

**PROPOSITION DE PROJET DOCTORAL****RENTRÉE OCTOBRE 2024**

(English version begins on page 5)

**I. RENSEIGNEMENTS ET RÉSUMÉ DU PROJET****Titre du Projet**Spectroscopy and quantification of light elements by x-ray microanalysis  
Spectroscopie et quantification des éléments légers par microanalyse X**Établissement**

Sorbonne Université

**Spécialité de la thèse** *Chimie Physique***Unité de recherche**

Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, UMR CNRS 7614

<https://www.lcpmr.cnrs.fr/>**Directeur de thèse :**

P. Jonnard

**Date de début de la thèse**

01-10-2024

**Employeur**

Sorbonne Université

**Mots clés**

Éléments légers, spectroscopie, émission X, microanalyse X, structure électronique

**Résumé du projet :**

La spectroscopie X des éléments légers (Li à F) et leur quantification est toujours problématique sur les microscopes électroniques à balayage et microsondes électroniques. Depuis 2023 un spectromètre à réseau est installé sur une microsonde électronique de la plateforme CAMPARIS. Ce spectromètre haute résolution spectrale permet d'obtenir les bandes d'émission X des éléments légers, tout en minimisant les interférences spectrales. Il s'agira maintenant d'exploiter cet appareillage pour réaliser la quantification élémentaire dans les solides, c'est-à-dire déterminer le titre massique des différents éléments présents dans un échantillon à partir de la mesure des intensités X caractéristiques émises. Pour cela un modèle de quantification adapté au domaine des rayons X mous sera développé. Compte-tenu des difficultés à travailler dans le domaine des rayons X mous, ce modèle sera validé par des quantifications effectuées dans le domaine des rayons X durs. Cela pourra entre autres permettre l'amélioration de la connaissance des coefficients d'absorption. Des calculs de structure électronique viendront renforcer les données collectées et améliorer le modèle de quantification.

## II. DESCRIPTION DÉTAILLÉE

### Contexte scientifique général.

Le sujet de thèse présenté ici se place dans la continuité du projet ANR SQLX, Spectroscopie et quantification du lithium par microanalyse X (<https://anr.fr/Projet-ANR-20-CE29-0022>) financé jusqu'en 2025. Dans ce cadre, l'équipe IMSOX du LCPMR a installé sur une microsonde électronique de la plateforme CAMPARIS, un nouveau type de spectromètre à rayons X fonctionnant dans le domaine des rayons X mous et particulièrement dans le domaine spectral de l'émission Li K $\alpha$  aux environs de 50 eV. Après nous être intéressés au domaine spectral du lithium au cours du projet ANR, il s'agira de nous consacrer à l'étude des éléments légers (Be à F) et de réaliser la quantification élémentaire de ces éléments dans des matériaux complexes, c'est-à-dire de déterminer le titre massique à partir des intensités émises.

### Objectifs.

Sur les microsondes électroniques et microscopes électroniques à balayage, la spectroscopie X à dispersion de longueur d'onde (WDS) est effectuée avec une résolution spectrale dégradée dans les domaines des rayons X mous (50-700 eV). C'est dans ce domaine que sont présentes les émissions K des éléments légers (Li-F) mais aussi les émissions L d'éléments plus lourds (Mg-Ca). Il faut ajouter à cela de nombreuses interférences liées aux émissions diffractées d'ordre supérieur des éléments cités ci-dessus. Nous avons démontré qu'un spectromètre à réseau (dont la résolution spectrale peut atteindre quelques dixièmes d'eV dans sa gamme accessible [30-130 eV] d'énergies de photon) pouvait permettre une caractérisation fine des émissions de rayons X des éléments légers. Cela permettra d'obtenir des mesures fiables des intensités X émises et donc de procéder à la quantification élémentaire, balbutiante dans ce domaine d'énergie, sur des bases solides. Par ailleurs, les éléments légers ayant peu d'électrons, leur émission prend la forme d'une bande d'émission, c'est-à-dire qu'elle provient de la transition entre la bande de valence et un niveau de cœur. Cette caractéristique permettra de déterminer la densité des états de valence occupés, ceux participant à la liaison chimique.

Ainsi, la spectroscopie d'émission X effectuée sur une microsonde électronique et employant un spectromètre à réseau à haute résolution spectrale, permettra l'analyse quantitative (détermination des titres massiques) et qualitative (détermination de la densité des états occupés dans la bande de valence) dans de nombreux matériaux : le lithium dans des batteries ; alliages légers à base d'aluminium ou de magnésium ; minéraux (aluminosilicates, aluminophosphates, ...); semi-conducteurs à base de silicium ; mais aussi dans le cadre de recherches nouvelles portant sur l'absorption d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène, l'azote et certains métaux de transition par les organismes vivants, constituant d'éventuels biomarqueurs pour la recherche de vie primitive sur Terre ou sur d'autres planètes.

### Méthode (*stratégies envisagées pour atteindre les objectifs*).

La première étape du projet sera focalisée sur la caractérisation des éléments chimiques, objets de cette étude, à l'aide du spectromètre à réseau à haute résolution maintenant en opération sur la microsonde électronique de CAMPARIS dans le cadre du projet ANR SQLiX. La détermination des intensités d'émission dans le domaine des rayons X mous demandera un travail préalable de traitement du signal pour en retirer les interférences spectrales et les fonds continus.

Le projet sera ensuite consacré au Développement et à l'adaptation des modèles de quantification au domaine des rayons X mous ce qui inclut la validation du modèle par comparaison avec les mesures d'intensité X dans le domaine des rayons X durs. La

détermination des coefficients d'absorption (atténuation), des bandes d'émission et de l'état chimique de l'atome émetteur seront cruciales pour mener cette étape à bien. La comparaison avec les calculs DFT de densités d'états permettra également de mieux contrôler l'impact des effets de matrice sur la quantification et d'améliorer les outils de mesure actuels. Ces résultats seront complétés par ceux provenant de spectroscopie de photoémission X, d'absorption X, et de perte d'énergie d'électrons obtenus au laboratoire ou sur synchrotron.

Enfin, un travail d'intégration des nouveaux modèles de quantification sera effectué afin de mettre à disposition ces nouveaux outils pour les communautés de physique, chimie, sciences des matériaux et géochimie.

### **Résultats attendus.**

La thèse devra valider un modèle de quantification fonctionnant avec les émissions X caractéristiques d'éléments légers émettant dans le domaine des rayons X mous. Le modèle sera testé sur des matériaux complexes dont les différents éléments seront quantifiés. La structure électronique de ces matériaux sera également examinée à partir de l'observation des bandes d'émission et leur comparaison avec des calculs de densité d'états de valence par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par ailleurs, la validation du modèle de quantification, obtenue grâce à la comparaison des valeurs obtenus à partir des émissions X dans le domaine des rayons X durs et des calculs de densité des états notamment inoccupés, permettra de déterminer les coefficients d'absorption, grandeurs qui sont très mal connues pour les éléments légers, du fait des difficultés expérimentales de travailler dans le domaine des rayons X mous et aussi en raison de l'atténuation du rayonnement qui dépend de l'état chimique des atomes absorbeurs.

### **Equilibre entre la prise de risque et la faisabilité du projet.**

Le spectromètre à réseau est opérationnel sur la microsonde électronique de la plateforme CAMPARIS depuis plus d'une année maintenant. Par ailleurs, l'équipe réalise régulièrement des calculs DFT dans le but de simuler des spectres X. Cette partie du projet ne présente pas de risques majeurs a priori. Le principal problème pourrait provenir des incertitudes sur les paramètres fondamentaux. En effet si les sections efficaces d'ionisation et les rendements Coster-Kronig ne sont pas connus avec une assez bonne précision, alors la détermination des coefficients d'absorption sera elle-aussi entachée d'une forte incertitude. Par ailleurs, on peut aussi songer que certains échantillons, notamment les minéraux, pourraient évoluer sous le faisceau électronique de la microsonde. Cependant, une grande diversité de matériaux est envisagée dans le cadre de cette thèse et dans le cas des métaux et semi-conducteurs, on ne prévoit pas d'endommagement dans les conditions standards d'utilisation de la microsonde électronique.

### **Profil et compétences recherchées.**

Nous recherchons un candidat ayant des compétences en physique et chimie appliquées à la caractérisation et à la quantification des éléments. Une connaissance de l'expérience en laboratoire, de la modélisation et des interactions électron-matière, ainsi qu'une bonne pratique de la spectroscopie, sont recommandées. L'objectif du projet est centré sur la détection, la quantification et la détermination de l'état chimique d'éléments légers par spectrométrie X à sélection de longueur d'onde.

**Précisions sur l'encadrement.**

La supervision de la thèse sera assurée par P. Jonnard du LCPMR avec un co-encadrement de 50% par N. Rividi de l'OSU ECCE TERRA (responsable de la microsonde électronique de la plateforme CAMPARIS, [http://ecceterra.sorbonne-universite.fr/fr/les\\_services\\_aoc/les\\_plateformes\\_analytiques2/plateforme\\_men.html](http://ecceterra.sorbonne-universite.fr/fr/les_services_aoc/les_plateformes_analytiques2/plateforme_men.html))

**Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche.**

Les investissements instrumentaux ont été effectués via le projet ANR SQLiX, l'environnement de la thèse sera donc financé par les crédits du laboratoire.

**Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant.**

Les principales voies de valorisation seront les publications et les communications aux conférences. En fonction de leur niveau de développement, les modèles de quantification pourront faire éventuellement l'objet d'une stratégie de valorisation.

**Collaborations envisagées.**

Cette recherche sera une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement et l'Observatoire des Sciences de l'Univers Ecce Terra – Service Camparis, tous deux situés sur le campus Pierre et Marie Curie (Jussieu) de Sorbonne Université. Elle s'effectuera également en collaboration avec l'Université McGill à Québec au Canada pour les mesures EELS et de microscopie électronique à balayage sur des alliages légers et composés de lithium.

**Références bibliographiques.**

Calculation of emission spectra of lithium compounds, K. Hassebi, K. Le Guen, N. Rividi, A. Verlaquet, P. Jonnard, X-Ray Spectrom. **52**, 330-336 (2023), (<http://doi.org/10.1002/xrs.3329>)

Hafner A, Anklamm L, Firsov A, Firsov A, Löchel H, Sokolov A, Gubzhokov R, Erko A. Reflection zone plate wavelength-dispersive spectrometer for ultra-light elements measurements. Opt Express (2015) **23**:29476–29483. doi:10.1364/OE.23.029476

**Envoyer par email un dossier de candidature comprenant:**

- CV
- lettre de motivation
- relevé de notes et classement en Master
- lettres de recommandation
- coordonnées de minimum deux personnes du milieu professionnel à contacter

## PROJECT INFORMATION AND SUMMARY

**Title of the project**

Spectroscopy and quantification of light elements by x-ray microanalysis

**Institution**

Sorbonne Université

**Thesis speciality** *Chimie Physique*

**Research unit**

Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, UMR CNRS 7614

<https://www.lcpmr.cnrs.fr/>

**PhD supervisor :**

P. Jonnard

**Start date of thesis**

01-10-2024

**Employer**

Sorbonne Université

**Keywords**

Light elements, spectroscopy, x-ray emission, x-ray microanalysis, electronic structure

**Project summary :**

X-ray spectroscopy of light elements (Li to F) and their quantification is still a problem on scanning electron microscopes and electron microprobes. Since 2023, a grating spectrometer has been installed on an electron microprobe on the CAMPARIS platform. This high-resolution spectrometer makes it possible to obtain the X-ray emission bands of light elements, while minimising spectral interference. The next step is to use this equipment for elemental quantification in solids, i.e. to determine the mass fractions of the various elements present in a sample by measuring the characteristic X-ray intensities emitted. To this end, a quantification model adapted to the soft X-ray domain will be developed. Given the difficulties of working in the soft X-ray range, this model will be validated by quantifications carried out in the hard X-ray domain. Among other things, this will improve our knowledge of absorption coefficients. Electronic structure calculations will reinforce the data collected and improve the quantification model.

## DETAILED DESCRIPTION

### Scientific context.

The thesis presented here is a continuation of the ANR SQLX project, Spectroscopie et quantification du lithium par microanalyse X (<https://anr.fr/Projet-ANR-20-CE29-0022>) funded until 2025. As part of this project, the LCPMR's IMSOX team has installed a new type of X-ray spectrometer on an electron microprobe on the CAMPARIS platform, operating in the soft X-ray range and particularly in the spectral range of Li emission Ka at around 50 eV. Having focused on the lithium spectral range during the ANR project, we will now turn our attention to the study of light elements (Be to F) and carry out the elemental quantification of these elements in complex materials, i.e. determine the mass fraction from the emitted intensities.

### Objectives.

On electron microprobes and scanning electron microscopes, wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS) is performed with degraded spectral resolution in the soft X-ray range (50-700 eV). It is in this range that K emissions from light elements (Li-F) are present, as well as L emissions from heavier elements (Mg-Ca). In addition, there are numerous interferences linked to the higher-order diffracted emissions of the elements mentioned above. We have demonstrated that a grating spectrometer (whose spectral resolution can reach a few tenths of an eV in its accessible range [30-130 eV] of photon energies) can allow fine characterisation of X-ray emissions from light elements. This will make it possible to obtain reliable measurements of the X-ray intensities emitted and thus to proceed with elemental quantification, which is still in its infancy in this energy range, on a solid basis. Furthermore, as light elements have few electrons, their emission takes the form of an emission band, i.e. it comes from the transition between the valence band and a core level. This characteristic makes it possible to determine the density of occupied valence states, those involved in chemical bonding.

X-ray emission spectroscopy, carried out on an electron microprobe and using a high spectral resolution grating spectrometer, will enable quantitative analysis (determination of mass fractions) and qualitative analysis (determination of the density of states occupied in the valence band) in many materials: lithium in batteries; light alloys based on aluminium or magnesium; minerals (aluminosilicates, aluminophosphates, etc.); silicon-based semiconductors; but also as part of new research into the absorption of light elements such as carbon, oxygen, nitrogen and certain transition metals by living organisms, constituting possible biomarkers for the search for primitive life on Earth or on other planets.

### Method.

The first step of the project will focus on characterising the chemical elements that are the subject of this study, using the high-resolution grating spectrometer now in operation on the CAMPARIS electron microprobe as part of the ANR SQLiX project. Determination of emission intensities in the soft X-ray range will require prior signal processing to remove spectral interference and continuum backgrounds.

The project will then be devoted to the development and adaptation of the quantification models to the soft X-ray domain, including validation of the model by comparison with X-ray intensity measurements in the hard X-ray domain. The determination of absorption coefficients (attenuation), emission bands and the chemical state of the emitting atom will be crucial to the success of this step. Comparison with calculations of densities of states will also enable us to better control the impact of matrix effects on quantification and to improve current measurement

tools. These results will be supplemented by those from X-ray photoemission, X-ray absorption and electron energy loss spectroscopy obtained in the laboratory or on a synchrotron. Finally, the new quantification models will be integrated to make these new tools available to the physics, chemistry, materials science and geochemistry communities.

**Expected results.**

The thesis will validate a quantification model that works with the characteristic X-ray emissions of light elements emitting in the soft X-ray range. The model will be tested on complex materials whose various elements will be quantified. The electronic structure of these materials will also be examined by observing the emission bands and comparing them with calculations of the density of valence states using density functional theory. In addition, validation of the quantification model, obtained by comparing the values obtained from X-ray emissions in the hard X-ray range and density calculations, will make it possible to determine the absorption coefficients, quantities that are poorly known for light elements, due to the experimental difficulties of working in the soft X-ray range and also because the attenuation of the radiation depends on the chemical state of the absorbing atoms.

**Balance between risk-taking and project feasibility.**

The grating spectrometer has been operational on the electron microprobe of the CAMPARIS platform for over a year now. In addition, the team regularly performs DFT calculations in order to simulate X-ray spectra. This part of the project does not present any major risks a priori. The main problem could arise from uncertainties about the fundamental parameters. If the ionisation cross sections and Coster-Kronig efficiencies are not known with sufficient accuracy, then the determination of the absorption coefficients will also be subject to considerable uncertainty. It is also possible that some samples, particularly minerals, may evolve under the electron beam of the microprobe. However, a wide range of materials are considered in this thesis and in the case of metals and semiconductors, no damage is expected under the standard conditions of use of the electron microprobe.

**Profile and skills required.**

We are looking for a candidate with skills in physics and chemistry applied to the characterisation and quantification of elements. Knowledge of laboratory experimentation, modelling and electron-matter interactions, as well as good practical experience of spectroscopy, are recommended. The aim of the project is to detect, quantify and determine the chemical state of light elements using wavelength-selective X-ray spectrometry.

**Details of supervision.**

The thesis will be supervised by P. Jonnard of the LCPMR with 50% co-supervision by N. Rividi of the OSU ECCE TERRA (in charge of the electron microprobe of the CAMPARIS platform), [http://ecceterra.sorbonne-universite.fr/fr/les\\_services\\_aoc/les\\_plateformes\\_analytiques2/plateforme\\_men.html](http://ecceterra.sorbonne-universite.fr/fr/les_services_aoc/les_plateformes_analytiques2/plateforme_men.html))

**Scientific, material and financial conditions of the research project.**

The instrumental investments were made via the ANR SQLiX project, so the thesis environment will be financed by the laboratory's own funds.

**Objectives for promoting the doctoral student's research work.**

The main avenues for development will be publications and conference presentations. Depending on their level of development, quantification models may be the subject of a development strategy.

**Planned collaborations.**

This research will be a collaboration between the Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement and the Observatoire des Sciences de l'Univers Ecce Terra - Service Camparis, both located on Sorbonne University's Pierre et Marie Curie (Jussieu) campus.

It will also be carried out in collaboration with McGill University in Quebec, Canada, for EELS measurements and scanning electron microscopy measurements on light alloys and lithium compounds.

**Bibliography.**

Calculation of emission spectra of lithium compounds, K. Hassebi, K. Le Guen, N. Rividi, A. Verlaguet, P. Jonnard, X-Ray Spectrom. **52**, 330-336 (2023), (<http://doi.org/10.1002/xrs.3329>)

Hafner A, Anklamm L, Firsov A, Firsov A, Löchel H, Sokolov A, Gubzhokov R, Erko A. Reflection zone plate wavelength-dispersive spectrometer for ultra-light elements measurements. Opt Express (2015) **23**:29476–29483. doi:10.1364/OE.23.029476

**Send an application by email including:**

- CV
- covering letter
- transcript of grades and Master's ranking
- letters of recommendation
- contact details for at least two people in the professional world