

PhD position: Epitaxial growth of InGaN-based nanostructures for the photo-electrochemical production of hydrogen

CRHEA : Centre Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications
ICPEES : Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé

Keywords : Epitaxy - InGaN - Photoelectrochemistry – Low-carbon H₂

CONTEXT

Dihydrogen H₂ is involved in numerous chemical processes and is emerging as a future energy carrier that can be stored, transported and used on demand as a fuel or to generate electricity via a fuel cell. For economic reasons, 95% of hydrogen is currently produced from fossil fuels. To reduce greenhouse gas emissions, large-scale projects are being developed to produce "low-carbon" hydrogen by electrolysis of water, which can even be "green" by using electricity from renewable sources. Indeed, photocatalytic water splitting and photoelectrochemical (PEC) approaches developed at research level do not require an external supply of electricity, since they rely solely on solar energy for the production of high-purity H₂, which is particularly suitable for fuel cell applications. The principle of these approaches is based on the use of semiconductor materials (SCs) that can efficiently absorb photons to generate charge carriers (electron-hole pairs), transport these charges to the reaction sites before they recombine and facilitate the targeted oxidation and reduction reactions.

Among the materials considered for these systems, **InGaN/GaN alloys** have the advantage of having a bandgap that can cover the entire visible range by varying the indium composition while maintaining good stability in an acidic environment. It is thus estimated that with 50% indium (with a band gap energy $E_g \approx 1.7$ eV) it is possible to collect a large part of the solar spectrum while having valence and conduction band levels ideally placed for the oxidation reactions and reduction of water. We could thus obtain theoretical STH efficiency of 27%, much higher than the metal oxides used such as TiO₂ or WO₃ [1].

Moreover, beyond the intrinsic properties of the material, we can increase the efficiency of the devices by optimizing their morphology. For example, the use of nanostructures such as **nanowires** increases the active surface area as compared to a planar layer ensuring a greater number of sites available for photoelectrochemical reactions.

The epitaxy of InGaN alloy with a high indium composition is, however, a challenge due to the phase separation phenomena between the two binaries InN and GaN and the formation of dislocations at the layer-substrate interface. Two approaches currently being explored at CRHEA are being considered. The first consists of carrying out the growth by MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) of InGaN on GaN nanowires in "core-shell" geometry in order to take advantage of the excellent structural quality of the nanowires and the growth on their non-polar lateral facets [2]. The second consists of carrying out the growth of InGaN on porous GaN to benefit from the relaxation of the substrate stress and increase the indium content.

OBJECTIVES

The objective of this thesis is to produce, following these two precedent approaches, nanostructures based on InGaN alloys with a high indium content and to use them as photoelectrodes for the PEC production of H₂ with a high efficiency greater than 10%. In addition, to improve the transfer of photogenerated charges and the stability of the material, the deposition on the surface of the SC of a transition metal oxide co-catalyst or a transition metal dichalcogenide of the MoSe₂ type is considered.

THESIS ENVIRONMENT

This thesis is funded by the CNRS MITI “HydroGaN” project bringing together CRHEA and ICPEES specialized respectively in the fabrication of nitride materials and heterogeneous catalysis processes. Figure 1 shows GaN nanostructures on silicon substrate produced in 2023 at CRHEA and the photoelectrochemical measurement bench available at ICPEES. The student will thus be able to benefit from the complementary expertise of the two laboratories.

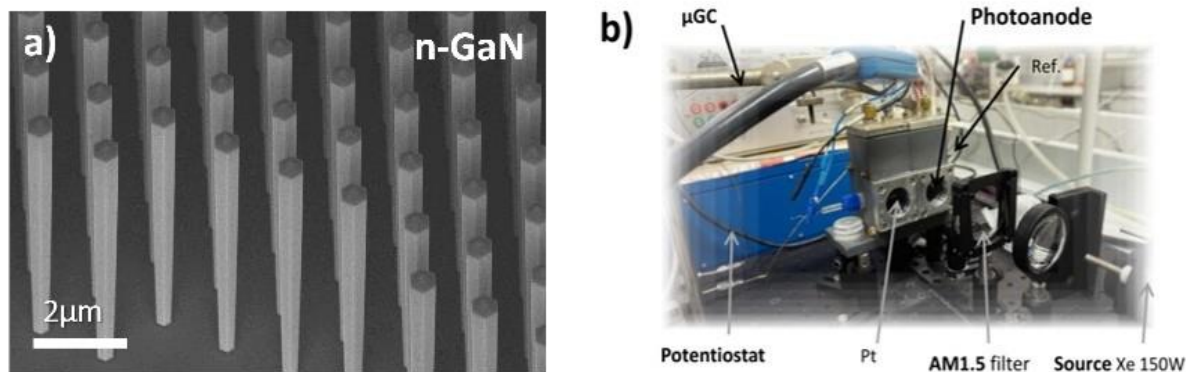


Figure 1: (a) SEM images of GaN nanowires after MOCVD growth; (b) Image of the photoelectrochemical measuring bench and the photoelectrochemical cell used at ICPEES

More precisely, he/she will perform the epitaxial growth (MOCVD and MBE) and characterization by Scanning and Transmission electronic microscopy (SEM, TEM) and Cathodoluminescence at CRHEA and will participate in photoelectrochemical performance measurements at ICPEES [3] (cyclic voltammetry measurements for photo conversion, impedance spectroscopy, gas chromatography under irradiation for the production of H₂ and O₂). He/She will thus follow all the stages, from the growth of nanostructures to their photoelectrochemical characterization. In practice, the doctoral student will be based at CRHEA (located in Valbonne) and will make stays of one or several months depending on the results obtained at ICPEES (in Strasbourg) to characterize the samples he/she has produced. He/she will communicate the results through scientific publications as well as at conferences. The thesis will be carried out under co-supervision between the CRHEA (supervision Blandine Alloing) and the ICPEES (co-supervision Thomas Cottineau).

PROFILE

The candidate will thus have the opportunity to work on an interdisciplinary subject, on the border between materials physics and chemistry, and with strong environmental and societal issues. He/she must have a master degree (or equivalent) in materials science or condensed matter physics, enjoy experimental work with the desire to learn different fabrication and characterization techniques. He/she must be prepared to travel between the 2 partner laboratories. Good communication skills and team spirit are therefore required.

To apply, the candidates should send CV, Master’s results, cover letter and contact details of 2 referees to the following persons:

Blandine Alloing	phone : +33 4 93 95 42 06	email : ba@crhea.cnrs.fr
Thomas Cottineau	phone : +33 3 68 85 28 14	email : cottineau@unistra.fr

References:

- [1] J. Lin et al. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2005677 (2020)
- [2] J. Bosch et al. *Crystal Growth & Design*, **22**, 5206 (2022)
- [3] T. Favet et al. *Materials Today Energy* **37**, 101376 (2023)

Proposition de thèse: Croissance épitaxiale de nanostructures à base d'InGaN pour la production photo-électrochimique d'hydrogène

CRHEA : Centre Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications

ICPEES : Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé

Mots clefs : Epitaxie - InGaN - Photoélectrochimie – H₂ décarboné

CONTEXTE :

Le dihydrogène H₂ est impliqué dans de nombreux processus chimiques et émerge comme un vecteur d'énergie d'avenir stockable, transportable et utilisable sur demande comme combustible ou pour la production électrique via une pile à combustible (PaC) avec pour seule émission, de l'eau. Actuellement pour des raisons économiques l'hydrogène est produit à 95% à partir d'énergie fossiles. Pour réduire l'émission de gaz à effet de serre, des projets de grande ampleur se développent pour produire de l'hydrogène « bas carbone » par électrolyse de l'eau et qui peut même être « vert » en utilisant de l'électricité d'origine renouvelable.

En effet, la photocatalyse de l'eau et les approches photoélectrochimiques (PEC) de type « feuille artificielle » développées au niveau de la recherche ne nécessitent pas d'apport externe d'électricité puisqu'elles reposent uniquement sur l'apport d'énergie solaire pour la production d'H₂ de grande pureté, particulièrement adapté pour les applications en PaC. Le principe de ces approches repose sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs (SCs) pouvant absorber efficacement les photons pour générer des porteurs de charge (paires électron-trou), transporter ces charges vers les sites réactionnels avant qu'elles ne se recombinent et faciliter les réactions d'oxydation et de réduction ciblées.

Parmi les matériaux envisagés pour ces systèmes, **les alliages InGaN/GaN** présentent l'avantage d'avoir une bande interdite pouvant couvrir tout le domaine du visible en variant la composition d'indium tout en gardant une bonne stabilité en milieu acide. On estime ainsi qu'avec 50% d'indium (avec une énergie de bande interdite $E_g \approx 1.7$ eV) il est possible de collecter une large partie du spectre solaire tout en ayant des niveaux de bande de valence et de conduction idéalement placés pour les réactions d'oxydation et réduction de l'eau. On pourrait ainsi obtenir des rendements théoriques STH de 27%, bien supérieurs aux oxydes métalliques utilisés tels que le TiO₂ ou le WO₃ [1].

Au-delà des propriétés intrinsèques du matériau, on peut augmenter l'efficacité des dispositifs en jouant sur leur morphologie. L'utilisation de nanostructures telles que **les nanofils** permet d'augmenter la surface active comparativement à une couche planaire assurant un plus grand nombre de sites disponibles pour les réactions photoélectrochimiques.

L'épitaxie d'alliage InGaN à forte composition en indium est cependant un challenge en raison des phénomènes de séparation de phase entre les deux binaires InN et GaN et la formation de dislocations à l'interface couche-substrats. Deux approches actuellement explorées au CRHEA sont envisagées pour y répondre. La première consiste à réaliser la croissance par MOCVD (Metal Organic Vapor Phase Deposition) d'InGaN sur des nanofils GaN en géométrie « cœur-coquille » afin de tirer parti de l'excellente qualité structurale des nanofils et de la croissance sur leurs facettes latérales non polaires[2]. La seconde consiste à réaliser la croissance d'InGaN sur GaN poreux obtenu par MBE (Molecular Beam Epitaxy) pour bénéficier d'une relaxation de la contrainte du substrat et augmenter la teneur en indium.

OBJECTIFS :

L'objectif de ce sujet de thèse est ainsi de réaliser des nanostructures à base d'alliages InGaN à fort taux d'indium puis de les utiliser comme photoélectrodes pour la production PEC d'H₂ avec une efficacité supérieure à 10%. De plus pour améliorer le transfert de charges photogénérées et la

stabilité du matériau, le dépôt en surface du SC d'un co-catalyseur d'oxyde de métaux de transition ou d'un dichalcogénure de métal de transition de type MoSe_2 est envisagé.

ENVIRONNEMENT :

Cette thèse est financée dans le cadre du projet CNRS MITI "HydroGaN" regroupant le CRHEA et l'ICPEES spécialisés respectivement dans la fabrication de matériaux nitrures et les procédés de catalyse hétérogène. La figure 1 présente des nanostructures GaN sur substrat silicium réalisées en 2023 au CRHEA et le banc de mesure photo-électrochimique disponible à l'ICPEES. Le/la doctorant(e) pourra ainsi bénéficier de la complémentarité des expertises des deux laboratoires.

Plus précisément il/elle utilisera **les outils de croissance épitaxiale (MOCVD et MBE) et de caractérisations (microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM), cathodoluminescence)** disponibles au CRHEA et participera aux **mesures de performances photoélectrochimique à l'ICPEES** [3] (mesures de voltamétrie cyclique pour la photo conversion, spectroscopie d'impédance, chromatographie en phase gaz sous irradiation pour la production de H_2 et O_2). Il/elle participera ainsi à toutes les étapes, de la fabrication des nanostructures à leur caractérisation photoélectrochimique et communiquera ses résultats à travers des publications scientifiques ainsi qu'en conférences. En pratique la thèse sera basée au CRHEA à Valbonne mais plusieurs missions (d'un à plusieurs mois en fonction des résultats obtenus) auront lieu à l'ICPEES à Strasbourg pour caractériser les échantillons. La thèse se déroulera en co-direction entre le CRHEA (direction Blandine Alloing) et l'ICPEES (co-direction Thomas Cottineau).

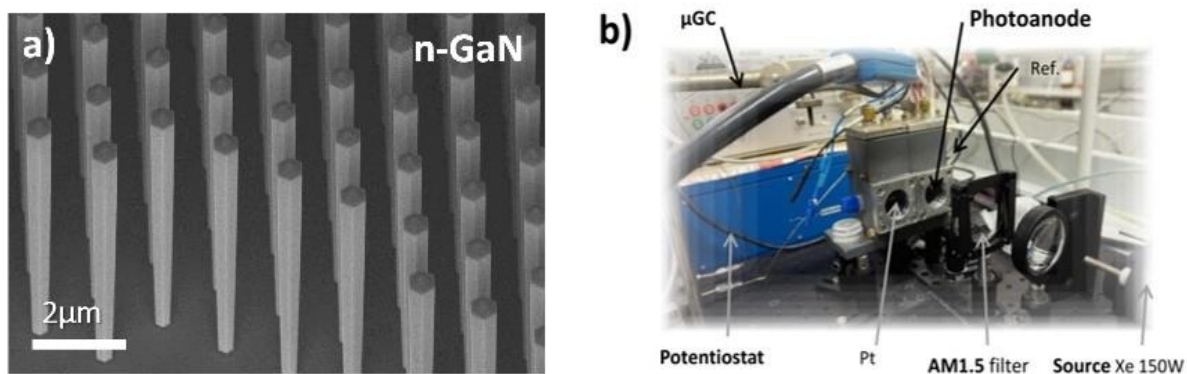


Figure 1 : (a) Images SEM de nanofils de GaN après croissance MOCVD ; (b) Image du banc de mesure photoélectrochimique et de la cellule photoélectrochimique utilisée à l'ICPEES.

PROFIL :

Le(la) candidat(e) doit être titulaire d'un diplôme de Master (ou équivalent) en physique, chimie ou science des matériaux. Il/elle doit montrer un goût prononcé pour le travail expérimental et la volonté d'apprendre différentes techniques de fabrication et de caractérisation. Il/elle doit être préparé(e) à voyager entre les 2 laboratoires partenaires. Aussi de bonnes capacités de communication et un goût pour le travail en équipe sont également nécessaires.

Pour candidater, merci d'envoyer un CV détaillé, notes de Master, lettre de motivation, et le contact de deux personnes de référence, aux contacts ci-dessous :

Blandine Alloing tel : 04 93 95 42 06 email : ba@crhea.cnrs.fr
 Thomas Cottineau tel : 03 68 85 28 14 email : cottineau@unistra.fr

Références :

- [1] J. Lin et al. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2005677 (2020)
- [2] J. Bosch et al. *Crystal Growth & Design*, **22**, 5206 (2022)
- [3] T. Favet et al. *Materials Today Energy* **37**, 101376 (2023)