

La caractérisation du lithium à la microsonde électronique par spectroscopie d'émission X

Philippe JONNARD

Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement

Sorbonne Université – CNRS

Paris, France

Après avoir présenter diverses techniques de caractérisation du lithium, l'analyse du lithium par spectroscopie d'émission X, telle qu'elle peut être faite à la microsonde électronique ou au microscope électronique à balayage sera développée. Pour cela, la nécessité de de comprendre la structure électronique des solides contenant du lithium sera d'abord démontrée. Puis après un bref retour sur les travaux depuis les années 1920 concernant la spectroscopie X du lithium, les différents spectromètres pouvant être mis en œuvre pour travailler dans le domaine spectral de l'émission Li Ka (énergie de photon aux environs de 50 eV) seront détaillés avant de présenter quelques exemples et résultats préliminaires.

Plan

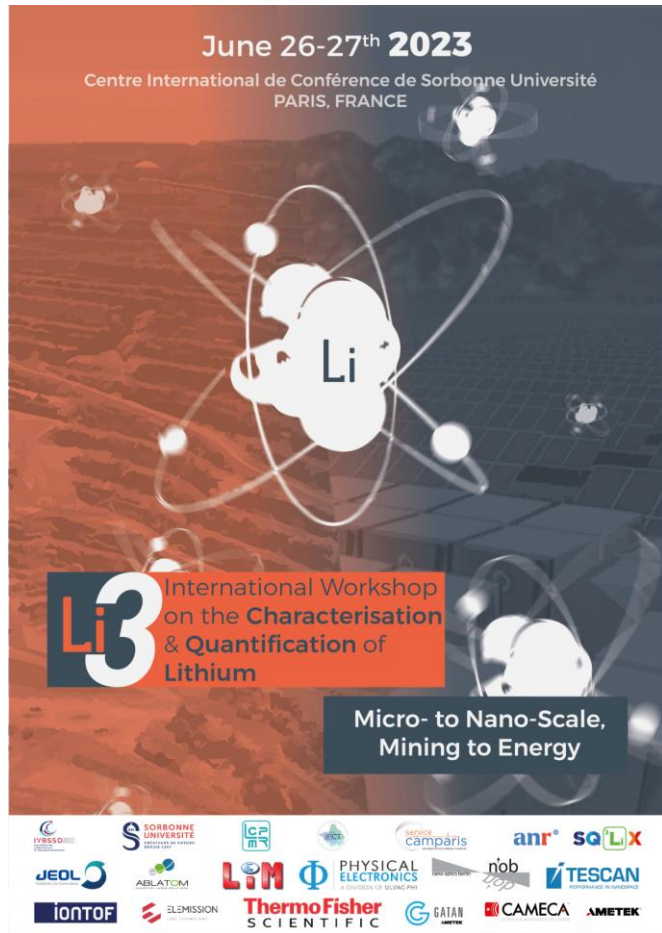
- Comment mesurer / quantifier le lithium?
- Structure électronique – transitions électroniques
- Histoire
- SpectroscopieS
- Conclusion – remerciements

Téléchargement

Plan

- Comment mesurer / quantifier le lithium?
- Electron transition – electronic structure
- History
- SpectroscopieS
- Conclusion – remerciements

Mesurer / quantifier le lithium



<https://cqlmns.sciencesconf.org/>
CQLMNS2 en juin 2025 à Grenoble

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

**Rayonnement
visible ou X**

Ions

Electrons

Non destructif **Destructif**

**Préparation
facile**

Particules

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

Non destructif

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

Destructif

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

**Préparation
facile**

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

Ions

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

**Rayonnement
visible ou X**

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

Electrons

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry

GD-OES

FIB-SEM

TOF-SIMS

XPS/AES

ss-NMR

Electron probe microanalysis

Atom probe tomography

HAADF-STEM

Soft x-ray spectroscopy

LIBS

Nuclear reaction analysis

Nano-SIMS

Energy dispersive spectroscopy

EELS

TEM-VEELS

Micro-LIBS

Particules

Mesurer / quantifier le lithium

Operando accelerating rate calorimetry
GD-OES
FIB-SEM
TOF-SIMS
XPS/AES
ss-NMR
Electron probe microanalysis
Atom probe tomography
HAADF-STEM
Soft x-ray spectroscopy

LIBS
Nuclear reaction analysis
Nano-SIMS
Energy dispersive spectroscopy
EELS
TEM-VEELS
Micro-LIBS

Quantification

Rapidité

Portabilité

**Rayonnement
visible ou X**

Ions

Electrons

**Préparation
facile**

Particules

Non destructif **Destructif**

Mesurer / quantifier le lithium

- La microsonde électronique
Spectroscopie d'émission X induite par électrons
 - Electrons incidents
 - Rayons X détectés
 - Non destructif
 - Préparation facile des échantillons
 - Quantification
 - ...

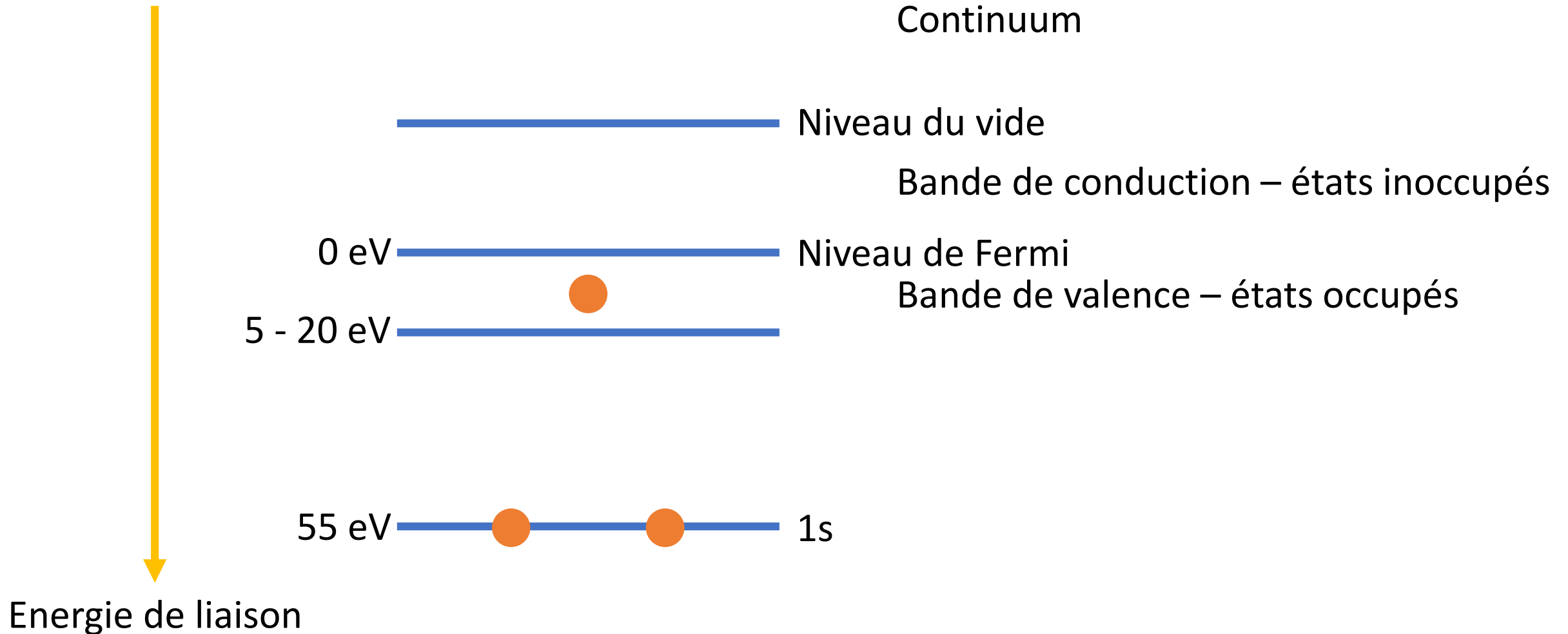
Plan

- Comment mesurer / quantifier le lithium?
- Structure électronique – transitions électroniques
- Histoire
- SpectroscopieS
- Conclusion – remerciements

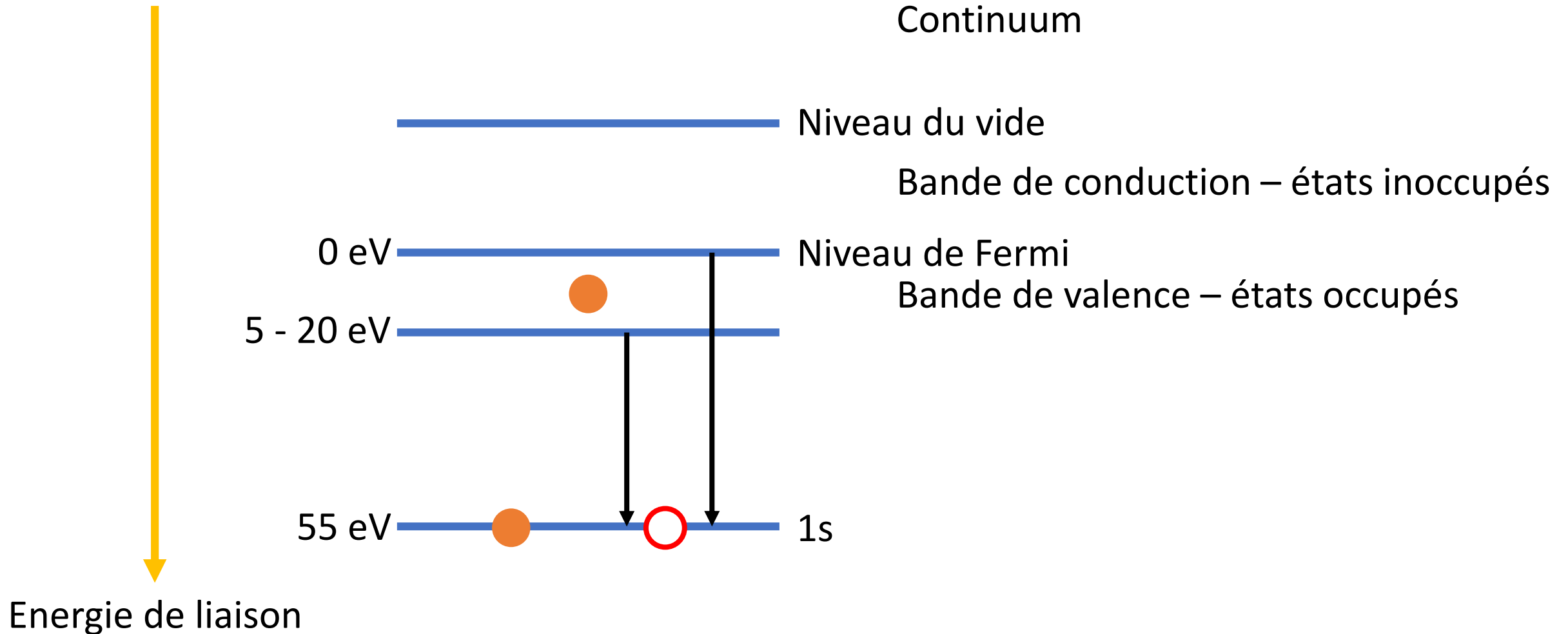
La bande d'émission Li $K\alpha$ emission

- Lithium: numéro atomique $Z = 3$
- 2 électrons de coeur 1s, énergie de liaison environ 55 eV
- Transition depuis les états de la bande de valence vers le niveau 1s

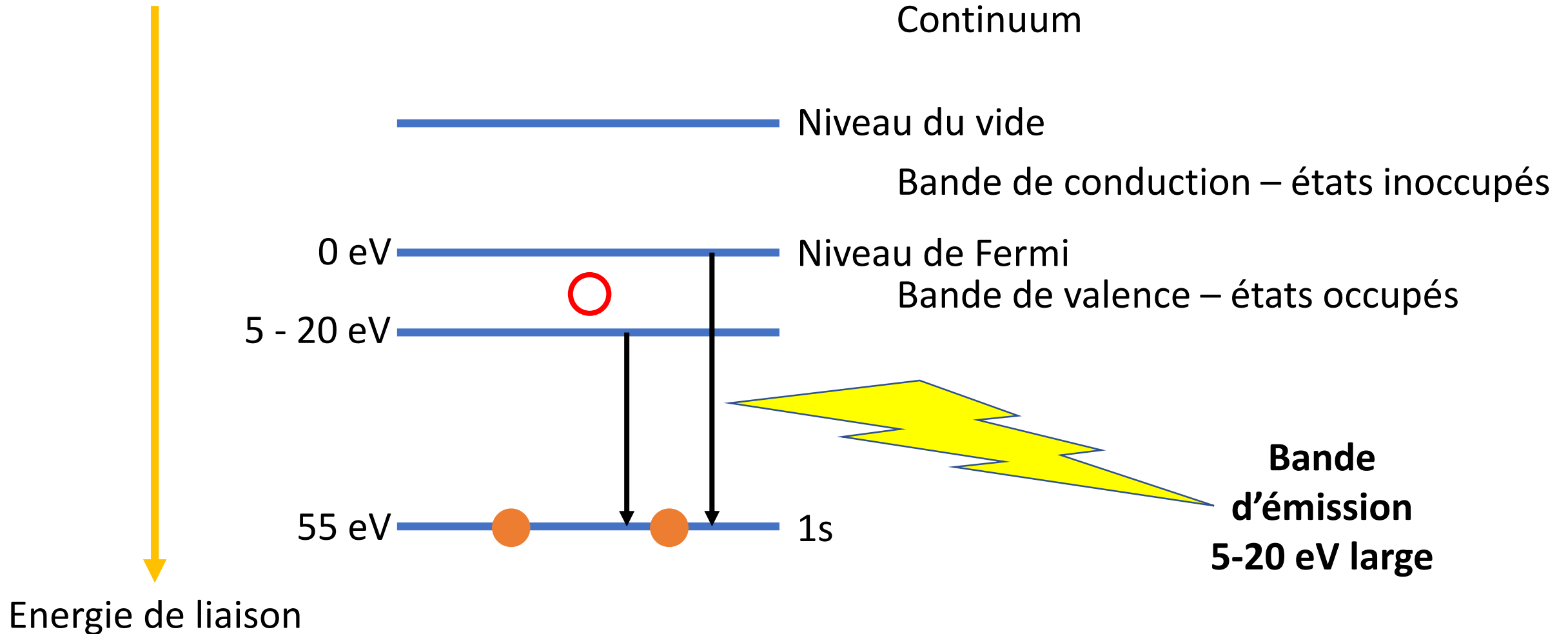
La bande d'émission Li $K\alpha$ emission



La bande d'émission Li $K\alpha$ emission



La bande d'émission Li $K\alpha$ emission

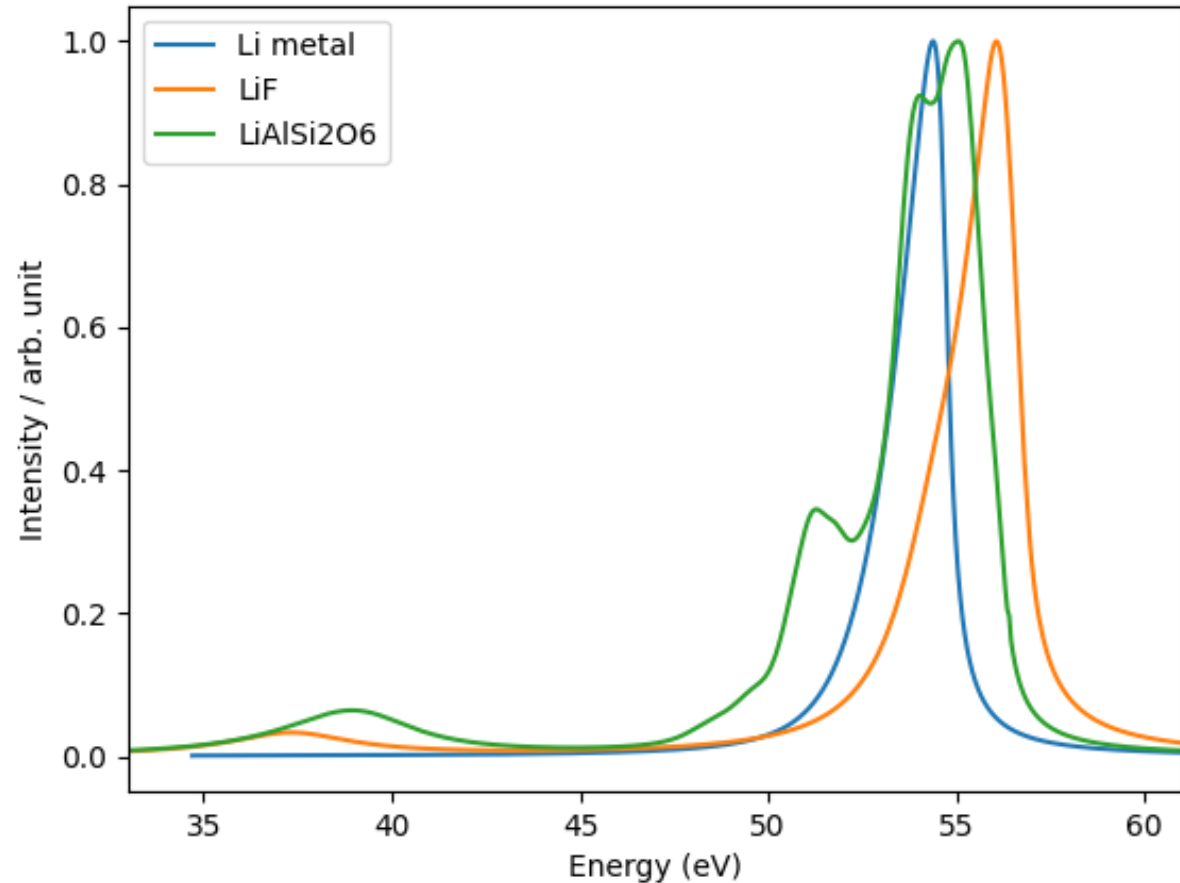


La bande d'émission Li $K\alpha$ emission

- Lithium: numéro atomique $Z = 3$
- 2 électrons de coeur 1s, énergie de liaison environ 55 eV
- Transition depuis les états de la bande de valence vers le niveau 1s
- Electron de valence participe à la liaison chimique
- **La forme et la position de la bande d'émission dépendent de l'état chimique de l'atome de lithium qui émet**
- *Bien*, si on veut étudier la structure électronique ou la chimie du lithium
- *Pas si bien*, si on veut quantifier, parce qu'on ne peut pas se baser sur un standard de position ou de hauteur de l'émission

La bande d'émission Li K α – sensibilité chimique

- Calcul des spectres d'émission X
- **$I(\nu) \propto \nu^3 N(E) M(E)$**
 - ν fréquence ($E = h\nu$)
 - **N densité d'états**
 - M élément de matrice
- Théorie de la fonctionnelle de la densité / WIEN2k
<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
- Alignement des spectres: énergie de liaison Li 1s obtenue par XPS



K. Hassebi et al., X-Ray Spectrom. **52**, 330-336 (2023)

<http://doi.org/10.1002/xrs.3329>

La bande d'émission Li K α – sensibilité chimique

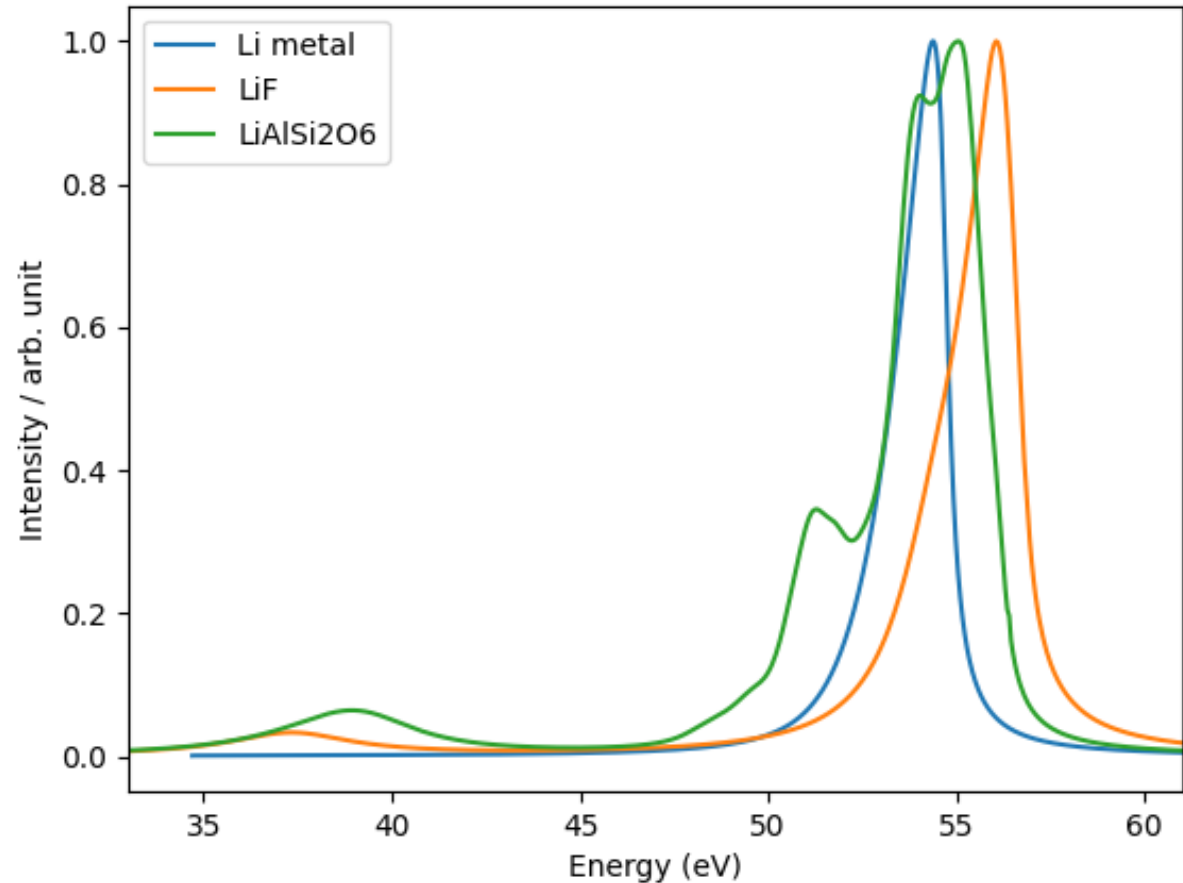
- Position du maximum

Li	LiAlSi ₂ O ₆	LiF
54,4 eV	55,0 eV	56,1 eV

- Aire de la bande d'émission

Intensité

Li	LiAlSi ₂ O ₆	LiF
0,205	0,411	0,294
1	2,0	1,4



La bande d'émission Li K α – difficile!

- **Rendement de fluorescence 1.6⁻⁴**

J. Phys. Chem. Ref. Data 23, 339 (1994)

La bande d'émission Li K α est intrinséquement peu intense

- **Coefficient / longueur (45°) d'atténuation** CXRO, <https://www.cxro.lbl.gov/>

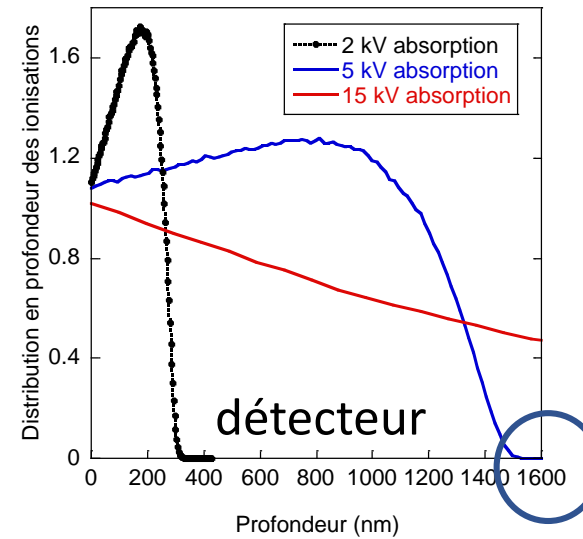
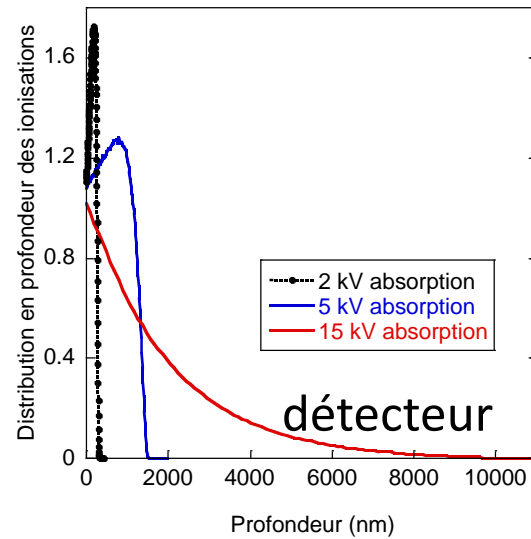
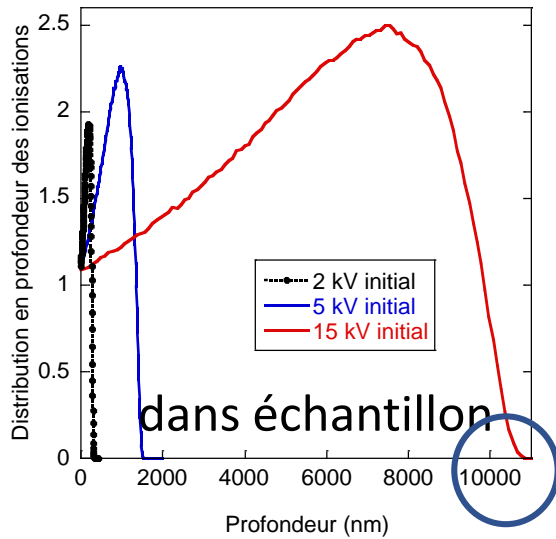
@ 50 eV	Li	4 500 cm ⁻¹	1.6 μ m
	LiF	465 000 cm ⁻¹	15 nm
	Li ₂ O	250 000 cm ⁻¹	27 nm

Même si les électrons peuvent ioniser un grand nombre d'atomes de Li, seul **un petit nombre d'atomes de Li, proche de la surface**, peut être détecté

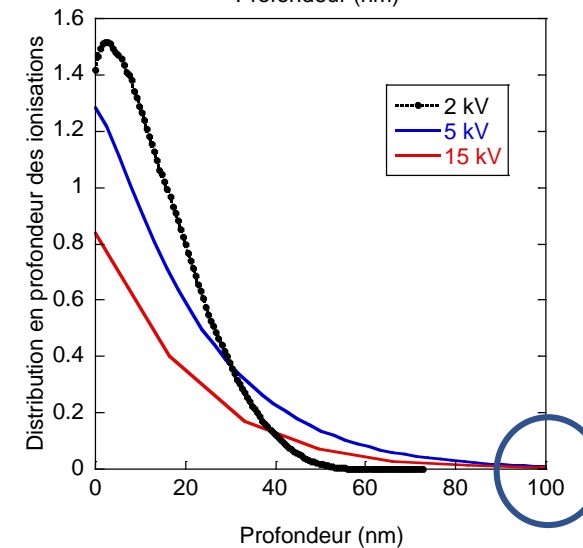
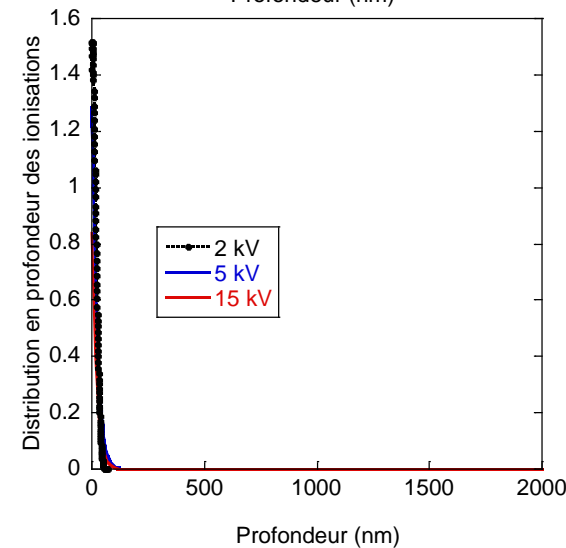
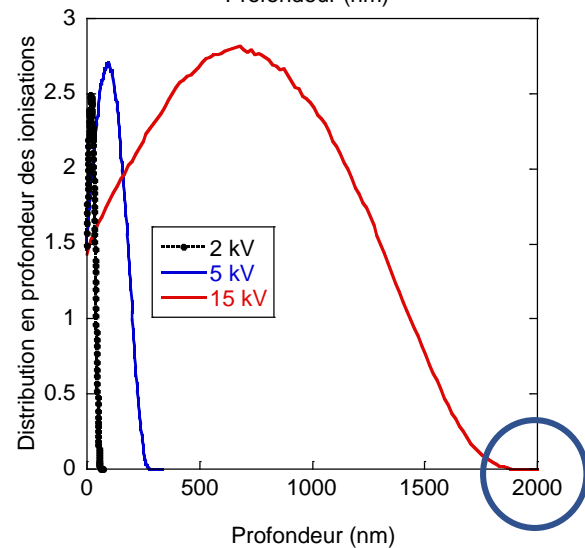
Quantification ?

Simulation Monte Carlo de la distribution en profondeur des ionisations

<https://montecarlo modeling.mcgill.ca/software/mcxray/authors.html>



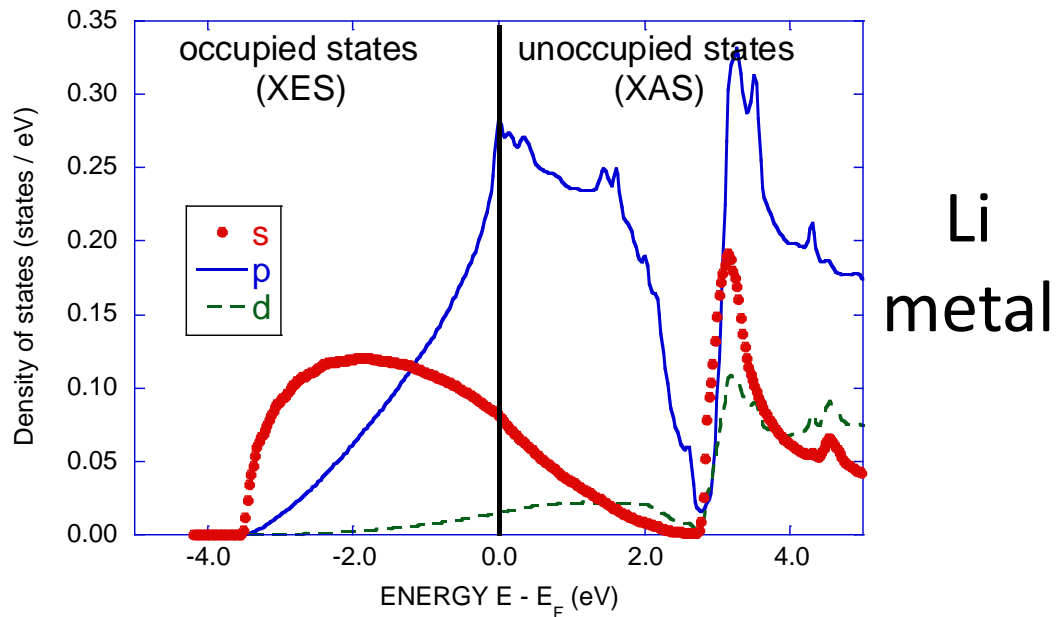
Li métal
0,53 g/cm³



Spodumène
LiAlSi2O6
3,1 g/cm³

Question: “Comment est-il possible d’observer la bande d’émission Li $K\alpha$? Il n’y a pas d’électron 2p!”

- Cette assertion est valable pour un atome isolé (gaz) pas pour les **solides**
La configuration électronique du lithium métallique n’est pas $1s^2 2s^1$
- Les calculs de structure de bande montrent que dans la bande de valence, la densité d’états est: **$s^{0.52} p^{0.46} d^{0.02}$** pour un total de 1 électron de valence



- Handbook of the Band Structure of Elemental Solids
D. A. Papaconstantopoulos,
<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8264-3>
- Ab initio density functional theory (DFT)
WIEN2k, <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>

Plan

- Comment mesurer / quantifier le lithium?
- Structure électronique – transitions électroniques
- **Histoire**
- SpectroscopieS
- Conclusion – remerciements

Histoire

CHARACTERISTIC X-RAYS FROM LITHIUM

BY GERHARD K. ROLLEFSON

ABSTRACT

Critical potentials for metallic lithium, determined photo-electrically.—A previously described method¹ has been used to determine radiation and ionization potentials of metallic lithium. The values obtained are 39.2, 43.07, and 46.0 volts as radiation potentials and 48.4 volts as the ionization potential. In terms of energy levels these are interpreted as corresponding to the differences $1_1 \rightarrow 2_1$, $1_1 \rightarrow 2_2$, $1_1 \rightarrow 3_1$, and $1_1 \rightarrow \infty$ respectively.

K α lines of light elements.—The radiation potential at 43.07 volts corresponds to the K α line of lithium. This value is used to extend the Moseley curve for the K α lines, and the values for the other light elements are obtained by interpolation. The wave-lengths in angstrom units given for these elements are: Li, 286.5; Be, 132.8; B, 74.4; C, 49.0; N, 33.2; O, 24.4; F, 18.6; Ne, 14.8.

Phys. Rev. 25, 740 (1925)

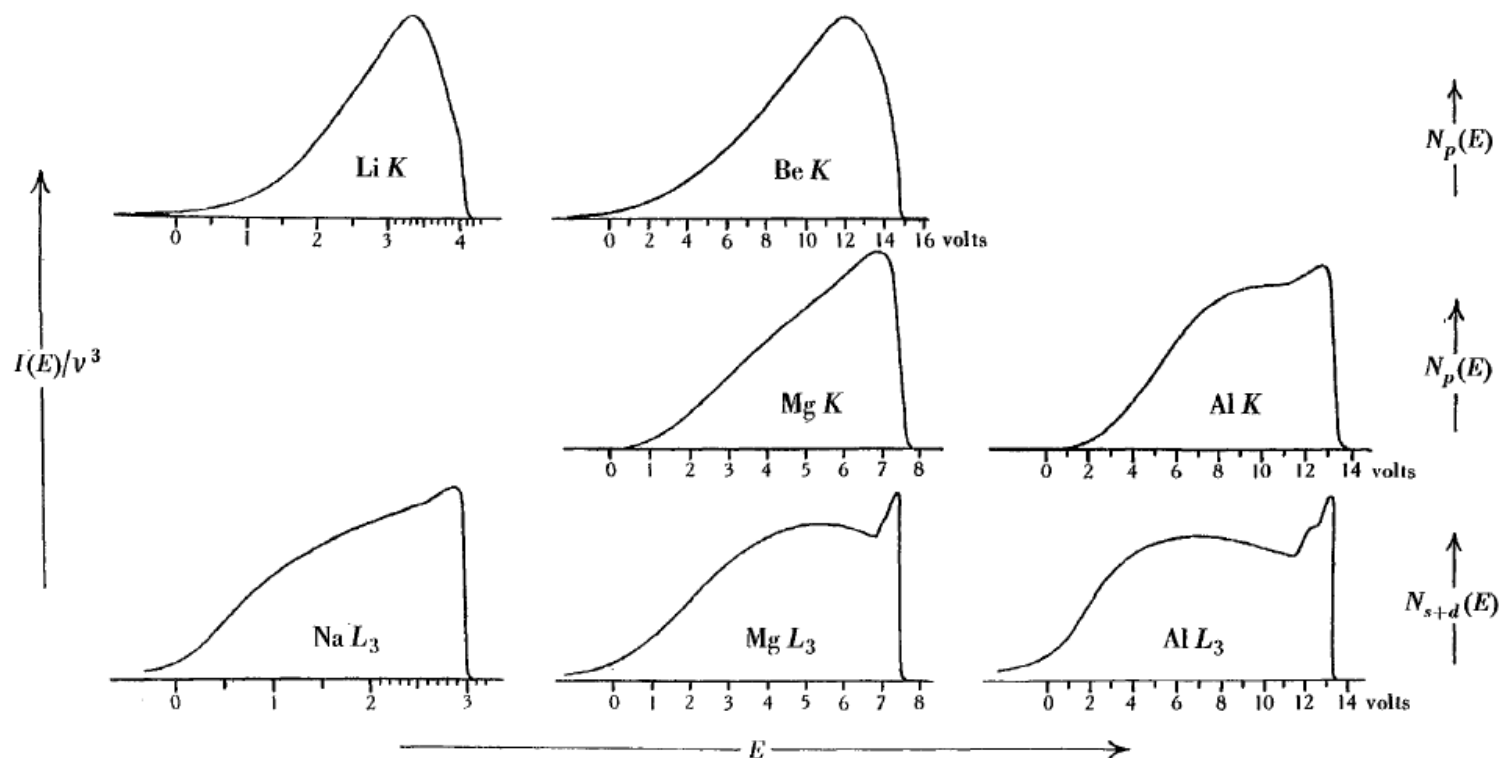


Figure 13. Emission bands of light metals.

THE SOFT X-RAY SPECTROSCOPY OF THE SOLID STATE

By H. W. B. SKINNER

H. H. Wills Physical Laboratory, University of Bristol

Rep. Prog. Phys. 5, 257 (1938)

Li		H.Bross	Phys. Condens. Mat. 17,55(1973)	M.Elango	VURP74,p.390	LixSi	
X.Zhou	Mat. Res. Lett. 11,239(2023)	A.J.McAllister	JPCRD2,411(1973)	LiF		X.Zhou	Mat. Res. Lett. 11,239(2023)
H.Lin	ASS569,151040(2021)	E.T.Arakawa	PRB8,4075(1973)	P.Hovington	Scanning38,571(2016)	Y.Domí	ACS Appl. Energy Mat. 3,8619(2020)
K.Mukai	J.Phys. Chem. C124,9256(2020)	R.S.Crisp	Phil. Mag. 25,167(1972)	H.Takahashi	IOPConf.Ser.109,012017(2016)	N.Aoki	ChemElectroChem3,959(2016)
H.-W.Lin	ACSOmega5,2081(2020)	D.J.Fabian	Rep. Prog. Phys. 34,601(1972)	R.Rinaldi	MM21,1053(2015)	LiSialloy	
M.Aoki	Chem. Lett. 49,91(2020)	D.Fabian	Crit. Rev. Sol. State Sci. 2,255(1971)	H.Takahashi	Microsc. Anal. S4(2014)	H.Lin	ASS569,151040(2021)
A.Lyalin	J. Electrochem. Soc. 166, A5362(2019)	R.E.Borland	J. Phys. F1,237(1971)	S.Fukushima	MM14S2,1286(2008)	H.-W.Lin	ACSOmega5,2081(2020)
H.Lin	APL112,073903(2018)	G.A.Rooke	NBSSpec. Pub. 323,287(1971)	S.Fukushima	MM12S2,872(2006)	H.Lin	APL112,073903(2018)
A.I. Erko	Erko-EMAS2017	T.Sagawa	J. Phys. 32, C4-186(1971)	K.L. Tsang	PRB35,8374(1987)	LiTaO3	
P.Hovington	Scanning38,571(2016)	F.K.Allotey	SSC9,91(1971)	T.A. Callcott	RSI57,2680(1986)	S.Fukushima	MM14S2,1286(2008)
H.Takahashi	IOPConf.Ser.109,012017(2016)	G.Ausman Jr.	PR183,687(1969)	K.Tsutsumi	ISXRPAS775(1981)	S.Fukushima	MM12S2,872(2006)
N.Aoki	ChemElectroChem3,959(2016)	A.J.McAlister	PR186,595(1969)	O.Aita	PRB23,5676(1981)	AlCuLi	
R.Rinaldi	MM21,1053(2015)	O.Aita	JPSJ27,164(1969)	K.Tsutsumi	X80,p.775	C.M.MacRae	MM24,325(2018)
A.Hafner	Opt. Exp. 23,29479(2015)	D.E.Bedo	Phys. Rev. 109,35(1968)	E.T.Arakawa	PRL36,333(1976)	AlLi	
M.Terauchi	TEMCharacNanomat331(2014)	M.J.Stott	SXRBS,p.283(1968)	E.T.Arakawa	Phys. Fenn. 9S1,192(1974)	A.Kerr	JPCM7,5405(1995)
H.Takahashi	Microsc. Anal. S4(2014)	T.Sagawa	SXRBS,p.29(1968)	A.A.Maiste	JETPLett. 18,97(1973)	AlxLi1-x	
M.Terauchi	JEOLHandbookSXES(2014)	F.K.Allotey	Phys. Rev. 157,467(1967)	M.Elango	VURP74,p.390	S.Rudinsky	MM26,741(2020)
M.Terauchi	MM.20,692(2014)	D.A.Goodings	Proc. Phys. Soc. 86,75(1965)	LiFSA/Py13-FSA		W.Franz	Z.Naturforsch. A42,1385(1987)
M.Terauchi	MM18S2,938(2012)	D.H.Tomboulían	JQRST2,649(1962)	X.Zhou	Mat. Res. Lett. 11,239(2023)	T.A.Callcott	Proc. SPIE0447,61(1984)
M.Terauchi	JeolNews47,23(2012)	T.Sagawa	SRRTU45,232(1961)	Y.Domí	ACS Appl. Mat. Interf. 11,2950(2019)	J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)
M.Terauchi	J. Electron Microsc. 61,1(2012)	R.S.Crisp	Phil. Mag. 6,365(1961)	K.Yamaguchi	ChemElectroChem4,3257(2017)	T.A.Callcott	Appl. Opt. 19,4035(1980)
M.Terauchi	MM16S2,1308(2010)	R.S.Crisp	Phil. Mag. 5,525(1960)	LiH		Al/Li	
S.Fukushima	MM14S2,1286(2008)	L.Jacob	J. Sci. Instrum. 37,460(1960)	P.Hovington	Scanning38,571(2016)	J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)
T.Ogiwara	Microchim. Acta161,451(2008)	J.A.Catterall	Phil. Mag. 4,1164(1959)	K.Tsutsumi	ISXRPAS775(1981)	T.A.Callcott	Appl. Opt. 19,4035(1980)
R.S.Crisp	JPCM3,5761(1991)	L.E.Bedo	Phys. Rev. 109,35(1959)	K.Tsutsumi	X80,p.775	R.S.Crisp	Phil. Mag. 5,1205(1960)
W.Franz	Z.Naturforsch. A42,1385(1987)	D.H.Tomboulían	Phys. Rev. 109,35(1958)	Li-kerosene		Battery	
R.S.Crisp	J. Phys. F13,1317(1983)	P.Fisher	Optica Acta5,31(1958)	P.Fisher	Optica Acta5,31(1958)	H.Takahashi	IOPConf.Ser.109,012017(2016)
R.S.Crisp	J. Phys. F12,1529(1982)	J.A.Catterall	Phil. Mag. 3,1424(1958)	LixMg1-x		Graphite paper	
R.S.Crisp	ISXRPAS625(1981)	B.Schiff	Proc. Phys. Soc. London A67,2(1954)	S.S.Rajput	SSC90,339(1994)	LiH. Yang	J. Energ. Chem. 71,392(2022)
G.M.Stocks	ISXRPAS619(1981)	R.H.Parmenter	Phys. Rev. 86,552(1952)	R.S.Crisp	J. Phys. F13,1317(1983)	MgxLi1-x	
K.Tsutsumi	ISXRPAS775(1981)	Y.Cauchois	Cauchois(1948)	R.S.Crisp	ISXRPAS625(1981)	R.S.Crisp	JPCM3,5761(1991)
R.S.Crisp	J. Phys. F11, L219(1981)	H.W.B. Skinner	PTRSLA239,95(1940)	G.M.Stocks	ISXRPAS619(1981)	R.S.Crisp	J. Phys. F13,1317(1983)
O.Aita	PRB23,5676(1981)	H.W.B. Skinner	Rep. Prog. Phys. 5,257(1938)	J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)	R.S.Crisp	J. Phys. F12,1529(1982)
R.S.Crisp	J. Phys. F10,511(1980)			T.A.Callcott	Appl. Opt. 19,4035(1980)	J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)
J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)	Li+ ion		Li(Mg)		T.A.Callcott	Appl. Opt. 19,4035(1980)
T.A.Callcott	Appl. Opt. 19,4035(1980)	M.Elango	VURP74,p.390	T.A.Callcott	Proc. SPIE0447,61(1984)	R.S.Crisp	X80,p.625
K.Tsutsumi	X80,p.775	LixAl1-x		Li3N		G.M.Stocks	X80,p.619
R.S.Crisp	X80,p.625	H.Takahashi	IOPConf.Ser.109,012017(2016)	P.Hovington	Scanning38,571(2016)	R.S.Crisp	Phil. Mag. 5,1205(1960)
G.M.Stocks	X80,p.619	H.Takahashi	Microsc. Anal. S4(2014)	LiNbO3		J.A.Catterall	Phil. Mag. 4,1164(1959)
B.K. Agarwal	XRSAIp.322(1979)	Li/Al		S.Fukushima	MM14S2,1286(2008)	Mg/Li	
E.N.Mgbenu	PSSB88,805(1978)	J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)	S.Fukushima	MM12S2,872(2006)	J.A.Tagle	PRB22,2716(1980)
T.A.Callcott	JJAP17-2,149(1978)	LiBr		Li2O		R.S.Crisp	Phil. Mag. 5,1205(1960)
T.A.Callcott	PRL38,442(1977)	K.E.Miyano	PRB49,5929(1994)	K.Mukai	J. Phys. Chem. C124,9256(2020)	Si(Li)	
C.-O. Almladh	SSC22,339(1977)	E.T.Arakawa	PRL36,333(1976)	Li2O2		M.Aoki	Chem. Lett. 49,91(2020)
T.A.Callcott	PRB16,5185(1977)	M.Elango	VURP74,p.390	K.Mukai	J. Phys. Chem. C124,9256(2020)		
C.-O. Almladh	PRB16,4343(1977)	LiCl		Lioxydized			
G.D.Mahan	PRB11,4814(1975)	P.Hovington	Scanning38,571(2016)	M.Terauchi	J. Electron Microsc. 61,1(2012)		
A.J.McAllister	NBSSpecialpub369(1974)	K.E.Miyano	PRB49,5929(1994)	Li2S			
G.D.Mahan	VURP74,p.635	E.T.Arakawa	PRL36,333(1976)	P.Hovington	Scanning38,571(2016)		

Plan

- Comment mesurer / quantifier le lithium?
- Structure électronique – transitions électroniques
- Histoire
- **SpectroscopieS**
- Conclusion – remerciements

Différentes spectroscopies

- Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)
 - EDS – bolomètre
 - EDS – silicon drift detector, Si(Li)
- Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS)
 - WDS – cristal
 - WDS – réseau

WDS – Spectromètre à cristaux

- La bande d'émission du Li est vers $E = 50 \text{ eV}$

Cela correspond à une longueur d'onde $\lambda = 25 \text{ nm}$

- Un spectromètre à cristaux fonctionne selon la loi de Bragg

$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

d distance inter-réticulaire

θ Angle de Bragg (par rapport à la surface)

$\lambda / 2d < 1$ est requis, donc $d > 12.5 \text{ nm}$

Il n'est pas possible de trouver des cristaux avec des distances inter-réticulaires si grandes

WDS – Spectromètre à cristaux

- Il est possible d'utiliser des **pseudo-cristaux!**

Multicouches faites d'une alternance périodique de couches minces

La période peut être ajustée au domaine spectrale et à la plage angulaire du spectromètre

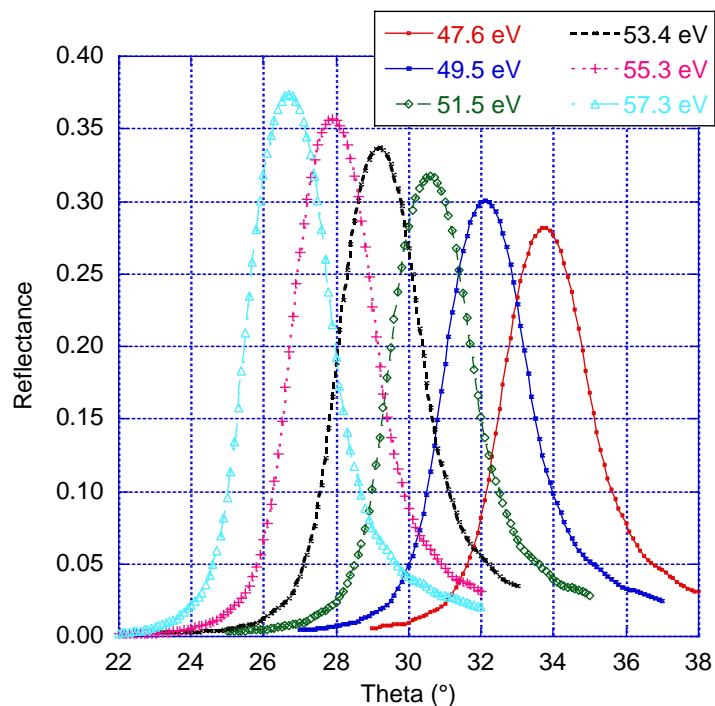
- **[Be (12.5 nm) / Si (2 nm) / Al (14.5 nm)]x20 / Si substrat**

Période de l'empilement $d = 29 \text{ nm}$

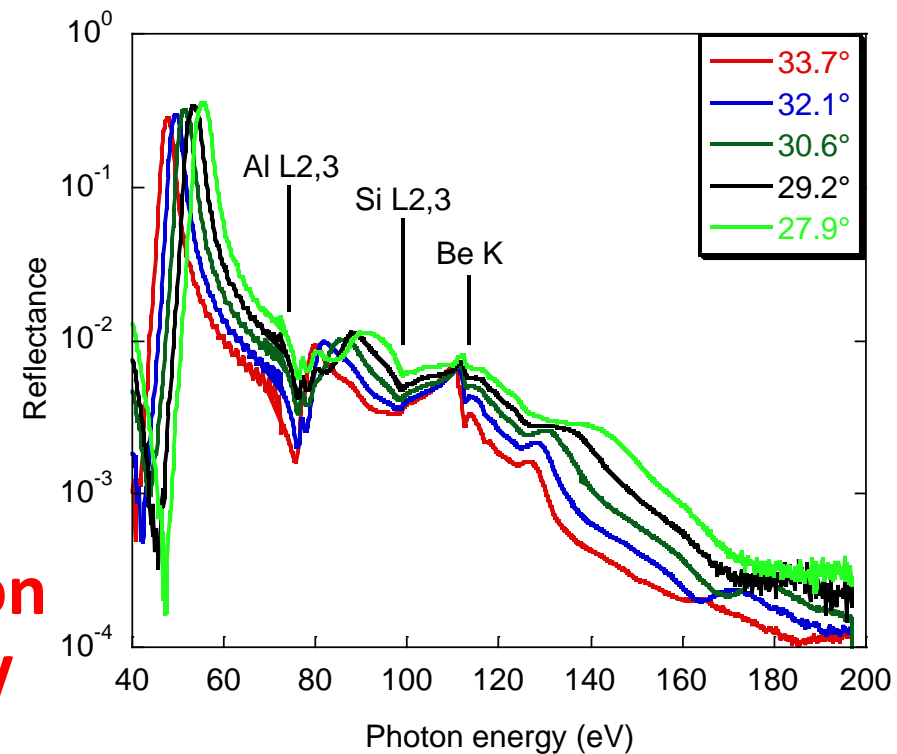
Collaboration avec Institute of Physics of Microstructure, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

Appl. Sci. **11**, 6385 (2021) <https://doi.org/10.3390/app11146385>

WDS – Spectromètre à cristaux – Be/Si/Al



- Mesures de **réflectivité** au synchrotron (Elettra)
- Gamme angulaire des microsondes
- **Haute réflectance 0.3**
- Bande passante réduite conduisant à une **résolution spectrale autour de 3-4 eV**
- Réjection du rayonnement aux grands ordres de diffraction
 $I(n=1) = 80 \times I(n=2)$



WDS – Spectromètre à cristaux

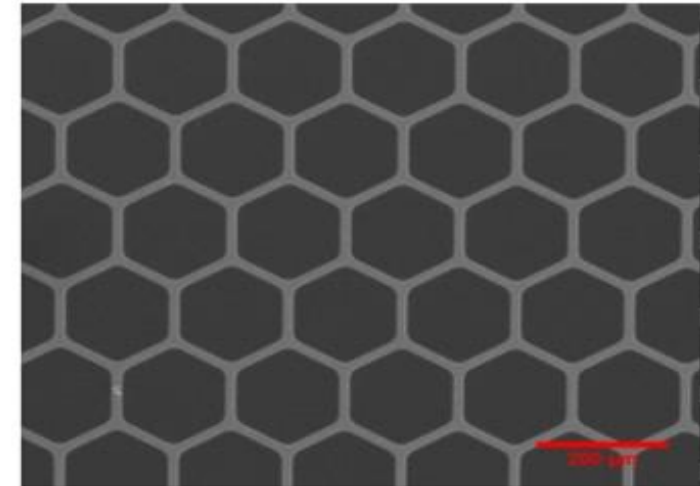
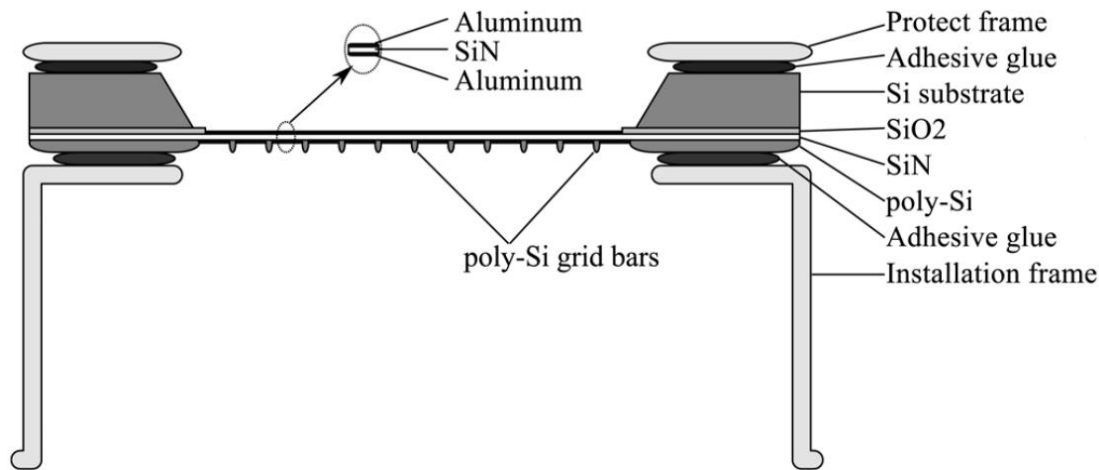
- **Problèmes avec les fenêtres!**

- (1) entre l'échantillon et le spectromètre
- (2) à l'entrée du compteur à flux gazeux

Transmission du **polypropylene, 1 μm , @ 50 eV** = **$1,5 \cdot 10^{-4}$**

Transmission du **Si₃N₄, 50 nm, @ 50 eV** = **0,27**

CXRO, <https://www.cxro.lbl.gov/>



WDS – Spectromètre à cristaux

Quasi-cristal **AlLiCu**

5 kV, 200 nA

Multicouche fournie
par CAMECA

WDS – Spectromètre à réseau

- Les spectromètres à réseau sont adaptés au domaine X ultra-mou
- Les spectromètres à réseau fonctionnent selon la loi des réseaux

$$n \lambda = d (\sin \alpha - \sin \beta)$$

d période du réseau

α et β angles d'incidence et de détection
(par rapport à la normale au réseau)

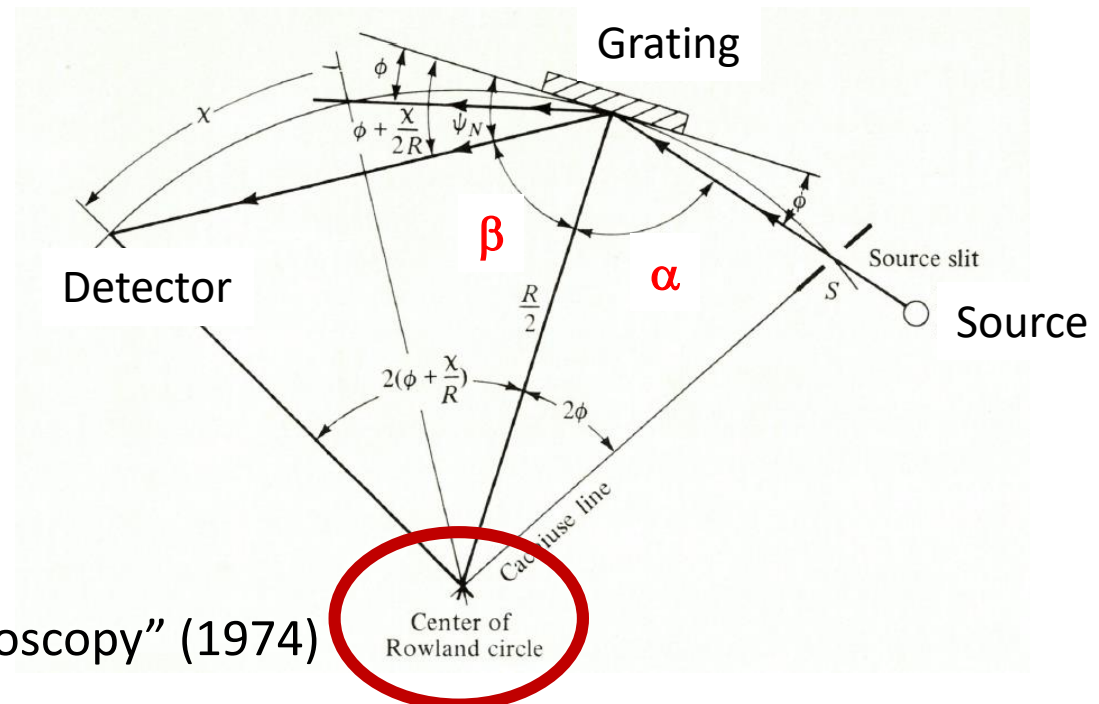
Exemple:

$$d = 10^{-6} \text{ m (1000 lines/mm)}$$

$$\alpha = 85^\circ \quad \beta = 80^\circ$$

$$n = 1$$

$$\lambda = 11 \text{ nm (113 eV)}$$



L.V. Azaroff, "X-ray spectroscopy" (1974)

WDS – Spectromètre à réseau

- Les réseaux périodiques nécessitent de balayer angulairement

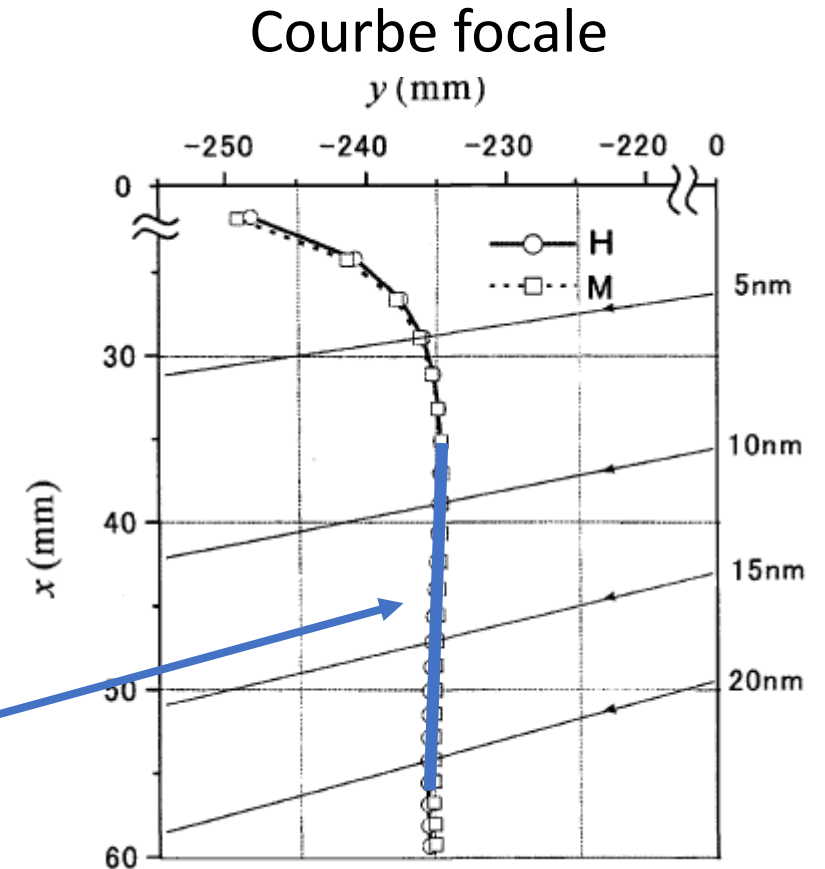
- **Utilisation de réseaux à pas variable (VLS)**

Spectromètre à champ plan

Longueurs d'onde focalisées sur une ligne

- Détecteur linéaire ou **camera CCD**

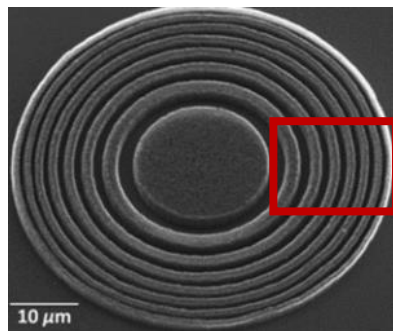
Pas besoin de balayage



Proc. SPIE 4146, 163 (2000)

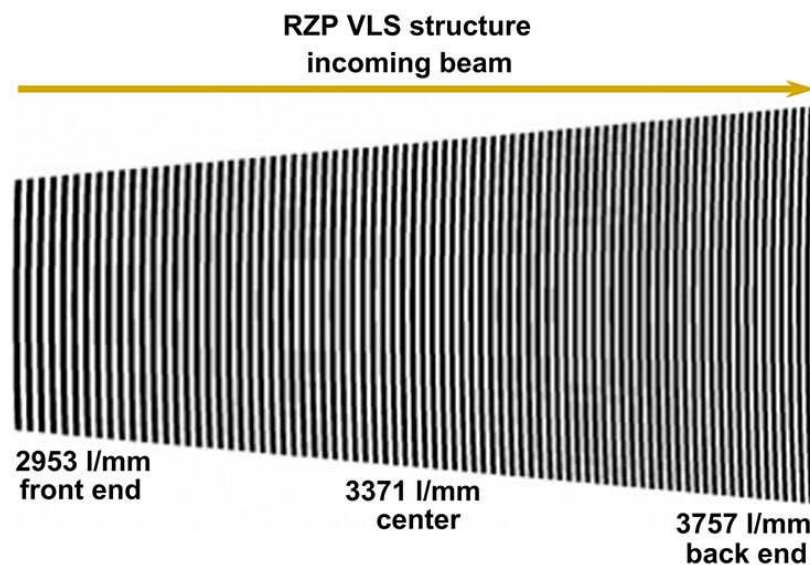
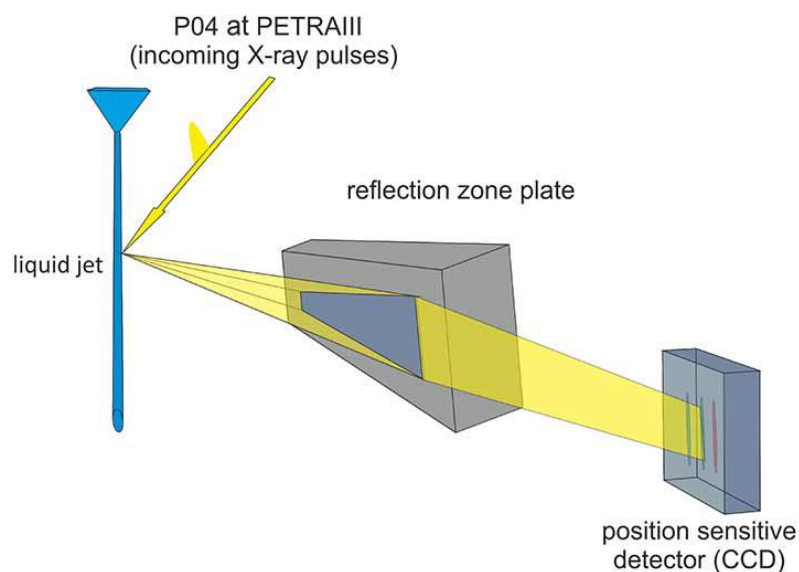
WDS – Spectromètre à réseau – RZP

- Lentille de Fresnel
- Fresnel zone plates



- **Spectromètre à zone de Fresnel en réflexion**

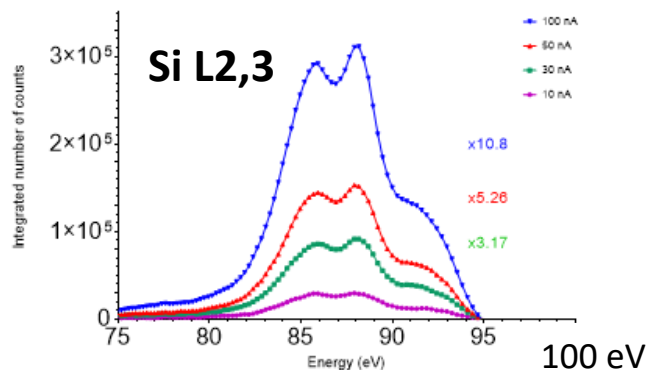
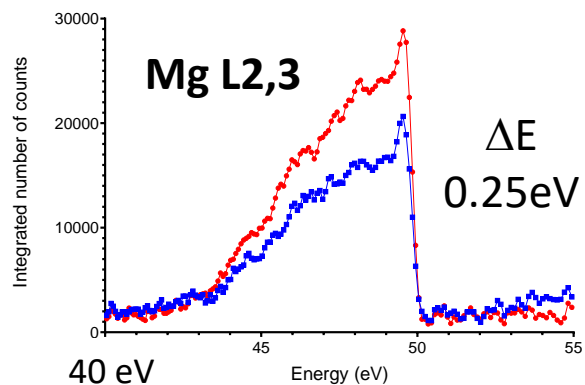
Seule une partie de la RZP est utilisée comme réseau à pas variable



Optics Letters 43, 4390 (2018)

WDS – Spectromètre à réseau – RZP

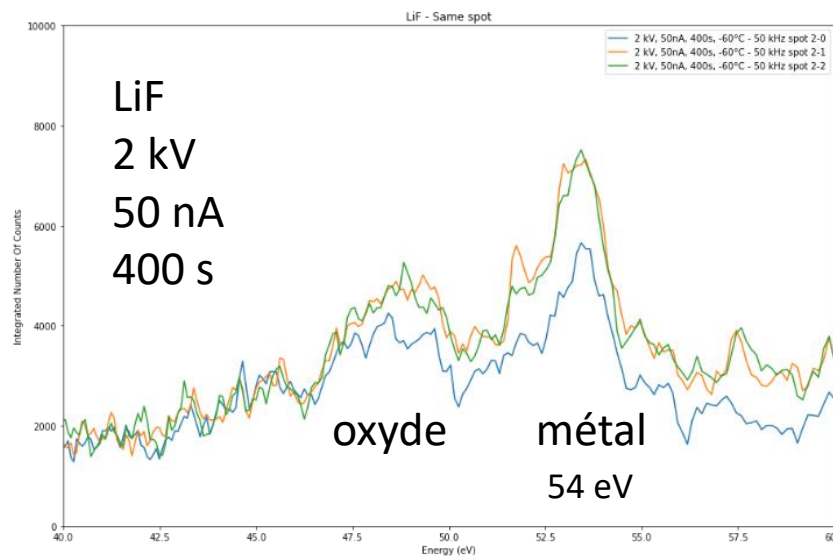
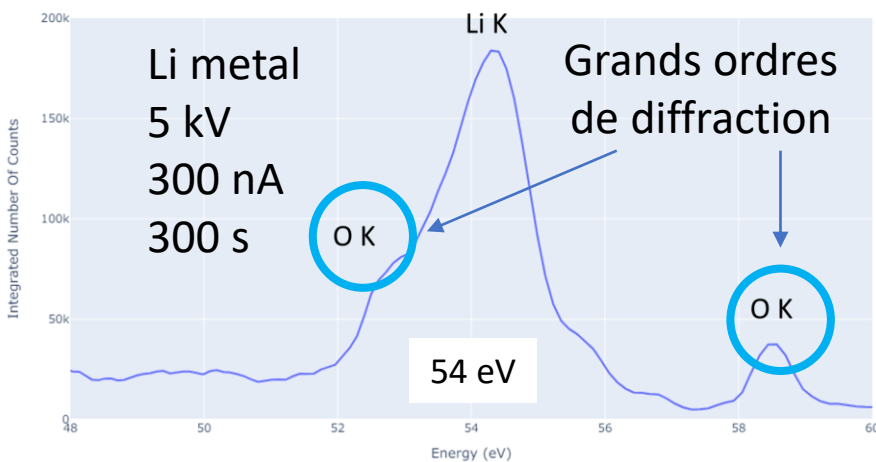
- Spectromètre OK pour le domaine spectral du lithium!



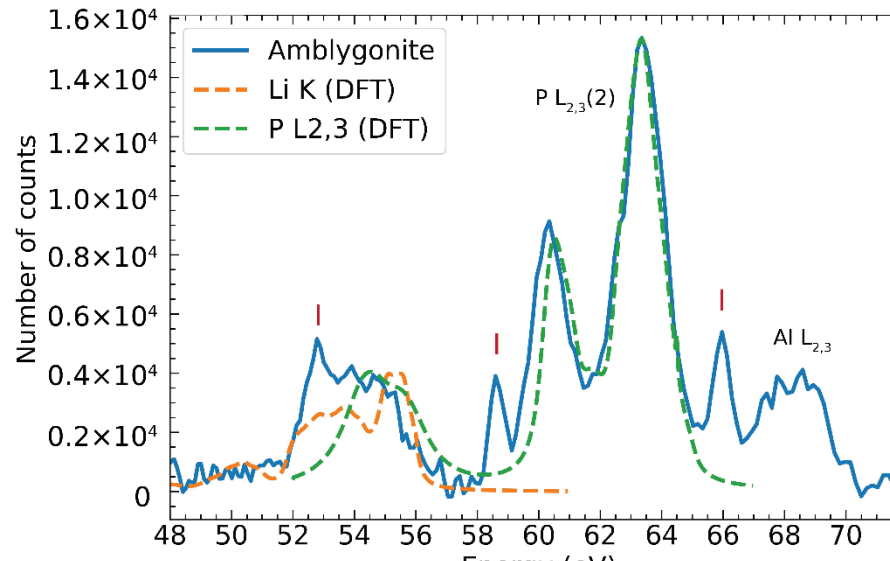
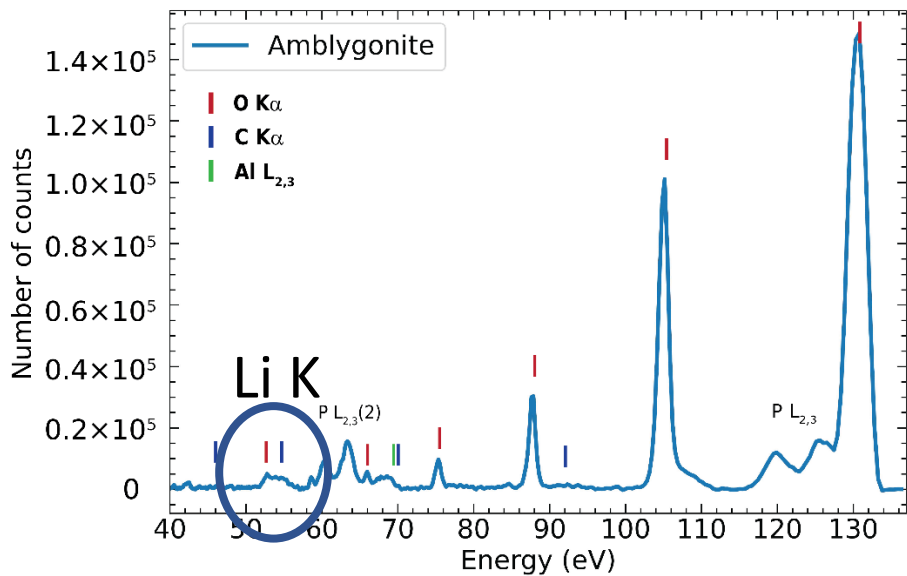
CAMECA SX100
 EPMA
 Spectromètre
 NOB



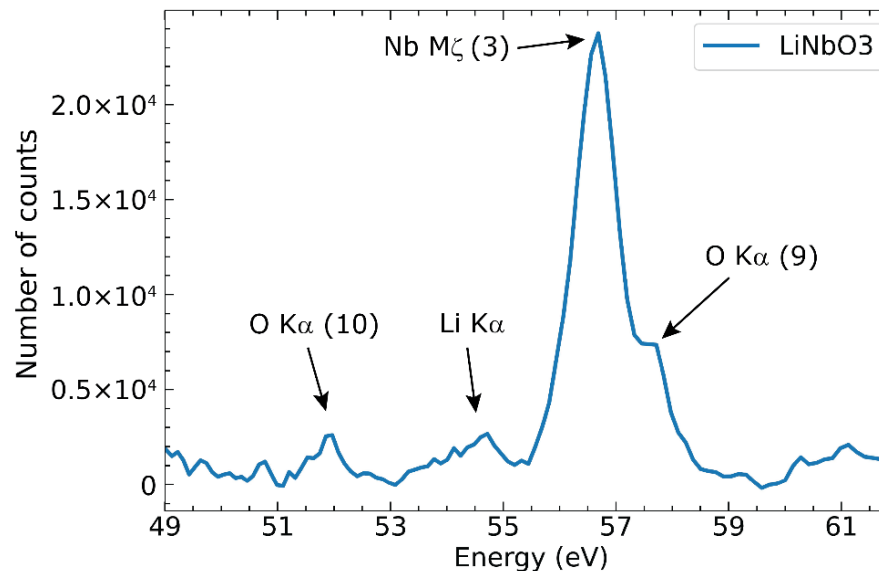
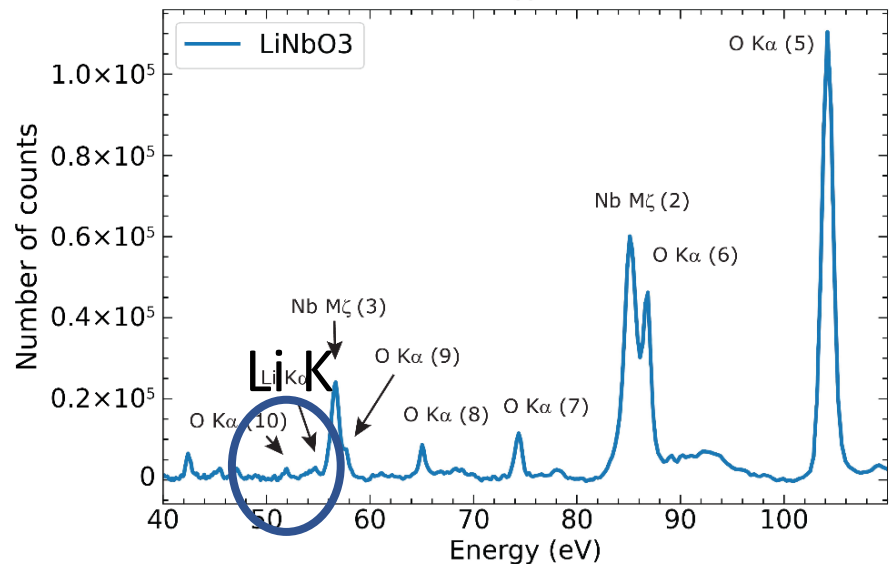
- Spectres Li K



WDS – Spectromètre à réseau – RZP



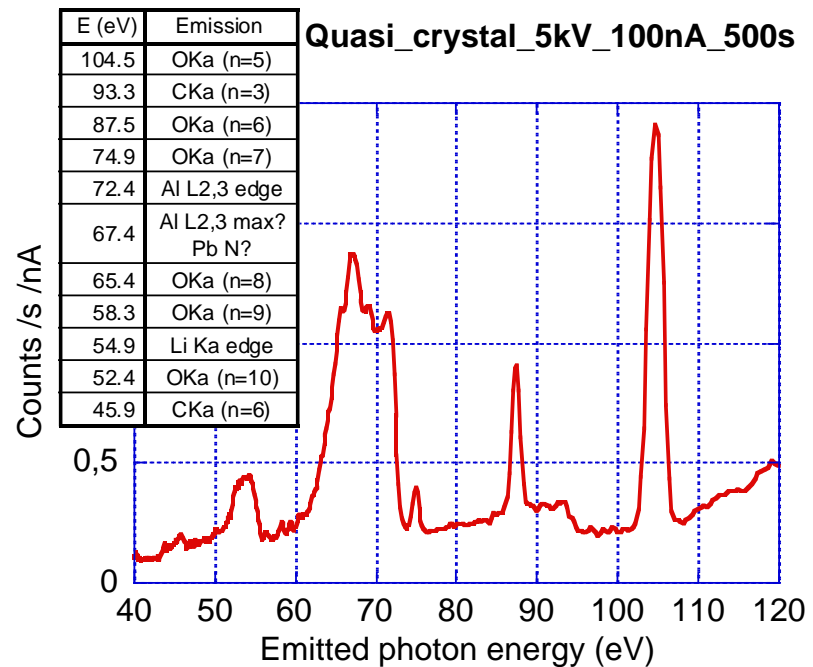
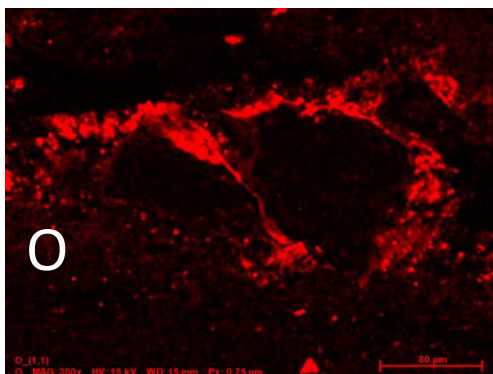
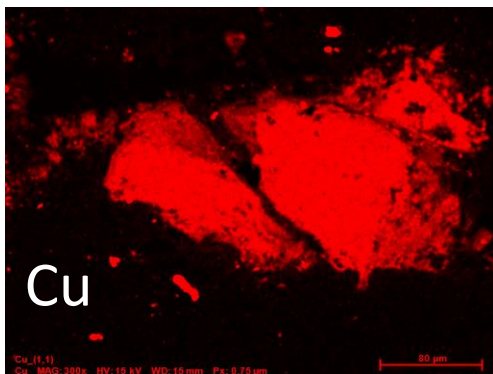
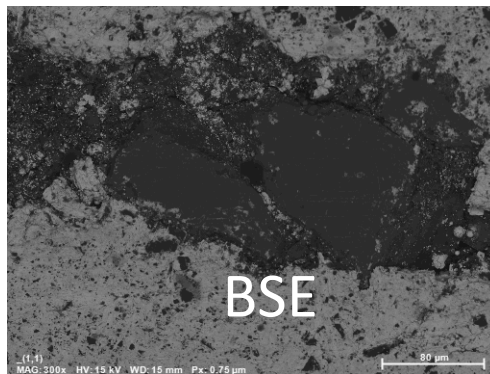
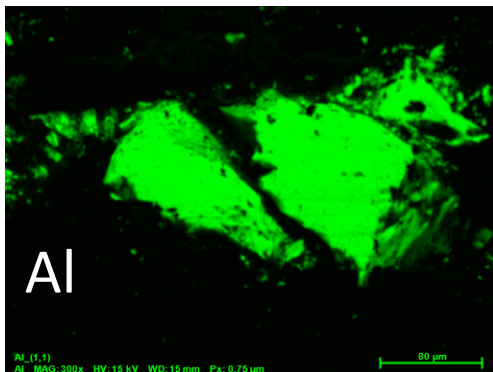
Amblygonite
 $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}$



Niobate de lithium
 LiNbO_3

WDS – Spectromètre à réseau – RZP

Quasi-crystal
AlLiCu



Plan

- Comment mesurer / quantifier le lithium?
- Structure électronique – transitions électroniques
- Histoire
- SpectroscopieS
- Conclusion – remerciements

Conclusion

- **Des multicouches et fenêtres performantes** sont disponibles pour effectuer de la spectroscopie avec une résolution modérée dans le domaine Li K
- **Des spectromètres performants** sont disponibles pour effectuer de la spectroscopie à haute résolution spectrale; **le meilleur est à venir!**
- Cependant, **la spectroscopie du lithium est difficile :**
 - Faible intensités
 - Faible nombre d'atomes émetteurs ou détectés
 - Interférences avec les émissions diffractées aux ordres supérieurs
 - Emission provenant de la surface (oxydation, contamination)
 - Composés de lithium sensibles au faisceau d'électrons (migration, dommages, oxydation, ...)
 - Manque de spectres de référence

Conclusion

- **Il faudra oublier la manière “standard” de faire de la quantification pour travailler sur le lithium**
- Travailler avec les intensités intégrées
- Nouveaux modèles de quantification?
- Tenir compte de la structure électronique

Remerciements



spectroscopy
and quantification
of lithium by xray
microanalysis

- **ANR** “Spectroscopie et quantification du lithium par microanalyse X”
- **LCPMR**
 - K. Le Guen
 - K. Hassebi
 - W. Aid
 - R. Benbalagh
 - R. Vacheresse
 - V. Ilakovac
- **Sorbonne Université**
 - N. Rividi
 - M. Fialin
 - A. Verlaguet
 - G. Godard
 - B. Dubacq
- **CEA Marcoule**
 - E. Brackx
 - P. Schweizer
- **CEA Saclay**
 - M.-C. Lépy
 - Y. Ménesguen
- **McGill University, Canada**
 - R. Gauvin
 - N. Brodusch
- **IPM-RAS, Russia**
 - N. Chkhalo
 - V. Polkonikov
 - R. Pleshkov
- **Nano Optics Berlin**
- **Greateyes**

Merci