

Spécialité : PHYSIQUE / Physique de la matière condensée

[Laboratoire : /SPEC/LNO](#)

Réactivité des surfaces d'oxydes spinelles en fonction de la composition en cation

Responsable de stage : MAGNAN Helene

helene.magnan@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 94 04

Stage pouvant se prolonger en thèse : Non

Durée du stage : 6 mois

Résumé:

Des films minces d'oxydes fer de composition $M_{1-3x}Fe_{2+2x}O_4$ (avec $M = Co, Ni$ et Cu) seront réalisés par épitaxie par jet moléculaire et caractérisés. La réaction et la modification de la surface vis à vis d'un électrolyte aqueux seront étudiés en détail en fonction de la composition de l'échantillon dans différentes conditions expérimentales.

Sujet :

La (photo)électrolyse est un moyen pour produire de l'hydrogène ou réduire le CO_2 . Dans ce dispositif, la réaction chimique se produit à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Pour améliorer les performances il est nécessaire de caractériser cette interface en conditions réelles. Dans le cadre du projet ANR OPTYMAL nous avons développé une expérience permettant d'étudier in situ la réactivité d'électrodes solides avec un électrolyte aqueux pour différentes conditions expérimentales (pH, lumière, champ électrique, champ magnétique, taux de CO_2 dissous?). Ainsi nous pouvons caractériser la structure électronique et la structure cristallographique de l'électrode après exposition. Les (photo)anodes les plus performantes sont obtenues avec des oxydes métalliques et parmi eux les oxydes fer (hematite $\alpha-Fe_2O_3$), maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$), spinelle ($CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$) sont prometteurs. Dans le groupe LNO du SPEC, nous nous intéressons depuis plusieurs années à améliorer les propriétés des (photo) électrodes à bases d'oxydes. Plus précisément, nous préparons par jet moléculaire assisté par plasma d'oxygène des films minces épitaxiés déposés sur un substrat monocristallin avec des paramètres contrôlés (épaisseur, dopage, stœchiométrie).

Dans le cadre du stage proposé, on préparera différents films d'oxydes de structure spinelle avec différentes compositions : $M_{1-3x}Fe_{2+2x}O_4$ (avec $M = Co, Ni$ et Cu) sur du Pt(001). Les dépôts seront déposés par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'oxygène atomique. La structure cristalline sera déterminée in situ et en temps réel grâce à la diffraction d'électrons rapides (RHEED). La stœchiométrie des films sera déterminée par spectroscopie d'électrons Auger et par photoémission (XPS), avant et après le dépôt d'une goutte d'électrolyte sur la surface dans différentes conditions expérimentales (pH, lumière, champ électrique, champ magnétique, taux de CO_2 dissous?). Les propriétés de photo-électrolyse (photo-courant, rendement) seront mesurées en lumière blanche et en lumière monochromatique et corrélées aux mesures de réactivité.

Le (la) candidat(e) abordera les techniques d'ultra-vide associées à la croissance par épitaxie par jets moléculaires (dépôt de couches minces, caractérisations in situ) ainsi que la caractérisation électrochimique de photo-anodes. Le caractère multi-disciplinaire du sujet sera très enrichissant pour le (la) candidat(e). Les couches élaborées durant ce stage s'inscrivent dans le cadre de recherches à long terme dans le groupe.

Reactivity of spinel oxide surfaces as a function of cation composition

Abstract:

Thin epitaxial iron oxides films ($M_{1-3x}Fe_{2+2x}O_4$ (with $M = Co, Ni$ and Cu)) will be prepared by atomic oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy and characterized. The reaction and modification of the surface with respect to an aqueous electrolyte will be studied in detail as a function of the composition of the sample and under different experimental conditions.

Subject :

Photoelectrolysis can be a solution to produce hydrogen or reduce CO_2 . In such device, the chemical reaction occurs at the interface between the electrode and the electrolyte. To improve performance it is necessary to characterize this interface in realistic conditions. In the ANR OPTYMAL project, we developed an experiment to study in situ the reactivity of solid electrodes with an aqueous electrolyte in different experimental conditions (pH, light, electric field, magnetic field, dissolved CO_2 level ...). Therefore, we will be able to characterize the electronic structure and the crystallographic structure of the electrode after exposure. The most efficient (photo)anodes are obtained with metal oxides and among them iron oxides (hematite $\alpha-Fe_2O_3$), maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$), spinel ($CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$) are promising. In the LNO group at SPEC, we have been interested for several years in improving the properties of (photo) oxide-based electrodes. More precisely, epitaxial oxide thin films with controlled doping levels, defects, thicknesses and crystallographic structures were prepared by Atomic Oxygen plasma assisted Molecular Beam Epitaxy (AO-MBE) on single crystalline substrates. In the present internship we propose to prepare different oxide films of spinel structure with different composition: $M_{1-3x}Fe_{2+2x}O_4$ (with $M = Co, Ni$ and Cu) on Pt(001). The crystal structure will be determined in situ by electrons diffraction (RHEED). The stoichiometry of the films will be determined by Auger electron spectroscopy and photoemission (XPS), before and after the deposition of a drop of electrolyte on the surface under different experimental conditions (pH, light, electric field, magnetic field, dissolved CO_2 level?). Photo-electrolysis properties (photo-current, efficiency) will be measured in white light and monochromatic light and correlated to reactivity measurements.

The candidate will cover ultra-high vacuum techniques associated with growth by molecular jet epitaxy (thin film deposition, in situ characterizations) as well as the electrochemical characterization of photoanodes. The multi-disciplinary nature of the subject will be highly instructive for the candidate. The layers developed during this internship are part of the group's long-term research program.

Contact: Helene Magnan (helene.magnan@cea.fr)
