



**HAL**  
open science

## **Synthèse combinatoire & High Throughput Screening: une application aux conducteurs ioniques amorphes type LiPO(N)**

William Berthou, Maxime Legallais, Brigitte Pecquenard, Frédéric Le Cras

### ► **To cite this version:**

William Berthou, Maxime Legallais, Brigitte Pecquenard, Frédéric Le Cras. Synthèse combinatoire & High Throughput Screening: une application aux conducteurs ioniques amorphes type LiPO(N). GFECI 2023 - Colloque annuel du GFECI, Mar 2023, Biarritz, France. cea-04211213

**HAL Id: cea-04211213**

**<https://cea.hal.science/cea-04211213>**

Submitted on 19 Sep 2023

**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.

# Synthèse combinatoire & High Throughput Screening: une application aux conducteurs ioniques amorphes type LiPO(N)

William Berthou<sup>a,b</sup>, Maxime Legallais<sup>a</sup>, Brigitte Pecquenard<sup>b</sup>, Frédéric Le Cras<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup> CEA, CTREG, DNAQ, 28 Avenue Gustave Eiffel, 33600 Pessac, France

<sup>b</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – UMR 5026, 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer 33608 Pessac Cedex, France

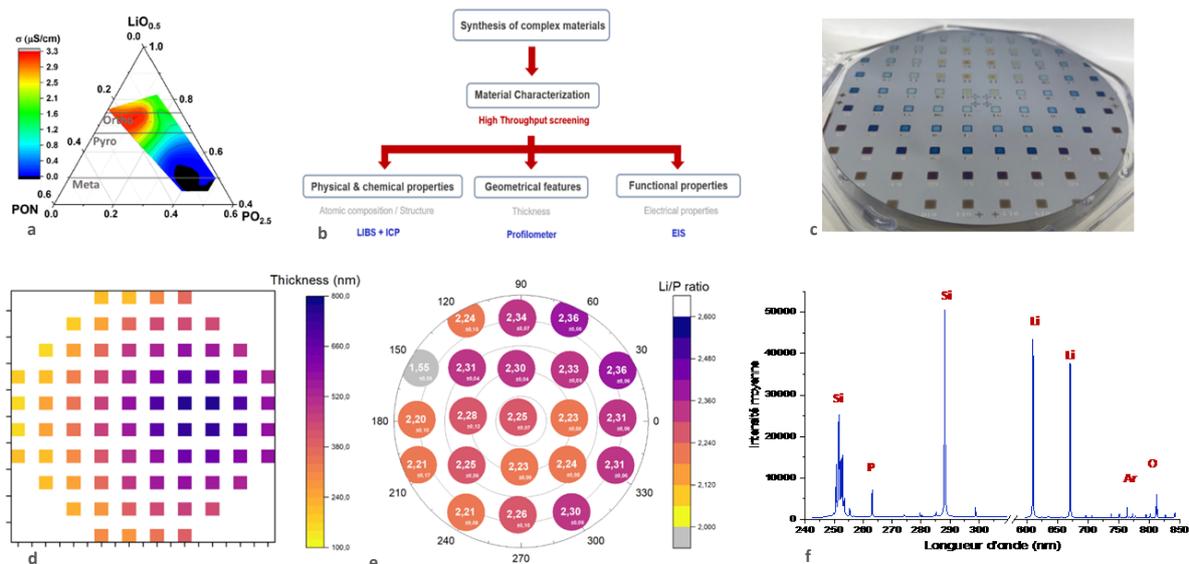
<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38054 Grenoble, France

Depuis son introduction en recherche pharmacologique <sup>(1)</sup>, le criblage haut débit est une approche qui se développe dans une multitude de domaines. Il consiste en un couplage de méthodes de synthèse combinatoire permettant la préparation de bibliothèques de matériaux et la caractérisation automatisée et rapide de leurs propriétés. Son application en science des matériaux vise à accélérer la découverte de nouveaux composés chimiques performants<sup>(2)</sup>. L'initiation de ce type de démarche se justifie d'autant plus aujourd'hui si l'on considère la faible part des matériaux organiques / inorganiques / composites connus, et les limites de la méthode d'étude 'classique' itérative quand il s'agit d'aborder des systèmes complexes (ternaires, quaternaires...) <sup>(3)</sup>.

Le phosphate de lithium amorphe utilisé depuis 25 ans comme électrolyte dans les micro-batteries tout solide au lithium, sous la forme de LiPON, combinent plusieurs propriétés intéressantes. Sa conductivité ionique est certes peu élevée ( $\sim 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>), mais elle est en grande partie compensée par son utilisation sous forme de couche mince (< 1µm). Ce matériau vitreux constitue un milieu isotrope, homogène et présente de bonnes propriétés mécaniques. Sa très faible conductivité électronique et sa quasi-stabilité électrochimique à haut et bas potentiel ( $\sim [4-0]$  V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>) sont des avantages notables. De ce fait, l'amélioration des propriétés de conduction de ce type de matériaux est un enjeu pour leur utilisation comme électrolyte solide ou couche de protection des matériaux d'électrodes (SEI artificielle) dans les accumulateurs tout-solide au lithium (métal).

Les propriétés de conduction ioniques des composés LiPO sont déterminées par la structure du verre et leur composition atomique, qui sont intimement liées. L'augmentation du désordre dans le matériau facilite la conduction des ions lithiums, et peut être générée par deux approches : le *mixed former effect* <sup>(5)</sup> (Si, P, B...) et le *mixed anion effect* <sup>(6)</sup> (O, N, S...). La diversité des composés type-LiPO amorphes Li(P, Si, B, Ge...)(O, N, S...) est donc vaste. L'objectif de notre étude vise à établir une méthodologie de synthèse combinatoire couplée à de la caractérisation haut-débit appliquée à cette classe d'électrolytes solides inorganiques. Cette synthèse combinatoire est réalisée par procédé de co-pulvérisation cathodique magnétron mettant en œuvre simultanément 3 cibles en géométrie inclinée (confocale ou multifocale). Dans le but de valider la méthodologie globale, les composés LiPO(N) issus d'une première cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en géométrie inclinée sont choisis comme cas d'étude préliminaire (fig.1a<sup>(7)</sup>/b).

Dans un premier temps, la synthèse est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron, un procédé de *Physical Vapor Deposition* permettant la synthèse de ces couches minces amorphes. Une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est pulvérisée à partir d'un gaz réactif (argon Ar et/ou azote N<sub>2</sub>) pour former une couche mince sur substrat 4'' de silicium (fig.1b) en regard du matériau cible. La discrétisation d'échantillons sur le wafer permet de synthétiser jusqu'à 76 matériaux Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>N<sub>z</sub>, de compositions et d'épaisseurs variables. Par ailleurs, la pulvérisation magnétron permet le contrôle de nombreux paramètres pouvant avoir un effet sur le dépôt : distance cible-substrat, puissance, pression de la chambre, type de gaz de décharge (Ar et/ou N<sub>2</sub>), etc.



**Figure 1 :** (a) Diagramme ternaire LiPON par Lacivita & coll. (b) Méthodologie de synthèse combinatoire et caractérisations hauts débits (c) Photographie dépôt LiPON sur wafer 4'' (d) Mapping de l'épaisseur d'un wafer LiPO, (e) Distribution du rapport Li/P sur wafer LiPO à partir de mesure ICP (f) Spectre LIBS des raies d'émissions du LiPO sur wafer

La mise en place de caractérisations haut débit des propriétés clés est nécessaire, et passe par moyens automatisés s'adaptant à la géométrie des substrats. Dans le cadre de l'application visée, les propriétés morphologique (épaisseur) (fig.1c/f), physico-chimique (composition élémentaire) (fig.1e/g) et les caractéristiques fonctionnelles (conductivité ionique/électronique) sont étudiées (fig.1d). Plus spécifiquement, l'analyse élémentaire des films déposés est une gageure du fait de la combinaison de plusieurs contraintes liées notamment: (i) à la nature des éléments à doser qui sont majoritairement des éléments légers, dont le Li en particulier; (ii) au besoin d'une analyse localisée sur quelques mm<sup>2</sup>; (iii) à la faible quantité de matière disponible (~ μg); (iv) au besoin de réaliser ces analyses résolues spatialement (cartographie) sur l'ensemble d'un wafer de 100 mm de diamètre ; et enfin (v) à la rapidité de l'analyse. En définitive, seule la *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) semble pouvoir remplir l'ensemble de ces critères<sup>(8)</sup> (fig.1e). Néanmoins, son utilisation dans notre cas précis nécessite un développement important.

Dans ce sens, cette présentation vise à montrer les résultats d'un système LiPO(N) synthétisé avec différents paramètres de pulvérisation cathodique magnétron. La bibliothèque de matériaux est ensuite caractérisée avec la méthodologie haut débit développée.

### Références

1. Á. Furka, **7**, 4 (2002).
2. J. R. Dahn *et al.*, *Chem. Mater.* **14**, 3519–3523 (2002).
3. E. J. Amis, X.-D. Xiang, J.-C. Zhao, *MRS Bull.* **27**, 295–300 (2002).
4. G. Zhao *et al.*, *J. Solid State Chem.* **292**, 121651 (2020).
5. Y. Su *et al.*, *Phys. Status Solidi B.* **254**, 1600088 (2017).
6. N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, *Solid State Ion.* **233**, 73–79 (2013).
7. V. Lacivita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018), doi:10.1021/jacs.8b05192.
8. R. Pamu *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 7259–7267 (2021).