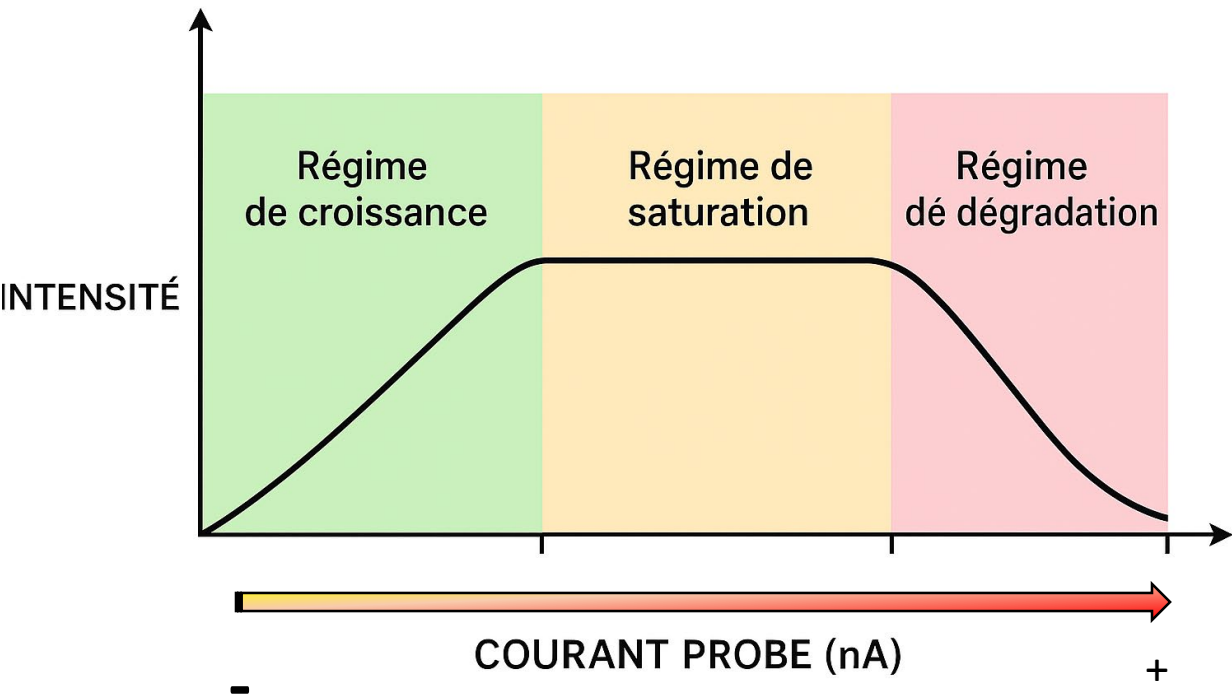
\* Il s'agit d'une transition très étroite et intense seulement dans certains cas.

Il produit deux raies d'émission étroites appelées raies  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  :  $\text{R}_1 = 694,3$  nm et  $\text{R}_2 = 692,9$  nm

Ces raies correspondent à la luminescence rouge classique du rubis.



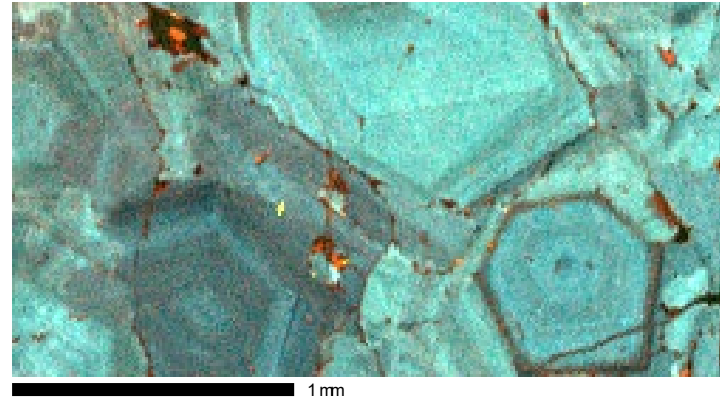
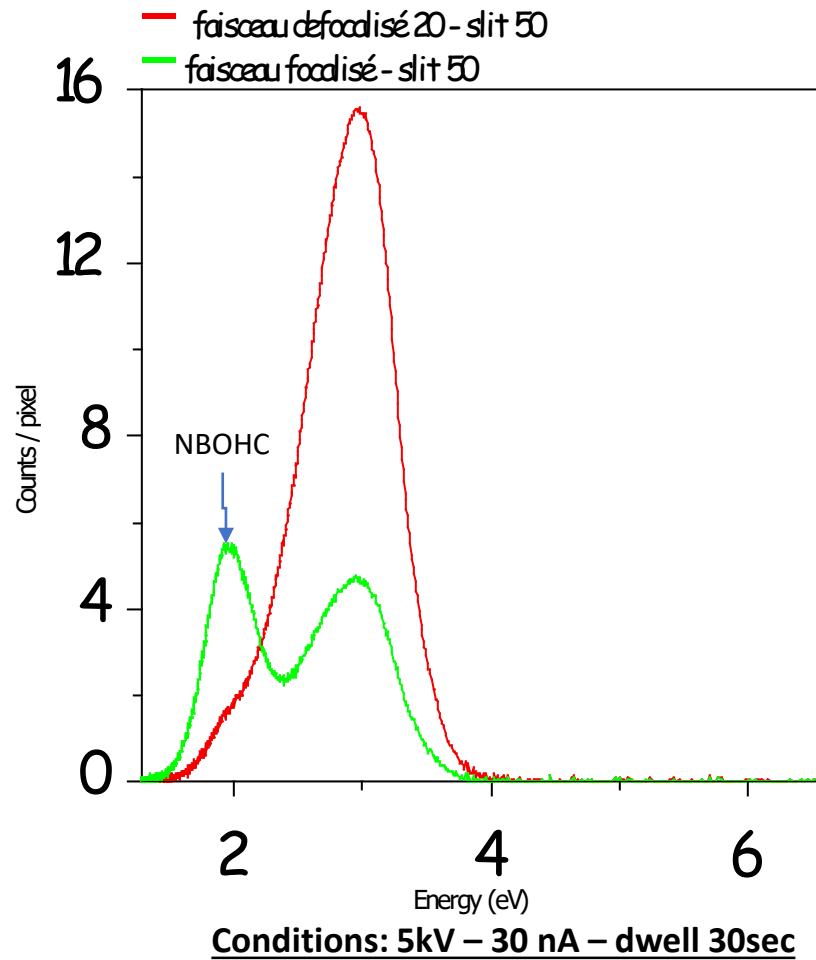
La cathodoluminescence (CL) varie fortement avec le courant du faisceau



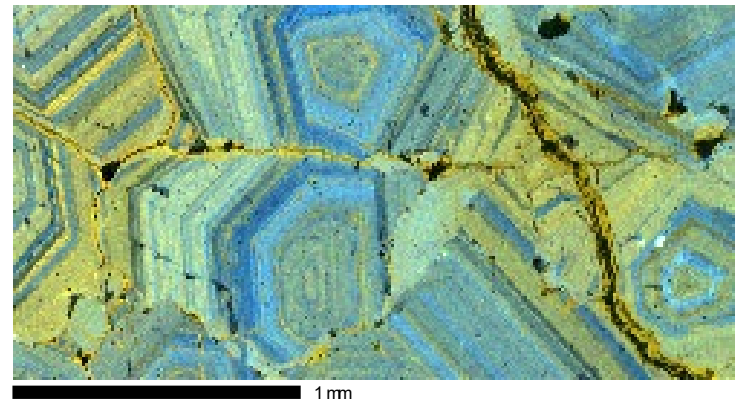
Comportement CL	Risques	Usage typique
Signal faible, stable	Bruit élevé	Tests de calibration
Signal fort, stable	Aucun	Hyperspectral CL optimale
Saturation partielle	Échauffement léger	Imagerie rapide
Chute de CL	Dommages	À éviter

## 1.6 Influence des paramètres: faisceau focalisé ou défocalisé?

### Exemple du QUARTZ



Faisceau défocalisé 20μm



Faisceau focalisé

## 1.6 Influence des paramètres: est-t-il préférable d'utiliser une fente de 50 $\mu\text{m}$ ou de 200 $\mu\text{m}$ ?

Réponse courte et pratique : cela dépend de l'objectif 😊

Que se passe-t-il lorsque vous changez de fente ?

- **Rapport signal/bruit** : fente plus large  $\rightarrow$  plus de lumière pénètre  $\rightarrow$  meilleur rapport signal/bruit  $\rightarrow$  acquisitions plus rapides ou intégration réduite.
- **Résolution spectrale** : fente plus étroite  $\rightarrow$  raies plus étroites, permettant de résoudre des caractéristiques proches en  $\lambda$  ; fente large  $\rightarrow$  élargit les pics (élargissement instrumental).
- **Temps d'acquisition** : avec une fente étroite, il faut intégrer davantage ou augmenter le courant/la tension pour obtenir le même rapport signal/bruit.

## 1.6 Influence des paramètres: est-t-il préférable d'utiliser une fente de 50 $\mu\text{m}$ ou de 200 $\mu\text{m}$ ?

**Rubis ( $\text{Cr}^{3+}$ )** : Les raies  $R_1$ – $R_2$  sont très étroites (environ 2 nm d'écart). → Une fente étroite (50  $\mu\text{m}$ ) est nécessaire pour les résoudre clairement.

**Quartz ou feldspaths** : Ils émettent de larges bandes (environ 50 – 150 nm). → Une fente large (200  $\mu\text{m}$ ) peut être utilisée pour maximiser le signal et réduire le bruit.

**Cartographies hyperspectrales**: → pour les cartes hyperspectrales, une fente large (200  $\mu\text{m}$ ) est souvent préférable pour réduire les temps de balayage ; pour les spectres ponctuels analytiques, une fente étroite est préférable

Résolution optique = (plage spectrale x résolution en pixels\*) / nombre d'éléments détecteurs

\*la résolution en pixels des spectromètres xCLent est déterminée par le diamètre de la fibre optique, car il n'y a pas de fente d'entrée dans ces spectromètres

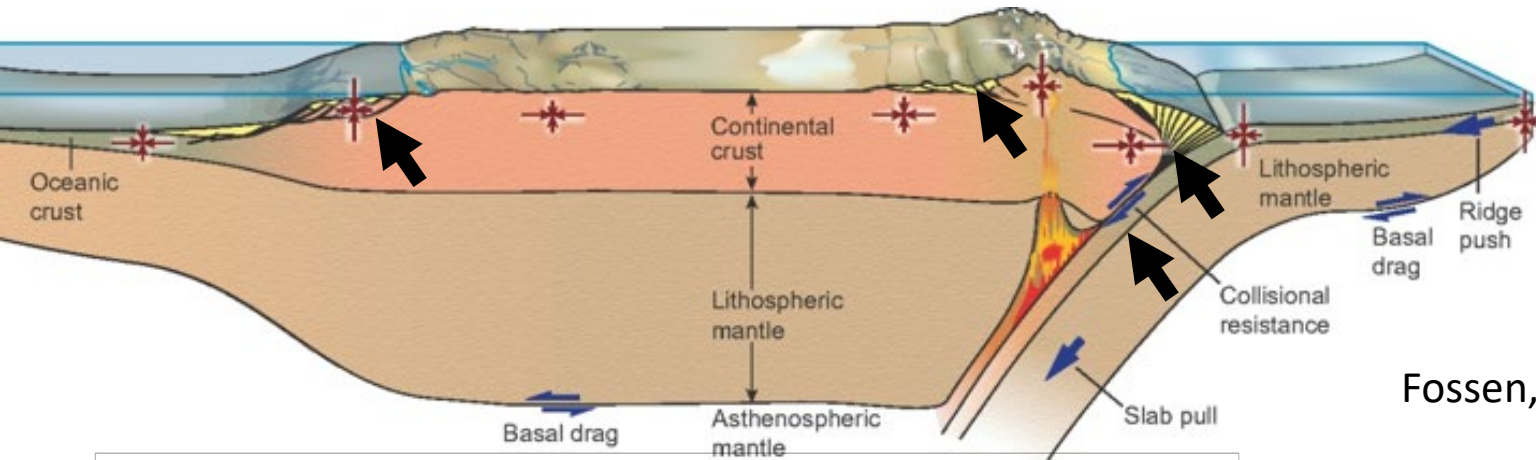


# PARTIE II: Exemple d'application aux systèmes géologiques

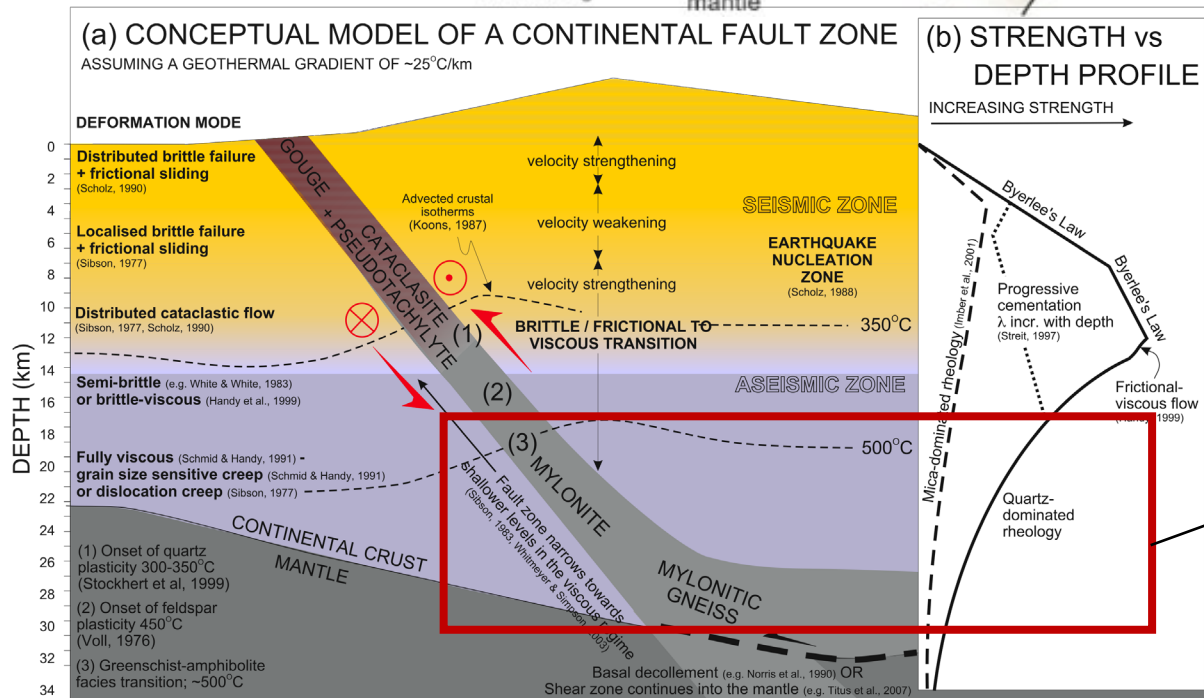
Gabriel Serrano-López<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

## 2.1 INTRODUCTION: Mécanismes de déformation dans la croûte terrestre ?



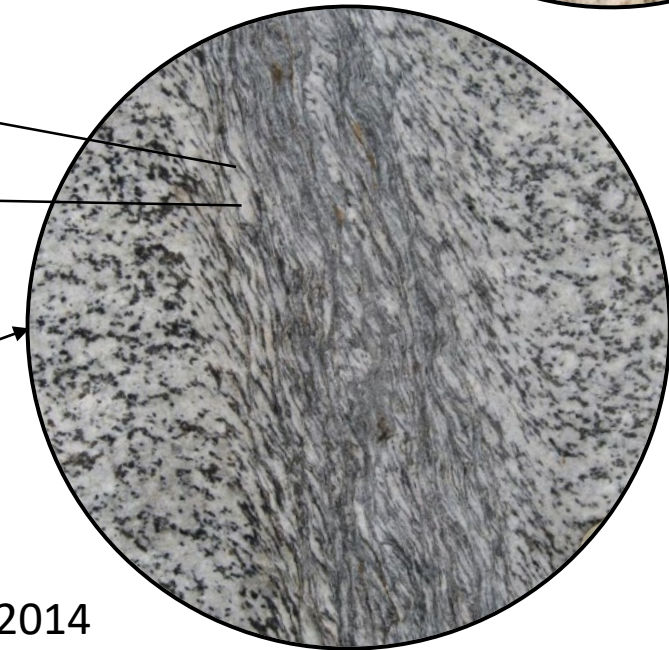
Fossen, 2016



Norris and Toy, 2014

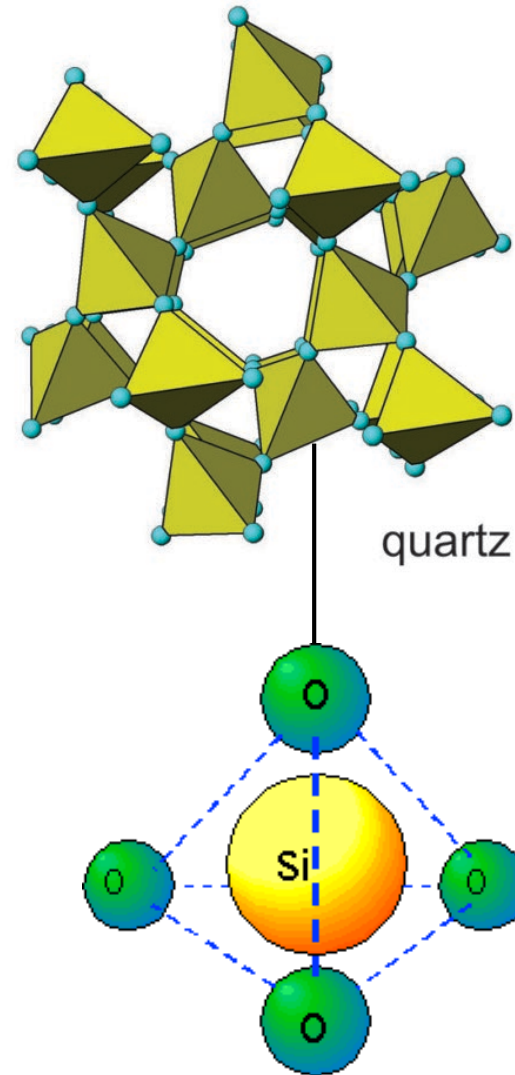
Mica

Quartz

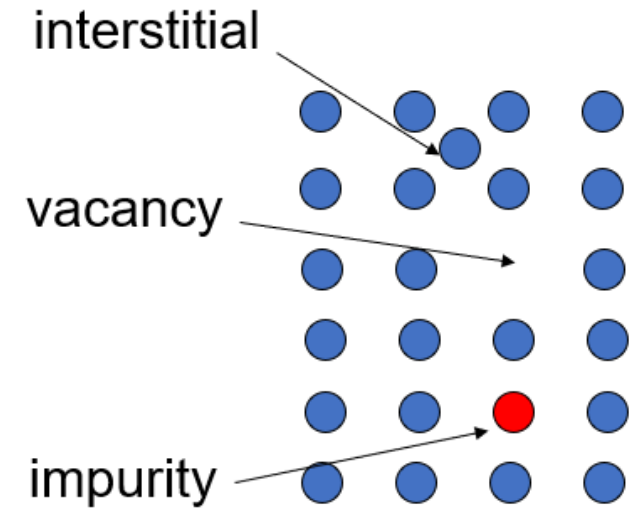


Sous les tutelles

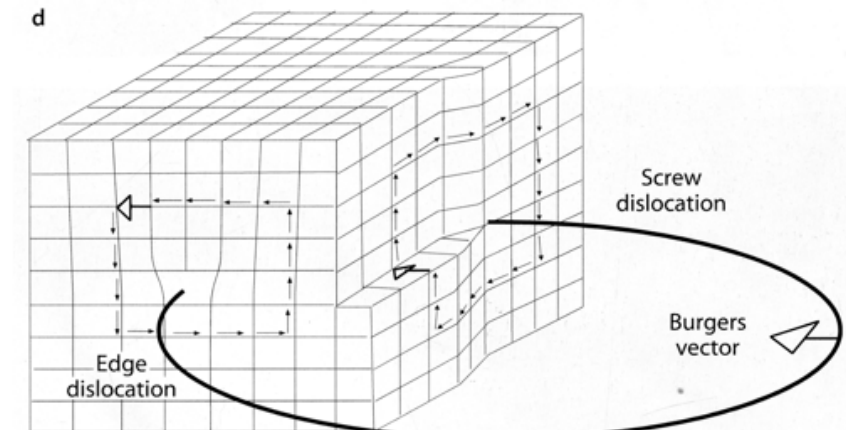
## 2.1 INTRODUCTION: Mécanismes de déformation



### **Point defects**



### **Line defects: dislocations**



Passchier & Trouw, 2005

Sous les tutelles

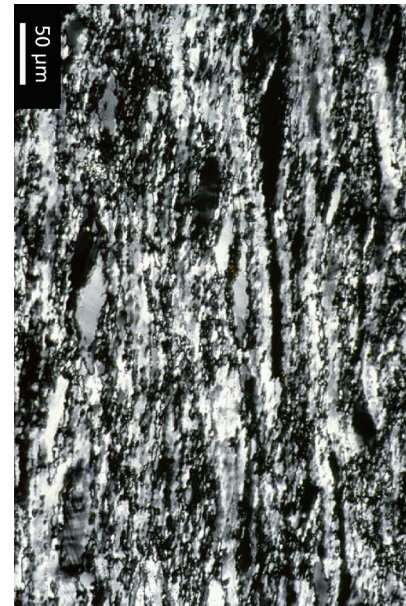
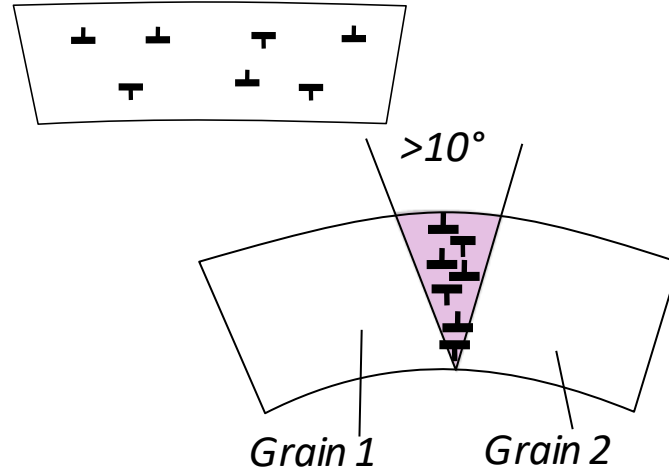
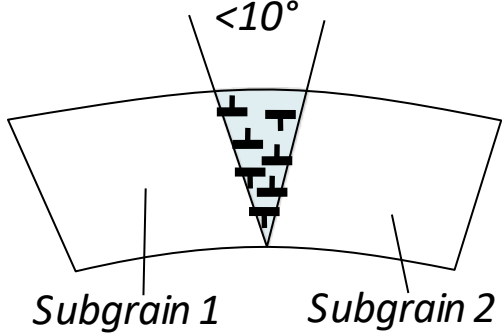


## 2.1 INTRODUCTION: Mécanismes de déformation

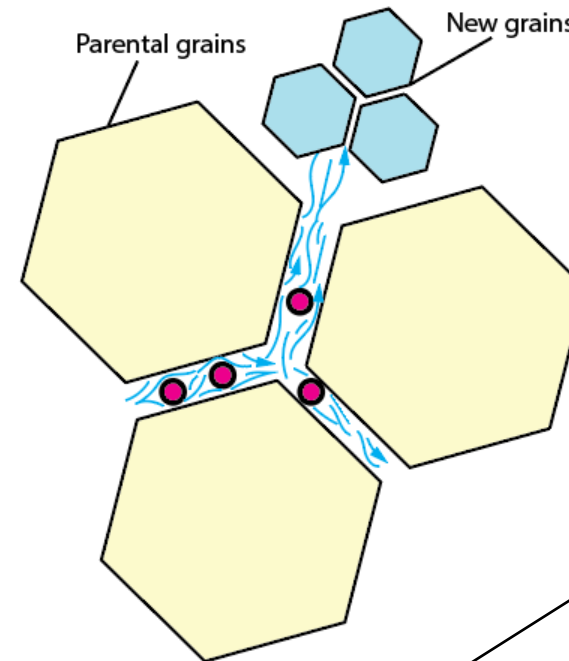
Sous les tutelles



### Dislocation creep Crystal-plastic deformation

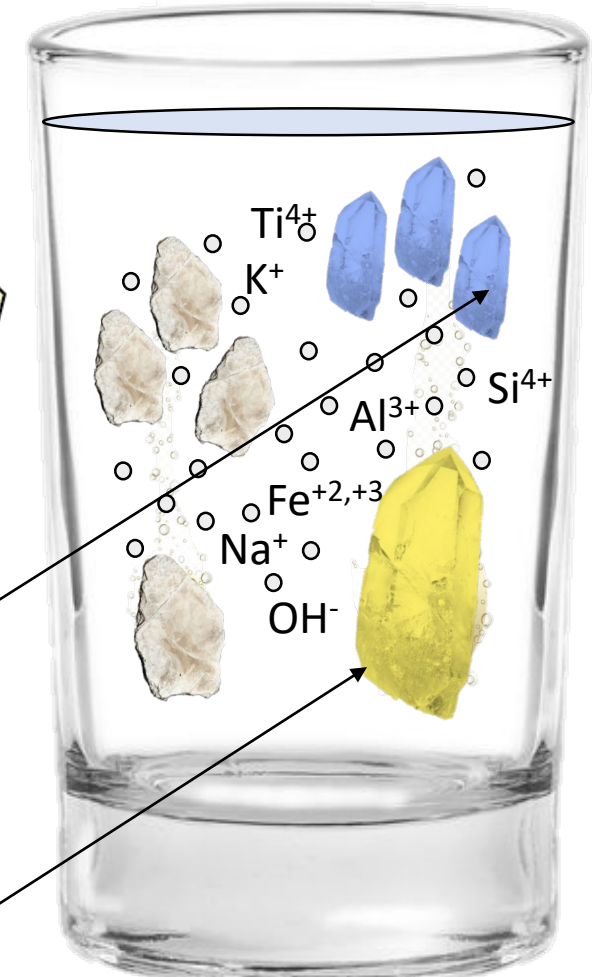


### Dissolution-precipitation: Diffusion assisted by a fluid: Grain size dependent

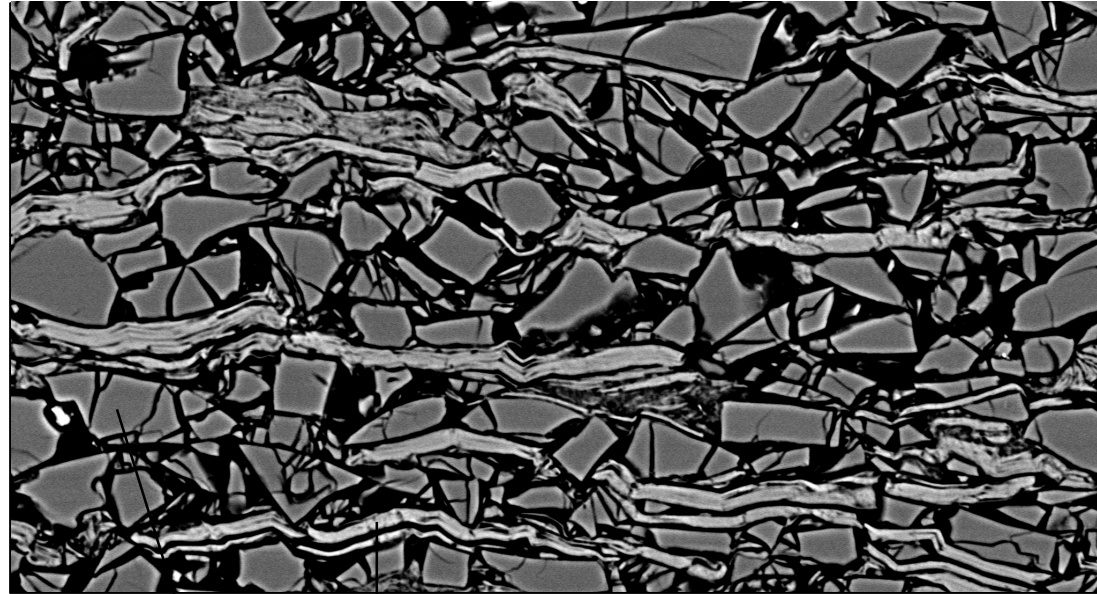


**Precipitated new grains**  
-Smaller grain size  
-New trace elements  
can be incorporated

**Parental grains**



## 2.2 Matériaux de départ pour les expériences

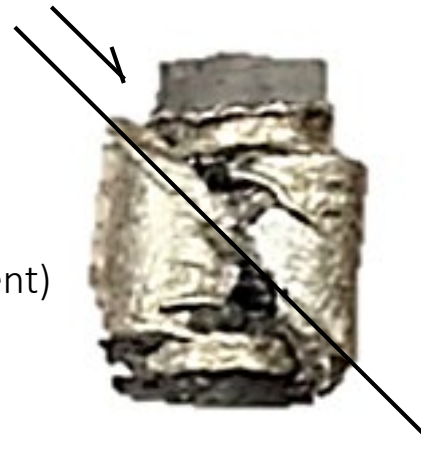


Quartz Mica

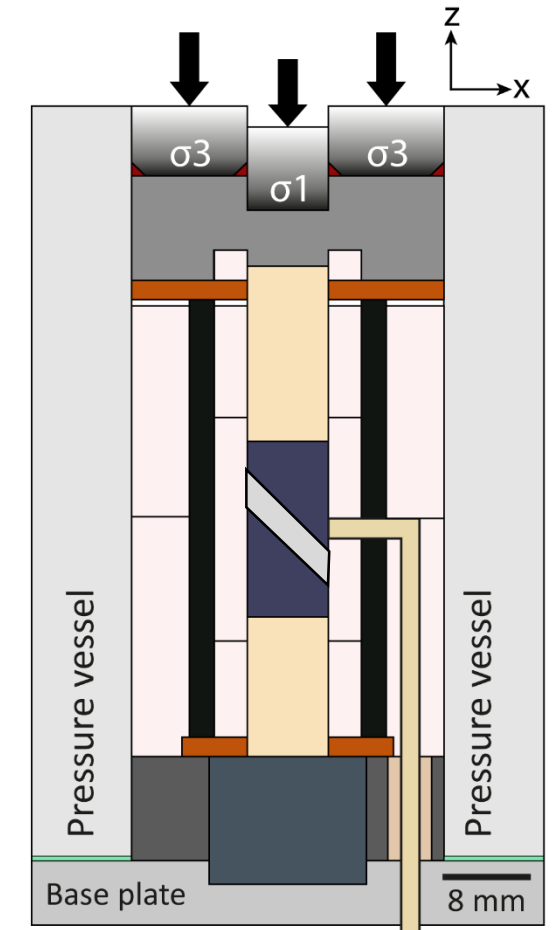


### Conditions expérimentales

- 800°C (température)
- 1 GPa (pression de confinement)
- $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (taux de déformation)
- 0.1 wt%  $\text{H}_2\text{O}$



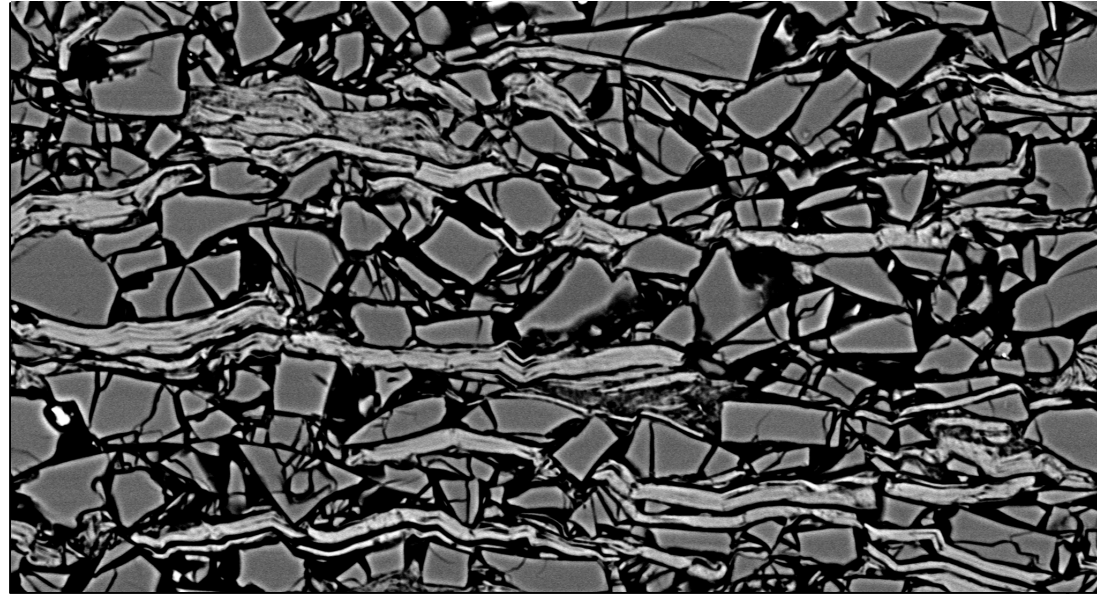
### Presse de Griggs



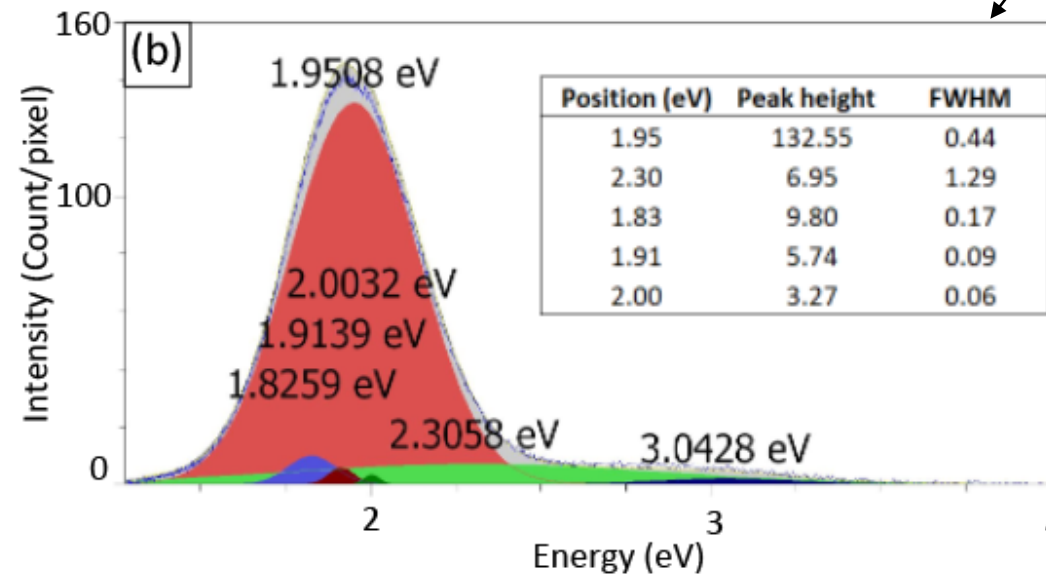
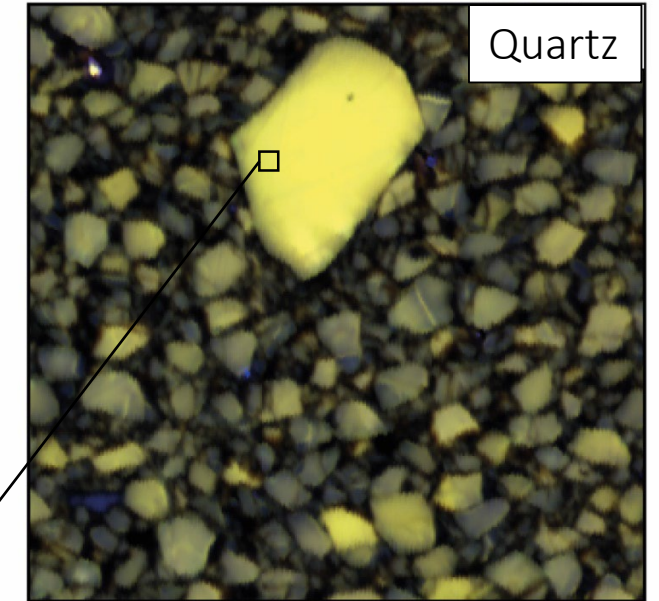
Sous les tutelles



## 2.2 Matériaux de départ pour les expériences



### C.L Hyperspectrale



BLUE 300-499 nm  
GREEN 500-600 nm  
RED 601-800 nm

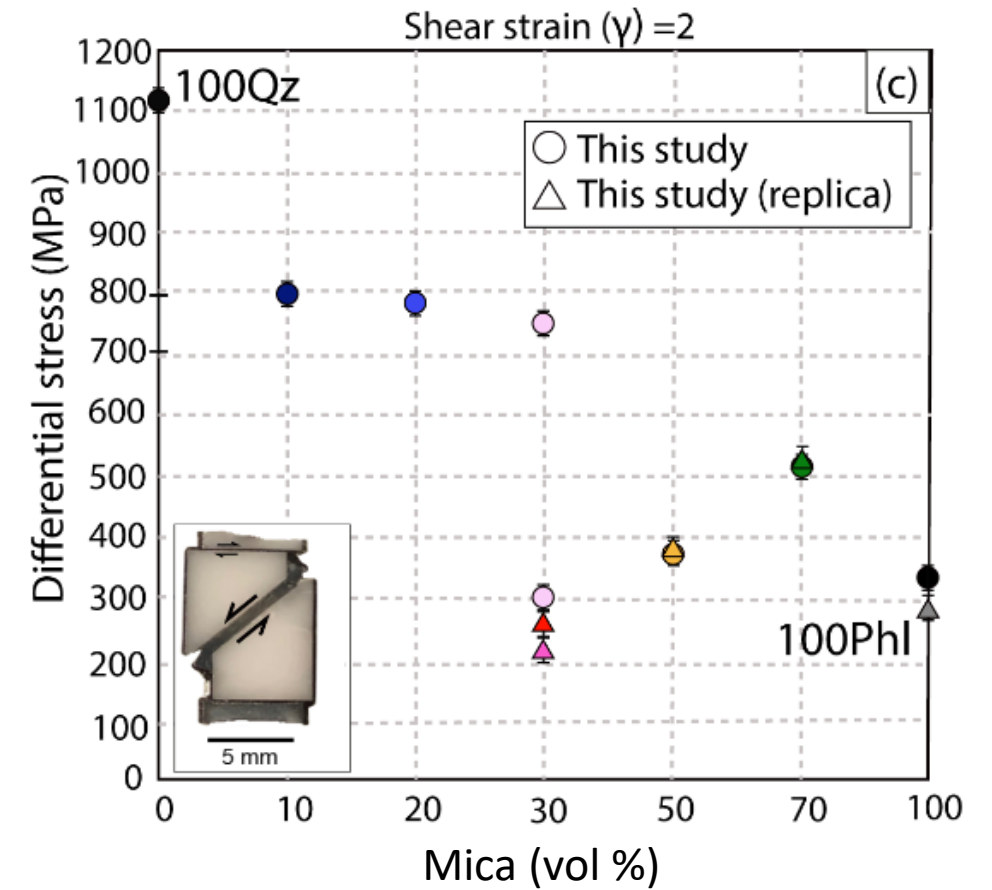
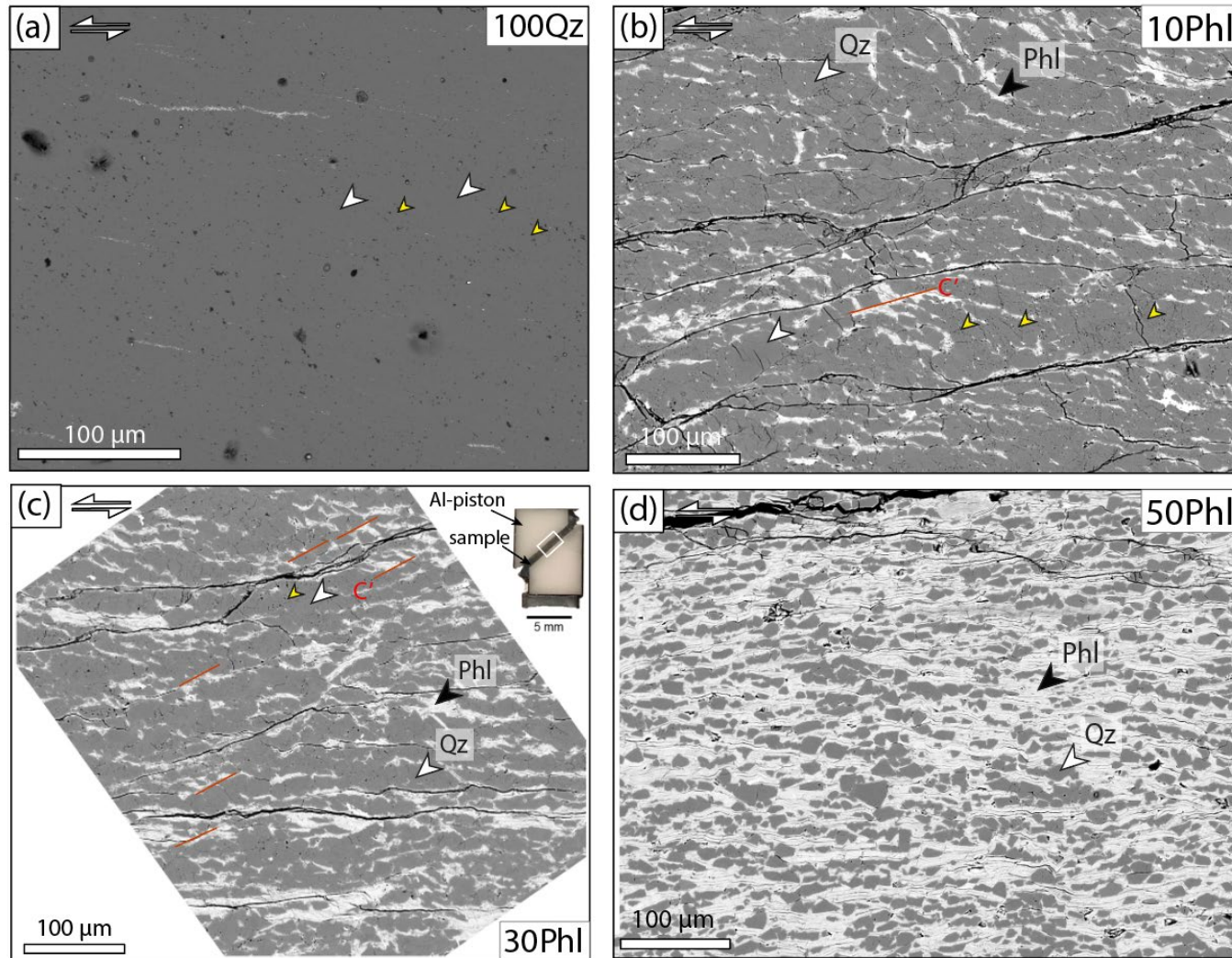
### Paramètres analytiques

- 50 nA
- 5 kV
- 50 ms
- Step size 0.5  $\mu\text{m}$

Airaghi et al. (submitted)



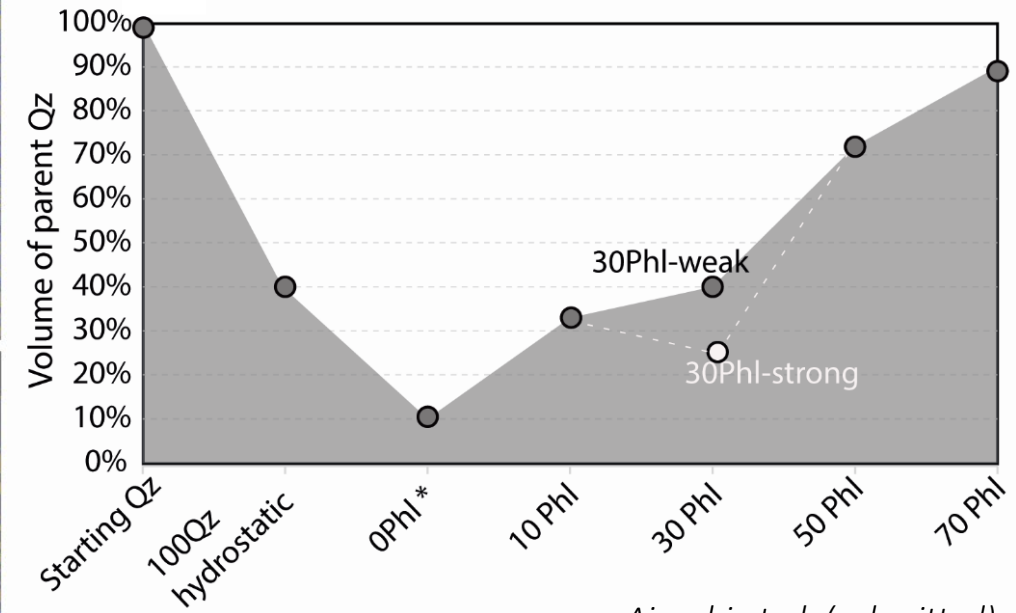
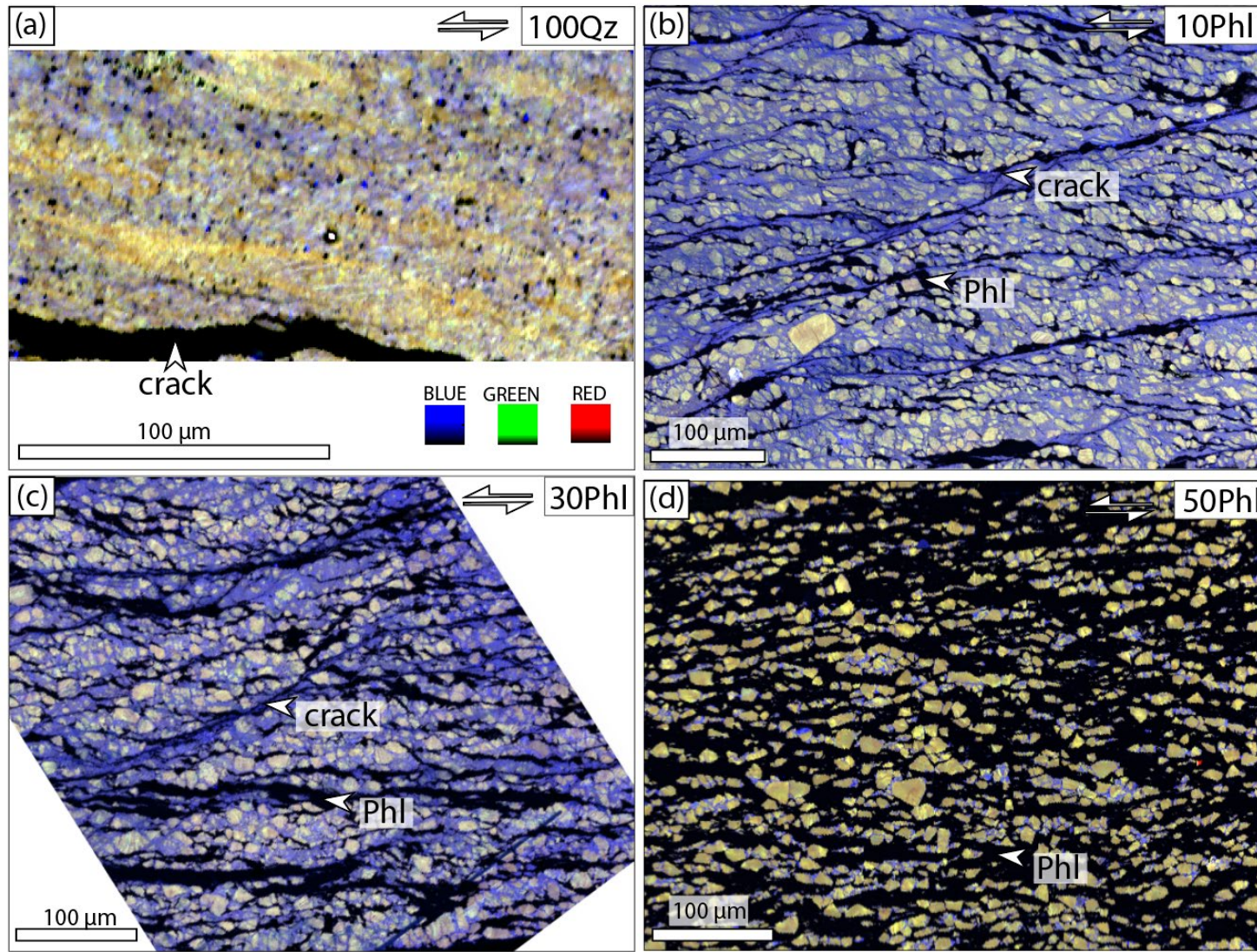
## 2.3 RESULTATS: Imagerie SEM des échantillons post-mortem (après déformation)



Airaghi et al. (submitted)



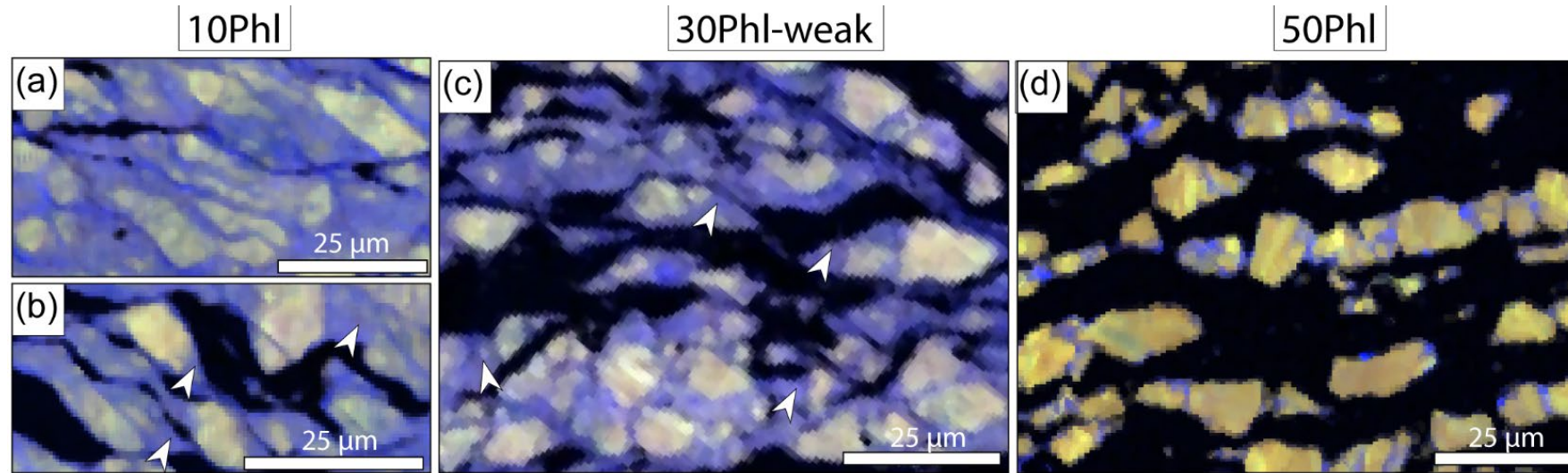
## 2.3 RESULTATS: C.L. hyperspectrale



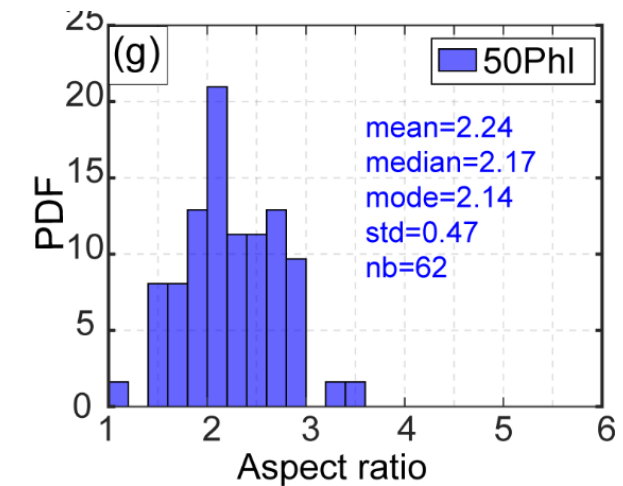
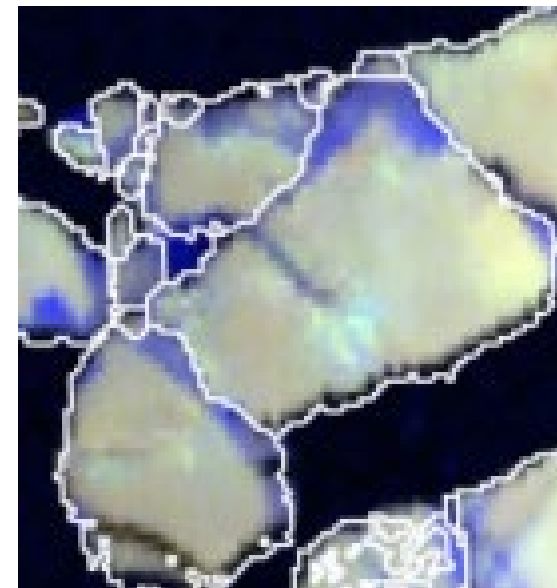
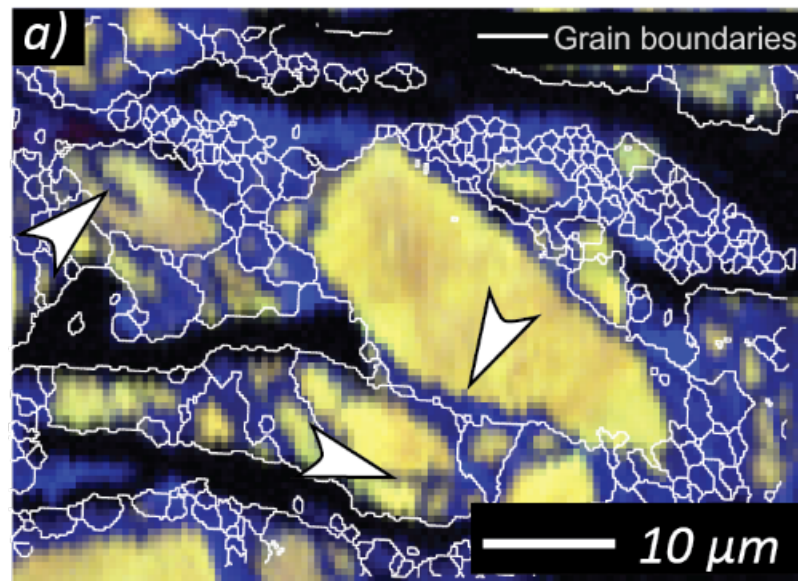
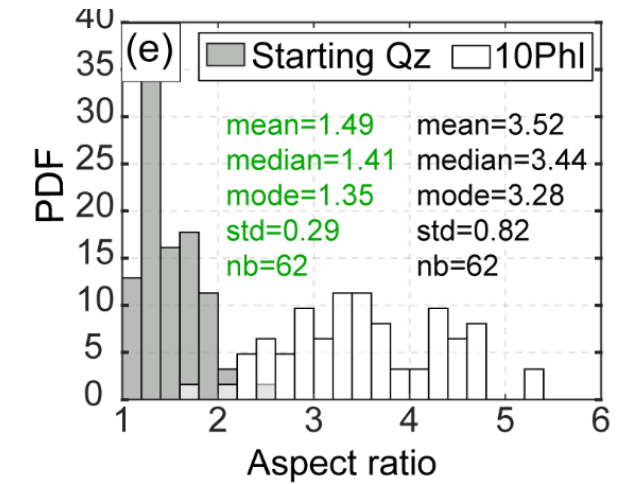
Airaghi et al. (submitted)



## 2.3 RESULTATS: C.L. hyperspectrale



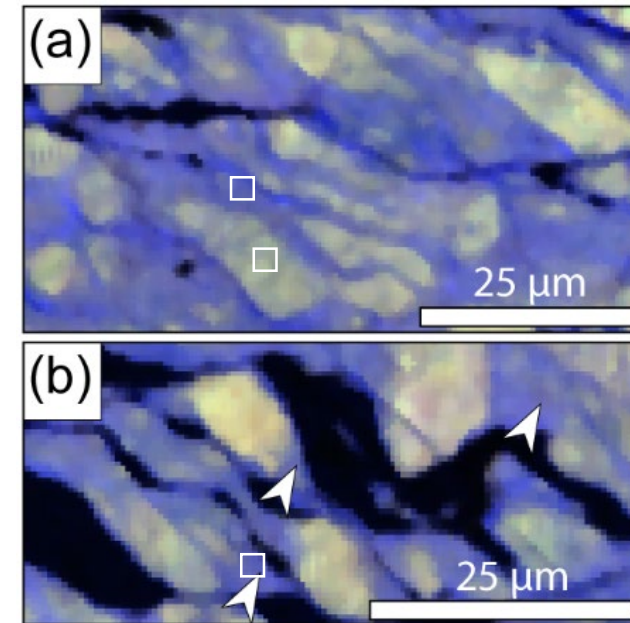
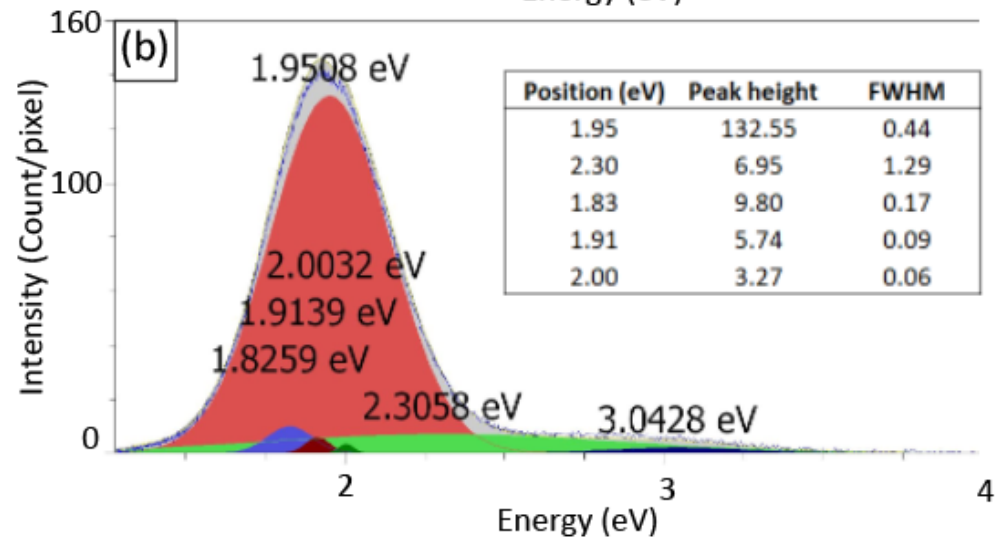
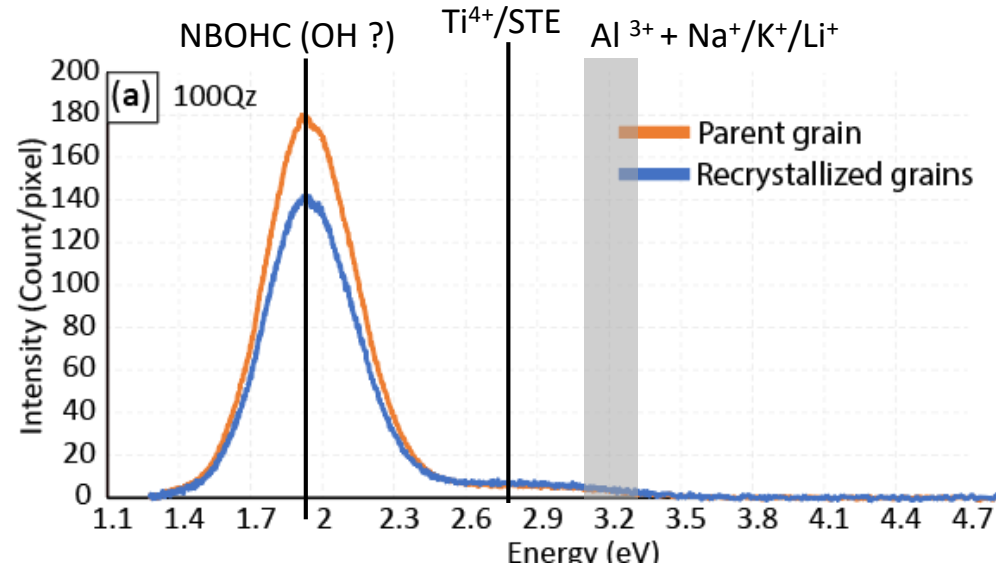
Airaghi et al. (submitted)



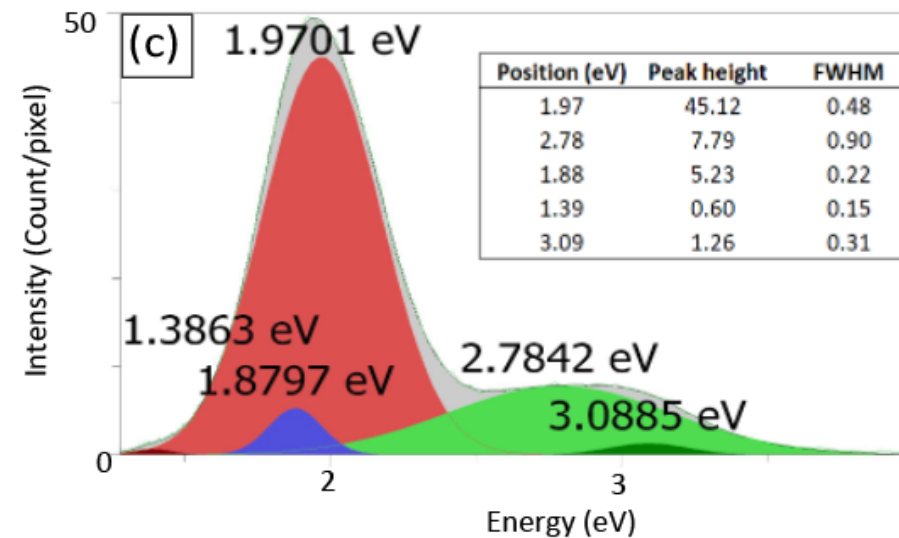
Sous les tutelles

Serrano-López et al. (in prep)

## 2.3 RESULTATS: C.L. hyperspectrale

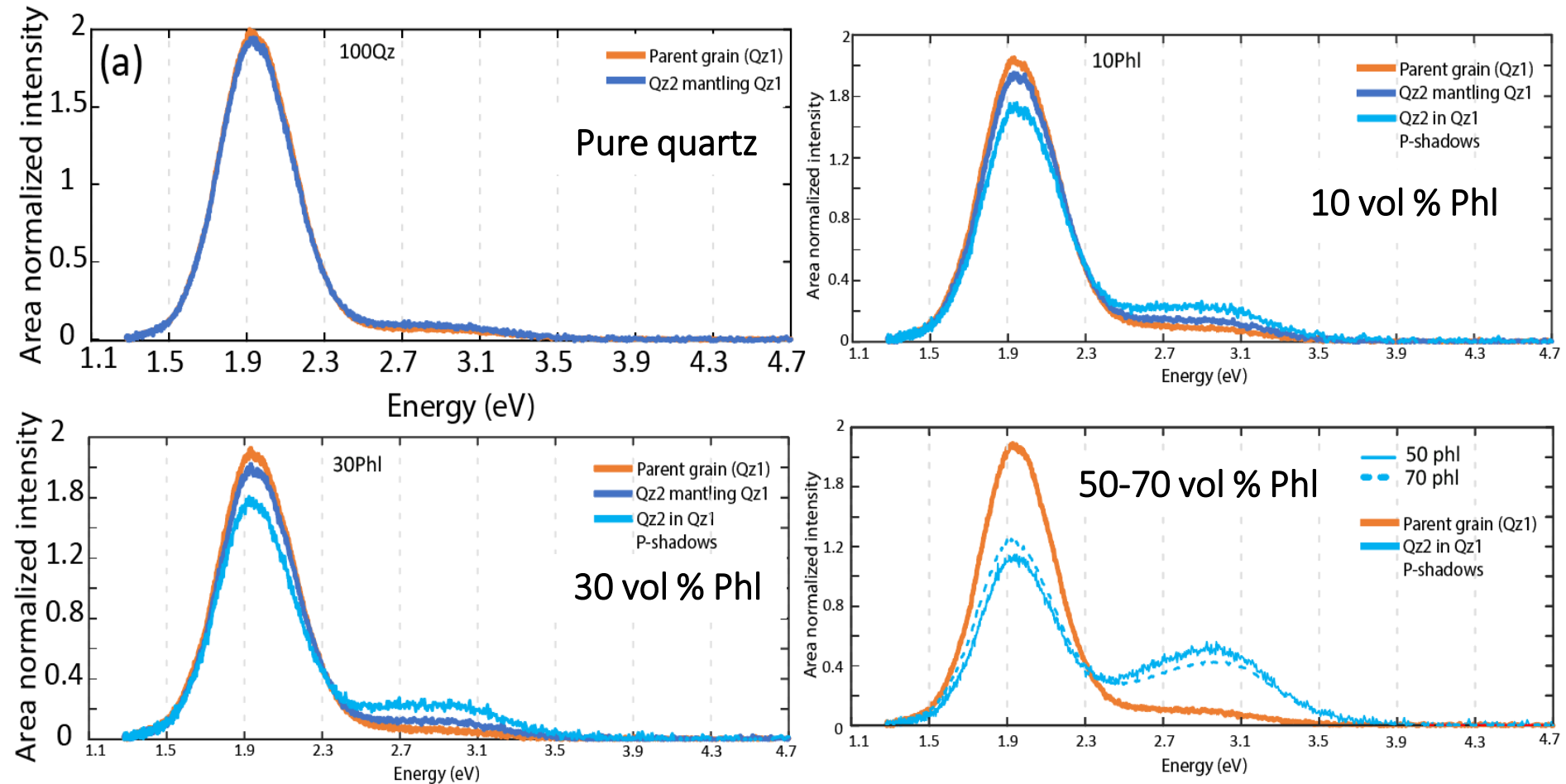


*Airaghi et al. (submitted)*



s tutelles

## 2.3 RESULTATS: C.L. hyperspectrale



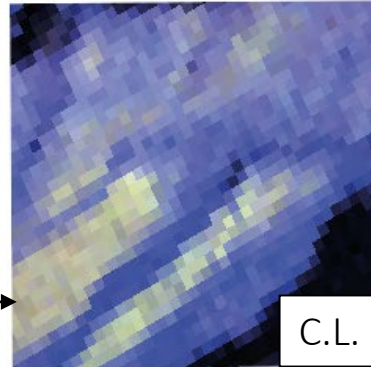
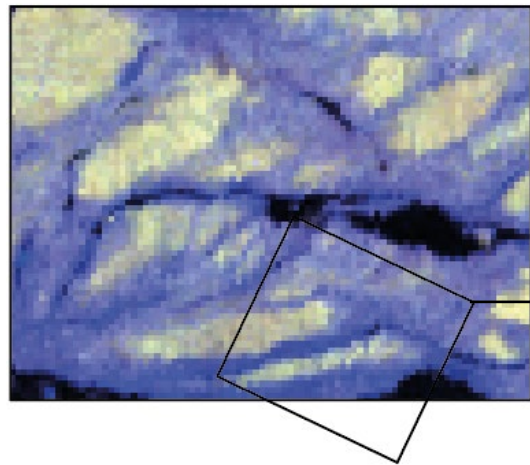
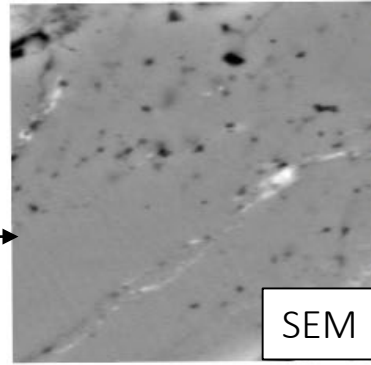
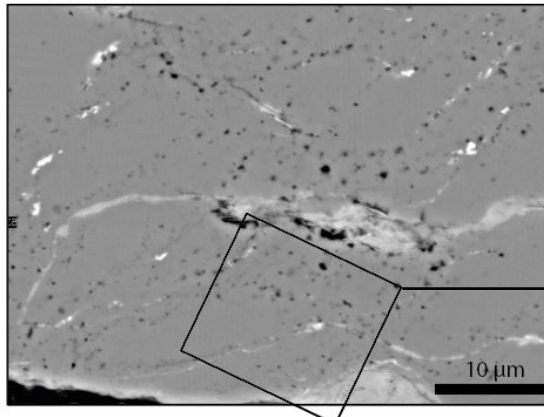
Airaghi et al. (submitted)



## 2.3 RESULTATS: C.L. hyperspectrale vs. analyse nanoSIMS

Airaghi et al. (submitted)

10PhI - area 2



log(23Na [0 998])

log(24Mg [0 2952])

log(27Al [0 1151])

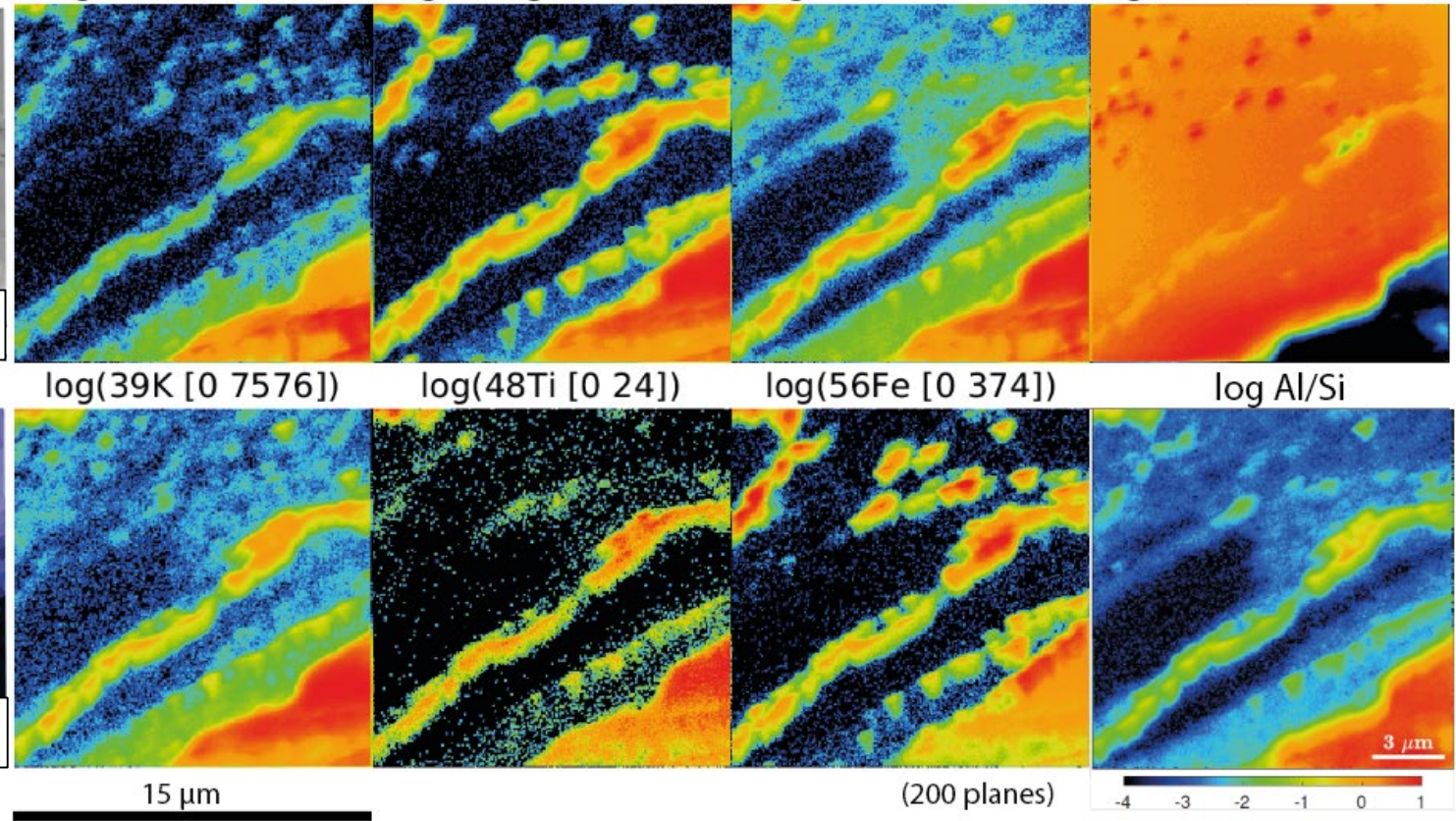
log(28Si [174 4657])

log(39K [0 7576])

log(48Ti [0 24])

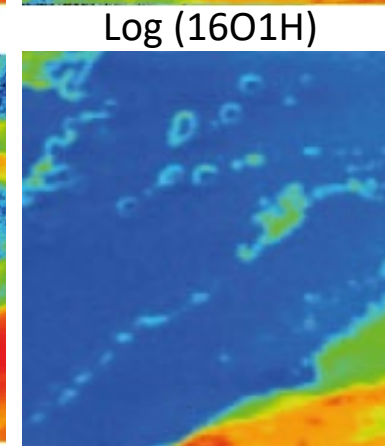
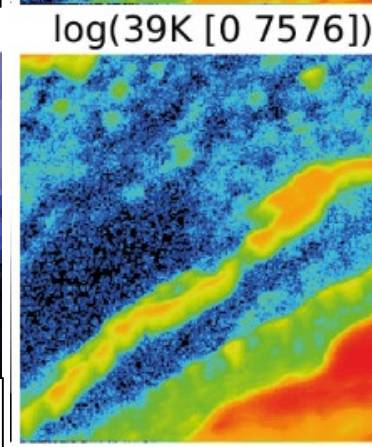
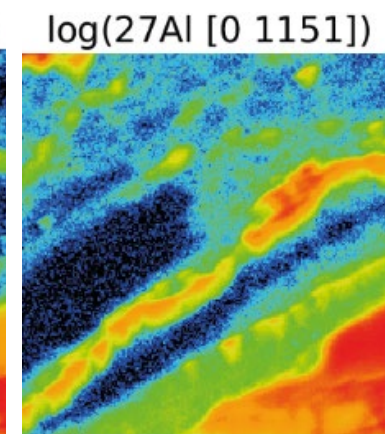
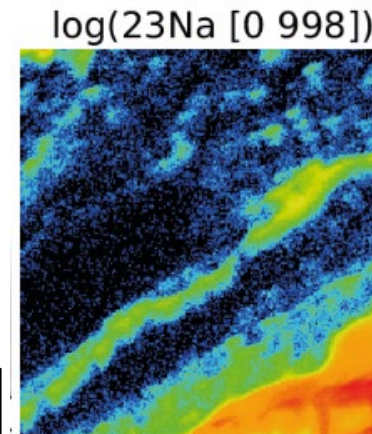
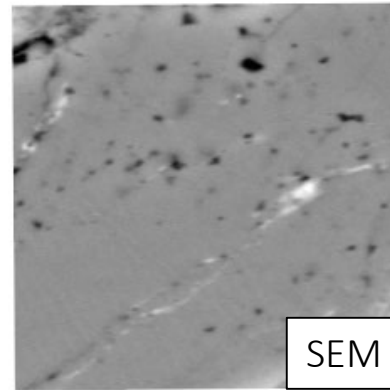
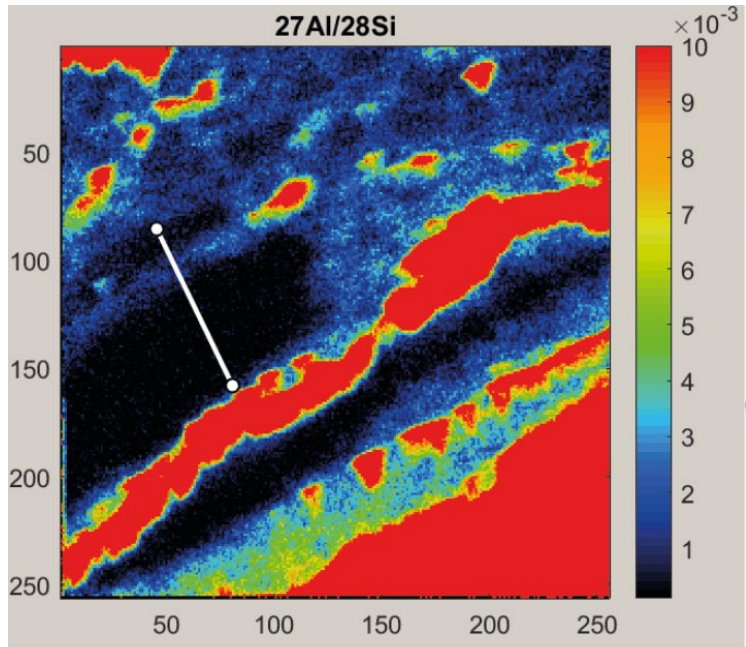
log(56Fe [0 374])

log Al/Si

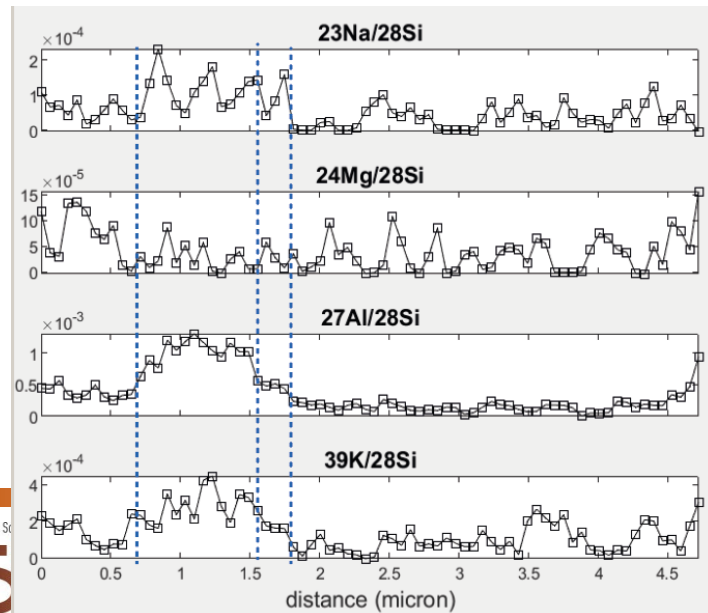
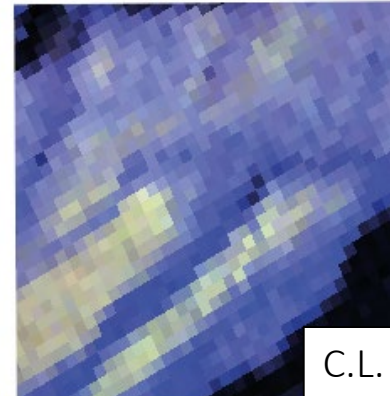




## 2.3 RESULTATS: C.L. hyperspectrale vs. analyse nanoSIMS



15  $\mu\text{m}$

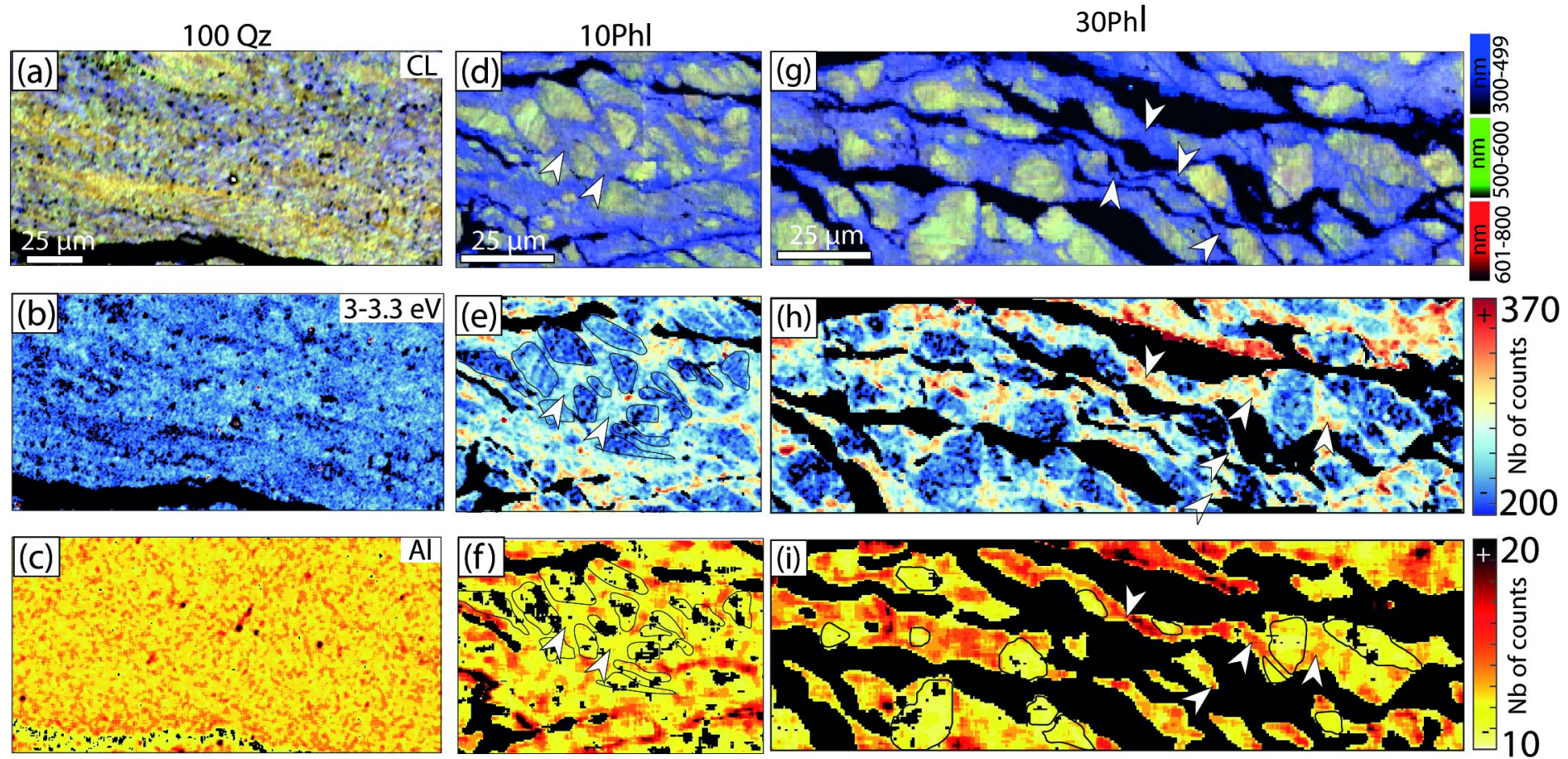


Airaghi et al. (submitted)



## 2.3 Hyperspectral cathodoluminescence

Airaghi et al. (submitted)



Déformation plastique

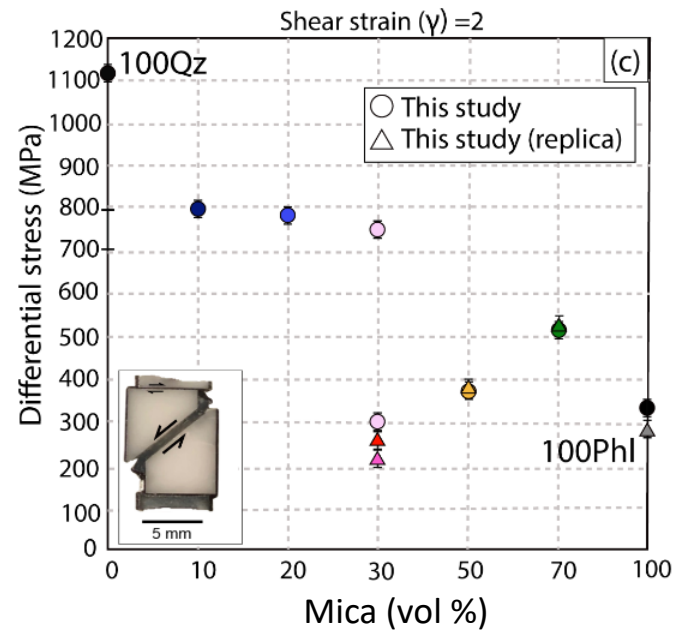
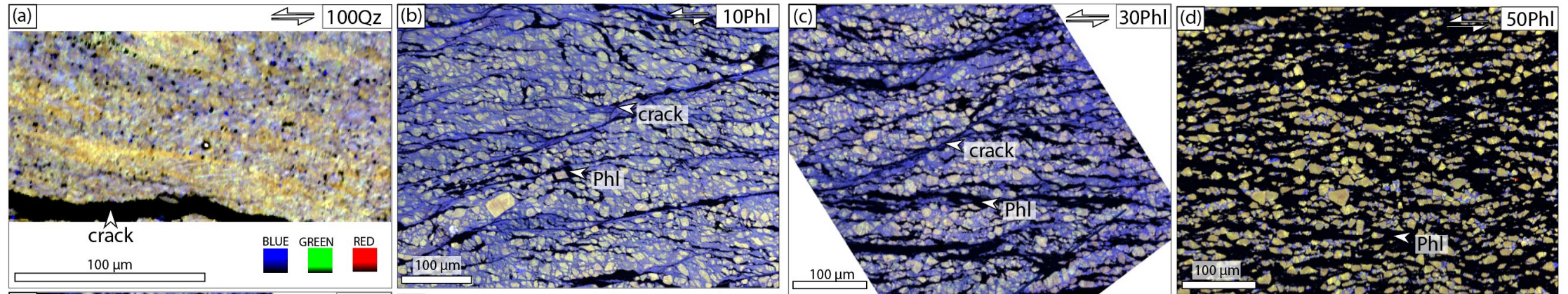
Dissolution et nucléation minérale



## 2.4 CONCLUSIONS

Déformation plastique du quartz

Dissolution et précipitation du quartz



Airaghi et al. (submitted)