



HAL
open science

Analyse isotopique directe du lithium à haute résolution spatiale. Application à la caractérisation du transport du lithium dans des matériaux d'électrolyte pour les batteries tout solide

Doriane Gallot–Duval

► **To cite this version:**

Doriane Gallot–Duval. Analyse isotopique directe du lithium à haute résolution spatiale. Application à la caractérisation du transport du lithium dans des matériaux d'électrolyte pour les batteries tout solide. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF035 . tel-04744847

HAL Id: tel-04744847

<https://theses.hal.science/tel-04744847v1>

Submitted on 19 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Analyse isotopique directe du lithium à haute
résolution spatiale. Application à la caractérisation du
transport du lithium dans des matériaux d'électrolyte
pour les batteries tout solide.

Direct lithium isotopic analysis at high spatial resolution. Application to the characterization of
lithium mobility in solid-state electrolyte dedicated to all-solid-state Li-ion batteries.

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans le **Service de Physico-Chimie** (Université Paris-Saclay, CEA), sous
la direction de **Jean-Baptiste SIRVEN**, Directeur de recherche au CEA, la co-direction
de **Eric DE VITO**, Directeur de recherche au CEA

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 23 septembre 2024, par

Doriane GALLOT--DUVAL

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Sylvain FRANGER

Professeur, ICMMO, Université Paris-Saclay

Président

Nicole GILON

Professeure, ISA, Université Claude Bernard Lyon 1

Rapporteur & Examinatrice

Vincent MOTTO-ROS

Maitre de conférences, HDR, ILM, Université Claude
Bernard Lyon 1

Rapporteur & Examineur

Rémi FREYDIER

Ingénieur de recherche, HSM, Université de Montpellier

Examineur

Frédéric LE CRAS

Directeur de recherche, CEA LITEN, Grenoble

Examineur

Titre : Analyse isotopique directe du lithium à haute résolution spatiale. Application à la caractérisation du transport du lithium dans des matériaux d'électrolyte pour les batteries Li-ion tout-solide.

Mots clés : Analyse isotopique, lithium, LIBS, électrolyte solide, batterie Li-ion, spectrométrie d'absorption

Résumé : L'analyse isotopique du lithium par LIBS est une technique très prometteuse car elle permet l'analyse à distance, rapide, sous atmosphère ambiante, et avec peu voire pas d'étapes de préparation des échantillons. Dans ce manuscrit nous avons développé cette technique afin de l'adapter aux besoins propres au développement de nouveaux électrolytes solides pour les batteries de 4^{ème} génération. Ces développements nécessitent en effet de mieux comprendre la mobilité des ions lithium dans un électrolyte déjà lithié. Ces propriétés de mobilité peuvent être investiguées en utilisant le traçage isotopique du lithium. Il y a donc un besoin en techniques analytiques permettant une analyse isotopique à haute résolution spatiale ($\leq 10 \mu\text{m}$) des matériaux d'électrolyte. L'analyse isotopique du lithium par LIBS permettrait ainsi d'apporter des informations complémentaires à celles obtenues par d'autres techniques analytiques.

Ce développement a été effectué en plusieurs temps. Nous avons d'abord montré la faisabilité de l'analyse isotopique dans un polymère d'électrolyte solide, le POE LiTFSI, dans une configuration d'ablation standard à $250 \mu\text{m}$ de résolution latérale. Dans ces conditions, nous avons exploré la possibilité d'une analyse isotopique en profondeur d'échantillons multicouches. Nous avons ainsi pu mesurer une variation de l'abondance isotopique en ^6Li dans du carbonate de lithium inclus dans une résine

époxy avec une résolution en profondeur de $0,74 \mu\text{m}$ par tir laser. Cette approche s'est cependant révélée limitée pour l'analyse d'échantillons plus complexes tels que les échantillons multicouches de batterie.

Nous avons alors choisi de développer la technique en configuration de micro-ablation afin de mettre en oeuvre des mesures sur une section transverse plutôt qu'en profondeur. Nous avons dans un premier temps réalisé un étalonnage de l'abondance en ^6Li dans le POE LiTFSI avec une résolution latérale de $7 \mu\text{m}$ et une incertitude relative de 27% pour une mesure en 20 tirs laser. Puis nous avons réalisé la première cartographie isotopique semi-quantitative du lithium par LIBS d'un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium avec une résolution latérale de $3,3 \mu\text{m}$ et une incertitude relative de l'ordre de 40% tir à tir.

Les résultats obtenus dans cette thèse ouvrent la voie au traçage isotopique du lithium par LIBS dans des matériaux de batteries. Nous espérons ainsi être en mesure d'obtenir des profils de diffusion du ^6Li dans le système électrochimique qui, en complément des caractérisations réalisées en ToF-SIMS et RMN à l'état solide, permettront de mieux comprendre le transport des ions et d'alimenter des modélisations associées.

Title : Direct lithium isotopic analysis at high spatial resolution. Application to the characterization of lithium mobility in solid-state electrolyte dedicated to all-solid-state Li-ion batteries.

Keywords : isotopic analysis, lithium, LIBS, solid electrolyte, Li-ion battery, absorption spectrometry

Abstract : Lithium isotopic analysis by LIBS is a very promising technique, as it allows rapid, remote analysis, under ambient air atmosphere, with few or no sample preparation steps. In this manuscript, we have developed this technique in order to adapt it to the specific needs of the development of solid electrolytes for 4th generation batteries. These developments require a better understanding of the mobility of lithium ions in a lithiated electrolyte. These mobility properties can be investigated using lithium isotope labeling. There is therefore a need for analytical techniques enabling isotopic analysis with high spatial resolution ($\leq 10 \mu\text{m}$) of electrolyte materials. Lithium isotopic analysis by LIBS would thus provide complementary information to that obtained by other analytical techniques.

This development was carried out in several stages. First, we demonstrated the feasibility of isotope analysis in a solid electrolyte polymer, POE LiTFSI, in a standard ablation configuration at $250 \mu\text{m}$ lateral resolution. Under these conditions, we explored the possibility of in-depth isotopic analysis of multilayer samples. We were thus able to measure a variation in ^6Li isotopic abundance in lithium carbonate included in an epoxy resin with a depth resolution of $0.74 \mu\text{m}$ per laser shot. However, this approach proved limited for the analysis of more complex samples such as battery multilayers.

We then chose to develop the technique in a micro-ablation configuration so as to be able to carry out measurements on a transverse section rather than at depth. We began by calibrating the ^6Li abundance in POE LiTFSI with a lateral resolution of $7 \mu\text{m}$ and a relative uncertainty of 27%, using 20 laser shots. We then carried out the first semi-quantitative lithium isotope mapping by LIBS of an epoxy sample containing lithium carbonate, with a lateral resolution of $3.3 \mu\text{m}$ and a relative uncertainty of the order of 40% shot for shot.

The results obtained in this thesis pave the way for lithium isotopic labeling by LIBS in battery materials. We hope to obtain diffusion profiles of ^6Li in the electrochemical system which, in addition to ToF-SIMS and NMR characterizations, will provide a better understanding of ion transportation and provide data to associated modeling.

Remerciements

Dans cette partie je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien durant ces trois années de thèse.

Je tiens en premier lieu à remercier mes deux rapporteurs : Nicole Gilon-Délépine et Vincent Motto-Ros pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit. Merci également à Sylvain Franger, président du jury, Rémi Freyrier et Frédéric Le Cras pour avoir examiné ma thèse. Je tiens à tous vous remercier pour les discussions scientifiques lors de ma soutenance.

Les comités de suivi de thèse sont des étapes importantes de la thèse lors desquelles j'ai eu la chance de pouvoir présenter l'avancée de mes travaux à deux chercheurs : Magali Gauthier et Christophe Pécheyran qui m'ont prodigué avec beaucoup de bienveillance des conseils toujours très pertinents et je les en remercie.

Cette thèse, financée par le CEA, n'aurait pas été réalisable sans le soutien de mon chef de projet Aymeric Canton et de mon chef de laboratoire Wilfried Pacquentin.

Une thèse est à la fois un diplôme personnel mais également un travail d'équipe. C'est pourquoi je tiens à remercier mes deux directeurs/encadrants Jean-Baptiste Sirven et Eric De Vito pour vos conseils et vos encouragements. Jean-Baptiste, tu as su me pousser et m'encourager pour que je donne le meilleur de moi-même. Eric, bien que cette thèse ait commencé de manière plutôt surprenante (comme tu as aimé le rappeler à ma soutenance) et bien que nous n'ayons pas été sur le même site, tu as su être présent tout au long de cette thèse. Vous avez vraiment été la meilleure équipe de thèse dont l'on puisse rêver et je vous en remercie.

Cette thèse a ainsi été réalisée en collaboration avec le LITEN du CEA Grenoble et je tiens à remercier Thomas Meyer pour son expertise sur les batteries tout solide et pour avoir accepté de nous fournir tout plein d'échantillons, Guillaume Munier--Gondiant dont nous nous sommes inspirés des travaux de thèse et Thibaut Gutel pour s'être impliqué dans ce projet.

Au cours de cette thèse j'ai également eu la chance de pouvoir travailler avec des personnes du CEA de mon laboratoire mais également d'autres laboratoires qui ont su me partager leur expertise, me laisser utiliser leurs instrumentations et également effectuer des manipulations préliminaires qui ont permis d'enrichir cette thèse et de mener ce travail à bien. Il s'agit de (par ordre aléatoire) : Vincent Dauvois, Denis Doizi, Nicolas Lochet, Olivier Hercher, Florent Belnou, Nicolas Aychet, Jean-Louis Courouau, Jules Phocas, Nelly Cavalière, Alban Gossard, Frédéric Miserque, Hélène Isnard, Mathis Monnin, Muriel Ferry, Céline Quéré, Daniel L'Hermite, Weidong Chen et Kevin Touchet.

Mes remerciements vont également à l'incroyable Team LIBS du LANIE 467. C'est vraiment motivant de pouvoir travailler dans un environnement de passionnés où tout le monde s'entraide dans la bonne humeur. Merci Céline et Daniel pour tous ces moments partagés. Je tiens également à remercier mon co-bureau, Riccardo, pour avoir supporté la bonne odeur de poireau des jeudi après-midi et pour avoir osé goûter les fameuses pasta box carbonara déshydratées ! Lors de cette expérience j'ai également eu la chance d'encadrer deux super stagiaires : Claire et Tom. J'espère que ce stage vous aura autant apporté qu'à moi et j'espère que vous aurez autant de chance avec vos futurs stagiaires dans vos thèses respectives que j'en ai eu. Merci à vous deux ☺.

Lors de ces trois années de recherche au LANIE et dans le bâtiment 467 j'ai eu la chance de pouvoir rencontrer des personnes formidables et accueillantes qui m'ont offert un environnement de travail formidable. C'est pourquoi je tiens à remercier tous les membres du LANIE pour leur accueil. Bien que nous ayons été dans des bâtiments séparés, cela a toujours été une grande joie de se retrouver que ce soit en salle café ou dans des châteaux. Je souhaite également remercier tous les collègues du 467 qui sont pour certains devenus des amis. Cette thèse n'aurait pas été la même sans ces babyfoots, escape game, lancer de hache, chinois à volonté et bien d'autres qu'il ne vaut mieux pas citer impliquant une cave, une armoire, des personnes en carton, des boîtes thorlabs, ... Je tiens également à vous remercier pour tous ces pédibus, opéra + bubble tea, parcs d'attractions, soirées jeux et j'en passe.

Je souhaite maintenant remercier ma famille et mes amis, mais surtout celui qui m'a écouté tout au long de ma thèse et qui a su être là pour moi : merci Sam !

Merci à vous tous !

Table des matières

Remerciements.....	4
Liste des acronymes.....	9
Liste des constantes.....	9
Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	16
Liste des équations.....	17
Introduction générale.....	21
Chapitre 1 : État de l'art.....	23
1. Présentation de la LIBS.....	23
1.1. Principe de la LIBS.....	23
1.2. Les phénomènes d'élargissements spectraux.....	26
1.3. Auto-absorption.....	33
1.4. Caractérisation du plasma.....	35
2. Batteries à électrolyte solide.....	39
2.1. Généralités sur les batteries.....	39
2.2. Différents types de batteries à électrolyte solide.....	42
2.3. Transfert du lithium dans les électrolytes solides hybrides : l'intérêt du traçage isotopique.....	43
2.4. Conclusion.....	45
3. Techniques analytiques permettant l'analyse isotopique directe de solides.....	46
3.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	46
3.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	47
3.3. Ablation laser couplée à de la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS).....	48
3.4. Spectrométrie de masse à décharge luminescente (GD-MS).....	49
3.5. Sonde atomique tomographique (APT).....	50
3.6. Conclusion.....	50
4. Analyse isotopique du lithium par LIBS.....	51
4.1. Décalage isotopique.....	51
4.2. Structure fine.....	53
4.3. Techniques basées sur l'ablation laser et la spectroscopie optique.....	54
4.4. Positionnement de la LIBS pour le traçage isotopique du lithium dans les matériaux de batteries.....	59
4.5. Principe de l'analyse isotopique du lithium par mesure de décalage spectral.....	59

5. Conclusion.....	61
Chapitre 2 : Échantillons, montages expérimentaux et traitement des données.....	63
1. Échantillons.....	63
1.1. Carbonate de lithium.....	63
1.2. Époxy contenant du carbonate de lithium.....	64
1.3. Électrolytes solides.....	66
2. Montages expérimentaux.....	68
2.1. Système LIBS à basse résolution latérale.....	68
2.2. Système LIBS à haute résolution spatiale dit « μ -LIBS ».....	71
3. Traitement des spectres.....	72
3.1. Méthodologie de correction des spectres en longueur d'onde.....	72
3.2. Méthodologie de mesure de la longueur d'onde de la raie.....	72
3.3. Droites d'étalonnage.....	74
Chapitre 3 : Développements de l'analyse isotopique du lithium par mesure optique.....	77
1. Analyse isotopique du lithium par LIBS sur des matériaux d'électrolytes solides.....	77
1.1. Caractérisation de la résolution latérale.....	77
1.2. Détermination de la température électronique et de la densité du plasma.....	79
1.3. Preuve de concept de l'analyse isotopique du lithium par LIBS sur des échantillons d'électrolyte solide.....	80
1.4. Comparaison avec les carbonates.....	82
2. Analyse LIBS à haute résolution latérale (< 10 μ m).....	83
2.1. Détermination des paramètres temporels.....	84
2.2. Caractérisation de la résolution latérale.....	86
2.3. Preuve de concept de la LIBS à haute résolution spatiale : cas des échantillons modèles	87
2.4. Analyse des sources d'incertitude.....	88
3. Analyse isotopique du lithium par couplage ablation laser / IBBCEAS.....	93
3.1. Problématique et objectifs.....	93
3.2. Principe de l'IBBCEAS.....	94
3.3. Matériels et méthodes.....	95
3.4. Résultats.....	100
4. Extension à d'autres techniques de spectrométrie optique.....	104
4.1. Analyse isotopique du lithium par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif.....	104

4.2. Utilisation de la spectrométrie de décharge lumineuse pour l'analyse isotopique du lithium	109
5. Conclusion	113
Chapitre 4 : Analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale dans des matériaux d'électrolytes solides de batteries	117
1. Analyse à haute résolution en profondeur	117
1.1. Caractérisation de la résolution en profondeur	117
1.2. Échantillons multicouches d'époxy contenant du carbonate de lithium	118
1.3. Échantillon multicouches de batteries	121
2. Analyse à haute résolution latérale	125
2.1. Caractérisation de la résolution latérale	126
2.2. Étalonnage à haute résolution latérale dans le POE LiTFSI	129
3. Vers l'imagerie isotopique quantitative à haute résolution spatiale d'une cellule électrochimique	130
3.1. Évolution de l'instrumentation μ -LIBS pour l'amélioration de la sensibilité de la mesure	130
3.2. Imagerie isotopique	141
3.3. Traitement avancé des données LIBS d'imagerie isotopique	147
4. Conclusion	150
Conclusion générale	153
Références bibliographiques	157

Liste des acronymes

APT : Atom Probe Tomography

CRDS : Cavity Ring-Down Spectroscopy

ETC : Équilibre Thermodynamique Complet

ETL : Équilibre Thermodynamique Local

GD-MS : Glow Discharge Mass Spectrometry

GD-OES : Glow-discharge Optical Emission Spectroscopy

IBBCEAS : Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

LA : Laser Ablation

LAMIS : Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry

LIBRIS : Laser-Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry

LIBS : Laser-induced Breakdown Spectroscopy

LIF : Laser Induced Fluorescence

LiTFSI : sel de lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium

LLZTO : céramique $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$

LTMH : Largeur Totale à Mi-Hauteur

POE : poly(oxyde d'éthylène)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SIMS : Secondary-Ion Mass Spectrometry

ToF-SIMS : Time of Flight - Secondary-Ion Mass Spectrometry

LED : Light-Emitting Diode (diode électroluminescente)

Liste des constantes

c : vitesse de la lumière dans le vide ($c=2,99 * 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

h : constante de Plank ($h=6,62 * 10^{-34} \text{ J.s}$)

k_B : constante de Boltzmann ($k_B=1,38 * 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

m_e : masse électronique ($m_e=9,11 * 10^{-31} \text{ kg}$)

q_e : charge électronique ($q_e=-1,60 * 10^{-19} \text{ C}$)

ϵ_0 : permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 * 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

Liste des figures

Figure 1 : (A) Principe de la LIBS inspiré de [2], (B) spectre LIBS d'un échantillon de carbonate de lithium contenant du fer et du titane	24
Figure 2 : Schéma de l'évolution temporelle d'un plasma LIBS, les inserts montrent le type de spectres pouvant être obtenus, t_d : délai, t_b : largeur de porte [32]	26
Figure 3 : Principe de l'élargissement naturel. [9] reproduit avec l'accord de l'auteur	27
Figure 4 : Schéma des décalages en longueur d'onde de la raie observée par effet Doppler, (A) lorsque la particule émettrice s'approche du système de collecte en bleu, (B) lorsqu'elle s'en éloigne en rouge, (C) dans le cas d'un plasma où les particules se déplacent dans toutes les directions.	29
Figure 5 : Effet de l'auto-absorption sur la largeur totale à mi-hauteur, trait bleu continu : raies non auto-absorbées, trait orange continu : raie auto-absorbée, les largeurs à mi-hauteur sont représentées dans les deux cas.	33
Figure 6 : (A) Schéma du plasma d'ablation non uniforme composé d'un cœur chaud en orange et d'une périphérie froide en bleu, (B) Distribution spatiale de la densité et température du plasma modélisé en deux zones, (C) Schéma explicatif du profil de la raie auto-absorbée [9] reproduit avec l'accord de l'auteur	34
Figure 7 : Schémas explicatifs du fonctionnement d'une batterie au lithium-ion (A) durant une phase de décharge, (B) durant une phase de charge	40
Figure 8 : (A) Schéma représentatif de dendrites limitant l'utilisation d'électrodes en lithium métal, (B) illustration des tensions de sortie de batteries Li-ion en comparaison avec les électrodes Li-métal permettant d'illustrer leur intérêt pour les batteries du futur [70].	41
Figure 9 : Polymères fréquemment utilisés dans les électrolytes solides	43
Figure 10 : Exemples d'électrolytes hybrides, jaune : céramique, bleu : polymère, (A) dispersion de particules de céramique, (B) dispersion aléatoire de tubes de céramique, (C) dispersion ordonnée de tubes de céramique.	43
Figure 11 : (A) Schémas du transport du lithium dans un électrolyte hybride LLZO-POE LiTFSI en fonction de la concentration en céramique, bleu : POE enrichi en LiTFSI, rond rouge : LLZO, zone jaune : interface, points rose : LLZO décomposé, (B) Évolution de la conductivité en fonction de la concentration en LLZO dans l'électrolyte hybride. [66]	44
Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un TOF-SIMS [89]	46
Figure 13 : (A) Schéma d'un système de RMN, le tube avec le liquide bleu correspond à l'échantillon, dans le cas d'une analyse à l'angle magique c'est celui-ci qui est incliné. (B) levée de dégénérescence dans un champ magnétique dans le cas du ^6Li (noyau ayant un spin égal à 1 et un rapport gyromagnétique positif) [23].	47
Figure 14 : Schéma du nébuliseur et de la torche à plasma d'une ICP-MS [96]	48
Figure 15 : Schéma de fonctionnement d'un système d'ablation laser couplé avec un système d'ICP-Q-MS [102]	49
Figure 16 : Schéma d'une GD-MS [105]	49
Figure 17 : Schéma du fonctionnement d'une APT	50
Figure 18 : Décalage isotopique en fonction du nombre de neutrons pour différents éléments chimiques [113]	53
Figure 19 : Spectre théorique des raies du lithium autour de 670,8 nm avec la structure fine des isotopes du lithium [9] reproduit avec l'accord de l'auteur	54

Figure 20 : Comparaison des décalages isotopiques moléculaires et atomiques pour différents éléments. Triangles bleus : oxydes, ronds rouge : fluorures, carrés violets : espèces atomiques. Insert : écart entre le décalage isotopique moléculaire et atomique pour différents éléments [116]	55
Figure 21 : Spectres LA-LIF du lithium à 670,8 nm à différentes pressions sur un échantillon d'oxalate de lithium [117]	56
Figure 22 : Schéma d'un montage d'ablation laser couplée à la TDLAS [40]	57
Figure 23 : Schéma d'un montage d'ablation laser couplé à de la CRDS	58
Figure 24 : (A) Schéma de principe de la psCSAAS, (B) noir : spectre d'absorption de la raie à 670,8 nm du lithium dans un échantillon de lithium métal (70 tirs accumulés, 60 μ s délai), rouge : fit gaussien [123]	58
Figure 25 : Principe de l'analyse isotopique du lithium par mesure de décalage spectral d'une raie d'émission, inspiré de [127] avec autorisation de l'auteur	60
Figure 26 : Spectres LIBS du lithium pour trois abondances en ${}^6\text{Li}$ et courbe d'étalonnage par la méthode LIBRIS [129]	61
Figure 27 : Photographie d'une pastille de carbonate de lithium contenant 0.99% m de fer, des cratères faits avec la MobiLIBS sont visibles à sa surface. La pastille fait 13 mm de diamètre.	64
Figure 28 : Schéma et photographie des échantillons préparés, 7,5% ${}^6\text{Li}$ en violet, 95,5% ${}^6\text{Li}$ en jaune à pois, (A) pour la mesure de profils en profondeur, (B) pour les cartographies de surface. La partie transparente de chaque échantillon correspond à de la résine époxy ne contenant pas de carbonate de lithium. [131] reproduit avec l'autorisation de l'auteur	66
Figure 29 : Échantillon d'électrolyte polymère enduit sur une feuille de cuivre, le polymère est difficilement distinguable de par sa transparence.	67
Figure 30 : Schéma de la batterie à électrolyte solide modèle utilisée pour les analyses LIBS en profondeur.	68
Figure 31 : (A) Instrumentation MobiLIBS, (B) Photographie d'un plasma LIBS sur une pastille carbonate de lithium sous air posée sur une lame de verre.	69
Figure 32 : (A) Photographie de la cellule d'analyse [9] reproduit avec l'accord de l'auteur	70
Figure 33 : (A) Photographie de l'instrumentation μ -LIBS, (B) Photographie du plasma obtenu sur une pastille de carbonate de lithium sous air.	71
Figure 34 : Spectres mono-tirs de la raie du lithium à 670,8 nm de Li_2CO_3 avec 250 μm de résolution (A) et POE LiTFSI avec 7 μm de résolution (B). Les deux échantillons sont à l'isotopie naturelle. Ligne noire continue : données brutes, ligne orange continue : raie lorentzienne d'émission, ligne bleue continue : double lorentzienne modélisant la raie d'émission et la raie d'absorption, ligne pointillée jaune : résidus de l'ajustement.	73
Figure 35 : Courbes d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur le POE LiTFSI avec une résolution latérale de 250 μm . La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (A) incertitudes sur les mesures mono-tir, (B) incertitudes sur la moyenne des répliques.	74
Figure 36 : Photographies prises à la loupe binoculaire des cratères mono-tirs à 5,3 mJ avec un grossissement x4, (A) : carbonate de lithium, (B) : polymère enduit sur une feuille d'aluminium sans altération, (C) : aluminium	78
Figure 37 : Profils de cratères mono-tirs LIBS à 5,3 mJ mesurés au profilomètre optique en lumière blanche, (A) sur l'aluminium, (B) sur le carbonate de lithium.	78

- Figure 38 : (A) Spectre moyen de 50 répliques des raies du Fer I, délai 1 μ s, porte 0,5 μ s, énergie : $4,8 \pm 0,3$ mJ, l'astérisque rouge représente la raie utilisée pour la mesure de la densité électronique. (B) Diagramme de Boltzmann sur les raies du Fer I, barres d'erreurs à 95%, 3 répétitions _____ 80
- Figure 39 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur le POE LiTFSI, mesures mono-tir. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (B) exemple de spectre brut mono-tir correspondant _____ 81
- Figure 40 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ${}^6\text{Li}$ dans le carbonate de lithium avec des hyperboles de confiance à 95%, mesures mono-tir. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%, (B) exemple de spectre brut correspondant _____ 82
- Figure 41 : Évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption de la raie du lithium dans un échantillon de Li_2CO_3 sous air ambiant en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre, 40 spectres moyennés, 1 ns de délai et 50 ns de largeur de porte, barres d'erreur à 1σ . _____ 84
- Figure 42 : Évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption (Li_2CO_3 à 7,5% ${}^6\text{Li}$, points bleus) ou de la raie d'émission (POE LiTFSI à 7,5% ${}^6\text{Li}$, triangles verts) en fonction du délai avec une largeur de porte égale à 50 ns et une fente de 540 μm . 3 répétitions de 20 tirs laser moyennés. 7 μm résolution latérale, barres d'erreur à 1σ . _____ 85
- Figure 43 : Exemples de spectres mono-tir d'un échantillon de carbonate de lithium à 7,5% en ${}^6\text{Li}$, sans soustraction du fond. Mesures avec la μ -LIBS pour une énergie de 10 μJ (A) avec un délai de 25 ns, une porte de 12,5 ns et une largeur de fente de 540 μm , (B) un délai de 0s une porte de 0,1 ms et une fente de 540 μm _____ 85
- Figure 44 : Évolution de la profondeur (en orange) et du diamètre (en bleu) du cratère mono-tir en fonction de l'énergie du laser mesurés au profilomètre optique en lumière blanche sur un échantillon de carbonate de lithium. 10 répliques et barres d'erreur à 1σ _____ 86
- Figure 45 : Évolution de la largeur totale à mi-hauteur de la raie (LTMH) en bleu et de l'aire de celle-ci en orange en fonction de l'énergie du laser _____ 87
- Figure 46 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur la moyenne des 20 répliques. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0.1%. Délai : 32 ns, porte : 215 à 265 ns avec un pas de 2,5 ns, (B) spectre brut mono-tir _____ 88
- Figure 47 : Schéma explicatif des différences d'ouverture numérique entre (A) la mobi-LIBS (distance de travail 20 cm) et (B) la μ -LIBS (distance de travail 8,1 mm) induisant une tolérance plus ou moins importante à la défocalisation indiquée par les flèches noires. Ces flèches indiquent la zone pour laquelle la fluence est suffisante pour ablater l'échantillon et permettre l'excitation suffisante du plasma pour générer une émission de photons. _____ 89
- Figure 48 : Variation de la longueur d'onde de la raie d'émission en fonction de la défocalisation à 10 μJ (triangles bleus) et de l'énergie de l'impulsion (points orange). Les mesures ont été effectuées sur l'échantillon POE LiTFSI à 7,5% de ${}^6\text{Li}$ avec une résolution latérale de 7 μm . La valeur 0 de l'axe de la défocalisation est arbitraire et correspond au positionnement initial de l'échantillon. _____ 90
- Figure 49 : Schéma explicatif des décalages spectraux en fonction des irrégularités de surface sur (A) un échantillon poli miroir, (B) un échantillon rugueux _____ 90
- Figure 50 : Surface des échantillons étudiés au profilomètre optique en lumière verte, (A) échantillon d'aluminium, (B) Li_2CO_3 , (C) POE LiTFSI. _____ 91

Figure 51 : Montage IBBCEAS basé sur une diode électroluminescente (LED) et un spectromètre fibré. [138]	94
Figure 52 : Modélisation 3D sur SolidWorks et photo de la cellule d'analyse IBBCEAS permettant un couplage avec l'ablation laser. Les éléments importants de celle-ci sont indiqués en couleur. _____	96
Figure 53 : Schéma du montage optique pour l'IBBCEAS [139] reproduit avec l'accord de l'auteur _____	97
Figure 54 : Conditions de stabilité pour une cavité linéaire à deux miroirs et exemple de cavités classiques, les zones hachurées correspondent aux zones d'instabilité. [141] _____	98
Figure 55 : Schéma du montage gaz utilisé pour l'étude du NO ₂ [139] reproduit avec l'accord de l'auteur _____	99
Figure 56 : Méthodologies de traitement des spectres d'IBBCEAS pour l'analyse de la concentration en NO ₂ , (A) par calcul de l'aire entre le spectre du NO ₂ et du blanc, (B) par calcul de l'aire du spectre d'absorption [139] reproduit avec l'accord de l'auteur _____	100
Figure 57 : Étalonage de la concentration en NO ₂ dans la cavité en fonction de (A) l'aire entre le blanc et le NO ₂ , (B) l'aire du spectre d'absorption. Barres d'erreur et hyperboles de confiances à 95%, 20 répliques, Correction par encadrement. [139] reproduit avec l'accord de l'auteur _____	101
Figure 58 : (A) Influence de l'énergie du laser sur la densité électronique mesurée avec un laser IR avec un délai de 1 μ s et une porte de 0.5 μ s, (B) influence du délai de mesure sur la densité du plasma en fonction de la pression mesurée avec un laser UV à 5.3 mJ, (C) influence de l'énergie du laser sur la température mesurée avec un laser IR avec un délai de 1 μ s et une porte de 0.5 μ s, (D) influence du délai sur la température du plasma avec un laser UV à 5.3 mJ. Barres d'erreur à 95%, 3 répétitions. [143] reproduit avec l'accord de l'auteur _____	102
Figure 59 : Schéma d'une ICP-OES [144] _____	104
Figure 60 : Spectres de la raie du lithium à 670,8 nm obtenus en ICP-OES, avec un ajustement gaussien (A) ou avec un ajustement lorentzien (B). Il s'agit du même spectre, l'échantillon est à l'abondance isotopique naturelle. Ligne bleue continue : données brutes, ligne orange pointillée : fonction d'ajustement, ligne continue jaune : résidus de l'ajustement. _____	106
Figure 61 : Évolution de la longueur d'onde de la raie mesurée en fonction du temps, ronds oranges : fonction d'ajustement gaussienne, ronds bleus : fonction d'ajustement lorentzienne _____	107
Figure 62 : Étalonage de l'abondance isotopique en lithium 6 en fonction de la longueur d'onde mesurée par ICP-OES, 20 répétitions, les hyperboles de confiance et les barres d'erreurs sont à 95% et s'appliquent à une mesure. _____	108
Figure 63 : (A) Spectres GD-OES d'échantillons de lithium dans une matrice de cuivre à 0% de ⁶ Li (bleu) et 7,5% de ⁶ Li (orange), les flèches bleues et rouges montrent les la localisation des raies de respectivement du ⁷ Li et du ⁶ Li conformément à la structure fine du lithium qui est rappelée en (B).(B) Spectre théorique de la raie du lithium à 670,8 nm avec la structure fine des isotopes majoritaires du lithium [9] reproduit avec l'accord de l'auteur _____	110
Figure 64 : Ajustement gaussien simple (A) et lorentzien simple (B) d'une raie d'argon. Ajustements à 4 fonction gaussiennes (C) et lorentziennes (D) de la raie du lithium sur un échantillon à 3,5% en ⁶ Li. Ligne continue bleue : données brutes, ligne pointillée orange : ajustement, ligne jaune continue : résidus absolus _____	111
Figure 65 : Évolution (A) du spectre en fonction du temps, (B) de la longueur d'onde de la raie D1 ⁷ Li en fonction du temps, sur un échantillon de carbonate de lithium à l'isotopie naturelle _____	112
Figure 66 : Spectres du lithium à 7,5% ⁶ Li dans du cuivre (bleu et orange) et 95,5% ⁶ Li dans de l'argent (jaune et gris) analysés en GD-OES _____	112
Figure 67 : Ajustement de la structure fine des spectres obtenues en GD-OES sur une pastille d'argent contenant du carbonate de lithium à (A) 7,5% et (B) 95,5%, noir : données avec soustraction du bruit	

- de fond, orange : ajustement de la structure fine, gris : D1 ^7Li , jaune : D2 ^7Li , bleu D1 ^6Li , vert : D2 ^6Li , ajustement par des fonctions de Gauss _____ 113
- Figure 68 : Évolution (A) du diamètre et (B) de la profondeur du cratère en fonction du nombre de tirs laser mesurés au profilomètre optique en lumière verte sur un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium. Les barres d'erreur indiquent la répétabilité de la mesure (2σ sur 3 répétitions). _____ 118
- Figure 69 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ^6Li avec des hyperboles de confiance à 95% sur de l'époxy contenant du carbonate de lithium, mesures mono-tir. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (B) exemple de spectre brut mono-tir correspondant _____ 119
- Figure 70 : Évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption en fonction du nombre de tirs laser, points bleus : valeur moyenne de 3 répétitions, ligne grise : 1 écart-type sur les trois répétitions, lignes oranges : longueurs d'onde mesurées à 7,5 et 95,5% en ^6Li de la courbe d'étalonnage, ligne orange pointillée : incertitude sur les longueurs d'ondes à 7,5 et 95,5% en ^6Li issues de la courbe d'étalonnage à 95% de confiance. _____ 120
- Figure 71 : Spectres des composés purs constitutifs des électrolytes solides d'intérêt, sans soustraction du fond. En violet le LLZTO, en vert le POE LiTFSI et en jaune le lithium métal. Tous les échantillons sont à l'isotopie naturelle. Les spectres (A), (B) et (C) ont été mesurés sous argon tandis que les spectres (D), (E) et (F) ont été mesurés sous vide. Temps d'intégration 0,1 ms et énergie 2,9 mJ. Chaque spectre correspond à une moyenne de 20 répliques _____ 122
- Figure 72 : Longueurs d'onde mesurées pour des échantillons à 7,5% et 95,5% de ^6Li , répétabilité à 1 sigma et 20 répliques, mesures sous vide, lithium métal en orange et polymère en bleu _____ 123
- Figure 73 : (A) Spectre brut du premier tir, (B) évolution des contributions en pourcentage des spectres purs en fonction du nombre de tirs, (C) spectre brut du tir numéro 50. Orange : polymère, bleu : lithium métal, gris : LLZTO, mesures sous vide, énergie du laser 2,9 mJ _____ 124
- Figure 74 : Graphes 2D de corrélation de Pearson sur des matériaux triple couches : (A) sur nos échantillons multicouches de batteries présentés précédemment, (B) graphe issu de la littérature [154] _____ 124
- Figure 75 : Image microscope de cratères de micro-ablation en mono-tir sur le POE LiTFSI, énergie : 10 μJ _____ 126
- Figure 76 : (A) Photo de l'échantillon de POE LiTFSI enduit sur une feuille de cuivre sous le profilomètre optique à la fin des expériences, (B) vitesse d'altération du polymère en fonction du temps, mesures effectuées sous air, chaque couleur de courbe correspond à un point de repère (une petite irrégularité de surface) défini au préalable sur l'échantillon, on suit donc l'évolution de leur profondeur en fonction du temps. La vitesse est donc calculée comme la variation de profondeur sur le temps écoulé _____ 127
- Figure 77 : (A) Spectre IR du POE LiTFSI en fonction du temps écoulé. Rouge : 0 min, vert : 8 min, gris : 1000 min, les astérisques indiquent les raies d'intérêt pour l'altération. (B) : évolution des maxima d'absorbance des raies d'intérêt en fonction du temps, jaune : 1184 cm^{-1} , bleu : 1351 cm^{-1} , orange : 1342 cm^{-1} et gris 1280 cm^{-1} _____ 128
- Figure 78 : Surface d'un échantillon de POE LiTFSI observé au microscope optique en lumière blanche après une exposition 24 h à l'air ambiant _____ 128
- Figure 79 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en ^6Li avec des hyperboles de confiance à 95% sur le POE LiTFSI, mesures mono-tir. La longueur d'onde de la raie est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le

<i>nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (B) exemple de spectre brut correspondant</i>	129
<i>Figure 80 : Principe de fonctionnement d'un capteur confocal chromatique</i>	132
<i>Figure 81 : (A,C) Spectre moyen des 3 répétitions de 100 spectres moyennés chacune avec répétabilité à 2σ, (B) longueur d'onde centrale mesurée par ajustement de la raie d'émission pour chacune des 3 répétitions de chaque configuration, barres d'erreur à 95%. En bleu les matrices obtenues par mise en place de l'échantillon dans le plan focal avec les pointeurs laser et en orange avec le capteur confocal chromatique. Échantillon de carbonate de lithium analysé à 10 μJ sous argon.</i>	132
<i>Figure 82 : (A) photo du montage à multiples voies de collecte, (B) schéma du positionnement des voies de collecte autour du plasma</i>	133
<i>Figure 83 : Spectres moyens avec barres d'erreur à 95% sur 3 répétitions de 100 accumulations permettant de comparer le signal récupéré entre le montage à multiples voies de collectes (en orange) et de la fibre nue (en bleu)</i>	135
<i>Figure 84 : (A) Schéma de la cellule pour analyse à haute résolution spatiale sous atmosphère contrôlée, (B) photo de la cellule.</i>	136
<i>Figure 85 : Schéma de la méthode de calcul des différentes grandeurs utilisées pour comparer les spectromètres [143] reproduit avec l'accord de l'auteur</i>	138
<i>Figure 86 : Histogramme comparatif des différents couples spectromètre/détecteur. Bleu : rapport signal sur bruit, vert : intensité retranchée du fond normalisée, jaune : rapport signal sur fond. [143] reproduit avec l'accord de l'auteur</i>	138
<i>Figure 87 : Courbe d'étalonnage de la concentration en lithium dans les échantillons d'hydrogénocarbonate de sodium avec le système de collecte à 2 mm du plasma et le THR1000, régression quadratique, barres d'erreur à 2σ, 3 répliques de 1000 spectres moyennés.</i>	139
<i>Figure 88 : Courbe d'étalonnage de la concentration en lithium dans les échantillons d'hydrogénocarbonate de sodium avec le système de collecte à 6,4 cm du plasma et le FHR640, régression quadratique, barres d'erreur à 2σ, 9 répliques de 100 spectres moyennés.</i>	140
<i>Figure 89 : Dispersion des valeurs des répliques en fonction de la concentration en lithium dans l'échantillon. (A) ancienne instrumentation μ-LIBS avec spectromètre THR1000, 3 répliques de 1024 spectres moyennés, (B) μ-LIBS évoluée avec spectromètre FHR640, 9 répliques de 100 spectres moyennés</i>	141
<i>Figure 90 : Cartographies des trois répliques du point à 90 ppm de l'étalonnage avec l'ancienne version de la μ-LIBS et le THR1000 classés par ordre d'aire de raie à mi-hauteur moyenne croissante</i>	141
<i>Figure 91 : Cartographie de l'abondance isotopique en lithium 6 sur la pastille double de carbonate de lithium, 90 000 points, résolution latérale de 10 μm.</i>	142
<i>Figure 92 : Évolution de la longueur d'onde centrale de la raie moyennée selon l'axe y en fonction du numéro de la colonne de mesure (A) moyennée selon toute la hauteur de l'image, (B) moyennée seulement sur le bas de la cartographie</i>	143
<i>Figure 93 : Analyse au profilomètre optique (A) de la surface d'un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium avant ablation, (B) de cratères mono-tirs à haute résolution latérale sur l'échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium. L'accroissement apparent de la profondeur des cratères sur les profils en Y est dû au fait que ceux-ci ne sont pas tous alignés verticalement.</i>	144
<i>Figure 94 : (A) Étalonnage LIBS de l'abondance isotopique en lithium dans un échantillon d'époxy contenant du carbonate du lithium, hyperboles de confiance et incertitudes à 95%, 3,3 μm de résolution latérale, mesures mono-tir. La longueur d'onde de la raie d'émission est affichée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium sont de moins de 0,1%. (B) exemple de spectre brut correspondant</i>	145

Figure 95 : (A) Photo de la surface de l'échantillon prise à la loupe binoculaire après l'analyse, (B) cartographie LIBS de l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ avec une limite basse de signal de de 575 coups, 350 *350 tirs laser avec un pas de 7 μm	146
Figure 96 : ACP sur les données prétraitées de l'échantillon mosaïque d'époxy, présentation des 9 premières composantes et de leurs scores	147
Figure 97 : Résultats de l'étude de la cartographie mosaïque en MCR-ALS à 4 composantes. Spectre des composantes en haut et scores associés en bas	148
Figure 98 : Processus de fusion d'images à partir des scores des analyses ACP et MCR-ALS	149
Figure 99 : Schéma comparatif des méthodologies de traitement des données et des résultats obtenus	149
Figure 100 : (A) Géométrie de la cavité utilisée dans cette thèse, (B) géométrie de la cavité envisagée pour la suite, bleu : laser, rouge : passage de la lumière de la LED, jaune : plasma, marron : échantillon.	155

Liste des tableaux

Tableau 1 : Raies du fer neutre (Fe I) utilisées pour les diagrammes de Boltzmann, avec la longueur d'onde (λ) ; l'énergie du niveau excité i (E_i , exprimée en eV) ; l'énergie du niveau bas j (E_j , exprimée en eV) ; le degré de dégénérescence du niveau excité i (g_i , sans dimension) ; le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition (A_{ij} , exprimée en s^{-1}) et l'incertitude relative du coefficient d'Einstein (exprimée en %). [9] issues des données NIST	38
Tableau 2 : Exemples des techniques utilisées pour comprendre l'électromobilité du lithium dans les batteries par traçage isotopique, tableau inspiré de [23]	45
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des techniques analytiques pouvant être utilisées pour le traçage isotopique du lithium dans les batteries	51
Tableau 4 : Informations sur les raies spectroscopiques du lithium à 670,8 nm [40]	54
Tableau 5 : Abondance isotopique des échantillons de carbonate de lithium.	63
Tableau 6 : Concentrations en lithium dans les pastilles de NaHCO_3 contenant du Li_2CO_3 pour l'étude de la limite de détection.	64
Tableau 7 : Abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ dans les échantillons d'époxy contenant du carbonate de lithium.	65
Tableau 8 : Abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ dans les échantillons de POE LiTFSI	67
Tableau 9 : Caractéristiques techniques du système MobiLIBS	68
Tableau 10 : Paramètres de mesure des échantillons avec l'instrumentation MobiLIBS.	70
Tableau 11 : Caractéristiques techniques de l'instrumentation μ -LIBS.	71
Tableau 12 : Paramètres de mesure des échantillons avec l'instrumentation μ -LIBS.	72
Tableau 13 : Dimensions des cratères obtenus pour différents échantillons, énergie 5,3 mJ, répétabilité à 1σ sur une série de 10 répétitions de cratères mono-tirs.	79
Tableau 14 : Performances analytiques de l'analyse LIBS de l'abondance isotopique du lithium dans le POE LiTFSI, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$	81
Tableau 15 : Performances analytiques de l'analyse LIBS de l'abondance isotopique du lithium dans le Li_2CO_3 , a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$	83
Tableau 16 : Performances analytiques de l'analyse LIBS de l'abondance isotopique du lithium dans le Li_2CO_3 , a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$	88

Tableau 17 : Paramètres d'acquisition des spectres _____	99
Tableau 18 : Caractéristiques des solutions échantillons utilisées pour l'analyse ICP-OES _____	105
Tableau 19 : Conditions opératoires de l'ICP-OES _____	105
Tableau 20 : Performances analytiques de l'analyse isotopique du lithium en longueur d'onde par ICP-OES, 20 répliques, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ^6Li _____	108
Tableau 21 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'analyse de GD-OES _____	109
Tableau 22 : Paramètres de l'analyse isotopique du lithium par GD-OES _____	110
Tableau 23 : Performances analytiques de l'analyse LIBS pour l'isotopie du lithium dans de l'époxy contenant du carbonate de lithium, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ^6Li _____	119
Tableau 24 : Performances analytiques de l'analyse isotopique du lithium par LIBS dans le POE LiTFSI, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ^6Li _____	129
Tableau 25 : Caractéristiques techniques des deux systèmes étudiés. _____	134
Tableau 26 : Caractéristiques des différents couples spectromètre/détecteur utilisés _____	137
Tableau 27 : Paramètres de mesure pour l'étalonnage en concentration en lithium avec le spectromètre FHR640 et les évolutions de la μ -LIBS _____	140
Tableau 28 : Performances analytiques de l'analyse isotopique du lithium par LIBS dans de l'époxy contenant du Li_2CO_3 , a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ^6Li _____	145

Liste des équations

Équation 1 : Principe d'incertitude d'Heisenberg, Δ_t durée de vie de l'état excité (s), Δ_E différence énergétique entre les niveaux (J), c vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), h constante de Planck (J.s), Δ_λ élargissement en longueur d'onde de la raie (m) [9] _____	27
Équation 2 : Élargissement naturel à mi-hauteur $\Delta\lambda(\text{LTMHNaturel})$. λ_0 longueur d'onde de la raie d'émission (m), A_{ab} : coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition ab (s^{-1}), c : vitesse de la lumière dans le vide ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) [33] _____	28
Équation 3 : Décalage de longueur d'onde d'une particule émettrice par effet Doppler $\Delta\lambda$. λ_0 : longueur d'onde centrale d'émission (nm), c : vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), v : vitesse de la particule ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), $\Delta\lambda$ décalage spectral induit (nm) [9] _____	28
Équation 4 : Élargissement Doppler total à mi-hauteur de la raie $\Delta\lambda(\text{LTMHDoppler})$ (nm). k_B : constante de Boltzmann ($\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), c : vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), T : température du plasma (K), m : masse de la particule (kg), λ : longueur d'onde centrale d'émission (nm) [37,40] _____	29
Équation 5 : Élargissement résonant à mi-hauteur $\Delta\lambda(\text{LTMHRésonant})$. g_f : poids statistique du niveau fondamental, g_r : poids statistique du niveau résonant, f_r : force d'oscillateur du niveau résonant, N_0 : densité des espèces dans le niveau fondamental (m^{-3}), q_e : charge électronique (C), λ_0 : longueur d'onde centrale de la transition (m), ϵ_0 : permittivité du vide ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), m_e : masse électronique (kg), c : vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) [33] _____	30
Équation 6 : Élargissement spectral $\Delta\lambda(\text{LTMHVan der Waals})$ et décalage de longueur d'onde Δd Décalage_Van der Waals par élargissement de Van der Waals (m). C_6 : constante d'interaction de Van der Waals ($\text{m}^6\cdot\text{s}^{-1}$), β : vitesse relative moyenne des deux particules ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), N_0 densité des perturbateurs neutres (m^{-3}), λ_0 : longueur d'onde centrale de la transition (m), c : vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) [33] _____	30

Équation 7 : Élargissement Stark à mi-hauteur (m), α_0 : paramètre d'élargissement dû aux ions, w_e : coefficient d'élargissement à mi-largeur à mi-hauteur dû aux électrons (m), c_0 : constante égale à 0.75 pour les atomes neutres et 1,2 pour les ions, r : rapport entre la distance moyenne entre deux ions et la longueur de Debye [33]	31
Équation 8 : Décalage Stark (m), α_0 : élargissement dû aux ions, d_e : déplacement dû aux électrons (m), w_e : la largeur à mi-hauteur due aux électrons (m), α_0 : paramètre d'élargissement dû aux ions, c_0 : constante égale à 0.75 pour les atomes neutres et 1,2 pour les ions, r : rapport entre la distance moyenne entre deux ions et la longueur de Debye [33]	31
Équation 9 : Expressions des paramètre d'élargissement dû aux ions α_0 , et de la largeur à mi-hauteur due aux électrons w_e (m).	31
Équation 10 : Élargissement Stark. $\Delta\lambda_{Stark}$: largeur de la raie produite par élargissement Stark (pm), N_e^{ref} : densité électronique de référence pour laquelle w est défini (cm^{-3}), w : paramètre d'élargissement Stark (pm), N_e : densité électronique du milieu (cm^{-3}) [44]	32
Équation 11 : Élargissements totaux de Lorentz et de Gauss [9]	32
Équation 12 : Élargissement de Voigt dans le cas où les élargissements gaussien et lorentzien sont égaux [9]	32
Équation 13 : Densité spectrale du rayonnement $w\nu T\nu$, h : constante de Planck ($J.s$), ν : fréquence de rayonnement (s^{-1}), c : vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), k_B : constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), T_r : température de rayonnement (K)	35
Équation 14 : Loi de Maxwell-Boltzmann, T : température du milieu (K), T_e : température électronique (K), k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), m : masse de la particule (kg), N : nombre de particules, v : vitesse de la particule (m/s) [9]	35
Équation 15 : Équation de Boltzmann, T : température du milieu (K), N : densité volumique totale de l'espèce considérée (m^{-3}), N_i : densité électronique de l'espèce ionisée i (m^{-3}), E_i : différence d'énergie entre le niveau d'énergie i et l'état fondamental (J), g_i : degrés de dégénérescence du niveau i , $Z(T)$: fonction de partition de l'espèce, k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$) [9]	36
Équation 16 : Loi de Saha, k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), h : constante de Planck ($m^2.kg.s^{-1}$), m_e : masse d'un électron (kg), E_{IP} : potentiel d'ionisation de l'élément (J), N_e , N_i , N_{i+1} : densité électronique du plasma, de l'espèce ionisée i fois et $i+1$ fois (m^{-3}), $Z_i(T)$ et $Z_{i+1}(T)$ fonctions de partition de l'espèce ionisée i et $i+1$ fois à la température T [9]	36
Équation 17 : Critère de Mc Whirter, ΔE : différence d'énergie entre les deux niveau de transition (eV), T : température (K), N_e : densité électronique (cm^{-3}) [52]	37
Équation 18 : Intensité d'émission d'une espèce X lors de la transition d'un niveau I vers un niveau J , k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), h : constante de Plank ($m^2.kg.s^{-1}$), λ_{IJ} : longueur d'onde de la transition radiative (m), c : vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$), E_I énergie du niveau I (J), A_{IJ} : coefficient d'Einstein démission spontanée (s^{-1}), T_e : température électronique du plasma (K), I_{IJ} : intensité lumineuse d'émission ($W.sr^{-1}$), $N_{Z,X}$: nombre d'atomes ionisés Z fois émetteurs de l'espèce X [9]	37
Équation 19 : Régression linéaire du graphe de Boltzmann [9,54]	37
Équation 20 : Densité électronique du plasma N_e (cm^{-3}), N_e^{ref} : densité électronique de référence (cm^{-3}), w : paramètre d'élargissement collisionnel pour une densité électronique de référence (pm) [9]	39
Équation 21 : Énergie des photons ΔE (J), h : constante de Planck ($J.s$), c : vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), λ : longueur d'onde du photon (m), σ : nombre d'onde (m^{-1}) [9]	52
Équation 22 : Équation de calcul du décalage isotopique par effet de masse. m_r : masse réduite de l'électron (kg), m_e : masse de l'électron (kg), M_1 : masse du noyau 1 (kg), M_2 : masse du noyau 2 (kg), ΔM : différence de masse des noyaux (kg), $\Delta\sigma$: décalage (cm^{-1}), σ : nombre d'onde (cm^{-1}) [9,113]	52
Équation 23 : Calcul de l'abondance isotopique (en pourcentage atomique) en fonction du nombre d'atomes correspondant à l'isotope i (I_{iso})	61

Équation 24 : Équation des hyperboles de confiance en fonction de la concentration d'entrée. Y_c : longueur d'onde calculée à partir des paramètres de la régression linéaire, t : coefficient de Student à 95% pour le nombre de concentrations, s_{xy} : écart-type entre de la valeur prévue y et chaque x de la régression, x_m : moyenne des concentrations, p : nombre de répliques, n : nombre de concentrations, $S(x_i - x_m)$: somme des carrés des écarts entre les concentrations et leur moyenne. _____	75
Équation 25 et Équation 26 : Expressions des incertitudes relatives à 50% pour des mesures de tirs accumulés et des mesures mono-tir, t : coefficient de Student à 95% pour le nombre de concentration, s_{xy} : écart type entre valeur prévue y et chaque x de la régression, x_m : moyenne des concentrations, p : nombre de répliques, n : nombre de concentrations, a : pente de la régression _____	75
Équation 27 : Expression de la répétabilité de la mesure tir-à-tir en fonction des sources d'incertitudes _____	92
Équation 28 : Expression de la reproductibilité des mesures d'analyse isotopique du lithium par LIBS en fonction des sources d'incertitudes, le facteur 100 est utilisé pour tenir compte de l'accumulation des tirs laser _____	92
Équation 29 : Expression de l'intensité transmise $T_c(\lambda)$, $T(\lambda)$: coefficient de transmission des miroirs, F : finesse de la cavité, $\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption de l'espèce mesurée (cm^{-1}), L : longueur de la cavité (cm) _____	94
Équation 30 : Expression du rapport du signal sur celui du fond, T_c , $BB\lambda$: transmittivité de la cavité intégrée sur un intervalle spectral libre (0 pour le fond et α dans le cas de la présence de l'espèces absorbante), $R(\lambda)$: coefficient de réflexion des miroirs, $\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption de l'espèce mesurée (cm^{-1}), L : longueur de la cavité (cm) _____	95
Équation 31 : Expression du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ (cm^{-1}), $R(\lambda)$: coefficient de réflexion des miroirs, L : longueur de la cavité (cm) _____	95
Équation 32 : Expression du rapport des signaux en fonction de la longueur d'onde ($s(\lambda)$) à partir de l'intensité de l'espèce absorbante $I_{abs}(\lambda)$ (coups), du blanc $I_0(\lambda)$ (coups) et du fond électronique $G(\lambda)$ (coups) [139] _____	95
Équation 33 : Expression du vecteur d'un rayonnement après traversée d'une lentille, h_0 : hauteur initiale et θ_0 : angle initial par rapport à l'axe optique du rayonnement, h_1 : en sortie et θ_1 : en sortie par rapport à l'axe optique du rayonnement [141] _____	97
Équation 34 : Expression du vecteur d'un rayonnement après traversée d'un système optique avec n réflexions, p_n : vecteur de sortie, p_0 vecteur en entrée du système, T^n : matrice de transfert équivalente au système [141] _____	98
Équation 35 : Condition de stabilité d'une cavité [141] _____	98
Équation 36 : Condition de stabilité d'une cavité linéaire à deux miroirs [141] _____	98
Équation 37 : Calcul du coefficient de corrélation linéaire r , x et y : jeux de données (ici les intensités des spectres individuels), \bar{x} et \bar{y} moyenne de tous le x_i et y_i [155] _____	124
Équation 38 : Expressions des critères pour l'étude comparatives des spectromètres du laboratoire. S/N : rapport signal sur bruit, $I - F$: intensité retranchée du fond moyen, σ_F : écart-type du fond, S/F : rapport signal sur fond, F : fond moyen, $(I-F)_{normalisé}$: intensité retranchée du fond normalisée, N : nombre d'accumulations, P : largeur de la porte d'acquisition [143] _____	138
Équation 39 : Expression de calcul de la limite de détection (LDD) choisie, $\sigma_{0,ppm}$: écart type de la série de valeurs, pente : valeur de la pente entre les concentrations à 0 et 22 ppm _____	139

Introduction générale

La spectroscopie de plasma induit par laser communément appelée LIBS (pour *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) est une technique optique développée en 1963 [1] permettant l'analyse élémentaire d'échantillons de manière rapide, directe, sous atmosphère ambiante, sans contact et sans étape de préparation. Ils peuvent être solides, liquides, gazeux ou même sous forme d'aérosols bien que la grande majorité des échantillons étudiés par LIBS soient des solides [2]. Les spectres obtenus permettent d'obtenir la composition élémentaire d'un matériau de manière qualitative ou quantitative. C'est la grande polyvalence de cette technique qui a permis son utilisation aussi bien sur le terrain avec des systèmes compacts de la taille d'un pistolet, en ligne (pour le suivi de composition d'alliages par exemple), dans le domaine de la recherche ou encore sur les robots mobiles martiens Perseverance et Curiosity [2,3]. Des systèmes de laboratoire permettant d'obtenir des cartographies élémentaires avec des résolutions spatiales allant jusqu'au micron ont également été développés pour des applications allant de la science des matériaux à la géologie en passant par l'analyse d'échantillons biologiques [4–7].

La LIBS est une technique optique permettant de différencier tous les atomes par leurs différentes raies d'émission, cependant l'analyse isotopique n'est pas réalisable sur tous les éléments. En effet, pour différents isotopes dont les raies d'émission sont extrêmement proches et en raison d'un élargissement des raies dû à des phénomènes physiques ayant lieu dans le plasma, les raies des isotopes ne sont pas toujours distinguables les unes des autres. C'est notamment le cas du lithium dont les raies d'émission des deux isotopes stables (le lithium 6 et le lithium 7) à 670,8 nm ne sont séparées que de 15,8 pm [8]. Ce n'est que lors de la thèse de Kevin Touchet soutenue en 2020 [9], qu'une méthodologie permettant l'analyse isotopique du lithium par LIBS est présentée. Auparavant nommée LIBRIS (pour *Laser-Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry*), cette méthodologie utilise le décalage en longueur d'onde de la raie interférée des deux isotopes pour remonter à l'abondance isotopique du lithium dans l'échantillon.

De nombreux domaines ont recours à l'analyse isotopique comme la géologie, la biologie, l'énergie nucléaire ou les batteries Li-ion [10–18]. Le développement de nouvelles batteries est un domaine en plein essor avec notamment la volonté de décarboner nos énergies que ce soit par le stockage de l'électricité produite par les sources renouvelables ou encore dans le domaine des transports [19–21].

Les batteries majoritairement commercialisées de nos jours sont de technologie lithium-ion de génération 3, c'est-à-dire fonctionnant avec un électrolyte liquide [22] composé en général d'un mélange de carbonates de lithium. Cependant elles sont limitées en termes de capacité et de sécurité. Une voie actuellement en cours de recherche est le développement d'électrolytes solides pour remplacer les électrolytes liquides inflammables et toxiques (ce qui améliore leur sécurité) et permettant l'utilisation d'une anode en lithium métal (ce qui améliore leur capacité) [19]. Pour développer cette technologie de batteries il faut cependant mieux comprendre les mécanismes régissant la mobilité des ions lithium dans l'électrolyte, matériau lui-même lithié [10]. Afin d'étudier ce transfert, une technique de traçage isotopique a été proposée : un des éléments de la cellule électrochimique est enrichi en lithium 6 tandis que les autres composants sont naturellement riches en lithium 7. Le transfert du lithium peut alors être évalué par des techniques d'analyse isotopique résolues spatialement. La dimension spatiale est ici très importante car un intérêt particulier est

porté au transport du lithium aux interfaces entre électrodes et électrolyte, ou au sein d'un électrolyte lorsque celui-ci est composé de différents matériaux. On parle alors d'électrolyte composite ou hybride.

Pour ce faire, différentes techniques analytiques peuvent être utilisées telles que la ToF-SIMS, la RMN, l'ICP-MS, la GD-MS, l'APT ou encore des techniques basées sur le couplage entre l'ablation laser et la spectroscopie. Un tel travail a été mené en collaboration avec le Liten du CEA Grenoble en mettant en œuvre une combinaison de ToF-SIMS et de RMN à l'état solide afin d'étudier les mécanismes de transport du lithium dans des électrolytes solides [10,23–25]. Les techniques analytiques basées sur le couplage entre l'ablation laser et la spectroscopie sont très intéressantes pour notre étude car elles permettent de faire des mesures rapides avec peu voire aucune étape de préparation des échantillons.

En particulier, la technique LIBS pour l'analyse isotopique du lithium permettrait ainsi de fournir davantage de données sur la mobilité du lithium dans des électrolytes solides à des fins d'inter-comparaison avec d'autres techniques analytiques telles que la ToF-SIMS et la RMN du solide, voire pour alimenter la modélisation du transport du lithium.

L'objectif de cette thèse est donc de développer cette technique pour permettre l'analyse isotopique à haute résolution spatiale ($< 10 \mu\text{m}$) du lithium dans des électrolytes solides de batteries. Les recherches se sont concentrées sur deux axes : le premier consiste à réaliser des analyses isotopiques du lithium dans des matériaux de batteries à électrolyte solide tandis que le second vise à réaliser ces mêmes analyses à haute résolution spatiale.

Le **chapitre 1** présente un état de l'art des techniques analytiques pouvant être utilisées pour l'étude d'échantillons de batteries par traçage isotopique du lithium. Nous présenterons dans un premier temps la technique LIBS utilisée dans cette thèse ainsi que quelques considérations physiques sur le plasma nécessaires à la compréhension de ce travail. La technologie des batteries sera ensuite brièvement introduite afin de justifier le besoin en techniques analytiques permettant leur étude par traçage isotopique. Ces techniques seront détaillées avant d'introduire la méthodologie permettant l'analyse isotopique du lithium par LIBS.

Le **chapitre 2** décrit les échantillons, instrumentations et méthodologies utilisées dans ce travail.

Le **chapitre 3** présente les résultats de l'étude de l'analyse isotopique du lithium par spectrométrie optique. Nous investiguons l'applicabilité de la technique LIBS à l'analyse isotopique quantitative dans un polymère d'électrolyte solide de batteries avant d'explorer les voies d'amélioration de la résolution latérale de la mesure. Les recherches menées sur le développement d'une nouvelle instrumentation couplant ablation laser et spectrométrie d'absorption en cavité sont ensuite présentées. Et enfin nous présentons le dernier axe d'investigation des possibilités de l'analyse isotopique du lithium en transférant notre méthodologie à d'autres techniques spectroscopiques que sont l'ICP et la GD équipées d'un détecteur optique.

Le **chapitre 4** développe l'analyse isotopique à haute résolution spatiale en profondeur et en surface. Cette mesure isotopique en profondeur est réalisée sur des systèmes modèles et réels. Nous présentons ensuite les premières cartographies d'abondance isotopique du lithium par LIBS ainsi que les évolutions de l'instrumentation mises en place pour permettre l'analyse d'échantillons de cellules électrochimiques complètes.

Chapitre 1 : État de l'art

Le lithium est un élément d'intérêt dans de nombreux domaines tels que la géochimie, l'archéologie, la biochimie et les énergies [26]. À cause de la demande croissante de cet élément notamment dans le milieu en plein essor des batteries, le lithium a été catégorisé comme un matériau critique en 2024 par l'Union Européenne [27] induisant différentes actions politiques (favorisation du recyclage, création d'accords commerciaux, ...) [21]. Cette utilisation croissante du lithium dans de nombreux domaines se traduit également par une augmentation des besoins de caractérisation élémentaire et isotopique de cet élément. C'est dans ce contexte que s'inscrit le développement de la LIBS pour l'analyse isotopique à haute résolution spatiale du lithium. L'objectif de cette thèse est de démontrer la faisabilité de cette approche sur des matériaux modèles mais également sur des matériaux d'intérêt pour une application donnée. Il a ainsi été choisi d'appliquer cette technique à la caractérisation des électrolytes solides de batteries développés au LITEN du CEA Grenoble.

Dans ce chapitre, la technique LIBS utilisée au cours de cette thèse sera dans un premier temps présentée, ainsi que certaines considérations physiques sur le plasma qui seront nécessaires afin de mieux comprendre la suite de ce travail. La technologie des batteries sera ensuite détaillée avant de se focaliser sur les batteries à électrolyte solide qui constituent l'application principale visée dans le cadre de cette thèse. La justification du besoin en techniques analytiques permettant de faire l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale dans les solides sera ensuite exposée. Certaines techniques analytiques permettant de répondre à ce besoin seront alors introduites et leur applicabilité à notre problématique sera discutée. Enfin, la méthodologie d'analyse isotopique du lithium par LIBS sera exposée.

1. Présentation de la LIBS

La spectroscopie de plasma induit par laser communément appelée LIBS pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy proposée en 1963 [1] est une technique analytique permettant d'effectuer des analyses élémentaires d'échantillons. Ceux-ci peuvent être solides, liquides, gazeux ou encore des aérosols [2] même si le premier état physique est plus souvent rencontré de par sa facilité de mise en œuvre [28].

La LIBS permet d'effectuer des analyses à distance, sans préparation d'échantillon, avec des temps d'analyse extrêmement courts (de l'ordre de la seconde), de manière quasi non-destructive et avec une conservation de l'information spatiale en surface et en profondeur. Ce dernier point est particulièrement intéressant car une adaptation des systèmes LIBS aux besoins d'une analyse (dimension de la surface d'analyse, besoin en résolution spatiale en profondeur et/ou surface) est aisément réalisable ce qui contribue à la grande versatilité de la technique.

On présentera dans un premier temps le principe de la LIBS puis les phénomènes influant sur le signal obtenu avant d'introduire différentes méthodologies pour la caractérisation physique du plasma LIBS.

1.1. Principe de la LIBS

1.1.1. Présentation générale

Le principe de cette technique est assez simple : un faisceau laser impulsionnel est focalisé à la surface de l'échantillon, l'afflux d'énergie du laser induit une vaporisation d'une petite partie de l'échantillon, les atomes, ions et molécules excités se désexcitent alors en émettant de la lumière dont les raies sont caractéristiques des éléments et des transitions de désexcitation. La longueur d'onde de chaque raie renseigne sur les éléments présents tandis que la composition élémentaire peut être déterminée via des courbes d'étalonnage de l'intensité de ces raies [2]. La LIBS permet donc de faire des analyses à la fois qualitatives et quantitatives en fonction des besoins [2].

Une instrumentation LIBS se compose de 3 grands blocs : un laser impulsionnel généralement nanoseconde focalisé à la surface d'un échantillon, un système de collecte du signal émis par le plasma et un spectromètre optique permettant d'analyser le signal récupéré comme présenté Figure 1. Ces blocs sont adaptés en fonction des besoins de l'analyse tels que la précision spatiale de mesure, les éléments d'intérêt, ...

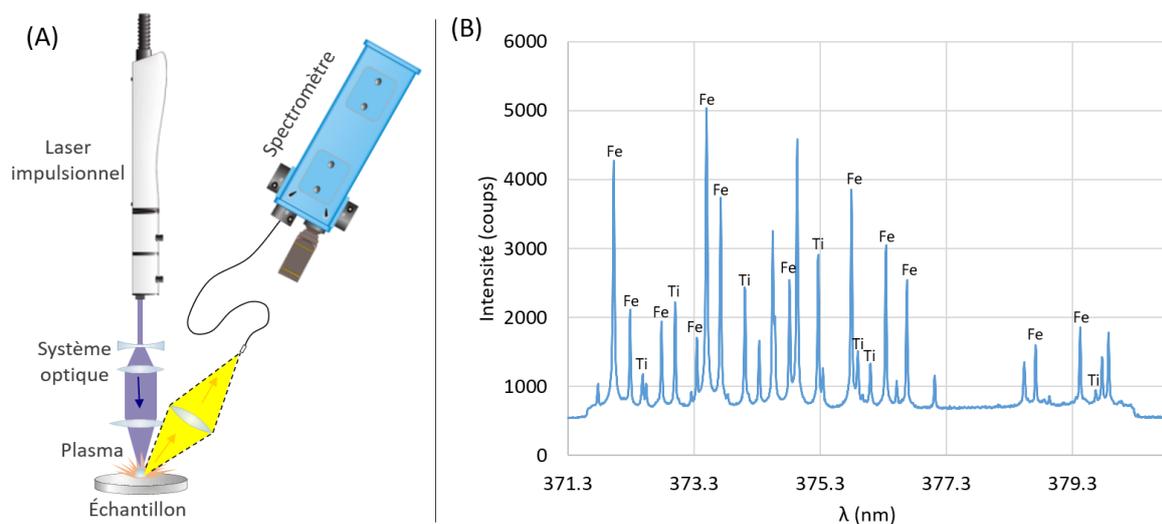


Figure 1 : (A) Principe de la LIBS inspiré de [2], (B) spectre LIBS d'un échantillon de carbonate de lithium contenant du fer et du titane

Il est cependant important de retenir que de par son mode de création par un laser impulsionnel, un plasma LIBS est transitoire contrairement aux plasmas d'ICP par exemple. Cela induit que celui-ci n'est pas stable et voit sa température, densité et émissivité varier en fonction du temps. Ces variations ne sont pas anodines car elles vont induire des variations sur le signal obtenu comme nous l'expliquerons en partie 1.2 du chapitre 1.

1.1.2. Influence des paramètres expérimentaux

Comme nous l'avons évoqué précédemment, différents paramètres expérimentaux tels que la longueur d'onde du laser, la mise en forme du faisceau, son énergie, le milieu d'analyse, les paramètres temporels du détecteur, le pouvoir de résolution du spectromètre et bien d'autres peuvent être modifiés afin de jouer sur le signal obtenu en fonction des besoins de l'analyse. Nous ne présenterons rapidement que l'influence de la longueur d'onde du laser, du milieu d'analyse et des paramètres temporels car ces paramètres ont une influence directe sur le plasma LIBS et donc sur l'information récupérée.

1.1.2.1. Longueur d'onde du laser

En fonction de la longueur d'onde du laser, l'efficacité d'ablation ainsi que la température du plasma varient. Ainsi, plus la longueur d'onde du laser est grande et plus le plasma sera chaud mais plus l'efficacité d'ablation sera faible [29]. Ainsi un laser UV a une meilleure efficacité d'ablation mais produit un plasma plus froid limitant alors l'émission du plasma. Un laser UV permet donc d'avoir des plasmas plus denses, ce qui a une influence sur l'élargissement des raies et donc sur les mesures, comme nous le verrons en partie 1.2 de ce chapitre. Il permet également de former des cratères de profondeur plus importante qu'avec un laser IR.

Cette différence d'effet des longueurs d'onde du laser sur l'efficacité d'ablation et les paramètres physiques du plasma est due au phénomène d'écrantage. En effet, au début de l'impulsion laser l'échantillon est vaporisé, puis la vapeur est ionisée par la suite de l'impulsion laser. Le plasma ainsi formé peut alors absorber l'énergie laser incident par l'effet de Bremsstrahlung inverse, c'est-à-dire par absorption de photons par les électrons lorsqu'ils entrent en collision avec un atome neutre ou ionisé. Ces électrons peuvent alors ioniser les atomes neutres majoritaires induisant alors l'apparition d'un ion et d'un autre électron qui induit une avalanche électronique donnant lieu à une forte absorption de la fin de l'impulsion laser. Cette absorption presque totale implique que la surface n'est alors plus éclairée. Comme le coefficient d'absorption par Bremsstrahlung inverse est croissant avec la longueur d'onde du laser, un laser UV connaîtra un phénomène d'écrantage moins important qu'un laser IR. [2]

1.1.2.2. Milieu d'analyse : gaz et pression

La pression ainsi que la composition du gaz ambiant influent sur les caractéristiques physiques et sur l'uniformité du plasma. Un gaz lourd aura tendance à confiner le plasma, lui permettant ainsi d'être plus uniforme en densité et en température et de limiter alors le phénomène d'auto-absorption dont le principe est explicité plus en détail en partie 1.3 du chapitre 1. Ce confinement du plasma induit également une persistance du signal [30]. À haute pression le plasma est plus confiné ce qui induit une augmentation des collisions entre les éléments du plasma et ceux du milieu ambiant [30]. Ces collisions induisent une perte d'énergie qui a pour effet de diminuer la température à la périphérie du plasma [30].

Dans le cas d'un gaz diatomique, la matière ablatée réagit avec les molécules diatomiques ce qui ajoute une source supplémentaire de perte d'énergie. Le plasma sera alors plus froid sous air que sous argon. [31]

1.1.2.3. Paramètres temporels

Dans le plasma, les éléments peuvent être sous différentes formes chimiques en fonction de sa température. Cela implique que l'émission du plasma varie en fonction du délai. En effet, à des délais courts après l'ablation, un continuum apparaît puis vient l'émission des ions avant l'émission des atomes neutres et enfin l'émission moléculaire [2].

Ainsi en fonction du délai de la mesure par rapport au tir laser, pour un même plasma étudié, le signal récupéré sera différent, le choix des paramètres temporels d'analyse est ainsi un compromis entre une émission optique suffisante et un délai suffisant pour limiter le fond continu [9].

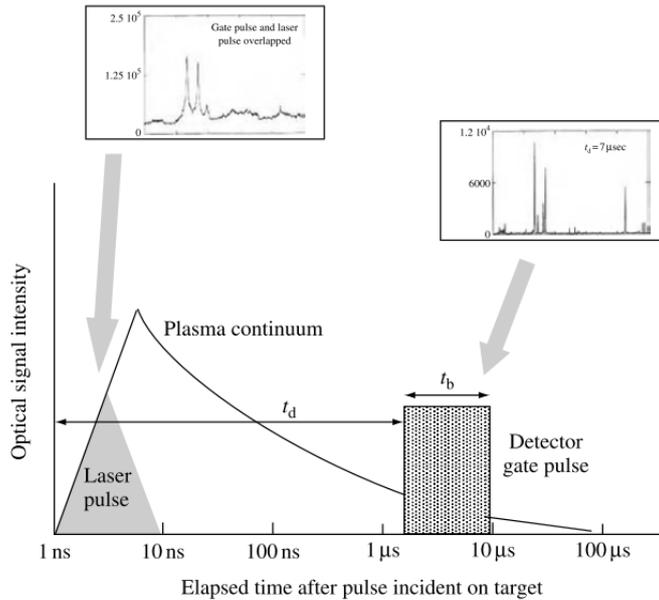


Figure 2 : Schéma de l'évolution temporelle d'un plasma LIBS, les inserts montrent le type de spectres pouvant être obtenus, t_d : délai, t_b : largeur de porte [32]

Ce fond est dû à un rayonnement continu causé par deux phénomènes physiques. Le premier est appelé Bremsstrahlung ou rayonnement continu de freinage. Ce rayonnement est produit lorsqu'un électron libre passe à proximité d'un atome neutre ou d'un ion, cela le ralentit et induit une perte d'énergie cinétique sous forme d'un photon. Le second phénomène participant au rayonnement continu est le phénomène de recombinaison radiative. Il a lieu lorsqu'un électron libre est capturé par un ion lui transférant une partie de son énergie, le surplus étant libéré sous la forme d'un rayonnement optique. Le niveau du fond diminue avec la baisse de la densité électronique du plasma.

Après refroidissement du plasma différents phénomènes deviennent majoritaires : dans un premier temps il s'agit de l'émission des ions par désexcitation (de la centaine de nanosecondes à la microseconde) puis vient l'émission par désexcitation des atomes neutres (de la microseconde à quelques microsecondes) et enfin l'émission des molécules diatomiques (de quelques microsecondes à 10 µs ou plus) [9]. Il est important de noter que les temps donnés ici sont des ordres de grandeur et qu'ils varient en fonction de nombreux facteurs expérimentaux.

La Figure 2 présente l'évolution temporelle d'un plasma et deux exemples de spectres pouvant être obtenus à court et long délai après le tir laser, illustrant bien l'influence du choix du délai sur le signal obtenu. De plus les contributions gaussiennes et lorentziennes des phénomènes d'élargissements spectraux (explicités dans la partie suivante) évoluent au cours du temps en fonction des paramètres physiques du plasma. Il est donc important de déterminer quels sont les phénomènes d'élargissement spectraux majoritaires dans nos conditions de mesure.

1.2. Les phénomènes d'élargissements spectraux

Les photons émis par désexcitation radiative d'un élément possèdent une longueur d'onde propre et caractéristique de l'écart énergétique entre les niveaux de la transition. La largeur naturelle des raies est très faible (elles présentent une distribution d'intensité autour de leur fréquence centrale

même si elles correspondent à une transition entre deux niveaux d'énergie) cependant celles mesurées expérimentalement sont beaucoup plus larges. En effet l'émission optique du plasma LIBS suit un régime transitoire, sa densité, son émissivité et sa température varient donc au cours du temps. Ces évolutions des paramètres physiques (température, densité) induisent l'apparition de phénomènes d'élargissements spectraux variant en fonction du temps, ceux-ci peuvent induire un élargissement des raies mais un décalage de la raie peut également être mesuré dans certains cas.

À cause de ces phénomènes d'élargissements spectraux les doublets résonants des isotopes du lithium à 670,7760/670,7911 et 670,7918/670,8068 nm [8] présentés en partie 4.2 de ce chapitre sont difficilement distinguables. [9] Dans le cadre de la mesure LIBS pour l'analyse isotopique du lithium on essaye en effet de distinguer un décalage isotopique en longueur d'onde de 15,8 pm, décalage faible comparé aux élargissements typiques des raies émises par un plasma d'ablation laser. Une compréhension des phénomènes d'élargissements spectraux majoritaires est donc importante.

Les différents types d'élargissements spectraux pouvant avoir lieu lors d'une analyse LIBS sont rassemblés ici. Cette partie est issue des références suivantes : [9,33–35].

1.2.1. Élargissement naturel

Le phénomène d'élargissement naturel aussi appelé largeur naturelle est inévitable et représente la largeur minimale de la raie [36]. En effet, la longueur d'onde d'émission d'un photon dépend de la différence énergétique entre le niveau excité et le niveau inférieur de la transition électronique. La transition du niveau excité au niveau inférieur émettant un photon va s'effectuer pendant un intervalle de temps Δt (durée de vie de l'état excité). Cependant comme le principe d'incertitude d'Heisenberg énonce que :

$$\Delta t * \Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \text{ donc comme } \Delta E = \frac{hc}{\lambda^2} \Delta \lambda \text{ alors } \Delta \lambda \geq \frac{\lambda^2}{2\pi c} * \frac{1}{\Delta t}$$

Équation 1 : Principe d'incertitude d'Heisenberg, Δt durée de vie de l'état excité (s), ΔE différence énergétique entre les niveaux (J), c vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$), h constante de Planck (J.s), $\Delta \lambda$ élargissement en longueur d'onde de la raie (m) [9]

Alors la longueur d'onde de la raie sera élargie de manière inversement proportionnelle à la durée de vie de la transition associée selon un profil lorentzien [37].

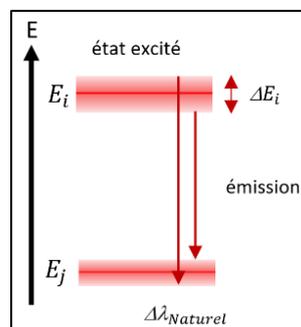


Figure 3 : Principe de l'élargissement naturel. [9] reproduit avec l'accord de l'auteur

De plus comme A_{ab} est le coefficient d'Einstein égal à l'inverse du temps caractéristique de désexcitation spontanée. L'élargissement de la raie à mi-hauteur est donné par la relation suivante :

$$\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Naturel}}) = \frac{\lambda_0^2 * A_{ab}}{2\pi c}$$

Équation 2 : Élargissement naturel à mi-hauteur $\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Naturel}})$. λ_0 longueur d'onde de la raie d'émission (m), A_{ab} : coefficient d'Einstein d'émission spontané de la transition ab (s^{-1}), c : vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$) [33]

Cet élargissement spectral est de l'ordre de 10^{-3} pm et est en général négligeable devant les autres élargissements spectraux [9]. Dans le cas de la raie du lithium I à 670,8 nm l'élargissement naturel est de **$8,8 * 10^{-3}$ pm** (selon le coefficient d'émission spontané $A_{ab}=3,6891 * 10^7 s^{-1}$ issu des données NIST [38,39]).

1.2.2. Élargissement par effet Doppler

L'effet Doppler est le décalage spectral des raies dû à la différence de mouvement entre la particule émettrice et l'observateur. Il est proportionnel à la différence de vitesse entre les deux. Or, comme dans notre cas l'observateur (fibre ou autre système de collecte) est fixe, cet écart de vitesse correspond à la vitesse de la particule émettrice. Ainsi, pour une particule se déplaçant à la vitesse v émettant un rayonnement monochromatique, le décalage de longueur d'onde sera :

$$\Delta\lambda = \pm \lambda_0 \frac{v}{c}$$

Équation 3 : Décalage de longueur d'onde d'une particule émettrice par effet Doppler $\Delta\lambda$. λ_0 : longueur d'onde centrale d'émission (nm), c : vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$), v : vitesse de la particule ($m.s^{-1}$), $\Delta\lambda$ décalage spectral induit (nm) [9]

Si la particule se rapproche de l'observateur le signe sera – (décalage vers le bleu) et si elle s'éloigne ce sera un + (décalage vers le rouge) comme présenté Figure 4 (A) et (B).

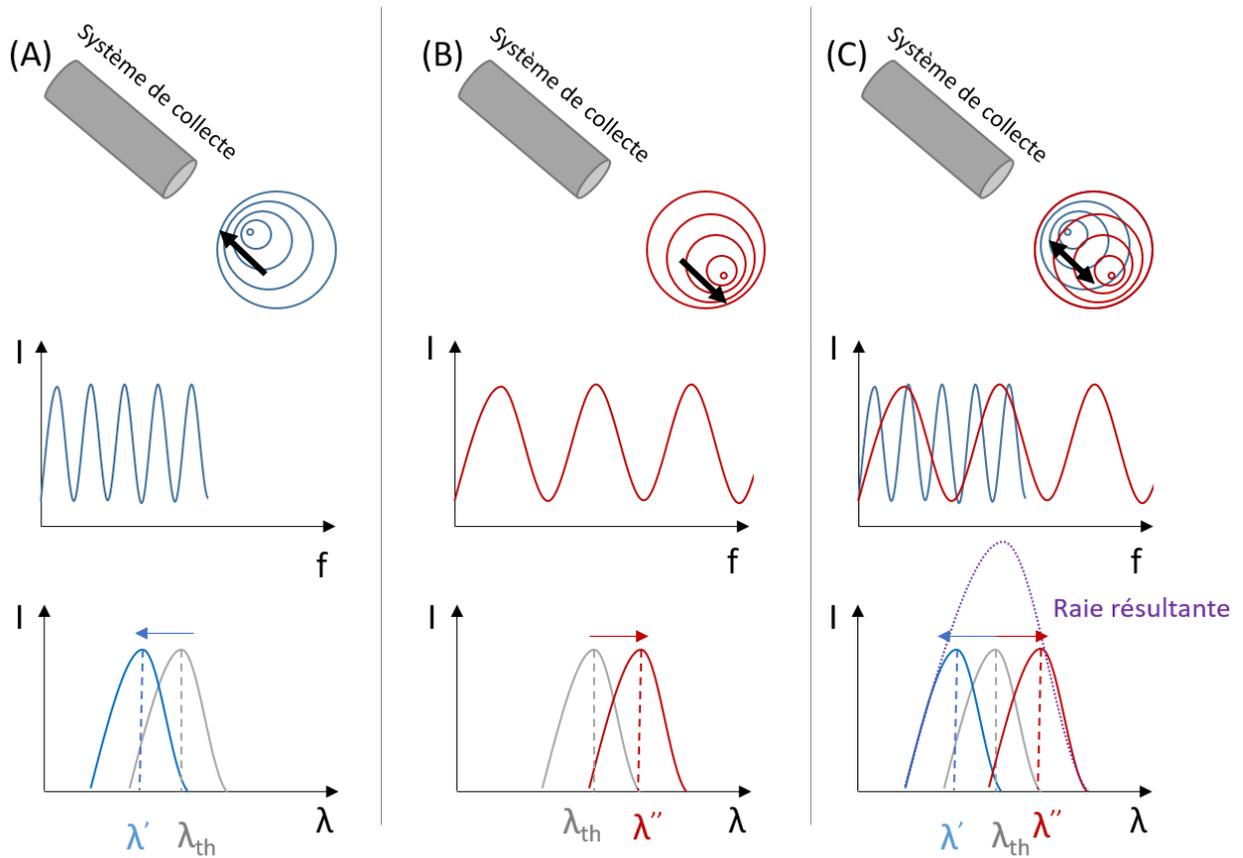


Figure 4 : Schéma des décalages en longueur d'onde de la raie observée par effet Doppler, (A) lorsque la particule émettrice s'approche du système de collecte en bleu, (B) lorsqu'elle s'en éloigne en rouge, (C) dans le cas d'un plasma où les particules se déplacent dans toutes les directions.

À l'échelle du plasma, en considérant l'équilibre thermodynamique atteint, les particules se déplacent dans toutes les directions, leur distribution de vitesses suit la loi de Maxwell Boltzmann induisant à la fois des décalages spectraux vers le rouge mais également vers le bleu ce qui induit un élargissement spectral total à mi-hauteur de la raie (LTMH), également représenté sur la Figure 4 (C), noté $\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Doppler}})$:

$$\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Doppler}}) = \sqrt{\frac{8\ln(2)k_B T}{mc^2}} * \lambda_0$$

Équation 4 : Élargissement Doppler total à mi-hauteur de la raie $\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Doppler}})$ (nm). k_B : constante de Boltzmann ($m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$), c : vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$), T : température du plasma (K), m : masse de la particule (kg), λ : longueur d'onde centrale d'émission (nm) [37,40]

De plus, selon l'Équation 4, plus la température du plasma sera importante et plus l'élargissement spectral par effet Doppler sera grand. L'élargissement par effet Doppler de la raie résonante du lithium à 670,8 nm sera de **21,6 pm à 13000 K** (température correspondant à nos analyses à haute résolution spatiale) et de **16,3 pm à 7500 K** (température correspondant aux analyses avec le système à basse résolution spatiale). Cet élargissement présente un profil de type gaussien car la fonction de répartition des vitesses dans le plasma suit une distribution maxwellienne [33].

À cela s'ajoute le fait que le déplacement des espèces dans le plasma provoque aussi un décalage spectral de la raie (s'il est positif alors ce sera vers le rouge et vers le bleu si le décalage spectral est

négatif) qui peut être calculé via l'Équation 3. Ce décalage est de l'ordre de **12 pm à 7500 K** et de **15 pm à 13000 K**.

1.2.3. Élargissement par effet de pression – élargissement collisionnel

Cet élargissement est dû aux collisions inélastiques et élastiques pouvant se produire entre l'atome émetteur et d'autres éléments tels qu'un atome, un ion ou un électron. Les collisions entre particules dans le plasma induisent une perturbation des états excités et modifient leur durée de vie Δt , ce qui donne lieu à un élargissement de la raie concernée et un décalage en longueur d'onde $\Delta\lambda$ de la raie spectrale suivant un profil lorentzien. Ces élargissements sont causés par des phénomènes dépendant de la nature des particules entrant en collision (atomes, ions, électrons). Il existe trois phénomènes différents : l'élargissement de résonance, de Van der Waals et de Stark.

1.2.3.1. Élargissement de résonance

L'élargissement de résonance est provoqué par la collision entre deux particules neutres de même nature mais dans des états excités différents [33]. Lors de cette collision un transfert d'énergie d'une particule à l'autre aura lieu. L'effet de cette collision n'est important que si l'un des deux niveaux d'énergie est couplé avec le niveau d'énergie fondamental, on parle alors de raie résonante [33]. L'élargissement peut s'exprimer comme :

$$\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Résonant}}) = 2 * 2,739 * \pi \sqrt{\frac{g_f}{g_r}} f_r N_0 \frac{q_e^2 \lambda_0^3}{4\pi\epsilon_0 * 2\pi m_e c}$$

Équation 5 : Élargissement résonant à mi-hauteur $\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Résonant}})$. g_f : poids statistique du niveau fondamental, g_r : poids statistique du niveau résonant, f_r : force d'oscillateur du niveau résonant, N_0 : densité des espèces dans le niveau fondamental (m^{-3}), q_e : charge électronique (C), λ_0 : longueur d'onde centrale de la transition (m), ϵ_0 : permittivité du vide ($F.m^{-1}$), m_e : masse électronique (kg), c : vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$) [33]

Ce phénomène est dans le cas de la raie à 670,8 nm du lithium de l'ordre de **10^{-16} nm**, donc négligeable.

1.2.3.2. Élargissement de Van der Waals

L'élargissement de Van der Waals est dû à la collision entre un atome émetteur et un atome neutre de nature différente ou un atome de même nature de niveau d'énergie supérieur et non couplé au niveau fondamental. Il induit un élargissement de la raie d'émission ainsi qu'un décalage de longueur d'onde. L'élargissement à mi-hauteur ainsi que le décalage de longueur d'onde associé sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Van der Waals}}) = 8,16 * C_6^{\frac{2}{5}} * \beta^{\frac{3}{5}} * N_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \text{ et}$$

$$\Delta d_{\text{Décalage_Van der Waals}} = 2,94 * C_6^{\frac{2}{5}} * \beta^{\frac{3}{5}} * N_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c}$$

Équation 6 : Élargissement spectral $\Delta\lambda(\text{LTMH}_{\text{Van der Waals}})$ et décalage de longueur d'onde $\Delta d_{\text{Décalage_Van der Waals}}$ par élargissement de Van der Waals (m). C_6 : constante d'interaction de Van der Waals ($m^6.s^{-1}$), β : vitesse relative moyenne des deux particules ($m.s^{-1}$), N_0 : densité des perturbateurs neutres (m^{-3}), λ_0 : longueur d'onde centrale de la transition (m), c : vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$) [33]

Cet élargissement est de l'ordre de 10^{-6} nm [33], nous le considérerons donc comme négligeable.

1.2.3.3. Élargissement Stark

Le phénomène d'élargissement par effet Stark est dû au champ électrique apparaissant lors d'une collision entre l'élément émetteur et une particule chargée (soit un ion soit un électron) [32]. Il induit une dégénérescence des niveaux d'énergie de l'élément ce qui donne lieu à un décalage spectral et un élargissement des raies qu'il est susceptible d'émettre [9,37].

Pour décrire ce phénomène d'élargissement par effet Stark, l'évolution temporelle des micro-champs électriques doit être prise en compte. Deux approximations différentes peuvent être considérées en fonction de l'élément perturbateur : l'approximation d'impact lorsque le perturbateur est un électron (vitesse élevée donc interaction rapide) et l'approximation quasi-statique lorsque le perturbateur est un ion (temps d'interaction plus important, l'élément est alors soumis à des champs électriques produits par les ions du plasma) [33]. Dans le cas de plasmas à l'équilibre thermodynamique local, les processus collisionnels majoritaires ont lieu avec les électrons. C'est donc la théorie d'impact qui sera considérée dans notre travail [9].

L'élargissement Stark dépend de la densité d'espèces chargées et donc de la densité électronique du plasma et de la température [41]. L'élargissement Stark théorique est :

$$\Delta\lambda(LTMH_{Stark}) = 2(1 + 1,75 * \alpha_0(1 - c_0r))w_e$$

Équation 7 : Élargissement Stark à mi-hauteur (m), α_0 : paramètre d'élargissement dû aux ions, w_e : coefficient d'élargissement à mi-largeur à mi-hauteur dû aux électrons (m), c_0 : constante égale à 0.75 pour les atomes neutres et 1,2 pour les ions, r : rapport entre la distance moyenne entre deux ions et la longueur de Debye [33]

Le premier terme de l'Équation 7 représente la contribution due aux électrons à l'élargissement par effet Stark tandis que le second terme représente la contribution ionique [42]. Le phénomène d'élargissement Stark induit également un décalage du centre de la raie théorique qui peut être soit positif soit négatif et est décrit par l'équation suivante :

$$\Delta d_{Décalage_Stark} = \left(\frac{d_e}{w_e} \pm 2 * \alpha_0(1 - c_0r)\right)w_e$$

Équation 8 : Décalage Stark (m), α_0 : élargissement dû aux ions, d_e : déplacement dû aux électrons (m), w_e : la largeur à mi-hauteur due aux électrons (m), α_0 : paramètre d'élargissement dû aux ions, c_0 : constante égale à 0.75 pour les atomes neutres et 1,2 pour les ions, r : rapport entre la distance moyenne entre deux ions et la longueur de Debye [33]

L'élargissement Stark pour chaque raie spectrale est calculé selon l'Équation 10 en supposant qu'il varie de manière linéaire avec la densité électronique. c_0 est une constante égale à 0,75 pour les atomes neutres et 1,2 pour les ions et les paramètres α_0 , w_e et d_e sont calculés à partir de leurs valeurs normalisées et dont des valeurs tabulées pour une densité de 10^{16} cm⁻³ sont disponibles dans la littérature. Ces valeurs s'expriment selon :

$$\alpha_0 = \alpha_n(T_e) \left(\frac{N_e}{N_e^{ref}}\right)^{\frac{1}{4}} \text{ et } w_e = \omega_n(T_e) * \frac{N_e}{N_e^{ref}} \text{ et } r \simeq 9 * 10^{-3} N_e^{1/6} T_e^{-1/2}$$

Équation 9 : Expressions des paramètre d'élargissement dû aux ions α_0 , et de la largeur à mi-hauteur due aux électrons w_e (m).

En négligeant la contribution ionique [42,43] on en déduit l'équation suivante.

$$\Delta\lambda(LTMH_{Stark}) = \omega \frac{N_e}{N_e^{ref}}$$

Équation 10 : Élargissement Stark. $\Delta\lambda_{Stark}$: largeur de la raie produite par élargissement Stark (pm), N_e^{ref} : densité électronique de référence pour laquelle ω est défini (cm^{-3}), ω : paramètre d'élargissement Stark (pm), N_e : densité électronique du milieu (cm^{-3}) [44]

Le paramètre d'élargissement de Stark est fourni pour une densité électronique de référence et est disponible dans des tables. Pour une densité électronique de $10^{17} cm^{-3}$, en considérant la raie du lithium à 670,8 nm on obtient un élargissement Stark de **27,6 pm** [32].

1.2.1. Élargissement instrumental

L'élargissement instrumental est le plus souvent de type gaussien et est dû à l'ensemble des composants optiques du système de collecte des photons. Il s'agit en effet d'une fonction d'Airy traduisant la diffraction par le spectromètre, convoluée avec la largeur de la fente d'entrée. Le résultat est bien modélisé par une fonction gaussienne.

Il n'est généralement pas calculé mais plutôt mesuré. Pour ce faire, une lampe à cathode creuse dont l'élargissement spectral est considéré comme nul (car très faible devant l'élargissement instrumental) est utilisée. La largeur de la raie obtenue au niveau du détecteur correspond alors à l'élargissement instrumental.

L'élargissement instrumental à 671 nm du spectromètre utilisé dans cette thèse est de **12,8 ± 0,7 pm** avec une fente de 43 μm (analyses à faible résolution latérale) et de 151 ± 6 pm avec une fente de 540 μm (configuration à haute résolution spatiale). Dans ce dernier cas le profil de la raie est plutôt de type créneau car l'image géométrique de la fente d'entrée par le spectromètre est plus de 50 fois plus large que la taille des pixels de la caméra.

1.2.2. Élargissement total

L'élargissement total est la combinaison des différents phénomènes d'élargissements spectraux précédemment présentés. Il est de type Voigt, combinaison d'un élargissement gaussien $\Delta\lambda(LTMH_{Gauss})$ et lorentzien $\Delta\lambda(LTMH_{Lorentz})$ calculé selon les formules [40] :

$$\Delta\lambda(LTMH_{Lorentz}) = \Delta\lambda(LTMH_{Naturel}) + \Delta\lambda(LTMH_{Van\ der\ Waals}) + \Delta\lambda(LTMH_{Stark})$$

$$\Delta\lambda(LTMH_{Gauss}) = \sqrt{\Delta\lambda(LTMH_{Doppler})^2 + \Delta\lambda(LTMH_{Instrumental})^2}$$

Équation 11 : Élargissements totaux de Lorentz et de Gauss [9]

Dans le cas où l'élargissement gaussien est à peu près égal à l'élargissement lorentzien, le profil d'élargissement de Voigt (normalement complexe à calculer) pourra être simplifié selon l'équation [9] :

$$\Delta\lambda(LTMH_{Voigt}) = \sqrt{\Delta\lambda(LTMH_{Lorentz})^2 + \Delta\lambda(LTMH_{Gauss})^2}$$

Équation 12 : Élargissement de Voigt dans le cas où les élargissements gaussien et lorentzien sont égaux [9]

Ainsi dans le cas de l'analyse du lithium à basse résolution spatiale, en supposant l'élargissement de Van der Waals négligeable, on obtient 27,6 pm et 20,7 pm pour respectivement les contributions lorentzienne et gaussienne, il est donc possible d'utiliser l'approximation de l'Équation 12. L'élargissement total ainsi calculé est alors de **34,5 pm** ce qui explique que l'on n'arrive pas à distinguer les raies du ${}^6\text{Li}$ et du ${}^7\text{Li}$ séparées de 15,8 pm.

1.3. Auto-absorption

Le phénomène d'auto-absorption apparaît lorsque qu'un photon émis par une particule est absorbé par le même type de particule. Une augmentation de cette probabilité d'absorption a lieu lorsque le niveau inférieur est le niveau fondamental (raies résonantes) ou un niveau métastable [33]. Une forte concentration de l'espèce dans le plasma favorise également le phénomène [9]. L'intensité mesurée sera alors plus faible induisant un élargissement apparent de la raie observée comme présenté Figure 5 [9].

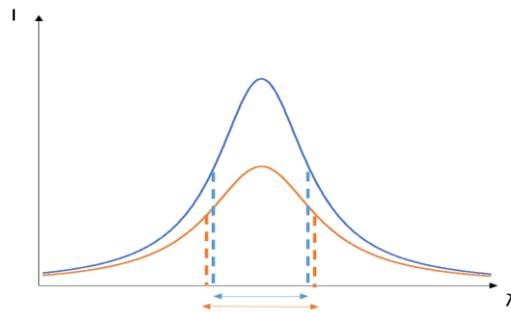


Figure 5 : Effet de l'auto-absorption sur la largeur totale à mi-hauteur, trait bleu continu : raies non auto-absorbées, trait orange continu : raie auto-absorbée, les largeurs à mi-hauteur sont représentées dans les deux cas.

De plus, le plasma LIBS n'est pas homogène temporellement et spatialement en température et en densité, le cœur est chaud et dense tandis que la périphérie du plasma est plus froide et moins dense [30]. Ainsi les photons émis par la désexcitation des éléments du cœur du plasma peuvent être absorbés par les éléments situés à sa périphérie qui ont déjà eu le temps de se désexciter [9,45]. La raie résultante sera donc une combinaison entre une raie d'émission du cœur du plasma et une raie d'absorption de sa périphérie comme présenté Figure 6 [9].

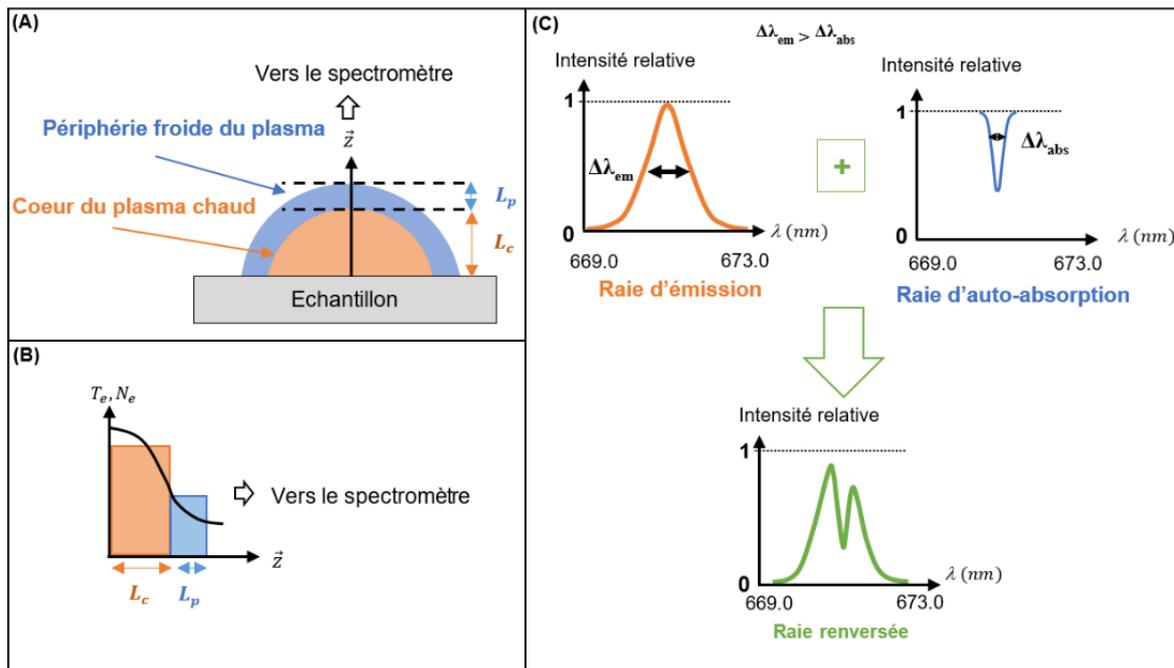


Figure 6 : (A) Schéma du plasma d'ablation non uniforme composé d'un cœur chaud en orange et d'une périphérie froide en bleu, (B) Distribution spatiale de la densité et température du plasma modélisé en deux zones, (C) Schéma explicatif du profil de la raie auto-absorbée [9] reproduit avec l'accord de l'auteur

Pour un plasma homogène en température, l'auto-absorption est réalisée par des espèces voisines non excitées. Cette auto-absorption induit une baisse de l'intensité détectée de la raie.

Dans le cas d'auto-absorption dans un plasma inhomogène, l'intensité centrale de la raie diminue alors que les ailes de la raie ne sont pas affectées [46]. Lorsque l'auto-absorption est importante dans le cadre de plasma inhomogène en température la raie est alors dite « renversée » (Figure 6 (C)). On peut également parler d'auto-renversement. L'absorption est alors réalisée par des espèces éloignées physiquement et dans des conditions de température et de densité différentes. La forme d'une raie renversée est due au fait que l'élargissement Stark (dont le principe est explicité en 1.2.3.3) est plus important au centre du plasma car la densité électronique y est plus élevée qu'à la périphérie. La raie d'émission du cœur sera donc plus élargie que la raie d'absorption provenant principalement de la périphérie du plasma moins dense [9,46]. De plus, une asymétrie du signal peut apparaître, elle est due au décalage de la raie par effet Stark. Cet effet est dépendant de la densité et de la température et n'est donc pas identique pour le cœur et la périphérie du plasma. Ainsi, le creux d'absorption est moins sujet au décalage Stark car la température du plasma est plus basse et il est moins dense [9,47].

L'auto-absorption est un phénomène qui rend difficile la quantification par LIBS, elle induit en effet une diminution de l'intensité mesurée et donc une sous-estimation de la concentration de l'espèce. C'est pourquoi ce phénomène n'est généralement pas désiré [2,46,48]. Différentes méthodes permettant de limiter l'auto-absorption ont été développées par la communauté LIBS afin de se placer dans des conditions opératoires défavorables à celle-ci. Les mesures LIBS sont ainsi réalisées sous argon [46] ou encore à basse pression [49] afin d'avoir un plasma plus homogène. Un autre type de solution est d'irradier le plasma avec un laser [45] ou par des micro-ondes [50] afin de lui apporter de l'énergie et ainsi obtenir une température plus homogène. Une

dernière solution repose sur le choix des raies d'étude des éléments d'intérêt afin d'éviter celles couplées à l'état fondamental.

1.4. Caractérisation du plasma

Le plasma LIBS est un signal transitoire par nature : son intensité, sa densité et sa température décroissent au cours du temps. Ainsi en fonction du délai et du temps d'intégration par rapport au tir laser, des informations différentes seront récupérées. Cependant, mieux comprendre tous les phénomènes ayant lieu pendant la mesure nécessite de connaître la température et la densité du plasma pendant le temps d'analyse. Ces informations sont en effet utiles afin de déterminer quels sont les phénomènes d'élargissements spectraux prépondérants comme nous l'avons vu dans la partie 1.2. Cette partie présente donc les hypothèses et lois nécessaires aux techniques de détermination de la température et de la densité du plasma.

1.4.1. Lois permettant la caractérisation de l'émission du plasma

L'émission du plasma LIBS peut être décrite selon 4 lois : Planck, Maxwell-Boltzmann, Boltzmann et Saha [9].

La loi de Planck (loi du corps noir) permet de décrire l'équilibre entre l'absorption et l'émission de photons par la matière. En effet, à l'équilibre thermodynamique un plasma émet de manière continue c'est-à-dire sur toutes les longueurs d'ondes un rayonnement spontané qui est complètement absorbé par le plasma. On parle dans ce cas de plasma optiquement épais. Ce rayonnement pour une longueur d'onde donnée ne dépend que de la température selon l'Équation 13. La loi de Planck permet donc de relier la densité spectrale du rayonnement en fonction de la température du plasma.

$$u_\nu(T_r) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} * \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{k_B T_r} - 1\right)}}$$

Équation 13 : Densité spectrale du rayonnement $u_\nu(T_r)$, h : constante de Planck (J.s), ν : fréquence de rayonnement (s^{-1}), c : vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), k_B : constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), T_r : température de rayonnement (K)

La loi de Maxwell-Boltzmann décrite par l'Équation 14 renseigne sur l'agitation thermique et donc la température du milieu. En effet, cette loi donne l'expression de la fonction de répartition des vitesses d'une particule et dépend notamment de la température. Cette expression donne donc des informations sur la proportion de particules se déplaçant à la vitesse v pour une température T donnée.

$$F(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T_e}\right)^{3/2} v^2 e^{\left(\frac{-mv^2}{2k_B T_e}\right)}$$

Équation 14 : Loi de Maxwell-Boltzmann, T : température du milieu (K), T_e : température électronique (K), k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), m : masse de la particule (kg), N : nombre de particules, v : vitesse de la particule (m/s) [9]

À haute température, la fonction de répartition des vitesses sera donc importante induisant alors une augmentation de l'élargissement spectral par effet Doppler. De plus, une augmentation de la

température induira une augmentation de la fraction d'atomes dans un état excité comme décrit par la loi de Boltzmann.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Z(T)} e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$$

Équation 15 : Équation de Boltzmann, T : température du milieu (K), N : densité volumique totale de l'espèce considérée (m^{-3}), N_i : densité électronique de l'espèce ionisée i (m^{-3}), E_i : différence d'énergie entre le niveau d'énergie i et l'état fondamental (J), g_i : degrés de dégénérescence du niveau i , $Z(T)$: fonction de partition de l'espèce, k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$) [9]

La loi de Saha décrit l'équilibre entre les états d'ionisation successifs d'un même élément dans le plasma. Cet équilibre est atteint lorsque le phénomène d'ionisation électronique est contrebalancé par les phénomènes de recombinaison. Cette loi s'écrit comme :

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} N_e = \frac{2(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_i(T)}{Z_{i+1}(T)} T^{3/2} e^{\frac{-E_{IP}}{k_B T}}$$

Équation 16 : Loi de Saha, k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), h : constante de Planck ($m^2 kg s^{-1}$), m_e : masse d'un électron (kg), E_{IP} : potentiel d'ionisation de l'élément (J), N_e , N_i , N_{i+1} densité électronique du plasma, de l'espèce ionisée i fois et $i+1$ fois (m^{-3}), $Z_i(T)$ et $Z_{i+1}(T)$ fonctions de partition de l'espèce ionisée i et $i+1$ fois à la température T [9]

L'utilisation de ces 4 lois permettant de décrire le plasma suppose un état stable du plasma. Toutes fonctionnent dans les conditions de l'équilibre thermodynamique complet décrit dans la partie suivante.

1.4.2. Hypothèse de l'équilibre thermodynamique global ou complet (ETC)

Dans un plasma à l'équilibre thermodynamique complet, le principe de la micro-réversibilité s'applique, les collisions élastiques et inélastiques sont compensées par leurs processus inverses (par exemple : désexcitation pour l'excitation, l'ionisation pour la recombinaison et le rayonnement pour l'absorption). Les températures de l'ensemble des espèces du plasma sont égales. L'ensemble du système peut alors être décrit selon les lois de la physique statistique. Il s'agit cependant d'un modèle non atteint dans des systèmes réels [9,33]. En effet, si l'on considère la loi des corps noirs (loi de Planck) on s'intéresse à un objet théorique qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur ce qui n'est pas applicable dans le cas d'un plasma LIBS [33]. C'est pourquoi l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local décrite dans la partie suivante est le plus souvent privilégiée.

1.4.3. Hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL)

Afin de pouvoir décrire le plasma LIBS une hypothèse moins forte que l'équilibre thermodynamique complet peut être utilisée, il s'agit de l'équilibre thermodynamique local (ETL). L'ETL décrit un état du plasma suffisamment localisé dans l'espace et dans le temps, dans lequel on considère que le principe de micro-réversibilité s'applique. À l'ETL la température électronique, les températures cinétiques des atomes neutres et des ions et d'excitation et d'ionisation des espèces sont égales. Différents critères permettant de déterminer si le plasma peut être considéré à l'ETL existent. Le critère le plus utilisé dans la communauté LIBS est celui de Mc Whirter que nous allons maintenant expliciter. [2,51]

Ce critère présenté sur l'Équation 17, repose sur l'idée que le plasma a une densité électronique minimale telle que l'émission spontanée soit négligeable devant les processus collisionnels.

$$N_e \geq 1,6 * 10^{12} T^{1/2} \Delta_E^3$$

Équation 17 : Critère de Mc Whirter, Δ_E : différence d'énergie entre les deux niveau de transition (eV), T : température (K), N_e : densité électronique (cm^{-3}) [52]

C'est un critère nécessaire mais cependant pas suffisant, il faut aussi que les variations temporelles et spatiales du plasma au sein du système puissent être considérées comme négligeables. Une approximation pouvant être utilisée est qu'après un nombre suffisant de collisions ayant permis de thermaliser le plasma, l'énergie est alors répartie dans le volume et les différentes espèces du plasma [32]. Mais même dans ce cas, toutes les espèces peuvent ne pas être à l'équilibre thermodynamique, les espèces légères s'équilibrant d'abord entre elles (les lourdes s'équilibrant également entre elles en même temps que les légères) avant de s'équilibrer ensemble (entre espèces lourdes et légères) [32].

Un moyen fréquemment utilisé pour tâcher d'être dans des conditions proches de l'ETL en analyse LIBS est de prendre une largeur de porte égale à la moitié du délai.

1.4.4. Détermination des paramètres physiques du plasma

Dans la partie précédente nous avons vu l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local ainsi que les lois permettant de décrire l'émission du plasma. Nous allons maintenant aborder certaines des méthodes de détermination des paramètres physiques du plasma. Cela est important afin de comprendre son évolution et la lier aux phénomènes spectraux qui surviennent dans le plasma.

1.4.4.1. Détermination de la température d'excitation du plasma : méthodologie des graphes de Boltzmann

La température au sein du plasma peut être déterminée en supposant que la raie étudiée présente une auto-absorption négligeable [9]. L'intensité produite par l'espèce notée X est dérivée de la loi de Boltzmann (Équation 15) [9]. L'utilisation de cette équation suppose que le plasma soit à l'équilibre thermodynamique local et qu'il soit optiquement fin [53].

$$I_{IJ} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{IJ}} N_{Z,X} \frac{g_I A_{IJ}}{Z_Z(T_e)} e^{\frac{-E_I}{k_B T_e}}$$

Équation 18 : Intensité d'émission d'une espèce X lors de la transition d'un niveau I vers un niveau J, k_B : constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), h : constante de Plank ($m^2 kg s^{-1}$), λ_{IJ} : longueur d'onde de la transition radiative (m), c : vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$), E_I énergie du niveau I (J), A_{IJ} : coefficient d'Einstein démission spontanée (s^{-1}), T_e : température électronique du plasma (K), I_{IJ} : intensité lumineuse d'émission ($W.sr^{-1}$), $N_{Z,X}$: nombre d'atomes ionisés Z fois émetteurs de l'espèce X [9]

Ainsi la méthode la plus répandue pour déterminer la température du plasma, appelée graphe de Boltzmann, consiste à tracer le logarithme népérien $\ln(Y)$ en fonction de X (l'énergie du niveau I) comme défini par l'Équation 19 avec a et b considérés comme constants.

$$\ln\left(\frac{I_{IJ}\lambda_I}{g_I A_{IJ}}\right) = \ln\left(\frac{hc}{4\pi} \frac{N_{Z,X}}{Z_Z(T_e)}\right) + \frac{-E_I}{k_B T_e} \Leftrightarrow \ln(Y) = aX + \ln(b)$$

Équation 19 : Régression linéaire du graphe de Boltzmann [9,54]

Avec $a = -\frac{1}{k_B T_e}$, la pente de la droite permet alors de remonter à la température du plasma. Il s'agit de la température d'excitation mais dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local cette température sera égale à la température électronique et des émetteurs [33]. Afin d'augmenter la précision de la mesure un grand nombre de raies du plasma peuvent être mesurées. L'erreur statistique sur la température est calculée soit à partir de l'erreur relative sur la pente de la droite du graphe de Boltzmann (Équation 19) [54] soit via l'écart type d'une série de répétitions (méthodologie mise en place dans cette thèse).

Dans le cas de nos mesures, les raies du fer I présentées dans le Tableau 1 ont été sélectionnées par Édouard Rollin [35] afin de limiter la probabilité d'auto-absorption du signal et ainsi garantir une bonne estimation de la température. Le choix de travailler autour de 374 nm a été fait afin d'avoir un grand nombre de raies dans un faible intervalle spectral. Afin d'obtenir l'intensité des raies des fonctions d'ajustement peuvent être utilisées.

Tableau 1 : Raies du fer neutre (Fe I) utilisées pour les diagrammes de Boltzmann, avec la longueur d'onde (λ) ; l'énergie du niveau excité i (E_i , exprimée en eV) ; l'énergie du niveau bas j (E_j , exprimée en eV) ; le degré de dégénérescence du niveau excité i (g_i , sans dimension) ; le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition (A_{ij} , exprimée en s^{-1}) et l'incertitude relative du coefficient d'Einstein (exprimée en %). [9] issues des données NIST

λ (nm)	E_j (eV)	E_i (eV)	g_i	A_{ij} ($\times 10^8 s^{-1}$)	Précision sur A_{ij}
371,99	3,332	0	11	0,162	$\leq 3 \%$
372,26	3,417	0,0873	5	0,0497	$\leq 3 \%$
372,76	4,28	0,958	5	0,225	$\leq 10 \%$
373,24	5,52	2,2	5	0,28	$\leq 25 \%$
373,35	3,43	0,11	3	0,0648	$\leq 7 \%$
373,49	4,18	0,859	11	0,902	$\leq 10 \%$
373,71	3,368	0,0516	9	0,141	$\leq 3 \%$
374,83	3,417	0,11	5	0,0915	$\leq 3 \%$
375,82	4,256	0,958	7	0,634	$\leq 3 \%$
376,38	4,283	0,99	5	0,544	$\leq 3 \%$
376,55	6,53	3,24	15	0,98	$\leq 25 \%$
376,72	4,3	1,01	3	0,64	$\leq 10 \%$
378,79	4,283	1,011	5	0,129	$\leq 3 \%$
379,5	4,256	0,99	7	0,115	$\leq 3 \%$

D'autres méthodes, l'une basée sur un diagramme de Boltzmann à deux raies et l'autre sur l'équation de Saha-Boltzmann permettent également de déterminer la température du plasma [53,55,56]. Cette dernière méthode basée sur l'équation de Saha prend en compte une plus large fourchette de niveaux d'énergie en permettant l'étude à la fois des raies atomiques et ioniques mais est peu fiable dans le cas de matériaux multiéléments. [53,56]

Des comparaisons entre les températures obtenues via les diagrammes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann ont montré que pour de faibles délais la température de Boltzmann était plus basse. Cela peut être expliqué par le fait que l'équilibre thermodynamique du plasma n'était alors pas atteint [56].

1.4.4.2. Détermination de la densité électronique du plasma

Avec la température, la densité électronique du plasma est l'un des paramètres les plus importants pour l'étude d'un plasma produit par LIBS. Deux méthodes permettant l'étude de la densité électronique pouvant être utilisées sont rassemblées dans cette partie : celles de Saha-Boltzmann et celle de la mesure de l'élargissement Stark. Nous ne détaillerons que cette dernière.

Cette méthode repose sur l'hypothèse que l'effet Stark est l'effet majoritaire d'élargissement des raies [57] ou qu'il est possible de déconvoluer la largeur Stark. On suppose de plus que les effets de la contribution ionique et de la température électronique sont négligeables. Cela est principalement le cas dans les plasmas possédant des températures électroniques inférieures à 20 000 K et dont la densité est supérieure à 10^{16} cm^{-3} [33,58]. Cette méthodologie est indépendante de l'état d'équilibre du plasma et nécessite juste que l'extraction de la composante Stark de la raie puisse être déterminée [33].

Si cette hypothèse s'applique, la densité électronique du plasma peut être déduite en connaissant le paramètre d'élargissement Stark (w) ainsi qu'en mesurant l'élargissement Stark de la raie. Pour une espèce non hydrogénoïde, on peut alors exprimer la densité électronique du plasma selon l'équation :

$$N_e = N_e^{ref} * \frac{\Delta\lambda_{Stark_LTMH}}{w}$$

Équation 20 : Densité électronique du plasma N_e (cm^{-3}), N_e^{ref} : densité électronique de référence (cm^{-3}), w : paramètre d'élargissement collisionnel pour une densité électronique de référence (pm) [9]

L'incertitude sur la densité électronique sera directement dépendante de l'incertitude sur la largeur à mi-hauteur de la raie et de celle du paramètre d'élargissement électronique. [9,55]

Une autre méthode permettant de remonter à la densité du plasma est la méthode de Saha-Boltzmann via l'équation éponyme [55]. Cependant les incertitudes sur la mesure de la température influent sur les incertitudes obtenues sur la densité du plasma ce qui peut vite devenir limitant [55], c'est pourquoi cette méthodologie de détermination de la densité du plasma n'a pas été retenue. Le lecteur est invité à se référer à la réf. [57] pour plus de détails.

2. Batteries à électrolyte solide

La technique LIBS est très intéressante pour nombre d'applications de par sa grande versatilité. Dans cette nouvelle partie nous allons nous intéresser aux batteries Li-ion afin de mettre en perspective les besoins analytiques nécessaires à leur développement et ainsi illustrer l'apport de notre technique d'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale.

2.1. Généralités sur les batteries

L'objectif de cette partie est d'introduire le fonctionnement des batteries actuellement commercialisées afin de montrer la rupture technologique que représente le passage aux électrolytes solides. Les différents types d'électrolytes solides seront également présentés.

2.1.1. Présentation générale : fonctionnement d'une batterie

Une batterie aussi appelée accumulateur est composée d'un ensemble de cellules. Il s'agit de systèmes capables de stocker de l'énergie. Elle est restituée par conversion lors d'une réaction, d'énergie chimique en énergie électrique. Ces systèmes sont composés de deux électrodes séparées par une membrane (séparateur) le tout baignant dans un électrolyte permettant le transfert des ions lithium entre celles-ci comme présenté Figure 7.

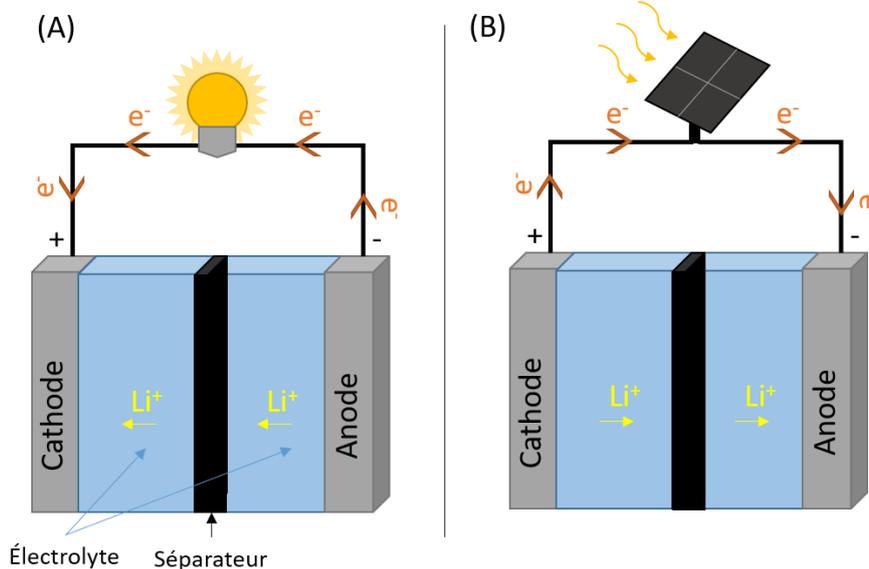


Figure 7 : Schémas explicatifs du fonctionnement d'une batterie au lithium-ion (A) durant une phase de décharge, (B) durant une phase de charge

Le courant est délivré grâce à des réactions chimiques (intercalation, conversion, alliage ou déplacement) ayant lieu au niveau des électrodes et libérant de l'énergie [59,60]. Les réactions peuvent être irréversibles (on parle alors de pile primaire ou système primaire) ou réversibles (on parle dans ce cas de pile rechargeable ou pile secondaire, d'accumulateur, batterie ou de système secondaire) [60].

2.1.2. Les technologies de batteries au lithium

Les batteries lithium-ion sont relativement anciennes car elles ont été commercialisées pour la première fois en 1991 par Sony Energitech [61]. Le lithium est principalement utilisé dans les batteries en raison de sa résistance d'interface négligeable et sa capacité à délivrer des hautes tensions [62,63] ; de plus il ne présente pas d'effet mémoire induisant une perte de capacité contrairement à la technologie basée sur les hydrures de nickel précédemment utilisés [61].

Deux grands types de technologies basées sur le lithium à électrolyte liquide ou gélifié existent [64] :

- La technologie Li-ion
- La technologie Li-polymère (électrolyte gélifié)

Nous allons maintenant introduire ces deux grandes familles afin de justifier le choix des batteries à électrolyte solide qui seront ici rapidement présentées avant d'entrer plus dans les détails dans la partie suivante.

2.1.2.1. Des batteries Li-ion...

Les batteries à technologie Li-ion délivrent d'importantes densités d'énergie ce qui les rend très intéressantes vis-à-vis de nombreuses applications. Cependant, elles présentent un risque car la formation de dendrites peut entraîner des courts-circuits [65,66] donnant lieu à l'échauffement de la batterie, voire à son explosion. Les dendrites résultent d'un dépôt filamentaire inhomogène de lithium à la surface de l'anode comme présenté Figure 8 (A) [67] qui croît lors des cycles de charge et de décharge jusqu'à atteindre la cathode. Au-delà de ce problème de court-circuit, les batteries à électrolyte liquide sont principalement composées d'un électrolyte composé d'un mélange de carbonates organiques inflammables, toxiques et corrosifs [65]. Il est ici important de noter que les dendrites ont plus tendance à se former dans des systèmes à électrolyte liquide, où l'électrode est en lithium métal ce qui limite l'utilisation de ces électrodes dans les systèmes à électrolyte liquide [68,69].

2.1.2.2. ... à la technologie Li-polymère...

Les batteries Li-polymère ont, dans un premier temps, été préférentiellement développées car leur électrolyte gélifié réduit le risque de court-circuit par formation de dendrites. Ces électrolytes permettent d'obtenir des batteries plus légères [64]. Ces systèmes présentent cependant une conductivité ionique faible ce qui oblige à chauffer la batteries à des températures autour de 80 °C. De plus, à cause de sa faible durée de vie et des faibles énergies délivrées, ce système Li-polymère est actuellement moins développé [68].

2.1.2.3. ... aux batteries à électrolyte solide

Les batteries à électrolytes solides sont une voie de recherche active car elles sont susceptibles d'être plus sûres (grâce à la non-inflammabilité de leur électrolyte) et d'atteindre de plus hautes densités énergétiques de courant (par l'utilisation d'une anode en lithium métal rendue possible) [68]. En effet l'électrode négative de lithium présente un potentiel standard bas et une grande capacité spécifique comme présenté Figure 8 (B) [25].

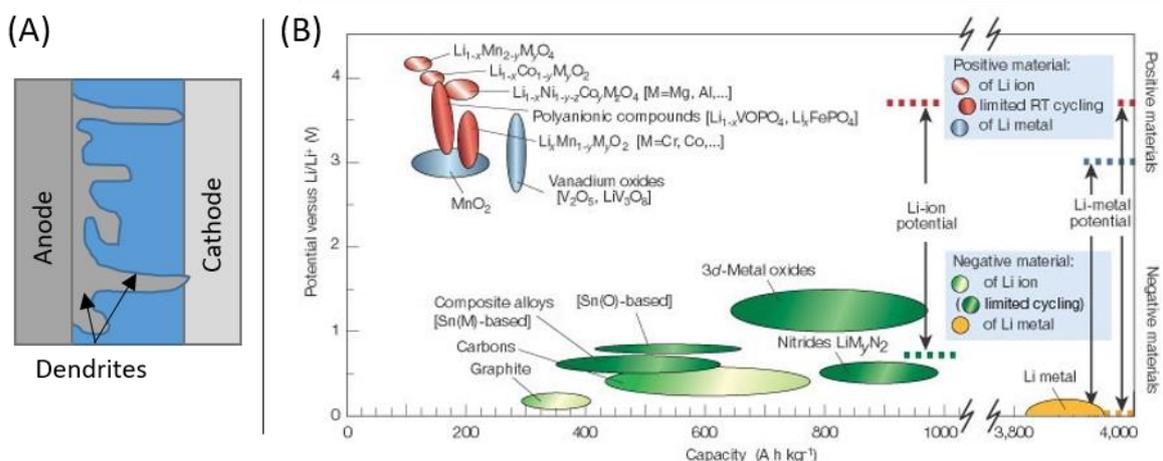


Figure 8 : (A) Schéma représentatif de dendrites limitant l'utilisation d'électrodes en lithium métal, (B) illustration des tensions de sortie de batteries Li-ion en comparaison avec les électrodes Li-métal permettant d'illustrer leur intérêt pour les batteries du futur [70].

Au-delà de la technologie Li-ion, d'autres technologies de rupture sont également envisagées à moyen terme : les batteries à électrolyte liquide lithium-oxygène, lithium-soufre, sodium-ion ou les batteries à électrolyte solide présentées plus en détail en partie 2.2 [25,71]. L'objectif est à la fois

d'avoir des systèmes plus sûrs, plus simples à mettre en œuvre [72] et plus performants mais également d'utiliser des éléments chimiques plus abondants que le lithium [73].

2.2. Différents types de batteries à électrolyte solide

Dans le cadre de cette thèse l'objectif est de développer une nouvelle technique analytique permettant le traçage isotopique du lithium dans les électrolytes solides développés au Liten du CEA Grenoble. C'est pourquoi nous nous concentrerons sur ceux-ci dans la suite de ce manuscrit. Trois familles majeures d'électrolytes solides sont actuellement considérées : les électrolytes polymères, les électrolytes céramiques (oxydes) et les sulfures [68]. Les électrolytes sulfures présentent une conductivité ionique importante cependant ils sont très réactifs vis-à-vis de l'électrode en lithium métal. Comme les électrolytes hybrides sont basés sur deux de ces familles (polymères et oxyde) nous ne nous focaliserons que sur celles-ci.

Ces électrolytes solides se doivent de montrer une très bonne conductivité ionique, une bonne stabilité chimique et également être capables de compenser les variations de volume des électrodes.

2.2.1. Les électrolytes céramiques (oxydes)

Les électrolytes céramiques présentent une excellente conductivité et stabilité thermique [68] et un nombre de transport du lithium (fraction du courant transportée par le lithium dans l'électrolyte) plus important que pour les électrolytes polymères (1 contre 0,2-0,5 pour les polymères) [69]. Néanmoins la forte résistance de contact aux interfaces avec les électrodes, et leur faible résistance mécanique sont des verrous techniques difficiles à contourner [68]. Ces électrolytes céramiques peuvent être de différents types présentés par Pervez *et al.* en 2019 [69]. Les céramiques les plus étudiés sont actuellement $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO), et $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) [66,74].

2.2.2. Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères sont très avantageux de par leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance mais également adaptation au changement de volume des électrodes), leur faible coût de production et de mise en forme dans les batteries, leur excellent contact avec les électrodes, leur stabilité face au lithium métal et la possibilité de les utiliser à température ambiante [68,69]. Cependant leurs faibles conductivité et stabilité thermique noircissent un peu le tableau [68]. Des sels de lithium dissous permettent d'augmenter leur conductivité. Un autre moyen pour augmenter légèrement leur conductivité est de jouer sur la cristallinité du polymère [25]. Il est cependant important de noter qu'un polymère trop cristallin aura une faible résistance mécanique [25]. Les électrolytes à base de polyéthylène oxide (POE) sont considérés comme très prometteurs de par leur compatibilité avec les sels de lithium et leur faible coût [65,66,74]. D'autres polymères tels le poly(propylène carbonate) (PPC), le polyacrylonitrile (PAN) et le poly(vinylène carbonate) (PVCA) sont également étudiés [74]. La Figure 9 présente les formules semi-développées de ces polymères.

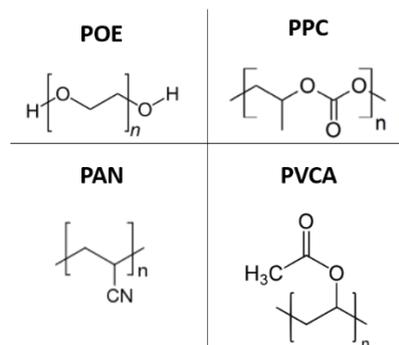


Figure 9 : Polymères fréquemment utilisés dans les électrolytes solides

2.2.3. La solution ultime : les électrolytes hybrides

Les électrolytes hybrides semblent être la solution idéale car ils permettent de combiner les propriétés mécaniques des électrolytes polymères avec les propriétés thermiques et conductrices des électrolytes céramiques [68]. Différents exemples de configuration sont présentés Figure 10.

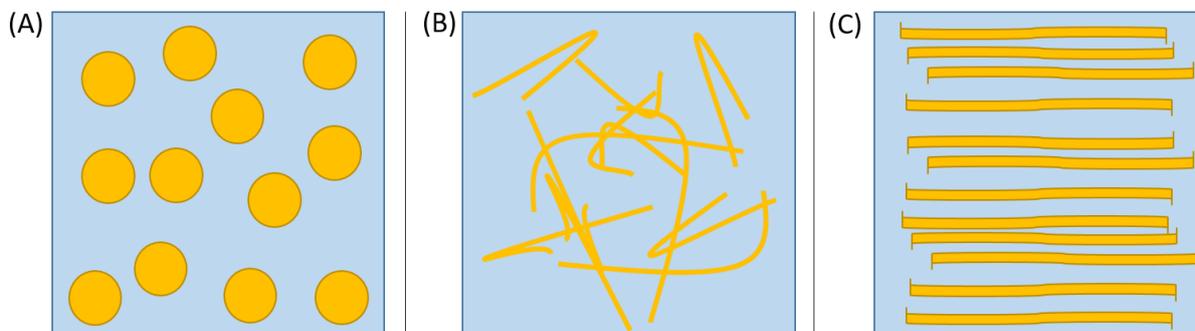


Figure 10 : Exemples d'électrolytes hybrides, jaune : céramique, bleu : polymère, (A) dispersion de particules de céramique, (B) dispersion aléatoire de tubes de céramique, (C) dispersion ordonnée de tubes de céramique.

Les systèmes les plus communs sont constitués d'un électrolyte composé d'un polymère souple et d'une dispersion de particules de céramique comme présenté Figure 10 (A). Ces particules sphériques sont de taille nanométrique jusqu'à une dizaine de micromètres selon les cas [66,75]. La céramique apporte une très bonne conductivité ionique tandis que le polymère favorise un meilleur contact avec les interfaces [75]. Cependant le ratio entre le polymère et la céramique dans ces matériaux est critique car il a un fort impact sur les propriétés physiques et les performances de l'électrolyte [65] (ce point sera discuté plus en détails dans la partie suivante). Il est également important de noter que la taille des particules joue un rôle sur la conductivité car celle-ci dépend des surfaces caractéristiques des interfaces [75]. D'autres systèmes composés de nanotubes sont également très efficaces car ils permettent un transport rapide de l'ion lithium et donc d'atteindre une meilleure conductivité [75].

2.3. Transfert du lithium dans les électrolytes solides hybrides : l'intérêt du traçage isotopique

De nombreux types d'électrolytes solides hybrides peuvent exister, comme il s'agit de systèmes complexes tous les mécanismes régissant le transport des ions lithium ne sont pas connus. Zheng *et al.* ont montré que dans un électrolyte hybride LLZO-POE le transfert des ions lithium variait en

fonction de la charge en céramique à l'intérieur. En effet pour de faibles concentrations en céramique le transport des ions se fait via la phase polymère puis lorsque la concentration en céramique augmente le transport se fait via les particules de céramique comme décrit Figure 11.

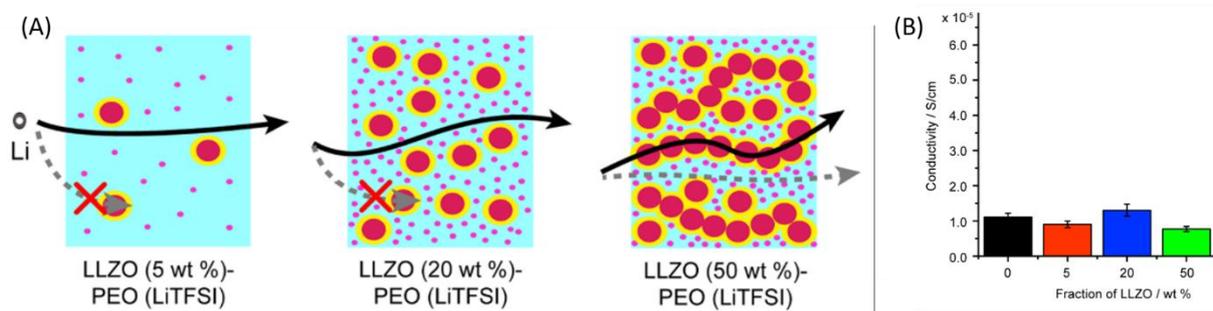


Figure 11 : (A) Schémas du transport du lithium dans un électrolyte hybride LLZO-PEO LiTFSI en fonction de la concentration en céramique, bleu : PEO enrichi en LiTFSI, rond rouge : LLZO, zone jaune : interface, points rose : LLZO décomposé, (B) Évolution de la conductivité en fonction de la concentration en LLZO dans l'électrolyte hybride. [66]

Bien que les électrolytes hybrides soient très étudiés, les mécanismes permettant l'augmentation de leur conductivité ne sont pas très bien connus. En effet, une théorie permettant d'expliquer l'augmentation de la conductivité d'un électrolyte polymère lorsqu'on inclut des particules de céramique repose sur l'idée que le polymère autour des particules passe sous forme amorphe, une diminution de la cristallinité des polymères ayant été observée par diffraction des rayons X. Dans ce cas la conductivité des polymères devrait augmenter jusqu'à atteindre un point où une légère décroissance apparaît correspondant à un état de saturation. Dans cet état de saturation, une trop grosse concentration de céramique induit des contacts entre les particules de céramique ce qui a pour effet de diminuer la mobilité ionique en bloquant les chemins de conduction du lithium alors même que plus d'ions pouvant participer à la mobilité sont ajoutés. De nombreuses recherches sont menées sur le sujet afin d'avoir une idée plus précise des phénomènes mis en jeu. [66,76]

D'autres études montrent que le phénomène d'apparition d'une couche conductrice autour des particules de céramique attribué à une perte de cristallinité intervient à des températures supérieures à celle de la température de fusion ainsi d'autres phénomènes sont également en jeu [77]. Ces phénomènes, actuellement mal définis, pourraient être associés à la forte affinité entre la partie anionique du sel de lithium et les groupes acides de la nanoparticule, aidant ainsi à la séparation du sel de lithium en Li^+ et en l'anion correspondant [74,75,78].

La connaissance des voies de transport privilégiées des ions lithium, de leur concentration et de leur mobilité au sein des différents électrolytes considérés est essentielle pour le développement des nouveaux électrolytes hybrides.

Il est cependant difficile d'étudier le transport du lithium dans des matériaux contenant déjà du lithium. Une méthode pouvant être utilisée pour pallier ce problème est le traçage isotopique : un des composants du système électrochimique (une électrode dans notre cas) est enrichi en lithium 6 tandis que le reste est naturellement riche en lithium 7 (l'abondance isotopique naturelle étant de 7,5% de ^6Li et 92,5% de ^7Li). Comme les deux isotopes ont les mêmes propriétés chimiques ils interagissent de la même façon avec tous les éléments du système. L'analyse isotopique permet néanmoins de mesurer sélectivement le lithium issu de l'électrode enrichie : c'est le principe du

traçage isotopique. Différents groupes ont utilisé cette technique pour étudier l'électromobilité du lithium [23,24,66,79,80] comme présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Exemples des techniques utilisées pour comprendre l'électromobilité du lithium dans les batteries par traçage isotopique, tableau inspiré de [23]

Technique analytique utilisée	Échantillon d'étude	Objectif de l'étude
ToF-SIMS	Couche mince de Li_2CO_3 cristallin	Étude des mécanismes de conduction majoritaires du lithium dans l'interface électrode/électrolyte (SEI) [80]
	Demi-pile Cu vs Li	Croissance interne de l'interface électrolyte/électrode sur du cuivre [81] Étude de la structure de la SEI et influence sur la diffusivité du lithium [79]
SIMS	Couche mince amorphe de Li_3PO_4	Calcul du coefficient de diffusion dans du Li_3PO_4 amorphe [63]
	Alternance de couches de $^6\text{LiNbO}_3/\text{Si}_a/^7\text{LiNbO}_3$	Mobilité du lithium dans des couches de silicium amorphe [82]
RMN du solide	Couche mine amorphe de LiMn_2O_4	Calcul du coefficient de diffusion dans du LiMn_2O_4 amorphe [83]
	Poudre de LiMn_2O_4 et électrolyte	Échanges spontanés du lithium [84]
	Li métal dans un électrolyte	Échanges de lithium entre l'électrode et l'électrolyte [85,86]
	Pile symétrique Li/électrolyte/LLZO-POE	Mécanismes de migration du lithium dans un électrolyte solide hybride [65]
ICP-MS et GD-MS	Système complet	Déplacement du lithium en fonction de différentes charges [12]

2.4. Conclusion

Nous avons vu dans cette partie que les électrolytes solides sont très prometteurs vis-à-vis de la sécurité mais également des densités de courant atteignables via l'utilisation d'électrode négative en lithium métal. Cependant, ils peuvent être complexes à étudier notamment dans le cas des électrolytes hybrides. En effet, les mécanismes régissant le transfert du lithium dans la batterie et donc sa conductivité sont très peu connus. Une étude approfondie est donc indispensable. Le traçage isotopique à cet effet est une approche très intéressante, cependant elle nécessite d'avoir accès à une technique analytique permettant de réaliser une analyse isotopique de l'élément traceur avec une incertitude acceptable sur le ratio isotopique.

Dans notre cas d'étude, le traçage isotopique se fera sur du lithium dans des électrolytes hybrides, il y a donc un réel besoin d'analyse isotopique à haute résolution spatiale afin de réaliser des mesures aux échelles d'intérêt, du nanomètre (interface) au millimètre (système électrochimique) en passant par l'échelle micrométrique (épaisseur des couches, taille des particules). Dans la partie

suivante différentes techniques analytiques permettant de répondre à cette problématique seront présentées.

3. Techniques analytiques permettant l'analyse isotopique directe de solides

L'objectif est ici de présenter et discuter des différentes techniques analytiques permettant d'effectuer une analyse isotopique du lithium tout en conservant l'information spatiale à différentes échelles. Cette liste n'est pas exhaustive et a pour objectif d'introduire seulement les techniques analytiques les plus employées pour cette application. Le lecteur est invité à se rappeler que les particules de céramique présentes dans les électrolytes hybrides sont de taille nano à micrométrique et que les interfaces d'intérêt sont de taille encore moindre.

3.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol est une technique permettant de caractériser une surface, elle est très utilisée en microélectronique [23]. Cette technique analytique fut la première méthode utilisée pour l'étude de l'interface entre l'électrolyte et les électrodes par traçage isotopique du lithium, en 2011 par Lu et Harris [23,79].

Son principe de fonctionnement est le suivant : un faisceau pulsé d'ions primaires est dirigé sur la surface d'un échantillon entraînant la pulvérisation des premières couches atomiques de l'échantillon et la formation d'atomes ou de fragments moléculaires (chargés ou non) en suspension. Les éléments ionisés (formellement les ions secondaires) sont ensuite captés dans l'analyseur à temps de vol, ce dernier étant conçu pour les séparer en fonction de leur rapport masse/charge. Ils sont ensuite détectés, les ions les plus légers arrivant en premier. Les rapports masse/charge donnent des informations sur les espèces inorganiques, moléculaires et élémentaires présentes à la surface du matériau. [87,88]

Cette technique analytique permet de détecter tous les éléments du tableau périodique. Afin de faire de l'analyse quantitative, un étalonnage doit être préalablement réalisé, cependant cette technique est très sensible aux effets de matrice. Des cartographies semi-quantitatives de la présence des espèces à la surface de l'échantillon et légèrement en profondeur peuvent cependant être réalisables. [87,88]

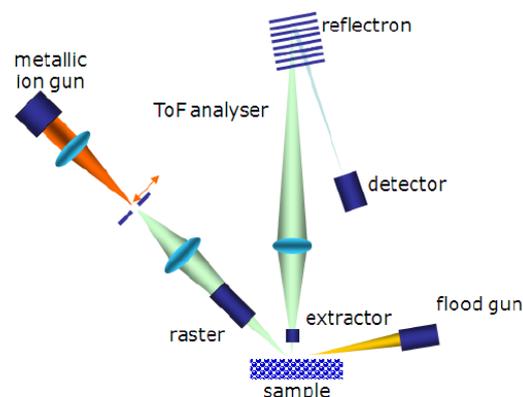


Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un TOF-SIMS [89]

La sensibilité de cette méthode est très élevée, de l'ordre de quelques ppb pour une grande majorité des éléments du tableau périodique [87,88]. Dans le cas de l'analyse isotopique du lithium on atteint une précision inférieure à 1% sur le rapport isotopique corrigé par un facteur de normalisation défini au préalable à partir des aires des signaux des deux isotopes [23]. La résolution latérale est de l'ordre de 100 nm à 10 μm [90,91] et celle en profondeur de l'ordre du nanomètre [92]. Cette méthode a déjà été utilisée pour l'analyse isotopique d'échantillons de systèmes modèles de batteries [63,79,80,82,83,93].

3.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), est une méthode spectroscopique reposant sur le spin des particules. Un schéma de l'instrumentation est disponible Figure 13.

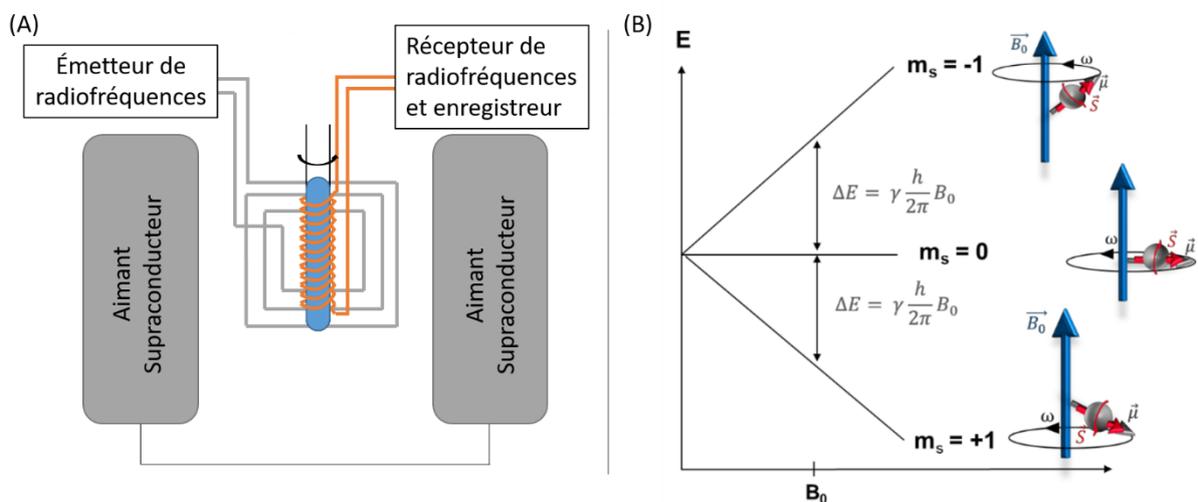


Figure 13 : (A) Schéma d'un système de RMN, le tube avec le liquide bleu correspond à l'échantillon, dans le cas d'une analyse à l'angle magique c'est celui-ci qui est incliné. (B) levée de dégénérescence dans un champ magnétique dans le cas du ${}^6\text{Li}$ (noyau ayant un spin égal à 1 et un rapport gyromagnétique positif) [23].

Un atome est formé de particules élémentaires et certains atomes comprennent un spin dit nucléaire, celui-ci pouvant être entier ou demi entier. En l'absence de champ magnétique le noyau peut s'orienter dans n'importe quelle direction de l'espace. En présence d'un champ magnétique externe, il se met à précesser selon la fréquence de Larmor égale au produit du rapport gyromagnétique et du champ magnétique. Cela a pour effet de créer une levée de dégénérescence des états de spin, les niveaux d'énergie sont alors occupés selon les règles de Boltzmann.

Comme les transferts énergétiques sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique sont proportionnels à l'intensité du champ magnétique appliqué, alors l'énergie d'excitation nécessaire pour le transfert énergétique est caractéristique d'un atome et d'un isotope. On peut ainsi caractériser les isotopes en fonction de la fréquence d'excitation mais également récupérer des informations sur leur environnement chimique. [23,25]

Des échantillons aussi bien liquides que solides peuvent être étudiés. Il est important de noter qu'il s'agit d'une technique analytique présentant de faibles incertitudes de mesure et non destructive [94]. Afin d'augmenter la résolution des spectres d'échantillons solides, une technique dite de l'angle magique peut être utilisée, elle permet, en faisant tourner l'échantillon avec un angle de $54,7^\circ$, de s'affranchir des interactions anisotropiques induisant une perte de résolution [23,25].

Cette méthode permet l'étude quantitative des isotopes du lithium avec une précision de 2 à 5% mais elle ne permet pas de cartographier le lithium dans l'échantillon, elle ne donne qu'une information globale [23,94]. Cette méthode a néanmoins été utilisée pour étudier des systèmes modèles de batteries au lithium. [65,81,84–86,95]

3.3. Ablation laser couplée à de la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS)

L'ICP-MS permet réaliser une analyse élémentaire et isotopique. Cette instrumentation est composée d'un système d'injection, d'un système de séparation et d'un analyseur. Ceux-ci peuvent être de différents types. Le plasma est créé par une torche (comme présenté Figure 14) dans laquelle l'échantillon est injecté soit sous la forme d'un aérosol (grâce à un nébuliseur) soit sous forme de fines particules solides. Elles sont alors ionisées avant d'être séparées (dans un séparateur quadripolaire, à temps de vol, à secteur magnétique...) et atteindre le détecteur.

La limite de détection d'un tel appareil est de l'ordre du ppb et permet de faire de l'analyse isotopique du lithium [96]. La précision isotopique est inférieure au pourcent pour le dosage de rapport isotopique. Cette méthode a déjà été utilisée pour l'analyse d'accumulateurs réels [12].

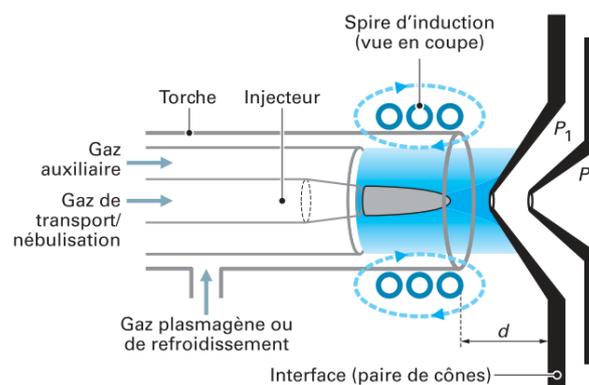


Figure 14 : Schéma du nébuliseur et de la torche à plasma d'une ICP-MS [96]

Un couplage de cet appareillage avec de l'ablation laser est possible comme présenté Figure 15. Ce couplage permet d'effectuer de l'analyse isotopique sans perdre d'information sur la distribution spatiale des isotopes et peut aller jusqu'au ppb dans le cas du lithium pour une résolution spatiale de l'ordre de 2-100 μm [97,98] et une résolution en profondeur de 1 μm [99]. Cependant cette technique est limitée par l'évaporation non totale des gouttelettes et la formation d'agrégats ne pouvant être totalement ionisés par la torche. Afin de pouvoir effectuer la quantification d'espèces, des échantillons d'étalonnage possédant la même matrice sont nécessaires car cette méthode est très sensible aux effets de matrice [100]. Elle a été mise en œuvre pour l'étude du ^6Li dans les interfaces entre les électrodes et l'électrolyte [101].

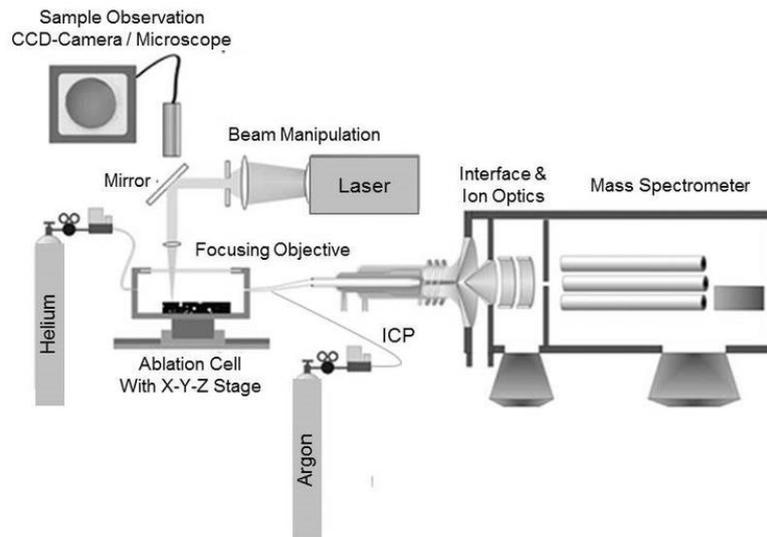


Figure 15 : Schéma de fonctionnement d'un système d'ablation laser couplé avec un système d'ICP-Q-MS [102]

D'autres déclinaisons de l'ICP telles que l'ICP-LIF (détecteur de fluorescence laser), l'ICP-OES (détecteur d'émission optique) peuvent être utilisées à des fins d'analyse isotopique mais possèdent néanmoins certaines limites (limites de quantification et de détection et espèces analysables notamment). Comme ces techniques analytiques sont moins souvent utilisées que l'ICP-MS (limite de quantification de l'ordre du ppm) [103] dans la bibliographie, celles-ci ne seront pas décrites ici.

3.4. Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GD-MS)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse est une technique fournissant des résultats qualitatifs et quantitatifs notamment pour les isotopes du lithium [104]. Un fort potentiel (1kV) est appliqué entre deux électrodes (dont l'une est l'échantillon à analyser) placées dans une enceinte fermée contenant de l'argon, on crée ainsi une décharge lumineuse provoquant l'ionisation des atomes d'argon. Ceux-ci pulvérisent la cathode ce qui a pour effet d'éjecter des atomes constitutifs de l'échantillon. Des électrons secondaires (électrons arrachés à la surface du solide lors du processus d'ionisation) permettent d'entretenir la décharge grâce à des collisions d'ionisation. Les ions sont finalement récupérés et envoyés dans le spectromètre de masse. [12,105]

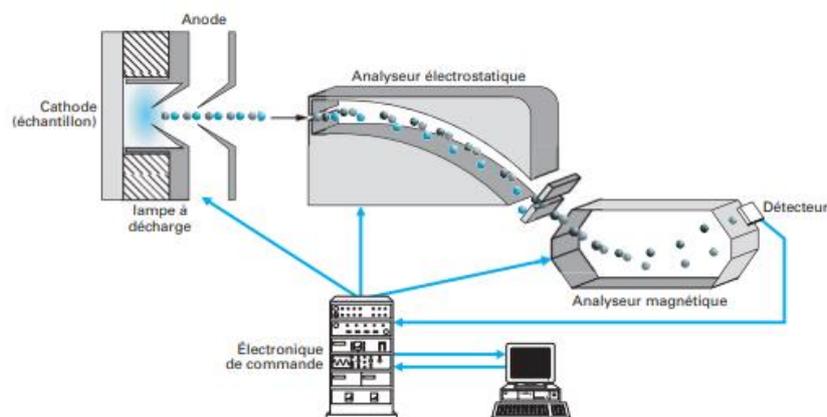


Figure 16 : Schéma d'une GD-MS [105]

Cette technique permet d'atteindre des limites de détection inférieures au ppb [106] et une résolution en masse (capacité à différencier deux masses proches différentes) inférieure à 1% pour le lithium [105]. Relativement indépendante des effets de matrice, elle permet de réaliser une analyse isotopique tout en conservant (dans une certaine mesure), l'information spatiale (très bonne résolution en profondeur, de l'ordre du nm, mais résolution latérale faible, millimétrique à centimétrique) [105]. En effet, comme l'atomisation et l'ionisation sont relativement espacées dans le temps cela permet de limiter les variations de sensibilité et la dépendance aux effets de matrice [107].

Cette technique ne peut cependant pas être utilisée pour de la cartographie car sa résolution latérale est trop faible [12]. La GD-MS a déjà été utilisée pour l'analyse isotopique en profondeur du lithium dans des échantillons de batterie (électrodes et électrolyte) [12]. Des échantillons d'étalonnage pour la quantification en ^7Li par GD-MS ont aussi été développés, les limites de détection sont alors de l'ordre de 80 ppm pour le lithium 7 [108].

3.5. Sonde atomique tomographique (APT)

Le principe de cette technique repose sur la mise en forme de l'échantillon en une fine pointe refroidie à des températures cryogéniques sur laquelle on applique un potentiel positif élevé [109,110]. Le champ électrique appliqué à la pointe de l'échantillon permet d'évaporer des atomes individuels par la simple application d'un courant négatif pulsé (mode tension) ou encore par augmentation de la température. Cette augmentation peut être obtenue par l'application d'une impulsion laser sur la pointe. Les ions évaporés sont ensuite séparés et dirigés sur un détecteur. Un schéma de principe de l'instrumentation est présenté Figure 17. [110]

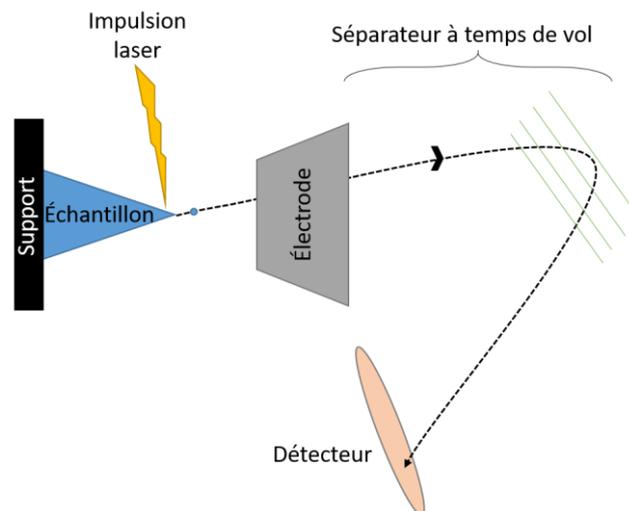


Figure 17 : Schéma du fonctionnement d'une APT

Il s'agit donc d'un microscope analytique 3D donnant l'information sur une distribution en volume des espèces chimiques de manière quantitative [109] avec une résolution spatiale de l'ordre du nm [111,112]. Cette technique ne permet cependant d'étudier que des très faibles volumes de l'ordre de $100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ [110].

3.6. Conclusion

Nous avons recensé différentes techniques analytiques permettant l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale. Le Tableau 3 regroupe les avantages et inconvénients des techniques analytiques présentées pour le traçage isotopique du lithium.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des techniques analytiques pouvant être utilisées pour le traçage isotopique du lithium dans les batteries

Technique analytique	Avantages	Inconvénients
ToF-SIMS	Excellente sensibilité Incertitude sur abondance isotopique : 1% [23] Résolution latérale : 100 nm - 10 µm [90,91] Résolution en profondeur : nm [92]	Technique sensible aux effets de matrice Analyses en profondeur complexes Mesure sous vide Préparation des échantillons complexe
RMN	Précision sur l'abondance isotopique : 2 - 5% [23,94] Donne l'information sur l'environnement chimique du lithium	Pas de résolution spatiale : on n'obtient qu'une information globale
LA-ICP-MS	Limite de détection ppb Résolution en profondeur : 1 µm [99]	Résolution latérale : 2-100 µm [98] donc cartographie peu résolue Technique sensible aux effets de matrice
GD-MS	Limite de détection ppb [106] Résolution de masse < 1% [105] Excellente résolution en profondeur (nm [12]) Capacité de creuser dans l'échantillon	Résolution latérale faible (1 cm [12]) donc cartographie impossible
APT	Résolution spatiale de l'ordre du nm [111,112]	Faibles volumes d'échantillons analysables (de l'ordre de 100*100*100 nm ³ [110]) Mesure sous vide Préparation d'échantillons complexe

Toutes ces techniques analytiques excepté la RMN du solide peuvent donc être utilisées pour l'étude par traçage isotopique des électrolytes solides hybrides à haute résolution spatiale. En effet, certaines sont résolues latéralement et d'autres en profondeur ce qui correspond à nos critères d'étude. Dans le cadre de cette thèse nous nous proposons d'ajouter à cette liste une nouvelle technique très prometteuse pour l'analyse isotopique du lithium : la LIBS.

4. Analyse isotopique du lithium par LIBS

Dans cette partie nous présenterons les phénomènes physiques induisant un décalage isotopique ainsi que la structure fine de la raie du lithium à 670,8 nm. Les méthodes analytiques permettant l'analyse isotopique du lithium par ablation laser et spectrométrie sont ensuite introduites. Et nous exposerons enfin le principe de la mesure isotopique du lithium par LIBS.

4.1. Décalage isotopique

L'objectif de cette partie est de comprendre quels phénomènes induisent un décalage en longueur d'onde entre les isotopes. L'Équation 21 montre que la longueur d'onde d'émission d'un élément est directement liée à l'écart énergétique de ses niveaux d'énergie, un léger décalage énergétique peut donc induire un décalage en longueur d'onde.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

Équation 21 : Énergie des photons ΔE (J), h : constante de Planck (J.s), c : vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), λ : longueur d'onde du photon (m), σ : nombre d'onde (m^{-1}) [9]

Comme l'énergie des niveaux d'énergie dépend de l'isotope, l'écart énergétique peut être légèrement différent. C'est cette différence d'énergie entre deux isotopes qui génère le décalage isotopique [9]. Il peut avoir lieu avec des atomes, ions et molécules. Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons seulement aux décalages isotopiques des atomes et ions dus à deux effets : l'effet de masse et l'effet de volume. [9]

4.1.1. Effet de masse

L'effet de masse est l'effet de décalage isotopique prépondérant pour des éléments légers. En effet, la différence relative de masse est d'autant plus importante pour ces éléments ce qui induit un décalage isotopique quantifiable selon l'équation ci-dessous [40,113].

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta m_r}{m_r} = \frac{m_e \Delta M}{M_1 M_2} \approx \frac{m_e \Delta M}{M^2} \text{ avec } m_r = \frac{m_e M}{m_e + M}$$

Équation 22 : Équation de calcul du décalage isotopique par effet de masse. m_r : masse réduite de l'électron (kg), m_e : masse de l'électron (kg), M_1 : masse du noyau 1 (kg), M_2 : masse du noyau 2 (kg), ΔM : différence de masse des noyaux (kg), $\Delta\sigma$: décalage (cm^{-1}), σ : nombre d'onde (cm^{-1}) [9,113]

Il s'agit donc de l'effet de décalage isotopique le plus important dans le cas du lithium.

4.1.2. Effet de volume

L'effet de volume dû à la variation de volume d'un noyau (et donc à sa répartition des charges) est plus important dans le cas de noyaux d'isotopes lourds [40,113]. Ainsi les niveaux d'énergie des isotopes diffèrent légèrement ce qui induit un décalage isotopique [9].

4.1.3. Décalage isotopique des différents éléments

La Figure 18 rassemble les valeurs de décalage isotopiques les plus importants en fonction des éléments. Une limite indicative entre les zones de prépondérance des deux effets y est indiquée [113]. Il apparaît que le lithium dont le nombre de neutrons est de 3, est un élément fortement sensible au décalage isotopique et que l'effet de masse est le plus important pour celui-ci.

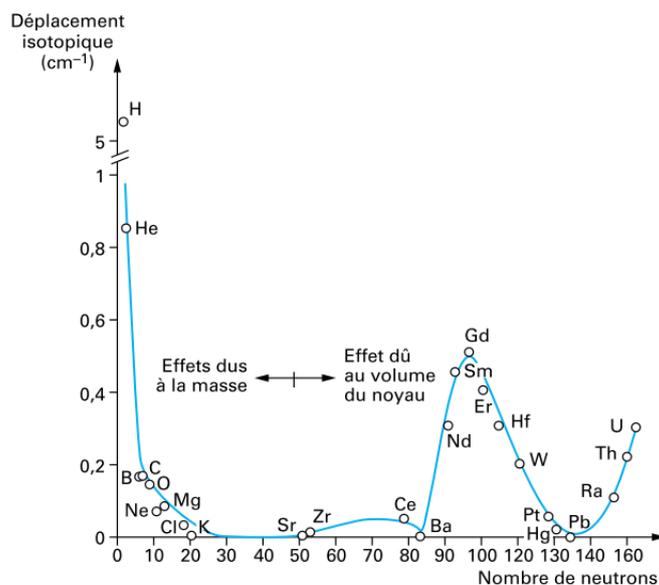


Figure 18 : Décalage isotopique en fonction du nombre de neutrons pour différents éléments chimiques [113]

Le lithium de par son nombre de neutrons est situé entre le bore et l'hélium sur cette figure et possède donc un déplacement isotopique compris entre 0,85 et 0.2 cm^{-1} . Il fait donc partie des éléments avec le décalage isotopique le plus important.

4.2. Structure fine

Dans cette partie nous présentons la structure fine de la raie du lithium à 670,8 nm. Les niveaux d'énergie des atomes sont définis par les nombres quantiques n , l , m_l et m_s . Ils caractérisent l'état du système. L'énergie des niveaux électroniques est caractérisée par le nombre quantique principal n , cependant plusieurs états quantiques peuvent exister avec la même énergie, on parle alors de niveaux dégénérés. Les raies d'émission de ces niveaux dégénérés conduisent à une raie d'émission unique. Certaines interactions peuvent induire une levée de dégénérescence (les énergies seront alors légèrement différentes). Il peut s'agir d'interactions entre deux électrons externes (couplage LS) ou entre les moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons. On parle alors de couplage spin-orbite. [9,113]

Dans le cas d'atomes à un seul électron de valence comme le lithium on obtient des niveaux doublets (deux niveaux d'énergie). Si ces niveaux font partie d'une transition radiative plusieurs raies d'émission sont alors observables. [9,113]

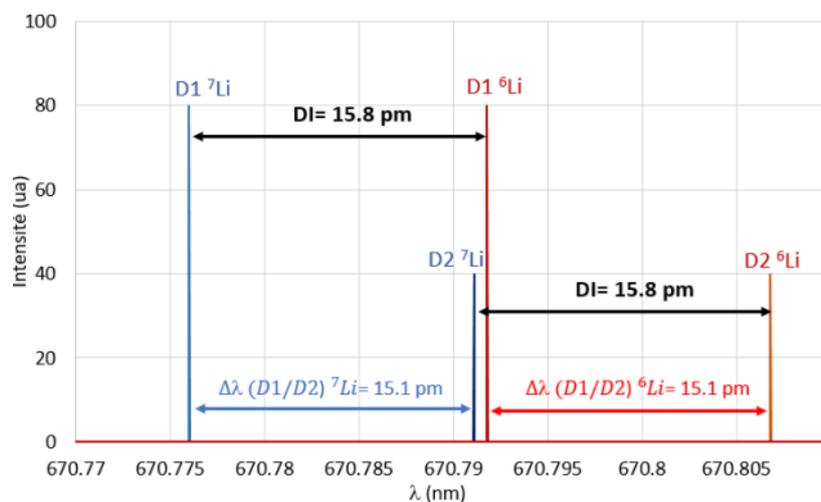


Figure 19 : Spectre théorique des raies du lithium autour de 670,8 nm avec la structure fine des isotopes du lithium [9] reproduit avec l'accord de l'auteur

La structure fine de la raie du lithium à 670,8 nm est présente Figure 19. Pour le lithium qui possède deux isotopes stables (${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$) une étude a montré que le décalage isotopique entre les raies est de 15,8 pm et que les raies du doublet de chaque isotope sont espacées de 15,1 pm [8]. Le rapport d'intensité peut être mesuré expérimentalement [114] ou calculé selon la loi de Boltzmann. On obtient ainsi le spectre théorique des raies résonantes à 670,8 nm pour les isotopes du lithium comme présenté Figure 19 [9].

Tableau 4 : Informations sur les raies spectroscopiques du lithium à 670,8 nm [40]

Transition	λ (nm)	Relative Intensity
${}^7\text{Li}$ D1	670.776	1.000
${}^6\text{Li}$ D1	670.791	0.081
${}^7\text{Li}$ D2	670.791	0.500
${}^6\text{Li}$ D2	670.806	0.041

Comme présenté Figure 19 et Tableau 4 la raie d'émission du lithium est alors très difficile à étudier à cause du décalage entre les raies des isotopes, les élargissements spectraux et car le décalage isotopique est en général plus faible que la résolution spectrale des spectromètres. Il est ainsi très ardu d'étudier l'isotopie du lithium par un spectre d'émission. Cela reste néanmoins réalisable sous vide car les phénomènes d'élargissement spectraux sont alors moindres.

4.3. Techniques basées sur l'ablation laser et la spectroscopie optique

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, différentes techniques analytiques permettant l'analyse isotopique du lithium avec une conservation de l'information spatiale existent. Cependant ces techniques ont des temps de préparation des échantillons très longs. C'est pourquoi l'utilisation de l'ablation laser nécessitant peu voire pas d'étape de préparation des échantillons est intéressante. Cette partie présente donc différentes techniques analytiques permettant de faire l'analyse isotopique du lithium par ablation laser et spectroscopie : la fluorescence induite par laser, la spectrométrie moléculaire et isotopique par ablation laser, la spectroscopie d'absorption par diode laser accordable et la spectrométrie d'absorption à source pseudo-continue.

4.3.1. Spectrométrie d'émission moléculaire couplée à l'ablation laser pour l'analyse isotopique (LAMIS)

Cette technique utilise la même instrumentation que la LIBS présentée Figure 1 (A). La différence réside dans le fait que l'on détecte ici l'émission moléculaire du plasma. Cette mesure se fait à des temps plus longs (à partir de 10 μ s) lorsque les espèces diatomiques émettent, comme décrit en partie 1.1.2.3. Dans certains cas les bandes moléculaires peuvent présenter un décalage isotopique important. Il s'agit notamment des transitions moléculaires induisant un changement d'état vibrationnel et rotationnel. Cela peut donner lieu à des décalages isotopiques plus importants que dans le cas de l'émission atomique, comme présenté Figure 20. Cette technique permet donc de diminuer la résolution spectrale nécessaire par rapport à la LIBS et d'effectuer des mesures à pression atmosphérique. [9,115]

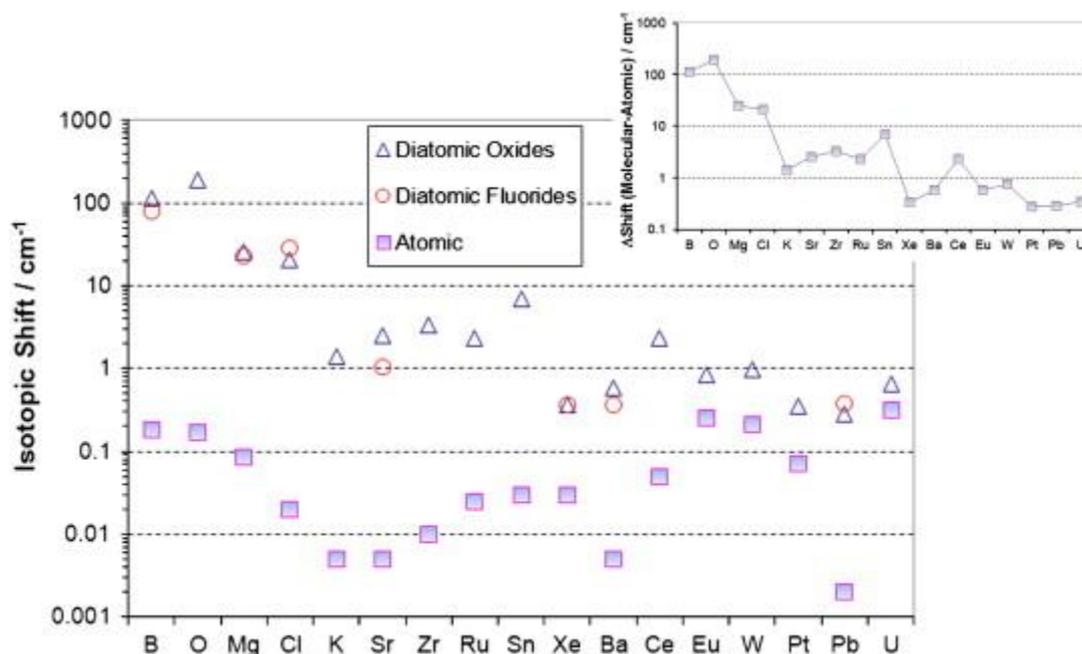


Figure 20 : Comparaison des décalages isotopiques moléculaires et atomiques pour différents éléments. Triangles bleus : oxydes, ronds rouge : fluorures, carrés violets : espèces atomiques. Insert : écart entre le décalage isotopique moléculaire et atomique pour différents éléments [116]

Afin de faire une mesure LAMIS il faut sélectionner des molécules diatomiques composées de l'élément d'intérêt (dans notre cas le lithium) et un autre élément présent dans le gaz ambiant ou l'échantillon en abondance afin que la molécule soit très présente dans le plasma. Plus la différence de masse entre les deux éléments est grande et plus le décalage isotopique moléculaire sera important. Dans le cadre de l'étude du lithium cette différence de masse ($\frac{\Delta m}{m}$) est de 4,3% pour LiO et de 14,3% pour Li₂. Cependant K.Touchet a montré lors de sa thèse soutenue en 2020 que l'analyse LAMIS du lithium n'était pas réalisable dans des conditions standard à cause de l'énergie de dissociation trop faible des molécules sélectionnées (LiO, Li₂, LiH, LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiN). Elles n'étaient malheureusement pas assez stables dans le plasma pour être détectables. [9]

Des méthodes chimiométriques telles que la Partial Least Squares Regression (PLSR) et des algorithmes de modélisation sont utilisés afin de faire des analyses quantitatives en comparant les spectres obtenus avec ceux de référence. [9,115]

4.3.2. Fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser (LA-LIF)

Cette technique est basée sur la création d'un plasma par l'ablation de l'échantillon par laser. Un second rayonnement laser est injecté dans le plasma immédiatement après interagissant avec celui-ci et induisant une fluorescence à la longueur d'onde d'excitation si celle-ci est accordée à une transition de l'espèce d'intérêt. Une mesure de fluorescence est ensuite réalisée. [9,117] Cette technique permet de faire des mesures de rapport isotopique quantitatives.

Ces dernières sont réalisées à basse pression afin de mieux séparer les raies de la structure fine du lithium comme présenté Figure 21. L'avantage de l'étude à basse pression est de limiter le phénomène d'élargissement par effet Stark.

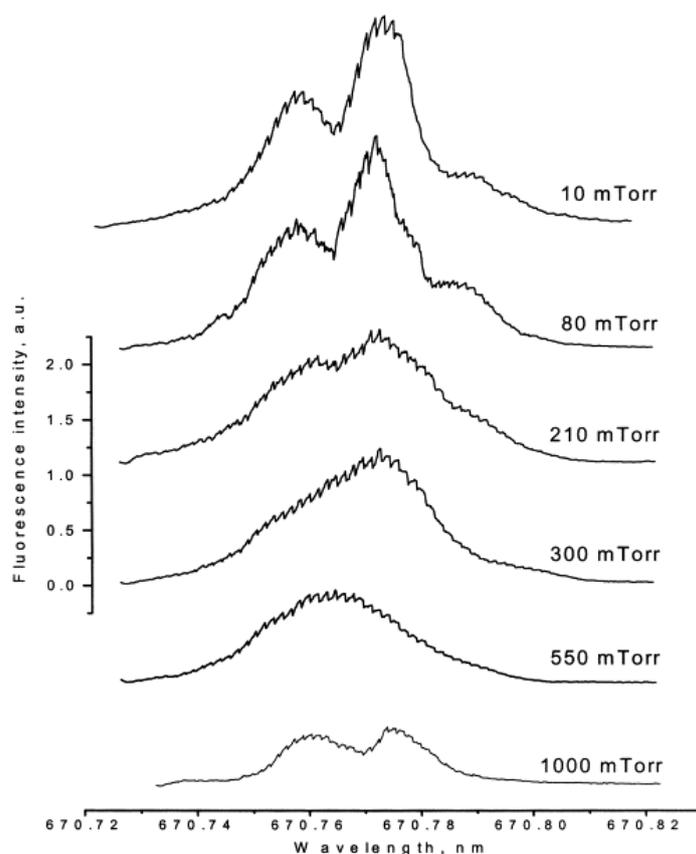


Figure 21 : Spectres LA-LIF du lithium à 670,8 nm à différentes pressions sur un échantillon d'oxalate de lithium [117]

Une précision sur le ratio isotopique de 4% a été reportée pour le lithium [117]. La principale limitation de cette technique est l'utilisation d'un laser impulsionnel, accordable, très fin spectralement et donc spécifique à l'élément d'intérêt.

D'autres techniques dérivées pour l'analyse isotopique existent avec par exemple d'utilisation de diodes laser pour exciter la transition d'intérêt [118] ou encore une diode laser avec une cathode creuse de l'élément d'intérêt [119] ont également été développées.

4.3.3. Spectroscopie d'absorption par diode laser accordable couplée à l'ablation laser (LA-TDLAS)

Cette technique couplant l'ablation laser à la spectroscopie d'absorption par diode laser accordable permet de faire des analyses isotopiques du lithium. Le principe est le même que pour la LA-LIF sauf qu'après l'ablation c'est l'absorption du signal qui est alors mesurée après un certain délai afin d'avoir un plasma optiquement fin et ainsi limiter les phénomènes d'élargissement spectraux (comme ce qui était fait en travaillant à basse pression). Un schéma de l'instrumentation est présenté Figure 22. [40]

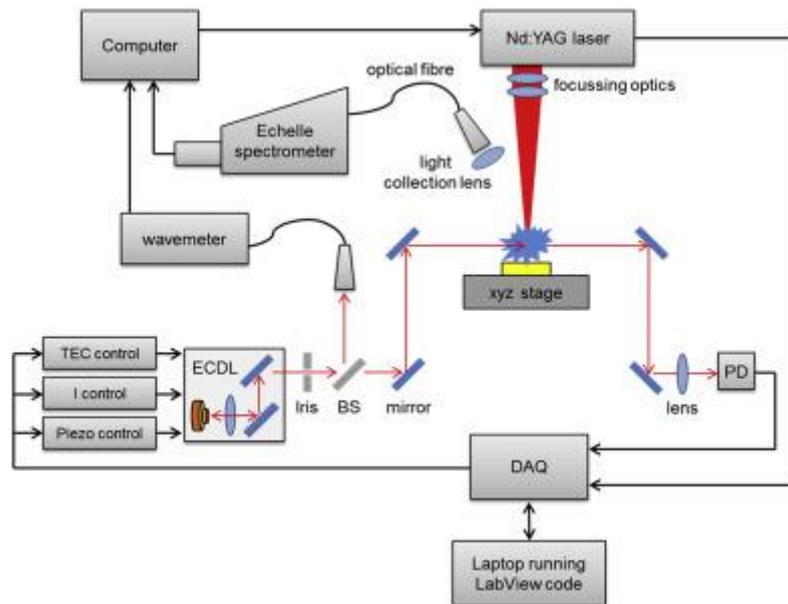


Figure 22 : Schéma d'un montage d'ablation laser couplée à la TDLAS [40]

Les mesures réalisées par cette technique permettent de distinguer la structure fine du lithium. Cependant cela nécessite une diode laser accordable sur la raie d'intérêt ce qui ne permet pas une grande versatilité de l'instrumentation. Il est important de noter que bien que cette technique permette l'analyse isotopique du lithium, l'erreur relative de mesure de 12,8% [40] sur le rapport isotopique reste importante. Ce système peut également être combiné avec un système LIBS [120]. Les mesures peuvent également être réalisées à basse pression afin de diminuer encore plus les phénomènes d'élargissement spectral.

4.3.4. Spectrométrie de décroissance d'absorption en cavité optique (CRDS)

La technique de spectrométrie optique en cavité permet à la fois la détection d'éléments et de radicaux dans des milieux gazeux. Il s'agit d'une mesure absolue ne nécessitant pas d'étalonnage. Le principe de cette technique repose sur la mesure du temps de décroissance de la lumière transmise par une cavité hautement réfléchissante (de type Fabry-Pérot). Le temps de décroissance dépend de différents facteurs tels que la réflectivité des miroirs, des pertes de la cavité mais également de l'absorption des espèces présentes dans la cavité. [103,121]

Une autre approche de cette technique est le couplage entre l'ablation laser et la CRDS. Un laser vient alors ablater une partie de l'échantillon à l'intérieur de la cavité. Une analyse CRDS reposant sur la mesure du temps de décroissance de l'intensité transmise par la cavité est alors réalisée. Un schéma du montage est présenté sur la Figure 23. [122]

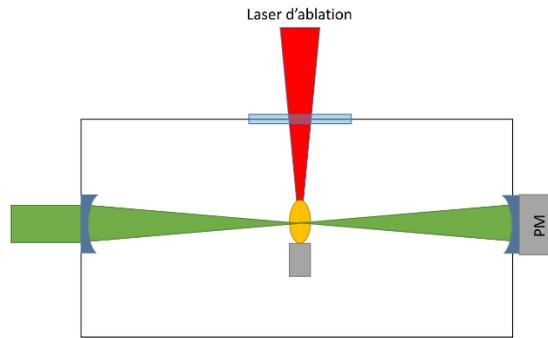


Figure 23 : Schéma d'un montage d'ablation laser couplé à de la CRDS

Cette approche a notamment été utilisée pour étudier la variation de la densité d'atomes ainsi que de dimères de lithium dans un plasma. Le lecteur est invité à consulter la référence [121] pour plus d'informations sur d'autres variantes possibles.

4.3.5. Spectrométrie d'absorption à source pseudo-continue (psCSAAS)

La spectrométrie atomique d'absorption à source pseudo-continue (c'est-à-dire continue sur d'importantes portions de longueur d'onde) permet de déterminer et de quantifier quels atomes sont présents dans un échantillon. Pour ce faire, un plasma LIBS est créé puis une source de lumière pseudo-continue est envoyée dans le plasma en direction du détecteur. Une absorption du signal a lieu au travers du plasma et le signal obtenu est analysé. Un schéma de principe accompagné des spectres résultants est présenté Figure 24 (A). La psCSAAS peut être utilisée pour étudier le plasma lorsqu'il n'émet plus et ainsi limiter les phénomènes d'élargissements spectraux. [123]

La grande différence entre la psCSAAS et l'ablation laser couplée à la TDLAS est la source utilisée pour éclairer le plasma. En effet, dans la dernière technique il s'agit d'une diode laser accordable tandis que pour la psCSAAS c'est une source continue. Cette différence permet d'étudier l'absorption sur un grand nombre de raies spectrales et donc d'avoir une analyse plus fine qu'avec une diode laser accordable. [123]

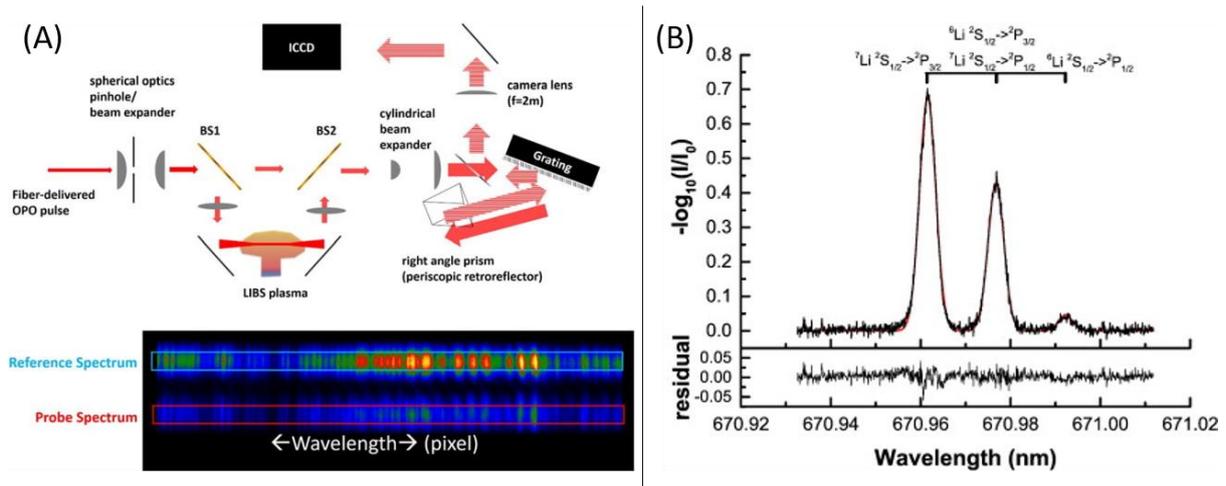


Figure 24 : (A) Schéma de principe de la psCSAAS, (B) noir : spectre d'absorption de la raie à 670,8 nm du lithium dans un échantillon de lithium métal (70 tirs accumulés, 60 μ s délai), rouge : fit gaussien [123]

Cette technique a été utilisée pour caractériser un plasma de lithium et a permis de distinguer la structure fine de la raie à 670,8 nm comme présenté Figure 24 (B).

4.4. Positionnement de la LIBS pour le traçage isotopique du lithium dans les matériaux de batteries

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, l'analyse isotopique du lithium est très importante dans différents domaines et nécessite également une conservation de l'information spatiale. C'est pourquoi ont été présentées dans la partie 3 différentes techniques analytiques permettant de faire l'analyse isotopique du lithium. Cet état de l'art a permis de montrer que des techniques analytiquement très performantes existaient déjà, cependant peu d'entre elles permettent de faire l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale à la fois en profondeur et en surface. La technique la plus adaptée est la ToF-SIMS mais l'analyse en profondeur via cette instrumentation est limitée par les capacités d'abrasion de matière. Cette abrasion se fait couche atomique par couche atomique ce qui induit des temps d'analyse très importants pour la réalisation de profils en profondeur.

La polyvalence de la LIBS présentée en partie 1 devient alors intéressante. En effet, cette technique laser permet de faire de l'analyse à haute résolution spatiale à la fois en surface et (en adaptant l'instrumentation) en profondeur. Cependant la technique LIBS classique ne permet pas de faire de l'analyse isotopique du lithium à pression atmosphérique à cause des phénomènes d'élargissements spectraux (présentés en partie 1.2).

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés dans la partie 4.3 aux techniques basées sur l'ablation laser. Ces techniques étudient principalement le plasma à des temps longs et les mesures sont souvent effectuées à faible pression afin de s'affranchir des phénomènes d'élargissements spectraux. Des instrumentations complexes et souvent faites à façon avec notamment des lasers accordés à la transition d'intérêt et des cavités de haute réflectivité sont également utilisés.

Une méthodologie dérivée de la LIBS classique permettant l'analyse isotopique du lithium pourrait être intéressante vis-à-vis de ces techniques analytiques. Elle permet en effet de bénéficier des avantages de l'instrumentation LIBS tout en offrant une analyse isotopique à haute résolution spatiale à la fois en surface mais également en profondeur. Il s'agit donc d'une technique d'analyse complémentaire à celles déjà existantes qui permet d'obtenir rapidement les variations isotopiques en lithium dans un échantillon. Le principe de cette mesure est explicité plus en détail dans la partie suivante.

4.5. Principe de l'analyse isotopique du lithium par mesure de décalage spectral

Dans les parties précédentes nous avons montré que l'analyse isotopique du lithium était très complexe de par sa structure fine mais également à cause des phénomènes d'élargissement spectraux qui ont lieu dans le plasma.

L'analyse isotopique du lithium repose sur l'utilisation du décalage spectral d'un doublet non résolu intégrant les contributions des deux isotopes. En effet, la longueur d'onde de la raie qui en résulte se décale avec la variation d'abondance isotopique comme présenté Figure 25. Cette méthodologie

était précédemment utilisée en astrophysique [124,125] puis a ensuite été mise en évidence par Cremers *et al.* [126] sur une raie d'émission d'un plasma d'ablation laser.

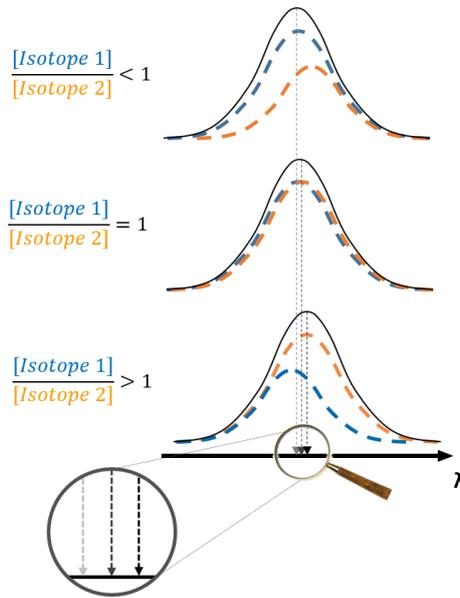


Figure 25 : Principe de l'analyse isotopique du lithium par mesure de décalage spectral d'une raie d'émission, inspiré de [127] avec autorisation de l'auteur

Dans le cas où la raie est renversée, A. Rastegari *et al.* [128] et Touchet *et al.* [9,129] ont proposé d'exploiter le décalage isotopique du creux d'absorption pour obtenir une meilleure corrélation entre la longueur d'onde mesurée et l'abondance isotopique. La Figure 26 présente le principe de cette technique. Cette adaptation de la méthodologie était initialement nommée LIBRIS (Laser Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry). L'application à l'analyse isotopique a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2017 par le CEA (n°FR1757567, déposé en août 2017) [9].

Dans le cadre de ce travail, la raie renversée du lithium à 670,8 nm a été étudiée. Comme il s'agit d'une raie résonante elle est plus sensible au phénomène d'auto-absorption et ainsi donne lieu à une raie renversée, les échantillons étant très concentrés. Il est en effet plus aisé de mesurer le minimum d'absorption d'une raie auto-absorbée que le maximum d'émission d'une raie, ce qui entraîne une augmentation de la précision de la mesure. Cependant dans certaines configurations où peu de photons étaient récupérés il était intéressant de regarder plutôt la raie d'émission. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons choisi d'abandonner l'acronyme LIBRIS bien que si la méthodologie reste la même.

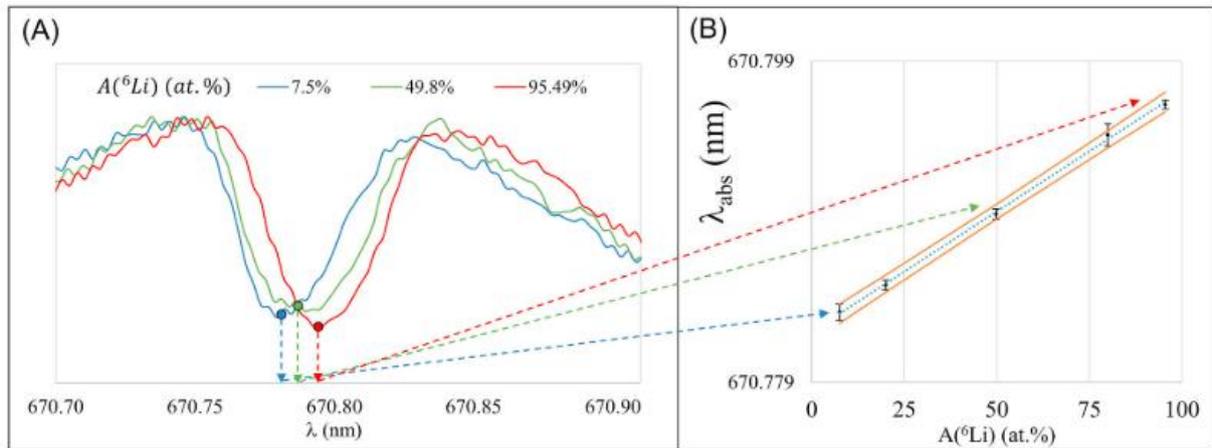


Figure 26 : Spectres LIBS du lithium pour trois abondances en ${}^6\text{Li}$ et courbe d'étalonnage par la méthode LIBRIS [129]

Une détermination précise de la longueur d'onde du creux d'absorption permet à l'aide d'un étalonnage réalisé au préalable, de remonter à l'abondance en ${}^6\text{Li}$ (exprimée en %at. selon l'Équation 23).

$$Ab_{\text{isotopique}} (\%at.) = \frac{I_{\text{iso } 1}}{\sum_{i=1}^n I_{\text{iso } i}} * 100$$

Équation 23 : Calcul de l'abondance isotopique (en pourcentage atomique) en fonction du nombre d'atomes correspondant à l'isotope i (I_{iso})

Dans la suite de ce travail nous ne considérerons que les deux isotopes stables du lithium le ${}^7\text{Li}$ et le ${}^6\text{Li}$. Cet élément présente en effet d'autres isotopes tels que le ${}^4\text{Li}$, ${}^5\text{Li}$, ${}^8\text{Li}$, ${}^9\text{Li}$, ${}^{10}\text{Li}$, ${}^{11}\text{Li}$ et ${}^{12}\text{Li}$ dont les temps de demi-vie vont de plusieurs centaines de millisecondes à la yoctoseconde (10^{-24}) [130].

La longueur d'onde varie linéairement en fonction de l'abondance isotopique avec une pente égale à $\frac{DI \text{ (nm)}}{100}$, avec DI (nm) le décalage isotopique de 15,8 pm, qui correspond à la sensibilité de la méthode et une ordonnée à l'origine égale à la longueur d'onde du lithium 7. La Figure 26 présente l'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium obtenu sur des carbonates de lithium par Touchet *et al.* [9,129]. Cette technique permet donc l'analyse isotopique quantitative directe du lithium à pression atmosphérique alors même que les raies des isotopes du lithium ne sont pas résolues [9].

Cette technique a été appliquée au lithium mais pourrait également être applicable à la raie de l'uranium à 424,43 nm (${}^{235}\text{U}$ - ${}^{238}\text{U}$) dont le décalage isotopique est de 25 pm et au plutonium à 594,52 nm (${}^{239}\text{Pu}$ - ${}^{240}\text{Pu}$) pour lequel le décalage isotopique est de 13 pm [9,40].

5. Conclusion

En conclusion, cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de techniques analytiques pour la recherche sur les batteries à électrolyte solide dites de 4^{ème} génération. En effet, afin de limiter la dangerosité et avoir des systèmes plus performants, de nombreuses recherches sur le développement d'électrolytes polymères, céramiques ou composites sont mises en œuvre. Cependant, les mécanismes régissant le transport du lithium dans ces systèmes complexes sont encore peu connus. C'est pourquoi des techniques permettant un suivi du lithium dans les

électrolytes solides ont été développées telles que le traçage isotopique. Un des éléments du système électrochimique est enrichi en lithium 6 tandis que le reste est à l'isotopie naturelle (7,5% ^6Li et 92,5% ^7Li). Il est donc indispensable d'utiliser des techniques analytiques permettant l'analyse isotopique quantitative du lithium, de préférence à haute résolution spatiale afin de pouvoir s'adapter aux échelles d'intérêt.

Différentes techniques analytiques répondant à ce besoin ont été présentées. Certaines comme la GD-MS et la RMN (apportant une information globale) sont très précises sur l'analyse isotopique mais leur résolution spatiale n'est pas totalement adaptée à nos cas d'étude, les particules de céramique faisant au maximum 10 μm de diamètre. L'ablation laser couplée à l'ICP-MS est une bonne technique candidate suite aux dernières évolutions de cette instrumentation permettant des analyses avec 3 μm de résolution latérale. L'APT avec son excellente résolution spatiale semble adaptée mais la taille réduite des échantillons analysables et la complexité de leur préparation est alors limitante. C'est pourquoi la ToF-SIMS en tandem avec la RMN a été retenue pour l'étude des systèmes modèles de batteries à électrolyte solide par le LITEN du CEA Grenoble. Afin de pouvoir apporter des données supplémentaires pour l'étude par traçage isotopique du lithium à haute résolution spatiale, les possibilités offertes par d'autres techniques analytiques ont été explorées.

Il a alors été choisi de se concentrer sur les techniques couplant ablation laser et spectroscopie afin de pouvoir obtenir rapidement les informations et surtout sans préparation préalable des échantillons. Un intérêt tout particulier a été porté à la technique initialement nommée LIBRIS permettant l'analyse isotopique du lithium et dont nous avons abandonné l'acronyme au profit de la dénomination LIBS pour l'analyse isotopique du lithium. Cette technique, comme expliqué ci-dessus, est dérivée de la LIBS et est basée sur la même instrumentation. Elle permet de s'affranchir des phénomènes d'élargissement spectraux qui ocurrent dans le plasma en utilisant la corrélation entre la longueur d'onde de la raie non résolue mesurée (il peut s'agir d'une raie d'émission ou d'une raie renversée) et l'abondance isotopique en lithium dans l'échantillon. Cette technique très versatile permet potentiellement de faire l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale à la fois en surface mais également en profondeur et est une technique d'analyse complémentaire à celles déjà existantes.

L'objectif de cette thèse est ainsi de développer la technique LIBS pour l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale (en surface et en profondeur) afin de permettre l'étude d'échantillons d'intérêt issus des électrolytes solides hybrides polymère/céramique. L'objectif ultime est d'être en capacité de fournir une nouvelle technique analytique, complémentaire à celles existantes, pour l'étude de la mobilité du lithium dans ces systèmes complexes par traçage isotopique.

Après une brève présentation dans le chapitre 2 des matériaux, instrumentations et méthodes utilisés dans cette thèse, le chapitre 3 dévoilera les développements de l'analyse isotopique du lithium par mesure optique. Enfin, dans le chapitre 4 nous nous intéresserons à l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale dans les matériaux d'électrolytes solides de batteries.

Chapitre 2 : Échantillons, montages expérimentaux et traitement des données

Comme évoqué au chapitre précédent, la LIBS est une technique pouvant permettre l'analyse du transport du lithium par traçage isotopique dans les électrolytes solides de batteries. Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents échantillons utilisés au cours de cette thèse, depuis les échantillons modèles jusqu'aux plus complexes. Les instrumentations utilisées afin de répondre à la problématique de la résolution spatiale sont également présentées ainsi que les protocoles de traitement des données.

Dans la suite de cette thèse l'abondance isotopique (%⁶Li) est définie comme étant le pourcentage atomique de ⁶Li sur la quantité totale de lithium comme présenté Équation 23.

1. Échantillons

Divers échantillons de composition et d'abondance isotopique en lithium 6 variables ont été préparés afin de répondre aux problématiques de cette thèse. En effet, les phases de développement ont d'abord été réalisées sur un matériau modèle : le carbonate de lithium. Nous avons ensuite étudié des échantillons plus complexes tels que les résines époxy et les électrolytes solides avant de nous intéresser aux systèmes multicouches de batteries.

1.1. Carbonate de lithium

1.1.1. Échantillons pour l'étalonnage de l'abondance isotopique

Les carbonates de lithium (Li₂CO₃) sont les échantillons précédemment utilisés pour l'analyse isotopique du lithium par LIBS [9,129] de par leur grande facilité de préparation.

Ces échantillons sont préparés par mélange de poudres de carbonate de lithium d'isotopie variable (Sigma Aldrich, 7,5 ± 0,1 %at. ⁶Li et 95,5 ± 0,1 %at. ⁶Li de pureté > 99%) afin d'atteindre les abondances isotopiques d'intérêt présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Abondance isotopique des échantillons de carbonate de lithium.

Échantillon	Référence	Abondance isotopique réelle en ⁶ Li (% ⁶ Li)
7,5%	Li ₂ CO ₃ -1	7,6 ± 0,1
20%	Li ₂ CO ₃ -2	20,0 ± 0,1
50%	Li ₂ CO ₃ -3	50,2 ± 0,1
75%	Li ₂ CO ₃ -4	79,6 ± 0,1
95,5%	Li ₂ CO ₃ -5	95,49 ± 0,1

Ces poudres sont ensuite broyées dans un broyeur à billes (Retsch, MM400) pendant 15 minutes à une fréquence de 30 Hz. Cette étape a à la fois pour objectif de mélanger les poudres mais également d'obtenir une granulométrie la plus fine possible pour faciliter le pastillage. Afin de pouvoir les manipuler plus facilement et éviter une contamination du matériel due à l'envol d'une partie de la poudre à cause de l'onde de choc créée par le tir laser, les poudres sont pastillées dans

un moule de 13 mm de diamètre (Maasen Spektroskopie) sous une masse de 14 tonnes pendant 15 minutes. Les échantillons fabriqués contiennent 17.6%*m* de lithium et 0,99%*m* de fer sous forme d'oxyde de fer (Fe₂O₃) (Sigma Aldrich), ce dernier élément ayant été ajouté afin de déterminer la température du plasma selon la méthode des graphes de Boltzmann dont l'explication est donnée partie 1.4.4.1 du chapitre 1. Une photographie d'un échantillon ayant subi des analyses LIBS est présentée Figure 27. Ces échantillons présentent une rugosité de surface de l'ordre du micron.

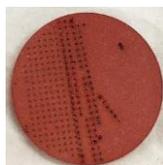


Figure 27 : Photographie d'une pastille de carbonate de lithium contenant 0.99%*m* de fer, des cratères faits avec la MobiLIBS sont visibles à sa surface. La pastille fait 13 mm de diamètre.

Un échantillon composé de deux demi-cylindres d'isotopie différentes (7,5 et 95,5% ⁶Li) a également été créé de la même manière que les autres échantillons de carbonate de lithium. Cet échantillon a pour but de tester l'analyse isotopique résolue spatialement.

1.1.2. Échantillons pour l'étude de la limite de détection du lithium

Les échantillons ont été préparés mélange de poudres pour atteindre 222 ppm de lithium puis par dilution à partir de celle-ci. Ils ont ensuite été broyés à la main dans un mortier en agate puis mélangés et pastillés pendant 15 minutes à 14 tonnes. Il s'agit d'échantillons de carbonate de lithium mélangé à une matrice d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃, pureté > 99%) afin d'obtenir des échantillons de moins en moins concentrés. Les concentrations élémentaires en lithium obtenues sont indiquées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Concentrations en lithium dans les pastilles de NaHCO₃ contenant du Li₂CO₃ pour l'étude de la limite de détection.

Échantillon	Référence	Concentration en lithium (ppm)
222 ppm	LDD-1	222 ± 0,1
150 ppm	LDD -2	147 ± 2
100 ppm	LDD -3	96 ± 2
22 ppm	LDD -4	23 ± 2

1.2. Époxy contenant du carbonate de lithium

Ces échantillons composés d'une résine époxy incluant du carbonate de lithium ont été élaborés afin d'avoir un meilleur état de surface que les pastilles, et ainsi s'affranchir de cette source d'incertitude lors des mesures d'abondance isotopique à haute résolution spatiale, mais également pour avoir des échantillons plus aisément manipulables (moins friables).

1.2.1. Échantillons pour l'étalonnage de l'abondance isotopique

Les mélanges de poudres de carbonate de lithium sont préparés selon le même protocole que pour les échantillons de carbonate de lithium pastillé. Une fois les poudres pesées, mélangées et broyées, la poudre obtenue a été ajoutée à 1 mL de résine époxy (Struers, ExpoFix) et agitée pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite, 0,130 mL d'agent durcisseur (Struers, ExpoFix) a été ajouté au mélange et le tout a été versé dans un moule de 25 mm de diamètre placé dans une enceinte sous vide afin d'éliminer les bulles d'air présentes suite à l'étape de mélange dans la résine. Les échantillons ont ensuite été séchés à pression atmosphérique et à température ambiante avant d'être polis manuellement sur du papier de verre. Le dernier polissage a été réalisé à l'aide d'une suspension de silice pyrogène de 0,25 µm de diamètre (Struers, OP-S NonDry) sur une polisseuse vibrante (Buehler, VibroMet 2) afin d'avoir une rugosité de surface d'environ 0,5 µm.

Des échantillons présentant une abondance isotopique variable en ^6Li ont été préparés pour les phases d'étalonnage. Les abondances isotopiques réelles sont données dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Abondance isotopique en ^6Li dans les échantillons d'époxy contenant du carbonate de lithium.

Échantillon	Référence	Abondance isotopique réelle en ^6Li (% ^6Li)
7,5%	Époxy-1	7,6 ± 0,1
20%	Époxy-2	19,8 ± 0,1
50%	Époxy-3	50,4 ± 0,1
80%	Époxy-4	79,7 ± 0,1
95,5%	Époxy-5	95,49 ± 0,1

1.2.2. Échantillons pour l'analyse isotopique résolue spatialement

Afin de démontrer la capacité à effectuer des mesures isotopiques résolues dans l'espace, à la fois en profondeur avec le système MobiLIBS et en surface avec le montage de micro-ablation, deux échantillons ont été assemblés comme le montre la Figure 28, en utilisant les deux poudres commerciales incorporées dans une résine époxy. Un premier test avait été réalisé avec des poudres de carbonate de lithium aux deux isotopies pastillées ensemble, mais la jonction entre les couches n'était ni nette ni mesurable. C'est pourquoi il a été choisi de travailler avec des carbonates de lithium intégrés à une résine époxy.

Le premier échantillon présenté Figure 28 (A) a été conçu pour permettre une analyse selon l'axe vertical avec une première couche plus fine que la profondeur de champ du laser autour du plan focal. Le second échantillon a été réalisé afin de présenter plusieurs interfaces entre les parties d'abondance isotopique différente sur une petite surface, il est présenté sur la Figure 28 (B).

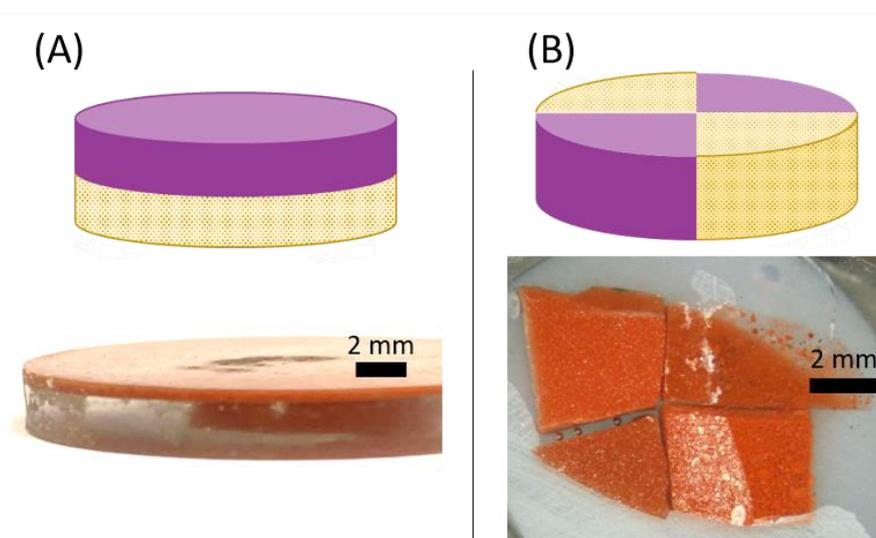


Figure 28 : Schéma et photographie des échantillons préparés, 7,5% ^6Li en violet, 95,5% ^6Li en jaune à pois, (A) pour la mesure de profils en profondeur, (B) pour les cartographies de surface. La partie transparente de chaque échantillon correspond à de la résine époxy ne contenant pas de carbonate de lithium. [131] reproduit avec l'autorisation de l'auteur

1.3. Électrolytes solides

Ces échantillons sont constitués de matériaux d'électrolytes solides hybrides actuellement étudiés au CEA Grenoble. Ils ont été préparés par Thomas Meyer dans le cadre de sa thèse soutenue en 2023 [25].

1.3.1. Électrolytes polymères enduits pour l'étalonnage de l'abondance isotopique

Les électrolytes polymères étaient composés de poly(oxyde d'éthylène) (POE) (Sigma Aldrich, $M_v \sim 300\,000$) et de bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiTFSI). Les poudres ont d'abord été séchées 5 jours à 60 °C pour le polymère et à 150 °C pour le sel de lithium sous pression réduite à 20 mbar pour éliminer l'eau avant d'être mélangées dans un solvant. Deux sels de lithium avec des abondances isotopiques différentes ont été utilisés : un premier à l'abondance isotopique naturelle (92,4% ^7Li et 7,6% ^6Li) (Sigma Aldrich, pureté >99,0%) et un second enrichi à 95,4% en ^6Li (Sigma Aldrich, pureté >99,9%). Dans chaque membrane, la concentration en sel était de 1,2 M. Tous les échantillons de POE LiTFSI ont été préparés en salle anhydre (point de rosée : -40 °C).

Le solvant utilisé pour le mélange des poudres était soit de l'acétonitrile pour l'électrolyte à l'abondance naturelle, soit un mélange de 1,2-diméthoxyéthane (Sigma Aldrich, anhydre, pureté >99,5%) et de 1,3-dioxolane (Sigma Aldrich, anhydre, pureté >99,8%) pour les 6 échantillons enrichis en ^6Li . Il est ici important de noter que le choix du solvant n'influe pas sur nos résultats étant donné qu'il n'affecte pas l'abondance isotopique.

La solution a ensuite été agitée 72 h à 50 °C pour obtenir une solution homogène. Elle a été enduite sur une feuille de cuivre et séchée à 60 °C sous pression réduite à 20 mbar pour évaporer le solvant. L'épaisseur de la membrane après séchage était d'environ $80\text{ }\mu\text{m}$. Des disques de 3 cm de diamètre ont été découpés. Avant d'être analysés, ils ont été stockés dans des boîtes scellées dans une boîte

à gants sous argon à 630 mbar. Les abondances isotopiques réelles des échantillons utilisés pour les phases d'étalonnage sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Abondance isotopique en ^6Li dans les échantillons de POE LiTFSI

Échantillon	Référence	Abondance isotopique réelle en ^6Li (% ^6Li)
7,5%	Polymère-1	$7,6 \pm 0,1$
33%	Polymère-2	$34,0 \pm 0,1$
66%	Polymère-3	$66,5 \pm 0,1$
95,4%	Polymère-4	$95,4 \pm 0,1$

La Figure 29 montre une photographie d'un échantillon d'électrolyte polymère enduit sur une feuille de cuivre. À gauche de l'échantillon, une série de cratères correspondant à des analyses faites à la MobiLIBS est visible. Ces échantillons présentent une rugosité de surface de 4-5 μm mais qui peut drastiquement augmenter lorsqu'ils sont exposés à l'air comme présenté partie 2.1.2 du chapitre 4.



Figure 29 : Échantillon d'électrolyte polymère enduit sur une feuille de cuivre, le polymère est difficilement distinguable de par sa transparence.

1.3.2. Échantillons multicouches

L'échantillon modèle de batterie multicouches montré Figure 30 est composé de couches des matériaux composant une batterie à électrolyte solide hybride. De tels échantillons ont été développés afin de pouvoir étudier plus facilement les interfaces entre les différents éléments de la batterie, sur un système plus simple que l'électrolyte hybride réel fait d'un mélange de particules de céramique et de polymère. Les deux électrodes en lithium métal entourent l'électrolyte composé des couches superposées de polymère (POE LiTFSI), de céramique $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) et encore de polymère (POE LiTFSI). Il a été choisi d'entourer la couche de céramique de polymère afin de garantir la bonne tenue mécanique de la batterie. Les couches de lithium métal (Sigma Aldrich) font 100 μm d'épaisseur, le polymère 50 μm et la céramique 700 μm . A l'exception de l'électrode enrichie à 95% en ^6Li , l'abondance isotopique du lithium dans toutes les autres couches du système est l'abondance naturelle.

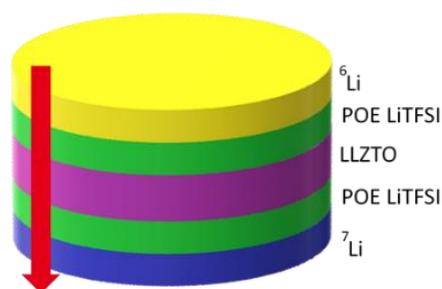


Figure 30 : Schéma de la batterie à électrolyte solide modèle utilisée pour les analyses LIBS en profondeur.

2. Montages expérimentaux

Au cours de cette thèse deux montages expérimentaux ont été utilisés. Le premier est un système commercial ayant une résolution latérale de l'ordre de 250 μm mais permettant d'accumuler des tirs en un même point à des fins d'analyse en profondeur. Le second système LIBS utilisé est un montage maison du laboratoire permettant de réaliser des analyses LIBS à haute résolution spatiale ($< 10 \mu\text{m}$) et est notamment utilisé pour la réalisation de cartographies élémentaires de surface.

2.1. Système LIBS à basse résolution latérale

2.1.1. Système et paramètres expérimentaux

Ce système LIBS de la société IVEA présenté Figure 31 (A) intègre un laser Nd:YAG ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) fonctionnant à 266 nm focalisé sur 50 μm et est nommé MobiLIBS, dont les caractéristiques techniques sont données dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques techniques du système MobiLIBS

Paramètre	MobiLIBS
Marque, modèle du laser	Quantel, modèle Ultra
Durée de l'impulsion laser	4 ns
Taux de répétition	20 Hz
Lentille de focalisation	Plan convexe 200mm
Diamètre du faisceau laser sur l'échantillon	60 μm
Distribution énergétique du faisceau	Gaussienne ($M^2=5$)
Diamètre de la fibre de collecte	400 μm

Afin de positionner correctement l'échantillon dans le plan focal du laser deux pointeurs laser sont utilisés. Ceux-ci se croisent dans le plan focal de la lentille. Le déplacement de l'échantillon est assuré par trois platines motorisées. Une image du plasma caractéristique des mesures sous air sur une pastille de carbonate de lithium est présentée Figure 31 (B).

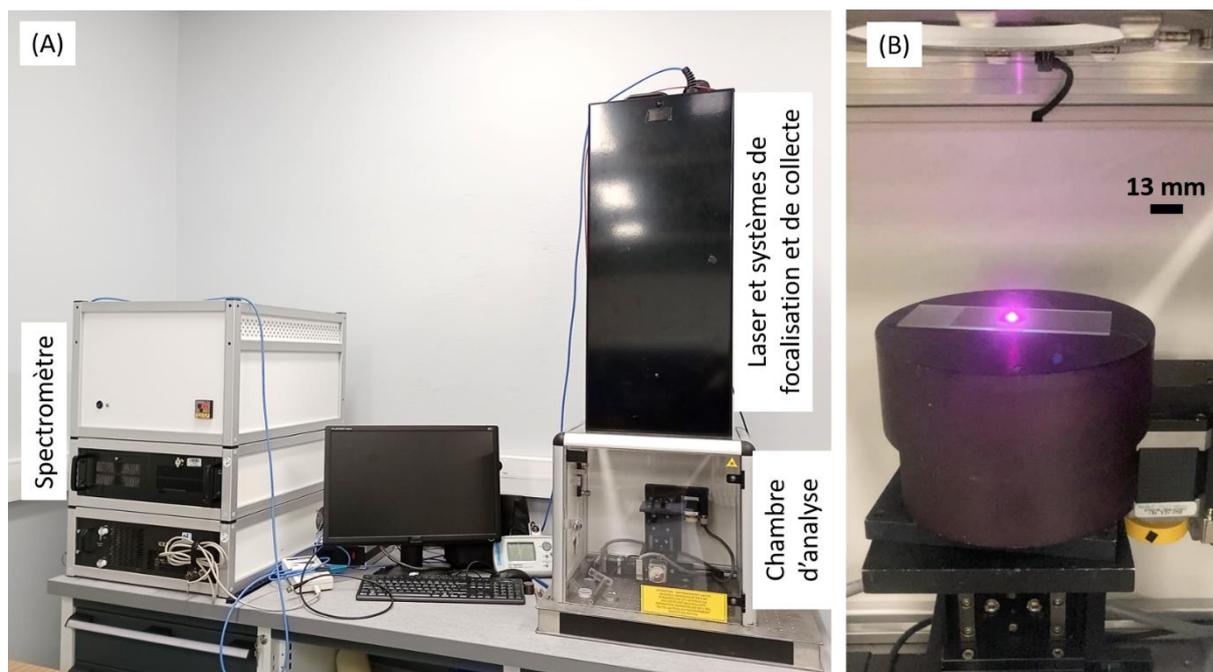


Figure 31 : (A) Instrumentation MobilIBS, (B) Photographie d'un plasma LIBS sur une pastille carbonate de lithium sous air posée sur une lame de verre.

Le spectromètre présenté Figure 31 (A) est un spectromètre à échelle piloté par le système LIBS, mais comme sa dispersion linéaire n'est pas suffisante pour notre étude, un autre spectromètre a été utilisé. Les mesures spectroscopiques ont donc été réalisées avec un spectromètre de 1 m de focale (Jobin Yvon, modèle THR1000) équipé d'un réseau de diffraction à 2400 traits/mm et d'une caméra ICCD de 2048x512 pixels de 13,5 μm (Andor, modèle iStar). Un filtre chromatique passe-haut transmettant les rayonnements à partir de 495 nm (FGL495, Thorlabs), de coefficient de transmission égal à $89,7 \pm 0,8 \%$ entre 550 et 1800 nm était positionné à l'entrée du spectromètre lors des mesures sur la raie du lithium afin de s'affranchir de l'ordre 2 de certaines raies pouvant interférer. La dispersion linéaire du THR1000 est de 2,7 pm/pixel à 670 nm. Ce spectromètre est équipé d'un coupleur d'entrée constitué d'un doublet de miroirs paraboliques de grandissement 3.

La largeur de fente de 43 μm établie dans la thèse de Kevin Touchet [9] comme étant le meilleur compromis entre l'élargissement instrumental et l'intensité lumineuse a été conservée. L'élargissement instrumental a été mesuré pour cette largeur de fente grâce à une lampe à cathode creuse au lithium et s'élève à $12,8 \pm 0,7 \text{ pm}$ avec un intervalle de confiance de 95%. Ce résultat a été mesuré à la fois sur la première raie du lithium à 670.8 nm mais également sur la raie d'argon à 671,3 nm dans la même fenêtre spectrale que le lithium.

Les paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures sont rassemblés dans Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres de mesure des échantillons avec l'instrumentation MobiLIBS.

	Li ₂ CO ₃ et POE LiTFSI	Époxy et analyse en profondeur
décalage	1 µs	0 µs
porte	0,5 µs	100 µs
exposition	0,05 s	0,05 s
Gain	3000	3000
Largeur de la fente	43 µm	43 µm
Énergie du laser	5,3mJ	5,3mJ
Gaz de mesure	air	air
Nombre de tirs par cratère	1	500

Il a été choisi d'intégrer temporellement le signal dans le cas de l'analyse en profondeur et dans l'étalonnage sur les époxy correspondants afin d'avoir plus de signal notamment lors des tirs les plus profonds et de n'être limités que par la profondeur de champ du laser.

Les diamètres des cratères expérimentalement obtenus sont de $197 \pm 28 \mu\text{m}$ sur de l'aluminium, $237 \pm 37 \mu\text{m}$ sur les carbonates de lithium, $273 \pm 25 \mu\text{m}$ dans le POE LiTFSI et de $213 \pm 25 \mu\text{m}$ pour les résines époxy contenant du carbonate de lithium. Cette forte différence de dimensions s'explique par les différences de résistance mécanique des matériaux à l'onde de choc produite par l'ablation laser ainsi que par les propriétés optiques et thermiques des échantillons.

2.1.2. Cellule d'ablation

Une cellule d'analyse permettant d'effectuer des mesures soit sous atmosphère contrôlée soit sous vide partiel a été utilisée. Il s'agit du système créé par Kevin Touchet dont une photographie est présentée Figure 32. Le hublot d'ablation est un hublot en quartz transmettant 91,75% de l'intensité à 266 nm. C'est pourquoi lors des mesures dans cette cellule, l'énergie du laser était montée à 5,8 mJ au lieu de 5,3 mJ afin de pouvoir travailler dans des conditions d'ablation équivalentes. L'étanchéité de la cellule, assurée par des joints toriques en compression, était fréquemment contrôlée.

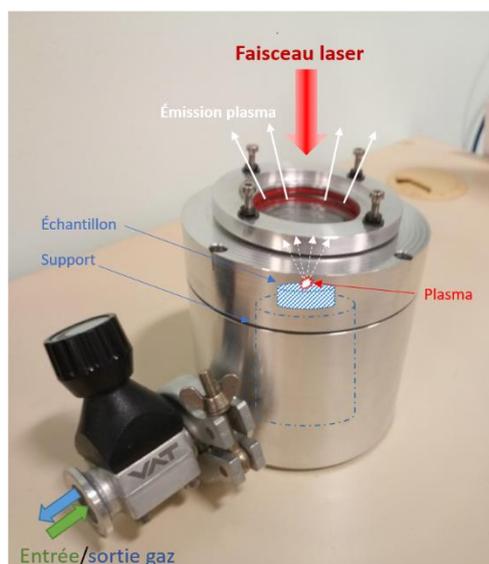


Figure 32 : (A) Photographie de la cellule d'analyse [9] reproduit avec l'accord de l'auteur

2.2. Système LIBS à haute résolution spatiale dit « μ -LIBS »

Le système d'ablation μ -LIBS est un système à haute résolution spatiale (1-10 μm de résolution latérale, < 10 μm de résolution en profondeur) grâce à la forte focalisation du laser au travers de l'objectif de microscope optique (LMU-15X-266, OFR). Cet objectif induit une faible profondeur de champ, ce qui rend le système très sensible aux irrégularités de surface. Le faisceau laser est mis en forme top-hat grâce à un diaphragme placé dans le chemin optique. La dimension du diaphragme est modifiée en fonction de la résolution latérale désirée.

De par ses caractéristiques, ce montage est dédié à la réalisation de cartographies élémentaires de surface. Une photographie de l'instrumentation est présentée Figure 33 (A) ainsi que le plasma sous air correspondant (B).

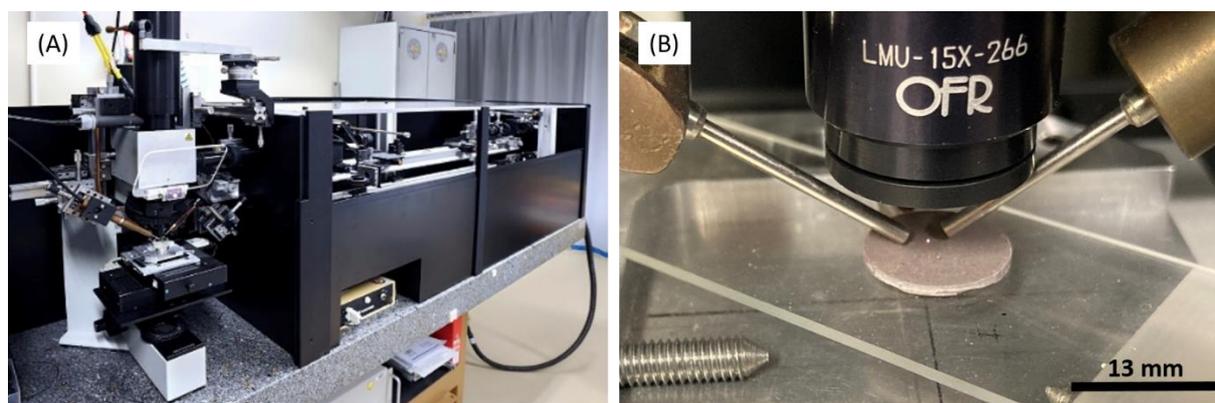


Figure 33 : (A) Photographie de l'instrumentation μ -LIBS, (B) Photographie du plasma obtenu sur une pastille de carbonate de lithium sous air.

Sur la Figure 33 (B) les systèmes de collecte composés de fibres en aiguilles placées avec un angle d'une trentaine de degrés par rapport à l'axe du laser (traversant l'objectif du microscope) sont bien visibles. Les caractéristiques techniques du montage sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques techniques de l'instrumentation μ -LIBS.

Paramètre	μ -LIBS
Marque, modèle du laser	Continuum, modèle Minilite II
Durée de l'impulsion laser	5 ns
Taux de répétition	10 Hz
Énergie	$10 \pm 0,5 \mu\text{J}$
Distance de travail de l'objectif de focalisation	8.1 mm (objectif x15)
Ouverture numérique de l'objectif de focalisation	0,32
Diamètre du faisceau laser sur l'échantillon	$\sim 1\mu\text{m}$
Distribution énergétique du faisceau	Top-Hat
Diamètre de la fibre de collecte	910 μm

Le spectromètre ainsi que le filtre passe-haut utilisés pour ces mesures sont identiques aux mesures MobilIBS citées en 2.1.1 de ce chapitre. Les paramètres de mesure utilisés sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Paramètres de mesure des échantillons avec l'instrumentation μ -LIBS.

Paramètres	μ -LIBS
Délai de mesure par rapport au tir laser	0 μ s
Largeur de porte	100 μ s
Temps d'exposition de la CCD	0,07 s
Gain	3000
Nombre de tirs par cratère	1
Largeur de fente	540 μ m
Atmosphère de mesure	Li ₂ CO ₃ : air ambiant POE LiTFSI, epoxy : argon

Il a été choisi d'élargir la fente de 43 à 540 μ m afin de maximiser l'intensité lumineuse et ainsi avoir un rapport signal sur bruit suffisant en un tir laser. À cette largeur de fente, l'élargissement instrumental mesuré à 671,6 nm sur la raie de l'argon est de 151 ± 6 pm et a un profil rectangulaire correspondant à l'image de la fente d'entrée. Celui-ci n'a pu être mesuré sur le doublet du lithium à 670.8 nm à cause de la forme créneau obtenue ne permettant pas d'analyser séparément les deux raies. Un délai de 0 μ s a été déterminé comme permettant d'augmenter la quantité de photons récupérés comme discuté en partie 2.1 du chapitre 3.

Les dimensions des cratères obtenus avec ce système sont de $11,0 \pm 3,0$ μ m de diamètre et $3,5 \pm 2,0$ μ m de profondeur sur le Li₂CO₃, $6,9 \pm 0,6$ μ m de diamètre sur le POE LiTFSI (la profondeur n'a pu être mesurée) et de $3,3 \pm 0,7$ μ m de diamètre et $7,2 \pm 2,5$ μ m de profondeur sur les échantillons d'époxy contenant du Li₂CO₃.

3. Traitement des spectres

Les méthodologies utilisées pour le traitement des spectres que ce soit pour la correction en longueur d'onde, la représentation des étalonnages et l'utilisation de fonction d'ajustement sont présentées ici.

3.1. Méthodologie de correction des spectres en longueur d'onde

Lors de la thèse de Kevin Touchet [9] une nouvelle méthodologie permettant de s'affranchir de la dérive en longueur d'onde du spectrographe a été brevetée. Le principe est le suivant : on acquiert avant et après chaque mesure d'échantillon, un spectre d'une lampe à cathode creuse de lithium. En relevant les heures auxquelles ont été enregistrés les spectres, on peut alors en mesurant la longueur d'onde de la raie D1 du ⁷Li de chaque mesure de lampe, déterminer la dérive en longueur d'onde en fonction du temps pour l'échantillon. Une correction linéaire à partir de ces données est alors appliquée. Lors de sa thèse Kevin Touchet a montré que cette méthodologie permettait de réduire les différences spectrales passant d'une moyenne de $6,3 \pm 3,8$ pm (sans correction) à $-0,009 \pm 0,25$ pm sur un même jeu de données sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de minutes [9].3

3.2. Méthodologie de mesure de la longueur d'onde de la raie

La mesure isotopique du lithium par LIBS, dont le principe est rappelé partie 4.5 du chapitre 1, est basée sur la détermination de la longueur d'onde centrale de la raie du lithium qui est elle-même directement corrélée à l'abondance isotopique en lithium dans l'échantillon. La transition du lithium considérée est la raie résonante Li I $2s^2-2p^2$ à 670,8 nm car elle présente le plus grand décalage isotopique de $15,8 \pm 0,3$ pm [132,133] entre les doublets résonants à 670,7760 / 670,7911 nm et 670,7918 / 670,8068 nm respectivement pour le ^7Li et le ^6Li [8]. La longueur d'onde de la transition est mesurée par ajustement du profil spectral de la raie, intégrant les contributions des deux doublets des deux isotopes.

Comme rappelé partie 1.2.2 du chapitre 1, le profil de la raie est une convolution entre l'élargissement instrumental (gaussien si la fente du spectromètre est étroite), l'élargissement Stark (lorentzien) et l'élargissement Doppler (gaussien). C'est pourquoi en toute rigueur une fonction d'ajustement de type Voigt devrait être utilisée.

Pour les mesures intégrées dans le temps, notamment dans le cas des mesures à haute résolution spatiale ou des échantillons d'époxy, la contribution des élargissements Stark et Doppler varie au cours du temps de mesure. Le profil de raie résultant est ainsi une convolution complexe de ces différentes contributions.

Dans le cas des mesures avec une fente de 43 μm , un délai de 1 μs et une porte de 0,5 μs ont été choisis. Ces valeurs permettent alors d'être à l'équilibre thermodynamique local. Ainsi la contribution liée à l'élargissement Stark (40 pm pour une densité de 10^{17} cm^{-3} [9]) est prépondérante devant les élargissements Doppler (19,6 pm à 8000 K [9]) et instrumental (12,5 pm pour une fente à 43 μm). Nous avons donc choisi d'effectuer l'ajustement des courbes via un ajustement composé d'une simple (Figure 34 (B) en orange) ou d'une double lorentzienne (Figure 34 (A) en bleu). Comme cet ajustement fonctionnait plutôt bien sur les spectres acquis avec une largeur de fente de 540 μm , nous avons conservé cette méthodologie.

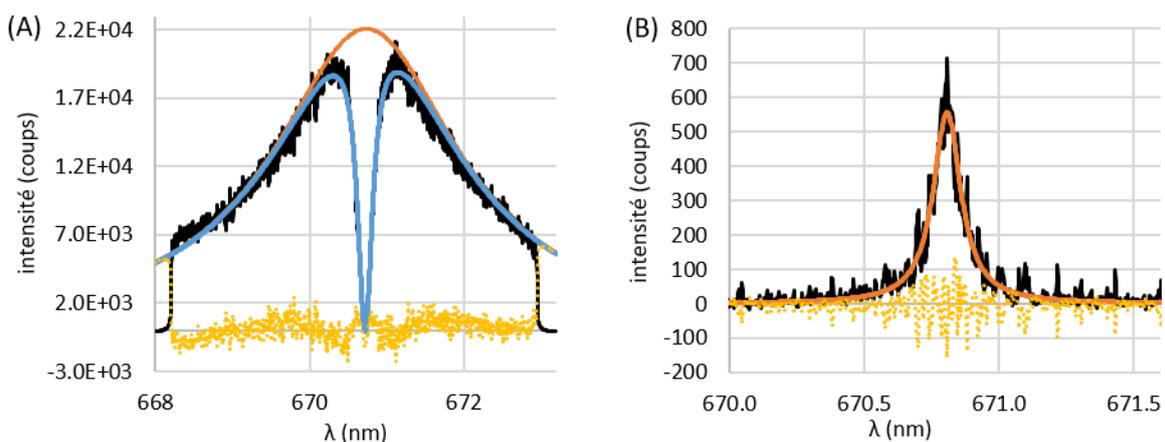


Figure 34 : Spectres mono-tirs de la raie du lithium à 670,8 nm de Li_2CO_3 avec 250 μm de résolution (A) et POE LiTFSI avec 7 μm de résolution (B). Les deux échantillons sont à l'isotopie naturelle. Ligne noire continue : données brutes, ligne orange continue : raie lorentzienne d'émission, ligne bleue continue : double lorentzienne modélisant la raie d'émission et la raie d'absorption, ligne pointillée jaune : résidus de l'ajustement.

Pour obtenir le centre de la raie, un simple ou une double fonction (gaussienne ou lorentzienne) était appliquée au spectre puis un ajustement était réalisé par minimisation de la somme des écarts quadratiques en modifiant les paramètres de la fonction et de l'offset.

3.3. Droites d'étalonnage

L'objectif de cette partie est d'expliquer notre méthodologie de traitement des données utilisée pour nos étalonnages qui est issue des travaux de Jean-Michel Mermet [134]. Dans ce manuscrit nos étalonnages sont présentés avec des incertitudes à 95% c'est-à-dire que les incertitudes correspondent à 2 fois l'écart type de la série de données. Afin d'aider à la discussion nous rappelons sur la Figure 35 un étalonnage non pondéré dans le cas de l'analyse à basse résolution latérale du POE LiTFSI pour lequel les incertitudes se rapportent sur les mesures mono-tir (Figure 35 (A)) et sur la moyenne des répliques (Figure 35 (B)). Cette figure met bien en évidence la différence de perception de cet étalonnage en fonction des paramètres d'intérêt (mesure mono-tir ou non).

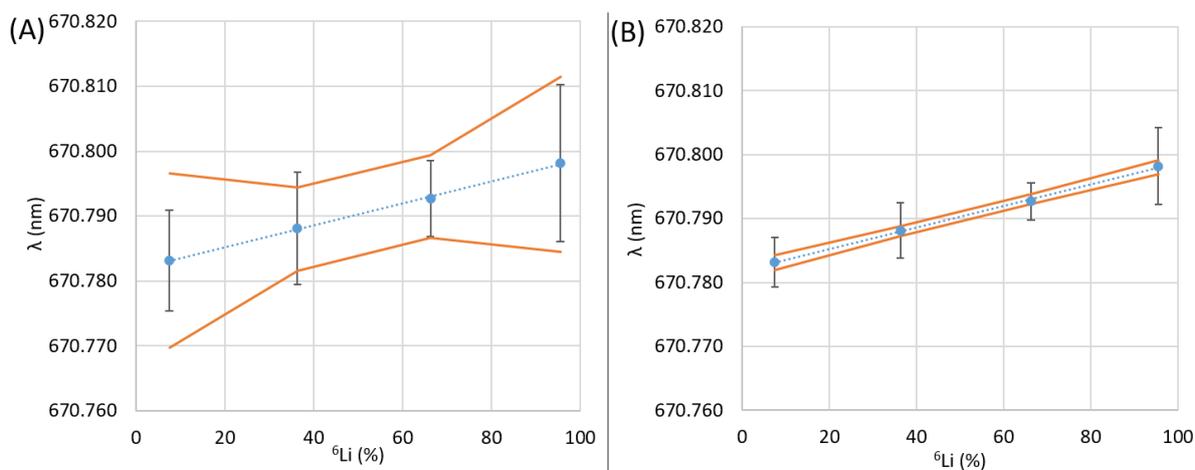


Figure 35 : Courbes d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur le POE LiTFSI avec une résolution latérale de 250 μm . La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (A) incertitudes sur les mesures mono-tir, (B) incertitudes sur la moyenne des répliques.

Dans la suite de cette thèse les étalonnages présentés se rapporteront tous aux mesures mono-tir (le cas le plus défavorable). Sur chaque étalonnage nous présentons les barres d'erreur et les hyperboles de confiance et à partir de celles-ci déterminons l'incertitude relative à 50% en ${}^6\text{Li}$.

3.3.1. Barres d'erreur et valeur moyenne

Les barres d'erreurs correspondent à deux fois l'écart-type de la série de répliques afin d'avoir une incertitude à 95%. Dans le cas des étalonnages qui seront présentés par la suite ces barres d'erreurs se rapporteront aux incertitudes tir-à-tir.

Chaque point correspond à la valeur moyenne des 20 répliques.

3.3.2. Hyperboles de confiance

Les hyperboles de confiance de confiance sont dans le cadre de notre étude calculées selon l'Équation 24.

$$\text{hyp}(C) = Y_c \pm t * s_{xy} * \sqrt{\frac{(x - x_m)^2}{S(x_i - x_m)} + \frac{1}{p} + \frac{1}{np}}$$

Équation 24 : Équation des hyperboles de confiance en fonction de la concentration d'entrée. Y_c : longueur d'onde calculée à partir des paramètres de la régression linéaire, t : coefficient de Student à 95% pour le nombre de concentrations, s_{xy} : écart-type entre de la valeur prévue y et chaque x de la régression, x_m : moyenne des concentrations, p : nombre de répliques, n : nombre de concentrations, $S(x_i - x_m)$: somme des carrés des écarts entre les concentrations et leur moyenne.

Dans cette équation, nous considérons que les mesures sont indépendantes et le terme $\frac{1}{np}$ remplace alors le terme $\frac{1}{n}$. Nous avons choisi de travailler encore une fois avec un coefficient de Student à 95% de confiance.

3.3.3. Incertitude relative à 50% de ${}^6\text{Li}$

Le critère de l'incertitude relative à 50% de ${}^6\text{Li}$ est le critère qui a été choisi afin d'évaluer les performances analytiques de nos étalonnages. Pour l'obtention de cette incertitude relative nous utilisons deux calculs : une incertitude sur la moyenne des répliques et une incertitude relative portant sur les répliques individuelles (et donc les mesures mono-tir). Elles sont calculées selon les équations suivantes :

$$\left(\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{tirs accumulés}} = \frac{100 * t * s_{xy}}{x_m * a} * \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n}}$$

$$\left(\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{mono - tir}} = \frac{100 * t * s_{xy}}{x_m * a} * \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{np}}$$

Équation 25 et Équation 26 : Expressions des incertitudes relatives à 50% pour des mesures de tirs accumulés et des mesures mono-tir, t : coefficient de Student à 95% pour le nombre de concentration, s_{xy} : écart type entre valeur prévue y et chaque x de la régression, x_m : moyenne des concentrations, p : nombre de répliques, n : nombre de concentrations, a : pente de la régression

Il est important de noter que dans ces équations la méthode de calcul de l'écart type est différente. Elle prend en effet en compte la dépendance ou non de nos valeurs entre elles.

Chapitre 3 : Développements de l'analyse isotopique du lithium par mesure optique

Le chapitre précédent regroupe les méthodes, échantillons et instrumentations qui sont utilisés dans la partie expérimentale de cette thèse. Sauf information contraire, les paramètres d'acquisition sont ceux donnés dans la partie 2 du chapitre matériels et méthodes. Dans ce premier chapitre de résultats, et à la suite de ceux obtenus dans la thèse de K. Touchet [9], l'objectif est d'explorer les possibilités de l'analyse isotopique du lithium par mesure optique.

Ce chapitre se divise en 4 parties. La première expose les résultats de l'étude de la faisabilité de la technique sur des échantillons d'électrolyte solide de type polymère. La seconde partie porte ensuite sur le développement de la technique d'analyse à plus haute résolution latérale avec comme cas d'étude des échantillons modèles de carbonate de lithium. Viennent ensuite deux parties plus exploratoires qui portent respectivement sur le développement d'un couplage inédit entre l'ablation laser et la spectrométrie d'absorption en cavité, et sur le transfert de la méthodologie pour l'analyse isotopique à d'autres techniques d'analyse spectrométrique que sont la GD-OES et l'ICP-OES. Les deux premières parties de ce chapitre ont fait l'objet d'un article publié en 2023 [135].

1. Analyse isotopique du lithium par LIBS sur des matériaux d'électrolytes solides

Avant de pouvoir étudier les échantillons complexes que sont les systèmes modèles de batteries, il fallait s'assurer que la méthodologie d'analyse isotopique du lithium était transférable à ces échantillons de polymère enrichi en sel de lithium et enduit sur une feuille de cuivre. La première étape a été de caractériser la résolution spatiale de la mesure puis des étalonnages de l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ ont été réalisés sur ces échantillons. Ces derniers résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus sur les échantillons modèles issus de la thèse de Kevin Touchet [9] et également à des étalonnages comparatifs réalisés lors de cette thèse. Cette comparaison permet également de se faire une idée de la répétabilité au cours du temps de la méthodologie développée.

Dans cette partie nous utilisons l'instrument Mobi-LIBS focalisant un faisceau laser UV sur un spot de diamètre 60 μm . Les mesures ont été effectuées avec un délai de 1 μs et une porte de 0,5 μs sous air avec une énergie de 5,3 mJ. Le lecteur est invité à se référer à la partie 2.1 du chapitre 2 pour plus de détails.

1.1. Caractérisation de la résolution latérale

Pour la caractérisation de la résolution latérale de la mesure, des analyses à la loupe binoculaire et au profilomètre optique en lumière blanche ont été réalisées. Une fluence de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$ a été utilisée sur nos échantillons de carbonate de lithium. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 36 et la Figure 37. La caractérisation a été effectuée sur l'aluminium, sur les carbonates de lithium et sur les polymères dont l'épaisseur était d'environ 80 μm après séchage. L'aluminium est généralement utilisé comme référence pour les cratères d'ablation tandis que le polymère et le carbonate de lithium sont nos échantillons.

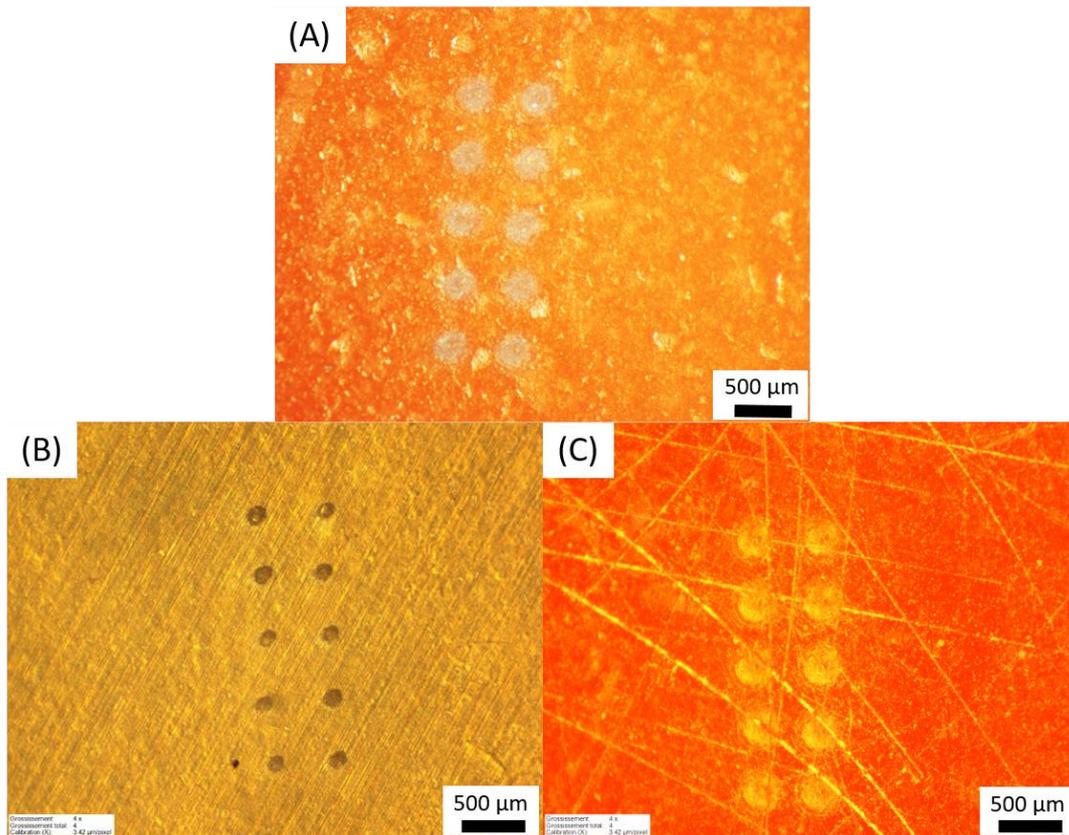


Figure 36 : Photographies prises à la loupe binoculaire des cratères mono-tirs à 5,3 mJ avec un grossissement $\times 4$, (A) : carbonate de lithium, (B) : polymère enduit sur une feuille d'aluminium sans altération, (C) : aluminium

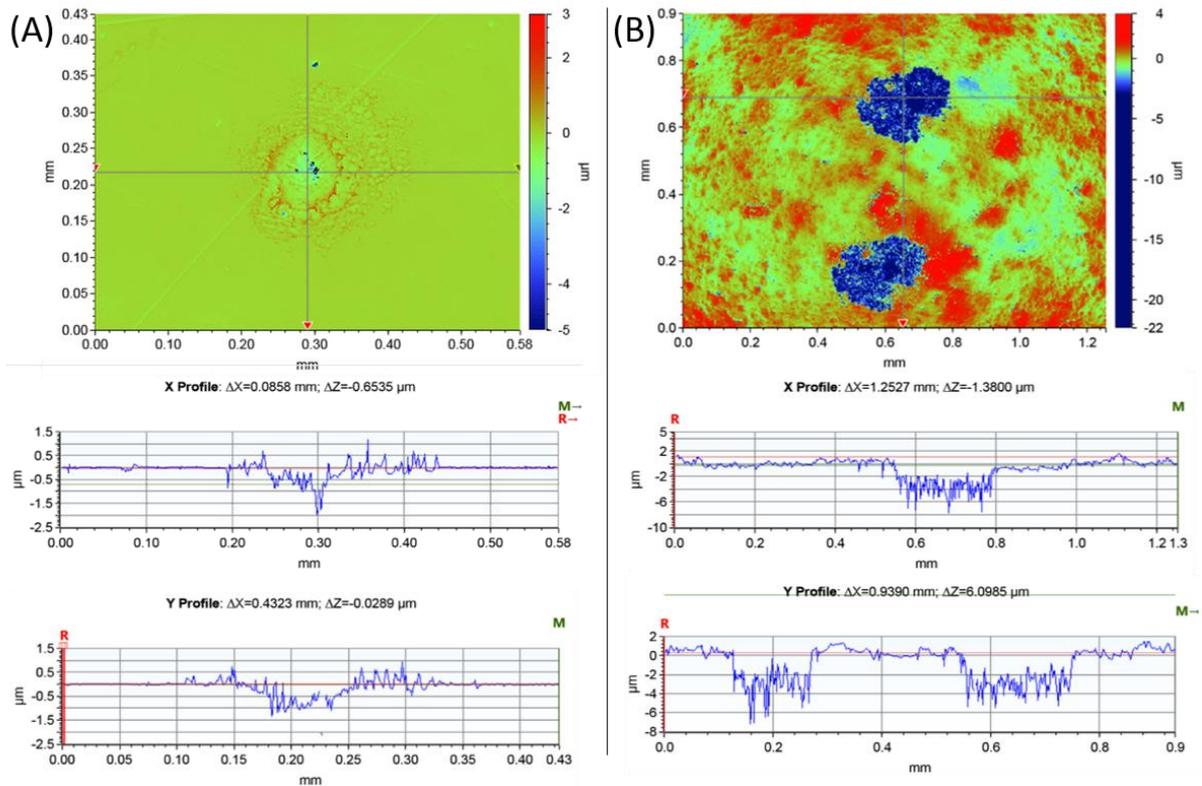


Figure 37 : Profils de cratères mono-tirs LIBS à 5,3 mJ mesurés au profilomètre optique en lumière blanche, (A) sur l'aluminium, (B) sur le carbonate de lithium.

À partir des résultats obtenus au profilomètre optique, les dimensions des cratères en fonction de la matrice ont été mesurés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13 et sont en bonne concordance avec les diamètres mesurés à la loupe binoculaire. En plus de permettre de déterminer la résolution latérale réelle de l'analyse, ces informations permettent également de déterminer la tenue mécanique des différentes matrices.

Tableau 13 : Dimensions des cratères obtenus pour différents échantillons, énergie 5,3 mJ, répétabilité à 1σ sur une série de 10 répétitions de cratères mono-tirs.

Échantillon	Diamètre de cratère	Profondeur de cratère
Aluminium	197 ± 28 µm	1,3 ± 0,4 µm
Li ₂ CO ₃	237 ± 37 µm	7,6 ± 2,1 µm
POE LiTFSI enduit sur Cu	273 ± 25 µm	49 ± 2,5 µm

La différence de dimension de cratères entre l'aluminium et nos échantillons est supposée due à la moins bonne résistance mécanique à l'onde de choc produite par l'ablation laser sur une pastille plutôt que sur un solide massif, et aux propriétés thermiques des échantillons. À cause de la trop grande réflectivité de la feuille de cuivre servant de support au POE LiTFSI, la profondeur mesurée des cratères était complexe à estimer. C'est pourquoi afin de vérifier que les cratères LIBS n'étaient faits que dans le polymère nous avons surveillé l'apparition des raies du cuivre en fonction du nombre de tirs accumulés par cratère. Nous atteignons le cuivre au deuxième tir, comme l'épaisseur de la couche du polymère est d'environ 80 µm ce résultat montre que la profondeur obtenue au profilomètre optique est cohérente.

L'instrumentation LIBS utilisée ici permet d'obtenir en moyenne des cratères de l'ordre de 230 µm de diamètre et de la dizaine de micromètres de profondeur avec un diamètre de focalisation du faisceau laser de 60 µm.

1.2. Détermination de la température électronique et de la densité du plasma

Maintenant que la résolution spatiale de l'analyse a été caractérisée, il faut déterminer les paramètres physiques du plasma (température et densité) afin d'avoir une idée des phénomènes d'élargissements spectraux prépondérants.

La température électronique du plasma a été déterminée par la méthode des graphes de Boltzmann comme explicité en partie 1.4.4.1 du chapitre 1 sur les raies du fer inclus dans les pastilles de carbonate de lithium dont le spectre est présenté Figure 38 (A) et les longueurs d'onde des raies utilisées sont rappelées dans le Tableau 1. Le graphe de Boltzmann correspondant est présenté Figure 38 (B).

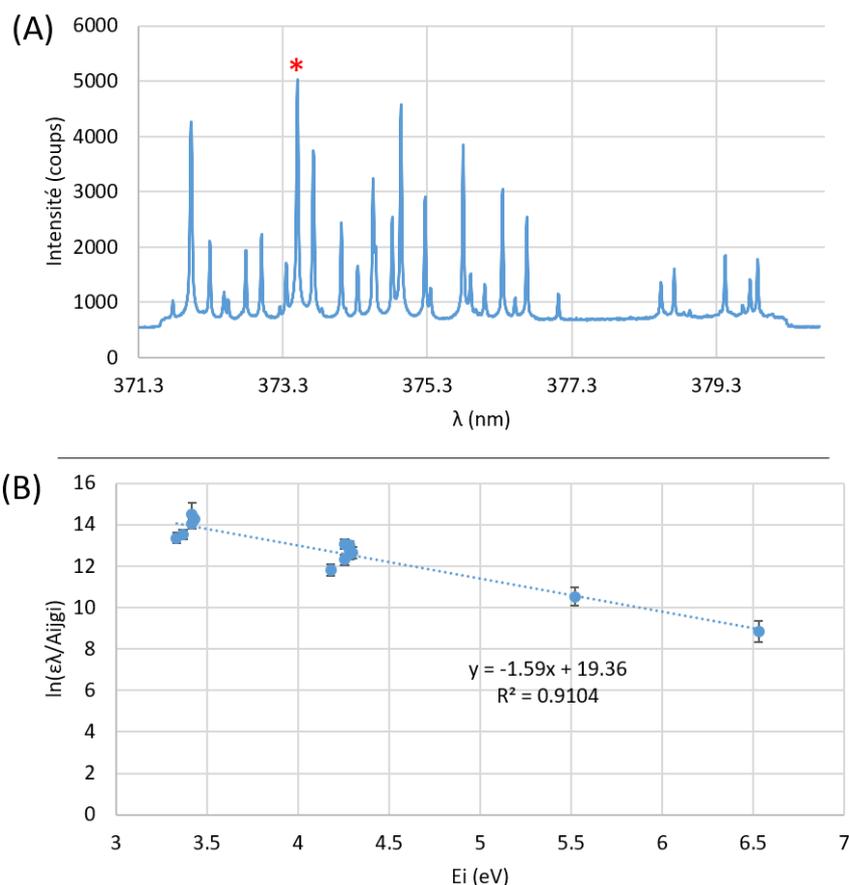


Figure 38 : (A) Spectre moyen de 50 répliques des raies du Fer I, délai 1 μ s, porte 0,5 μ s, énergie : $4,8 \pm 0,3$ mJ, l'astérisque rouge représente la raie utilisée pour la mesure de la densité électronique. (B) Diagramme de Boltzmann sur les raies du Fer I, barres d'erreurs à 95%, 3 répétitions

Une température de 7280 ± 150 K est obtenue par le calcul de la pente de cette régression. Cette valeur est cohérente avec celles obtenues dans la littérature où dans les mêmes conditions (délai 1 μ s, porte 0.5 μ s et mesures sous air) une température de 7530 ± 90 K avait été déterminée [9].

La mesure de la densité électronique du plasma a ensuite été réalisée grâce à la méthode de l'élargissement Stark explicitée en partie 1.4.4.2 du chapitre 1 sur la raie du fer à 373,49 nm indiquée par un astérisque sur la Figure 38 (A) et une densité de plasma de $1,5 \pm 0,3 \cdot 10^{15}$ électrons/cm³ a été obtenue.

Avec de telles valeurs de température et de densité nous pouvons conclure que les phénomènes d'élargissements spectraux par effet Stark et Doppler seront prépondérants lors de nos mesures. Ainsi en fonction du décalage obtenu en longueur d'onde nous pourrions avoir une idée des variations physiques du plasma entre nos différentes matrices.

1.3. Preuve de concept de l'analyse isotopique du lithium par LIBS sur des échantillons d'électrolyte solide

Maintenant que les paramètres physiques du plasma et que la résolution spatiale d'analyse ont été caractérisés pour nos échantillons, un étalonnage de la longueur d'onde mesurée du creux d'absorption de la raie du lithium à 670,8 nm en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6 a

été réalisé. Le résultat est présenté sur la Figure 35 et les paramètres et performances de l'étalonnage sont exposés dans le Tableau 14.

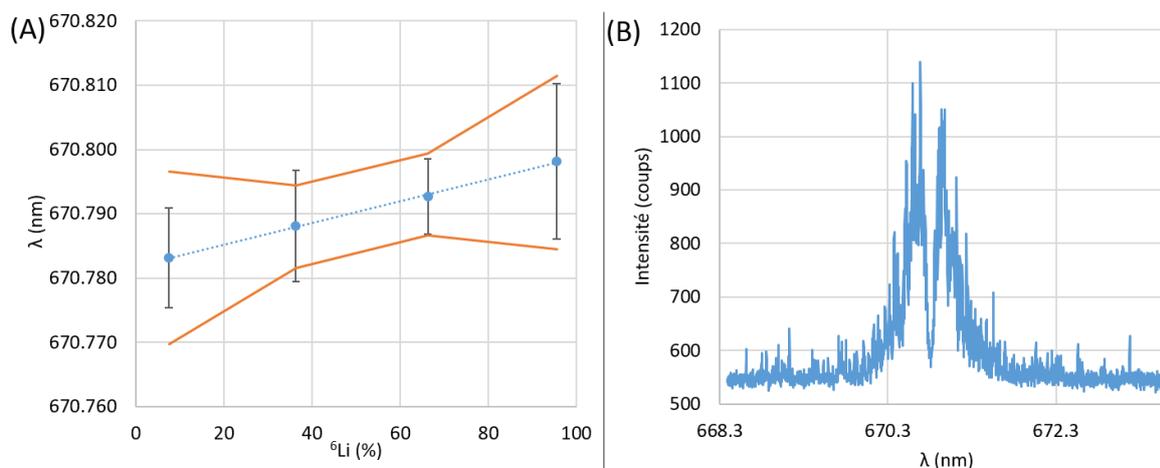


Figure 39 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur le POE LiTFSI, mesures mono-tir. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (B) exemple de spectre brut mono-tir correspondant

La valeur de la pente d'un tel étalonnage est supposée égale au décalage isotopique entre le lithium 6 et le lithium 7 c'est-à-dire $15,8 \pm 0,3$ pm [133]. La valeur de l'ordonnée à l'origine est égale à la longueur d'onde observée pour du lithium 7 pur, cette valeur est donc égale à 670.781 nm.

On remarque que l'ordonnée à l'origine est décalée vers le rouge ce qui peut s'expliquer par les effets de décalage Stark et Doppler dus à la matrice. Ils peuvent induire un décalage de la longueur d'onde vers le bleu dans le cas d'un effet Stark et vers le bleu ou le rouge pour l'effet Doppler comme expliqué partie 1.2 du chapitre 1. Dans notre cas, comme un léger décalage vers le rouge est visible on peut déduire que le décalage Doppler est vers le rouge et plus important que le décalage Stark vers le bleu. On peut également remarquer dans cet étalonnage que la pente mesurée est en adéquation avec celle que nous devrions retrouver même si les incertitudes associées sont plutôt importantes.

Tableau 14 : Performances analytiques de l'analyse LIBS de l'abondance isotopique du lithium dans le POE LiTFSI, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$

	Valeurs théoriques	POE LiTFSI
a (pm)	$15,8 \pm 0,3$ [133]	$16,9 \pm 2,0$
b (nm)	670,7810	$670,782 \pm 0,001$
R^2	/	0,9985
$\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - 20 tirs accumulés	/	8,1%
$\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - mono-tir	/	25%

Il est important de noter que les barres d'erreur présentées sur la Figure 35 se rapportent aux incertitudes mono-tir à 95% de confiance et c'est pourquoi elles sont aussi importantes. Cet

étalonnage montre qu'il est néanmoins possible de réaliser l'analyse isotopique du lithium dans un polymère d'électrolyte solide par LIBS. On obtient ici une incertitude en mode mono-tir de 25% et lorsque l'on accumule 20 spectres, cette incertitude tombe à 8,1%. Cette valeur est plutôt éloignée des incertitudes obtenues par d'autres techniques analytiques basées notamment sur de la spectrométrie de masse mais il faut prendre en compte qu'on fait ici une mesure à distance, rapide et sans préparation d'échantillon.

1.4. Comparaison avec les carbonates

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus précédemment sur le polymère d'intérêt pour l'analyse des batteries à électrolyte solide à ceux sur le matériau modèle qu'est le carbonate de lithium. Pour ce faire nous avons réalisé un même étalonnage sur ce matériau dont le résultat est présenté Figure 40 et les facteurs de mérite dans le Tableau 15.

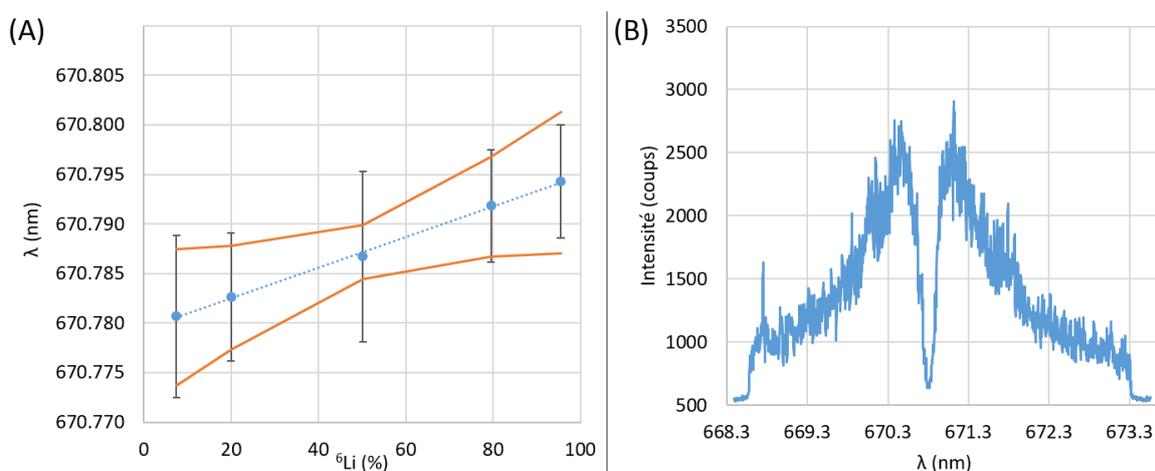


Figure 40 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ^6Li dans le carbonate de lithium avec des hyperboles de confiance à 95%, mesures mono-tir. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%, (B) exemple de spectre brut correspondant

On remarque que la pente est en adéquation avec la valeur théorique tandis que l'ordonnée à l'origine est décalée vers le bleu. Ce décalage est plus important que celui obtenu sur le polymère et il peut être dû à une densité électronique du plasma plus importante. Cela signifie que l'effet Stark est ici plus prononcé et non compensé par l'effet Doppler vers le rouge, induisant alors un décalage global vers le bleu. On peut également remarquer que l'incertitude sur le rapport isotopique est légèrement meilleure pour les carbonates de lithium que pour le polymère, cela est attribué à la plus faible concentration en lithium dans le polymère (0.7 %m contre 17.6 %m pour le carbonate de lithium) et donc au plus faible signal obtenu.

Tableau 15 : Performances analytiques de l'analyse LIBS de l'abondance isotopique du lithium dans le Li_2CO_3 , a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ^6Li

	Valeurs théoriques	Li_2CO_3
a (pm)	$15,8 \pm 0.3$ [133]	$15,4 \pm 1,3$
b (nm)	670,7810	$670,779 \pm 0,001$
R^2	/	0,9981
$\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) - 20 tirs accumulés	/	6%
$\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$ (50%) - mono-tir	/	21%

Les résultats obtenus sur le carbonate de lithium sont meilleurs que ceux obtenus par Touchet *et al.* [9,129], où les mêmes échantillons et la même instrumentation ont été utilisés, avec une incertitude de 21,8% pour 20 tirs accumulés. Cette amélioration des résultats pourrait s'expliquer par l'automatisation de la mesure de la lampe à cathode creuse avant et après chaque spectre induisant des écarts temporels beaucoup plus faibles et donc une correction des mesures plus fiables.

Son étude portait également sur l'influence du gaz ambiant et de la longueur d'onde du laser sur les incertitudes obtenues. Il apparaît alors que le choix des mesures avec un laser UV était le plus pénalisant au vu des incertitudes de mesure. Cependant le stage de José Tapia [136] a montré que les spectres étaient plus intenses en UV qu'en IR ce qui sera important en condition de micro-ablation où peu de signal sera récupéré. Il est également important de noter que les mesures sous argon sont plus favorables (ce qui est notre cas lorsqu'on analyse le polymère) car une incertitude pour 50% de ^6Li se rapportant à la moyenne de 20 répliques de 14,6% a été déterminée [9].

Conclusions sur la preuve de concept de l'analyse isotopique du lithium par LIBS dans des électrolytes solides

Dans cette partie nous avons pu montrer que la méthodologie d'analyse isotopique du lithium en longueur d'onde par LIBS était réalisable sur nos échantillons d'intérêt avec des valeurs cohérentes avec celles obtenues sur nos matériaux modèles. Des incertitudes à 50% en ^6Li de 25% en analyse mono-tir et de 8,1% sur 20 tirs accumulés ont été obtenues sur le POE LiTFSI tandis que ces incertitudes sont respectivement de 21% et 6% sur le carbonate de lithium.

2. Analyse LIBS à haute résolution latérale (< 10 μm)

La preuve de concept de l'analyse isotopique du lithium sur un échantillon de polymère constitutif de batteries à électrolyte solide ayant été réalisée, un changement d'échelle doit maintenant être envisagé. En effet les interfaces et particules de céramique présentes dans les électrolytes solides hybrides sont de taille micrométrique et l'instrumentation précédemment utilisée pour l'analyse isotopique du lithium ne permet pas d'atteindre une telle résolution spatiale. C'est pourquoi, cette partie décrit le transfert de la méthodologie à l'instrumentation μ -LIBS. Nous présenterons dans un premier temps le choix des paramètres d'acquisition du plasma avant de déterminer la résolution latérale. Un étalonnage sera alors introduit et enfin nous discuterons des sources d'incertitude de celui-ci.

Dans cette partie nous utilisons l'instrumentation appelée μ -LIBS focalisant un faisceau laser UV sur un spot de diamètre 1 μm . Les mesures ont été effectuées avec un délai de 0 s et une porte de 0,1 ms sous air avec une énergie de 10 μJ . Le lecteur est invité à se référer à la partie 2.2 du chapitre 2 pour plus de détails.

2.1. Détermination des paramètres temporels

Comme la cinétique du plasma LIBS et μ -LIBS diffère grandement, une adaptation de la méthodologie d'acquisition des spectres a été nécessaire. Le plasma est ainsi plus petit, plus chaud et se refroidit plus rapidement. Cependant lors de nos premiers essais avec un délai de 25 ns, une porte de 12,5 ns et une largeur de fente d'entrée du spectromètre de 43 μm , trop peu de photons étaient récupérés. Les spectres obtenus ne permettaient pas de déterminer avec précision la longueur d'onde de la raie du lithium.

Afin d'augmenter le nombre de photons récupérés il a été choisi d'élargir la largeur de fente d'entrée du spectromètre de 43 à 540 μm . Nous avons donc dans un premier temps regardé l'influence de la largeur de la fente sur le paramètre d'intérêt de notre mesure : la longueur d'onde mesurée. Ainsi la Figure 41 présente l'évolution de la longueur d'onde mesurée en fonction de la largeur de fente. Ce choix a induit un élargissement des raies d'émission et d'absorption qui ne semble pas avoir d'influence sur la mesure du creux de la raie auto-absorbée en termes d'incertitudes et de longueur d'onde mesurée.

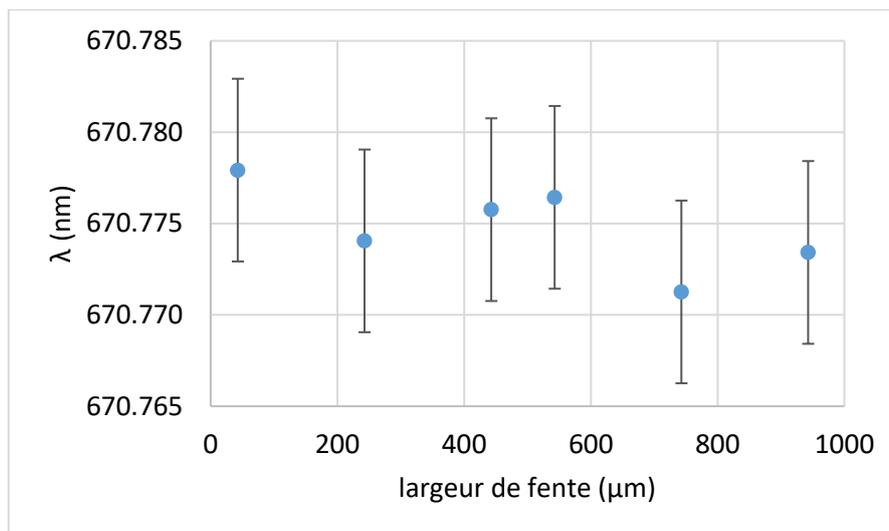


Figure 41 : Évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption de la raie du lithium dans un échantillon de Li_2CO_3 sous air ambiant en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre, 40 spectres moyennés, 1 ns de délai et 50 ns de largeur de porte, barres d'erreur à 1σ .

Comme le montre la Figure 43 (A), même avec une largeur de fente très importante, trop peu de signal était alors récupéré. En effet on estime une masse ablatée 23 000 fois moindre qu'avec l'instrumentation LIBS classique. En supposant un rendement d'atomisation de 100%, avec la mobi-LIBS en considérant un volume de cratère de $3,14 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ on obtient $9,6 \times 10^{-8}$ mol de lithium dans le plasma tandis qu'en μ -LIBS le volume est de $78 \mu\text{m}^3$ ce qui amène à $4,2 \times 10^{-12}$ mol de lithium. Il a ainsi été nécessaire d'augmenter la durée d'intégration du signal afin de capter un nombre suffisant de photons. Cependant, avant de réaliser une telle mesure il était nécessaire de vérifier que

l'augmentation de la durée d'intégration n'induisait pas un décalage en longueur d'onde de la raie dû aux phénomènes de décalage spectral.

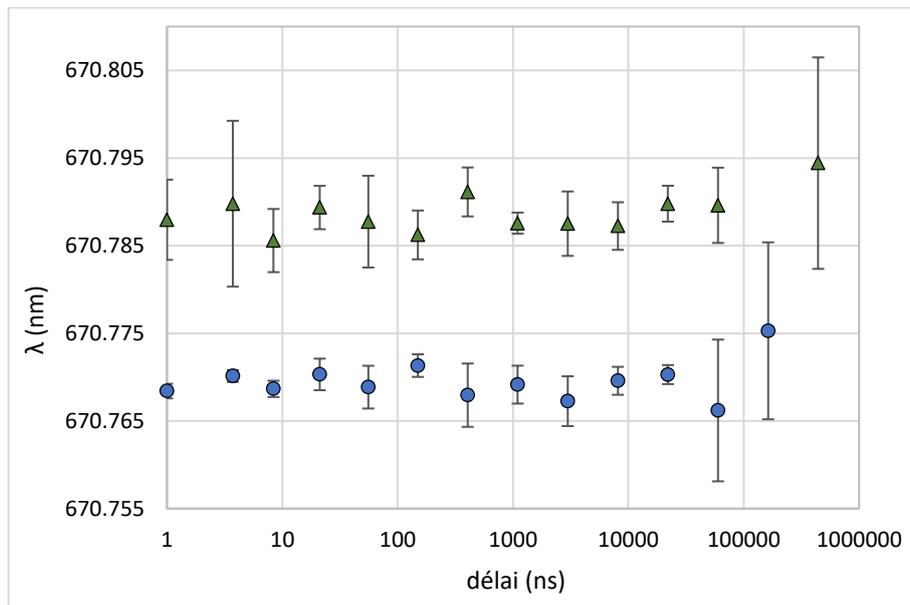


Figure 42 : Évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption (Li_2CO_3 à 7,5% ^6Li , points bleus) ou de la raie d'émission (POE LiTFSI à 7,5% ^6Li , triangles verts) en fonction du délai avec une largeur de porte égale à 50 ns et une fente de 540 μm . 3 répétitions de 20 tirs laser moyennés. 7 μm résolution latérale, barres d'erreur à 1σ .

La Figure 42 présente l'évolution de la longueur d'onde mesurée en fonction du délai entre 0 et 100 μs avec une porte fixe de 50 ns. Les points à partir de 0,02 ms étaient difficiles à mesurer par l'ajustement d'une fonction et c'est pourquoi les barres d'erreur sont plus importantes sur ces points. Sur cette figure on ne remarque pas de décalage spectral significatif ce qui permet de conclure qu'il est possible d'augmenter la durée d'intégration à 0,1 ms afin de détecter plus de photons. Nous avons ainsi obtenu 20% de signal en plus.

La Figure 43 présente des exemples de spectres du lithium étudiés en $\mu\text{-LIBS}$ en fonction des paramètres qui ont été améliorés.

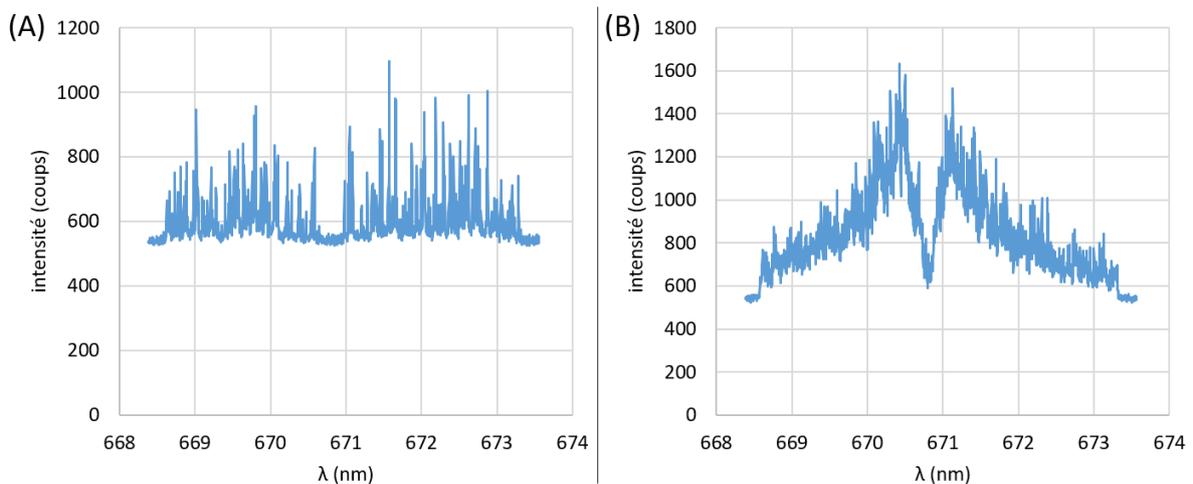


Figure 43 : Exemples de spectres mono-tir d'un échantillon de carbonate de lithium à 7,5% en ^6Li , sans soustraction du fond. Mesures avec la $\mu\text{-LIBS}$ pour une énergie de 10 μJ (A) avec un délai de 25 ns, une porte de 12,5 ns et une largeur de fente de 540 μm , (B) un délai de 0s, une porte de 0,1 ms et une fente de 540 μm

L'évolution du signal obtenu est clairement visible. Une fois cette étape préliminaire permettant d'obtenir suffisamment de signal pour permettre un ajustement par une fonction gaussienne ou lorentzienne en fonction des phénomènes d'élargissements spectraux prépondérants, il a fallu déterminer l'énergie d'ablation optimale afin de détecter suffisamment de signal et d'avoir une résolution latérale adaptée aux besoins de notre application. Pour répondre à cet objectif une limite de résolution spatiale de 10 μm a été fixée.

2.2. Caractérisation de la résolution latérale

La puissance du laser d'ablation est un élément à prendre en compte pour l'amélioration de la résolution latérale d'analyse. En effet le choix de l'énergie d'ablation résulte d'un compromis entre la résolution latérale et l'intensité du signal obtenu. Une forte énergie d'ablation induit plus d'éléments émissifs dans le plasma et donc une intensité plus importante. Cependant elle induit également des dimensions de cratère plus importantes et donc une baisse de la résolution latérale.

La Figure 44 présente l'évolution des dimensions du cratère mono-tir en fonction de l'énergie du laser.

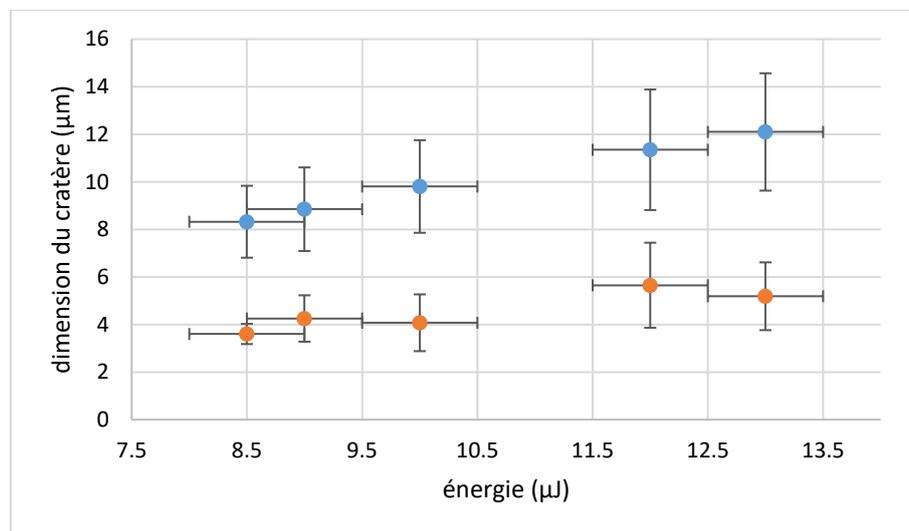


Figure 44 : Évolution de la profondeur (en orange) et du diamètre (en bleu) du cratère mono-tir en fonction de l'énergie du laser mesurés au profilomètre optique en lumière blanche sur un échantillon de carbonate de lithium. 10 répliques et barres d'erreur à 1σ

Une limite de résolution spatiale de 10 μm était imposée vis-à-vis de notre application, il a donc été choisi de travailler à une énergie de $10 \pm 0,5 \mu\text{J}$ afin de répondre à cette condition. Nous avons également contrôlé la quantité de signal récupérée en fonction de l'énergie du laser comme présenté Figure 45.

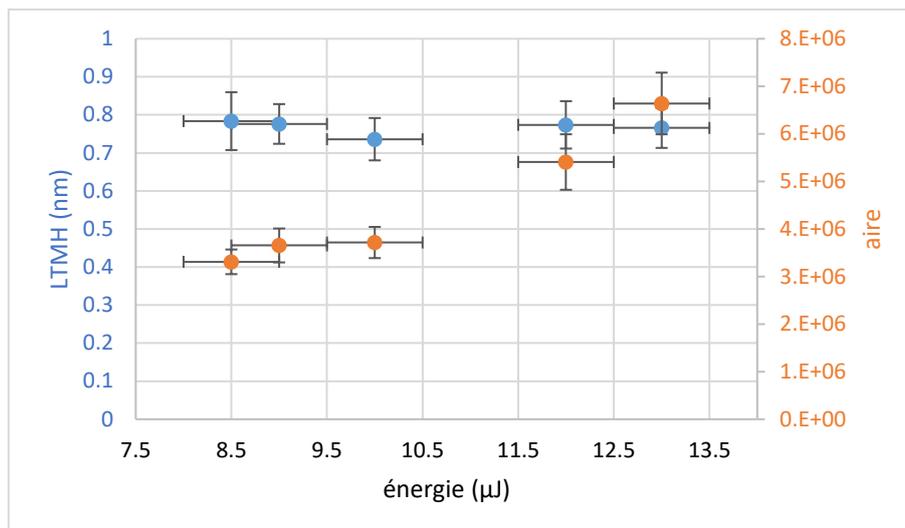


Figure 45 : Évolution de la largeur totale à mi-hauteur de la raie (LTMH) en bleu et de l'aire de celle-ci en orange en fonction de l'énergie du laser

Sur la Figure 45 on remarque que plus l'énergie du laser augmente et plus on récupère de signal. En effet, comme la largeur de la raie est stable avec l'énergie alors on suppose que la densité et la température du plasma n'évoluent pas. C'est donc l'ablation qui augmente, ce qui est en accord avec l'idée que, avec un laser UV, plus l'énergie augmente et plus on ablatera (au contraire des lasers IR où on a plus tendance à chauffer le plasma).

Ainsi avec une énergie laser de $10 \pm 0,5 \mu\text{J}$ on atteint la limite de résolution latérale imposée par la taille caractéristique des particules de céramique dans les électrolytes solides de $10 \mu\text{m}$ et nous avons suffisamment de signal pour effectuer une mesure isotopique du lithium par LIBS en longueur d'onde par l'utilisation d'une fonction d'ajustement.

2.3. Preuve de concept de la LIBS à haute résolution spatiale : cas des échantillons modèles

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus entre nos mesures à basse et haute résolution latérale sur notre matériau modèle qu'est le carbonate de lithium. Suite à une erreur de manipulation nous avons effectué cet étalonnage sur 20 spectres pour lesquels le délai était de 32 ns et la porte de 215 à 265 ns avec un pas de 2,5 ns. Cependant comme nous avons montré précédemment que le délai n'avait pas d'influence sur la longueur d'onde mesurée, cette erreur ne porte pas à préjudice. Nous pourrions seulement supposer que les incertitudes seront légèrement surestimées du fait que 20% de signal en moins a été récupéré comme nous l'avons vu précédemment. La Figure 46 présente le résultat de cet étalonnage et les paramètres et performances de l'étalonnage sont rassemblés dans le Tableau 16.

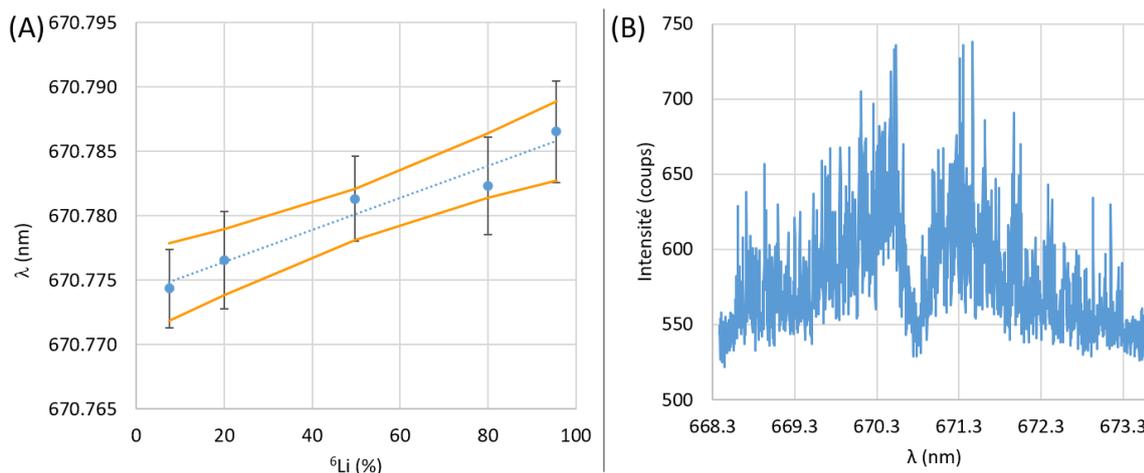


Figure 46 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur la moyenne des 20 répliques. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0.1%. Délai : 32 ns, porte : 215 à 265 ns avec un pas de 2,5 ns, (B) spectre brut mono-tir

On peut remarquer que les incertitudes obtenues sont nettement plus élevées que celles obtenues sur les étalonnages à moins bonne résolution spatiale (cf. section 1), cependant on retrouve la valeur théorique de la pente. L'incertitude à 50% de ${}^6\text{Li}$ a été multipliée par 5 tandis que le volume d'ablation a été divisé par 1000 environ (on passe d'un cratère de $237 \pm 37 \mu\text{m}$ de diamètre et de $7,6 \pm 2,1 \mu\text{m}$ à un cratère $\mu\text{-LIBS}$ de $9,8 \pm 1,9 \mu\text{m}$ de diamètre et de $4,1 \pm 1,2 \mu\text{m}$ de profondeur). La longueur d'onde à l'origine est nettement inférieure à la valeur théorique. Ce décalage vers le bleu pourrait s'expliquer par un effet Stark très prononcé.

Tableau 16 : Performances analytiques de l'analyse LIBS de l'abondance isotopique du lithium dans le Li_2CO_3 , a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta {}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$

	Valeurs théoriques	Li_2CO_3
a (pm)	$15,8 \pm 0,3$ [133]	$12,5 \pm 5,1$
b (nm)	670,7810	$670,774 \pm 0,003$
R^2	/	0,9530
$\Delta {}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - 20 tirs accumulés	/	30%

Les incertitudes obtenues sur cet étalonnage sont importantes, beaucoup plus que celles en mobi-LIBS où une incertitude de 8,1% a été obtenue. Il est donc important d'investiguer les sources d'incertitudes majoritaires afin de pouvoir les réduire.

2.4. Analyse des sources d'incertitude

Dans le précédent étalonnage on peut remarquer une nette augmentation des incertitudes par rapport aux analyses effectuées avec une résolution latérale de $250 \mu\text{m}$. Cette partie a pour objectif de présenter les sources d'incertitudes majoritaires de la mesure afin de proposer différentes évolutions du dispositif expérimental permettant de nous en affranchir.

Ces incertitudes sont dues à d'importantes fluctuations de la quantité de matière ablatée ainsi que de la température et densité du plasma. Ces variations physiques sont dues à différentes fluctuations instrumentales induisant une baisse de répétabilité et de reproductibilité.

Dans le cadre de ces mesures nous avons supposé nos échantillons homogènes sur la série de données. Il est néanmoins important de noter que dans le cas d'échantillons inhomogènes cela induirait une source de fluctuation supplémentaire. Nous avons également écarté la dérive en longueur d'onde du spectromètre en fonction de la température qui est considérée comme négligeable car corrigée par la mesure d'une cathode creuse comme explicité dans le chapitre 2.

Une première cause d'incertitude est liée au système de focalisation du laser. En effet, pour l'analyse LIBS à haute résolution latérale le laser est focalisé au travers d'un objectif de microscope dont l'ouverture numérique est importante. Cela induit que la tolérance sur le positionnement de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif est faible. La Figure 47 présente la différence d'ouverture numérique entre les instrumentations utilisées dans cette thèse. Dans notre cas d'étude la fluence est suffisamment importante pour ablater tous nos échantillons sur une large plage de défocalisation comme présenté sur le graphique suivant.

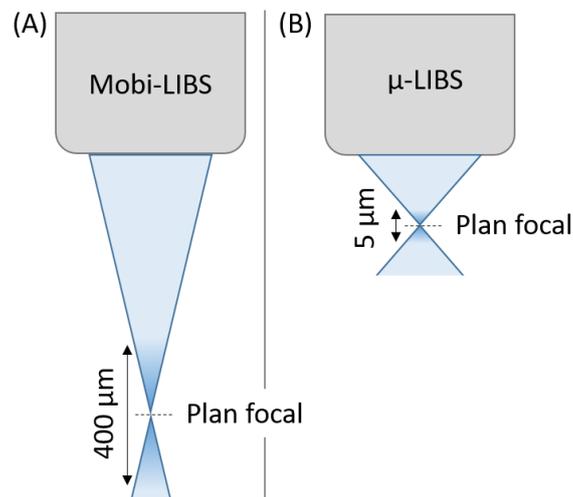


Figure 47 : Schéma explicatif des différences d'ouverture numérique entre (A) la mobi-LIBS (distance de travail 20 cm) et (B) la μ -LIBS (distance de travail 8,1 mm) induisant une tolérance plus ou moins importante à la défocalisation indiquée par les flèches noires. Ces flèches indiquent la zone pour laquelle la fluence est suffisante pour ablater l'échantillon et permettre l'excitation suffisante du plasma pour générer une émission de photons.

De plus nos échantillons composés de poudre compactée et de polymère enduit sur une feuille métallique ne présentent pas du tout la même qualité de rugosité de surface que les échantillons « polis miroir » usuellement utilisés comme le schématise la Figure 49. La Figure 50 présente des exemples d'état de surface, la Figure 49 schématise les effets d'un échantillon rugueux sur le signal obtenu en μ -LIBS et la Figure 48 présente l'incidence d'une défocalisation sur la longueur d'onde mesurée.

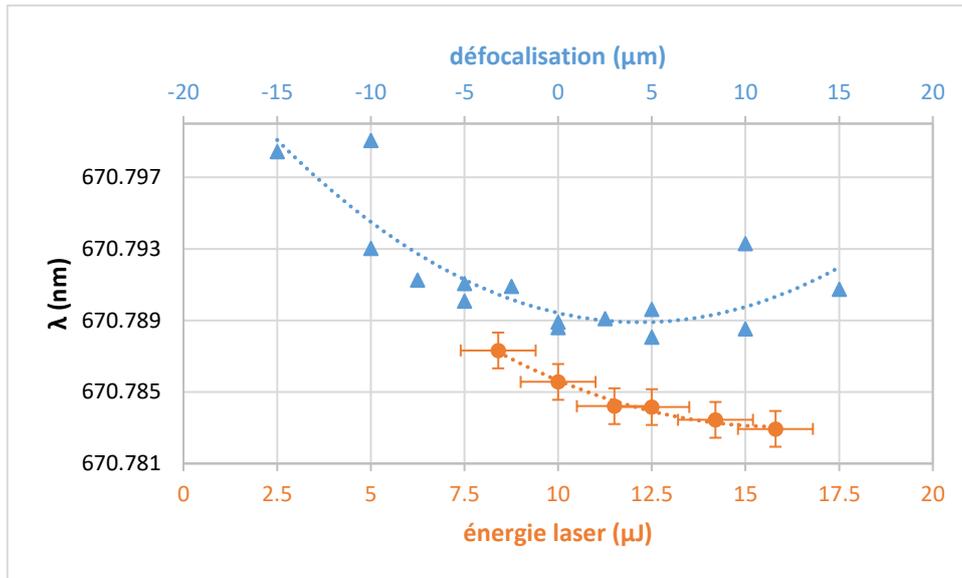


Figure 48 : Variation de la longueur d'onde de la raie d'émission en fonction de la défocalisation à 10 μJ (triangles bleus) et de l'énergie de l'impulsion (points orange). Les mesures ont été effectuées sur l'échantillon POE LiTFSI à 7,5% de ^6Li avec une résolution latérale de 7 μm . La valeur 0 de l'axe de la défocalisation est arbitraire et correspond au positionnement initial de l'échantillon.

Sur la Figure 48 on remarque qu'une légère défocalisation de l'échantillon (induite soit par un mauvais positionnement de l'échantillon dans le plan focal du laser soit par de trop fortes irrégularités de surface) peut induire des décalages de la longueur d'onde mesurée de l'ordre du picomètre à la dizaine de picomètres.

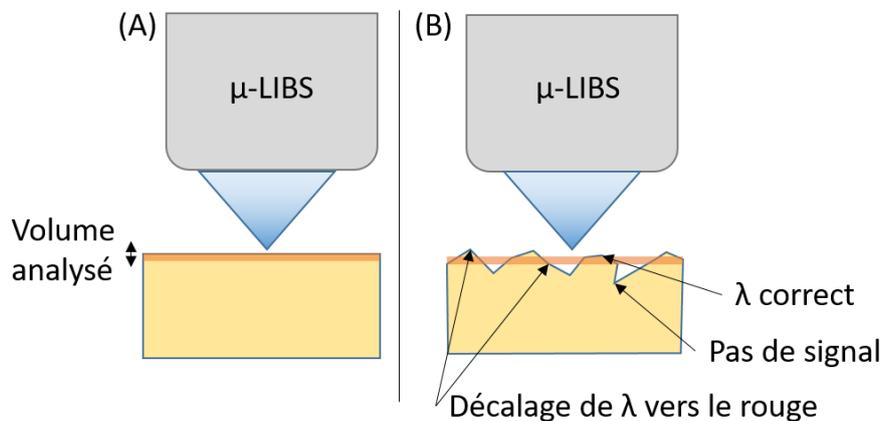


Figure 49 : Schéma explicatif des décalages spectraux en fonction des irrégularités de surface sur (A) un échantillon poli miroir, (B) un échantillon rugueux

On remarque sur la Figure 50 que des irrégularités de surface varient entre quelques micromètres et une dizaine de micromètres sur la surface d'étude des échantillons ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$). Des irrégularités de surface estimées à 4-5 μm induisent selon la Figure 48 une incertitude $\sigma_{\text{irrégularités de surface}}^2$ de **1 pm** sur la longueur d'onde centrale mesurée.

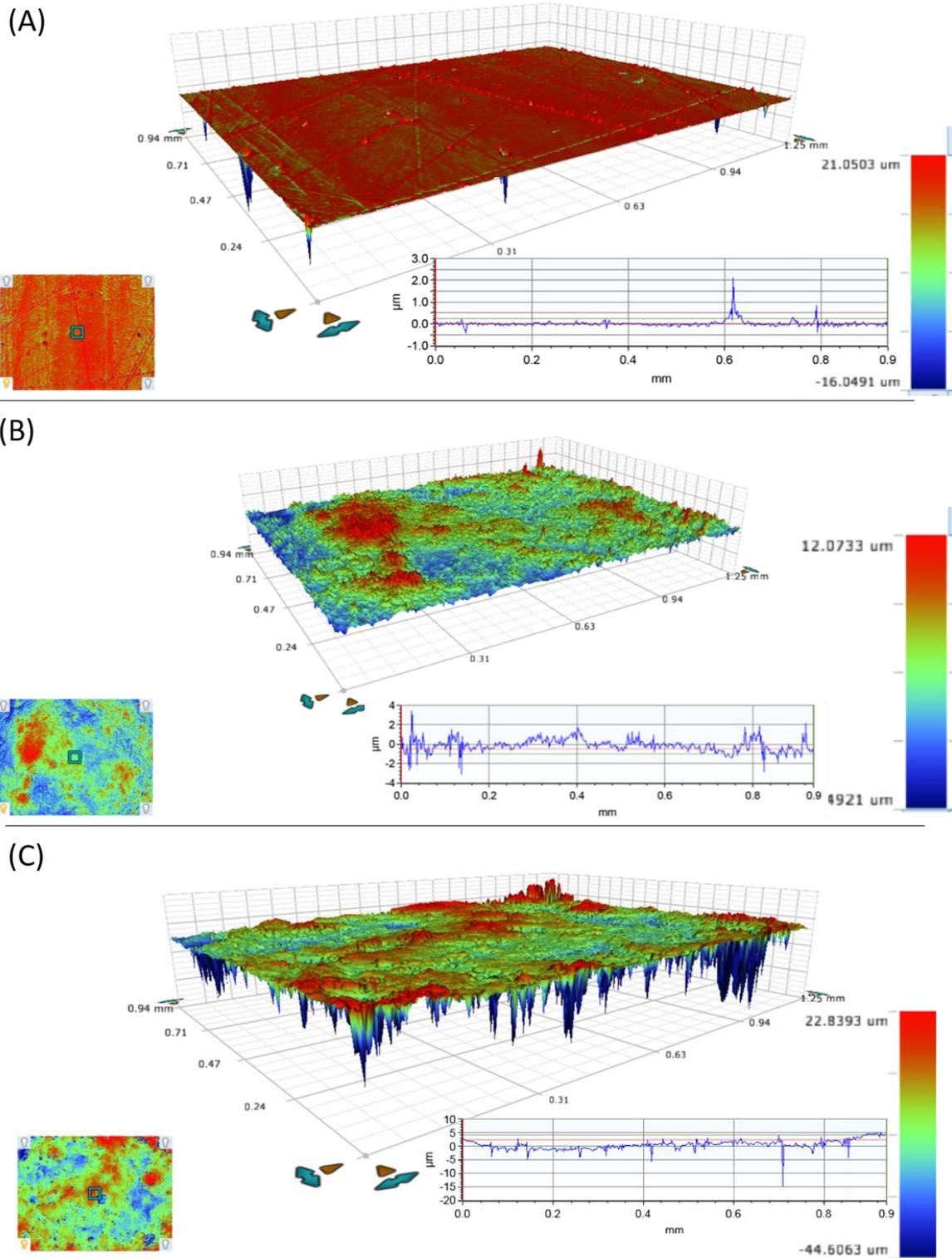


Figure 50 : Surface des échantillons étudiés au profilomètre optique en lumière verte, (A) échantillon d'aluminium, (B) Li_2CO_3 , (C) POE LiTFSI.

À ces incertitudes liées à la rugosité de surface des échantillons s'ajoute l'incertitude sur le positionnement de l'échantillon dans le plan focal. En effet le système utilisé est composé de deux pointeurs lasers se croisant dans le plan focal, cependant à cause de leur rugosité, les échantillons diffusent la lumière et ne permettent pas de bien distinguer les deux spots laser, induisant alors une incertitude sur le positionnement de l'échantillon dans le plan focal de $\pm 5 \mu\text{m}$ (pic-à-pic). Selon

la Figure 48 cela induit une incertitude σ_{focus}^2 sur la longueur d'onde mesurée d'environ **1 pm**, une défocalisation ayant pour effet de décaler la longueur d'onde vers le rouge. Ce décalage est attribué à un effet Stark moins important, ce qui est cohérent avec un plus faible éclaircissement et une plus faible densité électronique dans le plasma.

À ces incertitudes s'ajoute la variation d'énergie tir-à-tir du laser, qui peut donner lieu à des fluctuations des paramètres physiques du plasma. Or comme les effets Stark et Doppler sont dépendants de la température et de la densité électronique, cette variation énergétique tir-à-tir induit un décalage en longueur d'onde. Cela influe sur la longueur d'onde mesurée et induit alors des incertitudes. L'effet de la variation énergétique sur la longueur d'onde centrale mesurée est présenté Figure 48. Plus l'énergie augmente et plus la longueur d'onde mesurée diminue ce qui est en accord avec une augmentation de l'effet Stark. Comme les variations énergétiques du laser à 10 μJ sont de l'ordre de 10% on en déduit une incertitude $\sigma_{\text{énergie laser}}^2$ sur la mesure de la longueur d'onde centrale de **1 pm** à partir de la Figure 48.

Enfin, le niveau de bruit élevé observé dans les spectres obtenus en conditions de micro-ablation est également susceptible d'induire des fluctuations aléatoires des intensités spectrales, principalement dues au bruit de photons (ou de comptage) $\sigma_{\text{bruit de photons}}^2$. Cela contribue également à l'incertitude sur la mesure.

La méthode numérique utilisée pour ajuster les spectres et extraire la longueur d'onde peut également induire une incertitude σ_{fit}^2 mais nous avons supposé qu'elle était **négligeable** par rapport aux autres sources de variance.

La répétabilité tir-à-tir des mesures d'analyse isotopique du lithium par LIBS à haute résolution latérale peut être exprimée comme suit :

$$\sigma^2_{tir-à-tir} = \sigma^2_{irrégularités de surface} + \sigma^2_{\text{énergie laser}} + \sigma^2_{fit} + \sigma^2_{\text{bruit de photons}}$$

Équation 27 : Expression de la répétabilité de la mesure tir-à-tir en fonction des sources d'incertitudes

L'Équation 27 nous permet d'estimer que $\sigma_{\text{bruit de photons}}^2$ est environ égal à **3.5 pm**.

La reproductibilité $\sigma_{reproductibilité}^2$ a également été caractérisée à partir d'une série de spectres acquis sur une période de neuf jours. 100 tirs laser ont été accumulés pour ces mesures. Outre les sources de variance composant l'Équation 27, la reproductibilité intègre la variance associée à l'incertitude sur le positionnement dans le plan focal et peut être exprimée comme présenté dans l'Équation 28.

$$\sigma^2_{reproductibilité} = \sigma^2_{focus} + \sigma^2_{irrégularités de surface} + \sigma^2_{\text{énergie laser}}/100 + \sigma^2_{fit} + \sigma^2_{\text{bruit de photons}}/100$$

Équation 28 : Expression de la reproductibilité des mesures d'analyse isotopique du lithium par LIBS en fonction des sources d'incertitudes, le facteur 100 est utilisé pour tenir compte de l'accumulation des tirs laser

Expérimentalement, un écart-type $\sigma_{reproductibilité} \approx$ **1.4 pm** a été obtenu et il est important de noter que le calcul à partir des termes de l'Équation 28 conduit à la même valeur. Cette bonne concordance signifie que les principales sources de variance ont été correctement identifiées et estimées.

Le bruit de photons est donc de loin la source d'incertitude la plus importante pour les mesures mono-tir tandis que la reproductibilité globale des mesures accumulées sur 100 tirs est principalement affectée par la variance due au positionnement de l'échantillon et aux irrégularités de surface. Ces trois facteurs identifiés, limitant la précision des mesures μ -LIBS pour l'analyse isotopique du lithium en mono-tir, font l'objet d'évolutions du montage expérimental décrites à la section 3.1.1 du chapitre 4.

Conclusions sur l'analyse LIBS à haute résolution spatiale

Nous avons montré dans cette partie que l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale par LIBS était réalisable dans nos échantillons modèles : les carbonates de lithium. Les résolutions spatiales ont été mesurées avec nos paramètres d'ablation et sont de $9,8 \pm 1,9 \mu\text{m}$ en latéral, et de $4,1 \pm 1,2 \mu\text{m}$ en profondeur. Une optimisation des paramètres temporels d'acquisition suivie d'un étalonnage a permis de déterminer une incertitude de 30% sur 20 tirs accumulés à 50% de ${}^6\text{Li}$. Comme cette incertitude était plutôt importante nous avons investigué les sources d'incertitudes possibles. Il en est ressorti que les sources d'incertitudes maîtrisables sont une correction des fluctuations énergétiques du laser tir-à-tir, le positionnement et la rugosité de l'échantillon ainsi que la diminution du bruit de photons.

3. Analyse isotopique du lithium par couplage ablation laser / IBCEAS

Dans les deux parties précédentes nous avons vu qu'il était possible de réaliser une étude de l'analyse isotopique du lithium dans des échantillons de batterie et qu'il était également possible de porter cette analyse à plus haute résolution spatiale. Cependant nous sommes limités par les phénomènes d'élargissements spectraux et le peu de photons récupérés. C'est de cette constatation qu'a germé l'idée d'étudier le plasma non pas en émission mais en absorption à des temps très longs après l'ablation laser, temps auxquels on suppose que le plasma a suffisamment refroidi pour que ces phénomènes soient fortement réduits.

Dans cette partie l'objectif est de développer une nouvelle approche d'analyse isotopique du lithium dans les solides permettant de s'affranchir des phénomènes d'élargissements spectraux qui ont été décrits en partie 1.2 du chapitre 1. Diverses approches ont déjà été proposées, dont certaines sont introduites en partie 4.3 du chapitre 1. Nous allons dans un premier temps présenter nos problématique et objectif avant de décrire le montage et enfin les résultats obtenus.

Ce travail a été réalisé avec le concours de Weidong Chen (Université du Littoral Côte d'Opale) et en collaboration avec deux stagiaires que nous avons encadrés respectivement en 2023 et 2024 : Claire Birot et Tom Georget. Céline Quéré (LANIE) et Olivier Hercher (LISL) ont également participé à la conception et à la réalisation de la cellule d'analyse.

3.1. Problématique et objectifs

Notre objectif initial est de faire l'analyse isotopique du lithium dans des échantillons solides. C'est pourquoi l'ablation laser est une technique très bien adaptée. Elle permet en effet d'analyser des solides sans étapes de préparation des échantillons. Nous avons vu précédemment que les techniques LIBS et leurs dérivées sont rapidement limitées par les phénomènes d'élargissement des raies qui ne permettent plus de différencier les raies des différents isotopes. Or, dans le premier chapitre de cette thèse nous avons mentionné qu'allonger le délai de mesure permettait de réduire

ces effets d'élargissements spectraux et donc de distinguer les raies des isotopes. Malheureusement cet allongement du délai implique également que l'on devra se placer à des temps où le plasma n'émet plus ; nous avons donc eu l'idée d'utiliser une autre technique spectroscopique couplée à l'ablation laser. L'IBBCEAS (Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy), technique simple, robuste, sensible et multi-espèces, nous est apparue comme la meilleure solution.

Différents montages apparentés existent déjà comme l'étude par IBBCEAS d'un plasma d'un échantillon de gaz par ablation laser [137], l'ablation laser couplée à la TDLAS (voir partie 4.3.3 du chapitre 1) [40] ou encore un couplage entre l'ablation laser et la CRDS [122].

3.2. Principe de l'IBBCEAS

L'IBBCEAS est une technique spectroscopique permettant l'analyse de gaz avec une très bonne limite de détection. Une source de lumière spatialement et temporellement incohérente et spectralement large bande, est injectée dans une cavité composée de deux miroirs hautement réfléchissants contenant le gaz absorbant. La lumière ressortant de la cavité est analysée par un spectromètre et le spectre d'absorption résultant est dépendant des espèces présentes dans la cavité et de ses caractéristiques optiques : longueur de la cavité et réflectivité des miroirs. Un schéma d'une instrumentation IBBCEAS est présenté Figure 51.

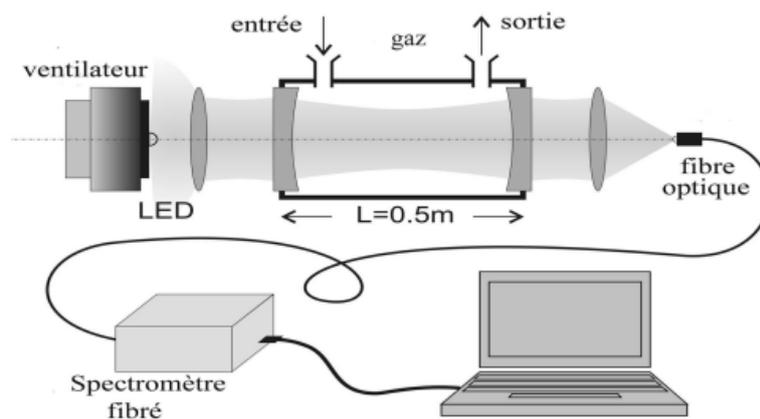


Figure 51 : Montage IBBCEAS basé sur une diode électroluminescente (LED) et un spectromètre fibré. [138]

Le calcul de la concentration en espèce absorbante dans la cavité est effectué à partir du coefficient d'absorption du milieu. L'intensité transmise par la cavité est calculée selon l'Équation 29 :

$$T_c(\lambda) = \frac{T(\lambda)}{2} \left(1 - \frac{F}{\pi} \alpha(\lambda)L \right)$$

Équation 29 : Expression de l'intensité transmise $T_c(\lambda)$, $T(\lambda)$: coefficient de transmission des miroirs, F : finesse de la cavité, $\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption de l'espèce mesurée (cm^{-1}), L : longueur de la cavité (cm)

Avec la finesse de la cavité égale à $F = \frac{\pi\sqrt{R(\lambda)}}{1-R(\lambda)}$ avec $R(\lambda)$ le coefficient de réflexion des miroirs. On définit le coefficient d'absorption à partir du rapport s entre le signal de l'espèce absorbante et celui du blanc selon l'Équation 30.

$$s(\lambda) = \frac{T_{c,BB}(\alpha)}{T_{c,BB}(0)} = \frac{(1 - R(\lambda)^2) \exp(-\alpha(\lambda)L)}{1 - R(\lambda)^2 \exp(-2\alpha(\lambda)L)}$$

Équation 30 : Expression du rapport du signal sur celui du fond, $T_{c,BB}(\lambda)$: transmittivité de la cavité intégrée sur un intervalle spectral libre (0 pour le fond et α dans le cas de la présence de l'espèce absorbante), $R(\lambda)$: coefficient de réflexion des miroirs, $\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption de l'espèce mesurée (cm^{-1}), L : longueur de la cavité (cm)

Pour $\alpha L \ll 1$, on obtient par développement de Taylor l'expression suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{(1 - s(\lambda))(1 - R(\lambda))}{s(\lambda) * L}$$

Équation 31 : Expression du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ (cm^{-1}), $R(\lambda)$: coefficient de réflexion des miroirs, L : longueur de la cavité (cm)

Avec :

$$s(\lambda) = \frac{I_{abs}(\lambda) - G(\lambda)}{I_0(\lambda) - G(\lambda)}$$

Équation 32 : Expression du rapport des signaux en fonction de la longueur d'onde ($s(\lambda)$) à partir de l'intensité de l'espèce absorbante $I_{abs}(\lambda)$ (coups), du blanc $I_0(\lambda)$ (coups) et du fond électronique $G(\lambda)$ (coups) [139]

Le signal d'absorption dépend donc fortement du coefficient de réflexion des miroirs dépendant de la longueur d'onde. Celui-ci peut être mesuré à partir d'un échantillon de concentration connue. Sachant que le nombre de molécules est égal au rapport entre le coefficient d'absorption et la section efficace, on peut en déduire la concentration en espèce absorbante.

3.3. Matériels et méthodes

La création et mise en place du montage a été réalisée en différentes étapes : la cellule d'ablation a dans un premier temps été conçue, le montage optique a été mis en place et aligné puis après une étape de validation de l'étanchéité du système, un étalonnage de la concentration en NO_2 dans l'azote a été réalisé.

Il s'agit en effet d'un gaz fréquemment étudié en chimie de l'environnement qui est très souvent utilisé en IBCEAS. Ce gaz a également l'avantage de présenter une forte absorption autour de 660 nm ce qui est proche de la longueur d'onde d'intérêt pour l'analyse isotopique du lithium et d'être très bien référencé dans la littérature. Il a donc été utilisé afin de caractériser le montage avant de le coupler à l'ablation laser pour l'étude du plasma.

Nous avons ensuite testé l'analyse d'un plasma d'ablation laser par IBCEAS en plaçant le montage sous notre laser utilisé lors des analyses LIBS à basse résolution latérale (250 μm).

3.3.1. Cellule d'analyse

La cellule d'analyse a différents rôles. Elle permet de créer un plasma de l'échantillon en son centre afin d'optimiser l'absorption par celui-ci de la lumière concentrée entre les miroirs de la cavité. Elle permet également de contenir le NO_2 lors des étapes de caractérisation afin d'avoir une concentration connue et d'éviter la fuite de ce gaz toxique dans l'atmosphère de la pièce.

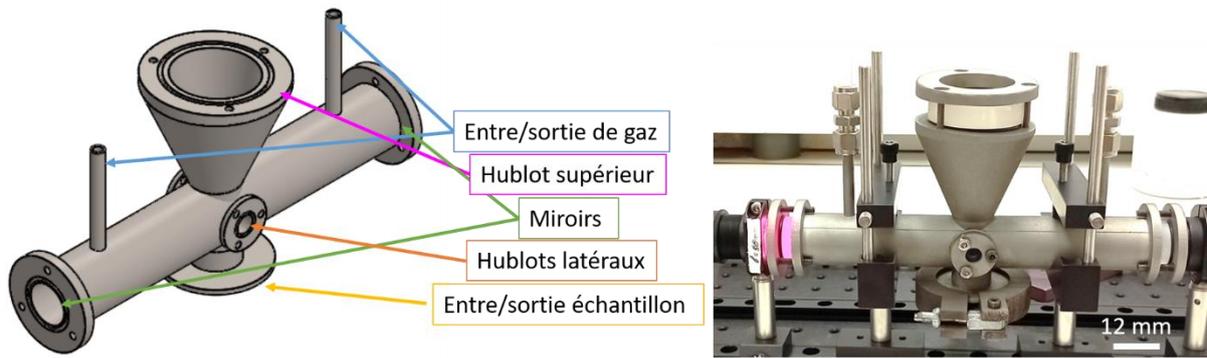


Figure 52 : Modélisation 3D sur SolidWorks et photo de la cellule d'analyse IBBCEAS permettant un couplage avec l'ablation laser. Les éléments importants de celle-ci sont indiqués en couleur.

La cellule d'analyse (Figure 52), présente donc une entrée et une sortie de gaz. Le cône supérieur de la cellule avec le hublot le plus grand permet le passage du faisceau laser (c'est pourquoi il est très haut afin d'éviter que la fluence incidente ne soit trop importante et ablate le hublot) mais également l'utilisation des pointeurs laser permettant de régler la position de l'échantillon dans le plan focal du laser. Un faible angle entre le hublot et la lentille de focalisation du laser a été ajouté afin que le hublot ne soit pas perpendiculaire à la direction de propagation du laser et ainsi éviter la réflexion d'une partie de l'énergie du laser à la surface du hublot dans le laser car cela peut l'endommager. La partie inférieure de la cellule permet l'introduction de l'échantillon de manière étanche avec l'utilisation d'un système inspiré des joints à vide. L'échantillon est installé sur un petit plot, lui-même posé sur un couvercle, afin de garantir son positionnement au centre de la cavité. Celui-ci peut être vérifié au travers de petits hublots latéraux.

La géométrie de la cavité étant relativement complexe, celle-ci n'a pu être créée facilement par des techniques d'usinage traditionnelles c'est pourquoi elle a été fabriquée par impression 3D métallique en acier inoxydable 316L par un procédé de fusion sur lit de poudre. Le principe du procédé est décrit dans de nombreuses publications [140].

3.3.2. Montage optique

3.3.2.1. Montage général

La Figure 53 présente un schéma du montage optique d'IBBCEAS que nous avons utilisé. La LED (QL67F6S, Roithner LaserTechnik) présente un maximum d'émission à 640 nm, une largeur spectrale de 40 nm et une puissance de 1W. Afin de réduire l'ouverture de la LED, deux condenseurs asphériques sont placés en sortie de la LED et une lentille collimate alors le faisceau dans la cavité de longueur 20 cm équipée de miroirs de diamètre 1 pouce réfléchissants à 99.99% et de rayon de courbure 1m qui est supposée stable, condition que nous vérifierons dans la partie suivante. Au sein de la cavité le waist du faisceau est d'environ 1 pouce.

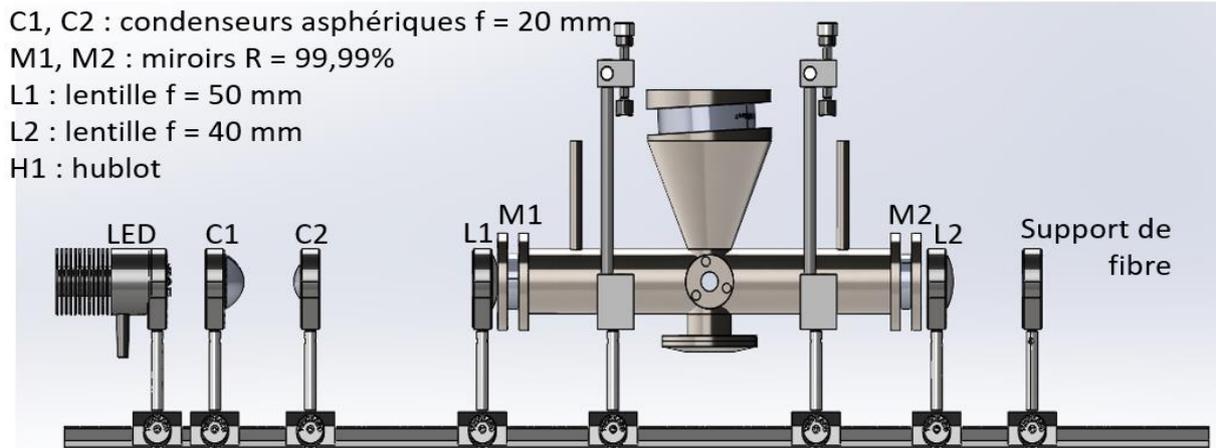


Figure 53 : Schéma du montage optique pour l'IBBCEAS [139] reproduit avec l'accord de l'auteur

En sortie de la cavité une lentille focalise la lumière à l'entrée d'une fibre optique de diamètre 900 μm permettant de transférer le signal au spectromètre pour analyse. Sauf indication contraire, le spectromètre utilisé était le HR1000 décrit dans le Tableau 26.

3.3.2.2. Stabilité de la cavité

La stabilité de la cavité d'un montage IBBCEAS est un critère très important. En effet, l'objectif de ces mesures est que la lumière fasse un maximum d'allers-retours dans la cavité afin de maximiser son absorption par l'espèce absorbante. Or dans le cas d'une cavité non stable, le rayonnement sortira de la cavité (ou ne se réfléchira plus sur les miroirs dans le cas d'une cavité fermée) faisant perdre de la sensibilité de mesure. Dans cette partie nous présenterons les conditions de stabilité d'une cavité.

Il faut comprendre que le chemin optique d'un rayonnement dans une cavité réfléchissante peut être assimilé au chemin optique de ce même rayonnement au travers de lentilles. Il y aura alors autant de lentilles que de réflexions du rayonnement sur les miroirs. Chaque lentille peut être assimilée à une matrice de transfert $T = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$. Lorsque l'on considère la traversée du système optique par un rayonnement dans les conditions de Gauss, on peut écrire l'Équation 33 en considérant que les points d'entrée et sortie du rayonnement sont à une distance d l'un de l'autre et que la lentille est située entre ces deux points.

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_0 \\ \theta_0 \end{pmatrix} \leftrightarrow p_2 = T p_1$$

Équation 33 : Expression du vecteur d'un rayonnement après traversée d'une lentille, h_0 : hauteur initiale et θ_0 : angle initial par rapport à l'axe optique du rayonnement, h_1 : en sortie et θ_1 : en sortie par rapport à l'axe optique du rayonnement [141]

Pour le cas d'une cavité pour laquelle le rayonnement subit des réflexions sur les miroirs, on multiplie les matrices de transfert par ordre inverse afin de trouver la matrice (ABCD) correspondant au système équivalent. Ainsi dans le cas de n réflexions on obtient $p_n = T^n * p_0$. T étant diagonalisable, on aboutit à l'Équation 34 en notant P sa matrice de passage et x_1 et x_2 ses valeurs propres.

$$p_n = P \begin{pmatrix} x_1^n & 0 \\ 0 & x_2^n \end{pmatrix} P^{-1} p_0$$

Équation 34 : Expression du vecteur d'un rayonnement après traversée d'un système optique avec n réflexions, p_n : vecteur de sortie, p_0 vecteur en entrée du système, T^n : matrice de transfert équivalente au système [141]

Pour avoir une cavité stable il faut que les rayons restent au voisinage de l'axe optique donc que les valeurs absolues de x_1 et x_2 soient inférieures ou égales à 1. Par ailleurs, ces valeurs propres obéissent aux relations suivantes (car T est unitaire) : $x_1 x_2 = |T| = 1$ et $x_1 + x_2 = \text{Trace}(T) = A + D$

De plus, comme x_1 est complexe on a $x_1 = |x_1|e^{i\varphi}$ et donc $x_2 = |x_2|^{-1}e^{-i\varphi}$.

En repensant la condition de stabilité précédente on en déduit que $|x_1| = |x_2| = 1$ en calculant ensuite la trace de cette matrice complexe on obtient que $2 \cos(\varphi) = A + D$ ce qui permet de déduire la condition de stabilité d'une cavité exprimée par l'Équation 35.

$$0 \leq \frac{A + D + 2}{4} \leq 1$$

Équation 35 : Condition de stabilité d'une cavité [141]

Pour une cavité linéaire à deux miroirs de rayon de courbure R_1 et R_2 éloignés d'une distance d on en déduit que $\frac{A+D+2}{4} = (1 - \frac{d}{R_1})(1 - \frac{d}{R_2})$ et en posant $g_i = 1 - \frac{d}{R_i}$ on en déduit la condition de stabilité d'une cavité linéaire à deux miroirs suivante :

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1$$

Équation 36 : Condition de stabilité d'une cavité linéaire à deux miroirs [141]

Dans notre cas comme $R_1=R_2=1$ m et qu'on travaille avec une cavité de longueur 20 cm on a $g_1 g_2$ qui est égal à 0,64, notre cavité est donc stable.

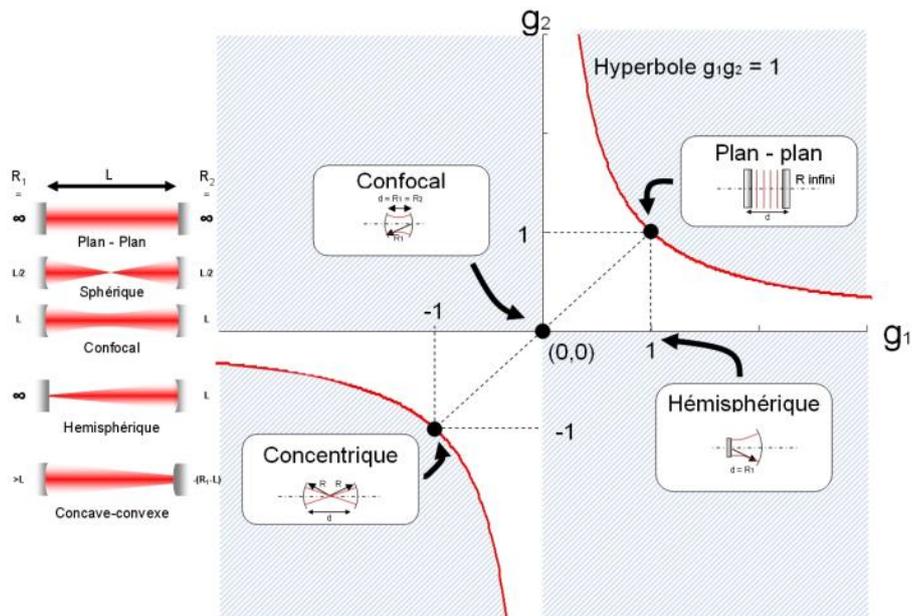


Figure 54 : Conditions de stabilité pour une cavité linéaire à deux miroirs et exemple de cavités classiques, les zones hachurées correspondent aux zones d'instabilité. [141]

La Figure 54 représente les zones de stabilité en fonction de g_1 et g_2 . On remarque sur ce graphique que notre cavité n'est ni une cavité confocale ni une cavité concentrique (avec une valeur de $g=0,8$) mais se trouve bien dans le domaine de stabilité décrit sur ce schéma.

3.3.3. Montage gaz

La Figure 55 présente le schéma du montage gaz utilisé pour la réalisation d'un étalonnage de la concentration du NO_2 dans la cellule. La soude concentrée à 0,1 mol/L en sortie de la cellule a pour objectif de neutraliser le NO_2 qui est un polluant atmosphérique toxique à faible dose. Pour cette raison, le montage expérimental a été réalisé sous une sorbonne ventilée.

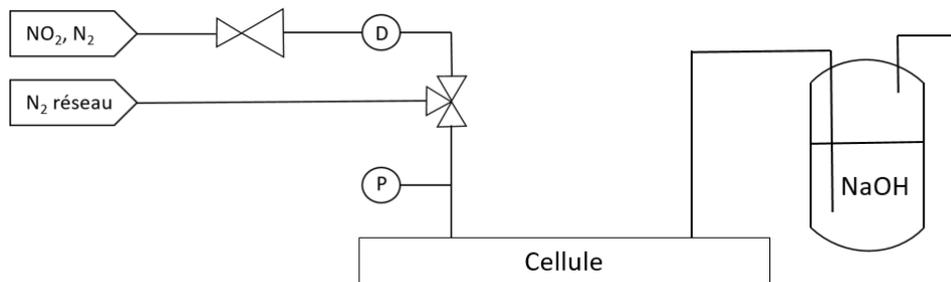


Figure 55 : Schéma du montage gaz utilisé pour l'étude du NO_2 [139] reproduit avec l'accord de l'auteur

Le dioxyde d'azote utilisé provenait de bouteilles de mélanges étalonnés dans l'azote à 1, 5 et 9,95 ppm (Air Products) et était injecté à un débit de 0,17 NL/min dans la cellule d'analyse. Des mélanges avec de l'azote en bouteille ont également été réalisés pour obtenir des concentrations intermédiaires à 3 et 6,8 ppm. Dans ce dernier cas l'entrée d'azote réseau permettant de nettoyer la cellule d'analyse était remplacée par une bouteille d'azote.

3.3.4. Paramètres d'acquisition des spectres

Les paramètres d'acquisition utilisés pour l'étalonnage du NO_2 sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Paramètres d'acquisition des spectres

Spectromètre	Jobin Yvon HR 1000
Caméra	Andor EM-CCD
Dispersion linéaire de la caméra	5.9 pm/ pixel
Pas du réseau	1200 traits/mm
Temps d'exposition	0,2 s
Gain de la caméra	15
Nombres d'accumulations	1000
Courant LED	1200 mA

La mesure était réalisée de la façon suivante : un spectre du fond électronique était acquis puis un blanc à l'azote enregistré, et dans un dernier temps, l'échantillon de NO_2 était analysé. Cette série était répétée pour chaque mesure et un dernier spectre d'azote était enregistré en fin de journée. Les mesures de concentration étaient réalisées en dynamique (c'est-à-dire avec une circulation des gaz analysés) pour être sûrs de leur concentration (en cas de fuite ou en mode statique la concentration en élément absorbant serait alors en baisse continue). Des tests préliminaires ont montré que le débit de gaz n'avait pas d'influence sur le signal d'absorption récupéré.

Il a été choisi de centrer le spectromètre à 669 nm afin de pas avoir à décaler les mesures pour le lithium. Comme la LED émet à 640 nm avec une largeur spectrale de 40 nm seules les ailes de sa bande d'émission sont visibles dans la fenêtre spectrale du spectromètre.

3.3.5. Méthodologie de traitement des données de l'étalonnage

Plusieurs méthodologies de traitement des données ont été envisagées au cours de ces stages, dans cette partie nous n'en présenterons que deux qui ont donné de bons résultats : la mesure de l'aire entre le blanc et le NO₂ et le calcul de l'aire du spectre d'absorption. Une représentation schématique de ces méthodologies est présentée sur la Figure 56. Ces méthodologies sont différentes de celle communément utilisée en IBCEAS pour laquelle on ajuste le spectre d'absorption en fonction de la section efficace des espèces présentes (ce qui ne nécessite pas d'étape d'étalonnage si la réflectivité des miroirs est parfaitement connue).

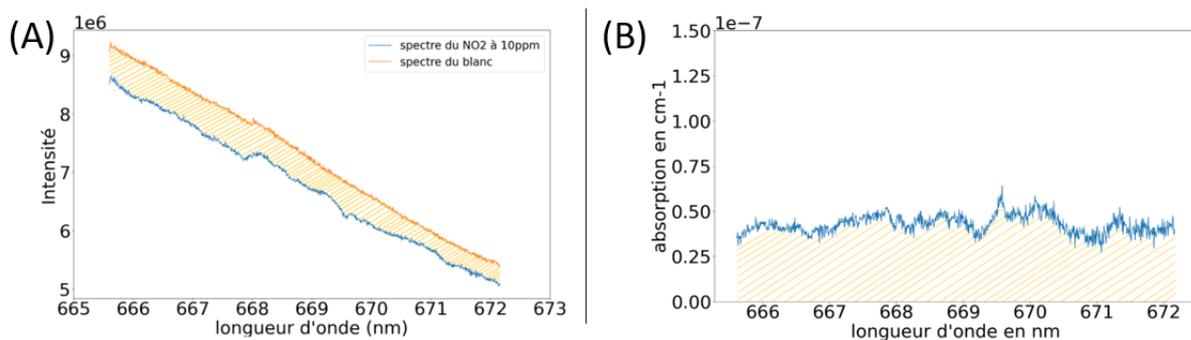


Figure 56 : Méthodologies de traitement des spectres d'IBCEAS pour l'analyse de la concentration en NO₂ (A) par calcul de l'aire entre le spectre du NO₂ et du blanc, (B) par calcul de l'aire du spectre d'absorption [139] reproduit avec l'accord de l'auteur

Les deux méthodologies prennent en compte le fait qu'il y a de l'absorption sur toute la bande spectrale mesurée mais la seconde présente moins d'étapes tandis que la première est plus visuelle.

Le calcul du coefficient d'absorption se fait sur tout le spectre selon les Équation 31 et Équation 32 puis le signal est intégré sur toutes les longueurs d'onde.

Cependant comme l'intensité de la LED fluctue (de l'ordre de 2% au maximum), l'intensité globale des spectres variait. Une correction a donc été mise en place. Elle consiste à calculer la dérive linéaire en fonction du temps entre les deux spectres d'azote encadrant la mesure de NO₂ d'intérêt et à ajuster l'intensité du blanc au temps auquel la mesure du NO₂ a été effectuée.

3.4. Résultats

Dans un premier temps nous présenterons les résultats obtenus lors de la réalisation d'un étalonnage en concentration de NO₂ permettant de vérifier le bon fonctionnement de l'IBCEAS puis nous aborderons les résultats obtenus avec l'ablation laser pour l'étude d'un plasma de lithium.

3.4.1. Étallonages de la concentration en NO₂ dans l'azote

Deux méthodologies de traitement des données présentées en partie 3.3.5 ont été retenues, il s'agit de la méthode de calcul de l'aire entre le blanc et le NO₂ et de l'aire du spectre d'absorption. Les étalonnages obtenus sont présentés Figure 57.

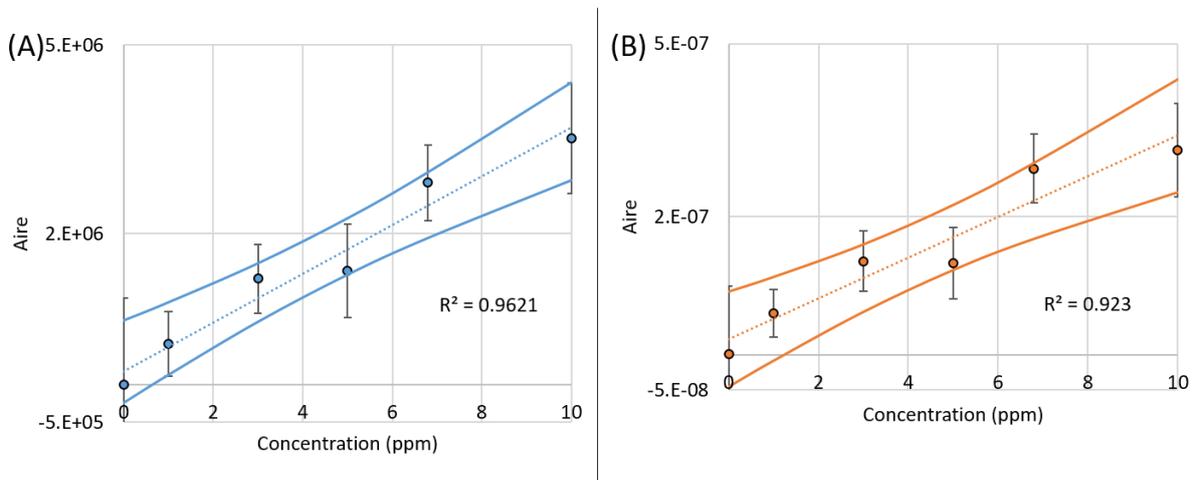


Figure 57 : Étalonnage de la concentration en NO₂ dans la cavité en fonction de (A) l'aire entre le blanc et le NO₂, (B) l'aire du spectre d'absorption. Barres d'erreur et hyperboles de confiance à 95%, 20 répliques, Correction par encadrement. [139] reproduit avec l'accord de l'auteur

Ces deux méthodologies de traitement du signal semblent cohérentes même si le calcul de l'aire entre le NO₂ et le blanc présente un coefficient de corrélation légèrement plus élevé et des incertitudes plus faibles. Une incertitude de 40% pour une concentration de 5 ppm a été obtenue pour un temps total de mesure de 200 s ce qui est inférieur aux performances atteignables en IBBCEAS. En effet, l'IBBCEAS des limites de détection (à 2 σ) de l'ordre de 420 pptv en 5 min sur du NO₂ [142].

Différents moyens peuvent être mis en place afin d'améliorer les performances du système. On peut centrer le système à 647 nm pour être dans une meilleure zone d'absorption vis-à-vis du NO₂. En effet, à cette longueur d'onde la section efficace d'absorption est d'un ordre de grandeur plus importante par rapport à 667 nm, région choisie ici pour pouvoir ensuite mesurer le lithium autour de 671 nm avec le même montage. Un changement de spectromètre pour en prendre un permettant d'analyser une plus large bande spectrale pourrait également être envisageable. Il faudrait également une LED émettant suffisamment à 647 nm.

3.4.2. Étude préalable au couplage à l'ablation laser

3.4.2.1. Caractérisation du plasma d'ablation

Avant de mesurer l'absorption du lithium du plasma d'ablation nous cherchons à déterminer les paramètres optimaux pour avoir un maximum d'absorption. À cet effet, nous nous proposons d'étudier la température et la densité du plasma en fonction de l'énergie du laser et du délai afin d'essayer de déterminer les conditions permettant d'avoir un maximum d'atomes de lithium à l'état fondamental au moment de la mesure. La Figure 58 présente les résultats obtenus lors de cette étude.

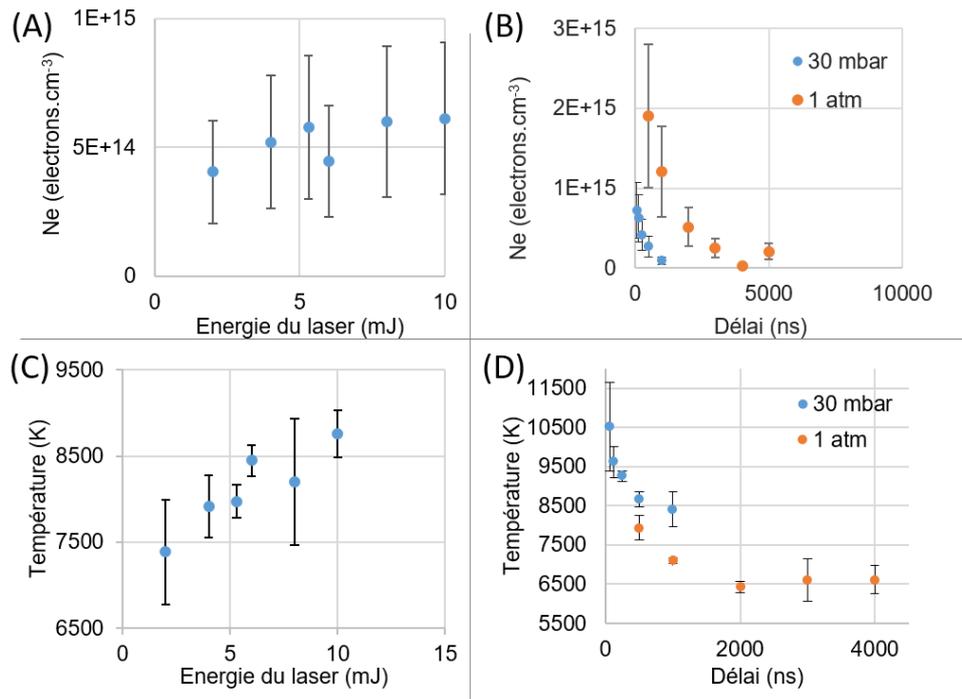


Figure 58 : (A) Influence de l'énergie du laser sur la densité électronique mesurée avec un laser IR avec un délai de 1 μ s et une porte de 0.5 μ s, (B) influence du délai de mesure sur la densité du plasma en fonction de la pression mesurée avec un laser UV à 5.3 mJ, (C) influence de l'énergie du laser sur la température mesurée avec un laser IR avec un délai de 1 μ s et une porte de 0.5 μ s, (D) influence du délai sur la température du plasma avec un laser UV à 5.3 mJ. Barres d'erreur à 95%, 3 répétitions. [143] reproduit avec l'accord de l'auteur

Dans le cas de notre cavité d'IBBCEAS il est préférable que le plasma soit étendu au maximum afin de remplir la section de la cavité, ce qui implique de faire les mesures à basse pression et donc avec des délais de mesure plus courts, le plasma refroidissant plus vite. L'énergie du laser ne semble pas avoir un impact significatif sur la densité du plasma, c'est pourquoi nous travaillerons à basse énergie pour avoir une température faible et donc plus d'atomes dans le niveau fondamental.

3.4.2.2. Calcul du nombre d'atomes dans le plasma

Maintenant que nous avons déterminé les conditions d'ablation optimales (basse pression et délais courts) nous allons estimer le nombre de tirs laser nécessaires pour avoir la même absorption que lors de nos mesures de NO₂. Ce calcul nous permettra de déterminer si une énergie d'ablation de 0,4 mJ est suffisante ou si nous devons l'augmenter afin d'avoir un nombre suffisant d'atomes de lithium pouvant absorber dans le plasma. Cette énergie a été déterminé afin de se placer au plus près de valeurs de la littérature [40] où une fluence de 10 J/cm² avait été utilisée. Une autre solution permettant de limiter la quantité d'aérosols dans la cellule pourrait également être l'augmentation du nombre de tirs accumulés.

Afin de déterminer le nombre d'atomes de lithium présents dans le plasma nous avons dans un premier temps mesuré le volume des cratères d'ablation au profilomètre optique en lumière blanche. Un volume de cratère mono-tir de 3600 μ m³ à une énergie de 0,4 mJ a été mesuré ce qui induit une masse de lithium de 1,4 ng (en considérant la masse de fer dans la pastille négligeable).

Nous avons ensuite supposé un rendement d'atomisation, correspondant à la fraction de la matière ablatée présente sous forme atomique dans le plasma, de 10%. On obtient alors $1,2 \cdot 10^{13}$ atomes

de lithium dans le plasma ce qui est 3 fois plus important que le nombre de molécules de NO₂ dans la cavité (dans le cas d'un mélange à 3 ppm). Nous ne sommes cependant pas certains que tous ces atomes soient dans l'état fondamental et puissent ainsi absorber à 671 nm. La diminution rapide de la température nous permet d'avoir une idée du moment où une majorité des atomes se seront désexcités. Comme nos mesures d'absorption sur le NO₂ ont été réalisées sur un temps d'acquisition total de 200 s. Ainsi en considérant un temps d'intégration du plasma de 200 µs par tir, il faudrait accumuler 1000000 tirs sur nos échantillons de lithium afin que les ordres de grandeur coïncident.

3.4.3. Résultats sur le plasma d'ablation laser

La cellule a ensuite été mise en place sous le laser d'ablation et nous avons réalisé des essais sur un échantillon de carbonate de lithium. Malheureusement bien que nous ayons fait varier l'énergie du laser, la pression et le gaz ambiant, les paramètres cinétiques ainsi que le nombre de spectres accumulés, aucun signal d'absorption du lithium n'a été mesuré.

Une limitation de notre montage envisagée est la répartition inégale du lithium au sein de la cavité. En effet le plasma a un volume de l'ordre du mm³ à pression ambiante tandis que celui de la cavité est de 98 cm³. Ainsi seulement une faible section de la cavité sert à l'absorption de la lumière par le lithium, celle-ci peut ainsi être masquée par l'intensité transmise par la cavité.

Après avoir estimé le nombre d'atomes présents dans le plasma afin de regarder si celui-ci était suffisamment important pour pouvoir détecter une absorption, nous pouvons supposer que le nombre d'accumulations était encore trop faible suite à une surestimation de la quantité de lithium absorbante dans la cavité. Il faut également prendre en compte que d'autres espèces peuvent être présentes dans le plasma refroidi, en effet dans nos conditions de mesure certaines molécules telles que Li₂, LiH, LiO et LiOH peuvent se former, diminuant encore la quantité de lithium pouvant absorber à 670,8 nm.

Pour pallier ce problème, il pourrait être intéressant de modifier la géométrie de la cavité pour avoir une cavité concentrique afin de forcer le passage de la lumière dans le plasma.

Conclusions sur la mesure isotopique du lithium par couplage ablation laser - IBBCEAS

Au terme de cette étude préliminaire, nous avons mis en place une cellule d'ablation permettant des mesures d'IBBCEAS. Cette cellule a permis de réaliser un étalonnage de la teneur en NO₂ dans l'azote. Nous avons cherché à augmenter la quantité de lithium du plasma d'ablation laser pouvant servir à l'absorption en étudiant les effets de l'énergie du laser et du délai sur la température et la densité du plasma. Nous avons ensuite optimisé le nombre de tirs laser suffisant pour avoir une absorption similaire au cas du NO₂, et bien qu'un grand nombre de tirs soit nécessaire, nous avons tenté de mesurer l'absorption du lithium. Cette mesure n'est à ce jour pas concluante, cependant nous avons identifié des évolutions du montage (passage à une cavité concentrique et donc changement des paramètres d'ablation et de mesure) permettant potentiellement l'étude isotopique du lithium par spectrométrie optique IBBCEAS.

Nous tenons également à attirer l'attention du lecteur sur ce que pourrait apporter un tel montage non seulement pour l'analyse isotopique du lithium, mais également dans l'étude des processus de

recombinaison du plasma à des temps plus longs. En effet, ce montage ouvre la voie à l'étude du plasma à des temps très longs, et de par sa source large bande, il pourrait servir à déterminer quelles espèces moléculaires se forment dans le plasma refroidi et quelles espèces choisir (par exemple dans le cas d'études LAMIS).

4. Extension à d'autres techniques de spectrométrie optique

Comme la méthodologie permettant l'analyse isotopique du lithium par la mesure du décalage en longueur d'onde ne dépend pas de l'instrumentation générant le plasma, elle est en théorie transférable à d'autres techniques spectroscopiques. Dans cette partie nous présenterons deux preuves de concept de transfert de cette méthodologie à d'autres instrumentations de spectrométrie optique. Il s'agit de la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la spectrométrie à décharge lumineuse (GD-OES en anglais et SDL en français).

4.1. Analyse isotopique du lithium par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

En ICP-OES, l'échantillon le plus souvent sous forme liquide est nébulisé dans la torche à plasma. L'aérosol généré est alors atomisé, excité et émet de la lumière. Celle-ci est récupérée le plus souvent perpendiculairement à la torche et est analysée par un spectromètre optique. La Figure 59 présente un schéma de fonctionnement d'une ICP-OES.

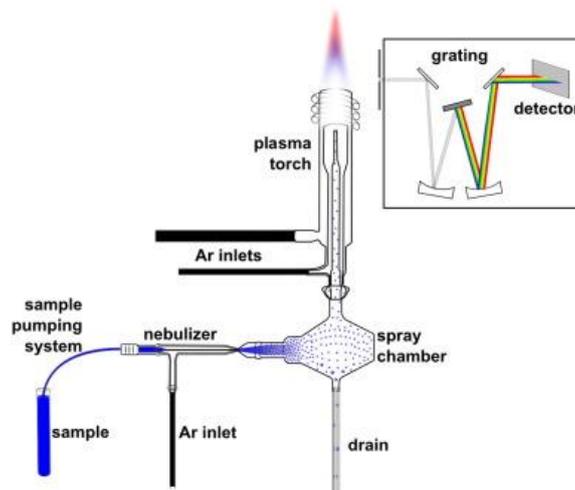


Figure 59 : Schéma d'une ICP-OES [144]

Après avoir brièvement décrit les conditions opératoires, la stabilité du signal sera présentée puis un étalonnage en longueur d'onde de l'abondance isotopique sera réalisé. Ses performances analytiques seront finalement présentées et discutées.

4.1.1. Matériels et méthodes

4.1.1.1. Échantillons

Les échantillons ont été préparés par mélange et dilution dans de l'eau de solutions mères à 7,59 %at en ^6Li (référence NIST3129a) et 94,94%at en ^6Li (référence IRMM615). Il s'agit de deux solutions

de traceurs isotopiques communément utilisées par notre laboratoire. Les concentrations et abondances isotopiques des solutions sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Caractéristiques des solutions échantillons utilisées pour l'analyse ICP-OES

Référence	Concentration (ppm)	Abondance isotopique en ⁶ Li (%m)
ICP-OES-1	2,01	6,58
ICP-OES-2	1,98	24,11
ICP-OES-3	1,99	46,80
ICP-OES-4	1,98	74,57
ICP-OES-5	1,99	94,94

Il est important de noter que l'ICP-OES permet d'atteindre d'excellentes limites de détection de l'ordre du µg/g (c'est-à-dire ppm) à 50 µg/L en solution aqueuse (c'est-à-dire de l'ordre du ppb) pour le lithium [145,146]. Nos échantillons sont donc proches de cette limite de détection.

4.1.1.2. Instrumentation et protocole

Les conditions opératoires de l'ICP-OES sont décrites dans le Tableau 19. Il s'agit d'une paramétrie utilisée en routine au laboratoire.

Tableau 19 : Conditions opératoires de l'ICP-OES

Spectromètre	Perkin Elmer 8300
Puissance du générateur RF	1300 W
Fréquence du générateur RF	40 MHz
Nébuliseur	En verre, de type Meinhard, marque Micromist
Spectromètre	Spectromètre à échelle avec détecteur SCD
Temps d'acquisition	Mode automatique avec bornes entre 1 et 5 s
Rinçage	30 s dans de l'acide nitrique à 2%
Gaz plasmatique	Argon
Gaz auxiliaire	Argon
Débit d'entrée de la solution	0,2 mL/min
Débit de gaz du nébuliseur	0,7 L/min
Débit du gaz plasmatique	10 L/min
Débit du gaz auxiliaire	0,2 L/min

Les analyses pour la courbe d'étalonnage ont été réalisées dans un ordre aléatoire. La dispersion linéaire du spectromètre mesurée à 670,8 nm était de 5,2 pm/pixel. Cette valeur est environ deux fois plus élevée que celle du spectromètre utilisé lors de nos mesures LIBS qui avait une dispersion linéaire de 2,7 pm/pixel à la même longueur d'onde. Des spectres moins résolus en longueur d'onde seront donc obtenus en ICP-OES.

4.1.1.3. Traitement des données

Avant de commencer à analyser nos données il faut déterminer quelle fonction d'ajustement nous devons appliquer à nos spectres afin d'obtenir les plus faibles incertitudes possibles sur la longueur

d'onde de la raie d'émission. La Figure 60 présente un spectre d'ICP-OES avec deux ajustements différents, gaussien et lorentzien.

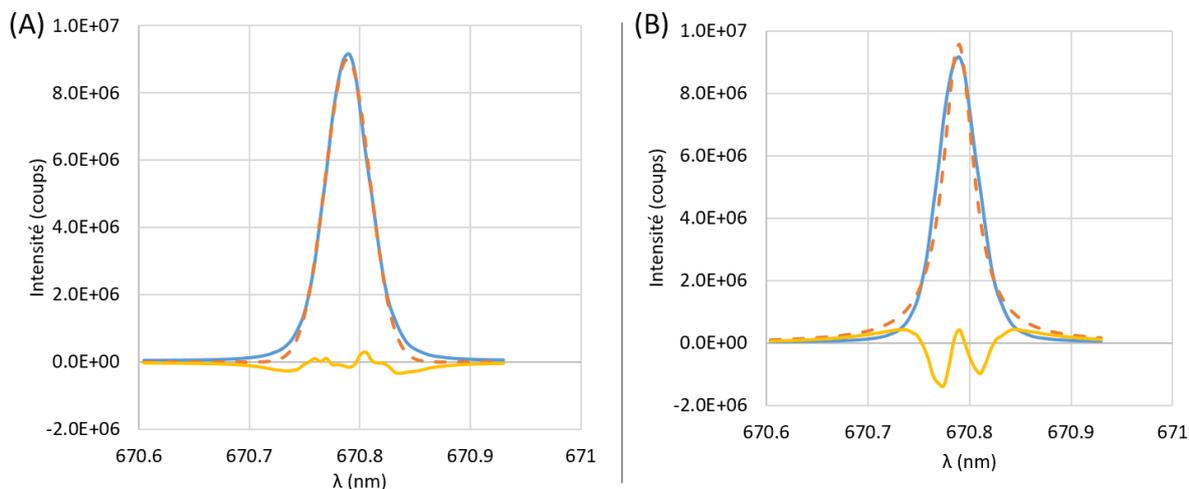


Figure 60 : Spectres de la raie du lithium à 670,8 nm obtenus en ICP-OES, avec un ajustement gaussien (A) ou avec un ajustement lorentzien (B). Il s'agit du même spectre, l'échantillon est à l'abondance isotopique naturelle. Ligne bleue continue : données brutes, ligne orange pointillée : fonction d'ajustement, ligne continue jaune : résidus de l'ajustement.

Le fit gaussien semble plus approprié, en effet dans le cas d'un plasma ICP le phénomène d'élargissement prépondérant est l'élargissement gaussien composé des effets d'élargissements instrumental et Doppler [147–149]. Ce sera cet ajustement qui sera utilisé pour la suite des analyses de spectres d'ICP-OES.

4.1.2. Stabilité et étalonnage

Un premier test a été réalisé afin de déterminer la stabilité du signal dans le temps et ainsi vérifier que le spectromètre ne dérive pas. Nous souhaitons en effet mesurer de faibles variations en longueur d'onde, une dérive induirait alors des incertitudes plus importantes sur notre étalonnage. Un même échantillon a donc été analysé pendant 1h30 à raison d'un point toutes les 3 minutes. L'évolution de la longueur d'onde en fonction du temps est présentée sur la Figure 61.

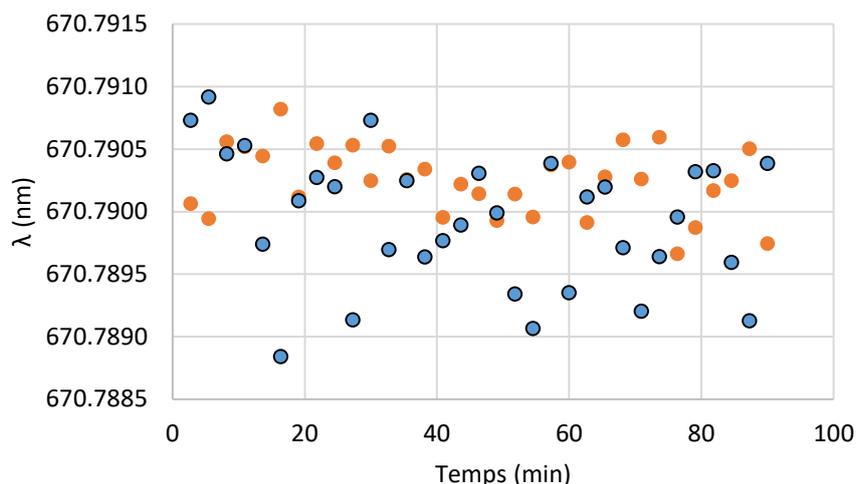


Figure 61 : Évolution de la longueur d'onde de la raie mesurée en fonction du temps, ronds oranges : fonction d'ajustement gaussienne, ronds bleus : fonction d'ajustement lorentzienne

La Figure 61 montre qu'il n'y a pas d'évolution significative de la longueur d'onde en fonction du temps. Ce résultat permet de confirmer que l'ajustement gaussien est plus fiable que l'ajustement par une fonction de Lorentz, la dispersion des valeurs autour de la moyenne étant plus faible. On remarque que pour l'ajustement gaussien la longueur d'onde moyenne de cette série de 33 points est de 670,7903 et que les incertitudes à 95% sur cette longueur d'onde sont de 0,83 pm ce qui est très faible. À titre de comparaison, les incertitudes à 95% en LIBS mono-tir sont de l'ordre de 10 pm sur une série de 20 mesures.

Cette meilleure stabilité du signal s'explique par deux raisons. La première est que tout le système d'ICP-OES est thermostaté. La seconde est que les temps d'intégration du signal sont beaucoup plus longs en ICP-OES, de l'ordre de la seconde alors que les mesures LIBS se font sur des temps de l'ordre de la microseconde. Ce temps de mesure plus faible fait que le bruit de photons et le bruit de source dû aux fluctuations tir-à-tir de l'ablation laser sont importants.

Une fois la stabilité du système contrôlée nous avons pu effectuer un étalonnage présenté sur la Figure 62.

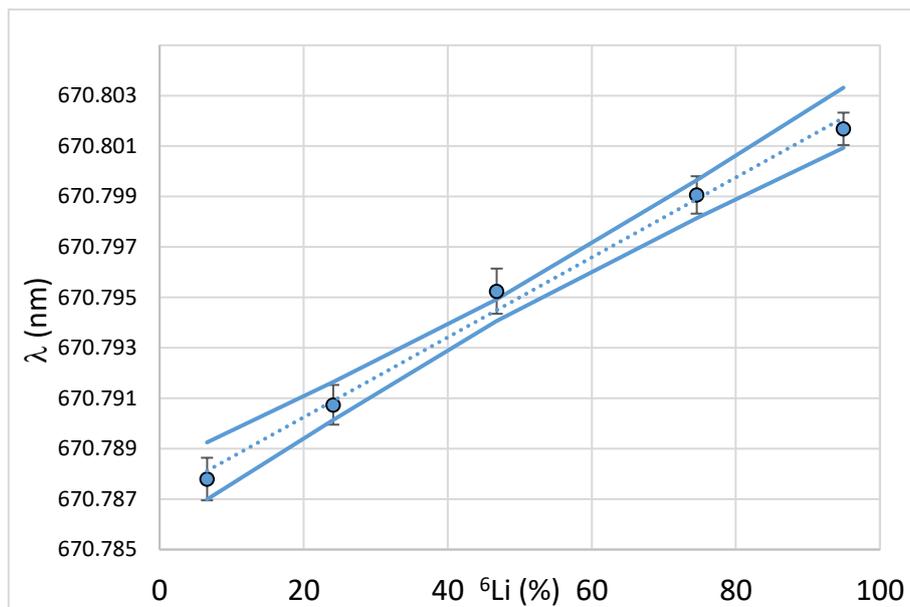


Figure 62 : Étalonage de l'abondance isotopique en lithium 6 en fonction de la longueur d'onde mesurée par ICP-OES, 20 répétitions, les hyperboles de confiance et les barres d'erreurs sont à 95% et s'appliquent à une mesure.

Les paramètres et performances de l'étalonnage sont disponibles dans le Tableau 20. On remarque que la pente est en accord avec les valeurs théoriques, l'ordonnée à l'origine est légèrement supérieure à la valeur théorique, un décalage vers le rouge a lieu. Ce décalage pourrait être dû à des effets de matrice avec un effet Doppler très important (les particules émettrices s'éloignant du système de collecte) ou encore à un biais systématique faute d'avoir pu corriger la longueur d'onde mesurée avec une référence.

L'incertitude relative sur l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ est de 3,6% en milieu de gamme. Cependant cette valeur est largement moins bonne que les performances analytiques atteignables en ICP-MS qui a une précision isotopique exprimée selon l'expression suivante : $\delta = \left(\frac{r_{\text{expérimental}}}{r_{\text{référence}}} - 1 \right) * 1000$ de l'ordre de 0,8 à 2‰ (à 2σ) [150–152] pour des concentrations de l'ordre du ppm [150].

Tableau 20 : Performances analytiques de l'analyse isotopique du lithium en longueur d'onde par ICP-OES, 20 répliques, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$

	Valeurs théoriques	ICP-OES
a (pm)	15,8 ± 0,3 [133]	15,8 ± 0,2
b (nm)	670,7810	670,7870 ± 0,001
R²	/	0,9930
$\Delta^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ - mono mesure	/	3,6%

Dans cette partie nous avons montré qu'il était possible de transférer la méthodologie utilisée pour l'analyse isotopique du lithium par LIBS à l'ICP-OES. De par l'excellente stabilité thermique induisant une très bonne répétabilité, les incertitudes sur l'abondance isotopique sont plus faibles qu'en LIBS. Cela permet donc d'offrir une nouvelle instrumentation pour l'analyse isotopique du lithium à la

communauté scientifique à l'échelle globale de l'échantillon. Nous allons maintenant nous intéresser au transfert de cette technique à une autre instrumentation spectroscopique : la GD-OES.

4.2. Utilisation de la spectrométrie de décharge lumineuse pour l'analyse isotopique du lithium

Cette partie présente le transfert de la méthodologie utilisée pour l'analyse isotopique du lithium à une autre technique analytique dont le principe est basé sur la spectrométrie optique : la GD-OES. Le principe de fonctionnement de cette technique est explicité en partie 3.4 du chapitre 1 sur une GD-MS, le seul changement étant que l'analyseur de masse est ici remplacé par un spectromètre optique. Il s'agit pour rappel du bombardement de la surface de l'échantillon par des atomes d'argon puis de l'excitation des atomes éjectés afin qu'ils émettent de la lumière qui sera ensuite récupérée et détectée. Cette technique bien que n'utilisant pas d'ablation laser permet l'analyse d'échantillons solides. Nous n'avons à ce jour pas connaissance de publications présentant l'analyse isotopique du lithium par GD-OES. Nous présenterons dans un premier temps les tests de stabilité de la technique avant de montrer les résultats préliminaires à un étalonnage.

4.2.1. Matériels et méthodes

4.2.1.1. Échantillons

Encore une fois des échantillons adaptés à la technique d'analyse ont dû être réalisés. En effet, les pastilles de carbonate de lithium n'étaient pas assez résistantes pour les besoins du protocole expérimental (elles avaient tendance à se casser en deux sous l'effet de la pression appliquée sur celles-ci pour les maintenir en place). C'est pourquoi des pastilles d'argent ou de cuivre avec du carbonate de lithium ont été préparées.

Ceci a été réalisé par mélange des poudres de carbonate de lithium d'isotopie variable (Sigma Aldrich, $7,5 \pm 0,1$ %at. ^6Li et $95,5 \pm 0,1$ %at. ^6Li de pureté > 99%) avec 99% de cuivre (taille de particules = $35 \mu\text{m}$, pureté = 99,7%) ou d'argent (taille de particules < $45 \mu\text{m}$, pureté $\geq 99,99\%$). Une fois les poudres mélangées, celles-ci étaient pastillées pendant 15 minutes sous un poids de 10 tonnes. La masse de la pastille finale était d'environ 1 g.

Afin de descendre l'abondance isotopique en ^6Li à des teneurs inférieures à l'isotopie naturelle nous avons mélangé le carbonate de lithium avec une poudre d'hydroxyde de lithium à 0% en ^6Li et de pureté >99,99%.

Les échantillons disponibles sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 21 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'analyse de GD-OES

Référence	Matrice métallique	Abondance isotopique (%at)
GD-OES-1	Argent	$7,5 \pm 0,1$
GD-OES-2	Argent	$95,5 \pm 0,1$
GD-OES-3	Cuivre	$0 \pm 0,1$
GD-OES-4	Cuivre	$3,5 \pm 0,1$
GD-OES-5	Cuivre	$7,5 \pm 0,1$

Afin de réduire les coûts et comme les deux fonctionnaient bien, nous avons choisi de retenir les pastilles de cuivre enrichies en carbonate de lithium plutôt que celles en argent quand nous avons le choix des échantillons.

4.2.1.2. Instrumentation et protocole

Le tableau suivant présente les conditions expérimentales utilisées pour les analyses de GD-OES, il s'agit de paramètres de routine.

Tableau 22 : Paramètres de l'analyse isotopique du lithium par GD-OES

Instrumentation, modèle	Horiba profiler 2
mode	Balayage en longueur d'onde
Précision analyse en profondeur	nm
Pression argon	650 Pa
Puissance RF	40 W
Fréquence RF	3500 Hz
Puissance résultante	15 W
Temps d'intégration par point	0,1 s

La dispersion linéaire du système est ici de 0,79 pm/position à 670,8 nm. Nous aurons donc un spectre plus détaillé que ceux précédemment obtenus en LIBS, la dispersion linéaire étant 3 fois meilleure que dans le cas de la LIBS.

4.2.1.3. Méthodologie de traitement des données

L'objectif de cette partie est de déterminer la meilleure façon de traiter les données. Cependant comme la dispersion linéaire du spectromètre de GD-OES est nettement meilleure par rapport à notre spectromètre utilisé en LIBS, nous avons remarqué que le spectre obtenu pour différentes concentrations variait comme présenté Figure 63.

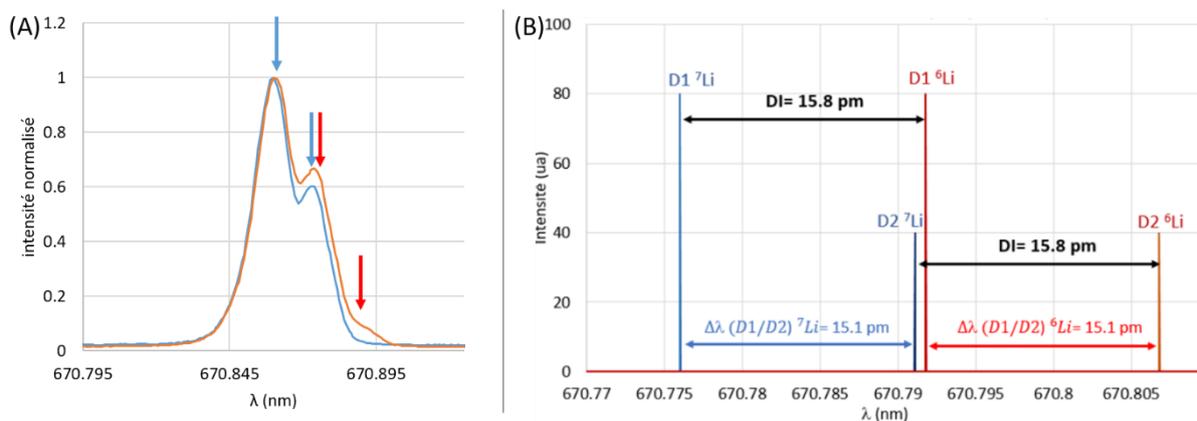


Figure 63 : (A) Spectres GD-OES d'échantillons de lithium dans une matrice de cuivre à 0% de ^6Li (bleu) et 7,5% de ^6Li (orange), les flèches bleues et rouges montrent la localisation des raies de respectivement du ^7Li et du ^6Li conformément à la structure fine du lithium qui est rappelée en (B). (B) Spectre théorique de la raie du lithium à 670,8 nm avec la structure fine des isotopes majoritaires du lithium [9] reproduit avec l'accord de l'auteur

Sur cette figure nous distinguons la structure fine du lithium, c'est pourquoi au lieu d'appliquer un ajustement avec soit une ou deux fonctions (Gauss ou Lorentz) modélisant la raie d'émission ou la raie renversée issue des contributions des deux isotopes, nous allons appliquer une double fonction pour ajuster la structure fine du lithium 6 et une autre pour le lithium 7. Il s'agit donc d'un ajustement à 4 fonctions dépendantes deux à deux. Les distances inter-raies ont été conservées et le ratio D1/D2 a été fixé à 2 [114].

Afin de tester la fonction s'ajustant le mieux à nos données réelles, un premier test sur une simple raie d'émission d'argon a dans un premier temps été réalisé avant de tester notre fonction convoluée sur la structure fine du lithium.

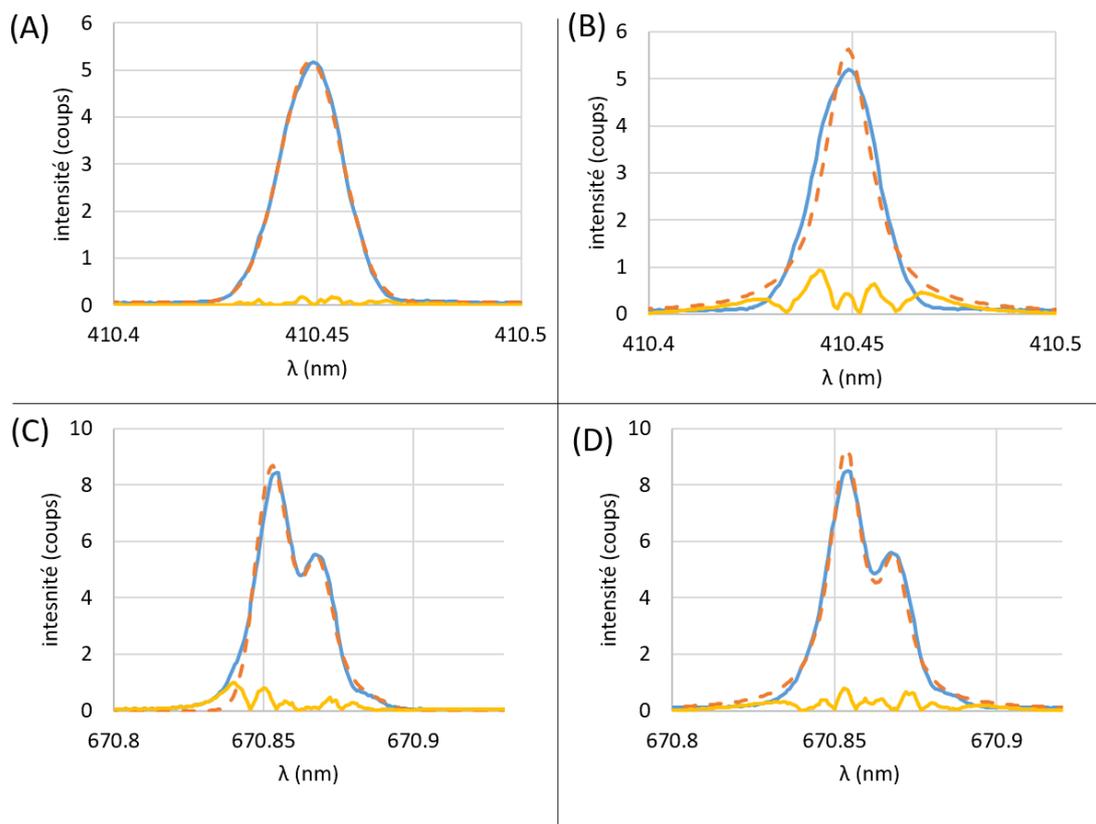


Figure 64 : Ajustement gaussien simple (A) et lorentzien simple (B) d'une raie d'argon. Ajustements à 4 fonction gaussiennes (C) et lorentziennes (D) de la raie du lithium sur un échantillon à 3,5% en ^6Li . Ligne continue bleue : données brutes, ligne pointillée orange : ajustement, ligne jaune continue : résidus absolus

Des exemples d'ajustements sont présentés sur la Figure 64, on remarque que pour des raies simples d'argon un ajustement gaussien est plus pertinent, il semblerait donc que les phénomènes d'élargissements spectraux instrumentaux et Doppler soient prépondérants. Pour la raie du lithium le choix de la fonction d'ajustement est plus complexe. Un profil de Voigt combinant une gaussienne et une lorentzienne serait donc intéressant. Cependant une telle fonction serait trop complexe à mettre en place c'est pourquoi nous avons choisi de nous baser sur notre ajustement de la raie d'argon et de choisir une fonction gaussienne.

4.2.2. Stabilité et étalonnage

Afin de vérifier la stabilité du système en longueur d'onde nous avons étudié la stabilité du signal en fonction du temps pendant 30 minutes, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 65.

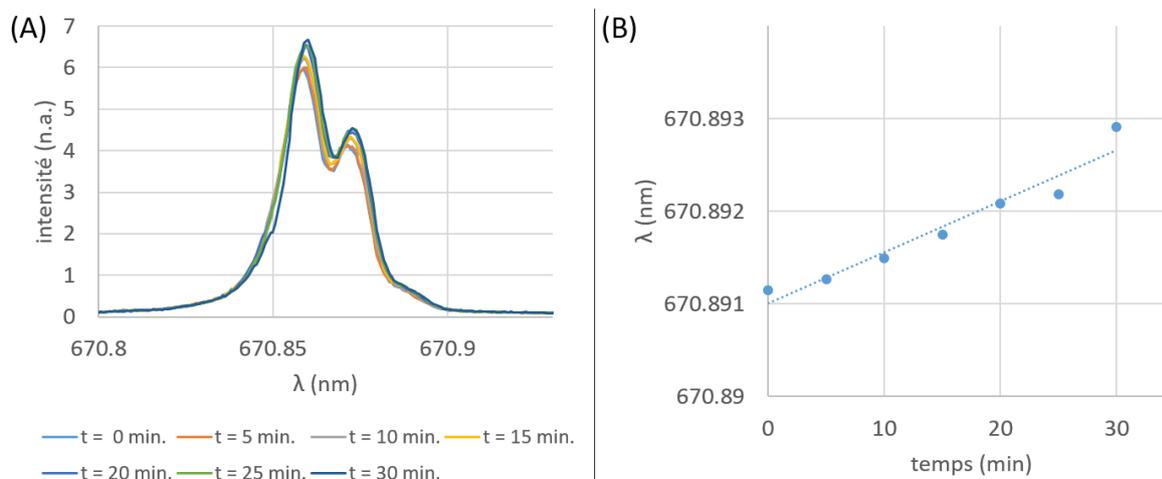


Figure 65 : Évolution (A) du spectre en fonction du temps, (B) de la longueur d'onde de la raie D1 ${}^7\text{Li}$ en fonction du temps, sur un échantillon de carbonate de lithium à l'isotopie naturelle

Sur la Figure 65 (B) on peut noter que la longueur d'onde mesurée pour la raie D1 du ${}^7\text{Li}$ ne correspond pas à sa valeur théorique. Ce décalage important en longueur d'onde vers le rouge peut être dû au fait que le spectromètre n'est pas bien étalonné et que nous n'avons pu corriger ce problème en recalant la raie grâce à une référence. On remarque bien sur cette figure un décalage en longueur d'onde total de 1,5 pm en 30 minutes (donc $5 \cdot 10^{-2}$ pm/min). Le système est donc moins stable que l'ICP-OES dont la variabilité temporelle était négligeable ($2 \cdot 10^{-3}$ pm/min).

Pour corriger cette dérive en longueur d'onde en fonction du temps on pourrait envisager d'effectuer une mesure d'une lampe à cathode creuse de lithium avant et après chaque mesure pour recalibrer les raies. Cependant comme il s'agit d'une instrumentation commerciale, elle n'a pas été conçue pour cela et un tel ajout serait complexe à mettre en place. Cependant comme la dispersion linéaire du spectromètre permet de détecter la structure fine du lithium, nous utiliserons celle-ci pour déterminer l'abondance isotopique dans l'échantillon, ce qui nous permettra de nous affranchir de cette dérive.

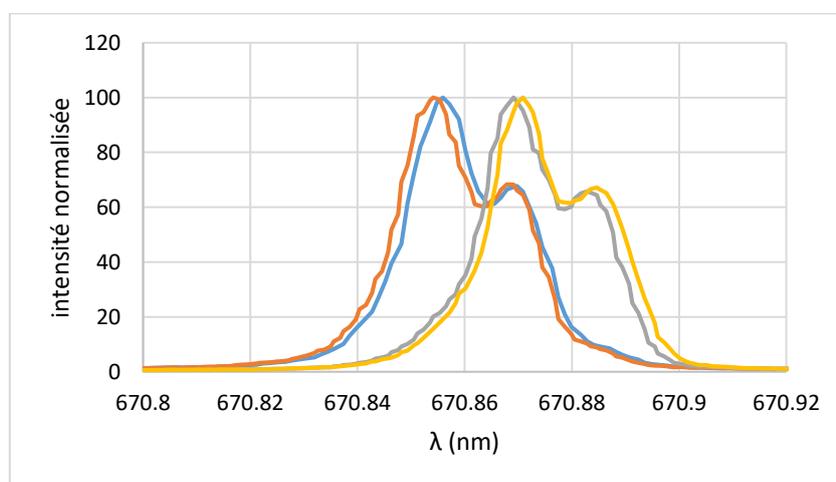


Figure 66 : Spectres du lithium à 7,5% ${}^6\text{Li}$ dans du cuivre (bleu et orange) et 95,5% ${}^6\text{Li}$ dans de l'argent (jaune et gris) analysés en GD-OES

La Figure 66 présente les spectres obtenus en GD-OES sur deux pastilles métalliques contenant du lithium. Sur cette figure on peut remarquer que l'abondance relative des raies constitutives de la structure fine du lithium a changé. Un décalage en longueur d'onde potentiellement dû à la dérive spectrale est aussi visible. On peut également noter que nous retrouvons bien un écart de $15,1 \pm 0,1$ pm entre les deux premières raies, ce qui est en accord avec les valeurs théoriques. Nous avons ensuite réalisé un ajustement de la structure fine de ces spectres, les résultats obtenus sont présentés Figure 67.

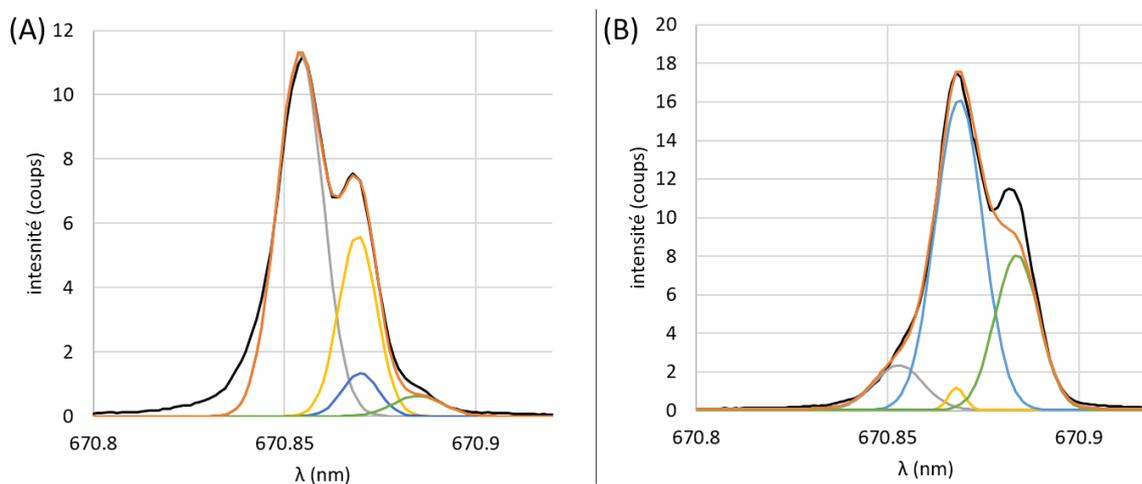


Figure 67 : Ajustement de la structure fine des spectres obtenus en GD-OES sur une pastille d'argent contenant du carbonate de lithium à (A) 7,5% et (B) 95,5%, noir : données avec soustraction du bruit de fond, orange : ajustement de la structure fine, gris : D1 ^7Li , jaune : D2 ^7Li , bleu D1 ^6Li , vert : D2 ^6Li , ajustement par des fonctions de Gauss

Nous avons obtenu par cet ajustement sur nos deux répétitions, une abondance isotopique de 18 ± 5 % pour l'échantillon à l'isotopie naturelle et de 93 ± 5 % pour l'échantillon à 95,5% en ^6Li (incertitudes pour deux répétitions avec un coefficient de Student à 0,05 : $t=2,92$). Celle-ci a été calculée comme étant le rapport de l'intensité maximale des raies du lithium 6 sur la somme de l'intensité maximale des raies du lithium 6 et 7. On retrouve donc les ordres de grandeur pour l'isotopie bien que l'échantillon naturel soit surestimé. Bien que ce résultat soit très encourageant, nous ne sommes pas certains de la reproductibilité d'une telle mesure en raison du faible nombre de répliques.

Conclusions sur le transfert de notre méthodologie à l'ICP-OES et la GD-OES

Cette étude approfondie nous a permis de montrer qu'il était possible de réaliser l'analyse isotopique du lithium avec deux techniques spectroscopiques que sont l'ICP-OES et la GD-OES. L'ICP-OES ne permet pas l'analyse d'échantillons solides, cependant un couplage avec un système d'ablation laser permettant la création d'un panache de particules et d'ions de l'échantillon qui sont injectés dans la torche à plasma peut être envisagé pour analyser des échantillons solides. Ces deux instrumentations ont montré de bonnes performances analytiques mais il est également apparu au cours de la discussion le besoin d'intégrer la mesure d'une référence afin de s'affranchir des erreurs d'étalonnage en longueur d'onde des spectromètres.

5. Conclusion

L'objectif de ce troisième chapitre était d'explorer les possibilités de l'analyse isotopique du lithium par spectrométrie optique, que ce soit l'analyse de nouveaux échantillons, d'instrumentation, ou de technique analytique.

Nous sommes dans un premier temps partis de la méthodologie et de l'instrumentation existantes (la LIBS) pour explorer la faisabilité d'un étalonnage de l'abondance isotopique en lithium 6 dans un échantillon d'intérêt : un film de polymère entrant dans la composition d'électrolytes solides, le POE LiTFSI. Des incertitudes relatives sur 20 tirs accumulés de 8,1% pour une abondance à 50% de ${}^6\text{Li}$ ont été obtenues sur ce polymère. La comparaison avec les résultats obtenus sur nos matériaux modèles (les carbonates de lithium) a montré que l'incertitude obtenue sur les électrolytes était légèrement plus importante mais s'expliquait par la plus faible concentration en lithium dans l'échantillon, induisant moins de signal. Cet étalonnage prouve néanmoins la faisabilité de la technique sur une instrumentation avec une faible résolution spatiale, de l'ordre de 250 μm sur des échantillons d'intérêt, pour l'étude des électrolytes solides hybrides.

Nous nous sommes ensuite intéressés au transfert de notre méthodologie d'analyse isotopique du lithium par LIBS à une instrumentation permettant des mesures à plus haute résolution latérale, de l'ordre de 10 μm . Cette augmentation de la résolution latérale ayant entraîné une diminution de la quantité de lithium dans le plasma, moins de signal a été récupéré et des incertitudes plus importantes sur l'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium dans notre matériau modèle ont été obtenues (30% pour 20 tirs accumulés contre 6% dans la configuration précédente). Afin de réduire au maximum ces incertitudes nous avons alors investigué leurs sources majoritaires. Celles-ci sont notamment les irrégularités de surface, l'incertitude sur le positionnement de l'échantillon dans le plan de focalisation de l'objectif de microscope, ainsi que les fluctuations énergétiques tir à tir du laser. Dans le chapitre suivant nous présenterons les solutions mises en place afin d'essayer de limiter ces sources d'incertitudes et donc d'améliorer la précision de nos étalonnages.

Un autre axe d'exploration était non plus de s'intéresser aux possibilités qu'offraient la mesure isotopique du lithium par LIBS mais de changer d'instrumentation. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au développement d'une nouvelle instrumentation, l'ablation laser couplée à de l'IBBCEAS, et au transfert à d'autres techniques analytiques de spectrométrie optique disponibles commercialement : l'ICP-OES et la GD-OES.

Les résultats ainsi que la méthodologie de mise au point d'un couplage entre l'ablation laser et l'IBBCEAS ont ainsi été présentés. Nous avons mis en place le montage IBBCEAS et réalisé un étalonnage de la teneur en NO_2 dans l'azote afin de mettre en œuvre la technique dans une région spectrale proche de celle de la raie du lithium à 670,8 nm. Nous avons également caractérisé le plasma en prévision du couplage. Bien que les premiers résultats en ablation laser n'aient pas été concluants, cette partie aura permis au lecteur d'imaginer les possibilités qu'ouvrirait cette instrumentation pour l'étude du plasma à des temps très longs, notamment pour étudier les recombinaisons ayant lieu dans un plasma refroidi.

A contrario, les premiers résultats obtenus en ICP-OES et GD-OES sont très encourageants. En effet, des étalonnages encore plus précis que ceux obtenus en LIBS ont été obtenus en ICP-OES avec un spectromètre de plus basse dispersion linéaire. Bien que ces étalonnages soient plutôt précis ils ne s'approchent pas de la précision obtenue dans le cas d'analyse en ICP-MS. Ces résultats ouvrent

néanmoins la porte à l'analyse isotopique du lithium en longueur d'onde avec une instrumentation qui n'est pas utilisée à ces fins. Une perspective de cette étude serait de regarder l'influence de l'ajout d'une étape d'ablation laser, permettant d'incorporer une information spatiale, sur les incertitudes de mesure. On peut d'ores et déjà supposer que les incertitudes seront plus importantes car il ne sera alors plus possible d'intégrer sur des temps longs sans accumuler des tirs.

En GD-OES la dispersion linéaire du spectromètre était telle qu'il était alors possible de distinguer la structure fine de la raie du lithium à 670,8 nm, rendant inutile la mise en œuvre de notre méthodologie avec cette instrumentation, mais permettant une analyse directe du ratio isotopique en utilisant la structure fine. Cependant pour d'autres raies comme celle du bore à 208,9 nm dont le décalage isotopique est de 2,5 pm, notre méthodologie pourrait être mise en place [9,153].

Dans le prochain chapitre nous nous intéresserons à l'analyse isotopique par LIBS à haute résolution spatiale de systèmes modèles puis de systèmes multicouches de batteries à électrolyte solide.

Chapitre 4 : Analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale dans des matériaux d'électrolytes solides de batteries

Dans la partie précédente nous avons exploré les possibilités d'analyse isotopique du lithium par spectrométrie optique. Nous avons dans un premier temps présenté la preuve de concept de l'analyse isotopique du lithium par LIBS sur des électrolytes polymères mais également à plus haute résolution latérale sur un matériau modèle : le carbonate de lithium. Nous avons introduit le transfert de la méthodologie utilisée à d'autres instrumentations équipées de spectromètres optiques, la GD-OES et l'ICP-OES. Nous avons enfin présenté nos premiers résultats sur le développement d'une nouvelle approche permettant d'étudier le plasma à des temps très longs pour s'affranchir des phénomènes d'élargissement spectraux, approche basée sur un couplage entre l'ablation laser et l'IBBCEAS.

Dans cette partie nous aborderons l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale en surface mais également en profondeur sur des systèmes modèles (échantillons de carbonate de lithium dans de l'époxy) puis réels (échantillons multicouches de batteries à électrolyte solide). Enfin, les améliorations de l'instrumentation pour permettre l'imagerie isotopique quantitative à haute résolution spatiale seront présentées. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'un article publié en 2024 [131].

1. Analyse à haute résolution en profondeur

Un des objectifs de la thèse est de permettre l'analyse isotopique du lithium en profondeur dans des systèmes multicouches de batteries. Nous présenterons donc dans cette partie les résultats obtenus sur ce sujet. À cet effet, la résolution en profondeur a été estimée puis un test de mesure isotopique en profondeur sur un échantillon double couche d'époxy contenant du carbonate de lithium a été réalisé.

1.1. Caractérisation de la résolution en profondeur

Afin de pouvoir comparer la résolution en profondeur de notre technique à celles de la bibliographie nous avons caractérisé l'influence du nombre de tirs laser sur les dimensions du cratère obtenu. Ceci a été effectué dans notre matériau modèle qui est une résine époxy enrichie en carbonate de lithium présenté partie 1.2 du chapitre 2. Pour ce faire nous avons utilisé le système LIBS possédant la moins grande résolution latérale mais la plus grande profondeur de champ afin de pouvoir creuser au plus profond, il s'agit de la mobi-LIBS dont le système est présenté partie 2.1 du chapitre 2. La Figure 68 présente cette évolution tant en diamètre qu'en profondeur.

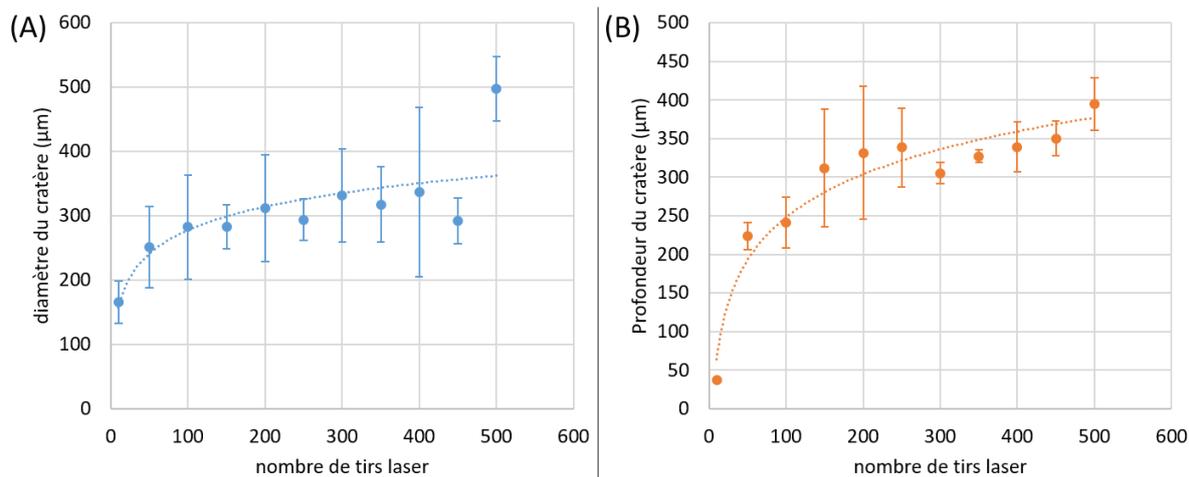


Figure 68 : Évolution (A) du diamètre et (B) de la profondeur du cratère en fonction du nombre de tirs laser mesurés au profilomètre optique en lumière verte sur un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium. Les barres d'erreur indiquent la répétabilité de la mesure (2σ sur 3 répétitions).

Sur cette figure on remarque que l'ablation suit deux régimes. Elle est rapide dans les premières étapes de l'analyse (~ 100 tirs laser) avant de considérablement ralentir. Ceci peut s'expliquer par l'écart croissant avec le plan de focalisation lorsque la profondeur du cratère augmente : la fluence déposée diminue, limitant ainsi l'efficacité d'ablation.

On obtient au bout de 500 tirs un diamètre de $500 \pm 50 \mu\text{m}$ (bien que le diamètre soit plutôt stable pour les mesures précédentes avec une profondeur de $300 \pm 50 \mu\text{m}$ ce qui peut être dû à des variations énergétiques du laser dans la série) et une profondeur de $400 \pm 34 \mu\text{m}$ avec des incertitudes à 95%. Ces valeurs sont adaptées à l'étude de l'échantillon multicouches de batteries présenté partie 1.2.2 du chapitre 2. En effet, la couche de lithium métal est de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur tandis que la couche de polymère est de $50 \mu\text{m}$. Nous faisons l'hypothèse que nous atteindrons la couche de céramique lors des 200 premiers tirs en supposant que les dimensions des cratères sont similaires entre le matériau multicouches et celui d'époxy.

Il est ici important de retenir que la profondeur d'ablation par tir diminue avec le nombre de tirs et est en moyenne de $0,74 \mu\text{m}$ par tir pour un cratère de 500 tirs.

1.2. Échantillons multicouches d'époxy contenant du carbonate de lithium

Maintenant que nous avons une idée de l'évolution des dimensions du cratère en fonction du nombre de tirs, nous pouvons analyser un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium composé de deux couches d'isotopie différente comme présenté partie 1.2.2 du chapitre 2. Nous avons dans un premier temps mesuré l'épaisseur de la couche de lithium 7 (couche supérieure) en faisant 4 mesures à la loupe binoculaire aux 4 points cardinaux de l'échantillon, une épaisseur de $220 \pm 60 \mu\text{m}$ a ainsi été déterminée. Selon la Figure 68 (B), nous devrions donc atteindre la couche de lithium 6 après 50 à 200 tirs.

Avant de mesurer notre échantillon à double couche de carbonate de lithium inclus dans une résine époxy, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage de la longueur d'onde du creux d'absorption en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6 dans l'échantillon. Nous avons en effet remarqué que des effets de matrice apparaissaient suite aux variations de température et de densité du

plasma issus des différents échantillons et ces effets de matrice induisaient alors une variation de l'ordonnée à l'origine des étalonnages.

1.2.1. Étalonage sur les époxy contenant du carbonate de lithium avec la mobi-LIBS

En prévision des mesures isotopiques en profondeur dans notre échantillon nous avons choisi de fixer le délai de mesure à 0 s et d'allonger la porte à 0,1 ms afin d'être certains d'obtenir du signal à grande profondeur dans l'échantillon où comme nous l'avons vu Figure 68, moins de matière sera ablatée.

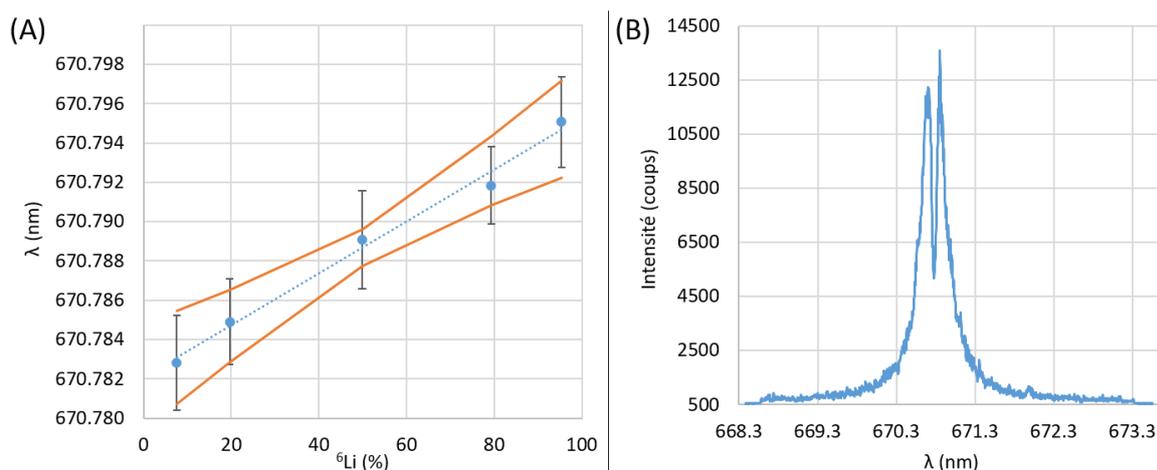


Figure 69 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en lithium ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur de l'époxy contenant du carbonate de lithium, mesures mono-tir. La longueur d'onde du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (B) exemple de spectre brut mono-tir correspondant

La Figure 69 présente l'étalonnage obtenu sur ces échantillons et le Tableau 23 précise les performances analytiques au regard des valeurs théoriques. Les mesures ont été effectuées en mode mono-tir afin d'avoir la résolution en profondeur maximale.

Tableau 23 : Performances analytiques de l'analyse LIBS pour l'isotopie du lithium dans de l'époxy contenant du carbonate de lithium, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta {}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$

	Valeurs théoriques	Époxy contenant du Li_2CO_3
a (pm)	$15,8 \pm 0,3$ [133]	$13,2 \pm 0,8$
b (pm)	670,7810	$670,782 \pm 0,001$
R^2	/	0,9904
$\Delta {}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - mono-tir	/	9%

L'étalonnage obtenu présente un bon coefficient de corrélation. Les incertitudes de mesure en mono-tir à 50% de ${}^6\text{Li}$ sont de 9% ce qui est très satisfaisant comparé aux résultats obtenus sur des échantillons de carbonate de lithium pour lesquels une incertitude de 6% était obtenue pour 20 tirs

laser accumulés. La pente obtenue est ici moins importante que la valeur théorique ce qui n'est à ce jour pas encore expliqué. A contrario l'ordonnée à l'origine obtenue est en adéquation avec la valeur théorique correspondant à la longueur d'onde de la raie D1 du ${}^7\text{Li}$.

1.2.2. Mesure isotopique du lithium dans un échantillon bicouches d'époxy contenant du carbonate de lithium

La Figure 70 présente l'évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption en fonction du nombre de tirs. Les deux couches riches en ${}^7\text{Li}$ et en ${}^6\text{Li}$ sont clairement visibles entre les tirs 0-180 et 320-500 respectivement.

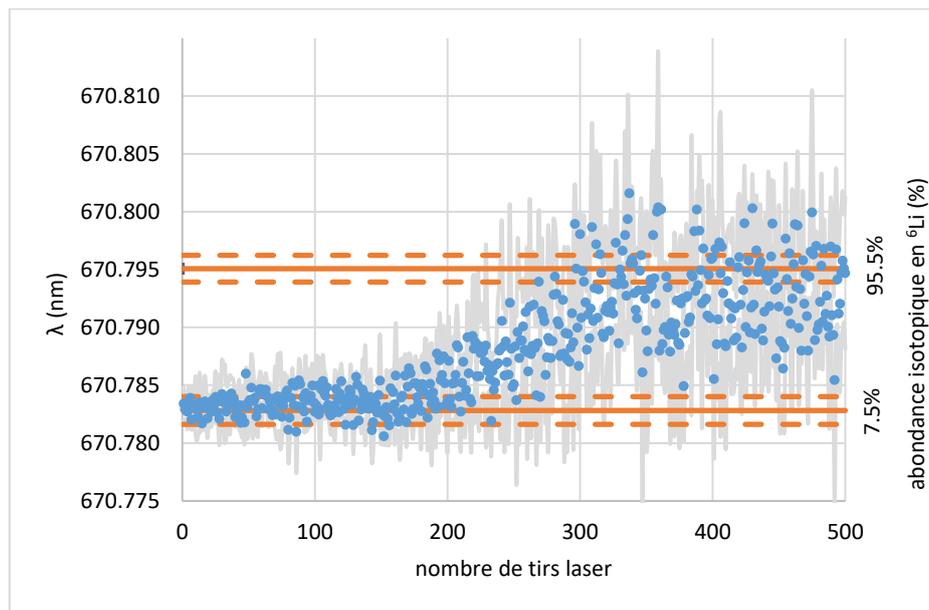


Figure 70 : Évolution de la longueur d'onde du creux d'absorption en fonction du nombre de tirs laser, points bleus : valeur moyenne de 3 répétitions, ligne grise : 1 écart-type sur les trois répétitions, lignes oranges : longueurs d'onde mesurées à 7,5 et 95,5% en ${}^6\text{Li}$ de la courbe d'étalonnage, ligne orange pointillée : incertitude sur les longueurs d'ondes à 7,5 et 95,5% en ${}^6\text{Li}$ issues de la courbe d'étalonnage à 95% de confiance.

Selon la Figure 68 (B) 180 tirs correspondent à une profondeur d'ablation de $320 \pm 80 \mu\text{m}$ ce qui est en accord avec notre évaluation de l'épaisseur de la couche de ${}^7\text{Li}$ de $220 \pm 60 \mu\text{m}$. Sur la Figure 70 on remarque également que les longueurs d'onde obtenues pour les deux couches sont cohérentes avec le positionnement de l'échantillon (couche de ${}^6\text{Li}$ en dessous). On peut également noter un accroissement de l'incertitude sur la longueur d'onde mesurée en fonction du nombre de tirs. Cela est dû à une baisse de signal et donc à une augmentation du bruit de photons.

Dans la première couche correspondant au lithium à l'isotopie naturelle, la longueur d'onde moyenne est en adéquation avec la longueur d'onde mesurée lors de l'étalonnage. Dans la seconde couche correspondant aux tirs 320-500 la longueur d'onde mesurée est inférieure à celle issue de l'étalonnage. Cela peut s'expliquer par le profil du faisceau laser utilisé pour cette analyse (de type gaussien) ce qui induit une ablation des parois du cratère par les ailes de la gaussienne. Ainsi, pour chaque tir laser dans la couche de ${}^6\text{Li}$ à 95,5% une partie de la couche de ${}^6\text{Li}$ à 7,5% est ablatée par les ailes de la gaussienne ce qui induit une sous-estimation de l'abondance en lithium 6.

Un autre phénomène peut également être la cause de ce décalage vers le bleu de la longueur d'onde mesurée, il s'agit du phénomène de confinement du plasma induisant alors une augmentation de la densité avec la profondeur. Cette augmentation de la densité donne lieu à un accroissement de l'effet Stark et donc un décalage plus important. Cependant comme dans notre cas le diamètre du cratère est important au vu de sa profondeur, cet effet est probablement limité.

Ce résultat montre la faisabilité de l'analyse isotopique du lithium en profondeur par LIBS avec une résolution en profondeur inférieure à 1 μm mais présentant des incertitudes plutôt importantes par rapport à la GD-MS où des incertitudes inférieures à 1% ont été obtenues à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm [105]. Maintenant que nous savons que cette analyse est réalisable en profondeur nous allons nous intéresser aux systèmes multicouches de batteries.

1.3. Échantillon multicouches de batteries

Dans cette partie nous avons essayé de faire l'analyse isotopique du lithium par LIBS en profondeur sur des échantillons multicouches de batterie. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps regardé les spectres caractéristiques ainsi que les longueurs d'onde associées aux différentes couches (céramique et lithium métal) afin d'avoir une idée des effets de matrice. Une fois cette analyse réalisée nous avons étudié un échantillon multicouches de batteries. Celui-ci est composé d'un empilement de couches de $^7\text{Lithium}$ métal/POE LiTFSI/LLZTO/POE LiTFSI/ $^6\text{Lithium}$ métal et est présenté plus en détails partie 1.3.2 du chapitre 2.

1.3.1. Spectres caractéristiques et comparaison des effets de matrice

Dans cette partie nous étudierons les spectres du LLZTO (céramique entrant dans la composition des matériaux hybrides d'intérêt) et du lithium métal. Pour ce dernier échantillon, notre système électrochimique étant composée de deux électrodes en lithium métal à deux abondances isotopiques différentes en ^6Li (7,5 et 95,5% respectivement) nous avons fait un « étalonnage » à deux points afin de déterminer quelle électrode nous étudions. Bien que peu conventionnels, ces étalonnages sont (si on est assuré de la linéarité, ce qui est le cas ici) recevables et permettent d'obtenir des valeurs et incertitudes associées sur la pente et l'ordonnée à l'origine.

La Figure 71 présente les spectres caractéristiques des éléments constitutifs des électrolytes solides de batteries que nous étudierons. Nous avons effectué les mesures sous argon et sous vide dans la cellule d'ablation présentée partie 2.1.2 du chapitre 2 afin d'éviter l'exposition des échantillons à l'eau présente dans l'air. L'énergie du laser a été diminuée afin de limiter l'efficacité d'ablation et ainsi maximiser le nombre de tirs dans les premières couches de l'échantillon multicouches. Le plasma sera ainsi moins dense et moins chaud que précédemment.

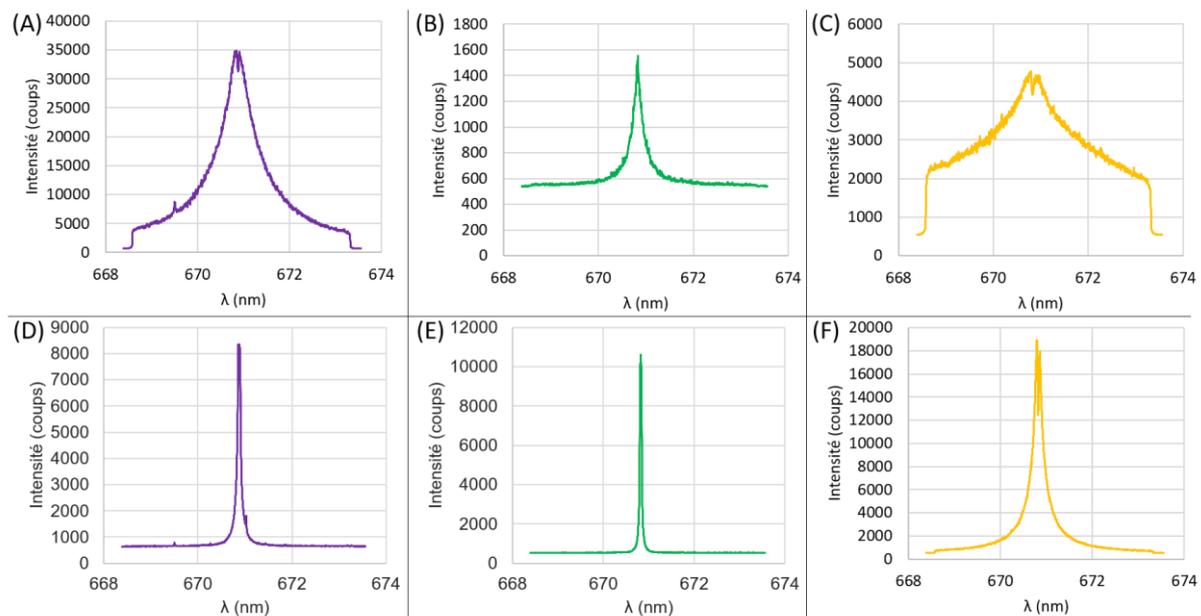


Figure 71 : Spectres des composés purs constitutifs des électrolytes solides d'intérêt, sans soustraction du fond. En violet le LLZTO, en vert le POE LiTFSI et en jaune le lithium métal. Tous les échantillons sont à l'isotopie naturelle. Les spectres (A), (B) et (C) ont été mesurés sous argon tandis que les spectres (D), (E) et (F) ont été mesurés sous vide. Temps d'intégration 0,1 ms et énergie 2,9 mJ. Chaque spectre correspond à une moyenne de 20 répliques

Sur la Figure 71 (A à C) les mesures ont été effectuées sous argon. On remarque que les raies de la céramique et du lithium métal sont renversées contrairement à celle du polymère. Cette constatation peut s'expliquer par les concentrations massiques en lithium des échantillons. En effet, la concentration massique en lithium de la céramique est plus que 5 fois plus importante que celle du polymère (5,0 %m pour la céramique contre 0,7 %m pour le POE LiTFSI). En se focalisant sur le spectre de la céramique on remarque une raie à 669,5 pouvant correspondre au lanthane inclus dans celle-ci. Ces spectres sous argon semblent néanmoins complexes à étudier de par leur bruit important.

C'est pourquoi les mesures sous vide présentées Figure 71 (D à F) sont plus intéressantes. En effet des informations supplémentaires de ces spectres peuvent être extraites. On détecte par exemple une seconde raie du lanthane visible à 671,3 nm en plus de celle déjà détectable sous argon à 669,5 nm : les deux raies du lanthane pourront être utilisées pour l'identification des couches lors de l'ablation en profondeur. Comme le plasma est moins dense, les raies sont plus fines, ce qui devrait permettre une mesure plus précise des abondances isotopiques en lithium des différentes couches. Les profils semblent néanmoins plus facilement ajustables avec une fonction lorentzienne sous vide que sous argon.

C'est pour ces raisons que nous avons choisi d'effectuer toutes les mesures de profils en profondeur sous vide. La Figure 72 présente les résultats obtenus en analysant sous vide deux échantillons de lithium métal et de polymère à 7,5 et 95,5% en ^6Li . Il a été choisi de travailler sous vide afin d'avoir des raies plus fines.

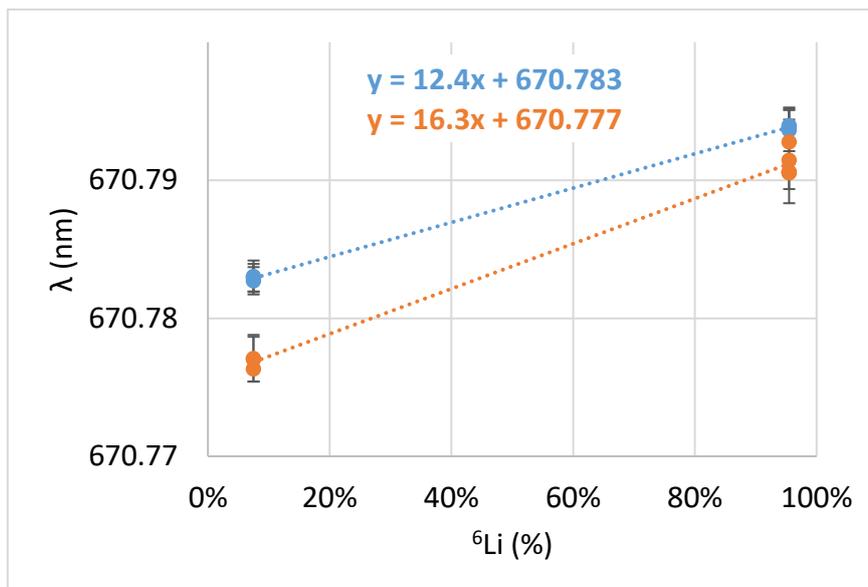


Figure 72 : Longueurs d'onde mesurées pour des échantillons à 7,5% et 95,5% de ${}^6\text{Li}$, répétabilité à 1 sigma et 20 répliques, mesures sous vide, lithium métal en orange et polymère en bleu

Sur cette figure on remarque que la valeur de la pente est nettement plus faible qu'attendu pour le polymère. L'ordonnée à l'origine du lithium métal est plus faible que celle mesurée pour le polymère. Cela pourrait s'expliquer par la plus grande densité du plasma qui induirait un effet Stark plus prononcé, et donc un décalage en longueur d'onde vers le bleu. Cela est corroboré par une largeur totale plus importante dans le cas du lithium métal. Cette plus grande densité du plasma de lithium métal peut s'expliquer par son plus faible potentiel d'ionisation (5,39 eV) par rapport aux éléments constitutifs du polymère (supérieur à 10 eV).

1.3.2. Analyse en profondeur de la pile

Maintenant que nous avons prouvé que l'analyse isotopique du lithium par LIBS en profondeur était réalisable et que nous avons obtenu un étalonnage de l'abondance isotopique en lithium pour les matériaux composant les électrolytes solides multicouches d'intérêt, nous pouvons les analyser en profondeur. Nous avons utilisé pour cette partie l'échantillon multicouches présenté partie 1.3.2 du chapitre 2 et les mesures ont été réalisées sous vide.

1.3.2.1. Analyse de la variation du signal en fonction des couches

Lors de la mesure, une variation du signal en fonction de la profondeur est bien visible. Nous avons dans un premier temps essayé d'ajuster chaque spectre comme une combinaison linéaire des spectres des trois couches définies Figure 71 afin de déterminer la contribution de chacune en fonction du tir laser. Les résultats obtenus sont présentés Figure 73.

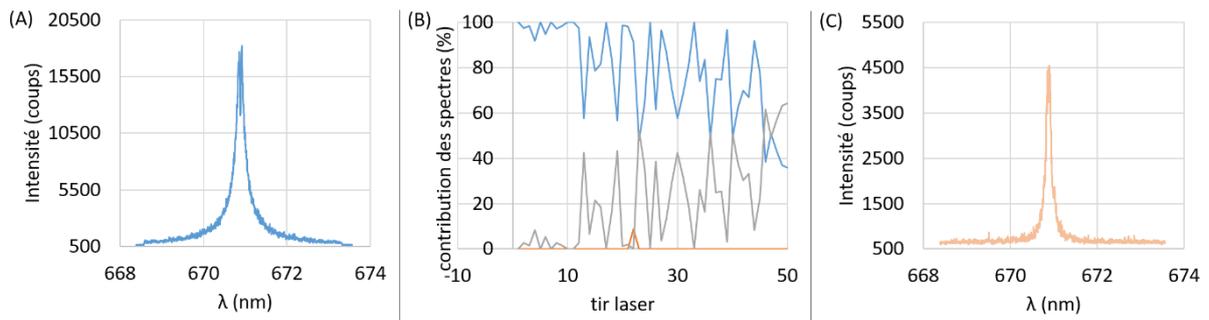


Figure 73 : (A) Spectre brut du premier tir, (B) évolution des contributions en pourcentage des spectres purs en fonction du nombre de tirs, (C) spectre brut du tir numéro 50. Orange : polymère, bleu : lithium métal, gris : LLZTO, mesures sous vide, énergie du laser 2,9 mJ

Sur cette figure on remarque qu'au bout de 12 tirs laser on atteint la couche de céramique ce qui est en accord avec l'évolution de la forme du signal obtenu. Cependant on peut noter que le signal du POE LiTFSI n'est pas détecté. En effet, en étudiant les formes caractéristiques du signal on remarque que celui-ci est très fin et pourrait donc être masqué par les deux autres.

Nous avons tracé un graphe 2D de corrélation de Pearson, consistant à représenter la matrice des coefficients de corrélation d'une série de spectres pris deux à deux, dont la méthodologie est présentée dans la littérature [154,155], afin d'extraire le signal du polymère situé entre les différentes couches analysées. Il s'agit d'une méthodologie basée sur le calcul d'un coefficient de corrélation linéaire selon l'Équation 37 qui mesure le degré d'inter-relation entre deux variables x et y .

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

Équation 37 : Calcul du coefficient de corrélation linéaire r , x et y : jeux de données (ici les intensités des spectres individuels), \bar{x} et \bar{y} moyenne de tous le x_i et y_i [155]

Nous avons donc tracé ce graphe pour les 50 spectres de la Figure 73 afin de voir si on obtenait plus d'informations et surtout si on arrivait à voir la couche de polymère. Le résultat obtenu est exposé sur la Figure 74 (A) et mis en regard d'un résultat obtenu pour un matériau triple couches obtenu dans la littérature présenté Figure 74 (B).

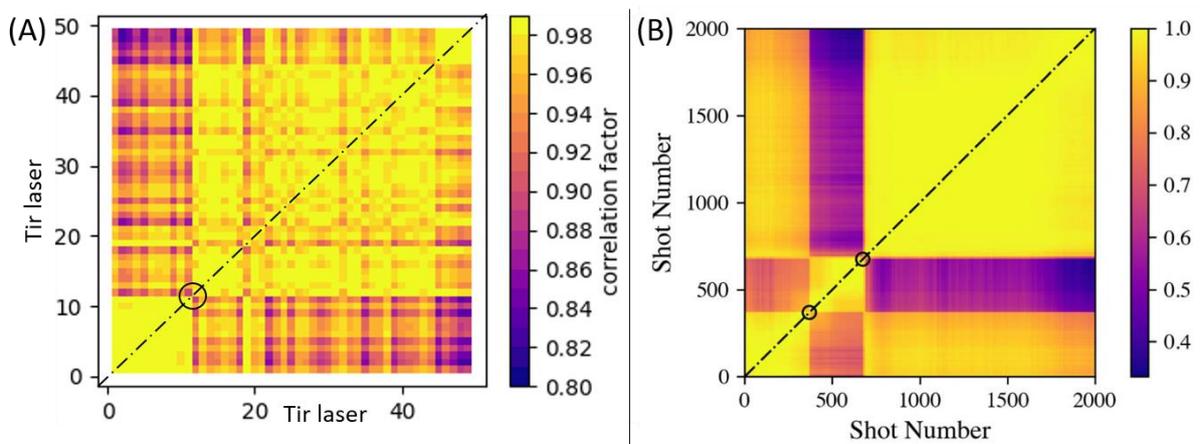


Figure 74 : Graphes 2D de corrélation de Pearson sur des matériaux triple couches : (A) sur nos échantillons multicouches de batteries présentés précédemment, (B) graphe issu de la littérature [154]

Malheureusement comme le montre la Figure 74, il nous a été impossible de mettre clairement en évidence la troisième couche, une seule transition étant distinctement visible sur notre graphe, contrairement à celui de notre référence. On peut également remarquer que les incertitudes sont beaucoup plus élevées dans notre cas. Cela s'explique par le bruit de photons mais surtout par le fait que l'on ne regarde qu'une seule et même raie et que l'on se base uniquement sur les variations de son profil. La légère variation entre les tirs 45 et 50 pourrait s'expliquer par le fait que l'on ait beaucoup tiré et donc que le laser n'ablate plus beaucoup sur les bords de la gaussienne, on serait donc sorti du régime transitoire entre nos couches pour n'être plus que dans la céramique.

1.3.2.2. Analyse isotopique du lithium en profondeur

Nous avons ensuite l'espoir de différencier isotopiquement la couche de lithium 6 métal du reste de la pastille (qui est à l'isotopie naturelle). Nous avons donc ajusté chaque spectre avec une fonction de Lorentz simple ou double (selon se la raie était renversée ou pas), cependant aucune tendance sur la variation de longueur d'onde de la raie n'est apparue. Cela pourrait être dû au fait que nous avons diminué l'énergie afin d'augmenter le nombre de tirs dans le lithium métal et le polymère, cette baisse d'énergie induisant une diminution du signal récupéré et donc une augmentation des incertitudes de mesure (notamment sur la longueur d'onde centrale). Une solution pour s'affranchir de ce problème pourrait consister à accumuler les spectres en réalisant une matrice d'analyse en profondeur et non plus dans un seul cratère.

Conclusions sur l'analyse LIBS à haute résolution en profondeur

Dans cette partie nous avons montré que l'analyse isotopique du lithium par LIBS résolue en profondeur était réalisable dans des échantillons modèles avec une profondeur maximale d'analyse de 400 μm et une résolution moyenne de 0,74 μm par tir laser. Cette analyse est cependant limitée par la mise en forme du faisceau qui est caractérisé par une distribution gaussienne ce qui limite la précision sur la couche analysée (en effet les ailes de la gaussienne peuvent ablater la couche supérieure de l'échantillon). C'est pourquoi il faudrait envisager de passer à une mise en forme du faisceau laser de type top-hat. Cette limitation était d'autant plus visible dans le cas de l'analyse des échantillons multicouches de batteries pour lesquels la couche de polymère n'a pu être détectée. Faute d'obtenir le signal des composés purs à chaque tir, l'analyse isotopique n'a pas été effectuée. Cette mesure isotopique en profondeur est donc facilement réalisable dans le cas d'un échantillon mono-matrice mais plus complexe à mettre en œuvre sur des matériaux multi-matrices.

2. Analyse à haute résolution latérale

Dans la partie précédente nous avons vu que bien que l'analyse isotopique du lithium soit réalisable en profondeur dans des matériaux modèles, ce n'est pas le cas dans les matériaux multicouches d'intérêt. C'est pourquoi au lieu d'analyser ces systèmes électrochimiques en profondeur, nous allons réaliser la cartographie d'une section transverse.

Nous avons en effet mis en évidence dans le chapitre précédent que l'analyse isotopique à haute résolution latérale était réalisable sur nos échantillons modèles (les carbonates de lithium) avec des incertitudes à 50% de ^6Li de 30% sur 20 tirs accumulés. C'est pourquoi dans cette partie nous allons réaliser un étalonnage de l'abondance isotopique du lithium en longueur d'onde à haute résolution latérale dans nos échantillons d'intérêt : le POE enrichi en LiTFSI.

Nous caractériserons dans un premier temps la résolution latérale d'analyse avant de réaliser un étalonnage, afin de le mettre en regard des résultats précédemment obtenus sur les carbonates de lithium.

2.1. Caractérisation de la résolution latérale

Comme les matrices n'ont pas les mêmes propriétés physico-chimiques, elles ne réagissent pas toutes de la même façon à l'ablation laser ; les dimensions de cratères à même énergie et focalisation fluctuent donc en fonction de la matrice. C'est pourquoi nous commençons cette étude par la caractérisation de la résolution latérale atteignable en μ -LIBS sur le POE LiTFSI.

2.1.1. Dimensions des cratères

Des cratères de diamètre $6,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$ dans le POE LiTFSI ont été mesurés pour une énergie laser de $10 \mu\text{J}$, cependant la mesure de profondeur n'a pu être réalisée à cause de la transparence du polymère et de la haute réflectivité de la couche de cuivre en-dessous. La Figure 75 présente une image de ces cratères.

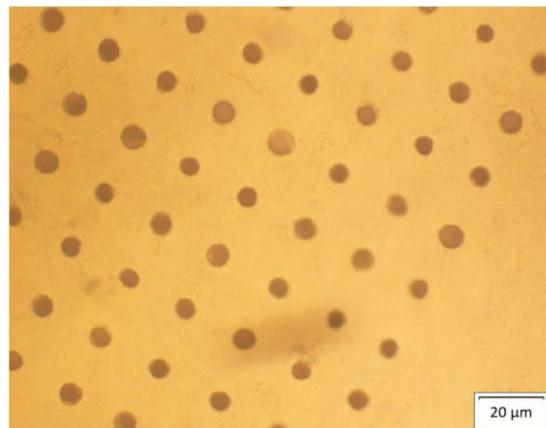


Figure 75 : Image microscope de cratères de micro-ablation en mono-tir sur le POE LiTFSI, énergie : $10 \mu\text{J}$

Sur cette image on peut remarquer une fluctuation des dimensions des cratères, nous la supposons due aux fluctuations énergétiques du laser et aux irrégularités de surface du polymère. En effet au moment de réaliser cette caractérisation de la résolution latérale nous avons remarqué que ces échantillons de polymère s'altéraient à l'air ambiant. Cette altération était problématique car comme nous l'avons vu partie 2.4 du chapitre 3, de faibles fluctuations de rugosité de surface induisent des décalages de la longueur d'onde mesurée et donc une augmentation des incertitudes.

2.1.2. Caractérisation de l'altération de l'électrolyte exposé à l'air ambiant

À cause de ce phénomène d'altération de l'électrolyte, nous passons d'une surface plutôt lisse à une surface très altérée après ouverture de l'échantillon et exposition à l'eau présente dans l'air ambiant. Cependant, pour des raisons d'encombrement sous l'objectif de microscope, notre instrumentation à haute résolution latérale n'admet pas de cellule permettant les analyses sous atmosphère contrôlée. Nous ne pouvons donc pas contourner l'évolution morphologique de la

surface. Nous avons donc étudié la cinétique d'altération du polymère avant d'essayer de nous en affranchir.

Nous avons commencé par observer au cours du temps l'effet de cette altération au profilomètre optique en lumière blanche juste après son exposition à l'air ambiant. Il est apparu sur la Figure 76, que la vitesse d'altération du polymère était très rapide lors des 10 premières minutes et ralentissait ensuite. Des irrégularités de surface de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$ apparaissaient à la surface de l'échantillon or comme nous l'avons vu partie 2.4 du chapitre 3 cela peut induire un décalage de l'ordre du picomètre sur la longueur d'onde mesurée.

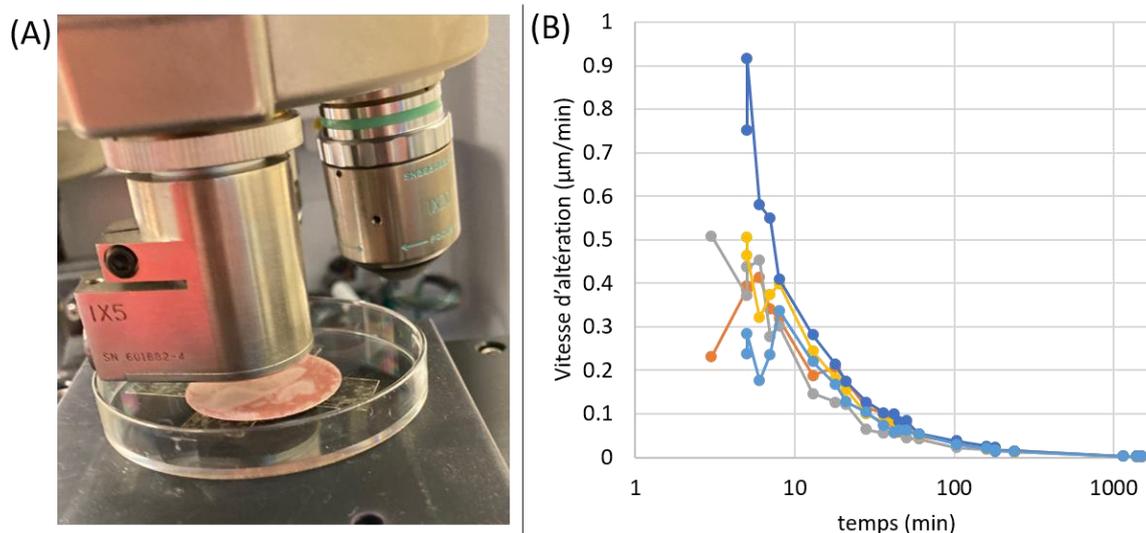


Figure 76 : (A) Photo de l'échantillon de POE LiTFSI enduit sur une feuille de cuivre sous le profilomètre optique à la fin des expériences, (B) vitesse d'altération du polymère en fonction du temps, mesures effectuées sous air, chaque couleur de courbe correspond à un point de repère (une petite irrégularité de surface) défini au préalable sur l'échantillon, on suit donc l'évolution de leur profondeur en fonction du temps. La vitesse est donc calculée comme la variation de profondeur sur le temps écoulé

Afin d'avoir plus d'informations sur l'altération de l'électrolyte polymère et confirmer la cinétique obtenue, nous avons choisi d'analyser par spectrométrie IR (Vertex 60, Bruker) un échantillon neuf exposé à l'air. Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la Figure 77. Le spectre caractéristique présenté en (A) est en accord avec la littérature [156], on remarque également que certaines raies indiquées par des astérisques varient en fonction du temps d'exposition de l'échantillon. Certaines augmentent avec le temps tandis que d'autres diminuent. Celles diminuant sont attribuées à une dégradation du LiTFSI et nous supposons que celles qui augmentent correspondent aux produits de dégradation [156]. D'après la littérature les produits de dégradation préférentiels du LiTFSI en présence d'eau sont le SO_2 et des groupes $-\text{CF}_3$ très réactifs qui se recombinaient directement entre eux ou avec de l'hydrogène [157].

Les bandes à 1351 et $1342\ \text{cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration antisymétrique du SO_2 (l'évolution différente de ces deux raies est supposée due à l'environnement chimique différent), à $1184\ \text{cm}^{-1}$ au groupe CF_3 et à $1055\ \text{cm}^{-1}$ (non visible sur cette figure) à la liaison SNS [156]. La variation des raies semble donc confirmer une rupture des liaisons S-N et C-S permettant la formation de $-\text{CF}_3$ et SO_2 .

L'évolution de ces raies en fonction du temps confirme une altération rapide à des temps très courts (de 10 à 100 minutes) comme vu précédemment.

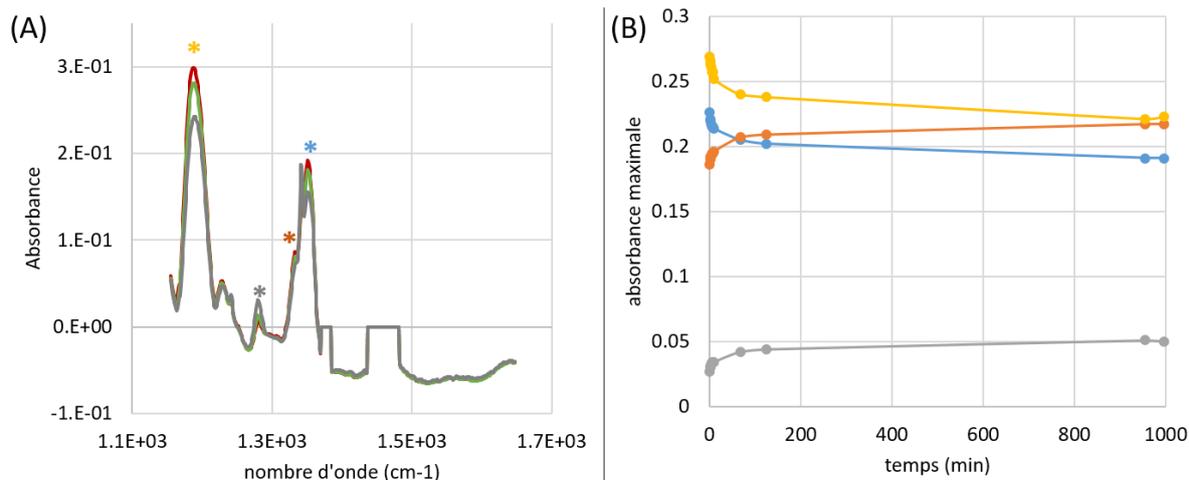


Figure 77 : (A) Spectre IR du POE LiTFSI en fonction du temps écoulé. Rouge : 0 min, vert : 8 min, gris : 1000 min, les astérisques indiquent les raies d'intérêt pour l'altération. (B) : évolution des maxima d'absorbance des raies d'intérêt en fonction du temps, jaune : 1184 cm^{-1} , bleu : 1351 cm^{-1} , orange : 1342 cm^{-1} et gris 1280 cm^{-1}

Comme il n'est malheureusement pas possible de réaliser ces mesures sous atmosphère anhydre, une solution envisagée serait d'appliquer un jet d'argon en continu à la surface de l'échantillon. Celui-ci est habituellement utilisé lors des analyses μ -LIBS pour exacerber le signal. Cependant les tests préliminaires ont montré que cela n'avait pas d'effet sur la cinétique d'altération du polymère.

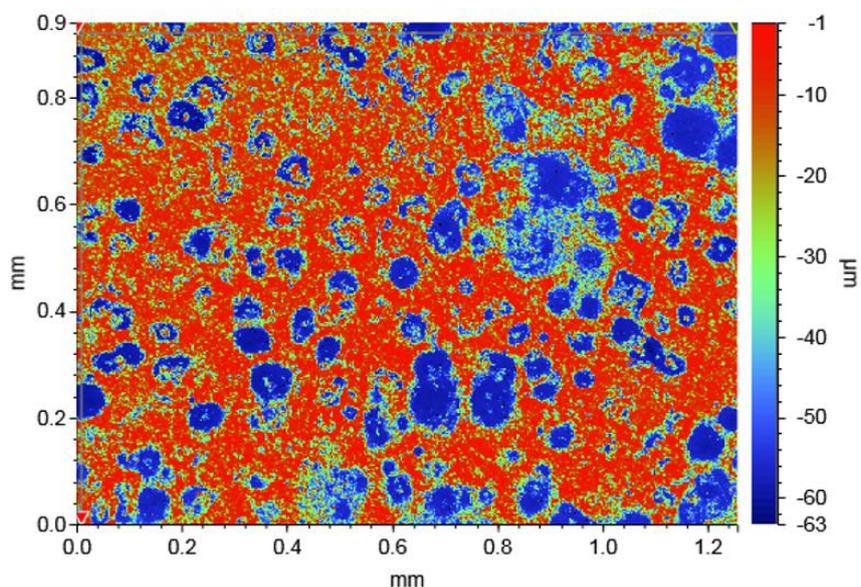


Figure 78 : Surface d'un échantillon de POE LiTFSI observé au microscope optique en lumière blanche après une exposition 24 h à l'air ambiant

Nous avons donc choisi d'exposer nos échantillons à l'air au moins 24 h avant l'analyse pour favoriser une stabilisation de l'électrolyte. Cependant comme le montre la Figure 78, nous obtenons alors des irrégularités de plusieurs dizaines de micromètres de profondeur, valeur plus importante que la profondeur de champ de notre laser (environ $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$). C'est pourquoi entre 10 et 30% des spectres acquis ne présentaient pas ou peu de signal lorsque l'on tirait dans un trou. Nous les avons

donc écartés lorsque l'intensité maximale du spectre était inférieure à 50% de l'intensité maximale de la série. Cela nous a permis d'analyser des spectres où nous avons réellement du signal et où la fonction d'ajustement convergerait correctement. Il est important de noter qu'avec ce critère de tri des spectres, on retient davantage de spectres pour lesquels la surface analysée est en amont du plan focal. Cela est dû à une asymétrie de l'efficacité d'ablation de part et d'autre du plan focal du laser comme on peut le remarquer sur la Figure 48.

2.2. Étalonnage à haute résolution latérale dans le POE LiTFSI

Maintenant que la cinétique d'altération a été étudiée et que nous avons trouvé un moyen d'assurer une répétabilité du signal, nous avons réalisé un étalonnage de l'abondance isotopique en lithium 6 à haute résolution latérale dans nos électrolytes. L'étalonnage est présenté Figure 79 et les performances analytiques sont précisées dans le Tableau 24.

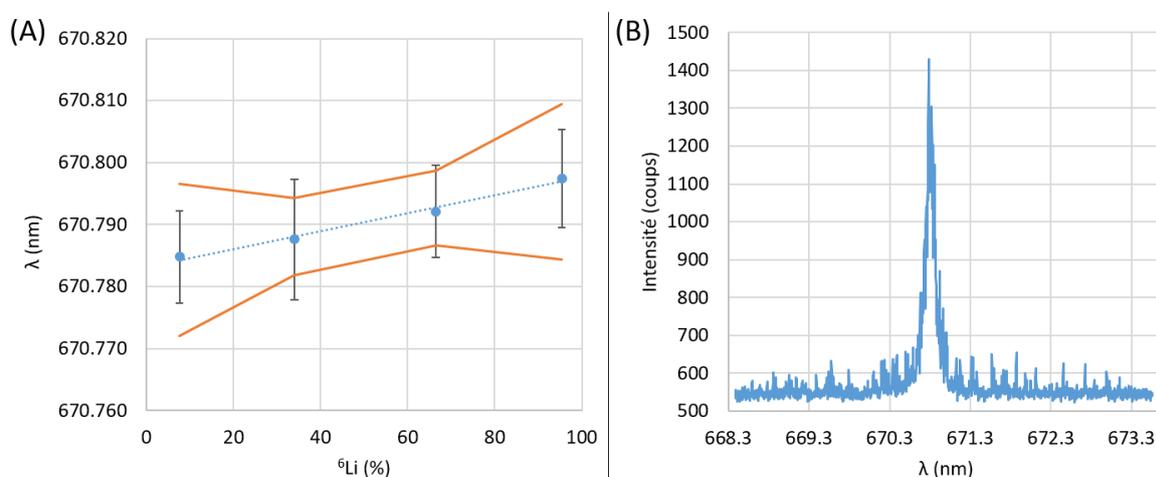


Figure 79 : (A) Courbe d'étalonnage de l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ avec des hyperboles de confiance à 95% sur le POE LiTFSI, mesures mono-tir. La longueur d'onde de la raie est tracée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les barres d'erreur sont égales à 2 écarts-types sur le nombre de répliques. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium 6 sont inférieures à 0,1%. (B) exemple de spectre brut correspondant

Le Tableau 24 montre que la pente de l'étalonnage est en adéquation avec la valeur théorique et que l'ordonnée à l'origine l'est aussi. On remarque un léger décalage vers le rouge mais il n'est pas significatif au vu des incertitudes. Une incertitude à 50% de ${}^6\text{Li}$ de 27% a été déterminée, ce qui est en accord avec l'étalonnage sur les carbonates de lithium pour lesquels une incertitude de 30% avait été obtenue.

Tableau 24 : Performances analytiques de l'analyse isotopique du lithium par LIBS dans le POE LiTFSI, a : pente de la courbe d'étalonnage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta {}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$

	Valeurs théoriques	POE LiTFSI
a (pm)	$15,8 \pm 0,3$ [133]	$14,4 \pm 5,0$
b (nm)	670,7810	$670,783 \pm 0,003$
R^2	/	0,9874
$\Delta {}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - 20 tirs accumulés	/	27%

Il est donc possible de réaliser un étalonnage de l'abondance isotopique du lithium par mesure de décalage en longueur d'onde à haute résolution latérale dans nos matériaux d'intérêt que sont les électrolytes solides à base de POE LiTFSI.

Conclusions sur l'analyse isotopique du lithium par LIBS à haute résolution spatiale dans le POE LiTFSI

Dans cette partie nous avons montré la faisabilité de l'analyse isotopique du lithium par LIBS dans un échantillon d'électrolyte solide, avec une résolution latérale d'environ 7 μm . Nous avons également investigué le vieillissement de cet échantillon lorsqu'il est analysé sous air ambiant et faute de pouvoir faire les analyses en salle anhydre, nous avons mis en place un protocole permettant la mesure sur un échantillon stabilisé. Des incertitudes relatives de 27% à 50% de ${}^6\text{Li}$ ont été obtenues en accumulant 20 tirs laser par mesure, ce qui est en adéquation avec celles calculées pour les carbonates de lithium (30%).

3. Vers l'imagerie isotopique quantitative à haute résolution spatiale d'une cellule électrochimique

Maintenant que nous avons prouvé la faisabilité de l'analyse isotopique par mesure de décalage en longueur d'onde dans nos matériaux d'intérêt nous pourrions analyser directement nos échantillons multicouches. Cependant nous ne pourrions exposer nos échantillons à l'air ambiant comme nous l'avons fait avec le polymère, les couches de lithium métal s'oxydant rapidement. Cela ne pose en soi pas de problème d'un point de vue isotopique mais cette oxydation peut induire des effets de matrice et surtout une séparation de différentes couches induisant une dégradation de l'état de surface trop importante pour que l'échantillon puisse être analysable en $\mu\text{-LIBS}$. Nous devons donc faire évoluer notre instrumentation à haute résolution latérale afin de réaliser des analyses sous atmosphère contrôlée et si possible diminuer les sources d'incertitudes déterminées partie 2.4 du chapitre 3 pour augmenter la fiabilité de nos étalonnages.

Nous présenterons dans un premier temps les évolutions de notre instrumentation puis nos résultats sur l'imagerie isotopique du lithium dans différents échantillons.

3.1. Évolution de l'instrumentation $\mu\text{-LIBS}$ pour l'amélioration de la sensibilité de la mesure

Nous avons déterminé dans la partie 2.4 du chapitre 3 que les fluctuations énergétiques du laser et la difficulté du positionnement de l'échantillon dans le plan focal de celui-ci étaient les sources majoritaires d'incertitude. De la partie précédente nous avons mis en exergue la nécessité d'analyser les échantillons sous atmosphère contrôlée afin d'éviter leur altération. Malheureusement l'instrumentation $\mu\text{-LIBS}$ telle qu'elle est conçue ne permet pas de réaliser des mesures sous atmosphère contrôlée dans une cellule d'ablation, nous avons donc fait le choix de modifier cette instrumentation.

3.1.1. Développements instrumentaux

Pour la première cause d'incertitude (fluctuations d'énergie du laser) nous avons installé une lame de prélèvement sur le chemin optique du laser afin d'obtenir une valeur tir-à-tir. Cependant quand nous avons tenté une correction linéaire de la longueur d'onde de la raie du lithium en fonction de l'énergie du laser, les résultats n'ont pas été concluants. Nous n'avons en effet pas réussi à établir une courbe d'étalonnage de la longueur d'onde de la raie du lithium en fonction de l'énergie du laser mesurée avec la lame de prélèvement (lame de silice réfléchissant quelques pourcents de l'énergie laser vers un joulemètre), les incertitudes de mesure de la longueur d'onde centrale de la raie obtenue pour le tir étant trop importantes. Cette solution a donc été écartée. Nous discuterons dans ce qui suit les différentes solutions mises en œuvre afin de diminuer les autres sources d'incertitude.

3.1.1.1. Correction du positionnement de l'échantillon dans le plan focal : apport du capteur confocal chromatique

Afin de corriger le positionnement de l'échantillon dans le plan focal du laser de la μ -LIBS il nous fallait une technique permettant de faire des mesures sur des échantillons diffusants avec une résolution inférieure ou égale au micron et permettant de travailler à 6 cm de distance. Cette dernière contrainte est liée à l'installation future d'une cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée. Une technique répondant à ces critères est sortie du lot : l'utilisation d'un capteur confocal chromatique. Nous présenterons dans un premier temps le principe du capteur confocal chromatique avant de présenter son apport pour nos mesures.

Un capteur confocal chromatique est basé sur une technique optique dont le principe est présenté sur la Figure 80. Une lumière polychromatique est envoyée en entrée du système optique fortement chromatique qui focalise chaque longueur d'onde à une distance différente de l'objectif, créant ainsi un continuum de foyers optiques correspondant à la plage de mesure. Lorsque l'on place un échantillon à une distance plus ou moins élevée de l'objectif cet échantillon se trouve donc au foyer d'une certaine longueur d'onde et lorsque l'échantillon renvoie la lumière au capteur c'est seulement cette longueur d'onde qui présentera un foyer image au centre d'un diaphragme et qui pourra donc atteindre le détecteur. Le spectre de longueur d'onde récupéré par le système permet de déduire la distance entre l'échantillon et le capteur. [158]

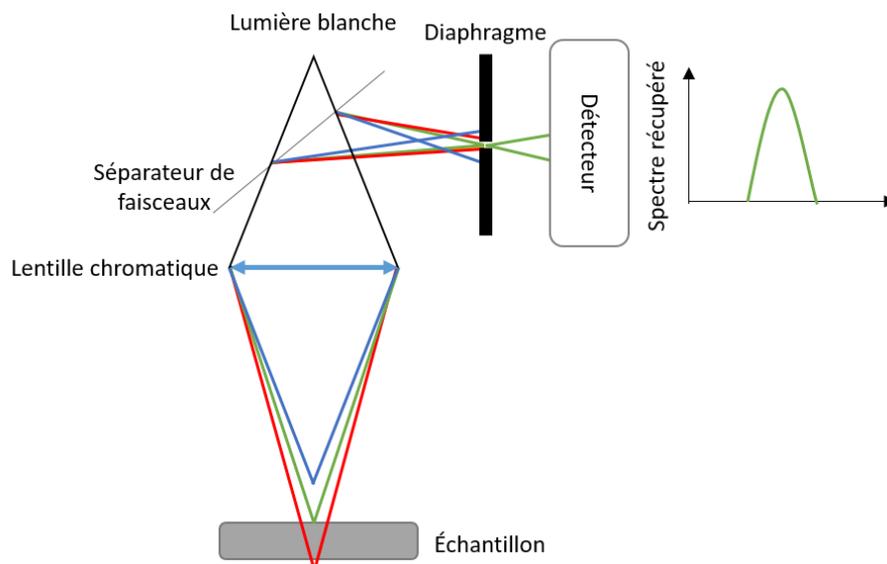


Figure 80 : Principe de fonctionnement d'un capteur confocal chromatique

Nous avons sélectionné le système CL-L030 de chez Keyence permettant une analyse sur un spot de 500 μm de diamètre à une distance de 30 mm sur une plage de fonctionnement de $\pm 3,7$ mm autour de cette valeur et avec une linéarité de 0,94 μm .

Afin de caractériser l'apport de ce capteur confocal chromatique nous avons réalisé 3 matrices de 10x10 tirs laser avec l'ancien et le nouveau système de placement de l'échantillon dans le plan focal du laser (en refaisant le positionnement à chaque fois). Nous avons ensuite estimé la reproductibilité sur l'intensité du signal ainsi que sur la longueur d'onde centrale mesurée sur un échantillon de carbonate de lithium. Pour rappel, l'ancien système était composé de deux pointeurs laser se recoupant dans le plan focal du laser d'ablation et présentaient une incertitude de ± 5 μm sur le positionnement de l'échantillon dans le cas de carbonates de lithium. Les résultats sont présentés dans la Figure 81.

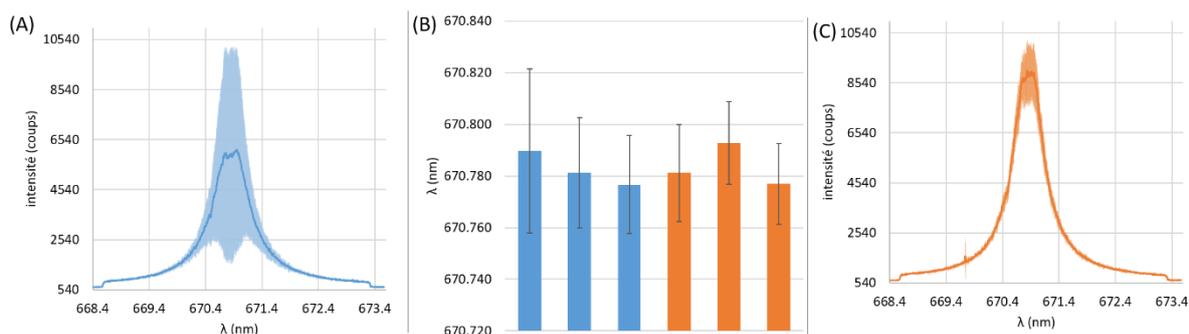


Figure 81 : (A,C) Spectre moyen des 3 répétitions de 100 spectres moyennés chacune avec répétabilité à 2σ , (B) longueur d'onde centrale mesurée par ajustement de la raie d'émission pour chacune des 3 répétitions de chaque configuration, barres d'erreur à 95%. En bleu les matrices obtenues par mise en place de l'échantillon dans le plan focal avec les pointeurs laser et en orange avec le capteur confocal chromatique. Échantillon de carbonate de lithium analysé à 10 μJ sous argon.

Sur cette figure on remarque que le capteur confocal chromatique, qui permet un meilleur repositionnement de l'échantillon dans le plan focal du laser, améliore la répétabilité du signal. Les incertitudes sur le spectre moyen sont en effet moins importantes (environ 3 fois moindres au

maximum du signal) et le spectre moyen est également plus intense (1,5 fois plus intense). Contrairement à ce à quoi nous nous attendions, l'utilisation du capteur confocal chromatique ne semble pas avoir d'influence sur la répétabilité de la longueur d'onde centrale mesurée. Nous nous attendions en effet à calculer des incertitudes et à une longueur d'onde mesurée plus faibles avec le capteur confocal qu'avec les pointeurs laser (conformément aux résultats de la partie 2.4 du chapitre 3, les incertitudes sur le positionnement dans le plan focal du laser induisant un décalage en longueur d'onde de la raie mesurée). Il semblerait donc que dans notre cas la fluctuation du signal tir-à-tir est plus importante que l'écart lié aux deux systèmes de positionnement.

Ce capteur confocal chromatique permet une meilleure reproductibilité du positionnement de l'échantillon dans le plan focal et donc de l'intensité mesurée pour des échantillons rugueux comme nos carbonates de lithium.

3.1.1.2. Montage à multiples voies de collecte

Afin d'anticiper la mise en place d'une cellule d'analyse sous atmosphère contrôlée nous devons revoir le système de collecte des photons émis par le plasma. En effet nous collectons actuellement les photons émis par le plasma grâce à une fibre nue placée à 2 mm du plasma. Cependant, avec l'ajout d'une cellule d'ablation nous ne pourrions plus approcher autant la fibre. C'est pourquoi nous avons repensé le système de collecte pour réaliser une analyse à une distance de 6 cm du plasma. La Figure 82 présente une photo et un schéma du dispositif.

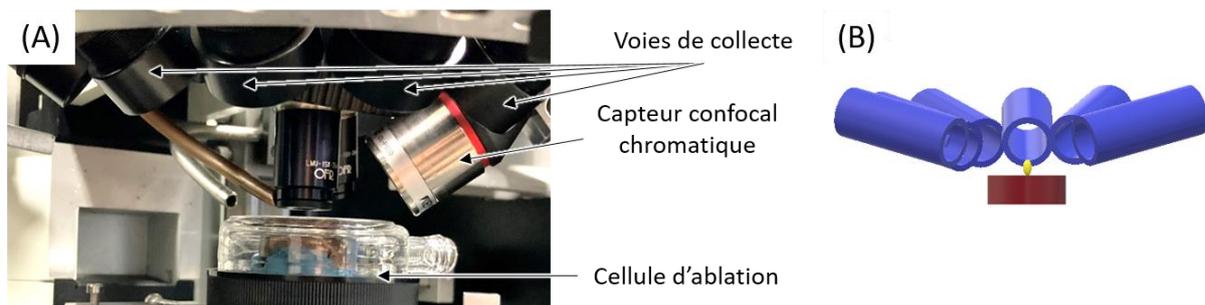
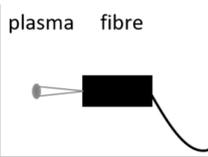
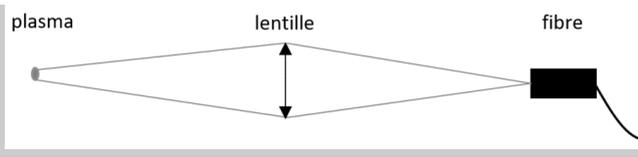


Figure 82 : (A) Photo du montage à multiples voies de collecte, (B) schéma du positionnement des voies de collecte autour du plasma

Pour ce faire nous avons décidé de travailler avec un système composé d'une lentille plan convexe focalisant la lumière du plasma à l'entrée d'une fibre optique. Le Tableau 25 présente les caractéristiques du système en place (la fibre nue) et du système étudié (lentille + fibre).

Tableau 25 : Caractéristiques techniques des deux systèmes étudiés.

	Fibre nue	Lentille + fibre
Diamètre lentille (mm)	/	25
Focale de lentille (mm)	/	35,1
Diamètre fibre optique (mm)	1	0,6
Ouverture numérique fibre optique	0,22	0,22
schéma optique		
Distance de travail	2 mm	6,44 cm
Pertes	687	671

Nous avons ensuite comparé les pertes entre ces montages. Le Tableau 25 montre que pour un facteur de pertes similaire (correspondant au nombre de photons émis par rapport au nombre de photons collectés), ce nouveau système permettrait de travailler à environ 6 cm du plasma, ce qui offrirait un espace suffisant pour la cellule. De plus, dans cette configuration le grandissement de la lentille de collecte est proche de 1, ce qui permet d'intégrer spatialement toute l'émission du plasma obtenue en μ -LIBS avec une fibre de 0,6 mm de diamètre.

Nous avons également profité de ce changement de système de collecte pour augmenter le nombre de voies de collecte, afin d'augmenter le nombre de photons récupérés. Les dimensions du capteur de la caméra du spectromètre THR1000 permettant de mesurer jusqu'à 4 voies de collecte simultanément, nous en avons installé 4 autour du plasma. Nous avons fait réaliser une fibre présentant d'un côté 4 connectiques SMA et de l'autre les 4 fibres alignées verticalement. L'objectif est d'avoir potentiellement 4 fois plus de signal qu'avec la fibre nue. Une cinquième voie a été ajoutée pour permettre l'utilisation d'un autre spectromètre en parallèle du montage à multiples voies de collecte.

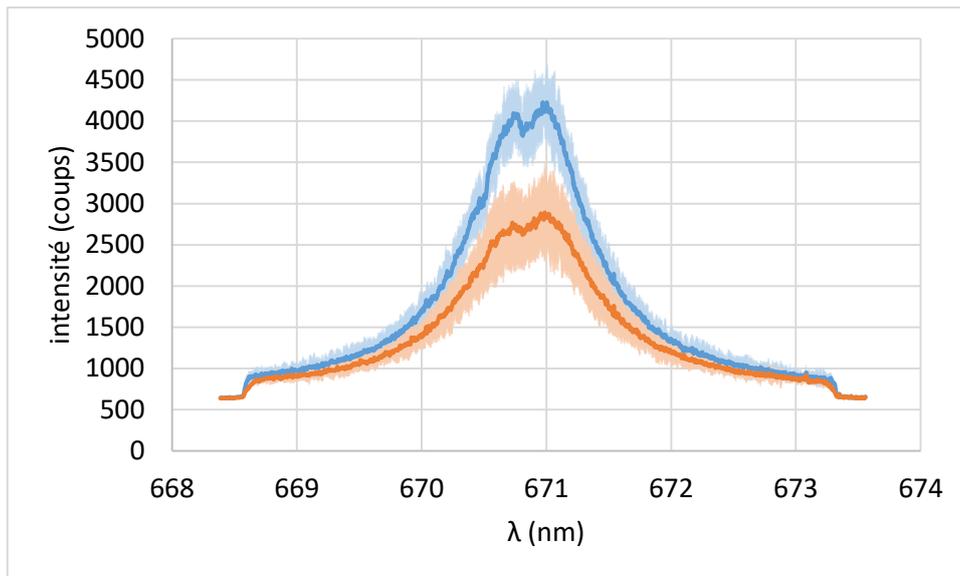


Figure 83 : Spectres moyens avec barres d'erreur à 95% sur 3 répétitions de 100 accumulations permettant de comparer le signal récupéré entre le montage à multiples voies de collectes (en orange) et de la fibre nue (en bleu)

Sur la Figure 83 on remarque que contrairement à ce que nos calculs précédents indiquaient, nous n'avons pas 4 fois plus de signal (valeur théorique induisant une intensité maximale récupérée de l'ordre de $1,8 \times 10^4$ coups) mais 35% de signal en moins que pour la fibre nue. Cette perte en intensité avec le montage à multiples voies de collecte induit également des incertitudes de mesure plus importantes. Le plus faible nombre de photons récupérés par le montage à multiples voies de collecte peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas pris en compte les phénomènes d'aberration optique dans nos calculs. Les aberrations sphériques sont en effet importantes, afin de s'en affranchir on pourrait soit utiliser des lentilles asphériques qui permettraient de corriger une partie des aberrations, ou encore changer le système optique afin d'utiliser un doublet de lentilles de focale 3,5 cm chacune qui limiteraient ainsi les rayons de courbure et donc les aberrations sphériques.

NB : cette dernière solution a été mise en place entre le dépôt du manuscrit et la soutenance de thèse et a permis avec 4 voies de collecte (composées chacune d'un doublet de lentilles) d'obtenir 4 fois le signal obtenu avec une simple fibre nue à 2 mm du plasma

Nous ne pouvons malheureusement pas continuer à utiliser la fibre nue car elle n'est pas compatible avec la cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée. Nous aurons donc moins de signal récupéré avec le montage à multiples voies de collecte.

3.1.1.3. Cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée

En parallèle du design du système à multiples voies de collecte, une cellule permettant l'analyse sous atmosphère contrôlée d'échantillons sensibles à l'air tels que les batteries à électrolyte solide hybride étudiées dans cette thèse a été élaborée. Cette cellule permettra également de modifier les paramètres du plasma en changeant les gaz ainsi que la pression à l'intérieur de la cellule.

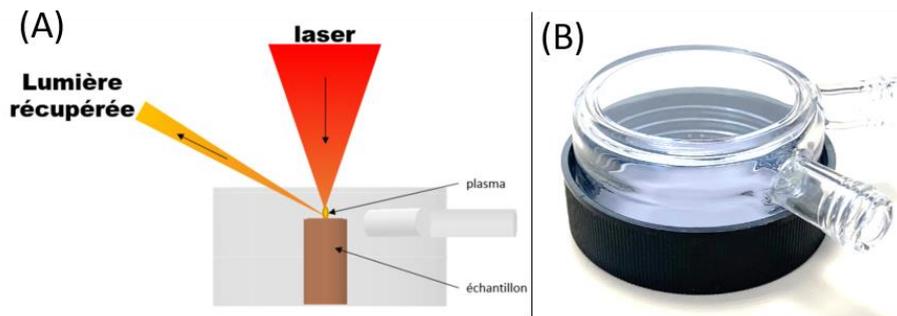


Figure 84 : (A) Schéma de la cellule pour analyse à haute résolution spatiale sous atmosphère contrôlée, (B) photo de la cellule.

La cellule présentée Figure 84 a un diamètre de 6,7 cm et une hauteur de 3,5 cm. Elle est composée d'une base plastique servant également de bouchon et d'une partie supérieure en verre comprenant une entrée et une sortie de gaz. Sa partie supérieure est composée d'un hublot optique en silice fondue permettant aux lentilles de collecter l'émission du plasma par le dessus de la cellule. Il est également possible de positionner les lentilles afin de regarder par les côtés en verre de celle-ci. Cependant, de par la géométrie à cet endroit, cela induirait beaucoup d'aberrations et c'est pourquoi cette solution n'a pas été retenue.

3.1.1.4. Conclusion sur l'apport de ces modifications au montage existant

En conclusion, les évolutions de l'instrumentation μ -LIBS avaient pour objectif de permettre l'utilisation d'une cellule sous atmosphère contrôlée afin d'éviter l'altération des échantillons de batteries. Le changement de système de contrôle du positionnement de l'échantillon dans le plan focal du laser a permis d'augmenter la reproductibilité et la quantité de signal récupéré. A contrario le montage à multiples voies de collecte a montré des performances moindres que le système de collecte par fibre nue précédemment installé. Avec 4 voies de collecte, une perte d'environ 35% du signal précédemment obtenu a été mesurée mais il ne faut pas oublier qu'il permet l'utilisation d'une cellule d'ablation ouvrant la voie aux mesures sous atmosphère contrôlée et sous pression réduite.

3.1.2. Limite de détection du lithium

Toutes nos expériences ont jusqu'à présent été réalisées sur des échantillons riches en lithium ce qui est en accord avec l'application visée de traçage isotopique de cet élément dans des matériaux lithiés. Cependant dans cette partie nous avons choisi d'explorer la limite de détection du lithium dans nos conditions d'analyse à haute résolution spatiale. Cela permettrait d'ouvrir la voie à d'autres sujets d'étude dont les échantillons seraient alors moins concentrés en lithium. Lors de la thèse de K. Touchet [9] celui-ci avait montré la faisabilité de l'analyse isotopique du lithium par LIBS avec une instrumentation à faible résolution latérale sur des échantillons d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) jusqu'à des concentrations en lithium de 18 ppm.

Nous allons maintenant nous intéresser à la limite de détection du lithium dans ces mêmes échantillons mais avec l'instrumentation LIBS à haute résolution latérale. Cependant comme nous avons beaucoup moins de signal avec la μ -LIBS nous nous pencherons dans un premier temps sur

le choix du spectromètre présentant le meilleur rapport signal sur bruit avant d'investiguer la limite de détection de notre système.

3.1.2.1. Choix du spectromètre

Cette partie a été réalisée lors du stage de Tom Georget [143]. Celui-ci a étudié tous les couples spectromètre/détecteur disponibles au laboratoire afin de déterminer lequel était le plus adapté à notre étude de la limite de détection. En guise de source lumineuse stable en intensité nous avons choisi de travailler avec une lampe à cathode creuse au lithium afin de pouvoir directement comparer les spectromètres à la longueur d'onde d'intérêt. Les caractéristiques techniques des différents couples spectromètre/détecteur étudiés ici sont rassemblées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Caractéristiques des différents couples spectromètre/détecteur utilisés

Spectromètre	HR1000	FHR640	Acton SP2300i	THR1000
Constructeur spectromètre	Jobin Yvon	Jobin Yvon	Acton	Jobin Yvon
Distance focale (mm)	1000	640	300	1000
Réseau (traits/mm)	1200	1200/2400	1200/2400	2400
Caméra	iXon3	PImax III	iStar 18	iStar 25
Nombre de pixels de la caméra	1004*1002	1024*256	2048*512	2048*512
Taille du pixel (μm)	8	12,8	13,5	13,5
Digitalisation (bit)	14	16	16	16

Tous les spectromètres sauf le HR1000 sont équipés d'une caméra intensifiée tandis que ce dernier est équipé d'une EMCCD.

Afin d'obtenir des résultats comparables, le pouvoir de résolution des spectromètres (défini comme le rapport de la longueur d'onde de la raie sur sa largeur) a été fixé pour tous les spectromètres à 4000. Il s'agit en effet du pouvoir de résolution du spectromètre Mechelle, utilisé comme référence dont la largeur de fente était fixe. Les largeurs des fentes d'entrée des autres spectromètres ont ensuite été ajustées pour qu'ils aient tous un pouvoir de résolution de 4000 dans cette configuration.

Pour que chaque spectromètre soit dans des conditions optimales en termes de limite de détection, les gains du détecteur et du préamplificateur ont été fixés au maximum. La largeur de porte ainsi que le nombre d'accumulations étaient variables car ils dépendent de la dynamique de chaque détecteur. Le signal analytique net a donc été normalisé par ces deux paramètres afin de comparer les résultats entre les différents systèmes. 50 spectres comportant un nombre d'accumulations variable étaient moyennés pour chaque couple spectromètre/détecteur afin de calculer les rapports d'intérêt.

Nous avons choisi de nous intéresser à trois critères : l'intensité du signal (notée $(I-F)_{\text{normalisé}}$), le rapport signal sur bruit (noté S/N) et le rapport signal sur fond (noté S/F). Ceux-ci étaient calculés de la manière suivante :

$$\frac{S}{N} = \frac{\overline{I-F}}{\sigma_F} \quad \text{et} \quad \frac{S}{F} = \frac{\overline{I-F}}{\overline{F}} \quad \text{et} \quad (I-F)_{normalise} = \frac{\overline{I-F}}{N * P}$$

Équation 38 : Expressions des critères pour l'étude comparative des spectromètres du laboratoire. S/N : rapport signal sur bruit, $\overline{I-F}$: intensité retranchée du fond moyen, σ_F : écart-type du fond, S/F : rapport signal sur fond, \overline{F} : fond moyen, $(I-F)_{normalise}$: intensité retranchée du fond normalisée, N : nombre d'accumulations, P : largeur de la porte d'acquisition [143]

La méthode de calcul de ces critères est résumée sur la Figure 85.

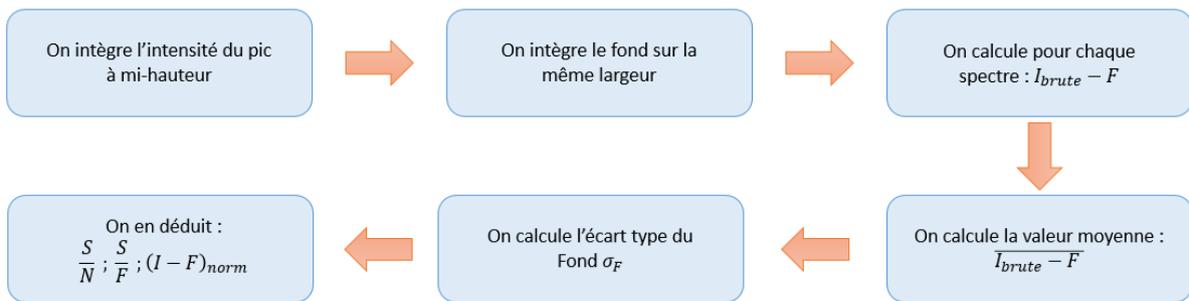


Figure 85 : Schéma de la méthode de calcul des différentes grandeurs utilisées pour comparer les spectromètres [143] reproduit avec l'accord de l'auteur

Les résultats comparatifs des différents couples spectromètre/détecteur sont résumés sur la Figure 86.

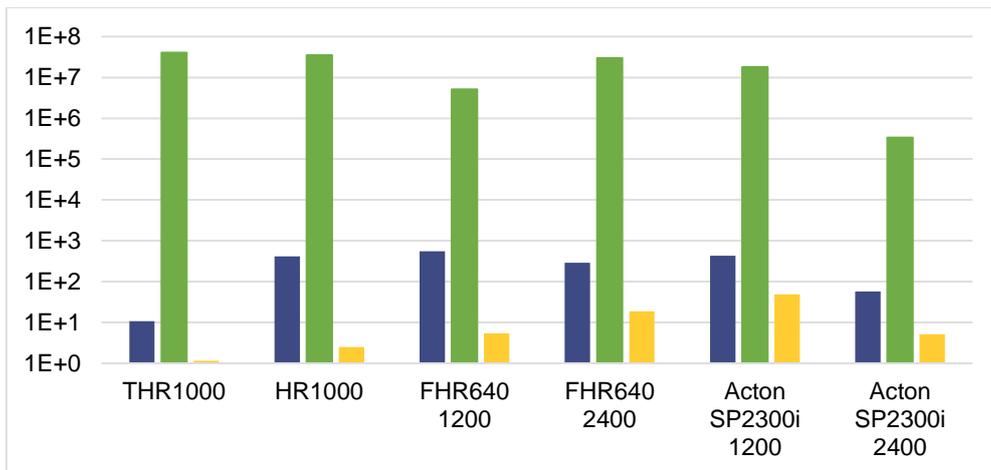


Figure 86 : Histogramme comparatif des différents couples spectromètre/détecteur. Bleu : rapport signal sur bruit, vert : intensité retranchée du fond normalisée, jaune : rapport signal sur fond. [143] reproduit avec l'accord de l'auteur

Il apparaît que le FHR640 équipé du réseau à 1200 traits/mm présente le meilleur rapport signal sur bruit, le THR1000 la meilleure intensité retranchée du fond normalisée et l'Acton équipé d'un réseau à 1200 traits/mm le meilleur rapport signal sur fond.

Pour notre objectif qui est d'optimiser notre limite de détection, le rapport signal sur bruit est le critère pertinent. Nous travaillerons donc avec le spectromètre FHR640 équipé du réseau à 1200 traits/mm.

3.1.2.2. Investigation de la limite de détection du lithium en μ -LIBS

Nous avons mené cette investigation en deux temps. Nous avons dans un premier temps réalisé un étalonnage de l'intensité du signal mesuré en fonction de la concentration des échantillons avec l'ancien montage (spectromètre THR1000 et μ -LIBS) avant de réitérer cet étalonnage sur la version évoluée de la μ -LIBS avec le spectromètre FHR640. 3 matrices sous argon de 32*32 tirs laser espacés de 15 μ m ont été réalisées avec une énergie de 10 μ J et les 1024 spectres ont été moyennés. Nous avons ensuite intégré à mi-hauteur l'aire de la raie de lithium à 670,8 nm. La Figure 87 présente les résultats obtenus avant la modification du montage.

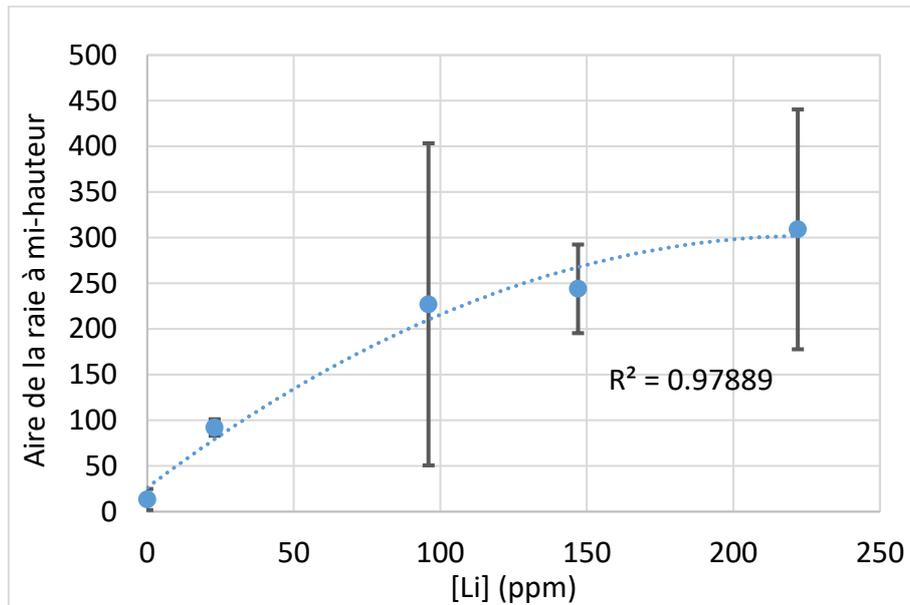


Figure 87 : Courbe d'étalonnage de la concentration en lithium dans les échantillons d'hydrogénécarbonate de sodium avec le système de collecte à 2 mm du plasma et le THR1000, régression quadratique, barres d'erreur à 2σ , 3 répliques de 1000 spectres moyennés.

Un coefficient de corrélation de 0,97889 a été obtenu, il a été choisi d'appliquer une régression quadratique car lorsque l'on regarde les points à forte concentration en lithium on remarque une non linéarité du signal probablement dû à de l'auto-absorption. La limite de détection calculée selon l'Équation 39 donne une limite de détection de 1.7 ppm dans nos conditions d'analyse, soit pour 1024 tirs laser accumulés donc 54 ppm en mono-tir.

$$LDD = \frac{3 * \sigma_{0 \text{ ppm}}}{\text{pente}}$$

Équation 39 : Expression de calcul de la limite de détection (LDD) choisie, $\sigma_{0 \text{ ppm}}$: écart type de la série de valeurs, pente : valeur de la pente entre les concentrations à 0 et 22 ppm

Nous avons ensuite analysé les mêmes échantillons avec la version évoluée de l'instrumentation de μ -LIBS. Ainsi le système de collecte n'est plus une fibre nue à 2 mm du plasma mais le système couples lentille + fibre à 6,4 cm du plasma. Le positionnement de l'échantillon dans le plan focal a été réalisé avec l'aide du capteur confocal chromatique et le spectromètre FHR640 défini plus haut comme possédant le meilleur rapport signal sur bruit a été utilisé. Les conditions de mesure sont rassemblées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Paramètres de mesure pour l'étalonnage en concentration en lithium avec le spectromètre FHR640 et les évolutions de la μ -LIBS

Paramètre	Valeur
Energie du laser	10 μ J
Délai	30 ns
Porte	10 μ s
Gain	255
Matrices	10*10 pas de 15 μ m
Nombre de voies de collecte utilisées	2
Réseau spectromètre	1200 traits/mm
Largeur de fente	540 μ m
Atmosphère	Argon

L'étalonnage présenté Figure 88 a été obtenu, le coefficient de corrélation de cette régression quadratique est de 0,97562 et une limite de détection de 9 ppm a été déterminée dans nos conditions de mesure (pour 100 tirs laser accumulés), soit une limite de détection équivalente de 90 ppm en mono-tir.

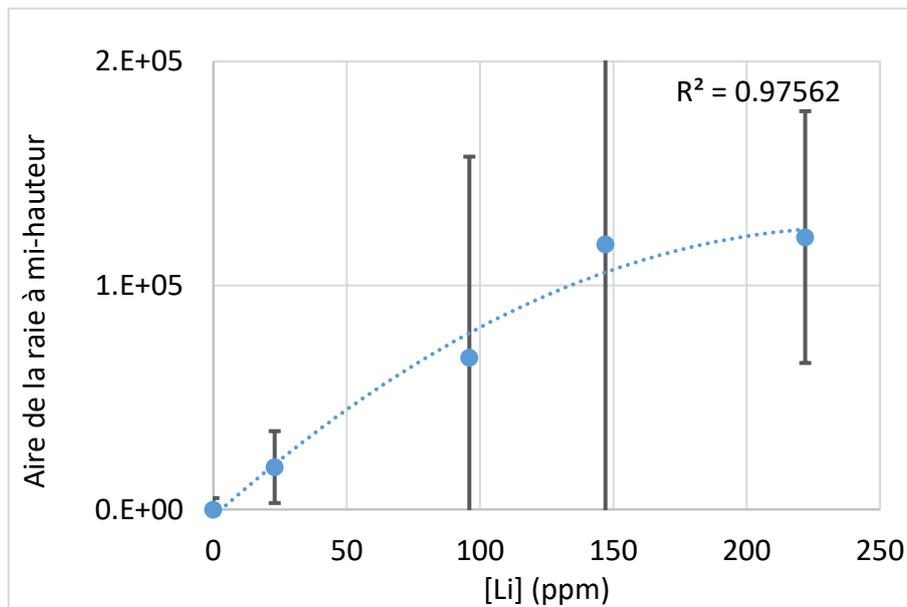


Figure 88 : Courbe d'étalonnage de la concentration en lithium dans les échantillons d'hydrogénocarbonate de sodium avec le système de collecte à 6,4 cm du plasma et le FHR640, régression quadratique, barres d'erreur à 2σ , 9 répliques de 100 spectres moyennés.

En mono-tir les limites de détection estimées correspondent à des quantités de lithium dans le plasma de 37 et 61 fg pour respectivement 54 et 90 ppm dans nos conditions de mesure. La valeur obtenue avec l'ancienne version de la μ -LIBS et le THR1000 est légèrement meilleure que celle obtenue avec l'évolution du montage et le spectromètre FHR640. Il faut cependant prendre en compte que le grandissement du système d'entrée du FRH640 ne permettait l'utilisation que de 2 voies de collecte alors que les dimensions du capteur étaient similaires entre les deux caméras. Nos valeurs sont cohérentes avec les limites de détections décrites dans la littérature où des limites de détection de 150 fg de lithium ont été reportées avec un dispositif μ -LIBS similaire sur des échantillons de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (diamètre de cratère 12 μ m) [159].

On peut cependant remarquer sur les étalonnages des Figure 87 et Figure 88 que certaines concentrations présentent des barres d'erreur nettement plus importantes que les autres. Nous nous sommes donc intéressés aux dispersions des répliques par concentration comme présenté Figure 89.

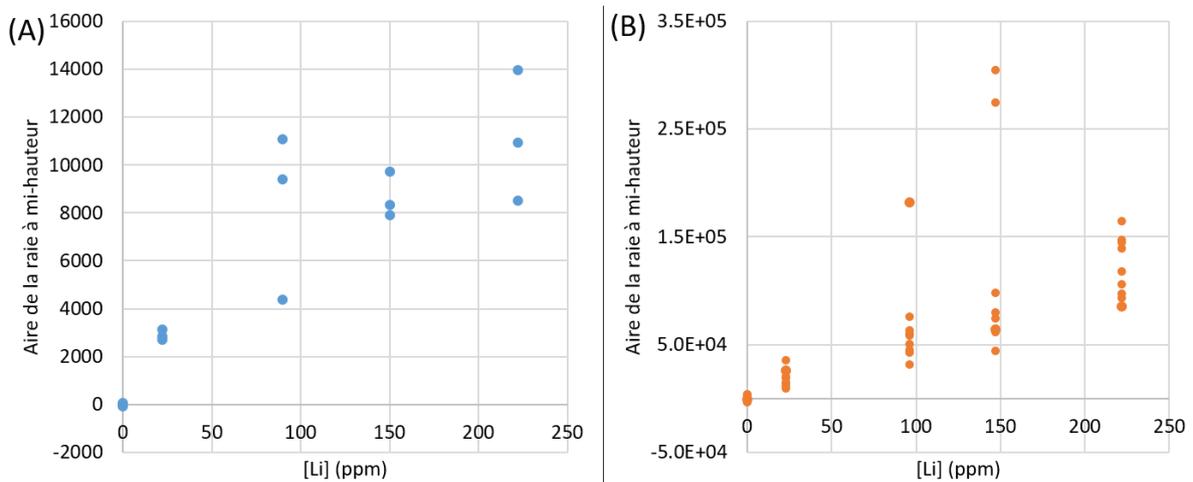


Figure 89 : Dispersion des valeurs des répliques en fonction de la concentration en lithium dans l'échantillon. (A) ancienne instrumentation μ -LIBS avec spectromètre THR1000, 3 répliques de 1024 spectres moyennés, (B) μ -LIBS évoluée avec spectromètre FHR640, 9 répliques de 100 spectres moyennés

Il apparait sur cette figure que certaines valeurs semblent surestimées. En regardant plus en détails les cartographies correspondantes comme présenté Figure 90, il apparait que ces variabilités sont liées à des distributions inhomogènes en lithium dans l'échantillon à l'échelle de nos cartographies de mesure. Celles-ci sont notamment dues à la méthode de préparation des échantillons par mélange et pastillage de poudres.

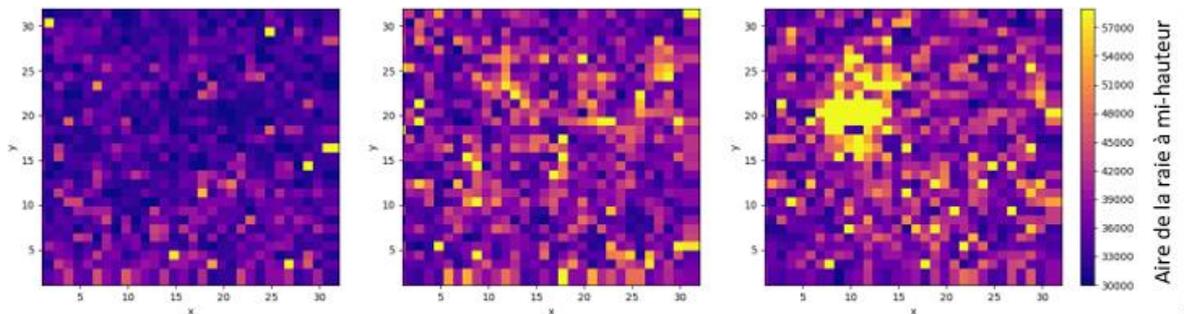


Figure 90 : Cartographies des trois répliques du point à 90 ppm de l'étalonnage avec l'ancienne version de la μ -LIBS et le THR1000 classés par ordre d'aire de raie à mi-hauteur moyenne croissante

La non-homogénéité des échantillons de référence à l'échelle du spot laser est un problème fondamental pour l'analyse quantitative en μ -LIBS et nous invitons le lecteur à se référer à la bibliographie discutant de ce point [160]. Dans le cadre des études de limite de détection du lithium où aucune résolution spatiale n'est nécessaire, il est tout simplement possible de moyenner sur un nombre important de points pour s'affranchir de ces inhomogénéités locales.

3.2. Imagerie isotopique

Nous présenterons ici les premiers résultats d'imagerie isotopique du lithium à haute résolution latérale obtenus par LIBS.

3.2.1. Première cartographie d'abondance isotopique du lithium dans un échantillon modèle de carbonate de lithium

Dans cette partie nous avons utilisé l'échantillon double isotopie de carbonate de lithium présenté Figure 46 afin de montrer la faisabilité de la cartographie isotopique du lithium à haute résolution latérale. Les spectres ont été ajustés et l'étalonnage présenté partie 2.3 du chapitre 3 a été utilisé pour obtenir l'abondance isotopique résultante. La cartographie présentée Figure 91 résulte de 300 x 300 tirs avec une résolution latérale de 10 μm .

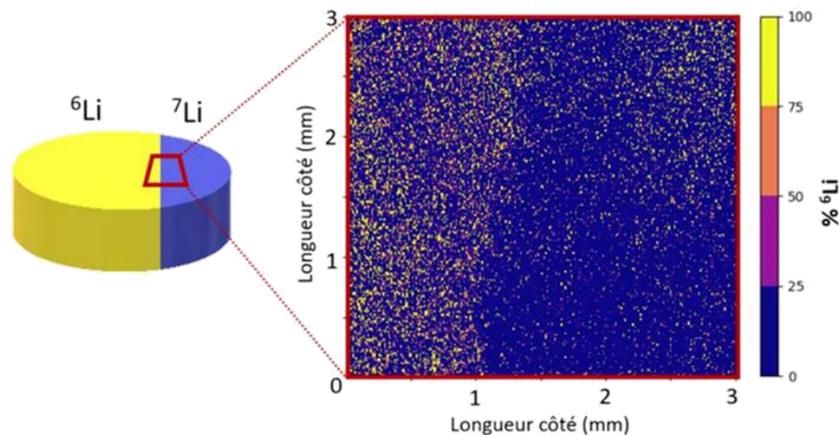


Figure 91 : Cartographie de l'abondance isotopique en lithium 6 sur la pastille double de carbonate de lithium, 90 000 points, résolution latérale de 10 μm .

Sur la cartographie on distingue la délimitation entre les deux isotopies. Celle-ci n'est pas très nette car il s'agit d'une analyse mono-tir et comme très peu de photons ont été récupérés, de fortes incertitudes sur la longueur d'onde mesurée persistent. Néanmoins, on observe bien les deux parties de l'échantillon. On peut également noter que l'on retrouve bien la forme de la jonction entre les deux zones. On remarque également une zone à plus forte isotopie en ^6Li en haut à droite de la cartographie. Cette zone est supposée due à la méthode de préparation de l'échantillon. Les poudres ont en effet été versées de chaque côté d'un morceau de papier séparant le moule de pastillage en deux puis le papier a été retiré. C'est à ce moment que de la poudre encore accrochée à celui-ci est tombée de l'autre côté entraînant alors des zones de plus forte isotopie. La méthodologie de préparation des échantillons devra donc être modifiée.

En moyennant les spectres par colonne on obtient la Figure 92. Sur celle-ci la délimitation entre les deux zones est bien visible et l'écart entre celles-ci correspond à 5 pixels ce qui avec la dispersion linéaire du spectromètre de 2,7 pm.pixels^{-1} permet d'obtenir un écart en longueur d'onde de 13,5 pm ce qui correspond à un écart isotopique de 85% très proche de la valeur réelle (88%) entre la zone à 7,5% de ^6Li et celle à 95,5%.

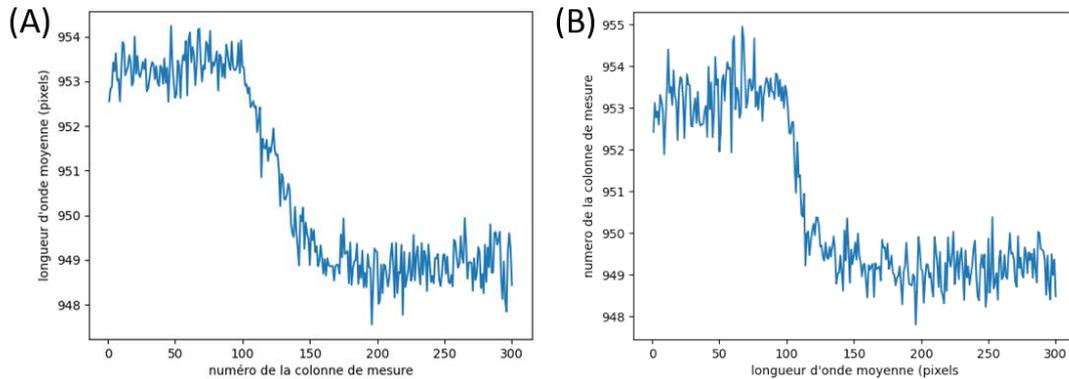


Figure 92 : Évolution de la longueur d'onde centrale de la raie moyennée selon l'axe y en fonction du numéro de la colonne de mesure (A) moyennée selon toute la hauteur de l'image, (B) moyennée seulement sur le bas de la cartographie

Il est important de noter que l'analyse fonctionne car nous avons seulement deux isotopies sur la pastille et que l'écart d'abondance est très important entre les deux. Il n'est cependant pas certain, au vu des importantes incertitudes de mesure sur l'abondance isotopique, qu'on obtienne un aussi bon résultat dans le cas d'un écart isotopique moindre entre les deux parties. Il faudrait donc pour la suite faire évoluer la technique en utilisant la nouvelle version de la μ -LIBS afin de diminuer ces incertitudes.

Il s'agit néanmoins de la première cartographie d'abondance isotopique du lithium par LIBS qui met en perspective la capacité de la technique à effectuer des analyses isotopiques à haute résolution spatiale et est de très bon augure pour l'analyse d'échantillons solides.

3.2.2. Époxy : résolution latérale et étalonnage

3.2.2.1. Résolution latérale en conditions de micro-ablation

Afin d'améliorer la résolution latérale d'analyse, de diminuer les sources d'incertitude et d'étudier des délimitations nettes entre les zones de différentes abondances isotopiques, nous avons choisi de travailler sur des résines époxy contenant des carbonates de lithium.

Ces échantillons permettent d'avoir une rugosité moindre que les échantillons de carbonate de lithium ce qui diminue les incertitudes et ils permettent également d'augmenter la résolution latérale d'analyse. En effet, ces échantillons ont une meilleure résistance mécanique à l'onde de choc provoquée par le laser ce qui limite la quantité de matière éjectée des bords du cratère. Nous avons donc dans un premier temps caractérisé la rugosité et la résolution latérale obtenue lors d'analyses μ -LIBS dans ces échantillons. La Figure 93 présente des images au profilomètre optique en lumière blanche de l'état de surface de ces échantillons et des cratères d'ablation obtenus.

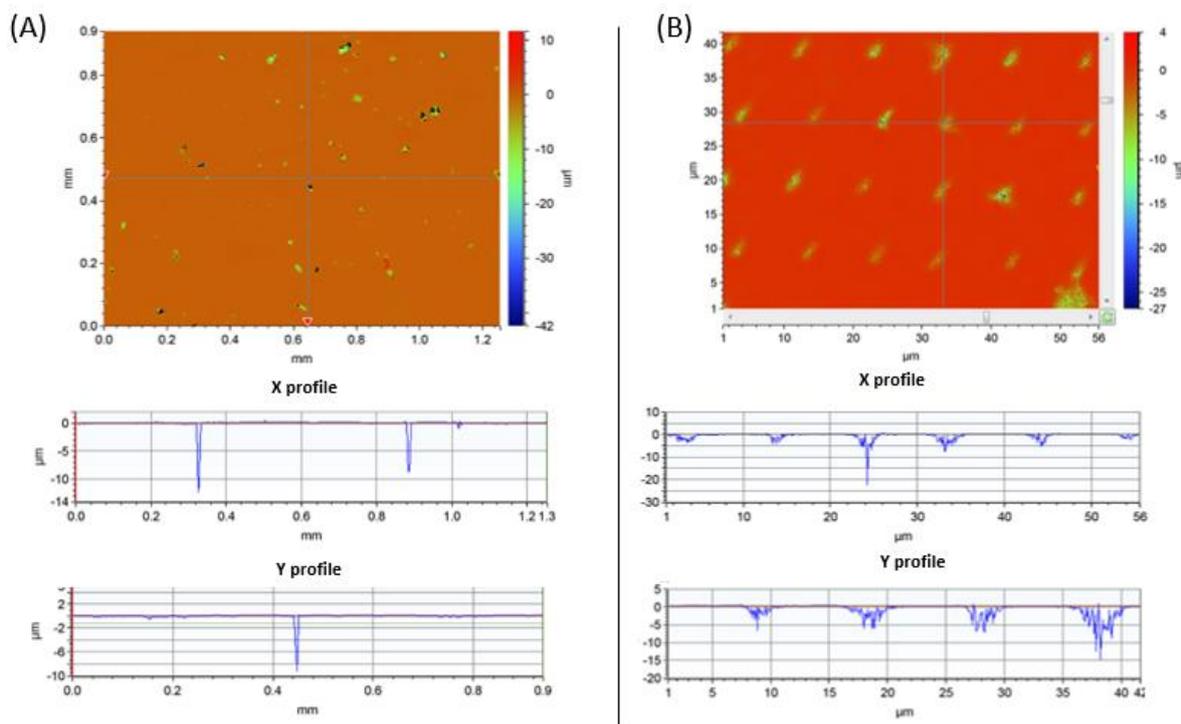


Figure 93 : Analyse au profilomètre optique (A) de la surface d'un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium avant ablation, (B) de cratères mono-tirs à haute résolution latérale sur l'échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium. L'accroissement apparent de la profondeur des cratères sur les profils en Y est dû au fait que ceux-ci ne sont pas tous alignés verticalement.

On remarque sur la Figure 93 (A) une rugosité de surface de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ avec des trous de $8 \pm 2 \mu\text{m}$ de profondeur et $13 \pm 4 \mu\text{m}$ de diamètre. Ils sont en grande partie dus à des bulles d'air piégées dans la résine. La fréquence d'occurrence de ces trous étant plus importante sur le carbonate que dans la résine époxy pure, il est possible que certains de ces trous soient dus à des grains de carbonate de lithium arrachés lors de l'étape de polissage.

Nous avons ensuite caractérisé la dimension des cratères d'ablation mono-tir par mesure au profilomètre optique en lumière blanche comme présenté sur la Figure 93 (B). Des cratères de $3,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$ de diamètre et $7,2 \pm 2,5 \mu\text{m}$ de profondeur ont été obtenus (20 répliques et incertitudes à 1σ). Il y a donc un grand gain en résolution latérale par rapport aux mesures dans le carbonate de lithium pour lesquels la résolution latérale était deux fois moins importante.

3.2.2.2. Étalonnage

Maintenant que la résolution latérale et la rugosité de surface des échantillons d'époxy ont été caractérisées, nous devons réaliser un étalonnage de l'abondance isotopique en lithium 6 afin de pouvoir la quantifier dans notre prochaine cartographie. L'étalonnage obtenu est présenté Figure 94 et les performances analytiques sont rassemblées dans le Tableau 28.

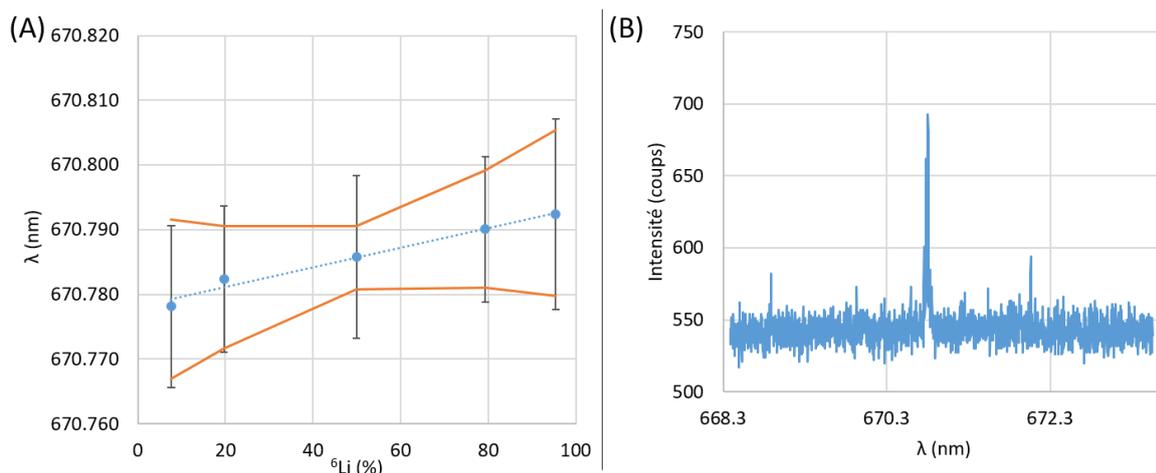


Figure 94 : (A) Étalonage LIBS de l'abondance isotopique en lithium dans un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium, hyperboles de confiance et incertitudes à 95%, 3,3 μm de résolution latérale, mesures mono-tir. La longueur d'onde de la raie d'émission est affichée en fonction de l'abondance isotopique en lithium 6. Les incertitudes absolues sur l'abondance isotopique en lithium sont de moins de 0,1%. (B) exemple de spectre brut correspondant

On remarque que sur cet étalonage la pente est en accord avec les valeurs théoriques et que l'ordonnée à l'origine est légèrement décalée vers le bleu. Ce décalage peut être attribué à un effet de matrice dû à la résine époxy. L'incertitude relative à 50% de ${}^6\text{Li}$ est de 20% dans le cas de mesures moyennées sur 20 tirs et de 40% lorsque l'on considère les mesures mono-tir. Ces incertitudes sont plus faibles que celles obtenues pour l'étalonage sur le carbonate de lithium présentées en partie 2.3 du chapitre 3. Pour ce dernier, une incertitude de 30% sur les 20 tirs accumulés avait été obtenue alors que la concentration massique en carbonate de lithium était 5 fois moindre et le volume du cratère deux fois plus faible. Alors que l'on a 10 fois moins de lithium dans le plasma, les incertitudes relatives sont meilleures. Cela peut s'expliquer par le fait que les échantillons d'époxy présentent un meilleur état de surface, ce qui permet une plus grande précision sur le positionnement de l'échantillon dans le plan focal du laser et donc une réduction des incertitudes.

Tableau 28 : Performances analytiques de l'analyse isotopique du lithium par LIBS dans de l'époxy contenant du Li_2CO_3 , a : pente de la courbe d'étalonage, b : ordonnée à l'origine, R^2 : coefficient de corrélation, $\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) : incertitude relative à 95% de confiance à 50% de ${}^6\text{Li}$

	Valeurs théoriques	Échantillon d'époxy contenant du Li_2CO_3
a (pm)	$15,8 \pm 0,3$ [133]	$15,2 \pm 1,3$
b (nm)	670,7810	$670,778 \pm 0,001$
R^2	/	0,9786
$\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - 20 tirs laser accumulés	/	20%
$\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$ (50%) - mono-tir	/	40%

Dans cette partie nous avons montré la faisabilité d'un étalonage de l'abondance isotopique du lithium dans des échantillons d'époxy contenant du carbonate de lithium. Nous allons maintenant réaliser une cartographie de l'abondance isotopique en lithium dans un échantillon mosaïque.

3.2.2.3. Cartographie de l'abondance isotopique du lithium dans un échantillon mosaïque de carbonate de lithium dans de l'époxy

Dans cette partie nous allons réaliser une cartographie de l'abondance isotopique en lithium 6 avec une meilleure résolution latérale (les cratères font 3,3 μm de diamètres mais pour éviter tout problème nous avons choisi un pas de 7 μm) et surtout avec la possibilité d'avoir des contours mieux définis. L'échantillon utilisé ici est décrit en partie 1.2.2 du chapitre 2.

Nous avons effectué une cartographie de 350 x 350 mesures mono-tir couvrant ainsi une surface de 6 mm^2 à la jonction entre les 4 parties centrale de l'échantillon. La Figure 95 (A) présente une photographie de la zone analysée. Il est ici important de noter que les parties transparentes de l'échantillon correspondent à de l'époxy ne contenant pas de carbonate de lithium. Cela est dû à la grande difficulté d'assemblage entre 4 parties solides ne comportant pas d'angle droit.

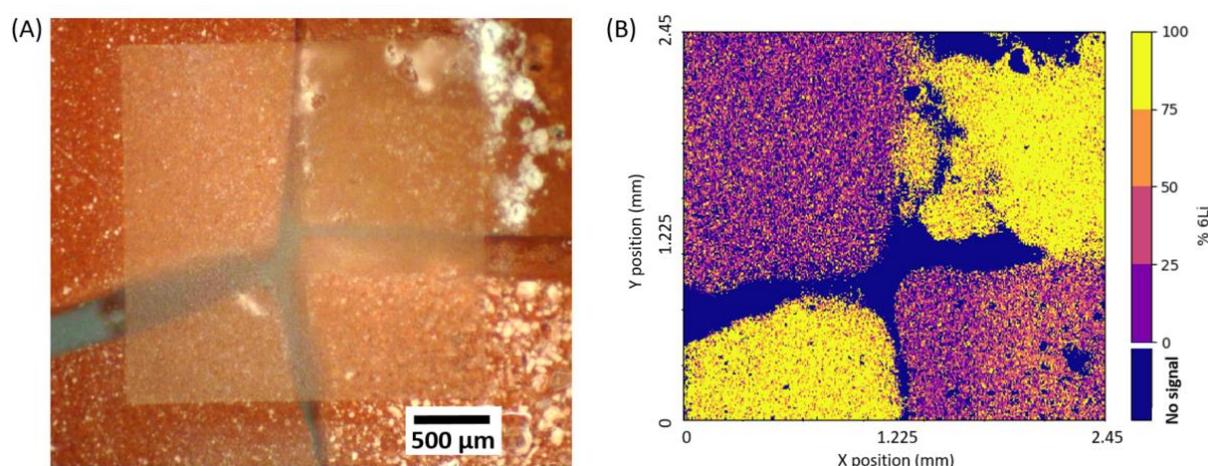


Figure 95 : (A) Photo de la surface de l'échantillon prise à la loupe binoculaire après l'analyse, (B) cartographie LIBS de l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ avec une limite basse de signal de de 575 coups, 350 *350 tirs laser avec un pas de 7 μm

Afin de différencier les spectres contenant du lithium des autres nous avons éliminé ceux d'intensité inférieure à 575 coups (la valeur moyenne du fond étant de 540 coups). Chaque spectre contenant du lithium a été ajusté avec une simple fonction de Lorentz et l'étalonnage précédent a été utilisé pour déterminer l'abondance isotopique en ${}^6\text{Li}$ correspondante. La cartographie correspondante est présentée Figure 95 (B).

Sur cette cartographie, le lithium n'est pas toujours détecté dans les zones d'époxy contenant du carbonate de lithium. Cela peut s'expliquer par la présence de bulles d'air restantes pendant les étapes de préparation de l'échantillon ou par une concentration de lithium plus faible induisant un signal inférieur au seuil. Les zones contenant du lithium ne sont pas non plus homogènes en abondance isotopique. Ce résultat n'est pas très surprenant étant donné que l'incertitude relative de la concentration (40% en analyse mono-tir) est plus élevée que celle des barres de l'échelle (tous les 25%).

Cette figure montre qu'il est possible de réaliser une cartographie isotopique du lithium rapide et semi-quantitative à l'aide de la technique LIBS avec une résolution latérale de 3,3 μm sur des échantillons d'époxy contenant du carbonate de lithium. Une incertitude relative de 40% sur

l'abondance isotopique du ${}^6\text{Li}$ pour les mesures mono-tir avec un niveau de confiance de 95% a été obtenue.

Plusieurs moyens permettant d'améliorer cette incertitude pourraient être mis en œuvre, tels que la correction de l'énergie de l'impulsion d'un tir à l'autre ou l'augmentation de l'efficacité de la collecte de l'émission du plasma pour améliorer le rapport signal/bruit. Ainsi l'utilisation des évolutions de l'instrumentation présentées partie 3.1.1 pourraient permettre d'obtenir des cartographies mieux résolues isotopiquement.

3.3. Traitement avancé des données LIBS d'imagerie isotopique

Nous nous sommes dans un premier temps inspirés d'une méthodologie de traitement des données par chimiométrie publiée par Duponchel *et al.* [161] permettant de lever des interférences sur des spectres LIBS. Afin de lever l'interférence isotopique sur notre raie du lithium à 670,8 nm, nous avons utilisé l'analyse en composante principale (ACP) et la résolution multivariée de courbes par les moindres carrés alternés (MCR-ALS pour Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares) [162–165].

Nous avons dans un premier temps réalisé une ACP sur notre batch de données afin de pouvoir déterminer le nombre de composantes nécessaires pour l'analyse MCR-ALS. Les spectres ont préalablement été corrigés du fond électronique, normalisés à l'aire totale puis centrés. Ces premiers résultats sont présentés sur la Figure 96.

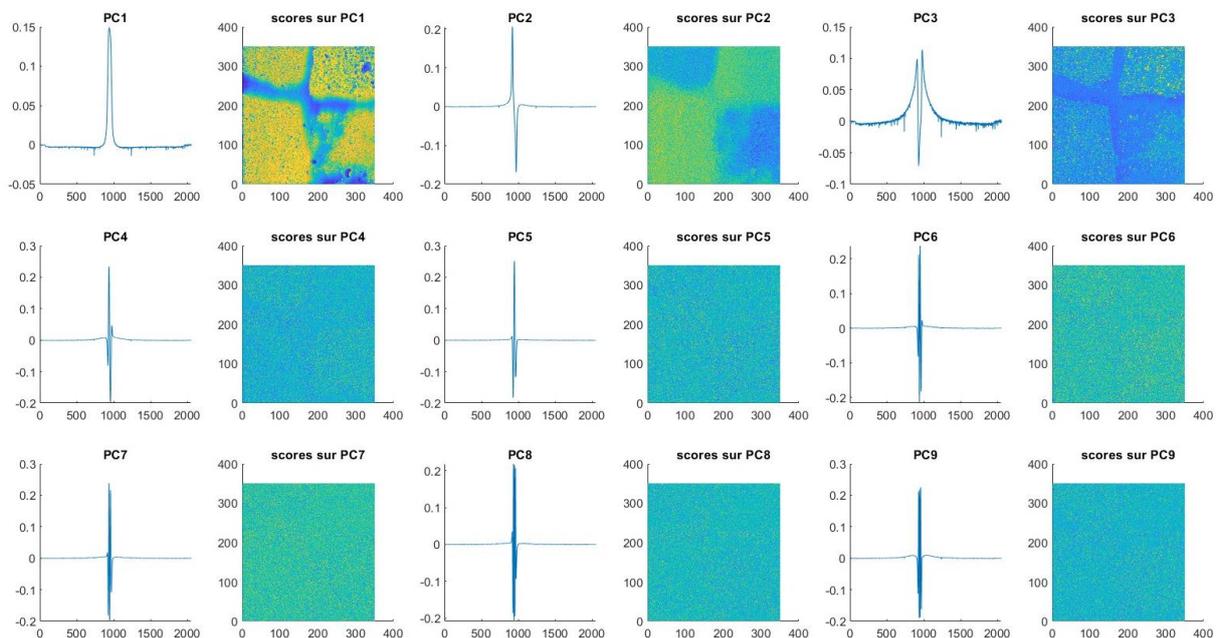


Figure 96 : ACP sur les données prétraitées de l'échantillon mosaïque d'époxy, présentation des 9 premières composantes et de leurs scores

De cette première analyse il ressort que seules les trois premières composantes portent de l'information. La première correspond à l'intensité en lithium tandis que la deuxième composante correspond à l'isotopie, avec un profil spectral caractéristique d'un décalage en longueur d'onde. La cartographie des scores de la troisième composante présente des contours beaucoup plus nets et semble ainsi porter de l'information sur la structure de l'échantillon.

Nous avons alors réalisé une analyse de MCR-ALS à 4 composantes, soit une de plus qu'en ACP pour tenir compte du fait que les spectres étaient initialement centrés. Nous n'avons pas conservé ce centrage en MCR-ALS afin de pouvoir imposer une contrainte de positivité des composantes et des scores. Nous avons cependant gardé la soustraction du fond électronique et la normalisation à l'aire totale. Les résultats obtenus sont présentés Figure 97.

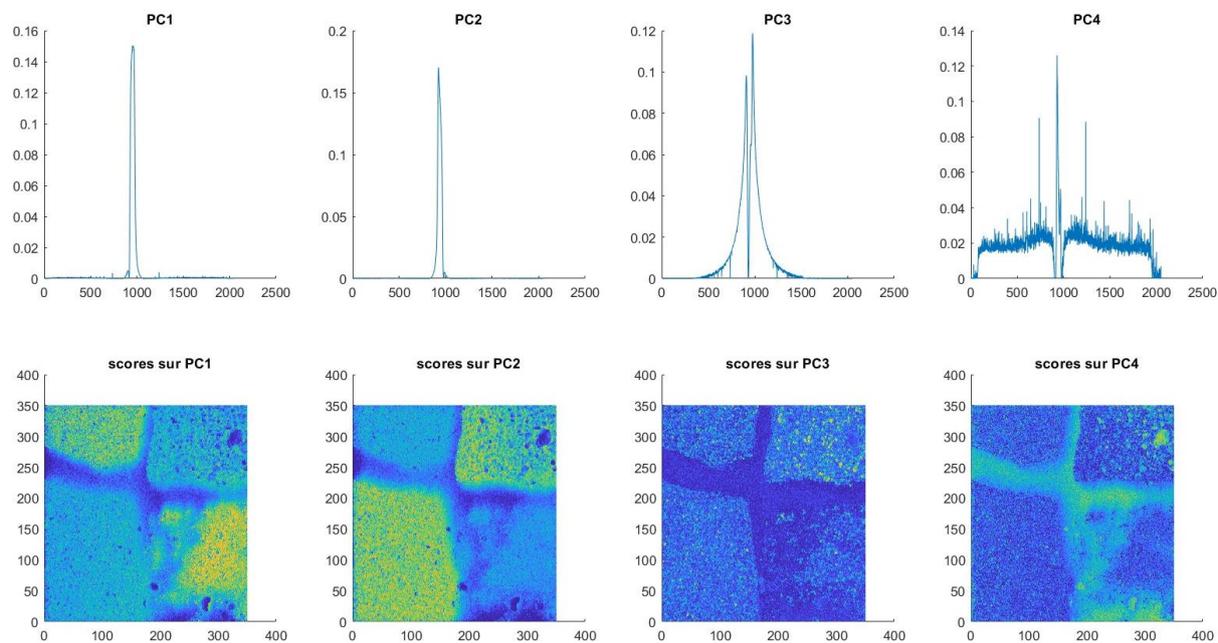


Figure 97 : Résultats de l'étude de la cartographie mosaïque en MCR-ALS à 4 composantes. Spectre des composantes en haut et scores associés en bas

Il ressort de cette analyse que les deux premières composantes correspondent respectivement au lithium 6 et au lithium 7 tandis que la troisième composante correspond à la structure de l'échantillon et que la dernière représente l'absence de lithium. On voit sur cette Figure 97 qu'il est possible de lever l'interférence entre le lithium 6 et le lithium 7 par chimiométrie. En nous penchant plus en détail sur les composantes il apparaît que les composantes PC1 et PC2 sont comme deux demi-raies qui traduisent le décalage isotopique entre ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$, et qui complètent bien PC3 et PC4 qui présentent justement un creux au centre de la raie.

Il est intéressant de noter qu'aussi bien en ACP qu'en MCR-ALS, nous obtenons des composantes (et cartographies correspondantes) associées soit à l'information chimique ou isotopique (PC1 et PC2 dans les deux cas), soit à la structure des échantillons (PC3). Afin d'obtenir une image combinant ces deux informations, nous nous sommes inspirés des travaux de thèse de Guillaume Munier--Gondiant [166] qui travaille sur l'analyse de lithium par fusion d'images obtenues selon différentes techniques de caractérisation des matériaux. Nous avons procédé en trois étapes : la création d'une image RGB puis sa conversion en HSV pour incorporer l'information structurale avant de la reconvertir en RGB. Cette conversion permet tout en conservant l'information isotopique d'intégrer l'information spatiale, chose que nous n'aurions pu réaliser sur une image RGB. La seconde conversion de HSV en RGB permet d'avoir une image facilement exploitable.

En attribuant le canal R à la composante PC1 correspondant au lithium 6, le canal G à la composante PC2 correspondant au lithium 7 et le canal B à l'absence de lithium portée par la composante 4, nous avons obtenu l'image $\text{RGB}_{\text{initiale}}$. Cette image a ensuite été convertie en image $\text{HSV}_{\text{initiale}}$. Dans ce

format, les canaux H et S correspondent respectivement à la teinte et à la saturation, tandis que le canal V traduit l'information spatiale. Ainsi, en remplaçant ce canal par la cartographie des scores de la troisième composante de l'analyse MCR-ALS, nous obtenons une image HSV_{modifiée} qui est ensuite reconvertie en image RGB_{finale}. Le processus complet de traitement de l'image est résumé sur la Figure 98. On obtient ainsi une image isotopique et structurale de notre échantillon avec une très bonne résolution.

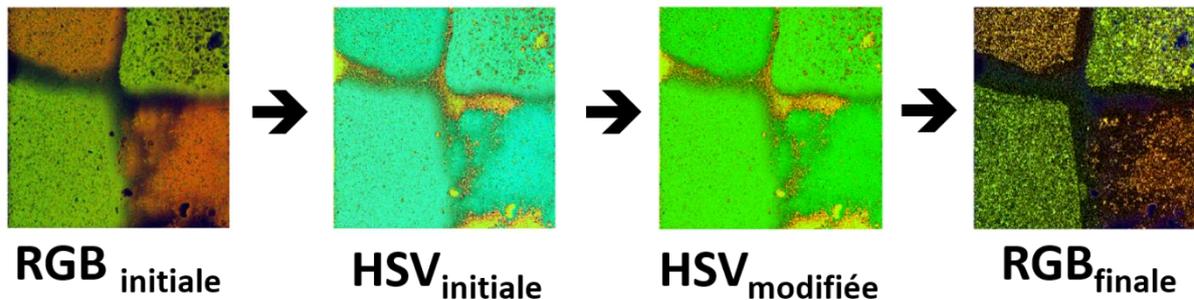


Figure 98 : Processus de fusion d'images à partir des scores des analyses ACP et MCR-ALS

Cette méthodologie de traitement des spectres combinant méthodes chimiométriques et de traitement d'image semble donc très efficace pour obtenir une cartographie isotopiquement sélective et de bonne résolution spatiale d'un échantillon complexe. Elle permet également une fusion des données (isotopie et information spatiale) sur une même image.

C'est donc une technique complémentaire pertinente pour l'analyse isotopique du lithium en longueur d'onde par LIBS qui est une méthode quantitative. La Figure 99 résume les résultats obtenus en fonction des méthodologies et des étapes.

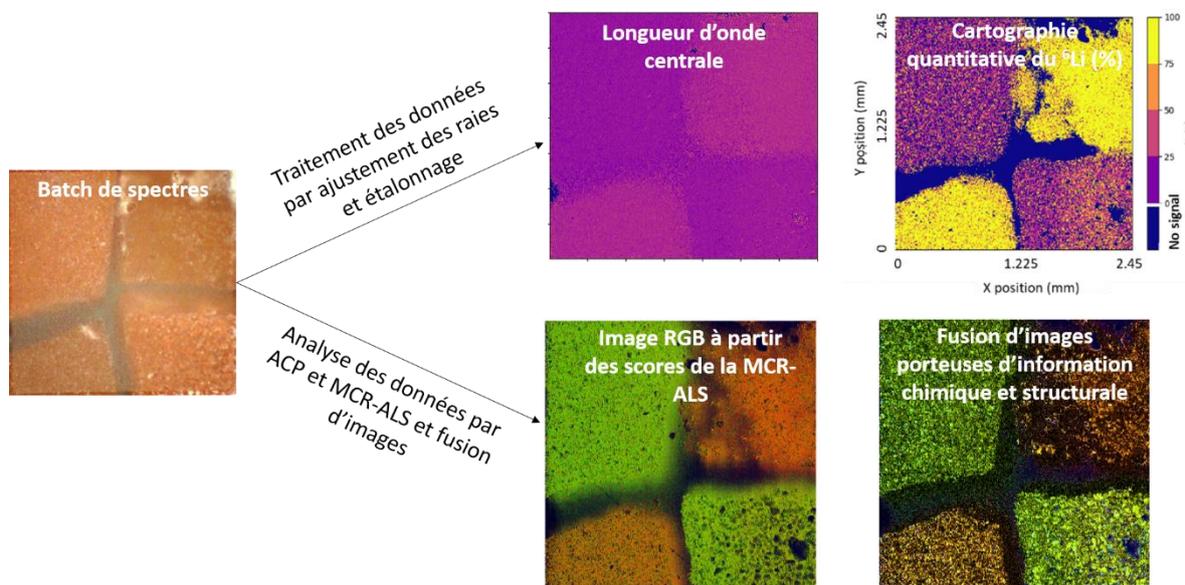


Figure 99 : Schéma comparatif des méthodologies de traitement des données et des résultats obtenus

Une des perspectives intéressantes de ce travail serait de tenter d'effectuer des mesures quantitatives du lithium en utilisant les mêmes jeux de données que pour l'analyse isotopique du lithium par LIBS.

4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'explorer l'analyse isotopique du lithium résolue spatialement en LIBS avant de tenter de l'appliquer à des échantillons modèles de batterie. Afin d'étudier ces mesures résolues spatialement, nous avons préparé de nouveaux échantillons modèles composé d'époxy incluant du carbonate de lithium et caractérisé les performances analytiques obtenues.

Nous avons dans un premier temps étudié l'analyse isotopique résolue en profondeur avec l'instrumentation à faible résolution latérale. Nous pouvions analyser jusqu'à des épaisseurs de 400 μm avec une résolution moyenne en profondeur de 0.74 μm par tir laser. Bien que cette mesure ait très bien fonctionné sur un échantillon d'époxy contenant du carbonate de lithium à deux couches d'isotopie différente, le passage aux échantillons multicouches a été plus complexe. En effet une limitation instrumentale est apparue : la mise en forme du faisceau gaussien du laser ne permet pas l'étude successive des couches. Le signal est composé d'un mélange des spectres caractéristiques de chaque couche ce qui ne permet pas l'analyse isotopique. Un changement de la mise en forme du faisceau pour avoir une distribution énergétique de type top-hat devra donc être envisagé.

Le second axe d'étude était l'amélioration de la résolution latérale à des fins de cartographie de la section transverse d'un échantillon multicouches. Pour ce faire nous avons changé d'instrumentation et réalisé un étalonnage de l'abondance isotopique en ^6Li dans le POE LiTFSI. Cependant en raison des propriétés chimiques particulières du matériau, il a fallu au préalable caractériser les processus d'altération dus à son exposition à l'eau présente dans l'air ambiant. La solution aurait été de pouvoir effectuer des mesures sous atmosphère contrôlée mais la configuration de la $\mu\text{-LIBS}$ ne le permettait pas. Nous avons cependant réalisé des premières cartographies de l'abondance isotopique avec des résolutions latérales de 7 et 10 μm (pour un diamètre de cratère de 3,3 et 7 μm respectivement) sur un échantillon mosaïque d'époxy et un échantillon de double isotopie de carbonate de lithium. Les échantillons de batteries n'ont cependant pas pu être analysés à cause de ce problème d'altération.

C'est pourquoi nous avons mis en place des modifications du système $\mu\text{-LIBS}$ dont l'objectif était non seulement d'intégrer une cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée mais également de réduire les sources d'incertitude de mesure définies dans le chapitre précédent. Un capteur confocal chromatique a ainsi été installé, le système de collecte des photons émis par le plasma modifié et une cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée a été réalisée. Chaque apport des modifications a été caractérisé et discuté. Il est apparu que des problèmes dans les alignements optiques limitaient la quantité de photons détectés par rapport aux valeurs théoriques. Nous avons ensuite étudié les limites de détection du lithium avec l'ancienne instrumentation et celle évoluée en utilisant un spectromètre présentant un meilleur rapport signal/bruit à 671 nm. Des limites de détection en mono-tir de 54 et 90 ppm pour respectivement l'ancienne et la nouvelle instrumentation ont été obtenues.

Nous avons également exploré les possibilités de traitement des données de cartographie par des méthodes chimiométriques (ACP et MCR-ALS) couplées avec des méthodes de traitement d'image afin d'obtenir une meilleure définition des zones de l'échantillons mosaïque. Il a ainsi été possible de lever les interférences isotopiques et d'obtenir une cartographie isotopique contenant à la fois les informations structurale et isotopique. Ce développement serait très intéressant à poursuivre en

ajoutant des étalonnages au traitement de données afin d'obtenir une information isotopique quantitative.

Pour conclure ce chapitre nous avons montré les possibilités de l'analyse isotopique du lithium en profondeur et en cartographie avec d'excellentes résolutions spatiales. Afin d'étudier les échantillons multicouches de batteries en profondeur il faudrait envisager le changement de distribution énergétique du laser. Pour l'analyse d'une section transverse de ces échantillons en μ -LIBS, les évolutions de l'instrumentation présentées dans ce chapitre permettent dorénavant ces mesures qui seront prochainement réalisées.

Conclusion générale

La caractérisation du lithium constitue un défi à de nombreux points de vue. Difficile à caractériser par les techniques microscopiques classiques, offrant le facteur de sensibilité relatif le plus faible en XPS, présentant des propriétés de diffusion particulièrement difficiles à contrôler, il apparaît essentiel de développer des approches analytiques permettant d'améliorer la qualité des informations en terme de détection et de quantification du lithium et de ses isotopes, d'autant plus que le lithium apparaît comme étant un élément essentiel dans de nombreuses problématiques actuelles. Différentes techniques analytiques plus ou moins complexes permettant d'effectuer une analyse isotopique du lithium existent déjà telles que la RMN du solide, la ToF-SIMS, l'ICP-MS, la GD-MS, ... Cependant peu d'entre elles permettent d'effectuer des mesures en conservant l'information spatiale avec une résolution de l'ordre d'une dizaine micromètres. C'est pourquoi des recherches portant sur le développement de nouvelles techniques analytiques sont menées.

Une technique en particulier permettant l'analyse isotopique du lithium par LIBS avec de bonnes incertitudes a été développée lors de la thèse de K. Touchet en 2020 [9]. Une preuve de concept sur des échantillons modèles de carbonate de lithium avait alors été réalisée et le transfert de la méthodologie à d'autres couples isotopique que le lithium, tels que l'uranium, avait été envisagé. Dans le travail de recherche présenté dans cette thèse, nous avons adapté cette technique d'analyse isotopique du lithium pour les besoins spécifiques au développement de nouveaux électrolytes solides en collaboration avec le Liten du CEA Grenoble.

En effet, pour optimiser ces électrolytes il s'avère indispensable d'étudier la mobilité du lithium dans ces matériaux et aux interfaces. Une approche développée ces dernières années est fondée sur le traçage isotopique du lithium : l'un des éléments de la cellule électrochimique est enrichi en lithium 6 tandis que les autres composants sont naturellement riches en lithium 7. La cellule est ensuite cyclée puis diverses techniques analytiques permettant l'analyse isotopique du lithium sont utilisées pour caractériser la mobilité du lithium en cours de cyclage. Compte tenu des échelles de taille en jeu pour les électrolytes hybrides (nanométrique à micrométrique), et du rôle crucial des interfaces (électrode/électrolyte et polymère/céramique) sur le transport des ions, il était important de permettre l'analyse isotopique du lithium à haute résolution spatiale en profondeur et en surface. Ainsi une évolution de la méthodologie LIBS permettant de faire des cartographies isotopiques du lithium et des profils en profondeur à haute résolution spatiale permettrait d'apporter des données complémentaires qui pourraient être comparées avec celles obtenues en ToF-SIMS et RMN à l'état solide. L'objectif de cette thèse était donc de développer l'analyse isotopique du lithium par LIBS à haute résolution spatiale dans des matériaux d'électrolytes solides conçus pour des batteries « tout-solide ».

L'un des premiers enjeux était de montrer la faisabilité de l'analyse isotopique du lithium sur des matériaux entrant dans la composition d'électrolytes hybrides étudiés au Liten. Nous avons donc travaillé sur un polymère enrichi en sel de lithium composé de bis(trifluorométhylsulfonyle)imide de lithium (LiTFSI) dissout dans du poly(oxyde d'éthylène) (POE). Nous avons obtenu des incertitudes à 50% de ^6Li (critère utilisé pour déterminer la qualité d'un étalonnage) de 8.1% pour des mesures en 20 tirs laser.

Une fois cette preuve de concept réalisée, nous nous sommes intéressés à l'analyse isotopique à haute résolution en profondeur. Nous avons tiré parti de la profondeur de champ importante du

système de focalisation du laser pour effectuer l'analyse grâce à une accumulation de tirs dans un même cratère. Des profondeurs jusqu'à 400 μm avec une résolution tir-à-tir moyenne de 0,74 μm ont été sondées et les variations isotopiques des couches ont bien été détectées dans du carbonate de lithium. Cependant, au cours de cette mesure il est apparu que la mise en forme du faisceau laser de notre système d'ablation, de type gaussienne, limite la précision de la mesure. Cette limitation est devenue encore plus visible lorsque nous avons analysé un échantillon multicouches de batterie pour lequel la détermination de la composition de la couche en fonction du nombre de tirs n'a pu être réalisée, ni la mesure isotopique. Changer la mise en forme du faisceau pour obtenir une distribution énergétique de type top-hat permettrait d'ablater une couche de l'empilement à la fois, ce qui éviterait la convolution des spectres des différentes couches et faciliterait la mesure isotopique dans ces échantillons. Les données résultantes pourraient alors être confrontées avec celles obtenues par d'autres techniques analytiques.

Nous avons alors décidé d'effectuer des mesures non plus en profondeur (couche par couche en partant de la surface et en traversant les multiples couches de l'objet analysé) mais en réalisant la cartographie d'une coupe transverse du système multicouches. Pour ce faire il fallait faire évoluer la méthodologie et changer d'instrumentation pour atteindre une résolution spatiale inférieure à 10 μm . Cependant, l'altération de l'électrolyte après exposition aux traces d'eau présentes dans l'air ambiant induisait des irrégularités de surface. Ces dernières devenaient limitantes dans le cas de l'analyse à haute résolution spatiale de par la faible profondeur de champ de l'objectif de focalisation du laser. Une évaluation de cette altération a alors été menée et des pistes d'amélioration définies. Les mesures ont été réalisées grâce à la détermination d'un critère d'exclusion des spectres ne présentant pas de signal. Dans la configuration μ -LIBS avec une résolution latérale de 7 μm , des incertitudes à 50% de ^6Li de 27% pour des mesures en 20 tirs laser sur le POE LiTFSI ont été obtenues.

Malgré ces incertitudes conséquentes, nous avons réussi à obtenir les premières cartographies d'abondance isotopique du lithium par LIBS avec des résolutions latérales (distance entre deux tirs laser) inférieures ou égales à 10 μm . Deux échantillons modèles ont été étudiés : un échantillon à deux abondances isotopiques de carbonate de lithium (cratères de diamètre 10 μm espacés de 10 μm) et un échantillon mosaïque de carbonate de lithium inclus dans de la résine époxy (cratère de diamètre 3,3 μm espacés de 7 μm). Néanmoins, au regard des variations d'abondance isotopique mesurées par ToF-SIMS dans les électrolytes solides d'intérêt dans la thèse de Thomas Meyer [25], nos incertitudes de mesure ne sont actuellement pas suffisantes pour étudier le transport du lithium dans ces électrolytes. En effet, en partant d'un système multicouches de batteries dont seule une électrode était enrichie à 95,4% en ^6Li et après 86 h de charge à 60 °C, les abondances en lithium 6 des structures polymère/céramique/polymère/électrode à l'isotopie naturelle, sont passées à environ 63/20/12/7,5 % ^6Li [25]. Il nous faut donc réduire les incertitudes de mesure ou effectuer des mesures à une dimension sur des systèmes multicouches permettant l'accumulation de plusieurs dizaines de tirs par mesure.

C'est pourquoi, après une étape d'analyse des sources d'incertitude de mesure en μ -LIBS permettant de cerner différentes pistes d'amélioration, nous avons fait évoluer l'instrumentation. L'objectif était ici de pouvoir effectuer des cartographies isotopiques du lithium le long d'une section transverse d'une cellule électrochimique placée dans une cellule sous atmosphère contrôlée, avec des incertitudes sur l'abondance isotopique inférieures à 10%. L'influence des évolutions de l'instrumentation sur les incertitudes de mesure a été quantifiée. L'ajout d'un capteur

confocal chromatique pour le positionnement des échantillons dans le plan focal du laser nous a permis de collecter 1,5 fois plus de signal que précédemment et d'améliorer la répétabilité d'un facteur 3. Le changement de système de collecte des photons du plasma permettant de pouvoir utiliser une cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée a toutefois fait chuter de 35% le signal récupéré. Nous avons ensuite étudié la limite de détection en lithium avec l'instrumentation μ -LIBS avant et après ces évolutions en adaptant également le spectromètre. Bien qu'il n'y ait de prime abord que peu de différence entre les deux configurations, elles permettent d'atteindre des limites de détection de 4-9 ppm pour des mesures en 100 tirs laser.

Cette évolution de l'instrumentation a permis d'intégrer la cellule d'ablation sous atmosphère contrôlée, ce qui était la condition *sine qua non* pour effectuer des cartographies à haute résolution spatiale de systèmes électrochimiques. Nous avons alors envisagé pour la suite de tester l'apport de cette nouvelle instrumentation sur la section transverse d'un échantillon multicouches d'un système électrochimique tout-solide afin de corroborer les résultats obtenus précédemment [25].

Une évolution de la méthodologie de traitement des données combinant méthodes chimométriques et fusion d'images pourrait également être explorée plus en détail. Nous avons en effet montré que cette méthodologie permettait à la fois de lever l'interférence entre le ^6Li et le ^7Li , et d'obtenir des cartographies dont les différentes zones étaient très bien résolues spatialement. Une voie intéressante à explorer pourrait consister à réaliser des étalonnages préalables afin d'obtenir de telles cartographies quantitatives en abondance isotopique.

D'autres mesures permettant l'analyse isotopique seraient également intéressantes à explorer telles qu'une mesure de fluorescence induite par laser sur le plasma μ -LIBS refroidi (permettant potentiellement de séparer les raies isotopiques du lithium). En effet nous avons vu dans le chapitre 1 partie 4.3.2 que cette technique permettait d'atteindre des incertitudes isotopiques de 4% dans des conditions favorables à basse résolution spatiale.

Un autre système à explorer est le couplage entre l'ablation laser et la spectrométrie d'absorption en cavité. Bien que les premiers résultats n'aient pas été concluants, un changement de configuration de la cavité pourrait permettre l'analyse d'abondance isotopique comme présenté Figure 100. Au-delà de cette mesure, une telle instrumentation pourrait également se focaliser sur les recombinaisons moléculaires pour faciliter les choix de systèmes d'étude dans le cadre de mesures LAMIS par exemple.

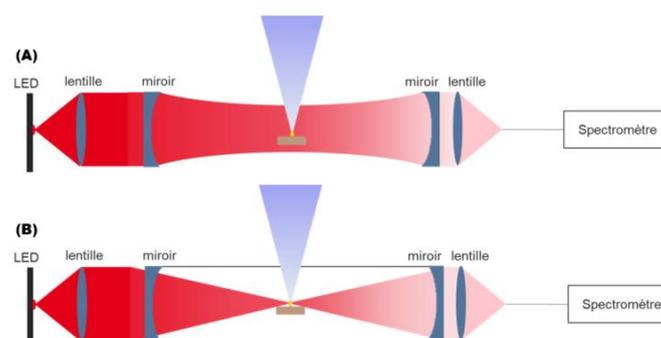


Figure 100 : (A) Géométrie de la cavité utilisée dans cette thèse, (B) géométrie de la cavité envisagée pour la suite, bleu : laser, rouge : passage de la lumière de la LED, jaune : plasma, marron : échantillon.

De plus, bien que la méthodologie d'analyse isotopique par LIBS appliquée au lithium dans cette thèse n'ait à ce jour pas été prouvée sur d'autres couples isotopiques, d'autres cas d'étude pourraient être très intéressants. Par exemple, un traçage isotopique du couple hydrogène/deutérium à haute résolution spatiale serait d'intérêt dans le domaine de la production et du stockage de l'hydrogène, pour étudier notamment des problématiques de fragilisation par l'hydrogène, ou de perméation de l'hydrogène à travers des matériaux de structure.

Références bibliographiques

- [1] J. Debras-Guédon, N. Liodec, De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments, *CR Acad. Sci.* 257 (1963) 3336.
- [2] D. L'Hermite, J. Sirven, LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2015).
- [3] P. Bernardi, L. Parès, R. Newell, T. Nelson, O. Gasnault, J.-M. Réess, V. Schridar, I. Contijo, A. Reyes-Newell, G.E. Peterson, C. Legett, B. Dubois, S.H. Robinson, Optical design and performance of the SuperCam instrument for the Perseverance rover, in: Z. Sodnik, B. Cugny, N. Karafolas (Eds.), *Int. Conf. Sp. Opt. — ICSO 2020, SPIE, 2021*: p. 53. <https://doi.org/10.1117/12.2599243>.
- [4] J.M. Mermet, P. Mauchien, J.L. Lacour, Processing of shot-to-shot raw data to improve precision in laser-induced breakdown spectrometry microprobe, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 63 (2008) 999–1005. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.003>.
- [5] D. Menut, P. Fichet, J.-L. Lacour, A. Rivoallan, P. Mauchien, Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6063. <https://doi.org/10.1364/AO.42.006063>.
- [6] H.J. Häkkänen, J.E.I. Korppi-Tommola, UV-Laser Plasma Study of Elemental Distributions of Paper Coatings, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1721–1728. <https://doi.org/10.1366/0003702953965894>.
- [7] V. DETALLE, J.-L. Lacour, P. Mauchien, J.-F. Wagner, Analyse de l'homogénéité du combustible Mox par spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser ir plasma produit par laser, 1999.
- [8] C.J. Sansonetti, B. Richou, R. Engleman, L.J. Radziemski, Measurements of the resonance lines of ^6Li and ^7Li by Doppler-free frequency-modulation spectroscopy, *Phys. Rev. A.* 52 (1995) 2682–2688. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.2682>.
- [9] K. Touchet, Analyse isotopique directe des solides par spectroscopie des plasmas d'ablation laser, Sorbonne université, 2020.
- [10] T. Meyer, T. Gutel, H. Manzanarez, M. Bardet, E. De Vito, Lithium Self-Diffusion in a Polymer Electrolyte for Solid-State Batteries: ToF-SIMS/ssNMR Correlative Characterization and Modeling Based on Lithium Isotopic Labeling, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 15 (2023) 44268–44279. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c08829>.
- [11] S. Lou, Z. Yu, Q. Liu, H. Wang, M. Chen, J. Wang, Multi-scale Imaging of Solid-State Battery Interfaces: From Atomic Scale to Macroscopic Scale, *Chem.* 6 (2020) 2199–2218. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.030>.
- [12] M. Diehl, M. Evertz, M. Winter, S. Nowak, Deciphering the lithium ion movement in lithium ion batteries: determination of the isotopic abundances of ^6Li and ^7Li , *RSC Adv.* 9 (2019) 12055–12062. <https://doi.org/10.1039/C9RA02312G>.
- [13] E. Bolea-Fernandez, S.J.M. Van Malderen, L. Balcaen, M. Resano, F. Vanhaecke, Laser ablation-tandem ICP-mass spectrometry (LA-ICP-MS/MS) for direct Sr isotopic analysis of solid samples with high Rb/Sr ratios, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 464–472. <https://doi.org/10.1039/c5ja00404g>.
- [14] U. Schaltegger, A.K. Schmitt, M.S.A. Horstwood, U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities, *Chem. Geol.* 402 (2015) 89–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.028>.
- [15] D. Chew, K. Drost, J.H. Marsh, J.A. Petrus, LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology, *Chem. Geol.* 559 (2021) 119917. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119917>.
- [16] M. Krachler, M. Wallenius, A. Nicholl, K. Mayer, Spatially-resolved uranium isotopic analysis of contaminated scrap metal using laser ablation multi-collector ICP-MS, *RSC Adv.* 10 (2020) 16629–16636.

<https://doi.org/10.1039/d0ra02899a>.

- [17] R.C. MacHado, D.F. Andrade, D. V. Babos, J.P. Castro, V.C. Costa, M.A. Sperança, J.A. Garcia, R.R. Gamela, E.R. Pereira-Filho, Solid sampling: Advantages and challenges for chemical element determination- A critical review, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 54–77. <https://doi.org/10.1039/c9ja00306a>.
- [18] L. Wang, X. Xing, X. Zeng, S.R.E. Jackson, T. TeSlaa, O. Al-Dalahmah, L.Z. Samarah, K. Goodwin, L. Yang, M.R. McReynolds, X. Li, J.J. Wolff, J.D. Rabinowitz, S.M. Davidson, Spatially resolved isotope tracing reveals tissue metabolic activity, *Nat. Methods.* 19 (2022) 223–230. <https://doi.org/10.1038/s41592-021-01378-y>.
- [19] M. Fichtner, K. Edström, E. Ayerbe, M. Berecibar, A. Bhowmik, I.E. Castelli, S. Clark, R. Dominko, M. Erakca, A.A. Franco, A. Grimaud, B. Horstmann, A. Latz, H. Lorrmann, M. Meeus, R. Narayan, F. Pammer, J. Ruhland, H. Stein, T. Vegge, M. Weil, Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102904>.
- [20] M.S. Ziegler, J.E. Trancik, Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 1635–1651. <https://doi.org/10.1039/d0ee02681f>.
- [21] S. Bobba, S. Carrara, J. Huisman, F. Mathieux, C. Pavel, Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - a Foresight Study, 2020. <https://doi.org/10.2873/58081>.
- [22] S. Li, S.Q. Zhang, L. Shen, Q. Liu, J. Bin Ma, W. Lv, Y.B. He, Q.H. Yang, Progress and Perspective of Ceramic/Polymer Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries, *Adv. Sci.* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.201903088>.
- [23] M. Berthault, Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique Li-ion par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS, Université Grenoble Alpes, 2021.
- [24] M. Berthault, J. Santos-Pena, D. Lemordant, E. De Vito, Dynamics of the 6Li/7Li Exchange at a Graphite-Solid Electrolyte Interphase: A Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study, *J. Phys. Chem. C.* 125 (2021) 6026–6033. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10398>.
- [25] T. Meyer, Analyse de la mobilité du lithium dans un électrolyte solide polymère- céramique : apports du traçage isotopique du lithium , de la caractérisation combinée ToF-SIMS / ssNMR et de la simulation numérique Tracing lithium mobility in polymer-ceramic solide, 2023.
- [26] S.S. Harilal, B.E. Brumfield, N.L. Lahaye, K.C. Hartig, M.C. Phillips, Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 021301. <https://doi.org/10.1063/1.5016053>.
- [27] T. european parliament and the council of the european Union, Regulation 2024/1252 of the european parliament and the council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) No 168/2013, (EU) 2018/858, (EU) 2018/1724 and (EU) 2019/1020, *Off. J. Eur. Union.* (2024) 1–67.
- [28] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–419. <https://doi.org/10.1366/11-06574>.
- [29] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, Characterization of laser-ablation plasmas, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 32 (1999) R131–R172. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/32/14/201>.
- [30] E.J. Kautz, A. Xu, A. V. Harilal, M.P. Polek, A.M. Casella, D.J. Senor, S.S. Harilal, Influence of ambient gas on self-reversal in Li transitions relevant to isotopic analysis, *Opt. Express.* 31 (2023) 3549. <https://doi.org/10.1364/oe.477990>.
- [31] X. Bai, Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas, Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.
- [32] D. a. Cremers, L.J. Radziemski, Handbook of Breakdown Spectroscopy, 2006.
- [33] M. Sankhe, Caractérisations spatio-temporelles de milieux plasmagènes à haute énergie par diffusion

laser, Université d'Orléans, 2019.

- [34] J.C. Wood, Determination of Lithium Isotope Concentration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Using Chemometrics, 2020.
- [35] E. Rollin, Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires, Université Bourgogne Franche-Comté, 2019.
- [36] M. Moisan, D. Kéroack, L. Stafford, Physique atomique et spectroscopie optique, EDP Sciences, 2016.
- [37] A.F. Souguez, Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser, Université d'Orléans, 2016.
- [38] A.N. Zaidel', V.K. Prokof'ev, S.M. Raikii, V.A. Slavnyi, E.Y. Shreider, Tables of Spectral Lines by Elements, in: Tables Spectr. Lines, Springer US, Boston, MA, 1970: pp. 351–752. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1601-6_5.
- [39] Z.-C. Yan, G.W.F. Drake, Theoretical lithium $2^2S \rightarrow 2^2P$ and $2^2P \rightarrow 3^2D$ oscillator strengths, Phys. Rev. A. 52 (1995) R4316–R4319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.R4316>.
- [40] G. Hull, E.D. McNaghten, P. Coffey, P. Martin, Isotopic analysis and plasma diagnostics for lithium detection using combined laser ablation–tunable diode laser absorption spectroscopy and laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 177 (2021) 106051. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106051>.
- [41] J.S. Cowpe, R.D. Pilkington, J.S. Astin, A.E. Hill, The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 165202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/16/165202>.
- [42] N.M. Shaikh, B. Rashid, S. Hafeez, Y. Jamil, M.A. Baig, Measurement of electron density and temperature of a laser-induced zinc plasma, J. Phys. D. Appl. Phys. 39 (2006) 1384–1391. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/7/008>.
- [43] M. Milán, J.J. Laserna, Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 56 (2001) 275–288. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00158-6).
- [44] J. Hermann, A. Lorusso, A. Perrone, F. Strafella, C. Dutouquet, B. Torralba, Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas, Phys. Rev. E. 92 (2015) 053103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.053103>.
- [45] J. Li, Y. Tang, Z. Hao, N. Zhao, X. Yang, H. Yu, L. Guo, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, Evaluation of the self-absorption reduction of minor elements in laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-stimulated absorption, J. Anal. At. Spectrom. 32 (2017) 2189–2193. <https://doi.org/10.1039/C7JA00199A>.
- [46] F. Rezaei, G. Cristoforetti, E. Tognoni, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Safi, A review of the current analytical approaches for evaluating, compensating and exploiting self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 169 (2020) 105878. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105878>.
- [47] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D. Hong, Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption, J. Appl. Phys. 83 (1998) 691–696. <https://doi.org/10.1063/1.366639>.
- [48] R.D. Cowan, G.H. Dieke, Self-absorption of spectrum lines, Rev. Mod. Phys. 20 (1948) 418–455. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.418>.
- [49] M. Horňáčková, Z. Grolmusová, J. Plavčan, M. Kociánová, J. Rakovský, P. Veis, M. Horňáček, P. Hudec, Pre-study of Silicon and Aluminum Containing Materials for Further Zeolites CF-LIBS Analysis, (2012) 134–139.
- [50] Y. Tang, J. Li, Z. Hao, S. Tang, Z. Zhu, L. Guo, X. Li, X. Zeng, J. Duan, Y. Lu, Multielemental self-absorption reduction in laser-induced breakdown spectroscopy by using microwave-assisted excitation, Opt.

- Express. 26 (2018) 12121. <https://doi.org/10.1364/oe.26.012121>.
- [51] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335–366. <https://doi.org/10.1366/000370210793561691>.
- [52] J. Singh, S. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1st ed., Elsevier, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51734-0.X5001-7>.
- [53] J.. Aguilera, C. Aragón, Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.024>.
- [54] J.A. Aguilera, C. Aragón, Apparent excitation temperature in laser-induced plasmas, *J. Phys. Conf. Ser.* 59 (2007) 210–217. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/046>.
- [55] C. Aragón, J.A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 63 (2008) 893–916. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.010>.
- [56] J.. Aguilera, C. Aragón, Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions., *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 59 (2004) 1861–1876. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>.
- [57] A. Sarkar, M. Singh, Laser-induced plasma electron number density: Stark broadening method versus the Saha–Boltzmann equation, *Plasma Sci. Technol.* 19 (2017) 025403. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/19/2/025403>.
- [58] M. Burger, M. Skočić, Z. Nikolić, S. Bukvić, S. Djeniže, Broadening of the resonance Cu I lines in the laser-induced copper spectrum, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 133 (2014) 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.09.022>.
- [59] I. Lucas, A. Gajan, Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie Lithium-ion, *Cult. Sci. Chim. ENS.* (2021). <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/le-stockage-de-l-energie-electrochimique-en-technologie> (accessed December 23, 2021).
- [60] M. Doublet, Batteries Li-ion - Conception théorique Batteries Li-ion, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2009).
- [61] H.N. Masaki Yoshio, *Lithium-Ion Batteries*, 2009.
- [62] A. Manthiram, An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, *ACS Cent. Sci.* 3 (2017) 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.
- [63] N. Kuwata, X. Lu, T. Miyazaki, Y. Iwai, T. Tanabe, J. Kawamura, Lithium diffusion coefficient in amorphous lithium phosphate thin films measured by secondary ion mass spectroscopy with isotope exchange methods, *Solid State Ionics.* 294 (2016) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.015>.
- [64] P. Blazy, E. Jdid, *Métallurgie du lithium*, *Tech. L'ingénieur.* 33 (2011).
- [65] J. Zheng, M. Tang, Y. Hu, Lithium Ion Pathway within Li₇La₃Zr₂O₁₂-Polyethylene Oxide Composite Electrolytes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 12538–12542. <https://doi.org/10.1002/anie.201607539>.
- [66] J. Zheng, Y.Y. Hu, New Insights into the Compositional Dependence of Li-Ion Transport in Polymer-Ceramic Composite Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 4113–4120. <https://doi.org/10.1021/acsmi.7b17301>.
- [67] H. Lee, N. Sitapure, S. Hwang, J.S. Il Kwon, Multiscale modeling of dendrite formation in lithium-ion batteries, *Comput. Chem. Eng.* 153 (2021) 107415. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107415>.
- [68] J.A. Isaac, D. Devaux, R. Bouchet, Dense inorganic electrolyte particles as a lever to promote composite electrolyte conductivity, *Nat. Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01343-w>.
- [69] S.A. Pervez, M.A. Cambaz, V. Thangadurai, M. Fichtner, Interface in Solid-State Lithium Battery:

- Challenges, Progress, and Outlook, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 22029–22050. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02675>.
- [70] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [71] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- [72] W.E. Tenhaeff, X. Yu, K. Hong, K.A. Perry, N.J. Dudney, Ionic Transport Across Interfaces of Solid Glass and Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1143. <https://doi.org/10.1149/1.3625281>.
- [73] L. Shao, J. Hu, H. Zhang, Evolution of global lithium competition network pattern and its influence factors, *Resour. Policy*. 74 (2021) 102353. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102353>.
- [74] Z. Li, H.M. Huang, J.K. Zhu, J.F. Wu, H. Yang, L. Wei, X. Guo, Ionic Conduction in Composite Polymer Electrolytes: Case of PEO:Ga-LLZO Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 784–791. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17279>.
- [75] J. Liang, J. Luo, Q. Sun, X. Yang, R. Li, X. Sun, Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries, *Energy Storage Mater.* 21 (2019) 308–334. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.021>.
- [76] S. Kalnaus, A.S. Sabau, W.E. Tenhaeff, N.J. Dudney, C. Daniel, Design of composite polymer electrolytes for Li ion batteries based on mechanical stability criteria, *J. Power Sources*. 201 (2012) 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.020>.
- [77] M.R. Bonilla, F.A. García Daza, H.A. Cortés, J. Carrasco, E. Akhmatskaya, On the interfacial lithium dynamics in Li₇La₃Zr₂O₁₂:poly(ethylene oxide) (LiTFSI) composite polymer-ceramic solid electrolytes under strong polymer phase confinement, *J. Colloid Interface Sci.* 623 (2022) 870–882. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.069>.
- [78] W. Liu, S.W. Lee, D. Lin, F. Shi, S. Wang, A.D. Sendek, Y. Cui, Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires, *Nat. Energy*. 2 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.35>.
- [79] P. Lu, S.J. Harris, Lithium transport within the solid electrolyte interphase, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1035–1037. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.06.026>.
- [80] S. Shi, P. Lu, Z. Liu, Y. Qi, L.G. Hector, H. Li, S.J. Harris, Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15476–15487. <https://doi.org/10.1021/ja305366r>.
- [81] Z. Liu, P. Lu, Q. Zhang, X. Xiao, Y. Qi, L.-Q. Chen, A Bottom-Up Formation Mechanism of Solid Electrolyte Interphase Revealed by Isotope-Assisted Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 5508–5514. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02350>.
- [82] E. Hüger, L. Dörrer, H. Schmidt, Permeation, Solubility, Diffusion and Segregation of Lithium in Amorphous Silicon Layers, *Chem. Mater.* 30 (2018) 3254–3264. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00186>.
- [83] N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi, J. Kawamura, Lithium diffusion coefficient in LiMn₂O₄ thin films measured by secondary ion mass spectrometry with ion-exchange method, *Solid State Ionics*. 320 (2018) 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.012>.
- [84] M. Murakami, S. Shimizu, Y. Noda, K. Takegoshi, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Spontaneous Lithium Transportation via LiMn₂O₄/Electrolyte Interface Studied by ⁶/7Li Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, *Electrochim. Acta*. 147 (2014) 540–544. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.155>.
- [85] A.B. Gunnarsdóttir, S. Vema, S. Menkin, L.E. Marbella, C.P. Grey, Investigating the effect of a fluoroethylene carbonate additive on lithium deposition and the solid electrolyte interphase in lithium metal batteries using in situ NMR spectroscopy, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 14975–14992.

<https://doi.org/10.1039/D0TA05652A>.

- [86] A.J. Ilott, A. Jerschow, Probing Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Growth and Ion Permeability at Undriven Electrolyte–Metal Interfaces Using ^7Li NMR, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 12598–12604. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01958>.
- [87] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, P. Lehuédé, Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS- Principes et appareillages, *Tech. l'ingénieur*. 33 (2014).
- [88] R.N.S. Sodhi, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS):—versatility in chemical and imaging surface analysis, *Analyst*. 129 (2004) 483–487. <https://doi.org/10.1039/B402607C>.
- [89] V. Mazel, P. Richardin, ToF-SIMS Study of Organic Materials in Cultural Heritage: Identification and Chemical Imaging, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470741917.ch15>.
- [90] F. Jia, X. Zhao, Y. Zhao, Advancements in ToF-SIMS imaging for life sciences, *Front. Chem.* 11 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1237408>.
- [91] T. Wang, X. Cheng, H. Xu, Y. Meng, Z. Yin, X. Li, W. Hang, Perspective on Advances in Laser-Based High-Resolution Mass Spectrometry Imaging, *Anal. Chem.* 92 (2020) 543–553. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04067>.
- [92] A. Priebe, A. Aribia, J. Sastre, Y.E. Romanyuk, J. Michler, 3D High-Resolution Chemical Characterization of Sputtered Li-Rich NMC811 Thin Films Using TOF-SIMS, *Anal. Chem.* 95 (2023) 1074–1084. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03780>.
- [93] P. Lu, Z. Liu, Q. Zhang, X. Xiao, L.-Q. Chen, Approaching in-Situ Investigation of SEI Growth Dynamics By Isotope-Assisted TOF-SIMS, *ECS Meet. Abstr.* MA2017-01 (2017) 516–516. <https://doi.org/10.1149/MA2017-01/5/516>.
- [94] N. Platzer, L. Dallery, Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques, *Tech. l'ingénieur*. 33 (2006).
- [95] H.J. Chang, N.M. Trease, A.J. Ilott, D. Zeng, L.-S. Du, A. Jerschow, C.P. Grey, Investigating Li Microstructure Formation on Li Anodes for Lithium Batteries by in Situ $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ NMR and SEM, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 16443–16451. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03396>.
- [96] H. Paucot, M. Potin-Gautier, ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence -spectrométrie de masse, *Tech. l'Ingénieur, l'expertise Tech. Sci. Référence*. 33 (2012) 2720.
- [97] M. Tiepolo, A. Zanetti, R. Vannucci, Determination of lithium, beryllium and boron at trace levels by laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry, *Geostand. Geoanalytical Res.* 29 (2005) 211–224. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2005.tb00893.x>.
- [98] Institut des sciences de la terre d'Orléans, Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif, (n.d.). <https://www.isto-orleans.fr/2022/06/30/spectrometre-de-masse-a-plasma-a-couplage-inductif-icp-ms/> (accessed July 1, 2024).
- [99] P. Harte, M. Evertz, T. Schwieters, M. Diehl, M. Winter, S. Nowak, Adaptation and improvement of an elemental mapping method for lithium ion battery electrodes and separators by means of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 411 (2019) 581–589. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1351-9>.
- [100] C. Delacourt, C. Ades, Q. Badey, Vieillessement des accumulateurs lithium-ion dans l'automobile, 2014.
- [101] M. Mense, V. Siozios, M. Winter, S. Nowak, Investigations on the Aging-Related Lithium Loss in Lithium Ion Batteries by Using ^6Li -Isotopically-Enriched Cathode Material and Post-Mortem Analysis by Means of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *ECS Meet. Abstr.* MA2019-04 (2019) 0450–0450. <https://doi.org/10.1149/MA2019-04/10/0450>.
- [102] W. Pflöging, P. Smyrek, J. Hund, T. Bergfeldt, J. Pröll, Surface micro-structuring of intercalation cathode materials for lithium-ion batteries: a study of laser-assisted cone formation, *Laser-Based Micro-Nanoprocessing IX*. 9351 (2015) 93511E. <https://doi.org/10.1117/12.2077763>.

- [103] C. Wang, Plasma-cavity ringdown spectroscopy (P-CRDS) for elemental and isotopic measurements, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 1347. <https://doi.org/10.1039/b701223c>.
- [104] A. Bengtson, Quantitative depth profile analysis by glow discharge, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 49 (1994) 411–429. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)80034-0](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)80034-0).
- [105] F. Chartier, M. Tabarant, Spectrométrie de masse à décharge lumineuse GDMS, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2008) 10–13.
- [106] J. Pisonero, Glow discharge spectroscopy for depth profile analysis: From micrometer to sub-nanometer layers, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 47–49. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0143-1>.
- [107] V. Hoffmann, M. Kasik, P.K. Robinson, C. Venzago, Glow discharge mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 173–188. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2933-2>.
- [108] M. Evertz, T. Schwieters, M. Börner, M. Winter, S. Nowak, Matrix-matched standards for the quantification of elemental lithium ion battery degradation products deposited on carbonaceous negative electrodes using pulsed-glow discharge-sector field-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 1862–1867. <https://doi.org/10.1039/C7JA00129K>.
- [109] D. BLAVETTE, F. VURPILLOT, B. DECONIHOUT, Sonde atomique tomographique SAT, *Tech. d'analyse.* 33 (2013). <https://doi.org/10.51257/a-v2-p900>.
- [110] C.A. English, J.M. Hyde, G. Robert Odette, G.E. Lucas, L. Tan, Research tools: Microstructure, mechanical properties, and computational thermodynamics, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397046-6.00004-6>.
- [111] A. Devaraj, B. Matthews, B. Arey, L. Bagaasen, E. Buck, G. Sevigny, D. Senior, Neutron irradiation induced changes in isotopic abundance of ⁶Li and 3D nanoscale distribution of tritium in LiAlO₂ pellets analyzed by atom probe tomography, *Mater. Charact.* 176 (2021) 111095. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111095>.
- [112] B. Gault, A. Chieramonti, O. Cojocar-Mirédin, P. Stender, R. Dubosq, C. Freysoldt, S.K. Makineni, T. Li, M. Moody, J.M. Cairney, Atom probe tomography, *Nat. Rev. Methods Prim.* 1 (2021) 51. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00047-w>.
- [113] A. Petit, Théorie des spectres atomiques, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2008) 1–22.
- [114] G.L. Stukenbroeker, D.D. Smith, G.K. Werner, J.R. McNally, Spectro-Isotopic Assay of Lithium*, *J. Opt. Soc. Am.* 42 (1952) 383. <https://doi.org/10.1364/JOSA.42.000383>.
- [115] A.A. Bol'shakov, X. Mao, J.J. González, R.E. Russo, Laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS): Current state of the art, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 119–134. <https://doi.org/10.1039/c5ja00310e>.
- [116] R.E. Russo, A.A. Bol'shakov, X. Mao, C.P. McKay, D.L. Perry, O. Sorkhabi, Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.01.007>.
- [117] B.W. Smith, I.B. Gornushkin, L.A. King, J.D. Winefordner, Laser ablation-atomic fluorescence technique for isotopically selective determination of lithium in solids, *Spectrochim. Acta, Part B At. Spectrosc.* 53 B (1998) 1131–1138. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00132-3](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00132-3).
- [118] T. Hof, D. Fick, H.J. Jansch, Application of diode lasers as a spectroscopic tool at 670 nm, *Opt. Commun.* 124 (1996) 283–286. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(95\)00698-2](https://doi.org/10.1016/0030-4018(95)00698-2).
- [119] J. Lawrenz, A. Obrebski, K. Niemax, Measurement of Isotope Ratios by Doppler-Free Laser Spectroscopy Applying Semiconductor Diode Lasers and Thermionic Diode Detection, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1232–1236. <https://doi.org/10.1021/ac00135a035>.
- [120] G. Hull, E.D. McNaghten, C.A. Sharrad, P.A. Martin, Combined laser ablation-tuneable diode laser absorption spectroscopy and laser-induced breakdown spectroscopy for rapid isotopic analysis of uranium, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 190 (2022) 106378.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106378>.

- [121] A. Maity, S. Maithani, M. Pradhan, Cavity ring-down spectroscopy: recent technological advances and applications, in: *Mol. Laser Spectrosc.*, Elsevier, 2020: pp. 83–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818870-5.00003-4>.
- [122] I. Labazan, S. Milošević, Observation of lithium dimers in laser produced plume by cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 226–233. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01450-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01450-6).
- [123] J. Merten, B. Johnson, Laser continuum source atomic absorption spectroscopy: Measuring the ground state with nanosecond resolution in laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 139 (2018) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.11.006>.
- [124] V. V. Smith, D.L. Lambert, P.E. Nissen, The 6Li/7Li ratio in the metal-poor halo dwarfs HD 19445 and HD 84937, *Astrophys. J.* 408 (1993) 262. <https://doi.org/10.1086/172585>.
- [125] F. Spite, M. Spite, Abundance of lithium in unevolved stars and old disk stars: Interpretation and consequences., *Astron. Astrophys.* 115 (1982) 357–366.
- [126] D.A. Cremers, A. Beddingfield, R. Smithwick, R.C. Chinni, C. Randy Jones, B. Beardsley, L. Karch, Monitoring uranium, hydrogen, and lithium and their isotopes using a compact laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) probe and high-resolution spectrometer, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 250–261. <https://doi.org/10.1366/11-06314>.
- [127] J.-B. Sirven, Brevet d'invention : Dispositif de mesure isotopique, 1757567, 2018.
- [128] A. Rastegari, M. Lenzner, L. Arissian, J.-C. Diels, K. Peterson, Utilization of self-absorption for high resolution laser induced breakdown spectroscopy, in: *Conference on Lasers and Electro-Optics*, San Jose, California United States, 2017.
- [129] K. Touchet, F. Chartier, J. Hermann, J.-B. Sirven, Laser-induced breakdown self-reversal isotopic spectrometry for isotopic analysis of lithium, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 168 (2020) 105868. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105868>.
- [130] Brookhaven national Laboratory, National Nuclear Data Center, "NuDat 2.1 database," (n.d.). <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/> (accessed July 1, 2024).
- [131] D. Gallot-Duval, C. Quéré, E. De Vito, J.-B.B. Sirven, Depth profile analysis and high-resolution surface mapping of lithium isotopes in solids using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 215 (2024) 106920. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106920>.
- [132] J. Walls, R. Ashby, J.J. Clarke, B. Lu, W.A. van Wijngaarden, Measurement of isotope shifts, fine and hyperfine structure splittings of the lithium D lines, *Eur. Phys. J. D.* 22 (2003) 159–162. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00001-5>.
- [133] R.H. Hughes, Isotope Shift in the First Spectrum of Atomic Lithium, *Phys. Rev.* 99 (1955) 1837–1839. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1837>.
- [134] J.-M. Mermet, Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 509–523. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.05.007>.
- [135] D. Gallot-Duval, T. Meyer, C. Quéré, T. Gutel, E. De Vito, J.-B. Sirven, High-resolution isotopic analysis of lithium by micro laser-induced breakdown self-reversal isotopic spectrometry (LIBRIS) for isotopic labelling of lithium in solid-state electrolyte of lithium batteries, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 206 (2023) 106731. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106731>.
- [136] J. Tapia reguera, Rapport de stage : Analyse isotopique du lithium par laser pour la caractérisation de batteries de nouvelle génération, 2021.
- [137] B.P. Keary, A.A. Ruth, Time- and intensity-dependent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy with pulsed intra-cavity laser-induced plasmas, *Opt. Express.* 27 (2019) 36864. <https://doi.org/10.1364/OE.27.036864>.

- [138] M. Triki, Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2008.
- [139] C. Birot, Rapport de stage : Spectrométrie d'absorption en cavité couplée à l'ablation laser pour l'analyse isotopique du lithium dans les électrolytes solides hybrides de batteries., 2023.
- [140] Q. Pouille, Intégration de fibres optiques dans des pièces issues de procédés de fabrication additive métallique, Université Paris-Saclay, 2024.
- [141] S. Forget, Optique des Lasers et Faisceaux Gaussiens, 2007.
- [142] N. Jordan, H.D. Osthoff, Quantification of nitrous acid (HONO) and nitrogen dioxide (NO₂) in ambient air by broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) between 361 and 388 nm, *Atmos. Meas. Tech.* 13 (2020) 273–285. <https://doi.org/10.5194/amt-13-273-2020>.
- [143] T. Georget, Rapport de stage : Spectrométrie d'absorption en cavité couplée à l'ablation laser pour le traçage isotopique du lithium dans les matériaux de batteries., 2024.
- [144] F. Caruso, S. Mantellato, M. Palacios, R.J. Flatt, ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 91 (2017) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.007>.
- [145] M. Banno, E. Tamiya, Y. Takamura, Determination of trace amounts of sodium and lithium in zirconium dioxide (ZrO₂) using liquid electrode plasma optical emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 634 (2009) 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.021>.
- [146] T. Peter, Evaluation of a new ICP-AES instrument for boom clay water analysis, 2007.
- [147] J.-M. Mermet, Qualities related to spectra acquisition in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 56 (2001) 1657–1672. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00241-5).
- [148] A. Batal, J.M. Mermet, Calculation of some line profiles in ICP-AES assuming a Van der Waals potential, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 36 (1981) 993–1003. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(81\)80070-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(81)80070-5).
- [149] T. Hasegawa, H. Haraguchi, Physical line widths of atoms and ions in an inductively coupled argon plasma and hollow cathode lamps as measured by an echelle mono-chromator with wavelength modulation, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 40 (1985) 123–133. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(85\)80016-1](https://doi.org/10.1016/0584-8547(85)80016-1).
- [150] L.K. Steinmann, M. Oeser, I. Horn, H.-M.M. Seitz, S. Weyer, In situ high-precision lithium isotope analyses at low concentration levels with femtosecond-LA-MC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2019) 1447–1458. <https://doi.org/10.1039/C9JA00088G>.
- [151] J. Košler, M. Kučera, P. Sylvester, Precise measurement of Li isotopes in planktonic foraminiferal tests by quadrupole ICPMS, *Chem. Geol.* 181 (2001) 169–179. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00280-7).
- [152] D.C. Grégoire, B.M. Acheson, R.P. Taylor, Measurement of lithium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry: application to geological materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 765–772. <https://doi.org/10.1039/JA9961100765>.
- [153] B. Edlén, A. Ölme, G. Herzberg, J.W.C. Johns, Ionization Potential of Boron, and the Isotopic and Fine Structure of 2s2p² 2D, *J. Opt. Soc. Am.* 60 (1970) 889. <https://doi.org/10.1364/JOSA.60.000889>.
- [154] B.T. Manard, H.B. Andrews, C.D. Quarles, V.C. Bradley, P. Doyle, N.A. Zirkparvar, D.R. Dunlap, C.R. Hexel, Exploration of LIBS as a novel and rapid elemental mapping technique of nuclear fuels in the form of surrogate TRISO particles, *J. Anal. At. Spectrom.* 38 (2023) 1412–1420. <https://doi.org/10.1039/d3ja00034f>.
- [155] M.P. Mateo, G. Nicolas, V. Piñon, A. Yañez, Improvements in depth-profiling of thick samples by laser-induced breakdown spectroscopy using linear correlation, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 941–948. <https://doi.org/10.1002/sia.2352>.

- [156] I. Rey, J.C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 1505–1510. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10092-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10092-5).
- [157] M. Paillot, A. Wong, S.A. Denisov, P. Soudan, P. Poizot, B. Montigny, M. Mostafavi, M. Gauthier, S. Le Caër, Predicting Degradation Mechanisms in Lithium Bistriflimide “Water-In-Salt” Electrolytes For Aqueous Batteries, *ChemSusChem.* 16 (2023). <https://doi.org/10.1002/cssc.202300692>.
- [158] M. Agoyan, *Mesure confocale chromatique : étude des paramètres d’influence et extension aux conditions extrêmes*, Université Jean Monnet Saint-Etienne, 2024.
- [159] W. Berthou, M. Legallais, B. Bousquet, V. Motto-Ros, F. Le Cras, Characterization of lithium phosphorus oxide thin film libraries by laser-induced breakdown spectroscopy imaging: A step towards high-throughput quantitative analyses, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 215 (2024) 106906. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106906>.
- [160] N. Quintin, *Nouvelle méthode de quantification appliquée à la Micro-analyse LIBS*, thèse en préparation (2025), Université d’Orléans, n.d.
- [161] L. Duponchel, A. Cugerone, M. Muñoz, V. Motto-Ros, Diagnosis and correction methods for spectral interference in the framework of LIBS imaging, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 207 (2023) 106758. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106758>.
- [162] K. Pearson, LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 2 (1901) 559–572. <https://doi.org/10.1080/14786440109462720>.
- [163] H. Hotelling, Analysis of a complex of statistical variables into principal components., *J. Educ. Psychol.* 24 (1933) 417–441. <https://doi.org/10.1037/h0071325>.
- [164] P. Pořízka, J. Klus, E. Képeš, D. Prochazka, D.W. Hahn, J. Kaiser, On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 148 (2018) 65–82. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.030>.
- [165] M. El Rakwe, *Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d’émission de plasmas produits par laser . Application à l’analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire.*, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [166] G. Munier--Gondiant, *Caractérisation avancée de matériaux hiérarchiques multi-échelle dédiés à l’extraction de lithium*, thèse en préparation (2026), Université Grenoble Alpes, n.d.