

Utilisation de la cathodoluminescence en microscopie électronique : application à l'étude des matériaux géologiques

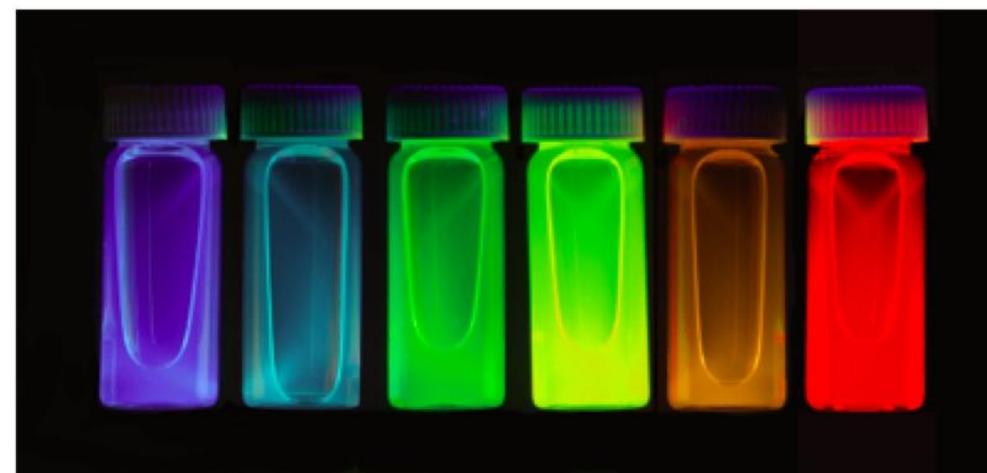
**Andrei Lecomte (Université de Lorraine, Laboratoire
GeoRessources – SCMEM)**

Luminescence

- Luminescence : phénomène complexe qui correspond à l'émission de lumière lors de la relaxation d'un système précédemment excité
- Plusieurs types de luminescence en fonction de la source d'excitation:
 - Photoluminescence par absorption de photons
 - Électroluminescence lors d'une excitation par un champ électrique
 - Ionoluminescence lors du bombardement par un faisceau d'ions
 - Radioluminescence à la suite d'une irradiation
 - Etc...



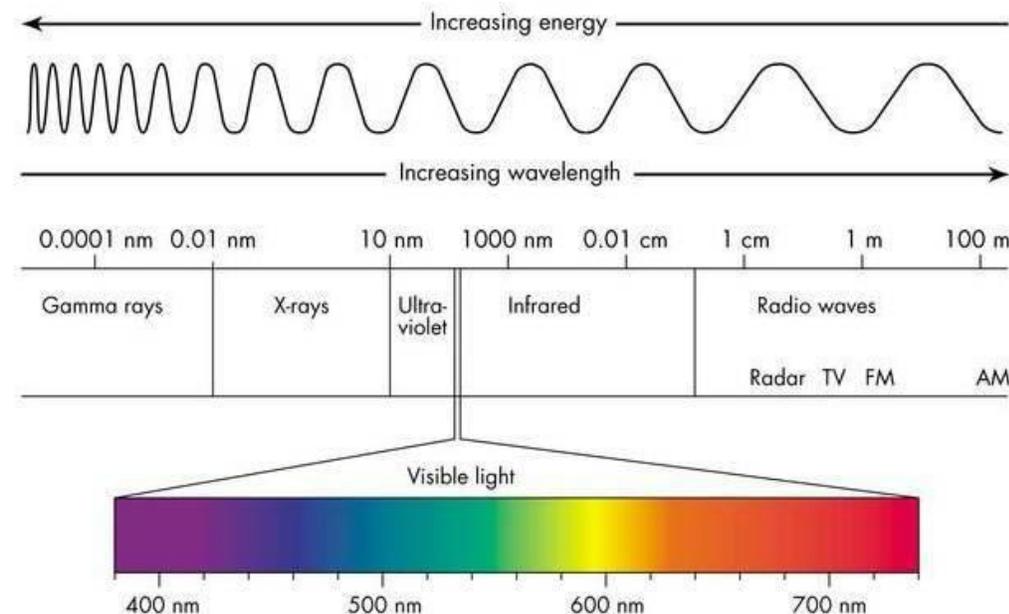
Électroluminescence : DEL



Photoluminescence : Suspensions colloïdales de Quantum Dots sous rayonnement UV

Cathodoluminescence (CL)

- Émission de luminescence (visible + UV-IR) par un matériau soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons
- Tubes à vide (ex. tube de Crookes) à la fin du 19^{ème} siècle
- Écrans à tube cathodique
- Dans le domaine des géosciences, la cathodoluminescence permet :
 - d'observer des textures habituellement inaccessibles en microscopie optique ou électronique standard
 - de retracer les périodes de croissance, d'altération, de fracturation, de scellement

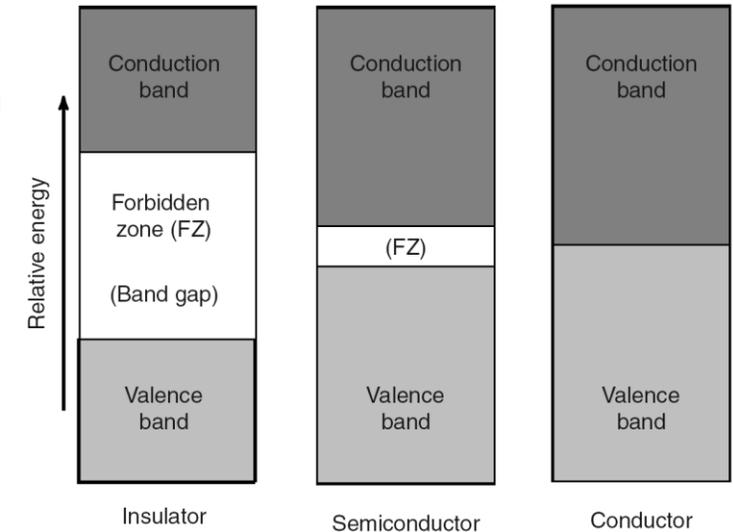


Histoire de la cathodoluminescence

- **Luminescence : phénomène connu depuis le 17^{ème} siècle**
- **Premières descriptions du phénomène de cathodoluminescence à la fin du 19^{ème} siècle**
 - **Crookes (1879) travaillait sur les tubes à vide et a observé la luminescence de certains matériaux et des variations de couleur:**
 - “One of the most striking of the phenomena attending this research has been the remarkable power which the molecular rays in a high vacuum possess of causing phosphorescence in bodies on which they fall. [...] It shines with a bright blue-violet light [...] Modifications of these phosphorescent sulphides shine with a yellow, orange, and green light.”
 - **Il a également comparé la luminescence de certains minéraux (rubis, diamants) et a remarqué que la couleur de luminescence variait en fonction de la provenance des gemmes:**
 - “Most of these gems, whether cut or in the rough, when coming from the South African fields, phosphoresce of a brilliant light blue colour. Diamonds from other localities shine with different colours, such as bright blue, pale blue, apricot, red, yellowish-green, orange, and bright green.”
- **Années 1960 : premières études systématiques sur l’origine de la cathodoluminescence et son application en pétrologie**
 - **Carbonates : zonations invisibles par d’autres techniques et variations de couleur pouvant indiquer l’origine du minéral**
 - **Quartz (Sippel, 1968) : différenciation de quartz secondaires non-luminescents et de quartz primaires ou détritiques luminescents**

Origine de la CL : théorie des bandes

- Les e- d'un solide se répartissent dans des niveaux d'énergie distincts appelés bandes
 - Conducteur : chevauchement de la bande de valence et de la bande de conduction entre lesquelles peuvent circuler les e-
 - Isolant : un gap sépare la bande de valence de la bande conduction = zone interdite
- Les e- de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction → état stable à un état excité
- Désexcitation et retour dans la bande de valence par transition radiative (photons = luminescence) ou non-radiative (phonons = chaleur)
- Minéraux = généralement isolants avec gap de plusieurs eV → émission UV unique dans le cas d'un cristal parfait



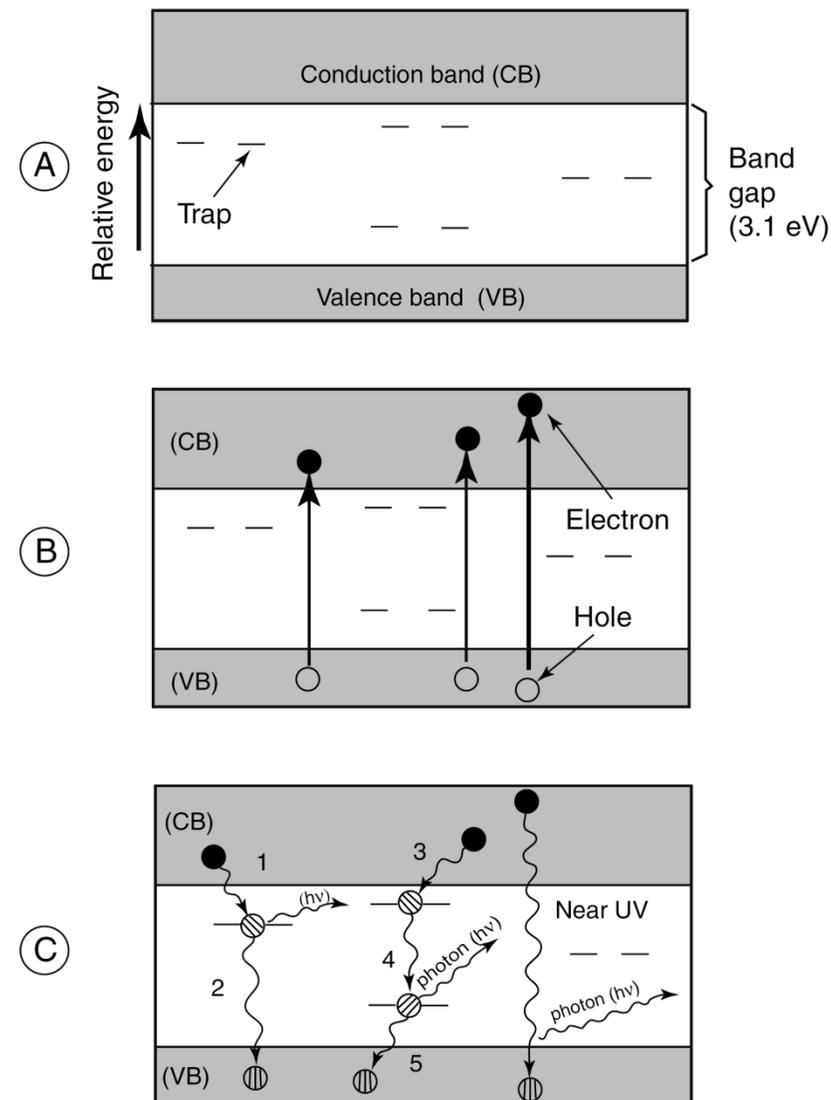
Electromagnetic spectrum		Approximate wavelength (nm)	Energy in electron volts (eV)
Ultraviolet	Far UV	<200	>6.2
	Shortwave UV	200–300	6.2–4.1
	Midwave UV	300–350	4.1–3.5
	Longwave UV	350–400	3.5–3.1
Visible light	Violet	400–425	3.1–2.9
	Blue	425–490	2.8–2.5
	Green	490–575	2.5–2.2
	Yellow	575–585	2.2–2.1
	Orange	585–650	2.1–1.9
	Red	650–700	1.9–1.8
Infrared	Near IR	700–2500	1.8–0.5
	Far IR	>2500	<0.5

Increasing wavelength ↓ ↑ Increasing energy

Boggs & Krinsley (2006)

Centres de luminescence

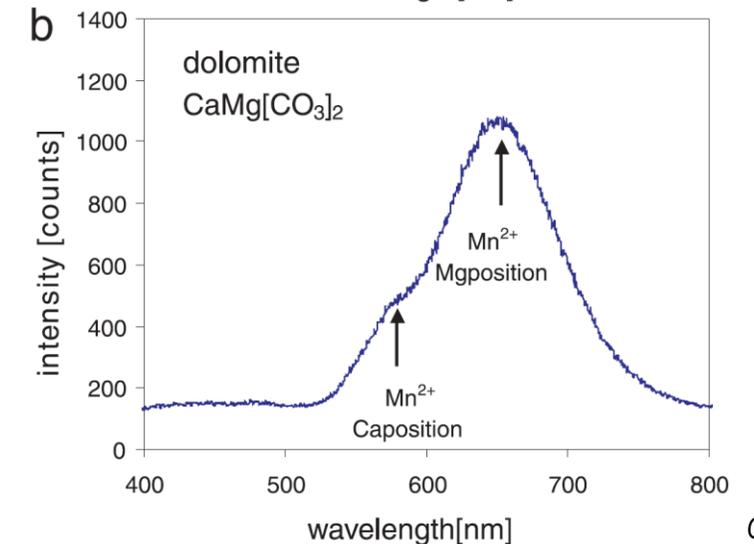
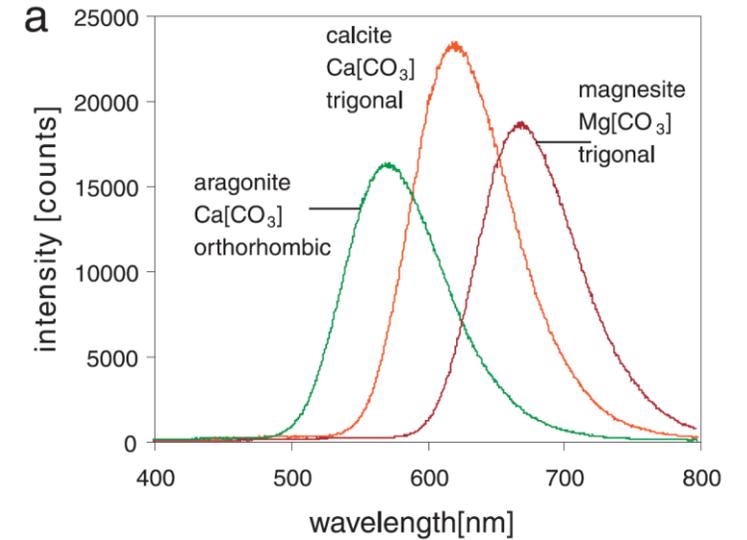
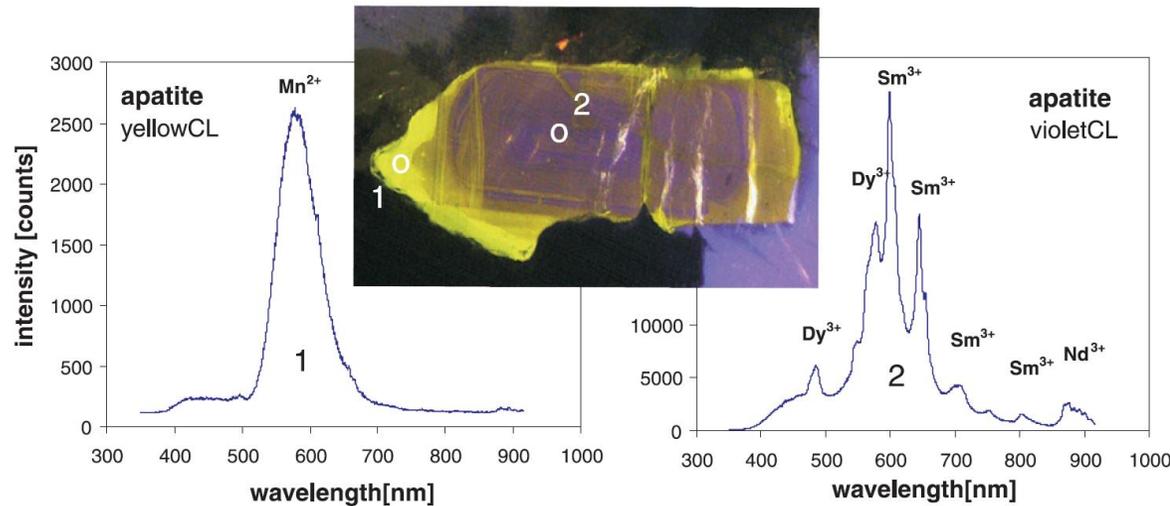
- **Nombreux défauts dans les cristaux naturels → présence de pièges à électrons à des niveaux d'énergie discrets dans le gap = « centres de luminescence » :**
 - Piégeage temporaire des électrons lors de la désexcitation → perte d'énergie par émission de photons
 - Plusieurs pièges successifs possibles : plusieurs niveaux d'énergies = plusieurs λ
 - Si faible delta d'énergie entre les centres → émission de phonons
- **2 types de centres de luminescence**
 - CL intrinsèque liée à des « défauts » dans le réseau cristallin : dommages, dislocations, défauts de croissance, vacances, substitutions
 - CL extrinsèque liée à des « impuretés » dans le minéral : terres rares, métaux de transition, actinides ou métaux lourds



Boggs & Krinsley (2006)

Activateurs et désactivateurs

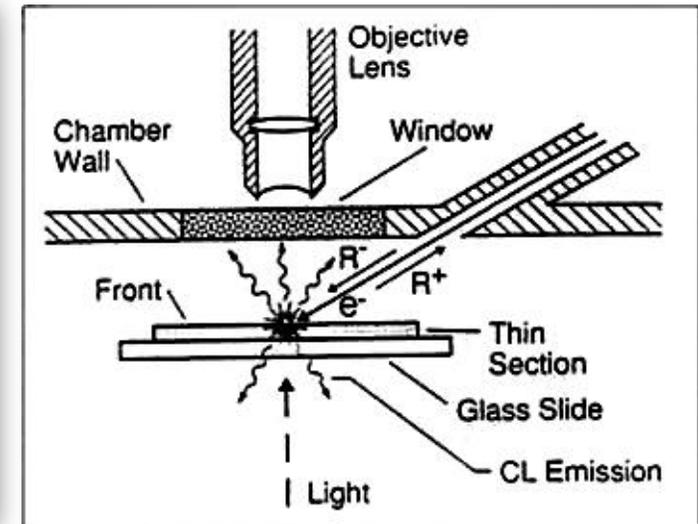
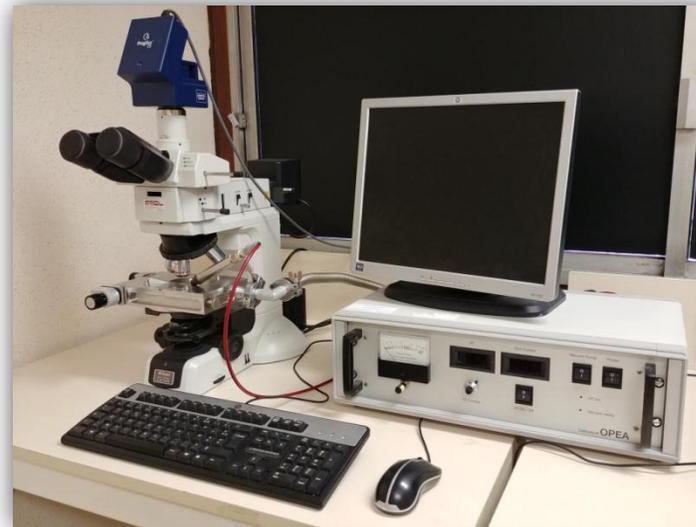
- Parmi les centres de luminescence, on distingue :
 - Les activateurs de luminescence (ex : Mn^{2+})
 - Les sensibilisateurs (ex : Pb^{2+} sensibilisateur de Mn^{2+} dans la calcite)
 - Les désactivateurs (ex : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).
- Certains éléments peuvent être activateurs à faible concentration et devenir désactivateurs à forte concentration → émission de phonons



Götze (2012)

CL couplée à un microscope optique

- Premiers équipements de cathodoluminescence : canon à électrons attaché à un microscope optique (pétrographique) permettant d'observer directement la luminescence du minéral soumis au faisceau d'électrons
 - Cathode froide (plus rarement cathode chaude)
 - Avantages/inconvénients :
 - Observation des vraies couleurs de CL
 - Simplicité d'utilisation
 - Coût peu élevé
 - Vide peu poussé (~1 Pa sauf cathode chaude)
 - Pas de métallisation
- MAIS**
- Faibles grossissements du microscope optique
 - Faisceau fixe défocalisé (faible résolution)
 - Absorption des $\lambda < 380$ nm (pas d'UV)



Marshall (1993)

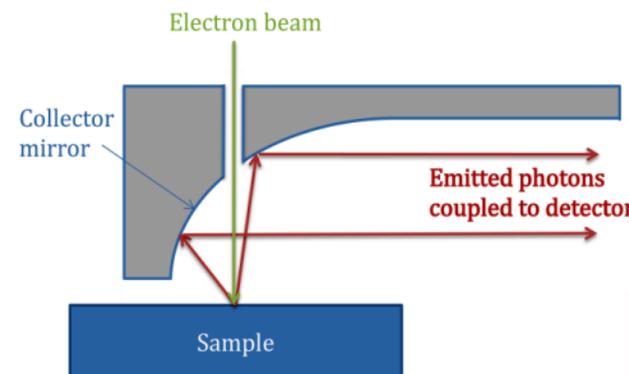
CL en microscopie électronique

- Stereoscan Mk I (1965) : premier MEB commercialisé
- Couplage MEB-CL dès la fin des années 60
- Premières applications en géologie publiées au début des années 70
- Avantages/inconvénients :
 - Accès aux forts grossissements
 - Faisceau focalisé et balayage
 - Multi-détecteurs (SE, BSE, EDS, WDS, EBSD) → MEB = « micro-laboratoire »



MAIS

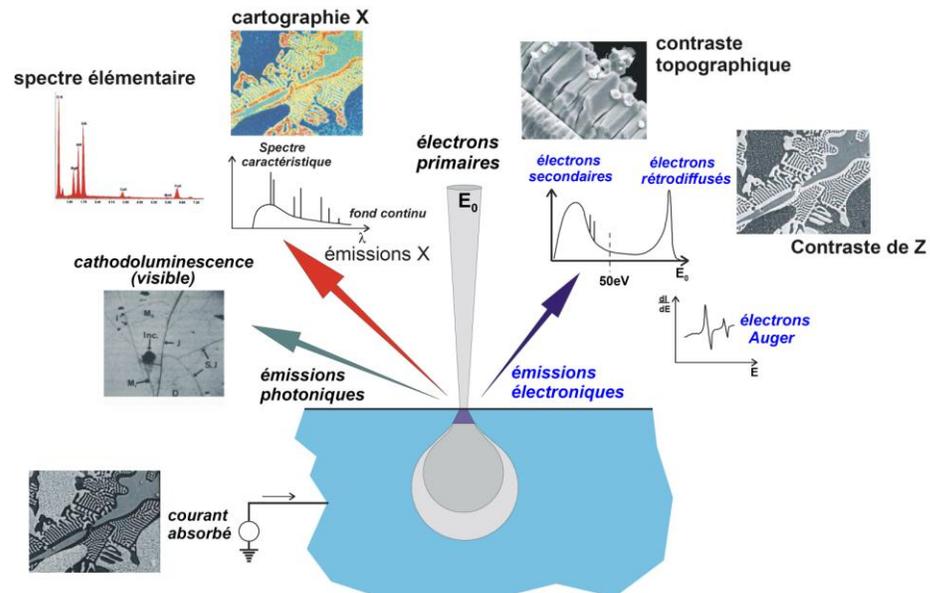
- Coût plus élevé
- Mise en œuvre plus complexe
- Vide poussé
- Métallisation nécessaire
- Images en niveaux de gris (« fausses » couleurs)



Gatan ChromaCL manual

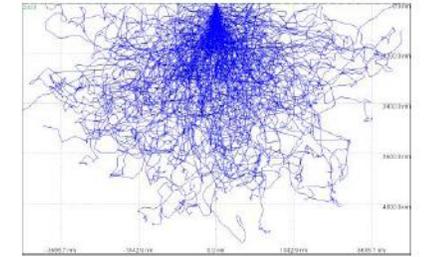
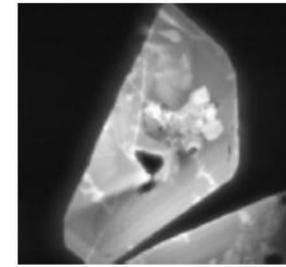
Conditions analytiques

- Interactions électrons-matière
 - Volume plus important que pour l'émission X
 - Luminescence parfois faible
- courant plus élevé et /ou temps de pose plus long

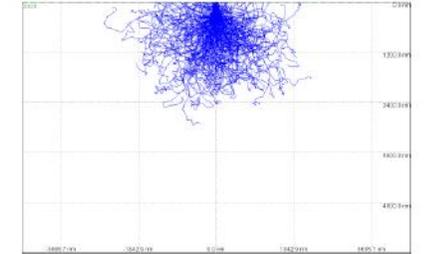
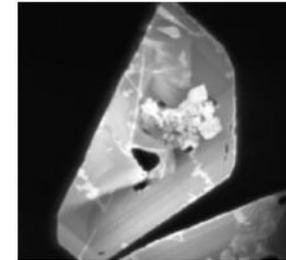


Microscopie électronique à balayage et Microanalyses (EDP Sciences, 2008) - GN-MEBA

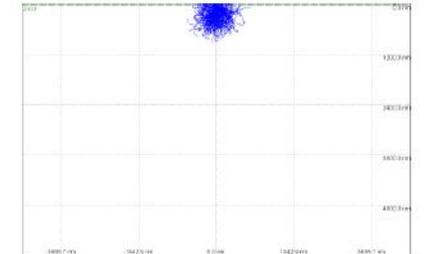
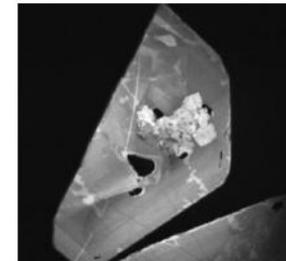
30kV



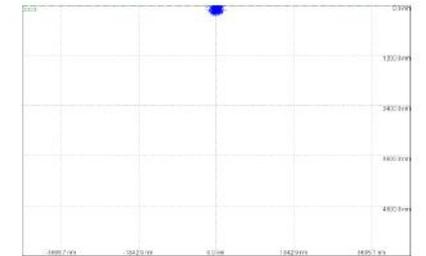
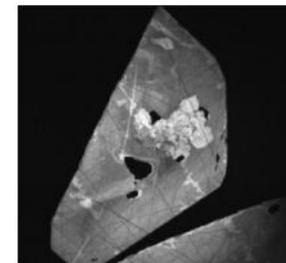
20kV



10kV

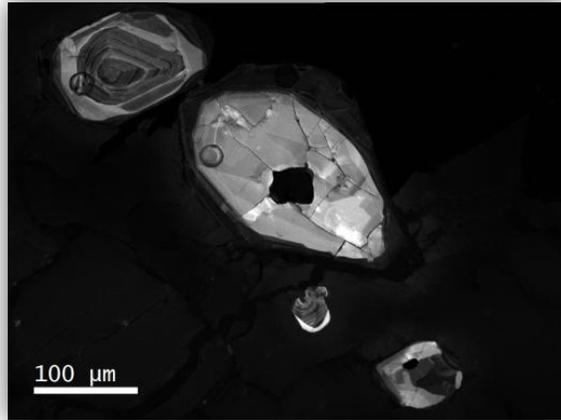


5.0kV

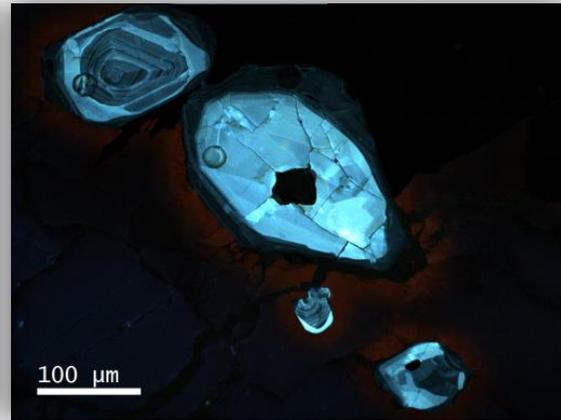


Gatan ChromaCL manual

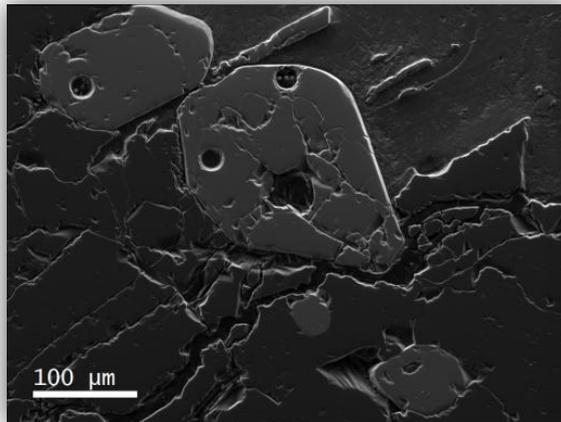
Imagerie et CL spectrale



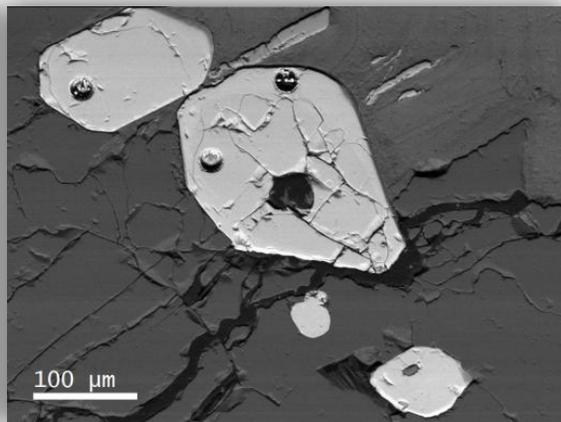
Panchromatique (niveaux de gris)



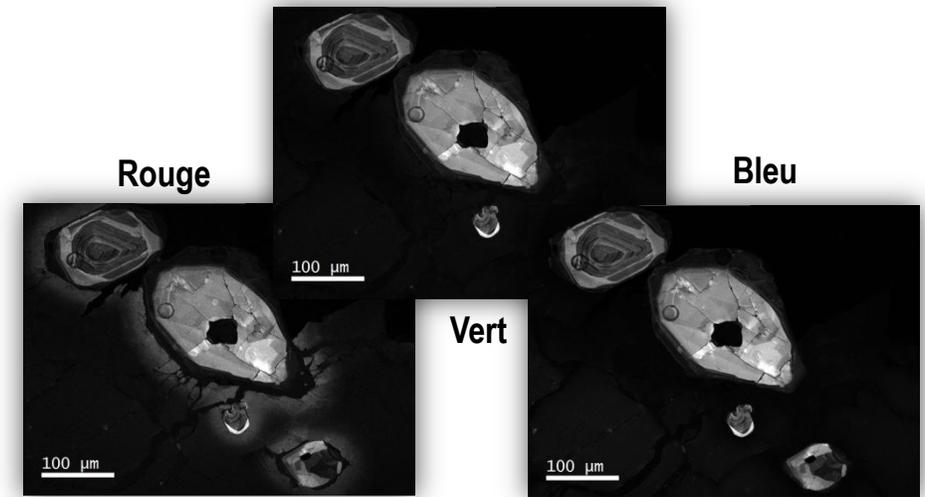
RGB



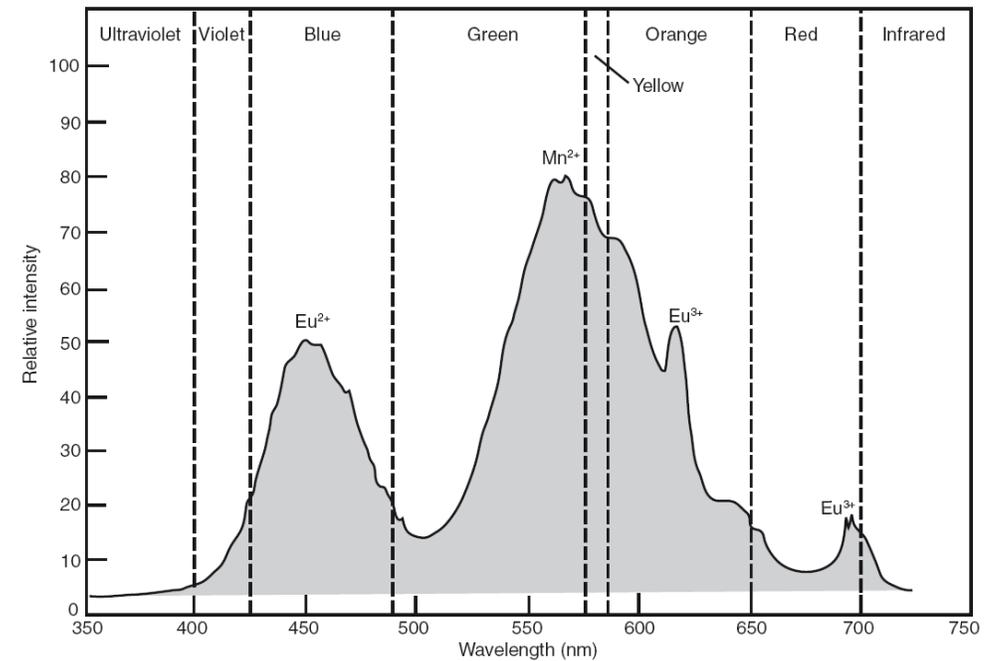
SE



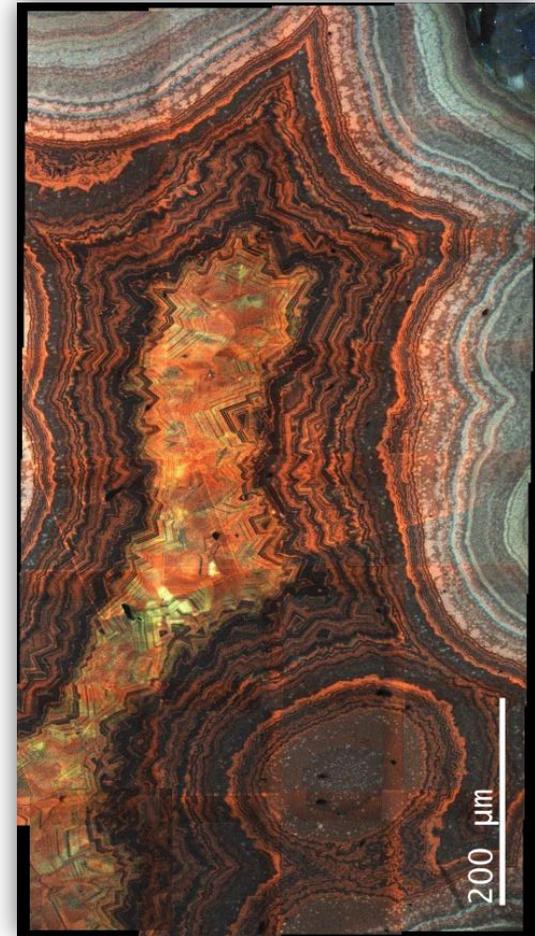
BSE



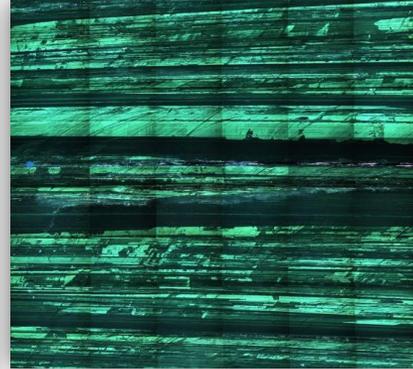
Spectre de CL d'une apatite (Boggs & Krinsley [2006])



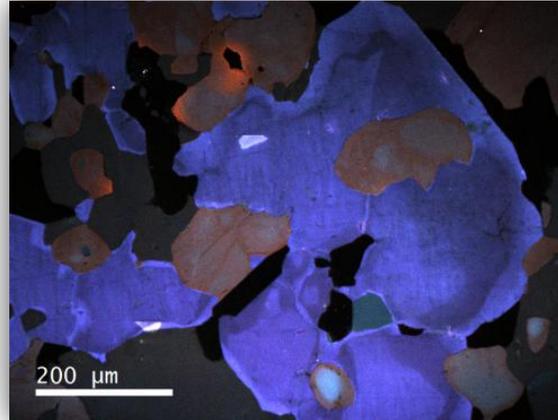
Cathodoluminescence des minéraux



Quartz (géode)

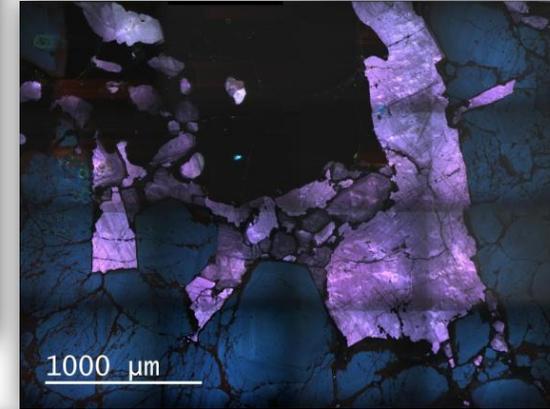


Disthène

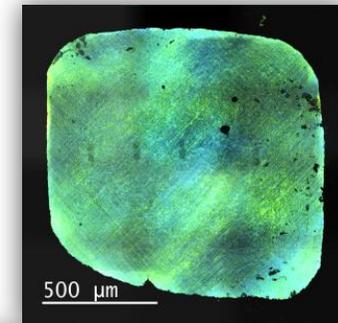


Scapolite

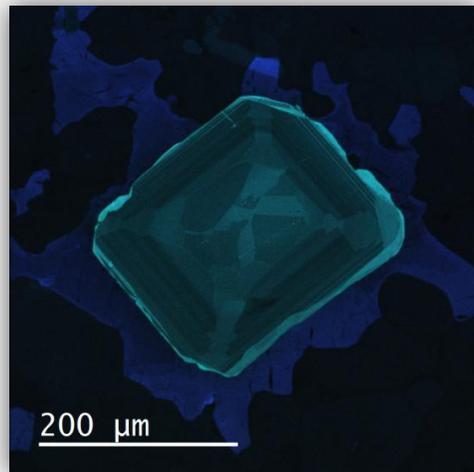
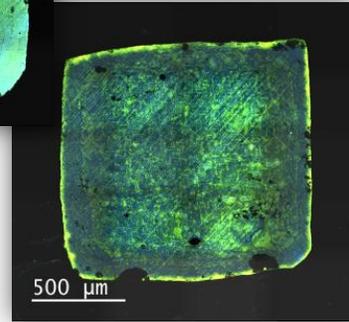
Chondre (olivines)



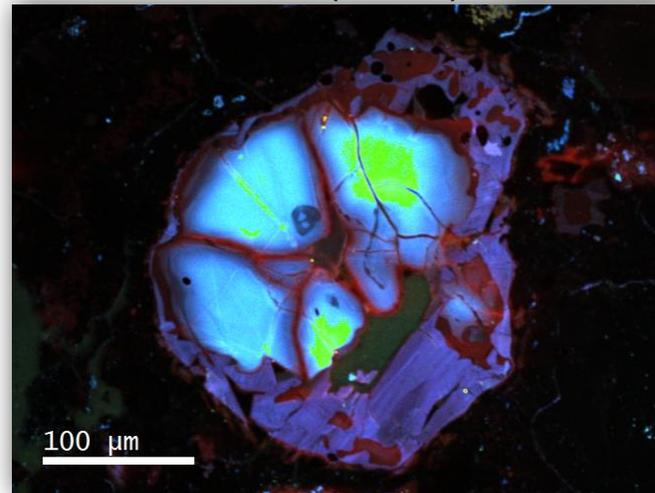
Anhydrite



Diamants



Zircon dans fluorite

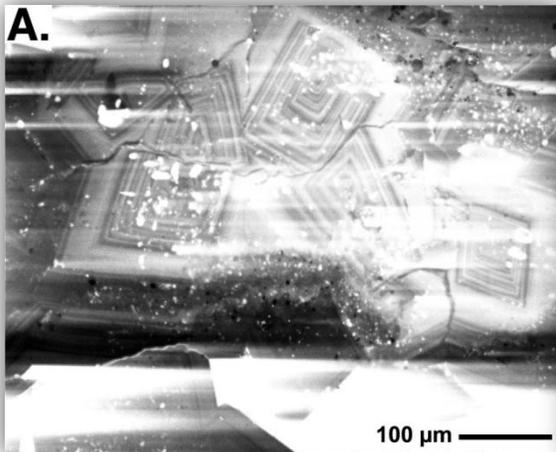


... mais aussi :

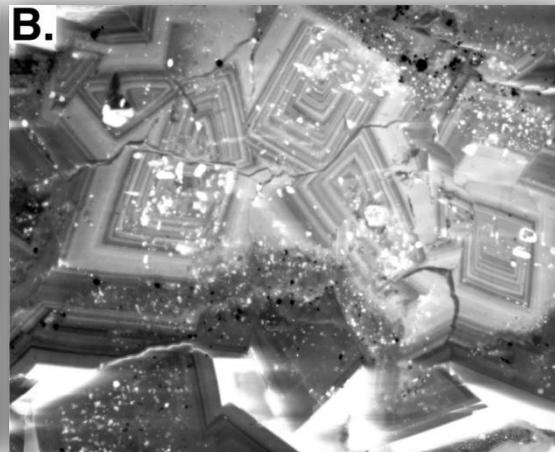
- Al_2O_3 (corindon, rubis, saphir)
 - Cassitérite SnO_2
 - Carbonates
 - Barytine BaSO_4
 - Scheelite CaWO_4
 - Apatite CaPO_4
 - Feldspaths
 - Topaze
- ...Etc

« streaking » des carbonates

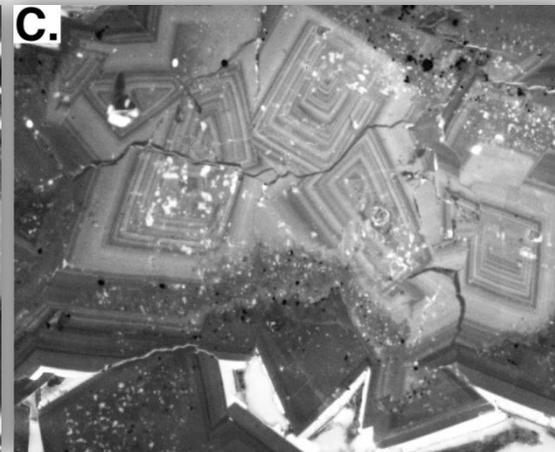
- Certains matériaux (not. carbonates) continuent d'émettre de la CL après le passage du faisceau d'e- = phosphorescence
- Cette persistance entraîne un phénomène de « streaking » caractérisé par l'apparition de bandes de forte luminescence sur l'image CL



Streaking



Augmentation du dwell time



Utilisation d'un filtre

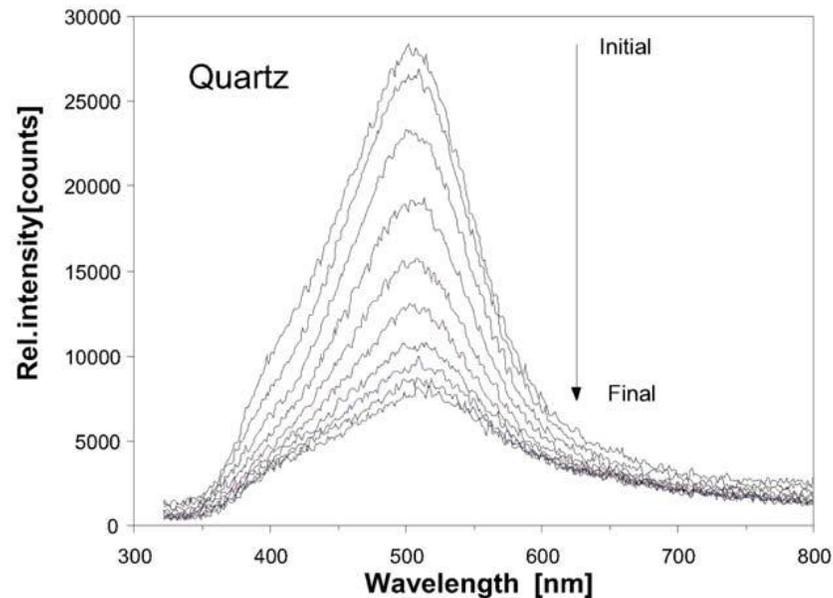


Filtre > 550nm (Gatan ChromaCL)

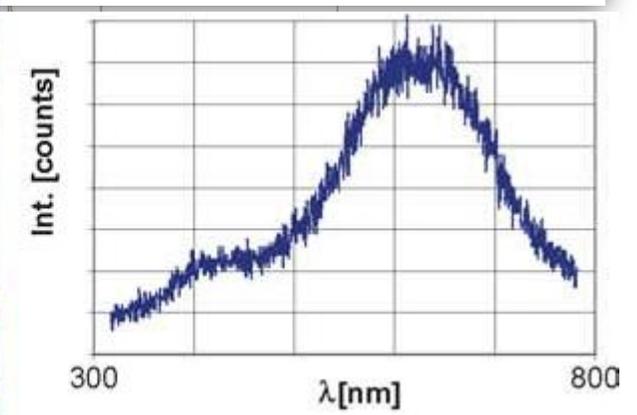
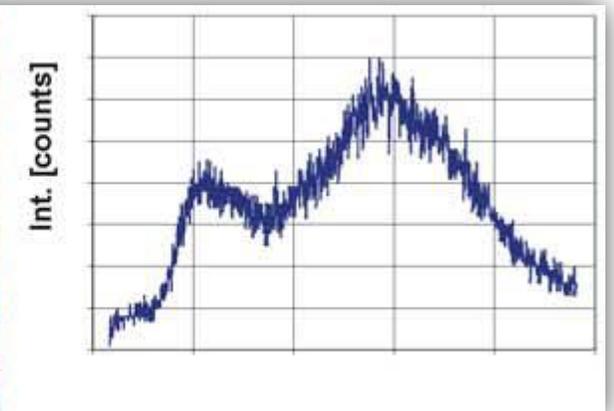
Reed & Milliken (2003)

Évolution de la CL sous le faisceau

- Certains minéraux présentent une dégradation du signal de CL sous le faisceau
- Particulièrement visible dans les quartz avec :
 - Diminution de l'intensité de CL
 - Changement de couleur de bleu à rouge-orange



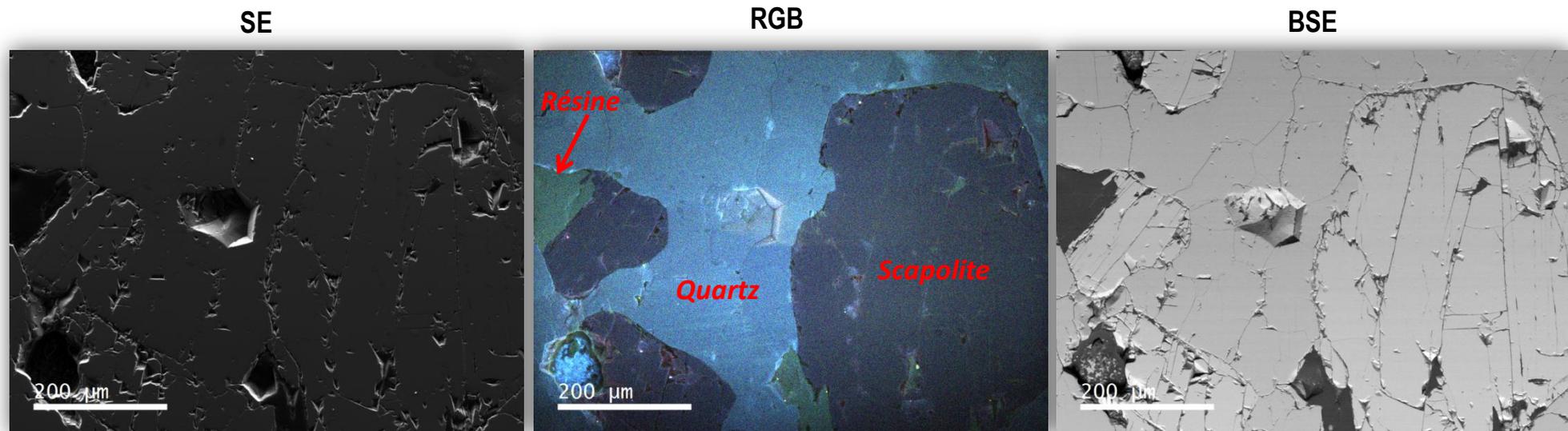
Götze (2002)



Richter et al. (2003)

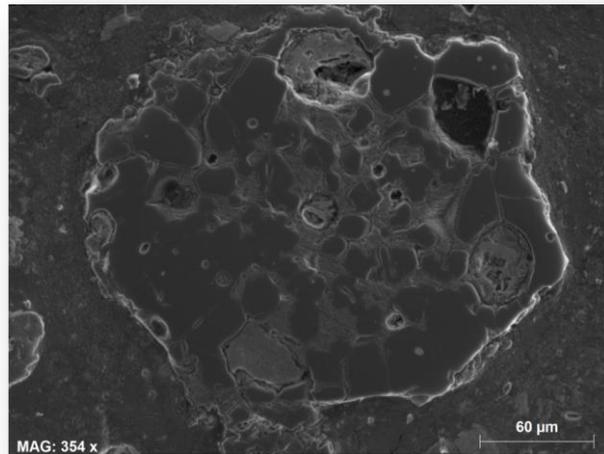
Préparation des échantillons

- Les résines émettent une luminescence en général dans le vert = problème lorsque la luminescence du minéral est faible → choix de la résine (Epotex 301-2FL, Petropoxy 154)
- Les produits de polissage (diamant, SiC, alumine) ont aussi une luminescence (bleu ou vert) → importance du nettoyage de l'échantillon après polissage

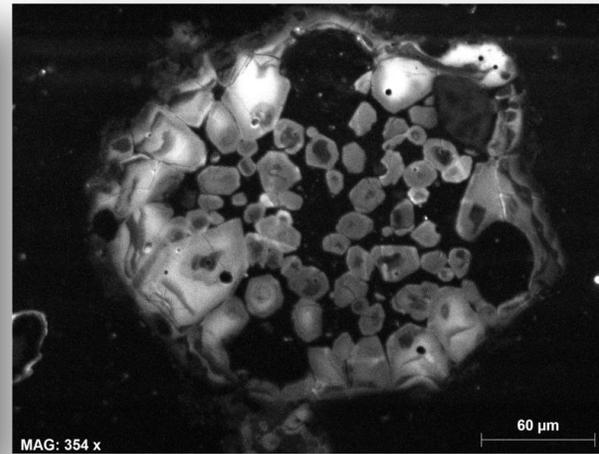


Les chondres des météorites primitives vus par CL

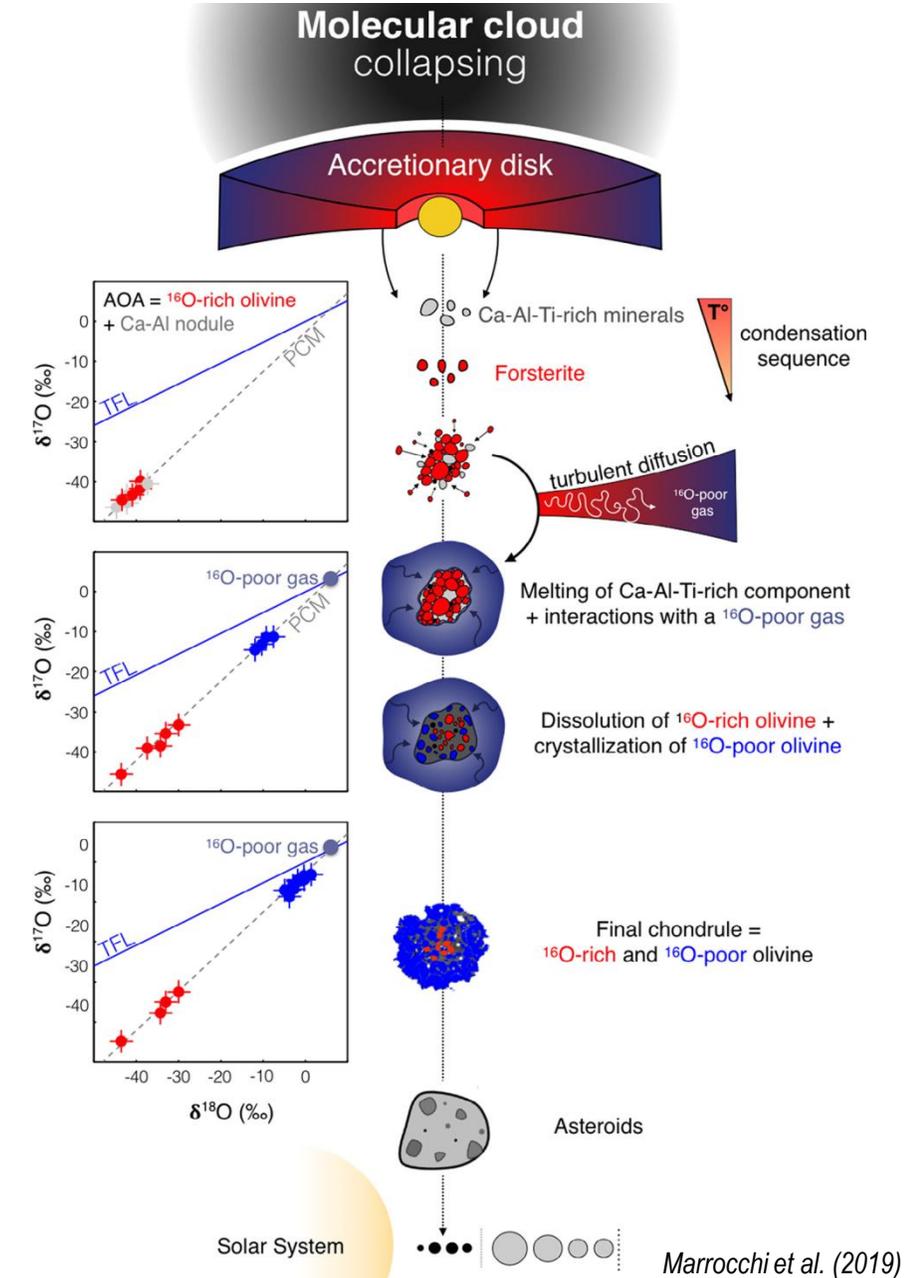
- Chondres = premières poussières à s'être formées dans le système solaire il y a 4,56 milliards d'années = origine inconnue !
- CL révèle des structures inaccessibles par d'autres techniques = permet de préparer les mesures par sondes électronique et ionique (Marrocchi et al., 2018, 2019)



SE

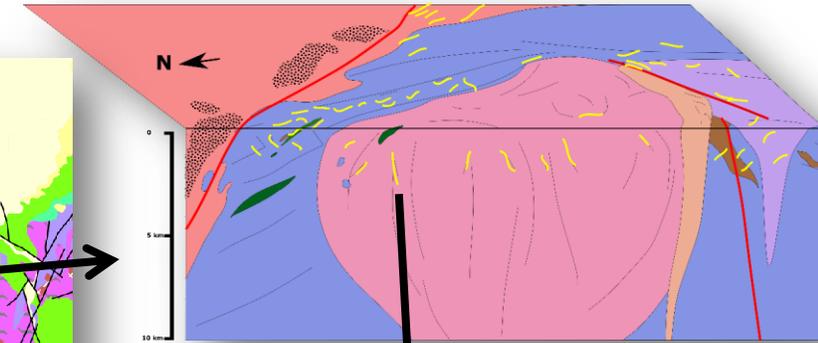
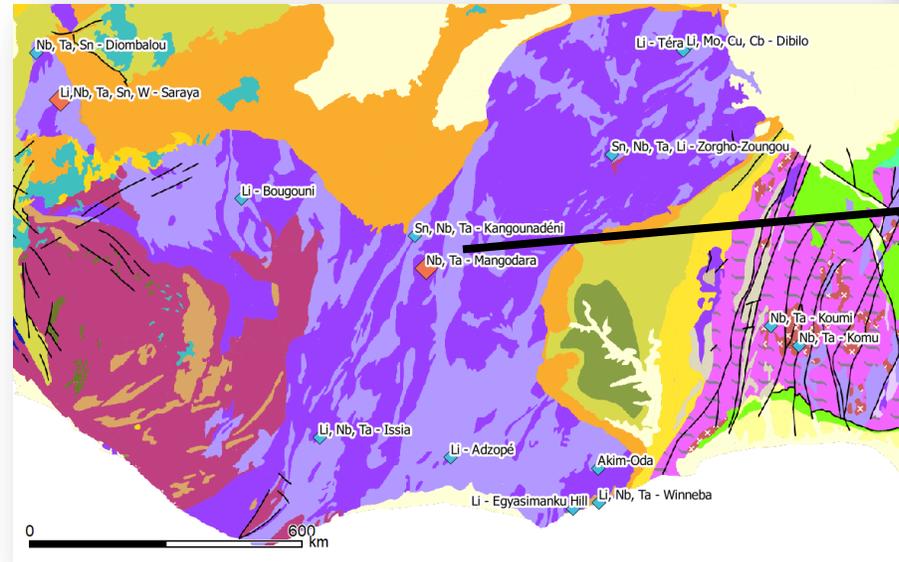


Panchromatique

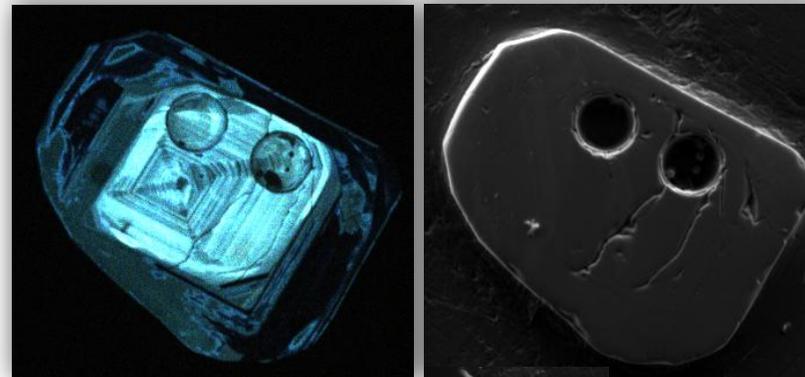


Datation des minéraux accessoires (Mangodara, Burkina Faso)

- Craton Ouest Africain : indices de métaux rares (Nb, Ta, Li) associés à des pegmatites
- Pegmatites = roches filoniennes de composition généralement granitique
- Minéraux zonés → CL pour interprétation des données géochimiques (majeurs et traces) et isotopiques (datation U-Pb par LA-ICP-MS)



Pegmatites enrichies en Nb-Ta



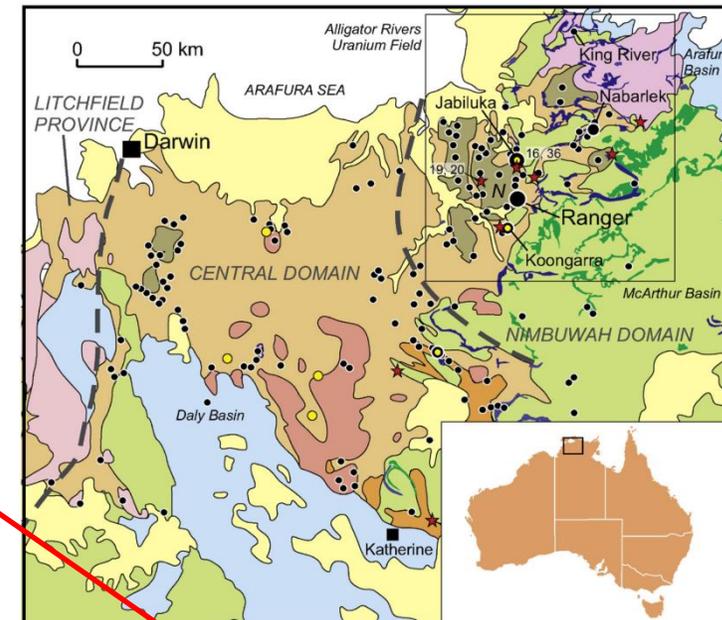
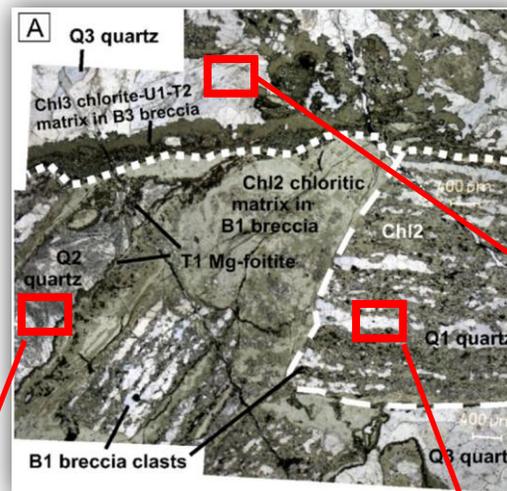
RGB

SE

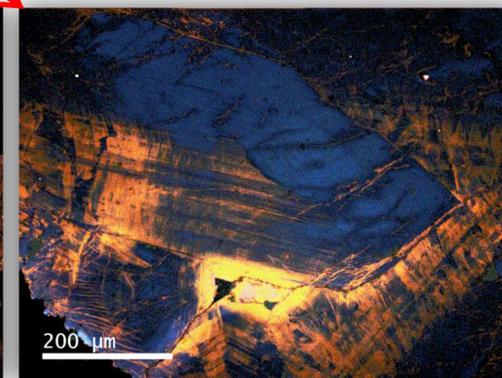
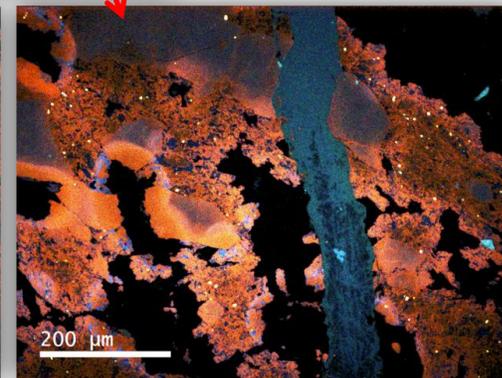
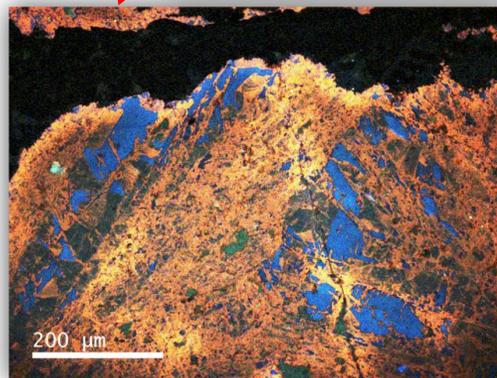
*Origine, évolution et minéralisation en métaux rares des pegmatites de l'Afrique de l'Ouest
Doctorat Wilédio BONZI, 2017-2020*

Inclusions fluides dans les quartz

- Ranger (Alligator Rivers Uranium Fields, Australie): un des plus grands gisements d'uranium au monde
- Gisement type discordance : leaching de la source d'U (monazites ?) par des saumures oxydantes qui circulent dans le bassin et réduction de U^{6+} en U^{4+} par réducteur (graphite, CH_4 , H_2) le long des failles à la discordance
- Étude des inclusions fluides cruciale pour comprendre les circulations fluides dans le bassin et la formation des gisements d'uranium



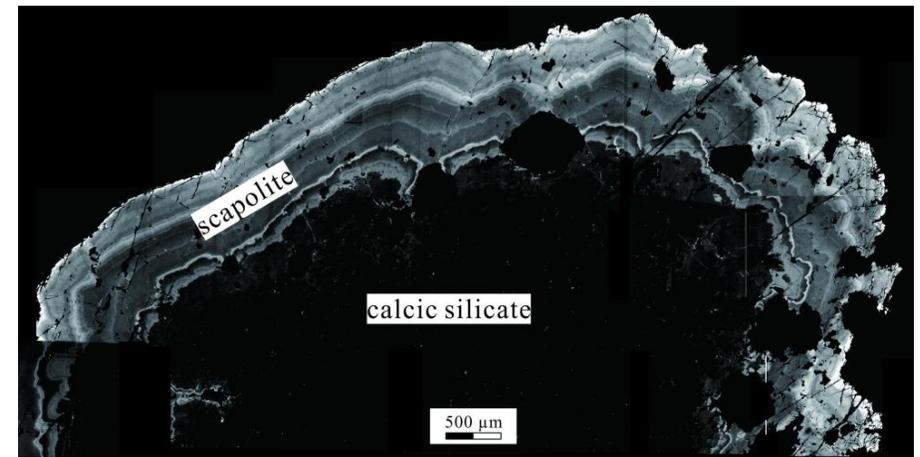
Skirrow et al., 2016



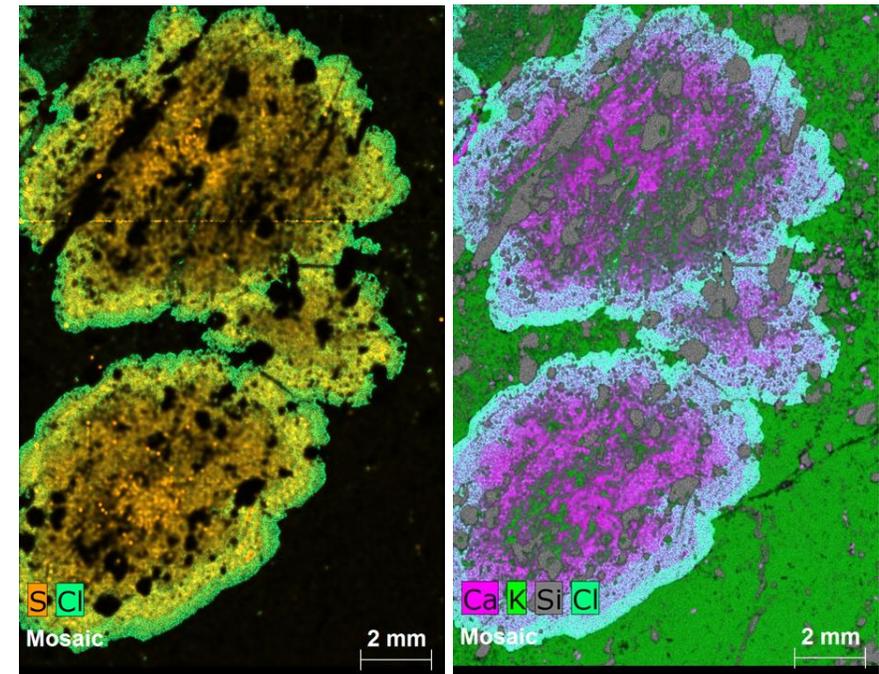
Dynamique du système diagénétique/hydrothermal du bassin de McArthur (Australie) : nature des fluides, datations et contraintes sur la distribution des ressources métalliques (U, Cu, Pb-Zn)
Docteurat Joséphine GIGON, 2016-2019

CL des scapolites

- Scapolites = tectosilicates communs dans les roches métamorphiques (gneiss, marbres, schistes)
- Capacité à incorporer les halogènes (Cl-Br) = cibles privilégiées pour le traçage des circulations fluides et des processus métallogéniques
- Variations de CL en lien avec conditions métamorphiques et fluides minéralisateurs?
- Préparation à LA-ICP-MS pour mesure halogènes + éléments en traces

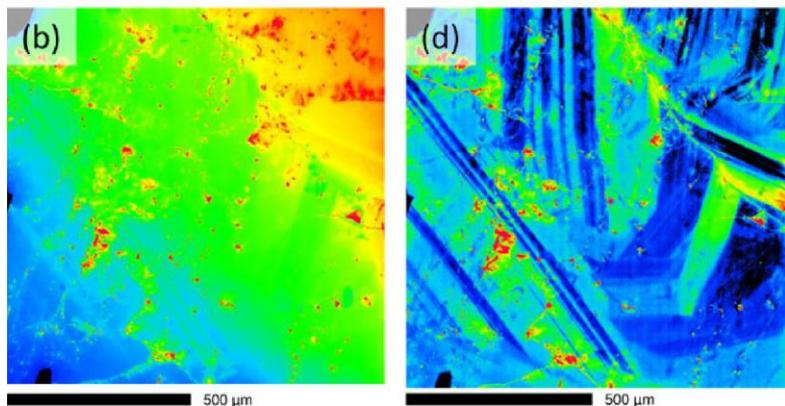
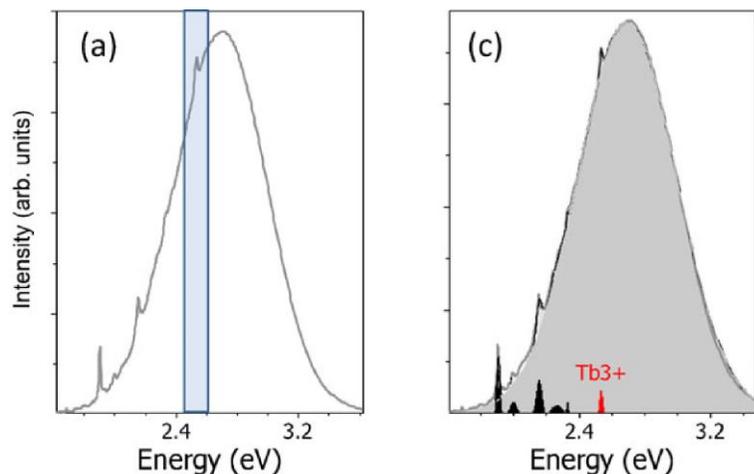


Scapolite dans micaschiste (Tongkuangyu, Zhongtiao Mt, Chine – X. Liu, 2016, unpublished data)

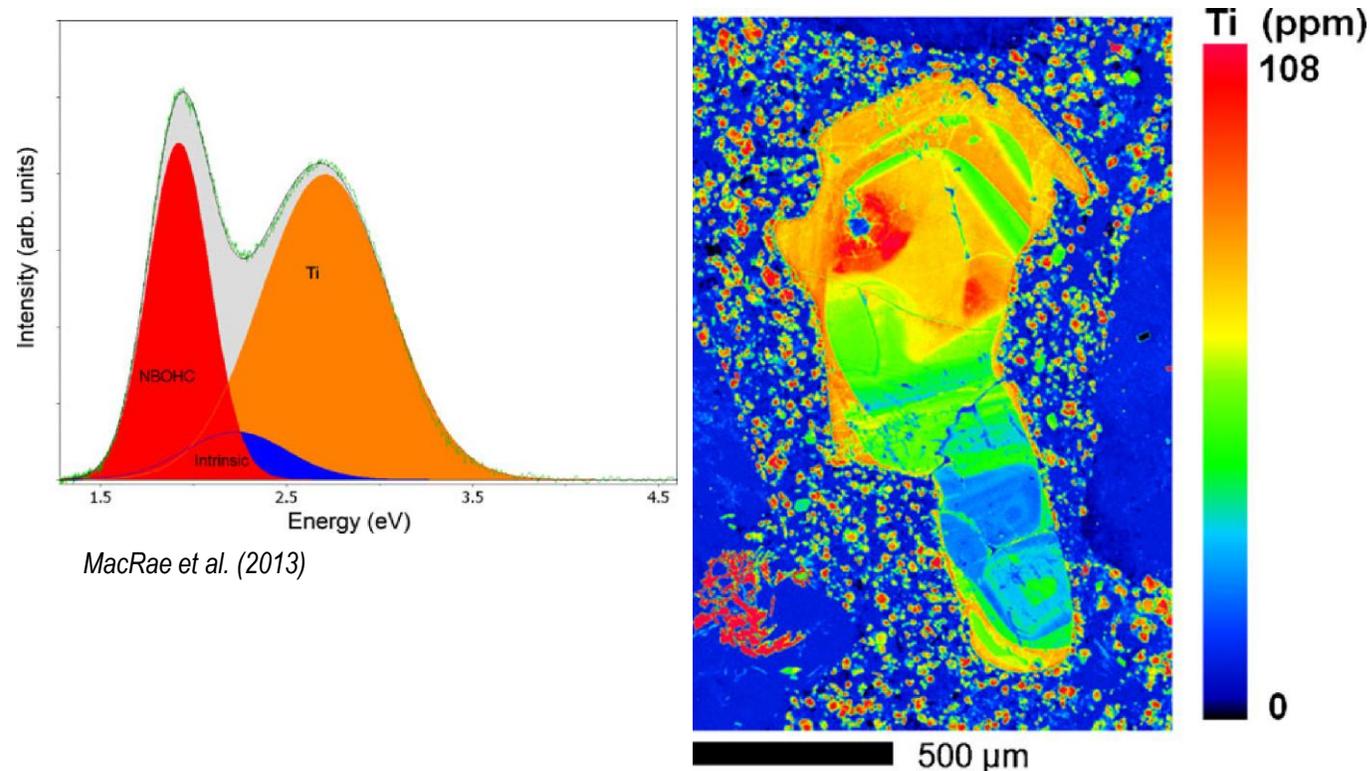


Cartographie XRF (Master 1 Pierre COSME, 2019)

CL hyperspectrale



ROI map vs déconvolution : REE dans scheelite (MacRae et al., 2013)



- Spectre de CL du quartz
- Déconvolution → identification du pic du Ti
- Calibration de l'échelle par analyse EPMA
- Géothermomètre « Ti-in-quartz » (Watson et al., 2006)
→ Température de cristallisation des quartz dans les magmas

Conclusions

- **CL = outil extrêmement important dans le domaine des géosciences**
- **SEM-CL (ou EPMA-CL) permet un couplage efficace de plusieurs techniques analytiques in-situ = « micro-laboratoire »**
- **CL peut permettre :**
 - **D'identifier et de mesurer la présence d'éléments en traces dans les minéraux mais approche complexe car multiples origines à la CL = approche « théorique »**
 - **De retracer les périodes de croissance, d'altération, de fracturation, de scellement dans les minéraux afin de pouvoir interpréter les résultats analytiques (isotopie, datation, thermobarométrie...) = approche « pratique » la plus répandue**
- **Bibliographie:**
 - Boggs, S., & Krinsley, D., 2006. *Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks*. Cambridge: Cambridge University Press.
 - Marshall, D.J., 1988. *Cathodoluminescence of Geologic Materials*. Boston: Unwin Hyman.
 - Pagel, M., V. Barbin, P. Blanc, and D. Ohnenstetter (eds.), 2000. *Cathodoluminescence in Geosciences*. Berlin: Springer-Verlag.