



**HAL**  
open science

# Vers de nouvelles solutions solides thermoélectriques de type p à base de SrTiO<sub>3</sub>

Marc D Esperonnat

► **To cite this version:**

Marc D Esperonnat. Vers de nouvelles solutions solides thermoélectriques de type p à base de SrTiO<sub>3</sub>. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2023. Français. NNT : 2023ECDL0012 . tel-04132930

**HAL Id: tel-04132930**

**<https://theses.hal.science/tel-04132930v1>**

Submitted on 19 Jun 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.



ÉCOLE  
**CENTRALE** LYON

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

**Opérée au sein de l'Ecole Centrale de Lyon**

**N° d'ordre NNT : 2023ECDL0012**

**Ecole Doctorale N° 160**

**Electronique, Electrotechnique et Automatique**

**Spécialité de doctorat : Electronique, micro et nano-électronique, optique et laser**

Préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Soutenue publiquement le 02 mars 2023, par :

**Marc d'Esperonnat**

---

**Vers de nouvelles solutions solides thermoélectriques de  
type *p* à base de  $\text{SrTiO}_3$**

---

**Devant le jury composé de :**

Alexandre Tallaire,	Directeur de Recherche (CNRS), IRCP, Paris	Président/Rapporteur
Denis Remiens,	Professeur, Université de Valenciennes, IEMN	Rapporteur
Karine Dumesnil,	Chargée de Recherche (CNRS), IJL, Nancy	Examinatrice
Pierre-Olivier Chapuis,	Chargé de Recherche (CNRS), CETHIL, Lyon	Examineur
Christophe Adessi,	Maître de conférences, UCBL, ILM, Lyon	Invité
Guillaume Saint-Girons	Directeur de Recherche (CNRS), INL, Lyon	Directeur de thèse
Romain Bachelet,	Chargé de Recherche (CNRS), INL, Lyon	Encadrant de thèse



# Tables des matières :

---

Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Introduction : contexte, état de l'art et objectifs.....	3
1.1) Contexte.....	3
1.1.1) Contexte général.....	3
1.1.2) Récupération d'énergie thermique et génération d'électricité.....	3
1.2) Thermoélectricité.....	5
1.2.1) Histoire et introduction .....	5
1.2.1.1) Effet Seebeck .....	5
1.2.1.2) Effet Peltier .....	6
1.2.2) Facteur de mérite d'un matériau.....	8
1.2.3) Conductivité électrique.....	9
1.2.4) Conductivité thermique .....	10
1.3) Matériaux thermoélectriques actuels .....	11
1.3.1) Matériaux standards .....	11
1.3.2) Matériaux alternatifs .....	12
1.3.2.1) Matériaux hors oxyde .....	12
1.4) Oxydes Pérovskites thermoélectriques .....	15
1.4.1) Avantages et défis.....	15
1.4.2) Etat de l'art .....	16
1.4.2.1) Oxydes pérovskites de type n .....	16
1.4.2.2) Oxydes pérovskites de type p .....	17
1.5) Module Thermoélectrique .....	18
1.5.1) Introduction .....	18
1.5.2) Facteur de mérite et performances.....	19
1.5.3) Architectures de micromodules thermoélectriques.....	20
1.6) Objectifs de la thèse.....	22
1.7) Références.....	23
Chapitre 2 : Techniques Expérimentales.....	33
Introduction .....	33
2.1) Epitaxie par jet moléculaire .....	33
2.1.1) Fonctionnement général.....	33
2.1.2) Intérêt de la MBE par rapport aux autres techniques .....	34
2.1.3) Eléments techniques clés.....	35
2.1.3.1) Cellule à Effusion / Cellule de Knudsen.....	35

2.1.3.2) Mesure de flux .....	36
2.1.3.3) Contrôle de la pression d'oxygène.....	38
2.1.4) Les défis de la technique.....	39
2.2) Autres techniques de dépôt utilisées .....	39
2.3) Photolithographie UV .....	40
2.4) Méthodes de caractérisation : .....	41
2.4.1) Caractérisations structurales .....	41
2.4.1.1) RHEED .....	41
2.4.1.2) Réflectométrie des rayons X et Diffraction des rayons X .....	42
2.4.1.2.1) Principe général .....	42
2.4.1.2.2) Montage utilisé .....	43
2.4.1.2.3) La réflectométrie des rayons X (XRR).....	44
2.4.1.2.4) Diffraction des rayons X (XRD) .....	45
2.4.2) Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) .....	46
2.4.3) Caractérisations fonctionnelles .....	48
2.4.3.1) Caractérisations électriques : mesure sous 4 pointes .....	48
2.4.3.2) Caractérisation thermoélectrique.....	48
2.4.2.3) Caractérisations thermiques.....	49
2.5) Références .....	50
Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales de solutions solides $Sr_{1+x}TiO_{3-\delta}$ avec larges déviations cationiques.....	55
Introduction .....	55
3.1) Etat de l'art de l'impact de la déviation de stœchiométrie cationique sur la structure du $SrTiO_3$ .....	55
3.2) Contrôle de la stœchiométrie.....	55
3.2.1) Mesure des reconstructions de surface par diffraction des électrons.....	55
3.2.2) Reconstruction de surface et écart à la stœchiométrie .....	58
3.3) Etude des lacunes / défauts.....	59
3.3.1) Types de défaut.....	59
3.3.2) Impact de l'écart à la stœchiométrie.....	61
3.3.2.1) Excès de Strontium .....	61
3.3.2.2) Excès de Titane .....	70
3.3.3) Influence de la température .....	72
3.4) Conclusion.....	74
3.5) Références : .....	74
Chapitre 4 : Solutions solides à base de $SrTiO_3$ .....	77

4.1) Dopants potentiels pour obtenir un dopage de type P de SrTiO <sub>3</sub> .....	77
4.1.1) Stabilité structurale.....	77
4.1.2) Etat de l'art des oxydes pérovskites potentiellement thermoélectriques de type p : In-SrTiO <sub>3</sub> & Al-SrTiO <sub>3</sub> .....	79
4.1.2.1) Solution solides d'In-STO .....	79
4.1.2.2) Al-STO.....	83
4.1.3) Résultats préliminaires de calculs ab-initio (C. Adessi, ILM).....	85
4.1.4) Solutions solides par MBE.....	86
4.2) Croissance de solution solides SrTi <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	87
4.2.1) Impact de la température de croissance .....	88
4.2.2) Impact du flux d'In et de la vitesse de croissance .....	91
4.2.3) Ségrégation de surface de l'In.....	92
4.3) Solutions solide Al-STO par MBE.....	93
4.3.1) Calibrations, mesures de flux et échantillons réalisés .....	93
4.3.2) Caractérisations structurales .....	95
4.3.2.1) RHEED .....	95
4.3.2.2) XRD.....	95
4.3.3) Mesure de composition .....	97
4.4) Conclusion.....	100
4.5) Références .....	100
Chapitre 5 : Mesure de la conductivité thermique de couches minces par méthode 3- oméga.....	103
5.1) Introduction au principe 3-oméga (3 $\omega$ ).....	103
5.1.1) élévation de température et tension 3 $\omega$ .....	103
5.1.2) Dissipation de chaleur dans un substrat.....	104
5.1.3) Modélisation d'un multicouche.....	105
5.1.4) Montage 3-oméga utilisé au CETHIL.....	107
5.2) Choix de la méthode de dépôt de la couche diélectrique (SiO <sub>2</sub> ) .....	109
5.3) Estimation d'incertitude et ajustement.....	112
5.3) Caractérisation de substrats diélectriques .....	113
5.3.1) Silice fondue.....	113
5.3.2) SrTiO <sub>3</sub> .....	114
5.3.3) Couche de SiO <sub>2</sub> thermique sur silicium intrinsèque .....	115
5.4) Caractérisation de couches thermoélectriques (électriquement conductrices) .....	116
5.4.1) Paramètres géométriques des échantillons et mesure du TCR.....	116
5.4.2) Caractérisations thermiques de couches thermoélectriques Sr-LaCrO <sub>3</sub> sur substrat SrTiO <sub>3</sub> (001) .....	118

5.4.2.1) Caractérisation thermique d'une couche de $\text{SiO}_2$ sur $\text{SrTiO}_3(001)$ .....	118
5.4.2.2) Caractérisation thermique d'un échantillon $\text{Sr-LaCrO}_3$ .....	122
5.5) Conclusion.....	126
5.6) Références .....	126
Conclusion générale et perspectives .....	128

# Introduction générale

Les sources de chaleur représentent une potentielle source d'énergie, on peut ainsi améliorer le rendement de certains appareils qui produisent de la chaleur (voitures, photovoltaïque, microprocesseurs, ...), chaleur qui est traitée souvent comme un déchet, un élément à évacuer du système pour éviter une surchauffe. La thermoélectricité est un moyen de valoriser cette source d'énergie en la convertissant en électricité, vecteur d'énergie bien plus utile que la chaleur. La thermoélectricité a également l'avantage d'être réversible et donc de pouvoir créer une différence de température, ceci pourrait être utile pour activement refroidir ou chauffer un composant.

Les meilleurs matériaux pour la thermoélectricité utilisent souvent des éléments toxiques ou rares, et le matériau final est aussi souvent instable. Un exemple de référence pour des applications au voisinage de la température ambiante est le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ses dérivés, il contient du tellure et du bismuth, éléments rares et toxiques, et le matériau doit être encapsulé pour le protéger. Des matériaux alternatifs sont donc nécessaires. Les oxydes pérovskites de formule chimique  $\text{ABO}_3$  ont de nombreuses propriétés remarquables (ferroélectriques, piézoélectriques, optiques) utiles pour diverses applications (mémoires, actionneurs, capteurs, ...). Ils ont de nombreux avantages tels que leur flexibilité chimique et structurale, ainsi que leur stabilité thermique qui leur confère un intérêt particulier dans le domaine de la thermoélectricité. Les solutions solides de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  (La-STO) conductrices de type n, ont permis d'obtenir des facteurs de puissance thermoélectriques de  $40 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ , comparables à ceux des matériaux de référence comme  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ses dérivés par exemple. Toutefois, leur conductivité thermique reste trop importante. Par ailleurs, la conception d'un module thermoélectrique « pérovskite » nécessite également de disposer d'un oxyde conducteur de type p, ce qui constitue un défi dans cette famille de matériaux.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est la création de nouvelles solutions solides pérovskite de type P et leur caractérisation. L'épitaxie par jet moléculaire (MBE en anglais) permet de croître des matériaux à la composition souhaitée sur demande ce qui permet d'explorer de nouvelles solutions solides, et elle permet d'épitaxier ces couches, c'est-à-dire de garder une continuité cristalline entre la couche et le substrat monocristallin.

Dans un premier chapitre, nous introduisons les concepts de base de la thermoélectricité dans un contexte lié au problème de l'énergie, pour ensuite étudier l'état de l'art concernant les matériaux thermoélectriques tout en expliquant le choix d'étudier les oxydes pérovskites, et enfin nous examinons les différentes architectures de modules thermoélectriques pour présenter leurs avantages et inconvénients.

Dans un second chapitre, nous introduisons l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse, notamment l'ensemble des techniques de croissance d'oxydes pérovskites, de dépôts métalliques et diélectriques mais également l'ensemble des méthodes de caractérisation des échantillons pour étudier notamment leurs propriétés structurales et électriques mais également leur composition chimique.

Dans un troisième chapitre, nous présentons l'amélioration d'une méthode de suivi par RHEED in-situ de la stœchiométrie lors de la croissance de  $\text{SrTiO}_3$  par MBE, nous étudions les effets de grandes déviations cationiques du matériau  $\text{SrTiO}_3$ , notamment sur ses propriétés structurales pour en déduire certains mécanismes de croissance.

Dans un quatrième chapitre, l'objectif est de développer une nouvelle solution solide de  $\text{SrTiO}_3$  thermoélectrique de type p. Pour créer cette solution solide, l'objectif est de substituer l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  par un cation trivalent ( $3+$ ) pour ainsi créer un dopage de type p. Des calculs *ab-initio* ont été réalisés à l'ILM pour étudier l'effet du dopage par différents éléments sur les propriétés thermoélectriques. Ces calculs confirment que le dopage avec  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et deux autres cations en substitution du titane crée bien un semi-conducteur thermoélectrique de type p. Nous montrons dans cette thèse les grandes difficultés liées à la croissance de solutions solides  $\text{Sr}(\text{In}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  par MBE, ensuite nous présentons les résultats concluants concernant la croissance de couches  $\text{Sr}(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  par MBE allant de  $x=0.1$  à  $x=0.5$ , pour enfin étudier ses propriétés structurales en confirmant par plusieurs méthodes la position de l'aluminium en substitution sur le site B.

Dans un cinquième et dernier chapitre, nous effectuons une mesure électrique de la conductivité thermique, pour caractériser la conductivité thermique de substrats et de couches minces ( $<100\text{nm}$ ). Cette méthode est appelée « 3-oméga ». Nous avons caractérisé des couches de  $\text{SiO}_2$  déposée par différentes méthodes pour isoler électriquement la couche thermoélectrique, donc électriquement conductrice, de l'injection de courant en surface pour la suite des mesures. Nous avons également mesuré la conductivité thermique de 3 substrats différents ainsi que la conductivité thermique d'une couche mince conductrice de  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{CrO}_3$  épitaxiée sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , et donnons une première estimation de son facteur de mérite.

# Chapitre 1 : Introduction : contexte, état de l'art et objectifs

## 1.1) Contexte

### 1.1.1) Contexte général

Le rapport « The limits to growth » [1], publié en 1972 par une équipe du Massachusetts Institute of Technology (MIT), établit l'impossibilité de maintenir le niveau de vie actuel à long terme. Pour résumer : la croissance infinie dans un monde fini n'est pas possible. La consommation d'énergie augmente en moyenne d'environ 1.8 à 1.5% par an depuis 1978, et 80% à 90% de cette énergie primaire provient de sources fossiles (produits pétroliers, gaz naturel, charbon) [2]. Les nombreux rapports du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC ou IPCC en anglais) démontrent l'impact des activités humaines (notamment l'émission de CO<sub>2</sub>) sur le climat [3].

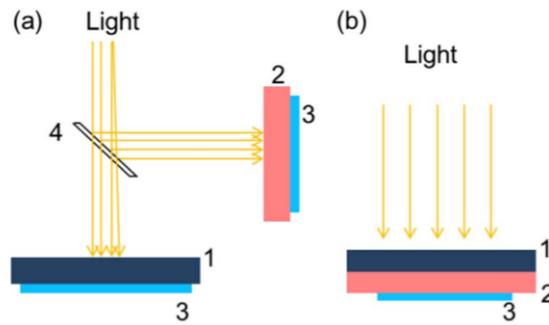
Toute utilisation d'énergie entraîne des pertes lors de sa conversion, il est estimé qu'environ 50% [4] à 72% [5] de l'énergie consommée est perdue après l'ensemble des conversions. Ces pertes se manifestent le plus souvent sous forme de génération de chaleur. Il serait possible de récupérer entre 8% et 12% [6] de cette chaleur évacuée selon les considérations thermodynamiques ou économiques, ce qui permettrait de diminuer la consommation énergétique globale.

De telles sources de chaleur évacuée et potentiellement récupérée sont par exemple les gaz d'échappement des voitures, l'échauffement des panneaux photovoltaïques lors de leur fonctionnement ou encore l'échauffement des micro-processeurs ou autres composants divers de l'industrie optoélectronique.

### 1.1.2) Récupération d'énergie thermique et génération d'électricité

L'effet Thermoélectrique peut être utilisé dans plusieurs contextes de récupération d'énergie thermique pour conversion en électricité [7-13], notamment grâce à l'effet Seebeck décrit dans la section 1.2.1.2.

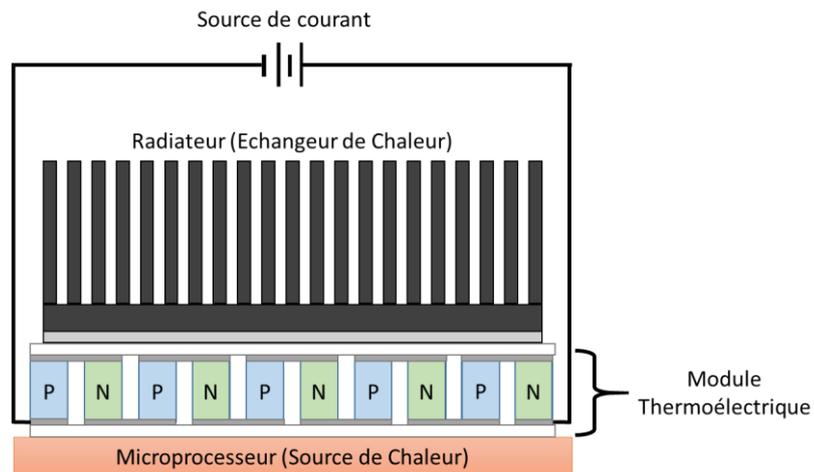
Un exemple est l'ajout d'un module thermoélectrique au pot d'échappement des voitures [14]. En effet, le rendement typique des voitures thermiques est au maximum de l'ordre de 36% pour un moteur à essence et de 42% pour un moteur diesel [15]. Ainsi, plus de la moitié de l'énergie de combustion est perdue sous forme de chaleur dissipée dans l'environnement. Une application se développe actuellement en lien avec la production photovoltaïque. Le rendement des panneaux photovoltaïques est limité par leur échauffement lors de leur exposition au Soleil (mécanismes de désexcitations électroniques émettant de la chaleur [16]). Dans ce contexte, le développement du couplage photovoltaïque-thermoélectricité, [17,18], semble intéressant à la fois pour récupérer passivement de l'énergie et donc augmenter l'efficacité de la conversion [19], mais aussi pour activement refroidir les panneaux photovoltaïques en cas de surchauffe.



**Fig. 3.** PV/TE device: (a) with a reflective component; (b) without a reflective component. 1: PV module; 2: TEG; 3: heat sink; 4: reflective component.

*Figure 1.1 : Représentation de deux architectures du couplage de modules photovoltaïques et thermoélectriques [20]*

Une architecture possible consiste à séparer une partie de la lumière incidente par une lame séparatrice (voir figure 1.1) qui laisse passer les longueurs d’ondes proche du gap éclairer le module photovoltaïque, et sépare les autres longueurs d’onde qui sont essentiellement responsables de l’échauffement du module photovoltaïque. Ces longueurs d’onde vont alors chauffer le module thermoélectrique et permettre la production d’électricité.



*Figure 1.2 : Représentation schématique de réfrigération thermoélectrique sur microprocesseur (ou autre source de chaleur) [21]*

Une dernière possibilité est d’implémenter un module thermoélectrique sur un microprocesseur ou plus généralement un circuit intégré ou un capteur [22,23], comme illustré sur la figure 1.2. Cela permet à la fois de récupérer de l’énergie lors du fonctionnement normal du dispositif par génération passive d’électricité mais aussi de pouvoir refroidir activement le composant lorsque la température devient trop élevée. Ceci pourrait également produire de l’électricité pour alimenter des capteurs autonomes en utilisant un différentiel de température, cela implique pourrait limiter le volume dédié au stockage d’électricité et donc favoriserait la miniaturisation de ces capteurs autonomes.

La pyroélectricité est une autre méthode permettant de valoriser la chaleur inexploitée. L’effet pyroélectrique se manifeste par l’apparition d’un potentiel électrique lors d’une variation de température du matériau, on peut trouver une illustration de cet effet sur la figure 1.3. Elle fonctionne donc avec des changements de température au cours du temps et non une différence spatiale de

température comme la thermoélectricité [24]. Elle peut être utile pour alimenter de petits équipements alimentés par la différence de température du cycle jour/nuit. [25].

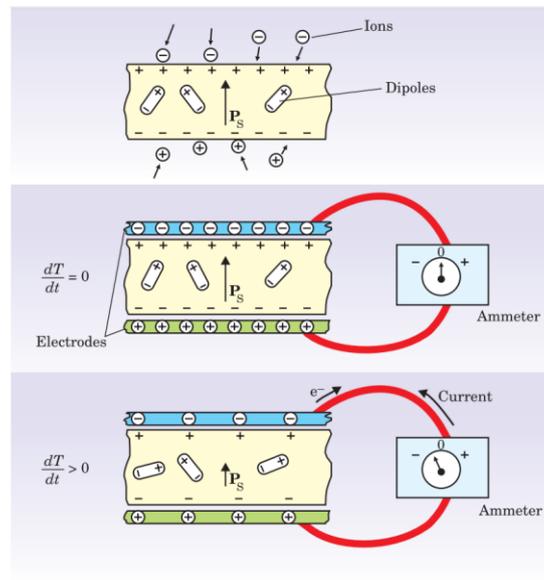


Figure 1.3 : Illustration de l'effet pyroélectrique [24]

L'effet opposé est appelé électrocalorique ouvrant la voie au refroidissement par effet de champ électrique sous conditions adiabatiques [24,26,27]. De manière plus générale, le développement de différents matériaux caloriques (magnétocaloriques, barocaloriques, élastocaloriques, ...) sous différents champs (magnétiques, mécaniques, ...) est en pleine expansion ces dernières années [28,29].

## 1.2) Thermoélectricité

### 1.2.1) Histoire et introduction

#### 1.2.1.1) Effet Seebeck

L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck, il est à la base de la conversion d'énergie thermique en énergie électrique. Une illustration de l'expérience originale est représentée sur la figure 1.4. A la jonction de deux matériaux, lorsqu'une différence de température est imposée, il y a génération d'une différence de potentiel en circuit ouvert, et génération d'un courant électrique en circuit fermé, comme illustré dans la figure 1.5

Une différence de température  $\Delta T = T_1 - T_2$  à la jonction de deux matériaux A et B crée une tension  $V$  en circuit ouvert, le coefficient liant  $V$  et  $\Delta T$  est appelé le coefficient Seebeck et se note  $S$ , il dépend des deux matériaux A et B.  $S$  peut-être négatif ou positif en fonction du sens du courant créé par cette différence de potentiel. On a donc la relation suivante :

$$V = S \times \Delta T \quad (1.1)$$

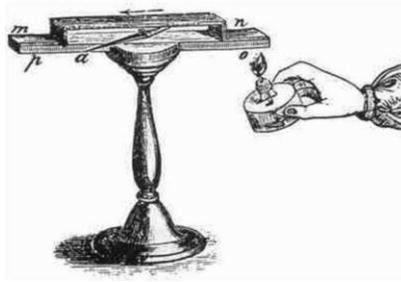


Figure 1.4 : Illustration de l'expérience réalisée par Thomas Johann Seebeck [30]

Cet effet s'explique par la diffusion de porteurs de charge sous l'effet d'un gradient thermique qui crée une différence de potentiel électrique au sein du conducteur. Le type de porteur de charge détermine le sens du champ électrique.

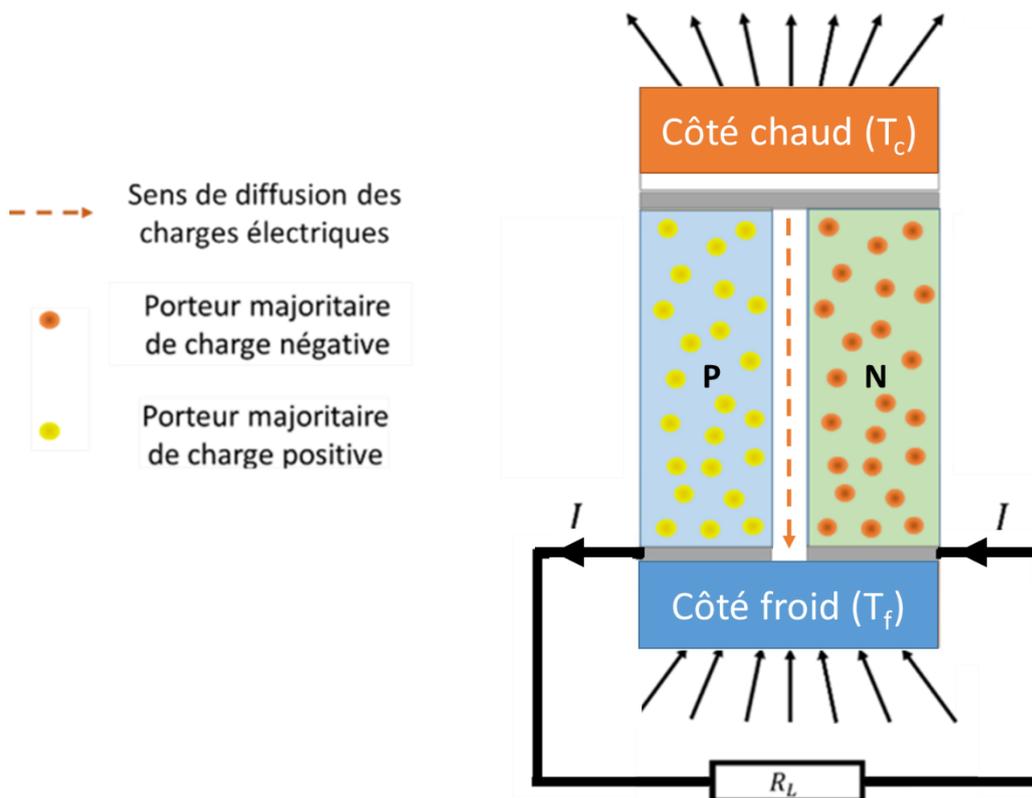


Figure 1.5 : Représentation schématique du fonctionnement de l'effet Seebeck

#### 1.2.1.2) Effet Peltier

L'effet Peltier a été découvert en 1834. En appliquant un courant électrique d'intensité  $I$  passant dans un circuit composé de deux matériaux différents, une différence de température se produit aux jonctions. C'est l'effet inverse de l'effet Seebeck et permet de produire une différence de température en injectant un courant dans le dispositif, on peut donc refroidir un élément (microprocesseur ou un capteur CCD par exemple). En principe, un flux de chaleur de densité  $q_f$  se produit à la jonction froide et un autre flux  $-q_c$  se produit à la jonction chaude, ce qui crée une différence de température entre les deux jonctions, la différence entre les deux flux provient de l'échauffement par effet Joule. Une illustration de l'effet Peltier est visible sur la figure 1.6.

En définissant  $\pi$  comme étant le coefficient Peltier, et  $P$  comme étant la puissance thermique dégagée ou absorbée, on obtient la relation suivante :

$$I = \pi \times P \quad (1.2)$$

L'explication du fonctionnement de l'effet Peltier peut se faire ainsi : un champ électrique met les porteurs de charge en mouvement dans le module thermoélectrique. Lorsqu'ils rencontrent une barrière de potentiel, les porteurs de charge vont prélever de l'énergie dans leur environnement qui vient sous forme d'énergie de fluctuation thermique  $E = k_B T$  pour franchir la barrière de potentiel. Le prélèvement d'énergie thermique par le porteur de charge diminue légèrement la température localement. Le porteur de charge garde cette énergie jusqu'à la rencontre d'une chute de potentiel énergétique où il va se décharger de son énergie sous forme de thermalisation, c'est à dire de relargage d'énergie thermique dans son environnement local, on a donc un échauffement local. Ceci explique la différence de température créée par l'application d'un champ électrique dans le module thermoélectrique. Le rendement, ici nommé « coefficient de performance » (COP), représente le rapport entre l'énergie thermique et l'énergie électrique injectée, voir la partie 1.5.2) pour plus de détails.

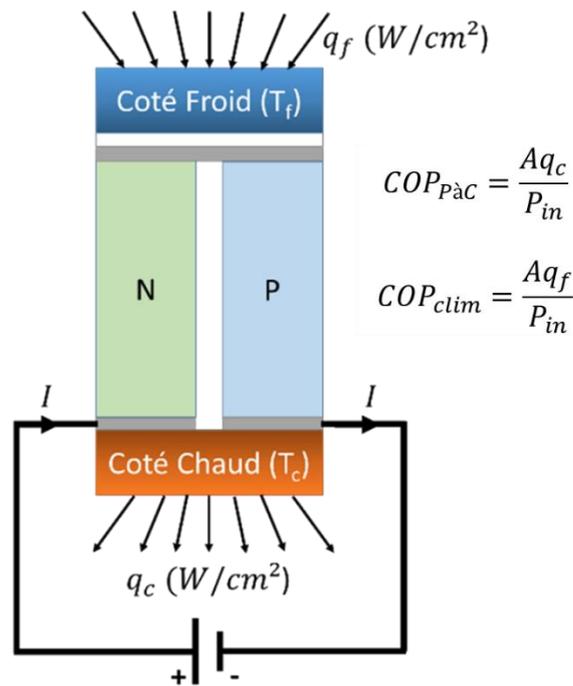


Figure 1.6 : Représentation schématique du fonctionnement de l'effet Peltier

### 1.2.1.3) Effet Thomson

Lord Kelvin, Thomson de son vrai nom, découvre un nouvel effet qui sera baptisé l'effet Thomson : Il se produit lorsqu'il y a une différence de température dans un matériau unique (sans jonction) soumis à un courant électrique, on a alors un transport de chaleur  $dQ = -\tau IdT$  avec  $Q$  le flux thermique en  $W$ ,  $I$  le courant appliqué et  $\tau$  le coefficient Thomson qui est intrinsèque au matériau mesuré en  $V.K^{-1}$ , il peut être négatif ou positif. On peut comparer cet effet à un effet Peltier non pas discret mais continu en toute part de ce matériau. Une explication qualitative de l'effet Thomson est que le flux électrique se propage à travers un matériau dont le coefficient Peltier n'est pas constant (il change du fait de la différence de température).

W. Thomson montre également que les coefficients Seebeck et Peltier sont liés de la manière suivante :

$$\Pi = S * T \quad (1.3)$$

$T$  étant la température de la jonction considérée. Il lie alors le coefficient Thomson au coefficient Seebeck :

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.4)$$

Tous les coefficients thermoélectriques  $S$ ,  $\Pi$  et  $\tau$  sont alors liés, il suffit d'en mesurer un seul et les autres peuvent se déduire de cette première mesure.

En pratique, c'est le coefficient Seebeck qui est utilisé car il est plus simple de le mesurer.

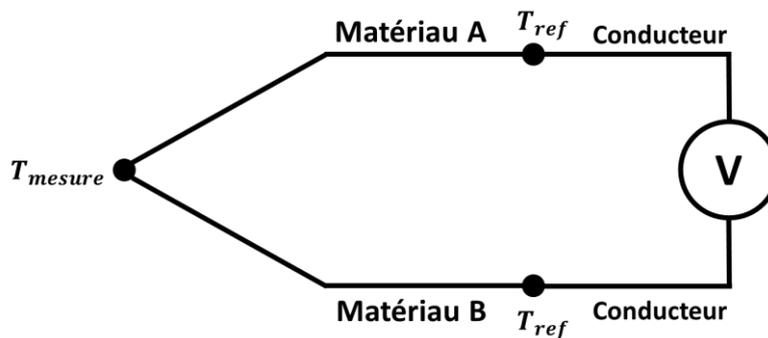


Figure 1.7 : Illustration d'un thermocouple

Une illustration d'un thermocouple est visible sur la figure 1.7. Un thermocouple est constitué de 2 matériaux différents A et B joints en 1 point à la température  $T_{mesure}$ . La jonction entre ces matériaux et le conducteur (souvent du cuivre) doit être maintenue à température de référence stable (souvent température ambiante en pratique). Par effet Seebeck, la différence de température entre les deux jonctions (jonction de référence et la jonction entre A et B) crée une différence de tension à peu près linéaire en fonction de la température dont le coefficient bien connu dépend des matériaux utilisés.

$$V = \int_{T_{ref}}^{T_{mesure}} (S_A(T) - S_B(T)) dT \quad (1.5)$$

### 1.2.2) Facteur de mérite d'un matériau

Le Facteur de mérite thermoélectrique  $z$  (mesuré en  $K^{-1}$ ) est une mesure de la performance d'un matériau thermoélectrique, plus ce facteur de mérite est élevé plus le matériau sera efficace. Comme toute machine thermique, la température de fonctionnement joue un rôle essentiel dans l'évaluation du rendement d'un matériau thermoélectrique qui sera comparée au rendement maximal théorique (rendement de Carnot). Le facteur de mérite thermoélectrique sans unité ( $zT$ ), dépendant donc de la gamme de température moyenne ambiante, est exprimé de la manière suivante :

$$zT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_i + \kappa_e} T \quad (1.6)$$

avec  $T$  la température moyenne de fonctionnement en  $K$ ,  $\sigma$  la conductivité électrique (en  $S.m^{-1}$ ),  $S$  (ou  $\alpha$ ) le coefficient Seebeck (en  $V.K^{-1}$ ), et  $\kappa$  la conductivité thermique (en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ). La conductivité thermique est la résultante de deux contributions : la conductivité thermique propagée par les phonons dans le réseau cristallin ( $\kappa_l$ ) et la conductivité thermique portée par les électrons ( $\kappa_e$ ).

Plus le facteur de mérite est important plus le rendement final sera élevé. Ainsi pour maximiser le facteur de mérite, il faut maximiser la conductivité électrique et le coefficient Seebeck tout en maintenant une conductivité thermique la plus faible possible. Le lien entre facteur de mérite et performance thermoélectriques sont présentées dans la partie 1.5.2).

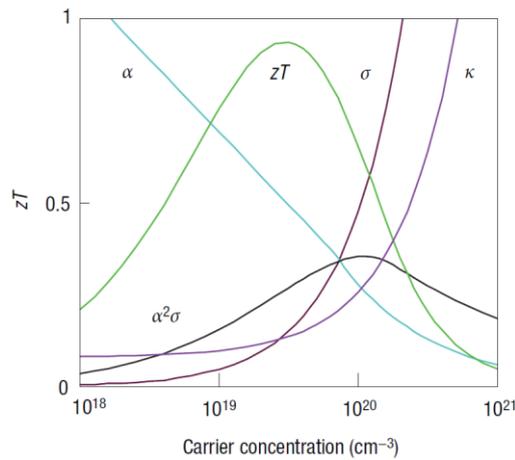


Figure 1.8 : Exemple de facteur de mérite et du dilemme lié à ses paramètres, issue de [31]

Il apparaît toutefois qu'un compromis doit être trouvé entre différents paramètres. Comme illustré sur la figure 1.8, une augmentation de la conductivité électrique  $\sigma$  par l'augmentation de la concentration de porteur de charge implique également une augmentation de la conductivité thermique  $\kappa$  et une diminution du coefficient Seebeck  $S$ , limitant ainsi le facteur de mérite.

### 1.2.3) Conductivité électrique

Le courant électrique généré dans un matériau est donné par la relation suivante :

$$I = \frac{\sigma VA}{L} \quad (1.7)$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $V$  la tension appliquée,  $A$  la section du matériau et  $L$  la longueur sur laquelle la tension est appliquée. On peut décomposer  $\sigma$  en différents éléments :

$$\sigma = n * e * \mu \quad (1.8)$$

où  $n$  est la concentration d'électrons (dans le cas où les porteurs de charge sont des trous on notera cette valeur  $p$ ),  $e$  la charge élémentaire et  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge. La mobilité est décrite par la formule suivante :

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m^*} \quad (1.9)$$

où  $\tau_n$  est le temps de relaxation de l'électron et  $m^*$  la masse effective de l'électron qui évolue comme l'inverse de la dérivée seconde de l'énergie par rapport au vecteur d'onde :

$$m^* = \frac{1}{\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (1.10)$$

Donc, plus la courbure de bande est importante, plus la masse effective sera faible et inversement.

#### 1.2.4) Conductivité thermique

Comme dit précédemment, la conductivité thermique est la résultante de deux composantes : la conductivité thermique du réseau cristallin et la conductivité thermique des électrons. Le rapport de masse entre les électrons et le noyau est grossièrement d'un facteur  $10^4$  à  $10^6$ . Ces deux entités vont donc réagir différemment aux phonons de différentes fréquences, un phonon étant un quantum d'énergie de vibration.

La conductivité du réseau cristallin isotrope est décrite par la relation suivante : [32]

$$\kappa_l = \frac{\int v_s C_p(\omega) L_{ph}(\omega) d\omega}{3} \quad (1.11)$$

où  $L_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons,  $C_p$  est la capacité thermique volumique du matériau et  $v_s$  est la vitesse moyenne des phonons,  $\omega$  étant la pulsation. On peut simplifier cette expression pour avoir :

$$\kappa_l = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \langle M_{ph} \rangle \langle \langle \lambda_{ph} \rangle \rangle \quad (1.12)$$

$\langle M_{ph} \rangle$  étant la moyenne du nombre d'état contribuant à la propagation des phonons dans la fenêtre de conduction de Bose-Einstein, et  $\langle \langle \lambda_{ph} \rangle \rangle$  étant la valeur moyenne du libre parcours moyen des phonons pour chaque canal de conduction des phonons. On peut enfin simplifier cette expression pour finalement obtenir l'expression couramment utilisée :

$$\kappa_l = \frac{1}{3} \langle v_{ph} \rangle C_V \Lambda_{ph} \quad (1.13)$$

$\langle v_{ph} \rangle$  est ici la vitesse moyenne des phonons,  $C_V$  est la capacité calorifique volumique et  $\Lambda_{ph}$  représente le libre parcours moyen des phonons.

Concernant la conductivité thermique électronique, on pense intuitivement qu'elle sera probablement liée à la conductivité électrique. La loi de Wiedmann et Franz [33] fait ce lien à travers cette équation :

$$\kappa_e = \sigma L T \quad (1.14)$$

avec L le nombre de Lorentz défini comme ceci :

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left\{ \left\langle \left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right\rangle^2 \right\} \quad (1.15)$$

Le nombre de Lorentz dépend de la structure de bande, du niveau de dégénérescence et de bien d'autres paramètres, mais il peut être approximé comme ceci dans le cas d'un semi-conducteur 3D non-dégénéré [34] :

$$L \approx 2 \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad (1.16)$$

Dans le cas d'un métal 3D dégénéré, on a plutôt le cas suivant :

$$L \approx \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad (1.17)$$

### 1.3) Matériaux thermoélectriques actuels

#### 1.3.1) Matériaux standards

Les matériaux actuellement utilisés de manière commerciale sont de différents types selon la température de travail. Dans des applications au voisinage de la température ambiante jusqu'aux températures modérées (~400°C), les composés à base de tellure ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ , ...) sont certes efficaces mais souvent toxiques/polluants, instables et contenant des éléments rares (Te, Bi, Sb) (voir figure 1.9 et 1.10) [35-37].

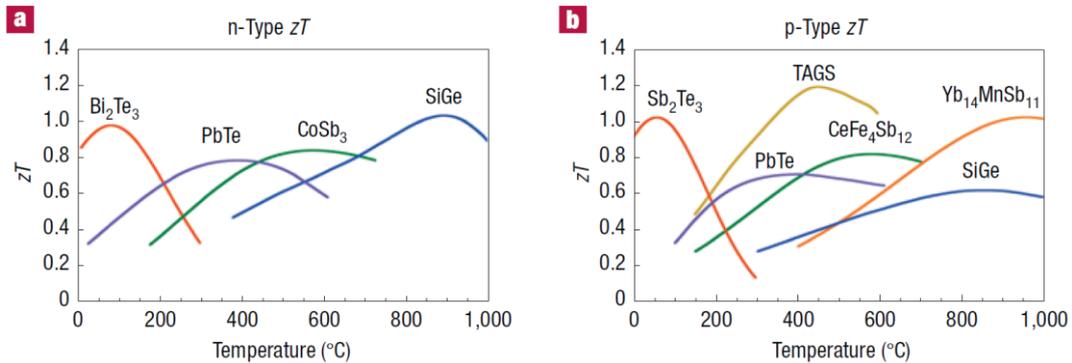


Figure 1.9 : Représentation du facteur de mérite de différents matériaux thermoélectriques standards pour différentes gammes de températures, extrait de la référence [31]

Le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et le  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et leurs différentes solutions solides (rassemblés sous l'appellation  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ ) montrent néanmoins des caractéristiques favorables pour la thermoélectricité. En effet leur faible conductivité thermique de l'ordre de  $1.5 \text{ W.m}^{-1}$  à 300K [38] leur confère un bon facteur de mérite. Cette conductivité thermique peut être encore réduite grâce à l'usage de super réseaux [39,40] et d'autres méthodes comme la nanostructuration [41], l'inclusion de défaut ponctuels et autres défauts [42]. Leur résistivité électrique est faible, elle peut être de l'ordre de la dizaine de  $\mu\Omega.m$  [43]. Ceci permet aux tellurures de Bismuth et autres matériaux apparentés de d'atteindre des facteurs de mérite supérieurs à 1 autour de la température ambiante, certains groupes reportent toutefois des zT allant parfois jusqu'à 2.5 [44,45].

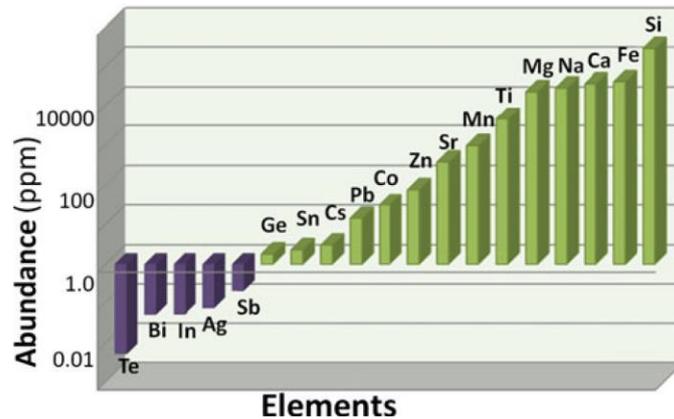


Figure 1.10 : Abondance de certains éléments utilisés en thermoélectricité, issu de la référence [35]

Un autre matériau standard est le PbTe dont le type p, obtenu par un dopage au sodium, peut atteindre un zT proche de 1.4 à 750 K [46]. Concernant le type n, un dopage au germanium permet d'atteindre un zT maximum de 1.47 à 673K [47]. Il faut faire attention à certains résultats qui affichent un zT important, notamment certains qui déclarent un zT légèrement supérieur à 2, car ces résultats sont difficilement reproductibles et des inhomogénéités peuvent induire un zT élevé qui disparaît après recuit [48], sans oublier le problème d'instabilité à haute température. Le PbTe contient du plomb et du tellure, qui sont tous les deux toxiques et le tellure est particulièrement peu abondant comme illustré sur la figure 1.10, ce qui motive la recherche de composés alternatifs.

### 1.3.2) Matériaux alternatifs

#### 1.3.2.1) Matériaux hors oxyde

Pour commencer, les skuttérudites sont l'un des types de composés largement étudiés pour la thermoélectricité. Les skuttérudites sont des structures complexes de composition chimique relativement simple puisqu'elles sont de formule chimique  $MX_3$ , avec M un métal de transition (souvent du Cobalt ou du Nickel) et X un élément de la colonne 5 (N, P, As, Sb, Bi). Les atomes s'organisent en structure cubique comme illustré sur la figure 1.11.

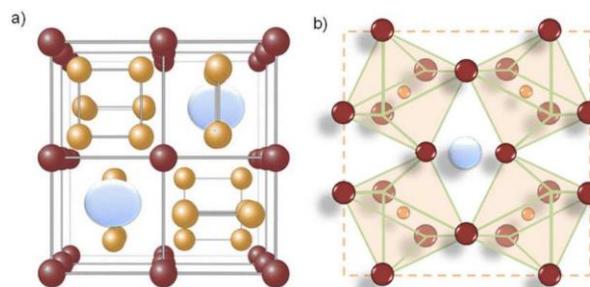


Figure 1.11 : Gauche : (Issu de [49]) Cellule unitaire de la skuttérudite décrite en 1928 par Oftedalet [50], Droite : (Issu de [49]) Structure skuttérudite telle que décrite par Kjekshus et al. en 1974 [51], le métal de transition est en rouge, et les pnictogènes sont en jaune, et les sites vides sont représentés par des sphères en bleu clair.

Ces structures présentent des sites icosaédriques qui peuvent être occupés par un ion lourd, comme un lanthanide par exemple ce qui permet de fortement diminuer la conductivité thermique de ces composés, tout en ne perturbant que très peu la conductivité électrique. Ce point est illustré

par la figure 1.12 où l'ajout d'ytterbium diminue la conductivité thermique d'un matériau sans avoir d'impact majeur sur la conductivité électrique, et augmente ainsi son facteur de mérite. En effet, ceci peut être vu comme la création d'un défaut ponctuel qui diffuse les phonons par la différence de masse importante. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des skuttérudites partiellement remplies, et le remplissage peut changer le type de porteur majoritaire, et donc choisir si le matériau est de type p ou n [52]. De plus, le remplissage du site icosaédrique par différents ions permet d'encore plus diminuer la conductivité thermique, mais cela a aussi un impact sur la conductivité électrique et sur le coefficient Seebeck, mais le facteur de mérite peut toutefois en être amélioré de manière significative.

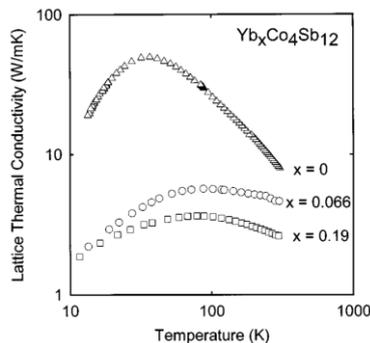


FIG. 1. Thermal conductivity vs temperature for  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  with  $x=0$  (data noted by triangles), 0.066 (circles), and 0.19 (squares).

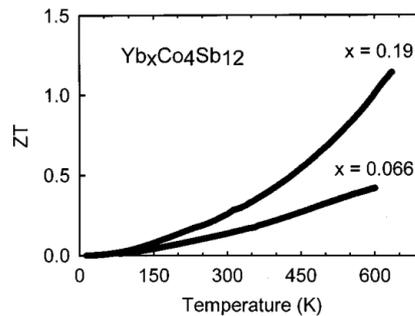


FIG. 3. Thermoelectric dimensionless figure of merit as a function of temperature of  $\text{Yb}_{0.066}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ .

Figure 1.12 : Conductivité thermique et facteur de mérite du composé  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température [53]

Certains composés sont toutefois sensibles à l'oxydation il faut donc les encapsuler car ces matériaux semblent être le plus performants à des températures pouvant être supérieures à 600K, ce qui implique d'autant plus d'oxydation et donc de problèmes de stabilité. [54]. Ces matériaux font partie des meilleurs thermoélectriques actuels [55], mais la présence de certains éléments les rend toxiques, comme l'utilisation d'antimoine qui agit de manière similaire à l'arsenic sous forme d'oxyde.

Les chalcogénures constituent une grande famille regroupant à peu près n'importe quel composé possédant au moins un anion chalcogène (colonne 6). Le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  fait partie de cette classe de matériaux mais, comme mentionné précédemment, il contient des matériaux rares et toxiques en plus d'être instable. Il existe d'autres matériaux dans cette famille des chalcogénures qui n'utilisent pas nécessairement de matériaux rares et/ou toxiques comme les  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  et autres matériaux apparentés. En effet il existe de nombreuses structures :  $\text{Cu}_2(\text{S,Se})$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , et autre. Ces matériaux possèdent un facteur de mérite intéressant grâce à une conductivité thermique très faible.

Les chalcogénures de cuivre binaires tels que le  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{Cu}_2\text{Se}$  peuvent servir de matériaux thermoélectriques à faible coût, mais souffrent de problèmes de migrations d'ions lorsqu'ils sont exposés à des courants électriques de l'ordre de ceux utilisés en thermoélectricité. Ils sont aussi instables lorsqu'ils sont chauffés sous air et même sous diazote [56].

Le  $\text{SnSe}$  arrive à atteindre des conductivités thermiques proches de  $0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [57], certains groupes arrivent à produire des matériaux  $\text{SnSe}$  avec un  $zT$  de 2.5 ou 3 à 700K [58], mais attention à ne pas sous-estimer la conductivité thermique, dans certains cas de tels résultats doivent être examinés avec attention [59].

Les phases Heusler de composition chimique  $X_2YZ$  où X et Y sont en général des métaux de transition et Z un élément d'un group principal, comme par exemple  $Fe_2VAl$ , ont suscité un intérêt croissant et ont montré des résultats intéressants [60]. Les composés dits « Half-Heusler » sont des alliages intermétalliques de Heusler particuliers de composition chimique  $TMX$ , par exemple  $TiNiSn$ ,  $ZrCoSb$  ou encore  $TaFeSb$ . Un excellent  $zT$  de 0.7 à 800K a par exemple été publié [61], dans un composé contenant du Pd (coût élevé). En 2019, un  $zT$  de 1.5 à 973K a été atteint pour un type p de  $Ta_{0.74}V_{0.1}Ti_{0.16}FeSb$  [62], on note toutefois la présence d'antimoine toxique [63] dans ce composé. Bien que la conductivité thermique ait bien été réduite par la création de solutions solides et de nanostructuration, elle reste trop importante comparée aux matériaux standards comme le  $Bi_2Te_3$ . [64].

### 1.3.2.2) Oxydes

Ne seront discutés dans cette partie que les oxydes thermoélectriques qui ne sont pas de structure pérovskite [35,65,66], ces derniers seront traités à part dans la partie 1.4.1.

Les oxydes sont jusqu'à maintenant relativement moins étudiés pour des applications thermoélectriques, mais ils apparaissent de plus en plus comme des composés viables pour leurs nombreux avantages. Par définition oxydés, ils sont donc relativement stables quand exposés à l'air, et également à haute température, ce qui les rend intéressants pour des températures de travail où les autres matériaux thermoélectriques ne seraient pas stables.

Le facteur de mérite est certes un peu plus faible en général comparé aux autres matériaux de type skutterudites et d'autres matériaux présentés brièvement précédemment, mais les oxydes sont en général plus stables et ont un impact environnemental moindre car ils peuvent être composés de cations abondants et peu toxiques.

Dans cette famille de matériaux, on peut trouver des types-p parmi les cobaltites en couche mince [67], des matériaux tels que  $Na_xCoO_2$  [68,69] ou  $Ca_3Co_2O_6$  et  $Ca_3Co_4O_9$  [70].

Ces derniers matériaux semblent prometteurs du fait de leur coefficient Seebeck élevé [71], toutefois la conductivité thermique du  $Ca_3Co_2O_6$  est trop importante donc  $Ca_3Co_4O_9$  reste à privilégier pour les applications thermoélectriques [72]. Le maximum du facteur de mérite se trouve dans les hautes températures, au-delà de 700°C à une valeur autour de 0.4 dans les meilleurs cas [73]

Au sujet de  $Na_xCoO_2$ , la conductivité semble augmenter avec l'addition de sodium jusqu'à environ  $x=0.75$ , et un dopage à l'argent semble pouvoir augmenter sa conductivité et son coefficient Seebeck, pour atteindre un facteur de mérite de 0.9 à 900°C [74], mais ce composé est moins stable que  $Ca_3Co_4O_9$  [75]. On l'a qualifié de « Electron Crystal Phonon Glass » du fait de son alternance de couche de  $CoO_2$  qui agissent comme un cristal pour les électrons et une couche de sodium très désordonnée agissant comme un amorphe pour la diffusion des phonons.

Concernant les types n, mis à part les pérovskites qui seront traités dans la partie 1.4.1, on peut trouver le  $ZnO$  qui, malgré une conductivité thermique un peu trop élevée, réussit à garder une conductivité électrique satisfaisante même à haute température. On peut le doper avec de l'aluminium, du nickel ou du gallium [76,77] pour atteindre un  $zT$  légèrement supérieur à 0.6 à près de 1000°C pour une composition de  $ZnAl_{0.02}Ga_{0.02}O$ .

Il semblerait aussi que le  $In_2O_3:Ge$  montre des qualités thermoélectriques intéressantes [78], qui montre un  $zT$  légèrement supérieur à 0.45 à 1000°C pour une composition de  $In_{1.8}Ge_{0.2}O_3$

On peut également citer le  $\text{BaBi}_2\text{O}_6$  [79] qui obtient un  $zT$  de 0.19 d'après des simulations, mais cela ne règle pas le problème posé initialement du bismuth qui est un métal lourd polluant et rare. On peut y ajouter  $\text{Cd}_3\text{TeO}_6$  qui semble être de type n quand dopé avec de l'indium [80], mais on y retrouve le problème du cadmium et du tellure.

## 1.4) Oxydes Pérovskites thermoélectriques

### 1.4.1) Avantages et défis

La structure pérovskite se définit par une composition chimique de type  $\text{ABX}_3$ , où B est sur les sommets du cube entouré par 6 ions X qui forment un octaèdre  $\text{BX}_6$  autour de l'élément B. L'élément A quant à lui occupe le centre de la maille dans le site octaédrique entouré par des anions X. L'ensemble de la structure est visible sur la figure 1.13.

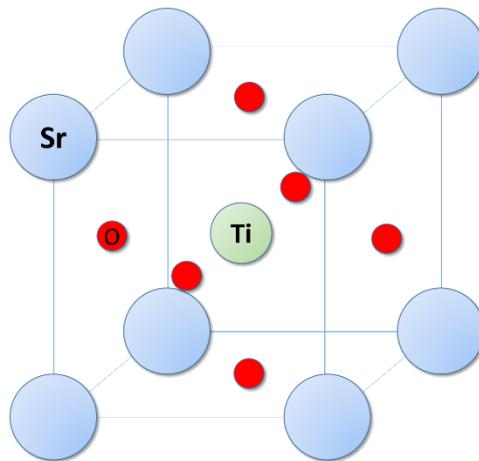


Figure 1.13 : Représentation schématique de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  avec  $\text{SrTiO}_3$  de symétrie cubique comme exemple (strontium en bleu, titane en vert et oxygène en rouge)

Pour savoir quels ions peuvent être combinés pour former une structure pérovskite et avoir une idée a priori de la déformation de la maille, le facteur de tolérance de Goldschmidt a été développé à cet effet [81]. Il dépend du rayon ionique des différents éléments composant la maille. Le facteur de tolérance de Goldschmidt est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}} \quad (1.18)$$

Les différents paramètres sont les rayons ioniques indexés par la lettre correspondant à l'ion qu'il représente dans la structure  $\text{ABO}_3$ . On peut le voir comme le rapport du paramètre de maille imposé par la direction A-O et l'autre imposé par l'axe B-O dans l'hypothèse d'une maille cubique, si ce rapport est trop écarté de l'unité alors les contraintes font que la maille cubique, ou la structure pérovskite, n'est pas favorable.

Pour obtenir un réseau cristallin cubique, il faut un facteur de tolérance de Goldschmidt compris entre 0.9 et 1, c'est le cas du  $\text{SrTiO}_3$  par exemple. Dans le cas où le facteur de tolérance de Goldschmidt est supérieur à 1, le réseau cristallin deviendrait hexagonal ou quadratique, comme le  $\text{BaTiO}_3$  qui possède un facteur  $t=1,063$ . Dans le cas où le facteur de Goldschmidt est approximativement inférieur à 0,9 mais supérieur à 0,7, la structure est plutôt orthorhombique ou rhomboédrique comme le  $\text{CsPbI}_3$

dont le facteur de tolérance est de 0,851 (et peut avoir une structure orthorhombique). Cette flexibilité chimique permet d'accorder leurs propriétés physiques sur une très large gamme, ce qui est avantage dans le domaine de la thermoélectricité (voir sections suivantes).

Il existe également un nouveau facteur de tolérance de Goldschmidt [82] qui permet de prédire si le composé formé aura une structure pérovskite ou non, ce nouveau facteur de tolérance se calcule de la manière suivante :

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left( n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right) \quad (1.19)$$

Ce nouveau facteur de tolérance indique alors si la structure sera une pérovskite ou non si  $\tau$  est respectivement inférieur ou supérieur à 4.18.

En plus de leur flexibilité chimique et stabilité thermique, les oxydes pérovskites ont des paramètres de maille voisins qui leur permettent d'être combinés ensemble par épitaxie. Il a même été montré que certains de ces oxydes pérovskites pouvaient être épitaxiés sur silicium [83,84], ce qui a permis d'intégrer de manière monolithique par épitaxie des oxydes fonctionnels sur Si pour des applications dans le domaine de la microélectronique [85-89].

Toutefois, les oxydes de structure pérovskite présentent une conductivité thermique relativement grande [35], d'environ un ordre de grandeur supérieur aux tellures de bismuth et antimoine, ce qui représente un défi dans le domaine de la thermoélectricité car cela limite leur facteur de mérite.

## 1.4.2) Etat de l'art

### 1.4.2.1) Oxydes pérovskites de type n

Du fait de leur flexibilité chimique, les structures pérovskites peuvent accueillir un grand nombre de cations en solution solide donnant lieu à une grande accordabilité des propriétés physiques. On note par exemple la substitution cationique aliovalente qui permet de faire du dopage électronique contrôlé, très intéressant pour optimiser le facteur de puissance thermoélectrique. Pour réaliser un dopage de type n, le cation substituant doit être de valence supérieure (*e.g.* Nb<sup>5+</sup> sur le site de Ti<sup>4+</sup> dans SrTiO<sub>3</sub>).

Exemple, Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> [90-92]. Comme illustré par la figure 1.14, le lanthane en substitution du strontium crée un type-n en fournissant 1 électron par ion lanthane dans la maille [93-95]. Ainsi, on peut contrôler la concentration de porteur de charge (ici les électrons) en contrôlant la concentration de Lanthane.

L'optimum actuel du facteur de puissance STO type n (La-STO, Nb-STO, B-STO, Gd-STO,...) est proche de 40 μW cm<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup> à 300 K avec 10% de substitution environ, ce qui rivalise avec les meilleurs matériaux thermoélectriques présentés précédemment disponibles à température ambiante. Toutefois sa conductivité thermique reste trop importante pour obtenir un zT compétitif.

Le SrTiO<sub>3</sub> peut également être dopé n avec un cation tel que du niobium sur le site du titane [94,96], ce matériau est devenu un standard de SrTiO<sub>3</sub> dopé n, il est disponible commercialement à différents pourcentages de Nb.

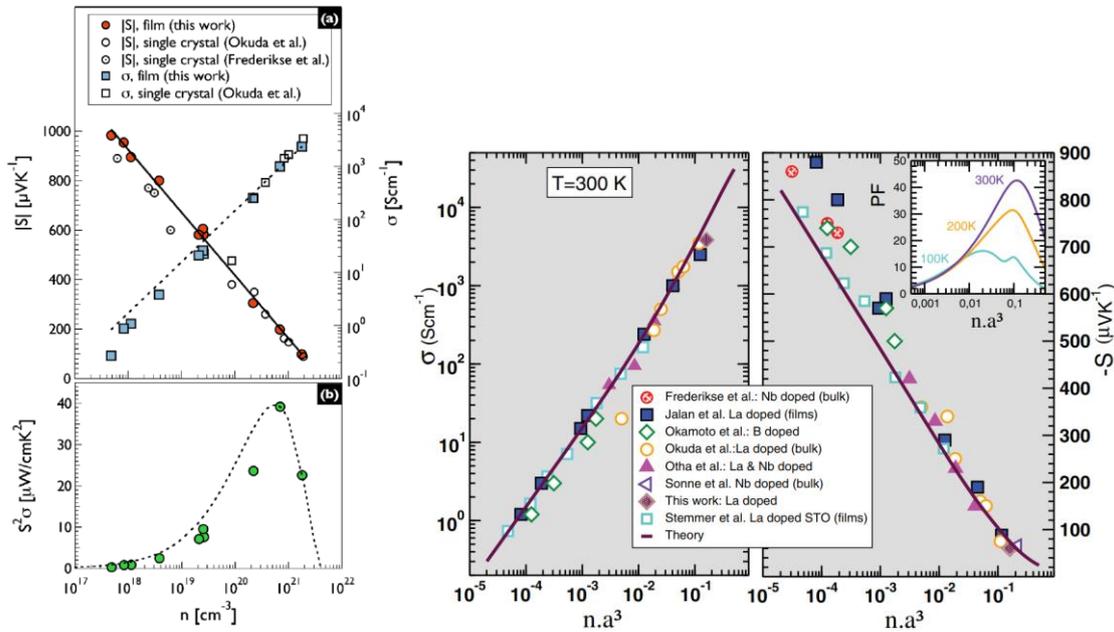


Figure 1.14 : Gauche : partie haute : Coefficient Seebeck et Conductivité électrique en fonction de la concentration d'électron, partie basse : Facteur de puissance en fonction de la concentration d'électron, issu de [91] Droite : Conductivité électrique et coefficient Seebeck en fonction de la concentration de porteur de charges, encadré : Facteur de puissance ( $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) pour différentes températures, issu de [92]

On peut aussi noter que les lacunes d'oxygène permettent de créer un  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  de type n. En effet, une lacune d'oxygène libère 2 électrons qui pourront alors participer à la conduction électronique [97,98]. L'ajout de lacunes d'oxygène modifie aussi le coefficient Seebeck et la conductivité thermique en les diminuant, mais le facteur de mérite final semble au final amélioré [99]. Ces lacunes d'oxygène se forment relativement facilement et elles peuvent aisément cacher un léger dopage de type p ce qui peut poser problème pour l'obtention d'un  $\text{SrTiO}_3$  de type p.

Il existe beaucoup de pérovskites de type n autres que les titanates comme  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ , telles que les solutions solides de manganites comme  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (pour  $x > 0.1$ ) [100]. Ainsi, le  $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  présente un  $zT$  de 0.165 à 1100 K [101]. On peut aussi substituer l'ion Mn par d'autres ions, comme pour former la solution solide  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  qui atteint un  $zT$  de 0.32 à 1070 K [102]. Il y a également la possibilité de doper le  $\text{BaSnO}_3$  avec un ion lanthane pour créer un type-n [103,107] ou encore de doper de la même manière le  $\text{SrVO}_3$  [108-110].

D'autres pérovskites contenant des métaux lourds ont été explorées mais cela pose les mêmes problèmes que les matériaux classiques tels que  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

#### 1.4.2.2) Oxydes pérovskites de type p

La conduction de type P, indispensable pour de nombreuses applications et en particulier pour réaliser un module thermoélectrique, est difficile à obtenir avec les oxydes pérovskites notamment à cause de la grande taille de la bande interdite qui est d'environ 3.2eV [111] mais également la formation possible de lacunes d'oxygène qui produisent un dopage de type n, ce qui peut compenser le dopage p réalisé par dopage ou formation de solutions solides.

On trouve quelques oxydes pérovskites de type p parmi les solutions solides de manganites, comme les solutions solides de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (avec  $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (pour  $x < 0.1$ ) [100]

dont les propriétés ont bien été améliorées par l'utilisation de super-réseaux  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{LaMnO}_3$  crues par PLD sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  [112]. Cependant, le facteur de puissance thermoélectrique de ces manganites reste très faible ( $\sim 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ), presque 4 ordres de grandeur inférieur au type n La-STO.

On peut également citer le cas des chromates, comme par exemple le  $\text{LaCrO}_3$  dopé au strontium qui est de type p [113-115], mais avec un facteur de puissance assez faible, atteignant les  $0,5 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  (2 ordres de grandeur inférieur au La-STO par exemple). La mesure de la conductivité thermique de couches de  $\text{Sr-LaCrO}_3$  est au cœur du chapitre 5.

Les cobaltites sont également étudiées, on peut citer le  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ , qui atteint un facteur de mérite de 0.18 à température ambiante pour un composé polycristallin [116]. Le  $(\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{CoO}_3$  monte à un zT de 0.23 à 573 K, et d'autres exemples utilisant du plomb [117] ou du bismuth [118] sont aussi étudiés mais l'usage du plomb ou du bismuth serait contreproductif ici pour des raisons déjà mentionnées.

## 1.5) Module Thermoélectrique

### 1.5.1) Introduction

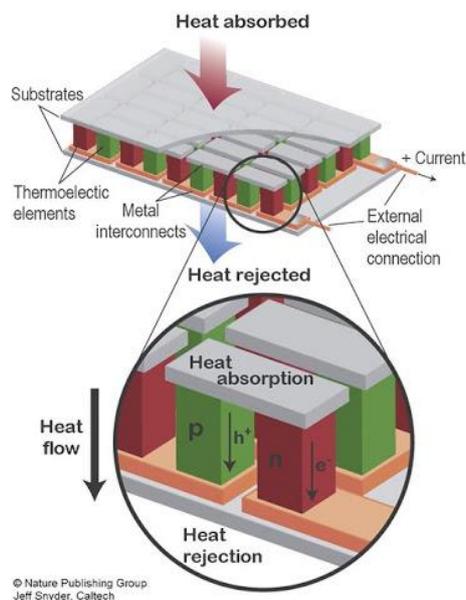


Figure 1.15 : Représentation schématique d'un module thermoélectrique [31]

Un module thermoélectrique est composé de blocs de type n et de type p, chaque bloc est appelé une jambe. La jambe n et la jambe p sont connectés en série électriquement mais sont en parallèle thermiquement, comme illustré sur la figure 1.15. Un module comprend de nombreuses hétérojonctions métal-semiconducteur qui doivent être idéalement de comportement ohmique de très faible résistance de contact (estimée inférieure à  $10^{-10} \Omega \text{ m}^2$  pour des applications de refroidissement, sans quoi il y a échauffement par effet Joule [119]).

Le module thermoélectrique est réversible, c'est-à-dire que l'on peut l'utiliser pour un effet Seebeck ou Peltier, c'est-à-dire en générateur ou réfrigérateur.

### 1.5.2) Facteur de mérite et performances

Dans les deux modes de fonctionnement, un matériau thermoélectrique est caractérisé par son facteur de mérite, il définit la performance du matériau pour un fonctionnement thermoélectrique. Le facteur de mérite pour un matériau unique est défini par l'équation 1.4, mais l'équation d'un module où chaque jambes n et p sont de longueur et de section égale est donnée par [120-125] :

$$z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\{(\lambda_p \rho_p)^{1/2} + (\lambda_n \rho_n)^{1/2}\}^2} \approx \frac{z_n + z_p}{2} \quad (1.20)$$

Ici,  $\rho$  désigne ici la résistivité électrique et  $\lambda$  correspond à la conductivité thermique indexé par le type du matériau, ici type n et type p.

Dans le cas d'un réfrigérateur, la différence maximum de température atteignable est :

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} z T_f^2 \quad (1.21)$$

Ici,  $T_f$  correspond à la température du côté froid et le z est le facteur de mérite. Ceci correspond à un cas parfait ce qui n'est jamais le cas en réalité.

Dans le cas d'une pompe à chaleur, on obtient un coefficient de performance maximum de :

$$COP_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + z_{np} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + z_{np} T_m} + 1} \quad (1.22)$$

Le COP désigne le ratio du flux de chaleur par le travail fourni. Dans le cas d'un réfrigérateur, la chaleur extraite de la source de chaleur est le paramètre clé, dans le cas d'une pompe à chaleur, c'est la chaleur transmise au dissipateur thermique qui est important, donc le flux extrait auquel on ajoute l'effet joule. On a donc la relation suivante :

$$COP_{p\grave{a}c} = COP_{frig} + 1 \quad (1.23)$$

Autrement dit, 1 joule électrique rend 1\*COP joules thermiques, ces joules thermiques sont soit extraite dans le cas d'un réfrigérateur, soit transmise au dissipateur de chaleur dans le cas d'une pompe à chaleur. L'extraction et le déplacement d'un joule thermique peut consommer moins d'énergie que la génération d'un joule thermique par effet Joule. C'est la raison pour laquelle la pompe à chaleur est en général un moyen de chauffage domestique bien plus performant qu'un chauffage électrique classique d'un point de vue thermodynamique.

Dans le cas d'un générateur, l'efficacité de conversion est définie par :

$$\eta = \frac{(T_f - T_c)(\sqrt{1 + z_{np} T_m} - 1)}{T_f(\sqrt{1 + z_{np} T_m} + T_c/T_f)} = \frac{(T_f - T_c)}{T_f} \eta_r \quad (1.24)$$

avec

$$\eta_r = \frac{(\sqrt{1 + z_{np}T_m} - 1)}{(\sqrt{1 + z_{np}T_m} + T_c/T_f)} \quad (1.25)$$

On voit ici le rendement comme un pourcentage du rendement de Carnot, qui est la limite thermodynamique de toute machine thermique. En plus du rendement limité par les matériaux thermoélectriques utilisés, il y a de nombreuses pertes à prendre en compte, notamment dues aux jonctions thermiques entre les côtés chaud et froid, aux connections électriques qui impliquent de résistances de contacts et bien d'autres.

En pratique, les rendements de modules thermoélectriques sont assez bas, ils sont de quelques pourcents dans le meilleur des cas. On peut voir une comparaison de rendement d'un module thermoélectrique pour différentes valeurs de  $zT$  par rapport à d'autres rendements de machine thermiques génératrices d'électricité sur la figure 1.16. On y voit ainsi que le rendement de machines thermoélectriques atteint difficilement 10% pour un facteur de mérite  $zT = 1$  qui est la référence actuelle. Ce rendement est bien plus faible que celui de machines thermodynamiques classiques (centrales thermiques fossiles ou nucléaires) qui peut atteindre 30% à 45%. Pour obtenir des rendements similaires à ces machines thermiques, il faudrait atteindre un facteur de mérite d'au moins  $zT = 10$  environ, ce qui n'est pas possible actuellement.

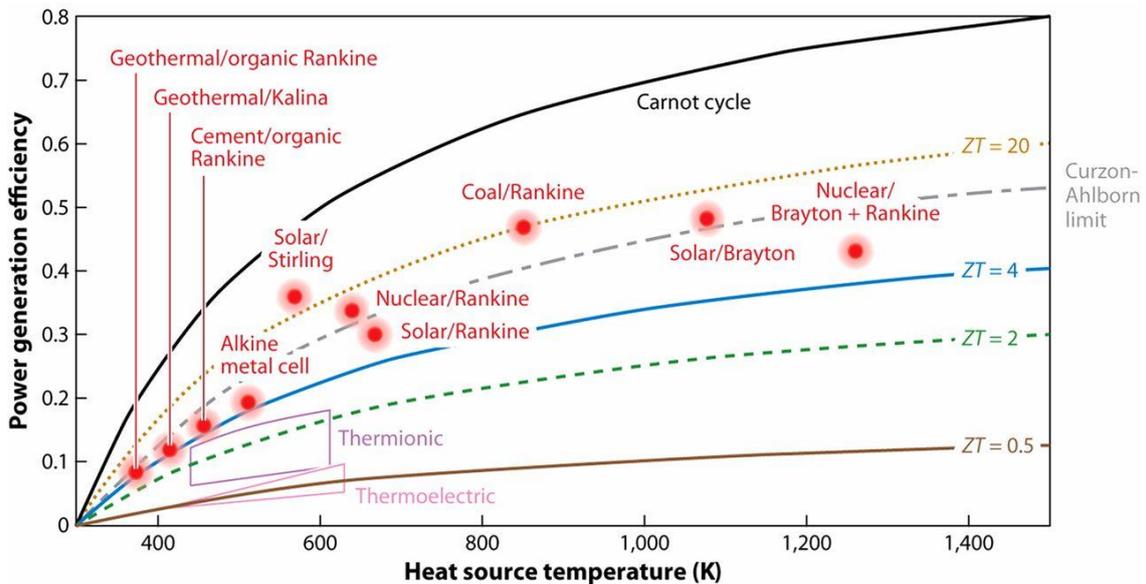


Figure 1.16: Comparaison de rendement de génération d'électricité en fonction de la température de la source chaude pour différentes valeurs de  $zT$  par rapport à d'autres machines thermiques (pour une source froide fixée à 300K) [126]

### 1.5.3) Architectures de micromodules thermoélectriques

Il existe différentes architectures de micromodules thermoélectriques, des représentations de ces architectures sont visibles sur la figure 1.17. La première architecture est directement issue d'un « macromodule » massif (voir figure 1.18) mais réduit à l'échelle micrométrique [123,127]. Ce module est le plus classique et permet les meilleurs rendements [125] malgré les défis de miniaturisation due à la structure 3D.

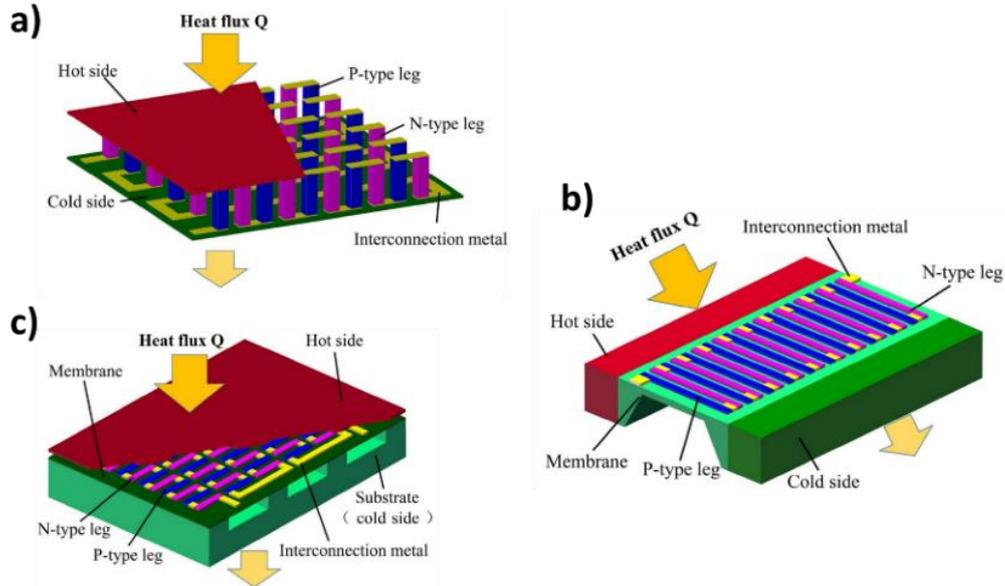


Figure 1.17 : Représentation schématique de différentes architectures de micromodules thermoélectriques : a) architecture verticale, b) architecture latérale c) architecture hybride, issue de [123]

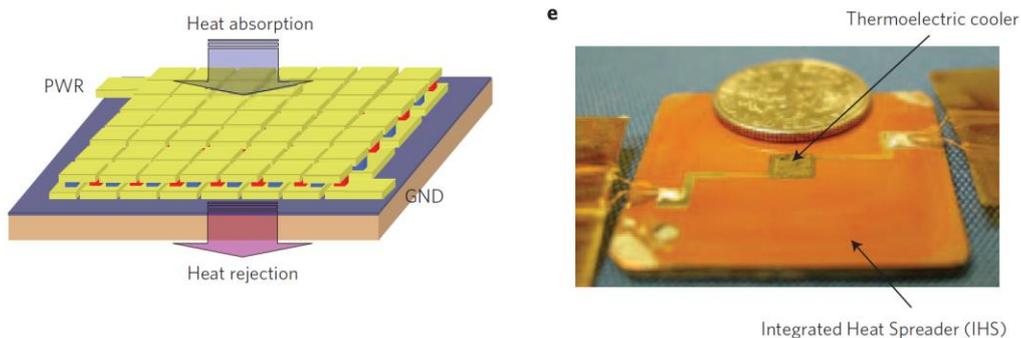


Figure 1.18 : Exemple de micromodule thermoélectrique à structure verticale [128]

Une autre architecture est l'architecture latérale : les jambes p et n sont disposées latéralement et le flux thermique traverse le module latéralement. Un problème avec ce genre de dispositif est que le substrat sur lequel repose les jambes p et n contribue à la conduction thermique, et le nombre de paires de jambes est limité car ici l'espace d'échange est à 2 dimensions contrairement au module vertical. Ce module semble le plus simple à miniaturiser, mais il ne permet pas une grande efficacité [123]. Un exemple de l'utilisation de structure latérale est visible sur la figure 1.18, un autre exemple peut être trouvé sur la référence [129].

Le dernier type d'architecture est l'architecture hybride, avec une disposition similaire à l'architecture latérale, mais le flux thermique est hors plan par rapport au module. Les jonctions chaudes sont isolées du substrat froid par un espace vide et inversement pour limiter les pertes mais une gestion des flux thermiques est essentielle pour obtenir un bon rendement. Il permet un compromis entre les deux autres architectures.

En tant que fournisseur commercial, on peut citer Micropelt [131] qui produit des micromodules thermoélectriques à base de  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  ainsi que des capteurs autonomes, et

également la start-up MOÏZ [132] récemment créé qui utilise des membranes de silicium avec des dépôts de  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  pour former un module planaire issues des recherches de l'Institut Néel.

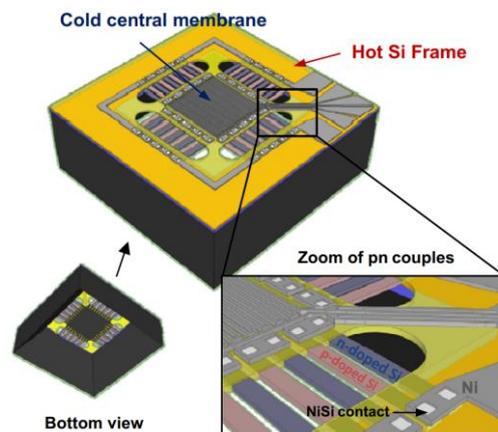


Figure 1.18 : Exemple de micromodule thermoélectrique à structure latérale [130]

Dans le cas des oxydes thermoélectriques crus par MBE, la fabrication de micromodules thermoélectriques est envisageable mais cette technologie nécessite encore de la recherche et développement. A l'heure actuelle, aucun micromodule thermoélectrique n'a été réalisé avec des oxydes thermoélectriques, et c'était l'objectif du projet ANR MITO (Premier micro-module thermoélectrique à base d'oxydes) qui a pris fin durant cette thèse.

## 1.6) Objectifs de la thèse

Cette thèse vise à produire de nouveaux oxydes de structure pérovskite thermoélectriques de type p. Pour cela nous avons visé un dopage par solution solide avec un cation aliovalent sur le site du titane du matériau  $\text{SrTiO}_3$ . Plusieurs cations trivalents ont été envisagés : l'indium dans un premier temps, puis l'aluminium dans un second temps. Des couches minces nanométriques ont été réalisées par épitaxie par jets moléculaires.

Dans un premier temps, une étude de la déviation stœchiométrique sur  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{TiO}_3$  a été menée. Nous avons étudié les reconstructions de surface par RHEED dans un premier temps, puis nous avons étudié les défauts créés par les forts écarts à la stœchiométrie, allant de  $\delta=-0.4$  à  $\delta=+1.4$  mesuré par XPS. Ces échantillons ont été analysés en fonction de leur paramètre de maille hors plan, leur vitesse de croissance mais également grâce à leurs spectres XPS (Voir **chapitre III**).

Ensuite, une stratégie de création de solutions solides qui a été employée dans le cadre de cette thèse sera présentée. Les premiers tests avec de  $\text{In}^{+3}$  se sont révélés infructueux et la solution solide ne semble pas être réalisable par MBE. Ensuite, des solutions solides en utilisant les ions  $\text{Al}^{3+}$  ont été réalisées. Le paramètre de maille et l'analyse par XPS confirment la présence d'aluminium dans la maille (Voir **chapitre IV**).

Pour mesurer la performance d'un matériau thermoélectrique, il faut mesurer la conductivité thermique. Or, mesurer la conductivité thermique de couches nanométriques restreint les méthodes de mesure à la méthode dite 3-oméga. Cette méthode mesure la conductivité thermique par une mesure électrique et permet de discriminer la contribution de chaque couche. Cette mesure de

conductivité thermique a été réalisée en collaboration avec le CETHIL pour des couches thermoélectriques conductrices pour lesquelles une fine couche diélectrique doit être insérée entre le fil chauffant en surface et la couche thermoélectrique à mesurer (Voir **chapitre V**).

## 1.7) Références

[1] Meadows DH, Meadows DL, Randers J, Behrens WW. "Perspectives, Problems, and Models": from The Limits to Growth (1972). In The Sustainable Urban Development Reader 2004 (pp. 34-39). Routledge.

[2] Document « Chiffres Clés de l'énergie, édition 2021 » du ministère de la transition écologique - <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2021/pdf/chiffres-cles-de-l-energie-edition-2021.pdf>

[3] IPCC, 2022: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change

[4] H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Lösschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.). Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 3056 pp., doi:10.1017/9781009325844.

[5] Forman C, Muritala IK, Pardemann R, Meyer B. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016 May 1;57:1568-79.

[6] Firth A, Zhang B, Yang A. Quantification of global waste heat and its environmental effects. *Applied energy*. 2019 Feb 1;235:1314-34.

[7] Yan Q, Kanatzidis MG. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices. *Nature materials*. 2022 May;21(5):503-13.

[8] Jaziri N, Boughamoura A, Müller J, Mezghani B, Tounsi F, Ismail M. A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications. *Energy Reports*. 2020 Dec 1;6:264-87.

[9] Shi XL, Zou J, Chen ZG. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices. *Chemical Reviews*. 2020 Jul 2;120(15):7399-515.

[10] Beretta D, Neophytou N, Hodges JM, Kanatzidis MG, Narducci D, Martin-Gonzalez M, Beekman M, Balke B, Cerretti G, Tremel W, Zevalkink A, Müller Ch., Dorling B., Campoy-Quiles M., and Caironi M., Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Mater. Sci. Eng. R Rep*. 2019;138:210.

[11] Yang L, Chen ZG, Dargusch MS, Zou J. High performance thermoelectric materials: progress and their applications. *Advanced Energy Materials*. 2018 Feb;8(6):1701797.

[12] He J, Tritt TM. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017 Sep 29;357(6358):eaak9997.

[13] Martín-González M, Caballero-Calero O, Díaz-Chao P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013 Aug 1;24:288-305.

- [14] Ball P, Caillat T. Thermoelectric heat recovery could boost auto fuel economy. MRS bulletin. 2013 Jun;38(6):446-7.
- [15] Site Officiel Institut Français du Pétrole, page sur les véhicules essence et diesel - <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/transports/les-vehicules-essence-et-diesel>
- [16] Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. Solar energy. 2016 Jun 1;130:139-47.
- [17] Green MA. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. Progress in photovoltaics: Research and Applications. 2001 Mar;9(2):123-35.
- [18] Tritt TM, Böttner H, Chen L. Thermoelectrics: Direct solar thermal energy conversion. MRS bulletin. 2008 Apr;33(4):366-8.
- [19] Van Sark WG. Feasibility of photovoltaic–thermoelectric hybrid modules. Applied Energy. 2011 Aug 1;88(8):2785-90.
- [20] Huen P, Daoud WA. Advances in hybrid solar photovoltaic and thermoelectric generators. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017 May 1;72:1295-302.
- [21] Wang K, Baskaran R, Böhringer KF. Template based high packing density assembly for microchip solid state cooling application. In 3rd Conference on Foundations of Nanoscience: Selfassembled Architectures and Devices (FNANO) 2006 Apr.
- [22] Dhawan R, Madusanka P, Hu G, Debord J, Tran T, Maggio K, Edwards H, Lee M. Si<sub>0.97</sub>Ge<sub>0.03</sub> microelectronic thermoelectric generators with high power and voltage densities. Nature communications. 2020 Aug 31;11(1):1-8.
- [23] Hu G, Edwards H, Lee M. Silicon integrated circuit thermoelectric generators with a high specific power generation capacity. Nature Electronics. 2019 Jul;2(7):300-6.
- [24] Lang SB. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool. Physics today. 2005 Aug 1;58(8):31.
- [25] Sebald G, Lefeuvre E, Guyomar D. Pyroelectric energy conversion: optimization principles. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. 2008 Mar 31;55(3):538-51.
- [26] Scott JF. Electrocaloric materials. Annual Review of Materials Research. 2011 Aug 4;41:229-40.
- [27] Alpay SP, Mantese J, Trolrier-McKinstry S, Zhang Q, Whatmore RW. Next-generation electrocaloric and pyroelectric materials for solid-state electrothermal energy interconversion. Mrs Bulletin. 2014 Dec;39(12):1099-111.
- [28] Moya X, Kar-Narayan S, Mathur ND. Caloric materials near ferroic phase transitions. Nature materials. 2014 May;13(5):439-50.
- [29] Moya X, Mathur ND. Caloric materials for cooling and heating. Science. 2020 Nov 13;370(6518):797-803.
- [30] A. Ganot, Traité élémentaire de physique expérimentale et appliquée et de météorologie. L'auteur-éditeur, Paris, 1859.

- [31] Snyder GJ, Toberer ES. Complex thermoelectric materials. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group 2011* (pp. 101-110).
- [32] Klemens PG. Theory of lattice thermal conductivity: Role of low-frequency phonons. *International Journal of Thermophysics*. 1981 Mar;2(1):55-62.
- [33] Franz R, Wiedemann G. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik*. 1853;165(8):497-531.
- [34] Mahan GD, Bartkowiak M. Wiedemann–Franz law at boundaries. *Applied physics letters*. 1999 Feb 15;74(7):953-4.
- [35] He J, Liu Y, Funahashi R. Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook. *Journal of Materials Research*. 2011 Aug;26(15):1762-72.
- [36] Gaultois MW, Sparks TD, Borg CK, Seshadri R, Bonificio WD, Clarke DR. Data-driven review of thermoelectric materials: performance and resource considerations. *Chemistry of Materials*. 2013 Aug 13;25(15):2911-20.
- [37] Vaqueiro P, Powell AV. Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(43):9577-84.
- [38] Bessas D, Sergueev I, Wille HC, Perßon J, Ebling D, Hermann RP. Lattice dynamics in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: Te and Sb density of phonon states. *Physical Review B*. 2012 Dec 4;86(22):224301.
- [39] Termentzidis K, Pokropyvnyy O, Woda M, Xiong S, Chumakov Y, Cortona P, Volz S. Large thermal conductivity decrease in point defective Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bulk materials and superlattices. *Journal of Applied Physics*. 2013 Jan 7;113(1):013506.
- [40] Zhu H, Zhao C, Nan P, Jiang XM, Zhao J, Ge B, Xiao C, Xie Y. Intrinsically low lattice thermal conductivity in natural superlattice (Bi<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub> thermoelectric materials. *Chemistry of Materials*. 2021 Feb 5;33(4):1140-8.
- [41] Cui L, Tian C, Tang L, Han X, Wang Y, Liu D, Xu P, Li C, Du Y. Space-confined synthesis of core–shell BaTiO<sub>3</sub>@ carbon microspheres as a high-performance binary dielectric system for microwave absorption. *ACS applied materials & interfaces*. 2019 Aug 1;11(34):31182-90.
- [42] Liu Y, Zhou M, He J. Towards higher thermoelectric performance of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> via defect engineering. *Scripta Materialia*. 2016 Jan 15;111:39-43.
- [43] Goncalves LM, Couto C, Alpuim P, Rolo AG, Völklein F, Correia JH. Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films*. 2010 Mar 1;518(10):2816-21.
- [44] Vineis CJ, Shakouri A, Majumdar A, Kanatzidis MG. Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features. *Advanced materials*. 2010 Sep 22;22(36):3970-80.
- [45] Yan Q, Kanatzidis MG. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices. *Nature materials*. 2022 May;21(5):503-13.
- [46] Pei Y, LaLonde A, Iwanaga S, Snyder GJ. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(6):2085-9.

- [47] Luo ZZ, Cai S, Hao S, Bailey TP, Su X, Spanopoulos I, Hadar I, Tan G, Luo Y, Xu J, Uher C. High figure of merit in gallium-doped nanostructured n-type PbTe-x GeTe with midgap states. *Journal of the American Chemical Society*. 2019 Sep 11;141(40):16169-77.
- [48] Wang X, Veremchuk I, Burkhardt U, Bobnar M, Böttner H, Kuo CY, Chen CT, Chang CF, Zhao JT, Grin Y. Thermoelectric stability of Eu- and Na-substituted PbTe. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(35):9482-93.
- [49] Rull-Bravo M, Moure A, Fernández JF, Martín-González M. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *Rsc Advances*. 2015;5(52):41653-67.
- [50] Oftedal I. XXXIII. Die Kristallstruktur von Skutterudit und Speiskobalt-Chloanthit. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 1928 Oct 1;66(1-6):517-46.
- [51] Kjekshus AR, Rakke TR, Rundqvist S, Østvold T, Bjørseth A, Powell DL. Compounds with the skutterudite type crystal structure. III. structural data for arsenides and antimonides. *Acta Chem. Scand. A*. 1974;28:99-103.
- [52] Nolas GS, Cohn JL, Slack GA. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Physical Review B*. 1998 Jul 1;58(1):164.
- [53] Nolas GS, Kaeser M, Littleton IV RT, Tritt TM. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Applied Physics Letters*. 2000 Sep 18;77(12):1855-7.
- [54] Xia X, Qiu P, Shi X, Li X, Huang X, Chen L. High-Temperature Oxidation Behavior of Filled Skutterudites Yb<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Journal of electronic materials*. 2012 Aug;41(8):2225-31.
- [55] Dennler G, Chmielowski R, Jacob S, Capet F, Roussel P, Zastrow S, Nielsch K, Opahle I, Madsen GK. Are binary copper sulfides/selenides really new and promising thermoelectric materials. *Advanced Energy Materials*. 2014 Jun;4(9):1301581.
- [56] Zhao LD, Lo SH, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid VP, Kanatzidis MG. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *nature*. 2014 Apr;508(7496):373-7.
- [57] Zhou C, Lee YK, Yu Y, Byun S, Luo ZZ, Lee H, Ge B, Lee YL, Chen X, Lee JY, Cojocar-Miréidin O. Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. *Nature materials*. 2021 Oct;20(10):1378-84.
- [58] Ibrahim D, Vaney JB, Sassi S, Candolfi C, Ohorodniichuk V, Levinsky P, Semprimoschnig C, Dauscher A, Lenoir B. Reinvestigation of the thermal properties of single-crystalline SnSe. *Applied Physics Letters*. 2017 Jan 16;110(3):032103.
- [59] Agne MT, Voorhees PW, Snyder GJ. Phase transformation contributions to heat capacity and impact on thermal diffusivity, thermal conductivity, and thermoelectric performance. *Advanced Materials*. 2019 Aug;31(35):1902980.
- [60] Hinterleitner B, Knapp I, Poneder M, Shi Y, Müller H, Eguchi G, Eisenmenger-Sittner C, Stöger-Pollach M, Kakefuda Y, Kawamoto N, Guo Q. Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy. *Nature*. 2019 Dec;576(7785):85-90.
- [61] Shen Q, Chen L, Goto T, Hirai T, Yang J, Meisner GP, Uher C. Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds. *Applied Physics Letters*. 2001 Dec 17;79(25):4165-7.

- [62] Zhu H, Mao J, Li Y, Sun J, Wang Y, Zhu Q, Li G, Song Q, Zhou J, Fu Y, He R. Discovery of TaFeSb-based half-Heuslers with high thermoelectric performance. *Nature communications*. 2019 Jan 17;10(1):1-8.
- [63] Sundar S, Chakravarty J. Antimony toxicity. *International journal of environmental research and public health*. 2010 Dec;7(12):4267-77.
- [64] Zhu T, Fu C, Xie H, Liu Y, Zhao X. High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting. *Advanced Energy Materials*. 2015 Oct;5(19):1500588.
- [65] Terasaki I. Research update: oxide thermoelectrics: beyond the conventional design rules. *APL Materials*. 2016 Jun 21;4(10):104501.
- [66] Ravichandran J. Thermoelectric and thermal transport properties of complex oxide thin films, heterostructures and superlattices. *Journal of Materials Research*. 2017 Jan;32(1):183-203.
- [67] Doumerc JP, Blangero M, Pollet M, Carlier D, Darriet J, Berthelot R, Delmas C, Decourt R. Transition-metal oxides for thermoelectric generation. *Journal of electronic materials*. 2009 Jul;38(7):1078-82.
- [68] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Physical Review B*. 1997 Nov 15;56(20):12685.
- [69] Dutta B, Battogtokh J, Mckewon D, Vidensky I, Dutta N, Pegg IL. Thermoelectric Properties of NaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. *Journal of electronic materials*. 2007 Jul;36(7):746-52.
- [70] Ohta H, Sugiura K, Koumoto K. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and n-type SrTiO<sub>3</sub>-. *Inorganic chemistry*. 2008 Oct 6;47(19):8429-36.
- [71] Koshibae W, Tsutsui K, Maekawa S. Thermopower in cobalt oxides. *Physical Review B*. 2000 Sep 15;62(11):6869.
- [72] Fergus JW. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012 Mar 1;32(3):525-40.
- [73] Lu QM, Zhang JX, Zhang QY, Liu YQ, Liu DM. Improved Thermoelectric Properties of Ca<sub>3-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (x= 0~ 0.4) Bulks by Sol-Gel and SPS Method. In 2006 25th International Conference on Thermoelectrics 2006 Aug 6 (pp. 66-69). IEEE.
- [74] Ito M, Furumoto D. Microstructure and thermoelectric properties of Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag composite synthesized by the polymerized complex method. *Journal of alloys and compounds*. 2008 Feb 14;450(1-2):517-20.
- [75] Kenfaui D, Bonnefont G, Chateigner D, Fantozzi G, Gomina M, Noudem JG. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties. *Materials Research Bulletin*. 2010 Sep 1;45(9):1240-9.
- [76] Yamaguchi H, Chonan Y, Oda M, Komiyama T, Aoyama T, Sugiyama S. Thermoelectric properties of ZnO ceramics co-doped with Al and transition metals. *Journal of electronic materials*. 2011 May;40(5):723-7.
- [77] Ohtaki M, Araki K, Yamamoto K. High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics. *Journal of Electronic Materials*. 2009 Jul;38(7):1234-8.

- [78] Bérardan D, Guilmeau E, Maignan A, Raveau B. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite. *Solid State Communications*. 2008 Apr 1;146(1-2):97-101.
- [79] Spooner KB, Ganose AM, Leung WW, Buckeridge J, Williamson BA, Palgrave RG, Scanlon DO. BaBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: A Promising n-Type Thermoelectric Oxide with the PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Crystal Structure. *Chemistry of Materials*. 2021 Sep 7;33(18):7441-56.
- [80] Shan YJ, Sasaki K, Sudo K, Imoto H, Itoh M. New n-type thermoelectric oxide, Cd<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>. *Japanese journal of applied physics*. 2002 Jul 1;41(7A):L780.
- [81] Goldschmidt, V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 14, 477–485 (1926).
- [82] Bartel CJ, Sutton C, Goldsmith BR, Ouyang R, Musgrave CB, Ghiringhelli LM, Scheffler M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science advances*. 2019 Feb 8;5(2):eaav0693.
- [83] McKee RA, Walker FJ, Chisholm MF. Crystalline oxides on silicon: the first five monolayers. *Physical Review Letters*. 1998 Oct 5;81(14):3014.
- [84] Delhaye G, Merckling C, El-Kazzi M, Saint-Girons G, Gendry M, Robach Y, Hollinger G, Largeau L, Patriarche G. Structural properties of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy on Si (001). *Journal of Applied Physics*. 2006 Dec 15;100(12):124109.
- [85] A.A. Demkov and A.B. Posadas, Book “Integration of Functional Oxides with Semiconductors”, Springer, 2014
- [86] Reiner JW, Kolpak AM, Segal Y, Garrity KF, Ismail-Beigi S, Ahn CH, Walker FJ. Crystalline oxides on silicon. *Advanced Materials*. 2010 Jul 20;22(26-27):2919-38.
- [87] Baek SH, Eom CB. Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon. *Acta Materialia*. 2013 May 1;61(8):2734-50.
- [88] Vila-Fungueiriño JM, Bachelet R, Saint-Girons G, Gendry M, Gich M, Gazquez J, Ferain E, Rivadulla F, Rodriguez-Carvajal J, Mestres N, Carretero-Genevrièr A. Integration of functional complex oxide nanomaterials on silicon. *Frontiers in Physics*. 2015 Jun 9;3:38.
- [89] Mazet L, Bachelet R, Louahadj L, Albertini D, Gautier B, Cours R, Schamm-Chardon S, Saint-Girons G, Dubourdieu C. Structural study and ferroelectricity of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on silicon grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 2014 Dec 7;116(21):214102.
- [90] Okuda T, Nakanishi K, Miyasaka S, Tokura Y. Large thermoelectric response of metallic perovskites: Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (0 < x < 0.1). *Physical Review B*. 2001 Mar 1;63(11):113104.
- [91] Jalan B, Stemmer S. Large Seebeck coefficients and thermoelectric power factor of La-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters*. 2010 Jul 26;97(4):042106.
- [92] Bouzerar G, Thébaud S, Adessi C, Debord R, Apreutesei M, Bachelet R, Pailhès S. Unified modelling of the thermoelectric properties in SrTiO<sub>3</sub>. *EPL (Europhysics Letters)*. 2017 Aug 25;118(6):67004.
- [93] Son J, Moetakef P, Jalan B, Bierwagen O, Wright NJ, Engel-Herbert R, Stemmer S. Epitaxial SrTiO<sub>3</sub> films with electron mobilities exceeding 30,000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. *Nature materials*. 2010 Jun;9(6):482-4.

- [94] Ohta S, Nomura T, Ohta H, Koumoto K. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La-or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. *Journal of applied physics*. 2005 Feb 1;97(3):034106.
- [95] Apreutesei M, Debord R, Bouras M, Regreny P, Botella C, Benamrouche A, Carretero-Genevri A, Gazquez J, Grenet G, Pailhès S, Saint-Girons G. Thermoelectric La-doped SrTiO<sub>3</sub> epitaxial layers with single-crystal quality: from nano to micrometers. *Science and Technology of advanced Materials*. 2017 Dec 31;18(1):430-5.
- [96] Ohta S., Ohta H., Koumoto K., Grain size dependence of thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> polycrystals. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006;114(1325):102-5.
- [97] Astala R, Bristowe PD. Ab initio study of the oxygen vacancy in SrTiO<sub>3</sub>. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2001 Aug 6;9(5):415.
- [98] Sun J, Singh DJ. Thermoelectric properties of n-type SrTiO<sub>3</sub>. *APL Materials*. 2016 Oct 1;4(10):104803.
- [99] Rahman JU, Nam WH, Van Du N, Rahman G, Rahman AU, Shin WH, Seo WS, Kim MH, Lee S. Oxygen vacancy revived phonon-glass electron-crystal in SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019 Feb 1;39(2-3):358-65.
- [100] Mizusaki J, Yonemura Y, Kamata H, Ohyama K, Mori N, Takai H, Tagawa H, Dokiya M, Naraya K, Sasamoto T, Inaba H. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. *Solid state ionics*. 2000 Jul 2;132(3-4):167-80.
- [101] Cong BT, Tsuji T, Thao PX, Thanh PQ, Yamamura Y. High-temperature thermoelectric properties of Ca<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x < 1). *Physica B: Condensed Matter*. 2004 Oct 30;352(1-4):18-23.
- [102] Bocher L, Aguirre MH, Logvinovich D, Shkabko A, Robert R, Trottmann M, Weidenkaff A. CaMn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x ≤ 0.08) perovskite-type phases as promising new high-temperature n-type thermoelectric materials. *Inorganic chemistry*. 2008 Sep 15;47(18):8077-85.
- [103] Luo X, Oh YS, Sirenko A, Gao P, Tyson TA, Char K, Cheong SW. High carrier mobility in transparent Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub> crystals with a wide band gap. *Applied Physics Letters*. 2012 Apr 23;100(17):172112.
- [104] Kim HJ, Kim U, Kim TH, Kim J, Kim HM, Jeon BG, Lee WJ, Mun HS, Hong KT, Yu J, Char K. Physical properties of transparent perovskite oxides (Ba, La) SnO<sub>3</sub> with high electrical mobility at room temperature. *Physical Review B*. 2012 Oct 19;86(16):165205.
- [105] Raghavan S, Schumann T, Kim H, Zhang JY, Cain TA, Stemmer S. High-mobility BaSnO<sub>3</sub> grown by oxide molecular beam epitaxy. *Apl Materials*. 2016 Jan 1;4(1):016106.
- [106] Prakash A, Xu P, Faghaninia A, Shukla S, Ager JW, Lo CS, Jalan B. Wide bandgap BaSnO<sub>3</sub> films with room temperature conductivity exceeding 10<sup>4</sup> S cm<sup>-1</sup>. *Nature communications*. 2017 May 5;8(1):1-9.
- [107] Paik H, Chen Z, Lochocki E, Seidner A, Verma A, Tanen N, Park J, Uchida M, Shang S, Zhou BC, Brützm M. Adsorption-controlled growth of La-doped BaSnO<sub>3</sub> by molecular-beam epitaxy. *Apl Materials*. 2017 Nov 28;5(11):116107.

[108] Zhang L, Zhou Y, Guo L, Zhao W, Barnes A, Zhang HT, Eaton C, Zheng Y, Brahlek M, Haneef HF, Podraza NJ. Correlated metals as transparent conductors. *Nature materials*. 2016 Feb;15(2):204-10.

[109] Mirjolet M, Vasili HB, López-Conesa L, Estradé S, Peiró F, Santiso J, Sánchez F, Machado P, Gargiani P, Valvidares M, Fontcuberta J. Independent Tuning of Optical Transparency Window and Electrical Properties of Epitaxial SrVO<sub>3</sub> Thin Films by Substrate Mismatch. *Advanced Functional Materials*. 2019 Sep;29(37):1904238.

[110] Boileau A, Cheikh A, Fouchet A, David A, Labbé C, Marie P, Gourbilleau F, Lüders U. Tuning of the optical properties of the transparent conducting oxide SrVO<sub>3</sub> by electronic correlations. *Advanced Optical Materials*. 2019 Apr;7(7):1801516.

[111] Lee CH, Podraza NJ, Zhu Y, Berger RF, Shen S, Sestak M, Collins RW, Kourkoutis LF, Mundy JA, Wang H, Mao Q. Effect of reduced dimensionality on the optical band gap of SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*. 2013 Mar 25;102(12):122901.

[112] Jha P, Sands TD, Cassels L, Jackson P, Favaloro T, Kirk B, Zide J, Xu X, Shakouri A. Cross-plane electronic and thermal transport properties of p-type La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> perovskite oxide metal/semiconductor superlattices. *Journal of Applied Physics*. 2012 Sep 15;112(6):063714.

[113] Karim DP, Aldred AT. Localized level hopping transport in La (Sr) Cr O 3. *Physical Review B*. 1979 Sep 15;20(6):2255.

[114] Zhang KH, Du Y, Papadogianni A, Bierwagen O, Sallis S, Piper LF, Bowden ME, Shutthanandan V, Sushko PV, Chambers SA. Perovskite Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> as a new p-type transparent conducting oxide. *Advanced Materials*. 2015 Sep;27(35):5191-5.

[115] Han D, Moalla R, Fina I, Giordano VM, d'Esperonnat M, Botella C, Grenet G, Debord R, Pailhès S, Saint-Girons G, Bachelet R. Giant tuning of electronic and thermoelectric properties by epitaxial strain in p-type Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> transparent thin films. *ACS Applied Electronic Materials*. 2021 Jul 28;3(8):3461-71.

[116] Androulakis J, Migiakis P, Giapintzakis J. La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>CoO<sub>3</sub>: An efficient room-temperature thermoelectric oxide. *Applied Physics Letters*. 2004 Feb 16;84(7):1099-101.

[117] Yasukawa M, Murayama N. High-temperature thermoelectric properties of the oxide material: Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>PbO<sub>3</sub> (x= 0-0.6). *Journal of materials science letters*. 1997 Nov 1;16.

[118] Yasukawa M, Shiga Y, Kono T. Electrical conduction and thermoelectric properties of perovskite-type BaBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Solid state communications*. 2012 Jun 1;152(11):964-7.

[119] Enright R, Lei S, Cunningham G, Mathews I, Frizzell R, Shen A. Integrated thermoelectric cooling for silicon photonics. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2017 Feb 16;6(3):N3103.

[120] Goldsmid HJ. *Introduction to thermoelectricity*. Berlin: Springer; 2010 Jan 1.

[121] Snyder GJ, Snyder AH. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties. *Energy & Environmental Science*. 2017;10(11):2280-3.

[122] Yan Q, Kanatzidis MG. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices. *Nature materials*. 2022 May;21(5):503-13.

- [123] Yan J, Liao X, Yan D, Chen Y. Review of micro thermoelectric generator. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2018 Jan 8;27(1):1-8.
- [124] Beretta D, Neophytou N, Hodges JM, Kanatzidis MG, Narducci D, Martin-Gonzalez M, Beekman M, Balke B, Cerretti G, Tremel W, Zevalkink A. Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2019 Oct 1;138:100501.
- [125] Lan Y, Minnich AJ, Chen G, Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010 Feb 8;20(3):357-76.
- [126] Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual review of materials research*. 2011 Aug 4;41:399-431.
- [127] Li G, Garcia Fernandez J, Lara Ramos DA, Barati V, Pérez N, Soldatov I, Reith H, Schierning G, Nielsch K. Integrated microthermoelectric coolers with rapid response time and high device reliability. *Nature Electronics*. 2018 Oct;1(10):555-61.
- [128] Chowdhury I, Prasher R, Lofgreen K, Chrysler G, Narasimhan S, Mahajan R, Koester D, Alley R, Venkatasubramanian R. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature nanotechnology*. 2009 Apr;4(4):235-8.
- [129] Li JF, Tanaka S, Umeki T, Sugimoto S, Esashi M, Watanabe R. Microfabrication of thermoelectric materials by silicon molding process. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2003 Nov 15;108(1-3):97-102.
- [130] Perez-Marín AP, Lopeandía AF, Abad L, Ferrando-Villaba P, Garcia G, Lopez AM, Muñoz-Pascual FX, Rodríguez-Viejo J. Micropower thermoelectric generator from thin Si membranes. *Nano Energy*. 2014 Mar 1;4:73-80.
- [131] Site officiel de Micropelt - <http://www.micropelt.com/en>
- [132] Site Officiel MOIZ - <https://moiz-eh.com//>



# Chapitre 2 : Techniques Expérimentales

## Introduction

Ce chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales employées dans cette thèse. D'abord nous verrons les techniques de croissance et dépôt de matériaux, et ensuite les méthodes de caractérisation structurale, chimique et thermoélectrique associées.

### 2.1) Epitaxie par jet moléculaire

#### 2.1.1) Fonctionnement général

L'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour Molecular beam epitaxy en anglais) fait partie de la classe des dépôts physiques en phase vapeur (PVD), elle est utilisée pour la croissance de couches minces épitaxiées sur un substrat monocristallin dans un environnement d'ultravide. Elle a été développée dans les années 70 par l'équipe d'Alfred Y. Cho, notamment, pour la croissance de GaAs [1] et pour la croissance de super-réseaux GaAs et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [2]. On observe ensuite un développement de la MBE [3] notamment pour la production en masse [4,5] mais également plus récemment vers la production d'autres composés, notamment les oxydes [6-8]. La figure 2.1 montre une représentation schématique d'un bâti de MBE.

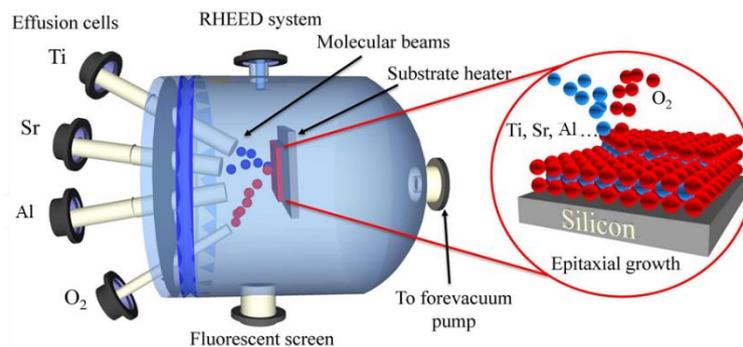


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un réacteur d'épitaxie par jets moléculaires, modifié à partir de [9]

Le principe fondamental repose sur le chauffage d'une charge élémentaire qui entraîne une sublimation et produit un jet atomique ou moléculaire dirigée vers le substrat. Les atomes entrant en contact avec le substrat vont alors se condenser et diffuser à la surface du substrat pour faire croître le cristal en continuité cristalline avec le substrat (épitaxie). Dans le cas où le matériau cru est le même que celui du substrat, on parle d'homoépitaxie. Par exemple, une croissance de  $\text{SrTiO}_3$  sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  est une homoépitaxie. Dans le cas où le matériau épitaxié est différent du substrat, on est dans le cas d'une hétéroépitaxie. Un exemple d'hétéroépitaxie est la croissance de  $\text{LaAlO}_3$  épitaxié sur  $\text{SrTiO}_3$  [10], c'est un cas simple où la nature et le paramètre de maille des deux matériaux sont proches, mais on trouve également des hétéroépitaxies plus complexes ou hétérogènes comme du  $\text{SrTiO}_3$  épitaxié sur silicium [11,12].

Le processus de croissance peut être décrit comme suit : les atomes arrivant proche du substrat sont physisorbés, c'est à dire piégés par les forces de Van der Waals, qui sont assez faibles, ce qui permet aux éléments de diffuser sur la surface et de s'organiser périodiquement en cristal. Cette

physiorption est à différencier de la chimisorption qui correspond à la formation de liaisons chimiques du type liaisons covalentes ou ioniques. Ces puits de potentiels sont illustrés sur la figure 2.2. Il se peut aussi que ces éléments physisorbés désorbent à cause de la température du substrat ou de la volatilité de l'élément considéré. On peut définir  $s$  comme étant le coefficient de collage, il correspond au ratio entre le nombre d'atomes qui adhèrent à la surface et le nombre d'atomes incident :

$$s = \frac{N_{adh}}{N_{tot}} \quad (2.1)$$

La température du substrat est donc un paramètre crucial : elle ne doit pas être trop importante pour ne pas désorber les atomes adsorbés (ou adatoms), mais elle doit également être assez élevée pour promouvoir la diffusion des adatoms en surface pour qu'ils se fixent sur un site favorable du cristal et ainsi faire croître le cristal en continuité avec le substrat. Les adatoms trouvent alors un site favorable énergétiquement et sautent la barrière de potentiel de physisorption (par agitation thermique) pour se lier chimiquement aux autres atomes du site d'implantation pour se joindre à la maille cristalline.

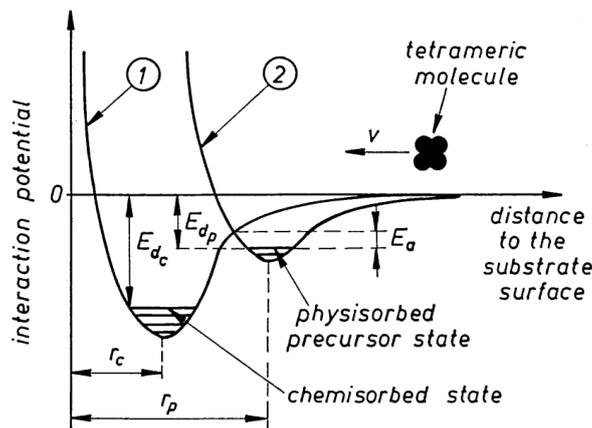


Figure 2.2 : Représentation des potentiels de chimisorption et de physisorption d'un atome sur une surface [13]

### 2.1.2) Intérêt de la MBE par rapport aux autres techniques

L'épitaxie par jet moléculaire offre de nombreux avantages en comparaison d'autres techniques. Les particularités essentielles sont la sublimation de sources élémentaires dans un environnement ultra-vide (UHV) avec un suivi de la croissance *in-situ*. Ces particularités permettent la croissance *i)* de matériaux de composition variable à façon (solutions solides), *ii)* de matériaux et hétérostructures dont l'épaisseur est contrôlée à la monocouche atomique, et *iii)* d'interfaces hétérogènes notamment pour la réalisation d'hétérostructures hybrides Oxydes/Semiconducteurs nécessitant dans la grande majorité des cas une passivation sous UHV de la surface (contrôlée à la ½ monocouche) avant épitaxie de l'oxyde.

Le premier avantage de la MBE est la croissance de solutions solides de composition variable. En effet, contrairement aux méthodes d'ablation laser et de pulvérisation où la composition de la couche déposée dépend de la composition de la cible utilisée, la MBE utilise des sources élémentaires dont le flux est contrôlé individuellement. Ce contrôle individuel de flux implique que la composition finale peut être modifiée par l'utilisateur en temps réel. On peut voir un exemple sur la figure 1.14 du

chapitre 1 où les auteurs B. Jalan et S. Stemmer [14] ont cru des couches de SrTiO<sub>3</sub> dopé La de composition variable (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>) pour avoir différents échantillons avec différentes concentrations de porteurs de charge.

Le deuxième avantage est le contrôle à la monocouche près. On peut suivre notamment la surface de l'échantillon en temps réel grâce à la réflexion des électrons à haute énergie (RHEED en anglais). On peut notamment donner l'exemple de la croissance de SrTiO<sub>3</sub> en alternant le dépôt de monocouches de SrO et de TiO<sub>2</sub> [15,16]. On peut également citer la croissance de phases Ruddleson-Popper [17] par alternances de monocouches de TiO<sub>2</sub> et SrO avec un plan supplémentaire SrO de manière contrôlée et périodique.

Le troisième point est la possibilité de contrôler les interfaces notamment pour la croissance d'hétérostructures hybrides Oxydes-Semiconducteurs. On peut citer l'exemple de l'épitaxie de SrTiO<sub>3</sub> sur Si(001) qui nécessite une passivation du silicium par une demi-monocouche de SrO [18,12]. On peut également contrôler la surface couverte par une couche partielle de TiO<sub>2</sub> ou de SrO en surface de SrTiO<sub>3</sub> en utilisant les caractéristiques RHEED de la surface [19].

### 2.1.3) Eléments techniques clés

#### 2.1.3.1) Cellule à Effusion / Cellule de Knudsen

Les cellules à effusion, aussi appelées cellules de Knudsen, contiennent les charges élémentaires qui seront évaporées pour créer le jet atomique. Ils doivent contenir la charge la plus pure possible pour limiter la contamination de l'échantillon. Ces charges métalliques sont placées dans un creuset fait d'un matériau réfractaire car il peut être soumis à des températures élevée (jusqu'à 2000°C). Les creusets standards sont en PBN (Pyrolitic Boron Nitride en anglais), ou Ta, ils peuvent supporter des températures allant jusqu'à environ 1500°C. Dans le cas des cellules très hautes températures qui sont utilisées dans le cas du titane et du lanthane, le creuset est fait en matériau très réfractaire spécial développé par la société DCA. Ce creuset est chauffé par effet Joule par un filament chauffant à une température fixée par l'utilisateur, sa température est régulée par un système de contrôle PID pour s'assurer que la température est la plus stable possible. Sous l'effet de la chaleur, la charge métallique va partiellement se sublimer, ce qui va créer un jet atomique ou moléculaire qui est orienté vers le substrat. La figure 2.3 donne un exemple d'une cellule à effusion à haute température.

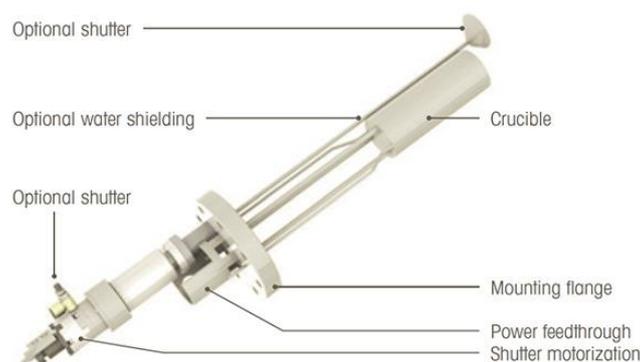


Figure 2.3 : Cellule à effusion à haute température [20]

Le niveau de vide est assez important, garantissant un grand libre parcours moyen des atomes qui est nécessaire pour la formation du jet moléculaire. Le libre parcours moyen est donné par la relation suivante [21,22] :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p d^2} = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{p d^2} \quad (2.2)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  la température,  $p$  la pression et  $d$  le diamètre de l'atome ou de la molécule. Dans notre réacteur (RIBER Compact 21 oxyde appelé « Cox »), la pression de travail sous  $\text{O}_2$  est typiquement  $p = 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ , et pour un atome de strontium de rayon atomique de 200 pm, cela nous donne un libre parcours moyen de l'ordre de  $10^3 \text{ m}$ , bien supérieur à la distance à parcourir qui est ici de l'ordre du mètre. Le nombre de Knudsen se définit comme suit :  $Kn = \frac{\lambda}{L}$ , où  $L$  est la distance cellule-substrat. Ce nombre sert à définir le régime de propagation des particules, ce régime est plutôt diffusif si  $Kn$  est inférieur à 1 et plutôt balistique dans le cas de  $Kn$  supérieur à 1. Dans le cas de la MBE cité plus haut, le régime est bien balistique.

Il est important de noter que les cellules sont équipées de caches amovibles permettant d'obturer les jets moléculaires. On peut ainsi par exemple faire des croissances alternées séquentiellement en dépôts élémentaires successifs, en ouvrant et en fermant les caches un par un pour envoyer successivement un flux d'un unique élément, puis d'un autre et ainsi de suite. Par exemple, le  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001) peut croître en co-déposition, ou en croissance alternée de SrO et  $\text{TiO}_2$  [23].

Le réacteur possède également un canon à électrons à quatre creusets en position basse pour la croissance de matériaux réfractaires, mais ce canon à électrons n'a pas été utilisé dans le cadre de cette thèse.

### 2.1.3.2) Mesure de flux

La mesure de flux peut se faire en utilisant une microbalance à quartz (QCM), très peu utilisée dans le cadre de cette thèse, ou une jauge à ionisation dite de Bayard-Alpert [24]. La figure 2.4 montre un exemple de jauge bayard-Alpert. Les mesures de flux réalisées lors de cette thèse ont été faites avec une jauge bayard-Alpert placée à la place de l'échantillon.



Figure 2.4 : Exemple de Jauge Bayard-Alpert [25]

La jauge Bayard-Alpert fonctionne en ionisant les molécules contenues dans le gaz [26,27]. L'ionisation des molécules de gaz se fait par l'émission d'électrons par un filament chaud, qui peut être en tungstène ou en thorium, un revêtement en yttrium ou iridium est parfois utilisé pour limiter la température de chauffage du filament et donc sa dégradation. Les électrons vont traverser une

grille chargée positivement par rapport au filament et atteindre l'intérieur de la grille en forme de cylindre. Les électrons vont alors entrer en collision avec les différentes molécules présentes dans le gaz et cela va créer des ions chargés positivement. Ces ions sont accélérés et collectés par un collecteur d'ions, un fil généralement connecté à la masse. Ainsi, en mesurant le courant du collecteur d'ions, on connaît le nombre d'ions collectés et on peut remonter au nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume dans le gaz, et donc à la pression partielle dans le flux, proportionnelle au flux lui-même et donc à la vitesse de croissance. Cette mesure de flux est essentielle pour prévoir et contrôler la composition ou stœchiométrie de l'échantillon à croître.

La gamme de pression mesurable avec une jauge bayard-Alpert va de  $10^{-3}$  à  $10^{-11}$  Torr. Pour la croissance des oxydes, la pression partielle d'oxygène utilisée dans le cadre de cette thèse est de  $10^{-7}$  Torr, et les pressions partielles typiques de Sr et de Ti sont respectivement de quelques  $10^{-8}$  Torr et quelques  $10^{-9}$  Torr. Le flux émis par une cellule à effusion, proportionnel à la vitesse de croissance, est lié à la température de cette cellule par une relation de type Arrhenius :

$$F = F_0 \times e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Cette relation peut également être vue sous la forme suivante [28] :

$$-\log(F) = a \times \frac{1}{T} + b \quad (2.4)$$

avec  $F$  le flux et  $T$  la température en Kelvin dans notre cas comme illustré sur la figure 2.5. Pour contrôler la composition de l'échantillon, il faut contrôler le flux de chaque cellule, et cela se traduit par la définition des paramètres  $a$  et  $b$  dans l'équation (2.4). Ici il faut donc calibrer les flux de chaque cellule avant chaque journée de dépôt en mesurant le flux de chaque cellule pour plusieurs températures différentes (généralement 3, parfois 4). Ceci permet d'établir les paramètres qui lient température de cellule et flux émis, ce type de calibration peut se voir sur la figure 2.5 où les flux de cellules de strontium, titane et aluminium ont été mesurés pour trois températures différentes et la régression faite nous permet d'en déduire la température à fixer pour obtenir le flux souhaité pour chaque cellule. Le flux de titane est toutefois difficile à mesurer car il a un effet de pompage sur l'oxygène qui fait baisser le flux mesuré par la jauge Bayard-Alpert, il existe d'ailleurs des pompes dont le principe repose sur la sublimation du titane.

Cependant, bien que le contrôle de ces flux sous UHV paraisse bien établi, l'oxygène présent dans le bâti d'épitaxie pendant les croissances peut oxyder les charges métalliques qui sont présentes dans les cellules à effusion. Ceci aura pour conséquence une modification des flux pendant la croissance et donc une variation de composition chimique des matériaux déposés. Cette oxydation tend à changer les paramètres  $a$  et  $b$  dans l'équation (2.4) ce qui cause une dérive rapide de flux, ce qui implique une calibration avant chaque journée de dépôt. De même, la charge dans le creuset évolue, ce qui donne une dérive de flux lente dans le temps.

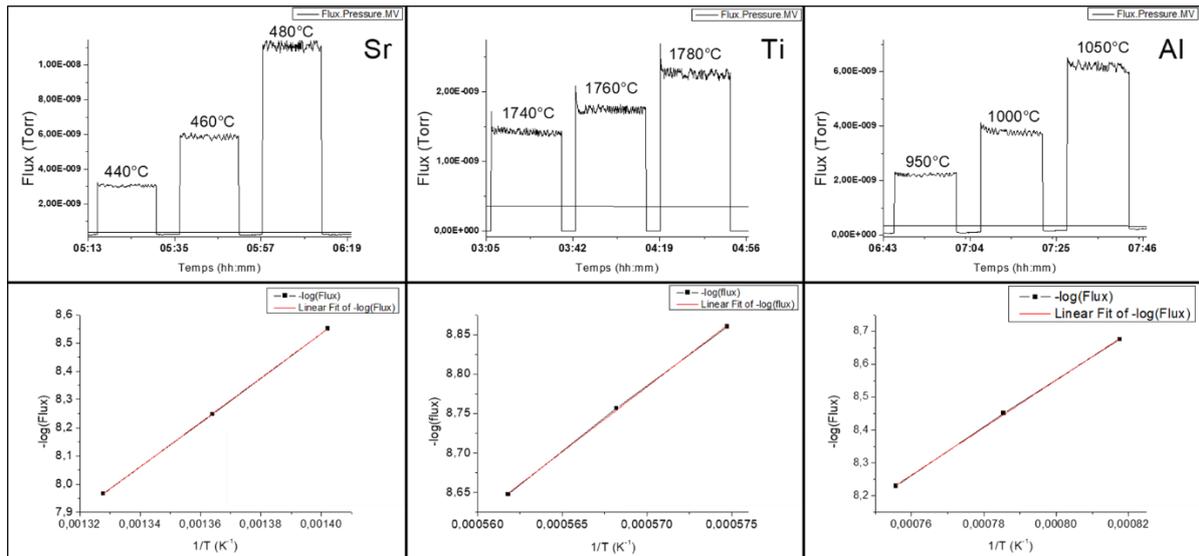


Figure 2.5 : Exemple de (haut) mesure de Flux par la jauge Bayard-Alpert pour différentes températures de cellules de strontium, titane, aluminium et (bas) de la régression linéaire (en rouge) faite entre température de cellule et flux suivant l'équation (2.4)

### 2.1.3.3) Contrôle de la pression d'oxygène

Pour faire croître un oxyde, une source d'oxygène est nécessaire. Dans notre cas du réacteur MBE Cox, l'oxygène provient d'une bouteille de dioxygène qui est liée à une préchambre. Ici l'oxydant est donc du dioxygène ou oxygène moléculaire. La figure 2.6 montre une représentation simplifiée du dispositif fournissant l'oxygène au bâti MBE oxyde. Le réacteur est également équipé d'une chambre plasma dans la préchambre d'oxygène. Un plasma peut donc être généré pour fournir de l'oxygène atomique qui est un meilleur oxydant que l'oxygène moléculaire mais en pratique ce plasma n'a pas été utilisé dans le cadre de cette thèse car il oxyde les charges dans les cellules et provoque de fortes dérives de flux (voir plus haut). Par abus de langage, on remplace parfois le mot « dioxygène » par le terme « oxygène » par simplicité. Ainsi dans cette thèse, lorsque l'on parlera de pression d'oxygène on se réfère en réalité à une pression de dioxygène.

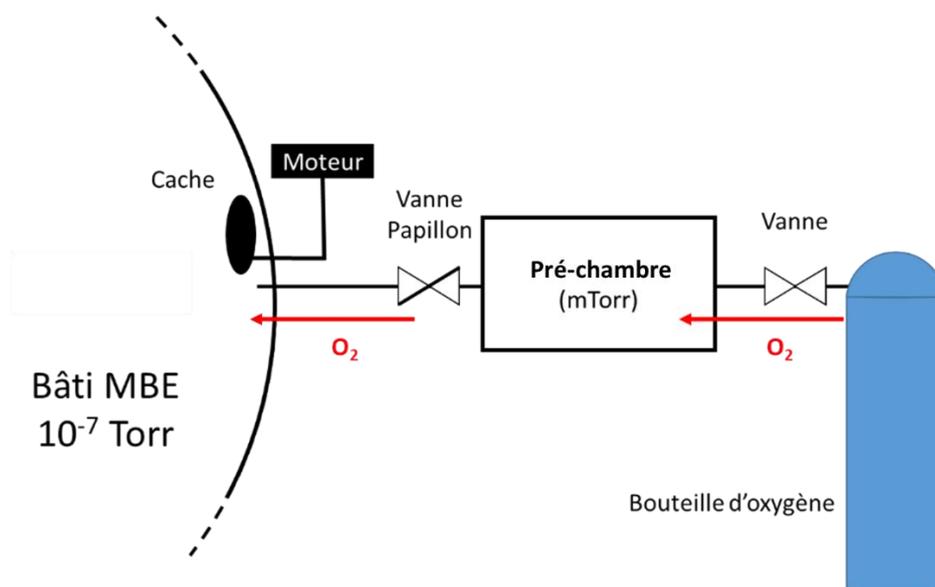


Figure 2.6 : Représentation schématique de l'alimentation en oxygène du bâti MBE

Une fois dans la préchambre, la pression d'oxygène est régulée (quelques mTorr), cette pré-chambre agit en pratique comme un sas de « décompression » entre la bouteille sous pression et le bâti MBE sous ultra-vide. L'injection d'oxygène dans le réacteur se fait à travers une vanne papillon qui est contrôlée par un système de régulation de pression à l'intérieur de la chambre via la jauge Bayard-Alpert. La pression de consigne est généralement de  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr, si la pression est trop importante la valve papillon se ferme, si la pression est trop faible la valve papillon s'ouvre.

Comme mentionné précédemment, l'oxygène présent dans le réacteur oxyde les charges métalliques élémentaires. Plus il y a d'oxygène dans le bâti, plus les charges s'oxydent rapidement, mais il faut aussi assez d'oxygène pour la croissance des oxydes. On voit donc que la pression d'oxygène de travail est un compromis entre oxydation des couches et dérive de flux.

#### 2.1.4) Les défis de la technique

Le défi majeur de croître des matériaux oxydes par MBE est d'éviter l'oxydation des charges des cellules à effusion, cette oxydation produit une dérive de flux qui change la stœchiométrie de l'échantillon au cours de la croissance.

Une des stratégies mises en place pour contourner ce problème est le contrôle de la composition *in-situ* à l'aide du RHEED. En effet, les reconstructions des surfaces dues à un écart à la stœchiométrie sont parfois visibles en RHEED, c'est par exemple le cas lors de la croissance de  $\text{SrTiO}_3$  : un excès de Sr sera visible par une apparition de raies aux demi-ordres de diffraction sur l'axe [110] et un excès de Ti sera visible par une apparition de raies aux demi-ordres de diffraction sur l'axe [100] [29,30]. Durant cette thèse, nous avons aussi découvert une méthode plus précise pour détecter un excès de Ti en suivant les reconstructions de surface selon l'axe [210] [19]. Ce dernier point sera détaillé dans le chapitre 3.

### 2.2) Autres techniques de dépôt utilisées

Quelques méthodes de dépôt utilisées dans le cadre de cette thèse sont brièvement présentées ici. Ces dépôts ont été réalisés pour la préparation des échantillons analysés dans le chapitre 5.

La méthode PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilise une méthode CVD (Chemical Vapor Deposition), mais à la différence des CVD plus classiques, la PECVD utilise un plasma pour fournir l'énergie d'activation, ce qui permet de faire des dépôts à plus basse température.

Le dépôt par méthode ECR (Electron Cyclotron Resonance) quant à lui fonctionne de manière similaire au dépôt PECVD, mais le plasma est généré par microondes et un champ magnétique est également présent ce qui induit une trajectoire circulaire des électrons et ions par la force de Lorentz.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, un plasma est créé et les ions du plasma vont être accélérés par le champ électrique et entrer en collision avec la surface de la cible. Les atomes pulvérisés ionisés dans un plasma, formant un gaz d'atomes métallique, va diffuser à travers le plasma et se déposer sur le substrat.

Le dépôt par évaporation utilise un canon à électrons qui sont accélérés sur une cible (Ti, Or, ...) elle-même placée dans un creuset réfractaire. Les atomes de la cible sont évaporés/sublimés et vont se condenser sur le substrat pour former un dépôt métallique.

### 2.3) Photolithographie UV

La photolithographie permet de structurer une couche par gravure sélective à des endroits prédéfinis par la forme d'un masque, à l'aide d'une couche sacrificielle photosensible (résine ou autre). Cette méthode est utilisée par exemple pour déposer des contacts métalliques, avec la possibilité de réaliser certaines formes particulières comme des pistes conductrices en surface d'une couche (voir chapitre 5 pour la méthode « 3omega »), ou réaliser des capacités Métal-Isolant-Métal de sections définies au  $\mu\text{m}^2$  prêt. On peut également se servir de ces motifs comme masque dur pour graver certaines parties de l'échantillon tout en gardant d'autres parties intactes.

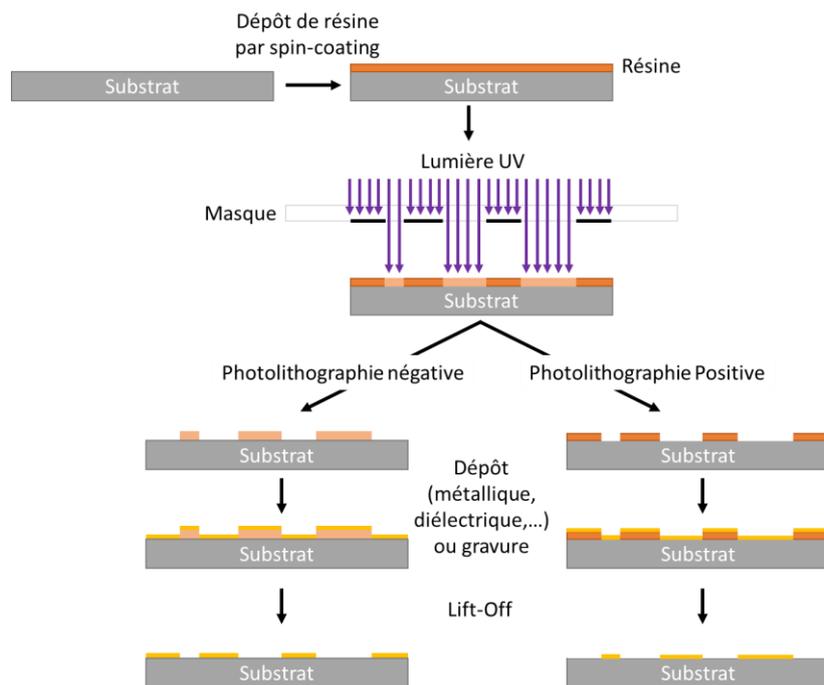


Figure 2.7 : Représentation schématique des processus de photolithographie pour dépôt

Cette technique repose sur les changements de propriétés d'une résine photosensible lors de son exposition aux ultra-violets. Cette résine est déposée par spin-coating sur l'échantillon. La résine est déposée de sorte qu'elle recouvre l'ensemble de l'échantillon, puis l'échantillon est placé sur un axe de rotation ou l'échantillon est attaché par succion, l'axe est ensuite mis en rotation avec une accélération et une vitesse contrôlée ce qui permet d'obtenir une épaisseur de résine bien définie. L'échantillon est ensuite placé en contact avec un masque où le dessin du futur motif a été déposé sous la forme d'une couche de chrome sur une plaque de verre. L'échantillon couvert par le masque est ensuite exposé aux UV, les zones de la résine exposées aux UV vont alors changer de propriétés. Il y a alors deux types de processus ici que l'on appelle dans un cas photolithographie positive dans le cas où la résine exposée aux UV va être retirée, et photolithographie négative dans le cas où la résine non-exposée aux UV va être retirée. Ces procédés sont illustrés sur la figure 2.7 et des exemples de motifs réalisés par photolithographies sont représentés sur la figure 2.8.

Dans le cadre de cette thèse, la même résine est utilisée pour les deux types de photolithographie, il suffit de changer le protocole pour changer le type de photolithographie. La résine utilisée est la résine AZ5214, les protocoles utilisés sont tout à fait standards. Une fois les recuits

et expositions terminés, l'échantillon est plongé dans le développeur qui est un réactif qui va dissoudre spécifiquement la résine exposée dans le cas d'une lithographie positive et non exposée dans le cas d'une lithographie négative. On réalise alors l'étape technique voulue : soit un dépôt (métal, diélectrique, ...), soit une gravure du substrat. Une fois cette étape terminée, on plonge l'échantillon dans l'acétone ce qui va dissoudre le reste de la résine, l'échantillon a alors une couche supplémentaire ou a été gravé suivant l'objectif poursuivi.

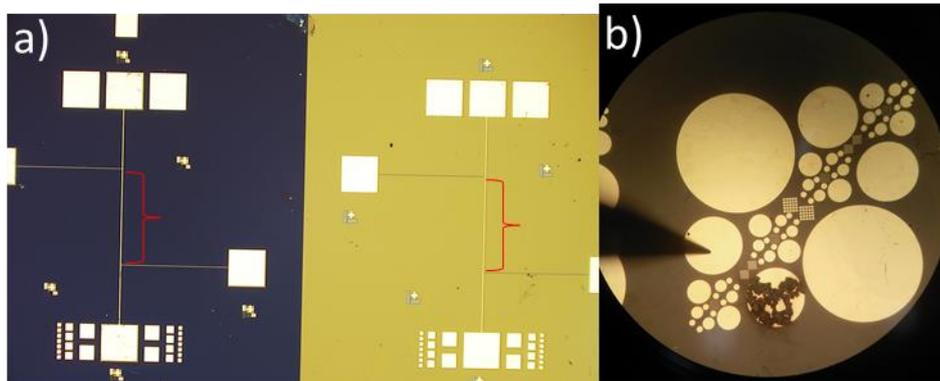


Figure 2.8 : Exemple de motifs déposés par photolithographie vus sous microscope optique après dépôt, (a) motif pour mesures 3-oméga (voir chapitre 5, le fil d'or indiqué par l'accolade en rouge fait environ 1.33 mm de long et 12 $\mu$ m de large, (b) motif d'électrodes de Pt déposées pour former des capacités métal-isolant-métal pour la caractérisation électrique de SiO<sub>2</sub>

Ces protocoles sont toutefois calibrés pour la photolithographie sur substrat de silicium, qui est la référence dans le domaine de la micro-électronique et des procédés développés à l'INL. Dans notre cas nous avons utilisé certains substrats de silicium, mais également des substrats de SrTiO<sub>3</sub> non dopé et de substrats de SrTiO<sub>3</sub> dopé au niobium (donc de type-n). Le comportement de la lumière UV est différent selon la nature du substrat, nous avons donc dû adapter le protocole pour que la photolithographie fonctionne sur nos substrats. La différence de la thermique dans du substrat pourrait également avoir un impact. Dans tous les cas, la limite de largeur des motifs déposés est d'environ 1  $\mu$ m, en dessous de cette limite les motifs risquent de ne pas être révélés lors du lift-off, qui est la dernière phase lors de laquelle la couche de résine restante est enlevée pour révéler le motif final sur la surface.

## 2.4) Méthodes de caractérisation :

### 2.4.1) Caractérisations structurales

#### 2.4.1.1) RHEED

Le RHEED, qui vient de l'acronyme de « Reflection High-Energy Electron Diffraction » (ou « Diffraction de surface des électrons de haute énergie en réflexion » en français) est une technique de diffraction de surface qui permet de suivre en temps réel la surface d'un échantillon au cours d'une croissance par MBE (ou PLD avec un pompage différentiel [31]). Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons avec une énergie élevée (30 kV) est envoyé en direction de l'échantillon comme illustré sur la figure 2.9. Ce faisceau d'électrons entre en contact avec la surface de l'échantillon en incidence rasante, d'environ quelques degrés. Ces électrons ne pénètrent donc que les premières couches atomiques en surface. Les électrons sont diffractés par la surface cristalline et réfléchis jusqu'à un écran phosphorescent qui convertit les électrons en photons qui sont alors détectables

dans la gamme visible et imagés à l'aide d'une caméra. Plus d'informations concernant les mécanismes de diffraction des électrons avec un cristal peuvent être trouvées ici [32,33].

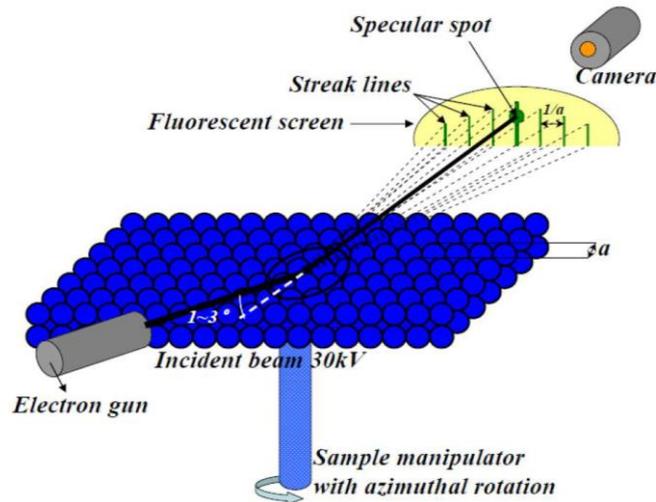


Figure 2.9 : Illustration du principe de fonctionnement du RHEED [21]

Les électrons ayant une longueur d'onde proche de la distance inter atomique des éléments du cristal, ils sont donc diffractés par le cristal. Ce système nous donne ainsi beaucoup d'informations structurales de la surface de l'échantillon à l'aide du signal de diffraction. Ainsi en utilisant cette technique on peut en déduire la qualité structurale de surface. Le RHEED permet également de déterminer si la surface cristalline est plutôt 2D ou 3D, et savoir si l'échantillon est monocristallin, polycristallin ou même amorphe. La figure 2.10 illustre les images RHEED de différents types de surfaces caractéristiques en fonction de leur qualité cristalline.



Figure 2.10 : Image RHEED correspondant à (a) une surface quasi monocristalline et plane d'un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , (b) une surface plane monocristalline avec quelques défauts, (c) la surface d'un échantillon avec un mix de croissance 2D (raies) et 3D (points hors des raies), (d) la surface d'un échantillon polycristallin et en dernier (e) la surface d'un échantillon amorphe

Ce système permet le contrôle de la croissance à l'échelle de la demi-monocouche, et il permet également le suivi de la stœchiométrie, soit en regardant le décalage ou la décroissance des maxima d'intensité en mode « couche par couche » [34], soit en regardant les reconstructions de surface si elles sont différentes en fonction de la composition de surface, le cas de  $\text{SrTiO}_3$  [19,35] Ce contrôle de la stœchiométrie de  $\text{SrTiO}_3$  sera détaillé dans la première partie du chapitre 3.

## 2.4.1.2) Réflectométrie des rayons X et Diffraction des rayons X

### 2.4.1.2.1) Principe général

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour analyser la structure cristalline d'un échantillon, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de l'angström, donc proche de la distance interatomique. C'est une méthode non destructive et elle ne requiert pas de préparation spécifique.

On peut ainsi obtenir différentes informations, tel que le paramètre de maille du cristal, l'orientation cristalline, la mosaïcité d'une couche, les contraintes par analyse des déformations d'une couche épitaxiée ou encore de détecter la présence de phases parasites par exemple.

La loi de Bragg donne les conditions pour laquelle cette diffraction produit des interférences constructives, permettant de déduire de nombreuses informations structurales. Le principe est le suivant : un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  incident interagit avec une famille de plans réticulaire (hkl) avec un angle  $\theta$ , une partie de ces rayons X est réfléchi par chaque plan réticulaire également avec un angle  $\theta$ . Une illustration est visible sur la figure 2.12. En accumulant plusieurs réflexions du même faisceau incident sur différents plan réticulaires, on a alors des faisceaux réfléchis avec une différence de marche proportionnelle à la distance inter-réticulaire et au sinus de l'angle incident. On a alors une différence de marche qui peut prendre des valeurs particulières, dans le cas où cette différence de marche donne lieu à des interférences constructives, on a lors la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \times \lambda \quad (2.5)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans (hkl) et  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X, et  $n$  est un nombre entier (ordre de réflexions) pour obtenir des interférences constructives. Cette relation constitue la loi de Bragg. On a ici un processus de diffusion élastique, la longueur d'onde diffractée est la même que la longueur d'onde incidente. Cette loi de Bragg peut être utilisée pour mesurer la distance inter réticulaires d'un réseau cristallin par exemple, mais on peut également l'appliquer à la mesure d'épaisseur de couches mince par réflectométrie des rayons X.

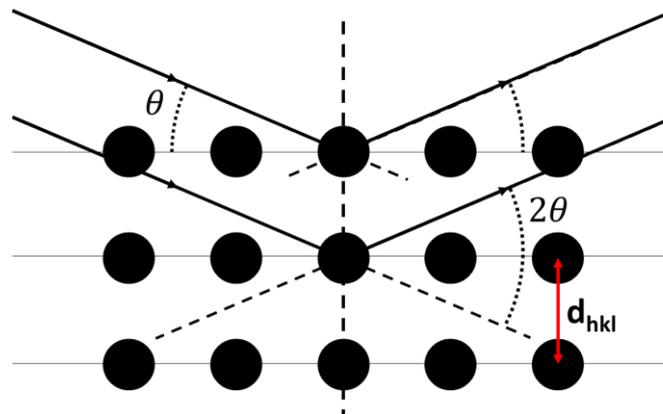


Figure 2.12 : Illustration de la diffraction des rayons-X conduisant à la loi de Bragg

#### 2.4.1.2.2) Montage utilisé

Toutes les mesures de réflectométrie et de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Smartlab de Rigaku. Une anode tournante de forte puissance (9 kW) produit les rayons X ( $\lambda_{(Cu-K\alpha 1)} \approx 1.54056 \text{ \AA}$ ), un monochromateur à double réflexions Ge(220) permet d'avoir faisceau de rayons X monochromatique et peu divergent. La source et le détecteur ponctuel sont montés sur un goniomètre motorisé, le porte-échantillon est également motorisé pour autoriser la rotation du substrat selon les axes indiqués sur la figure 2.13. Des berceaux croisés en Rx et Ry permettent d'orienter la couche par rapport au faisceau incident indépendamment de  $\phi$  pour des mesures dans le plan.

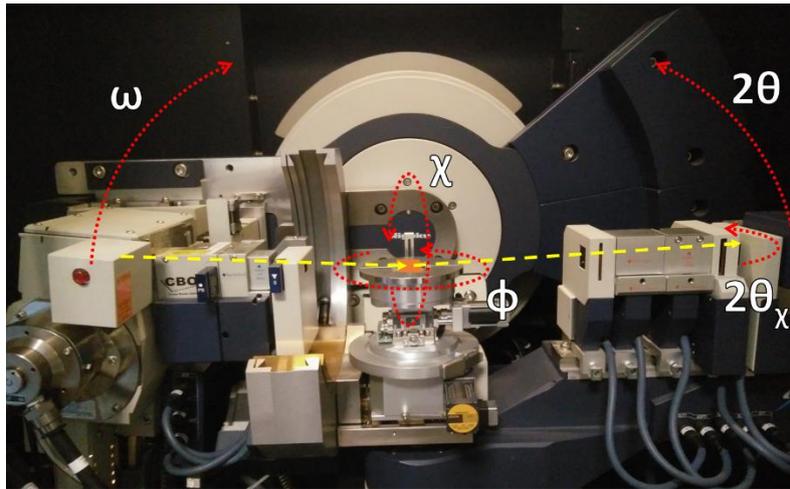


Figure 2.13 : Photo du goniomètre du Smartlab de Rigaku utilisé lors de cette thèse, l'échantillon est ici symbolisé par le petit quadrilatère orange au centre de l'image, les axes de rotation sont indiqués par les flèches en pointillés rouges, les flèches en pointillés jaunes symbolisent le trajet du faisceau

#### 2.4.1.2.3) La réflectométrie des rayons X (XRR)

On peut utiliser la réflectométrie des rayons X (XRR) en incidence rasante pour mesurer l'épaisseur, la densité ainsi que les rugosités des interfaces d'une couche mince. Le faisceau de rayons X incident se propageant dans une couche mince sur un substrat crée des interférences par réflexions internes entre les interfaces de la couche. Le principe est analogue à celui de la diffraction mais avec des interfaces entre matériaux, et non des plans cristallins, on mesure donc la distance entre deux interfaces.

En pratique, on suit l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. On obtient une réflexion totale en surface pour des angles inférieurs à l'angle critique puis une décroissance de la réflexion à mesure que l'angle d'incidence augmente. Cet angle critique dépend directement de la densité de la couche en surface. A cela s'ajoute les effets dus à la rugosité des surfaces : l'augmentation de rugosité sera traduite par un affaiblissement de l'intensité réfléchie ou l'atténuation des franges de Kiessig.

Avec l'intensité du signal en fonction de l'angle  $2\theta_i$ , en notant  $\Delta(2\theta_i)$  (en radians) la distance angulaire entre deux interférences successives, on peut obtenir l'épaisseur de la couche avec la formule suivante :

$$d \cong \frac{\lambda}{\Delta(2\theta_i)} \quad (2.6)$$

En pratique, on peut utiliser un logiciel de simulation pour ajuster (« fitter ») les données expérimentales avec un modèle théorique pour déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité des interfaces de chaque couche pour des hétérostructures. La figure 2.15 montre un exemple de profil de réflectométrie d'un échantillon simple composé d'une couche mince de SrTiO<sub>3</sub> légèrement hors-stœchiométrique sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001). Lors de cette thèse, tous les fits XRR ont été réalisés avec le logiciel « RCRRefSimW » développé par Peter Zaumseil de l'IHP à Francfort en Allemagne.

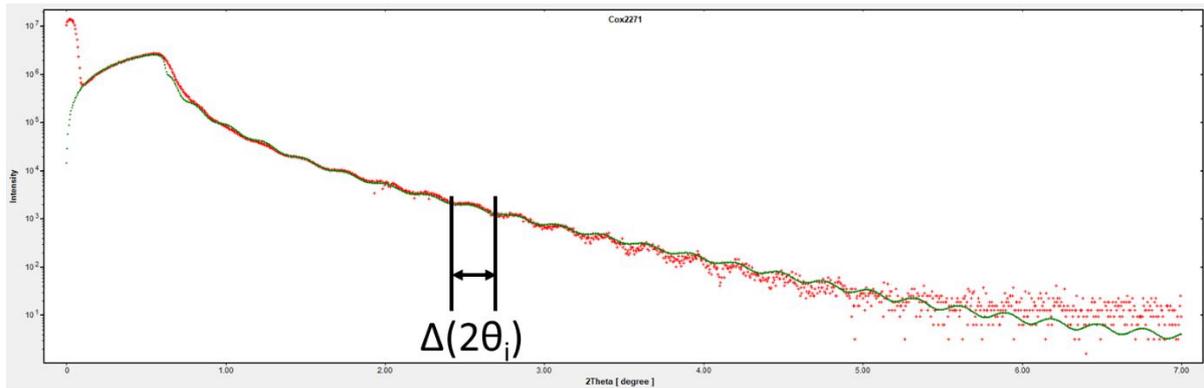


Figure 2.15 : Exemple de profil en réflectivité des rayons X, les points rouges sont la mesure expérimentale et la ligne verte est la modélisation (Abscisse : angle  $2\theta_i$ , Ordonnée :  $\text{Log}(\text{Intensité})$ )

#### 2.4.1.2.4) Diffraction des rayons X (XRD)

Comme mentionné plus haut, la diffraction des rayons X nous renseigne sur les qualités structurales de la couche cristalline (phase, orientation, mosaïcité, paramètres de maille, ...). Une des mesures standards primaires est nommée scan «  $\theta/2\theta$  » ou «  $2\theta/\omega$  » (après alignement sur les plans cristallins), utilisée pour déterminer les phases cristallines, leurs orientations et leurs paramètres de maille hors plan (dans la direction de croissance de la couche). Pour une couche texturée ou épitaxiée, on peut également mesurer sa mosaïcité, c'est-à-dire la distribution des orientations des plans cristallins par rapport à leur normale. En utilisant la loi de Bragg de la relation 2.5, on peut directement lier la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  avec l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$ . Lors de cette thèse, la majorité des échantillons sont à base de  $\text{SrTiO}_3$  ou des dérivés ayant une structure cristalline similaire. Nous avons également analysé quelques couches déposées sur silicium, il n'y a donc aucune couche inconnue lors de nos mesures, mis à part quelques incertitudes sur leur composition.

La majorité des mesures effectuées lors de cette thèse sont comprises entre  $2\theta = 20^\circ$  et  $2\theta = 80^\circ$ , ce scan large permet d'identifier les phases présentes. Un exemple d'un tel scan large est visible sur la figure 2.16 (gauche). Un zoom sur le pic (002) du  $\text{SrTiO}_3$  est également affiché sur la figure 2.16 (droite), on y voit notamment un pic de diffraction supplémentaire correspondant à la couche mince, de paramètre de maille hors plan légèrement différent de celui du substrat.

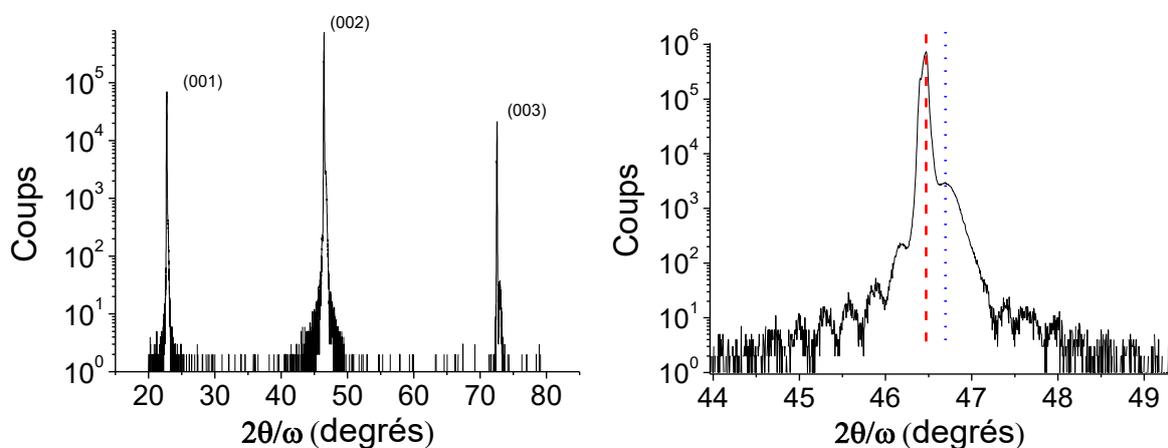


Figure 2.16 : Gauche : Exemple de spectre large de diffraction d'une couche de  $\text{SrTiO}_3$  dopé aluminium sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$ ; Droite : Zoom de la partie gauche sur le pic de diffraction (002) du substrat de  $\text{SrTiO}_3$

positionné à 46.47° pour la longueur d'onde utilisée, ce pic est indiqué par les pointillés rouges, on voit également le pic de diffraction de la couche mince de SrTiO<sub>3</sub> dopé aluminium indiqué par les pointillés bleus

En utilisant la loi de Bragg (relation 2.5) et en connaissant la longueur d'onde, on peut déduire le paramètre de maille de la couche mince de la figure 2.16, qui correspond au 2<sup>ème</sup> ordre de diffraction (n=2). On note ici l'apparition des franges d'interférences provenant de la couche mince en surface comme expliqué précédemment, indiquant des interfaces abruptes et peu de défauts planaires horizontaux dans l'épaisseur de la couche.

La mosaïcité d'un cristal représente la distribution d'orientation des plans cristallins comme illustré sur la partie gauche de la figure 2.17. La mosaïcité se mesure en faisant varier l'angle incident de la source (appelé ω) pour un angle de diffraction (2θ) fixé sur un pic de diffraction des plans considérés. On appelle ce scan « ω-scan ». La mosaïcité est alors la largeur à mi-hauteur du pic mesuré (FWHM en anglais), elle se mesure en degrés angulaires. Un exemple de cette mesure est visible sur la figure la partie droite de la figure 2.17.

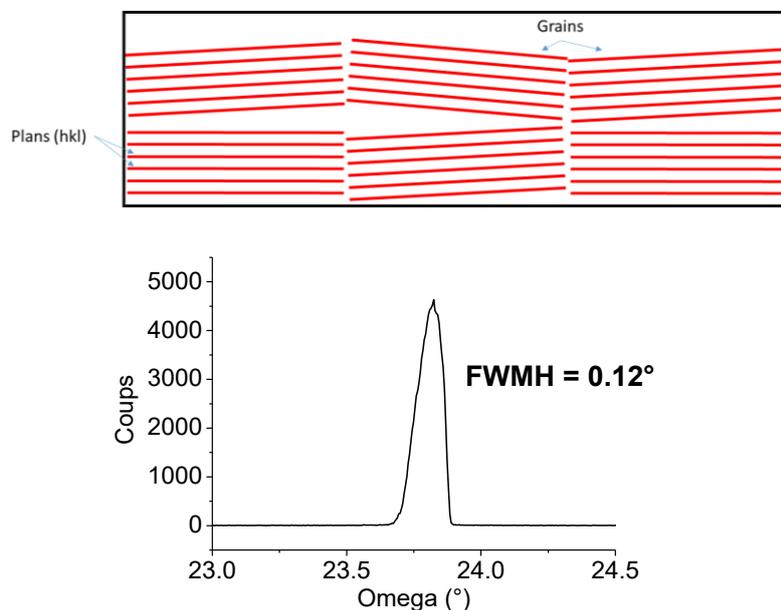


Figure 2.17 : (Haut) Illustration de la distribution d'orientation (mosaïcité) de plans cristallographiques (hkl) et (Bas) exemple d'une mesure de la mesure largeur à mi-hauteur représentant la mosaïcité par « ω-scan »

#### 2.4.2) Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse chimique de surface des matériaux. Un spectromètre XPS est composé d'une enceinte sous ultra-vide, d'une source de rayons X émettant en direction de l'échantillon, et d'un détecteur d'électrons. Les rayons X vont photoioniser les atomes de l'échantillon en éjectant des électrons, comme illustré sur la figure 2.18. Les électrons éjectés et détectés ont alors une énergie bien spécifique qui correspond, en première approximation, à l'énergie du photon X auquel on retire l'énergie de liaison de l'électron, cette dernière dépend de la nature chimique de l'atome sondé et de l'orbitale atomique, ainsi que de la nature des liaisons chimiques dans lesquelles cet atome est engagé. On a donc l'équation suivante :

$$E_c = h\nu - E_L \quad (2.7)$$

avec  $E_c$  l'énergie cinétique d'un électron émis,  $E_L$  est l'énergie de liaison de l'électron,  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon X incident. Ces électrons sont alors triés en fonction de leur énergie par l'analyseur et comptés pour chaque énergie, cette analyse fournit de nombreuses informations chimiques de surface (liaisons, degrés d'oxydation, composition,...). En pratique, un scan en énergie est utilisé pour localiser les pics (niveaux de cœur), chaque pic peut être attribué à un élément chimique par sa position en énergie, puis un scan localisé et plus détaillé est fait sur chaque pic d'intérêt pour étudier la nature de la liaison ainsi que les degrés d'oxydation. L'intensité spectrale de chaque pic, mesurée à la normale de l'échantillon pour chaque élément, est :

$$I = A \times N_{at} \times \sigma_{eff} \times \lambda_i \quad (2.8)$$

avec  $A$  un coefficient de proportionnalité due à différents facteurs comme l'efficacité du détecteur par exemple,  $N_{at}$  la concentration d'atomes correspondant à cette énergie,  $\sigma_{eff}$  la section efficace de photoionisation qui représente la probabilité d'émission d'un électron par unité de flux de photon X,  $\lambda_i$  le libre parcours moyen des électrons dans le matériau composant l'échantillon. Cette intensité spectrale permet de remonter à la composition chimique brute de l'échantillon mais l'incertitude est d'environ 10%. Des mesures ont aussi été réalisées avec inclinaison de l'échantillon par rapport au détecteur, ceci permet notamment d'analyser une épaisseur encore plus fine en surface et de révéler des éventuels gradients de composition dans l'épaisseur de la couche, mais l'angle entre la source et le détecteur reste inchangé.

La position en énergie de chaque pic dépend de l'environnement chimique des atomes, qu'on peut caractériser. On pourra par exemple déterminer le degré d'oxydation partiel d'un élément à partir de l'analyse en énergie des pics XPS.

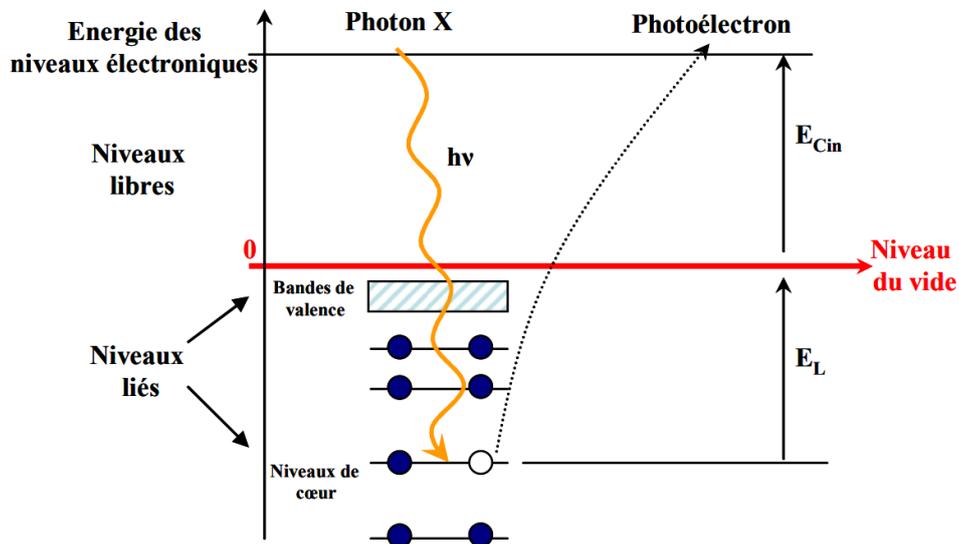


Figure 2.18 : Diagramme d'énergie de l'effet photoélectrique [36]

En pratique, on peut estimer le libre parcours moyen en fonction de l'énergie de l'électron à l'aide du logiciel IMFP par NIST [37]. Le libre parcours moyen étant en général de l'ordre de quelques nanomètres ou inférieur, cela explique que cette technique ne permette que de caractériser les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon. Concernant la section efficace, elle peut être trouvée pour chaque liaison sur des abaques [38].

## 2.4.3) Caractérisations fonctionnelles

### 2.4.3.1) Caractérisations électriques : mesure sous 4 pointes

Cette méthode permet la mesure de résistivité électrique plus précise que par une méthode 2 pointes. En effet, en séparant l'injection de courant et la mesure de tension on s'affranchit des résistances de contact qui biaisent la mesure. Deux pointes externes injectent un courant (pointes 1 et 4 sur la figure 2.19) et deux pointes internes (pointes 2 et 3 sur la figure 2.19) mesurent la tension.

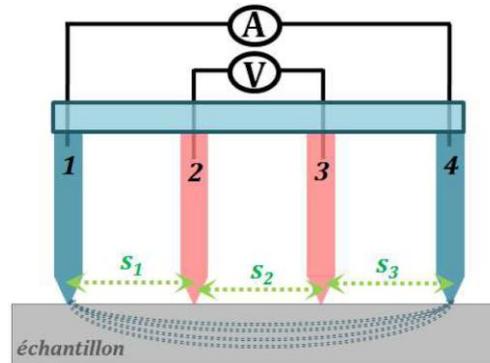


Figure 2.19 : Illustration de la méthode 4-pointe [39]

Dans le cas d'un solide massif on a alors la relation suivante [40] :

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (2.9)$$

avec  $\rho$  la résistivité,  $s$  la distance entre les deux pointes de mesure de tension (pointes 2 et 3 sur la figure 2.19),  $V$  la tension mesurée et  $I$  le courant injecté. Dans le cas de la mesure de résistivité électrique d'une couche mince d'épaisseur  $d$ , on a la relation suivante [41] :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (2.10)$$

### 2.4.3.2) Caractérisation thermoélectrique

Comme discuté précédemment, la thermoélectricité se manifeste lorsqu'une différence de température est appliquée au matériau, un flux de porteurs de charges s'opère du point chaud vers le point froid, comme expliqué dans le chapitre 1. Ou à l'inverse, lorsqu'un courant est injecté dans le matériau thermoélectrique, une différence de température se crée. La relation entre différence de température et différence de tension se fait par le coefficient Seebeck de la manière suivante :

$$\Delta V = S \Delta T \quad (2.11)$$

Pour mesurer ce coefficient Seebeck, il faut placer l'échantillon dans un gradient de température imposé et de mesurer la différence de tension que cela engendre, exactement aux mêmes points que la mesure de la différence de température. Un matériau de type n possède un coefficient Seebeck négatif (accumulation d'électrons vers le côté froid) et un type p aura un coefficient Seebeck positif (accumulation de trous vers le côté froid). A cause du faible coefficient Seebeck qui est généralement de l'ordre de quelques  $\mu\text{V/K}$  (pour les métaux) à quelques centaines de

$\mu\text{V}$  par Kelvin (pour les semiconducteurs), il faut avoir une sensibilité de mesure de l'ordre du  $\mu\text{V}$  pour une différence de température de l'ordre du K.

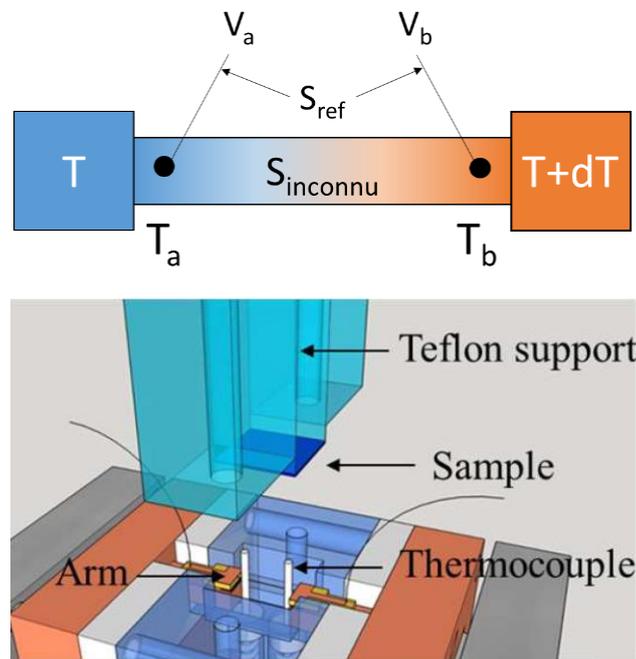


Figure 2.20 : (Haut) Illustration schématique de la mesure Seebeck et (Bas) modélisation 3D du dispositif de mesure Seebeck monté à l'INL par C. Botella [42]

A l'INL, notre banc de mesure Seebeck a été monté par C. Botella dans le cadre du projet ANR MITO. Deux modules Peltier de part et d'autre de l'échantillon créent une différence de température et deux sondes Pt100 mesurent la température au point du contact de mesure de tension, comme illustré sur la figure 2.20. Il permet de mesurer le coefficient Seebeck d'échantillons de  $1\text{cm}^2$  de surface, adapté pour la mesure de couches minces, sans microsoudures.

#### 2.4.2.3) Caractérisations thermiques

Différentes techniques existent pour mesurer la conductivité thermique de couches minces.

La première technique présentée est le SThM, pour Scanning Thermal Microscope en anglais, qui est une technique de mesure de la conductivité thermique en champ proche. Une pointe d'AFM chauffée par effet Joule est mise en contact avec la surface de l'échantillon, il y a alors un transfert de chaleur et la température de la pointe d'AFM diminue. Plus la conductivité thermique sous la pointe est importante plus la température de la pointe d'AFM diminuera et inversement. On peut donc avoir ainsi une cartographie de la conductivité thermique en surface de l'échantillon. Toutefois, cette technique est difficile à appliquer pour la mesure sur couches minces d'épaisseur inférieure à une centaine de nanomètres sans contraste de conductivité thermique élevé entre couche mince et substrat. Il est toutefois suggéré dans la littérature que des mesures de conductivité thermique pour des couches d'une vingtaine de nanomètres est possible [43].

Une autre technique peut mesurer la conductivité thermique de couches minces par une méthode optique, par thermo-réflectance (TDTR, pour Time Domain ThermoReflectance en anglais) [44]. Le principe repose sur le fait que la réflectivité d'une onde lumineuse à la surface de l'échantillon dépend de la température de l'échantillon, et on peut utiliser cette dépendance pour mesurer la

conductivité thermique de la couche mince. En pratique, un laser pulsé à très haute fréquence (pulse de l'ordre de la ps ou inférieur) est utilisé pour chauffer localement l'échantillon et un laser est utilisé pour produire l'onde qui sera réfléchiée pour mesurer la réflectivité, une détection synchrone est utilisée pour synchroniser ce processus. Cette technique est difficile à mettre en œuvre pour de faibles épaisseurs de couche mince (inférieure à 100 nm), cependant des mesures ont été faites sur des couches plus minces que 100 nm [45].

La méthode privilégiée durant cette thèse est la méthode 3-oméga, il s'agit d'une caractérisation électrique de la conductivité thermique de couche mince. Le chapitre 5 est dédié aux explications du fonctionnement de la méthode 3-oméga et aux résultats obtenus. En résumé, un courant alternatif, de pulsation  $1\omega$ , est injecté dans le fil d'or déposé sur l'échantillon à travers les plots I visibles sur la figure 2.21 et la tension est mesurée sur les plots V sur la figure 2.21. En mesurant la troisième harmonique de la tension (de pulsation  $3\omega$ ) à différentes fréquences, on peut en déduire la conductivité thermique du matériau massif. Si l'échantillon est une couche mince d'épaisseur connue, il faut coupler la mesure expérimentale avec un modèle théorique pour en déduire la conductivité thermique de la couche mince [46,47].

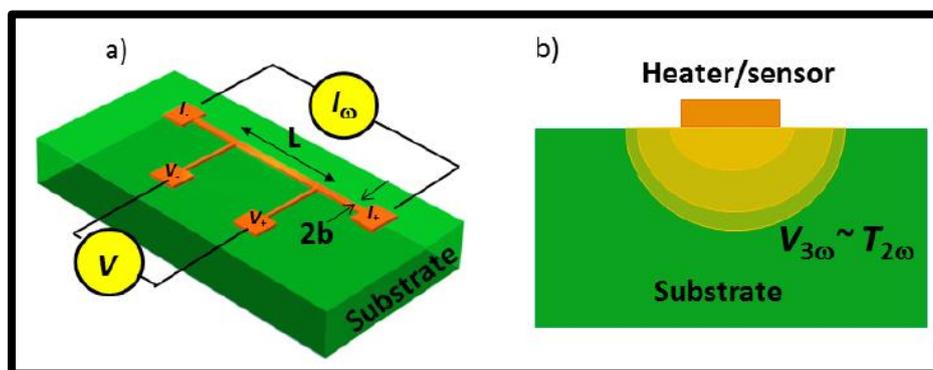


Figure 2.21 : Illustration du dispositif de mesure dite «  $3\omega$  » sur matériau massif [48]

## 2.5) Références

[1] Cho AY. Film deposition by molecular-beam techniques. Journal of Vacuum Science and Technology. 1971 Sep;8(5):S31-8.

[2] Cho AY, Arthur JR. Molecular beam epitaxy. Progress in solid state chemistry. 1975 Jan 1;10:157-91.

[3] Tsao JY. Materials fundamentals of molecular beam epitaxy. Academic Press; 2012 Dec 2.

[4] Mohamed Henini, "Molecular beam epitaxy from research to mass-production — Part 1", III-Vs Review 9, 32 (1996)

[5] Henini M, editor. Molecular beam epitaxy: from research to mass production. Newnes; 2012 Dec 31.

[6] A.A. Demkov, A.B. Posadas, "Integration of Functional Oxides with Semiconductors", Springer (2014)

[7] Schlom DG, Chen LQ, Pan X, Schmehl A, Zurbuchen MA. A thin film approach to engineering functionality into oxides. Journal of the American Ceramic Society. 2008 Aug;91(8):2429-54.

- [8] Nunn W, Prakash A, Bhowmik A, Haislmaier R, Yue J, Garcia Lastra JM, Jalan B. Frequency- and temperature-dependent dielectric response in hybrid molecular beam epitaxy-grown BaSnO<sub>3</sub> films. *APL Materials*. 2018 Jun 1;6(6):066107.
- [9] Vila-Fungueiriño JM, Bachelet R, Saint-Girons G, Gendry M, Gich M, Gazquez J, Ferain E, Rivadulla F, Rodriguez-Carvajal J, Mestres N, Carretero-Genevri er A. Integration of functional complex oxide nanomaterials on silicon. *Frontiers in Physics*. 2015 Jun 9;3:38.
- [10] Merckling C, El-Kazzi M, Delhay e G, Favre-Nicolin V, Robach Y, Gendry M, Grenet G, Saint-Girons G, Hollinger G. Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub> (0 0 1) substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of crystal growth*. 2007 Aug 1;306(1):47-51.
- [11] Yu Z, Ramdani J, Curless JA, Finder JM, Overgaard CD, Droopad R, Eisenbeiser KW, Hallmark JA, Ooms WJ, Conner JR, Kaushik VS. Epitaxial perovskite thin films grown on silicon by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2000 May;18(3):1653-7.
- [12] Saint-Girons G, Bachelet R, Moalla R, Meunier B, Louahadj L, Canut B, Carretero-Genevri er A, Gazquez J, Regreny P, Botella C, Penuelas J. Epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> on silicon: the knitting machine strategy. *Chemistry of Materials*. 2016 Aug 9;28(15):5347-55.
- [13] Herman MA, Sitter H. Postgrowth Characterization Methods. In *Molecular Beam Epitaxy 1989* (pp. 159-214). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [14] Jalan B, Stemmer S. Large Seebeck coefficients and thermoelectric power factor of La-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters*. 2010 Jul 26;97(4):042106.
- [15] Haeni JH, Theis CD, Schlom DG. RHEED intensity oscillations for the stoichiometric growth of SrTiO<sub>3</sub> thin films by reactive molecular beam epitaxy. *Journal of Electroceramics*. 2000 Jun;4(2):385-91.
- [16] Brooks CM, Kourkoutis LF, Heeg T, Schubert J, Muller DA, Schlom DG. Growth of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films by molecular-beam epitaxy. *Applied physics letters*. 2009 Apr 20;94(16):162905.
- [17] Haeni JH, Theis CD, Schlom DG, Tian W, Pan XQ, Chang H, Takeuchi I, Xiang XD. Epitaxial growth of the first five members of the Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> Ruddlesden–Popper homologous series. *Applied Physics Letters*. 2001 May 21;78(21):3292-4.
- [18] McKee RA, Walker FJ, Chisholm MF. Crystalline oxides on silicon: the first five monolayers. *Physical Review Letters*. 1998 Oct 5;81(14):3014.
- [19] Ghaleh MR, d'Esperonnat M, Botella C, Cuffe S, Bachelet R, Saint-Girons G. Sensitive RHEED signature of Ti-excess enabling enhanced cationic composition control during the molecular beam epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> based solid solutions. *CrystEngComm*. 2021;23(11):2269-75.
- [20] Image d'une cellule & effusion provenant du site de RIBER - [https://www.riber.com/wp-content/uploads/2021/02/RIBER\\_High-Temperature-Cells-layout.jpg](https://www.riber.com/wp-content/uploads/2021/02/RIBER_High-Temperature-Cells-layout.jpg)
- [21] Gang Niu , Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon, Th ese de doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon - Ecole Centrale Lyon, France, 2010

[22] Herman MA, Sitter H. Postgrowth Characterization Methods. In *Molecular Beam Epitaxy 1989* (pp. 159-214). Springer, Berlin, Heidelberg.

[23] Brooks CM, Kourkoutis LF, Heeg T, Schubert J, Muller DA, Schlom DG. Growth of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films by molecular-beam epitaxy. *Applied physics letters*. 2009 Apr 20;94(16):162905.

[24] Bayard RT, Alpert D. Extension of the low pressure range of the ionization gauge. *Review of Scientific Instruments*. 1950 Jun;21(6):571-2.

[25] Page concernant les jauges de pression Bayard-Alpert du site Officiel RIBER - <https://www.riber.com/product/vacuum-gauges>

[26] Introduction au fonctionnement des jauges Bayard-Alpert du site du « Molecular Material Resource Center » de l'université « California Institute of Technology » - <https://mmrc.caltech.edu/Vacuum/Teledyne%20Hastings/Ion%20Gauges.pdf>

[27] Explication du fonctionnement de jauges de pression pour ultraviolet provenant du site du CERN - <https://cds.cern.ch/record/1046855/files/p145.pdf> -

[28] Herman MA, Sitter H. *Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status*. Springer Science & Business Media; 2012 Dec 6.

[29] Yu Z, Liang Y, Overgaard C, Hu X, Curless J, Li H, Wei Y, Craig B, Jordan D, Droopad R, Finder J. Advances in heteroepitaxy of oxides on silicon. *Thin Solid Films*. 2004 Sep 1;462:51-6.

[30] Fisher P, Du H, Skowronski M, Salvador PA, Maksimov O, Weng X. Stoichiometric, nonstoichiometric, and locally nonstoichiometric SrTiO<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 2008 Jan 1;103(1):013519.

[31] Rijnders GJ, Koster G, Blank DH, Rogalla H. In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure. *Applied physics letters*. 1997 Apr 7;70(14):1888-90.

[32] Ichimiya A, Cohen PI, Cohen PI. *Reflection high-energy electron diffraction*. Cambridge University Press; 2004 Dec 13.

[33] Braun W. *Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*. Springer Science & Business Media; 1999 Apr 16.

[34] Brooks CM, Kourkoutis LF, Heeg T, Schubert J, Muller DA, Schlom DG. Growth of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films by molecular-beam epitaxy. *Applied physics letters*. 2009 Apr 20;94(16):162905.

[35] Kajdos AP, Stemmer S. Surface reconstructions in molecular beam epitaxy of SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*. 2014 Nov 10;105(19):191901.

[36] M. El Kazzi, Etude par photoémission (XPS & XPD) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium (thèse), Institut des Nanotechnologies de Lyon, Lyon, France, 2007

[37] <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71>

[38] [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)

[39] L. Arbenz, Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale. Journées JCGE'2014 - SEEDS, Saint-Louis, France, 2014

- [40] Smits FM. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. Bell System Technical Journal. 1958 May;37(3):711-8.
- [41] F.M. Smits, Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. Bell System Technical Journal, 37, 711, 1958
- [42] D. Han, P-type thermoelectric Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> epitaxial films (thèse), Institut des Nanotechnologies de Lyon, Lyon, France, 2020
- [43] Metzke C, Frammelsberger W, Weber J, Kühnel F, Zhu K, Lanza M, Benstetter G. On the limits of scanning thermal microscopy of ultrathin films. Materials. 2020 Jan 22;13(3):518.
- [44] Jiang P, Qian X, Yang R. Tutorial: Time-domain thermoreflectance (TDTR) for thermal property characterization of bulk and thin film materials. Journal of Applied Physics. 2018 Oct 28;124(16):161103.
- [45] Chiritescu C, Cahill DG, Nguyen N, Johnson D, Bodapati A, Keblinski P, Zschack P. Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe<sub>2</sub> crystals. Science. 2007 Jan 19;315(5810):351-3.
- [46] Cahill DG. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3 $\omega$  method. Review of scientific instruments. 1990 Feb;61(2):802-8.
- [47] Borca-Tasciuc T, Kumar AR, Chen G. Data reduction in 3 $\omega$  method for thin-film thermal conductivity determination. Review of scientific instruments. 2001 Apr;72(4):2139-47.
- [48] Wassim Jaber, Phonon heat conduction probed by means of an electro-thermal method involving deposited micro and nanowires, Université de Lyon, France, 2016



## **Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales de solutions solides $\text{Sr}_{1+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ avec larges déviation cationique**

### **Introduction**

Dans ce chapitre, nous étudions les solutions solides  $\text{Sr}_{1+x}\text{TiO}_3$  et leur structure. On s'intéresse ici au type de défauts créés par ce déséquilibre cationique, à la fois l'organisation du surplus de cation en surface lors d'une croissance par MBE mais également dans le volume avec la création de défaut dans la maille cristalline. Nous démontrons également l'efficacité améliorée de suivre la famille de direction cristallographique  $\langle 210 \rangle$  pour détecter un écart à la stœchiométrie. On peut également déduire quel type de défaut se crée dans le cas d'un excès de cation A et d'excès de cation B et l'organisation de ces défauts. Cette étude permet de mieux comprendre et contrôler le rapport de cation A/B et son impact sur les propriétés structurales et ainsi préparer la croissance de solutions solides quaternaires  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ .

### **3.1) Etat de l'art de l'impact de la déviation de stœchiométrie cationique sur la structure du $\text{SrTiO}_3$**

On peut voir un cristal de  $\text{SrTiO}_3$  comme une succession de plans  $\text{SrO}$  et  $\text{TiO}_2$  formant une structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  [1], ainsi la surface d'une couche de  $\text{SrTiO}_3$  est terminée par une couche de  $\text{SrO}$  ou une couche de  $\text{TiO}_2$ , qu'elle soit complète ou partielle [2-4]. Ainsi, en utilisant des techniques sensibles à la géométrie de la surface, comme le RHEED par exemple, on peut étudier les reconstructions de surface, ce qui peut donner des indications en temps réel sur un éventuel excès de Sr ou de Ti [3-5].

Un excès de Sr ou de Ti est également visible post croissance, notamment par une expansion du paramètre de maille. En effet, le minimum du paramètre de maille d'oxydes pérovskites est atteint pour des compositions stœchiométriques [6-8]. Il est de même pour le  $\text{SrTiO}_3$ , un excès de Sr ou de Ti va créer des défauts dans le cristal ce qui fait augmenter le volume de la maille [9,10]. D'autres paramètres influent sur la géométrie de ces défauts comme la température du substrat [9] ou la vitesse de croissance [11], et ces défauts peuvent également avoir des effets sur les propriétés fonctionnelles du matériau, comme la conductivité thermique [9] ou la conductivité électrique [12].

### **3.2) Contrôle de la stœchiométrie**

#### **3.2.1) Mesure des reconstructions de surface par diffraction des électrons**

Dans le cas du  $\text{SrTiO}_3$ , les reconstructions de la surface (001) sont dépendantes de l'écart à la stœchiométrie Sr/Ti [3,4,13-18]. Un excès de Sr se manifeste par des reconstructions de surface selon l'azimut [110] et un excès de Ti par des reconstructions de surfaces selon l'azimut [100]. Ces reconstructions de surface sont illustrées sur la figure 3.1.

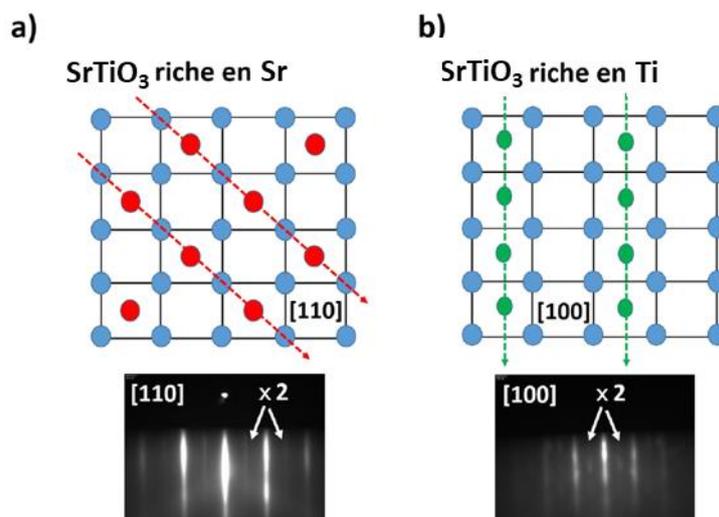


Figure 3.1 : Illustration des reconstructions de surface lors a) d'un excès de cation Sr ou b) d'un excès de Ti sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (001), la partie haute représente la position des cations en surface de  $\text{SrTiO}_3$  (plan (001) représenté en bleu) et leur organisation, la partie basse est un exemple d'image RHEED résultant de telles reconstructions de surface (pointées par les flèches blanche) [19]

Le fait que les cations occupent en surface un site sur deux comme illustré sur la figure 3.1 peut se voir comme un motif dont la période est deux fois plus grande que la période des cations du volume, ce qui se traduit par des raies de diffraction deux fois plus proches observées par diffraction des électrons (RHEED).

Lors de la croissance de  $\text{SrTiO}_3$  par MBE, ces reconstructions de surface sont très utiles pour calibrer les flux de Sr et Ti. En effet, puisque le RHEED est in-situ, il nous permet de suivre en temps réel la surface de l'échantillon, on peut donc voir apparaître/disparaître les reconstructions de surface en pleine croissance en modifiant les flux (ou si les flux dérivent). Ainsi, si des reconstructions de surface illustrées sur la figure 3.1 a) sont visibles, cela signifie qu'il y a un excès de Sr, il faut donc réduire le flux de strontium ou augmenter le flux de titane. A l'inverse, si des reconstructions de surface illustrées sur la figure 3.1 b) sont visibles, le flux de titane est trop important ce qui cause un excès cation B, il faut donc réduire ce flux de titane pour se rapprocher de la stœchiométrie ou augmenter le flux de strontium.

Ceci constitue une méthode classique utilisée pour calibrer la stœchiométrie [3,4]. Nous avons développé une méthode plus précise pour mieux approcher la stœchiométrie lors de la croissance de  $\text{SrTiO}_3$ . Pour cela il faut remplacer l'observation dans l'azimut [100] par l'azimut [210]. Nous avons montré que le suivi des reconstructions de surface selon cet azimut permet de détecter des écarts à la stœchiométrie plus faible qu'avec la méthode précédente [6]. Une comparaison de la méthode classique à notre méthode est présentée sur la figure 3.2. On y voit la comparaison d'intensité des réflexions d'ordre 1/2, qui correspond à des reconstructions de surface, en fonction de la fraction de la surface terminée  $\text{TiO}_2$ . On voit alors que l'intensité des reconstructions de surface dans l'azimut [210] augmente pour des fractions de couverture de  $\text{TiO}_2$  plus faible que dans l'azimut [100], ce qui permet d'avoir un signal d'écart à la stœchiométrie plus tôt lors de la croissance et donc un meilleur contrôle de la stœchiométrie.

On note toutefois qu'il est possible d'avoir une intensité non nulle des reconstructions de surface selon l'azimut [210] pour une surface couverte à moitié de  $\text{TiO}_2$  et à moitié de SrO (stœchiométrie). Ce point peut porter à confusion lors de la croissance de  $\text{SrTiO}_3$  car il est possible d'avoir à la fois des reconstructions selon les azimuts [210] et [110] simultanément, on peut alors

interpréter cela d'après nos résultats comme une surface proche de la stœchiométrie où statistiquement une moitié des domaines seraient terminée SrO et l'autre moitié terminée TiO<sub>2</sub>. Cette observation a été faite en dépôt alterné de monocouches (TiO<sub>2</sub> puis SrO), c'est-à-dire en utilisant un flux mono-élémentaire, mais ce cas est plus rarement observé en co-dépôt (deux flux en simultané de Sr et Ti). Cette différence est possiblement due aux conditions de croissance qui sont différentes (en termes de vitesse de croissance par exemple et donc de diffusion de surface).

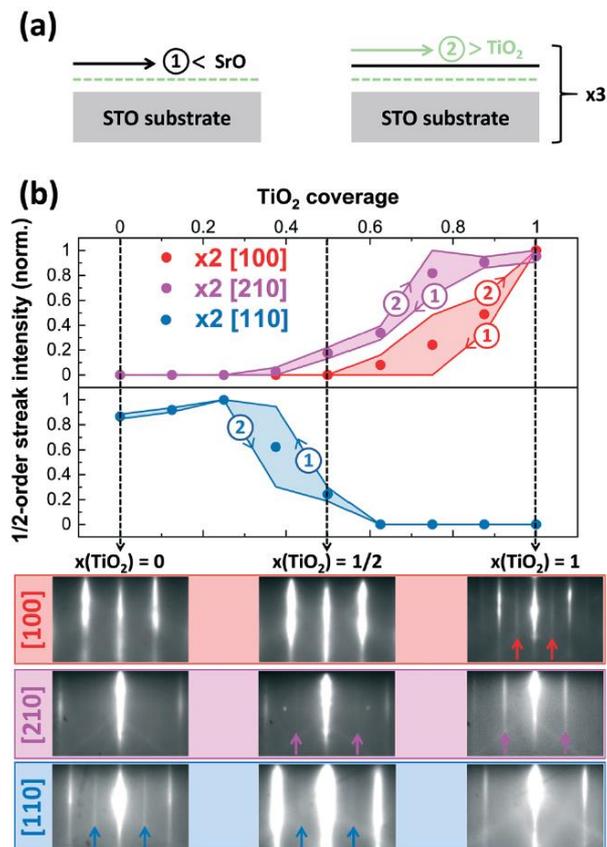


Figure 3.2 : (a) Illustration du processus d'obtention des images et intensité RHEED de la partie b. (b) Partie haute : Mesure de l'intensité des réflexions RHEED d'ordre ½ correspondant aux reconstructions de surface selon les azimuts [100] en rouge, [210] en violet et [110] en bleu en fonction du pourcentage de la surface occupée par du TiO<sub>2</sub>, (bas) Images RHEED associées aux 3 azimuts étudiés pour 0%, 50% et 100% de couverture de TiO<sub>2</sub> (les flèches colorées indiquent la présence de réflexion RHEED d'ordre ½ et donc de reconstructions de surface)

Pour obtenir le graphique de la figure 3.2, un échantillon a été terminé par une couche de TiO<sub>2</sub>, puis un flux de SrO a été utilisé pour couvrir la surface de SrO tout en mesurant l'évolution de l'intensité des réflexions d'ordre ½ (également appelées interfranges) visibles en RHEED. On répète l'opération mais avec un flux de TiO<sub>2</sub> à la place du flux de SrO. Ainsi on fait un aller-retour entre 100% et 0% de surface couverte par une couche de TiO<sub>2</sub> en surface. Ce processus est illustré sur la partie a) de la figure 3.2. Ce processus a été répété 3 fois pour enregistrer l'évolution de l'intensité des réflexions RHEED d'ordre ½ dans les trois azimuts [100], [110] et [210].

La figure 3.2 illustre ainsi l'amélioration apportée par cette nouvelle méthode, une quantification est toutefois nécessaire pour estimer la précision de cette nouvelle méthode et la comparer à l'ancienne méthode.

### 3.2.2) Reconstruction de surface et écart à la stœchiométrie

Plusieurs couches minces homoépitaxiées de  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  présentant différentes reconstructions de surface ont été analysées par diffraction de rayons X (XRD) pour mesurer leur paramètre de maille hors plan. L'estimation de la composition a été faite par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). L'ensemble des résultats ont été rassemblés sur la figure 3.3. Il est à noter que l'analyse de la composition par XPS manque de précision, ceci se traduit par des incertitudes qui ont été quantifiées et reportées sur le graphique. On voit notamment sur la figure 3.3 que le paramètre de maille est au minimum pour des valeurs de  $\delta$  proche de 0 et augmente lorsque  $\delta$  s'écarte de la stœchiométrie, comme attendu [9,10]. Les défauts sont différents selon l'ion en excès, plus de détails seront donnés sur ce point dans la partie 3.3.

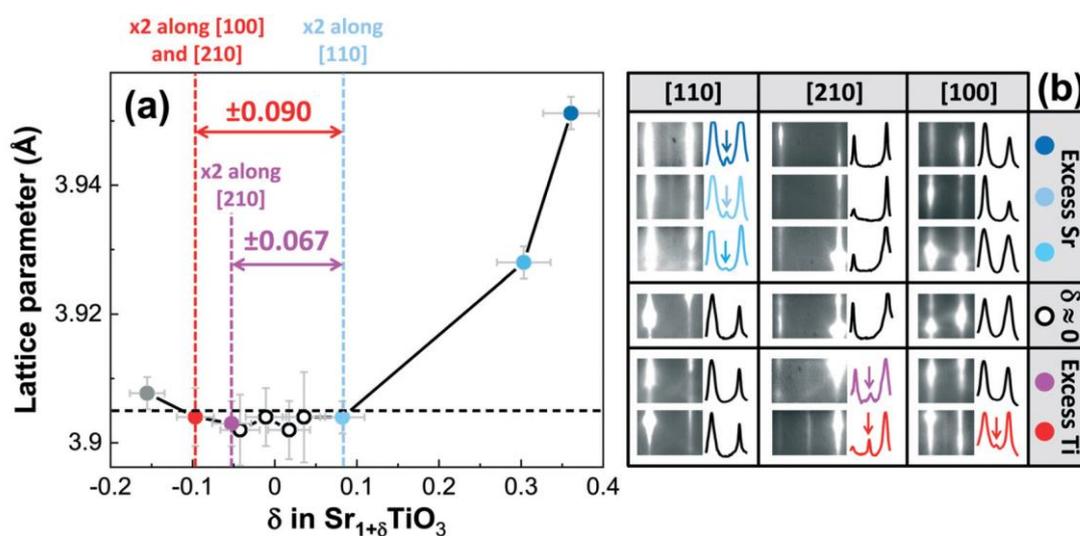


Figure 3.3 : a) Graphique représentant le paramètre de maille hors plan en fonction de la déviation cationique notée  $\delta$  dans  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{TiO}_3$ , la ligne en tiret noir correspond au paramètre de maille du  $\text{SrTiO}_3$  massif stœchiométrique, la couleur des points indique le type de reconstruction de surface visible sur les images RHEED visibles sur la partie droite : bleu pour une réflexion RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  sur l'azimut [110], violet pour une réflexion RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  sur l'azimut [210] et rouge pour des réflexions RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  dans les azimuts [100] et [210]; b) Images RHEED correspondant aux échantillons compilés sur le graphique de gauche avec intensité des raies projetées sur l'axe horizontal affichée sur la droite de chaque image RHEED, une flèche indique la détection d'une réflexion RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$

Dans le cas d'un excès de titane, on voit ici l'apparition de réflexion RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  dans l'azimut [210] pour une valeur de  $\delta$  plus faible que l'apparition de réflexions RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  dans l'azimut [100], ce qui confirme ce qui a été observé précédemment. Lorsqu'une réflexion RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  est visible dans l'azimut [100], une réflexion RHEED d'ordre  $\frac{1}{2}$  est déjà visible dans l'azimut [210], l'information venant de l'azimut [100] est donc redondante de ce point de vue car l'azimut [210] est plus sensible à un excès de Ti.

Ainsi, on a pu quantifier l'écart à la stœchiométrie d'un échantillon montrant uniquement une reconstruction de surface selon [210] et le comparer à un échantillon montrant des reconstructions de surface selon l'azimut [210] et l'azimut [100]. On voit alors que la nouvelle méthode permet un écart de  $\delta$  à  $\pm 0.067$ , contre un écart de  $\delta$  à  $\pm 0.090$  avec l'ancienne méthode, ce qui constitue une amélioration de 34%. Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.4.

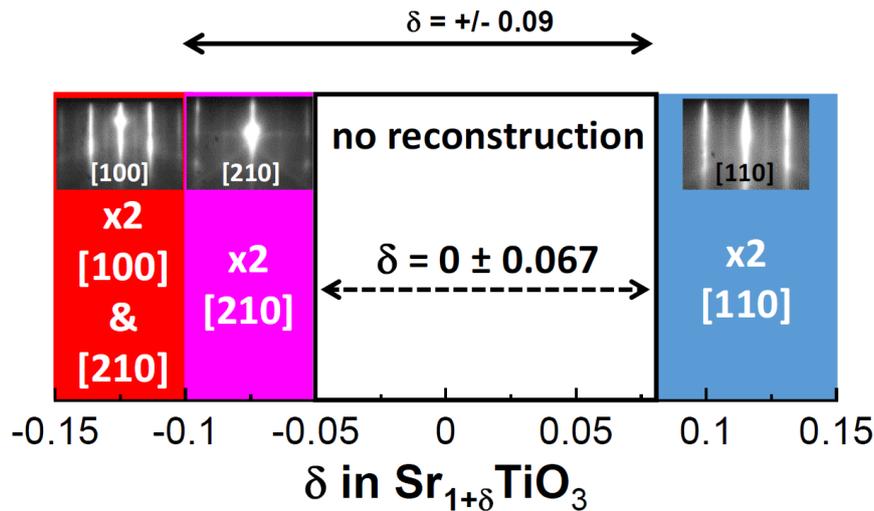


Figure 3.4 : Estimation de la précision de la nouvelle méthode (utilisant l'azimut [210]) par rapport à la méthode classique (utilisant l'azimut [100]) concernant la détection d'écart à la stœchiométrie cationique  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$

### 3.3) Etude des lacunes / défauts

#### 3.3.1) Types de défaut

Nous nous intéressons ici aux différents types de défauts créés lors de la croissance de  $SrTiO_3$  avec de fortes déviations cationiques. Pour commencer, il faut comprendre quel type de défaut se crée dans différentes conditions.

Dans le cas d'un excès de strontium, plusieurs types de défauts sont envisageables, notamment : (i) la création de lacunes de titane, (ii) la création de défauts d'empilement (plans SrO supplémentaires, à l'instar des phases Ruddlesden-Popper (RP) [20] ou (iii) la création de défauts en « clusters » par démixtion ou ségrégation (ségrégation de SrO en surface par exemple).

Dans le premier cas, on peut s'attendre à ce que la vitesse de croissance en monocouche (d'une maille) par minute soit proportionnel à  $z \times F(Ti)$ , où  $z$  représente l'excès de titane  $SrTi_2O_3$  et  $F(Ti)$  représente le flux de la cellule de titane. Or le flux de titane est difficilement mesurable avec l'équipement actuel comme expliqué dans le chapitre 2. On peut également s'attendre à une augmentation du paramètre de maille car l'inclusion de défauts ponctuels augmente le paramètre de maille mais la relation exacte n'est pas connue. La formation de ce type de défaut est peu probable du fait de sa haute énergie de formation dans  $SrTiO_3$  [21,22].

Dans ce chapitre, on ne s'intéresse qu'au paramètre de maille hors plan, pour faciliter la lecture, on nommera alors « paramètre de maille hors plan » par « paramètre de maille », on utilise alors  $c$  pour désigner ce dernier dans les équations.

Avec la deuxième hypothèse, c'est-à-dire l'apparition de défauts d'empilement SrO comme illustré sur la figure 3.5, le paramètre de maille devrait suivre la relation suivante, extrapolée de celle valable pour des phases de Ruddlesden-Popper [12] :

$$c = 2(n \times c_{STO} + d_{sro-sro}) \quad (3.1)$$

où  $d_{SrO-SrO} = 2.38 \text{ \AA}$ , selon Ohnishi et al. [12], représente la distance entre 2 plans SrO consécutifs dans une faute d'empilement,  $a_{STO} = 3.905 \text{ \AA}$  représente le paramètre de maille du  $SrTiO_3$ , et  $n$  correspond au nombre de mailles moyen de  $SrTiO_3$  entre deux défauts d'empilement SrO. La formule brute peut ainsi être vue sous la forme suivante :  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ . Ainsi, le paramètre  $n$  peut être relié au rapport stœchiométrique entre Sr et Ti de la manière suivante :

$$\frac{Sr}{Ti} = 1 + \frac{1}{n} \quad (3.2)$$

On peut alors passer du paramètre de maille donné par la relation (3.1) à un paramètre de maille pseudo-cubique, qui est donnée par la relation suivante [12] :

$$c_{effectif} = \frac{c}{2n + 1} = \frac{2(c_{STO} + \frac{1}{n} d_{SrO-SrO})}{2 + \frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Ce paramètre de maille pseudo-cubique représente la distance moyenne entre deux défauts d'empilement SrO divisée par le nombre de maille de  $SrTiO_3$  (qui peut être vu comme une superposition d'une couche de SrO et une couche de  $TiO_2$ ) auquel on ajoute 1 pour représenter la couche de SrO à l'origine du défaut d'empilement, on obtient au final un paramètre de maille hors plan moyen par couche.

En cas d'excès de Sr, la formation de faute d'empilement SrO est plus probable que la formation de lacune de Ti [23]. Elle peut se combiner à d'autres effets (contraintes/déformations d'épithaxie par exemple).

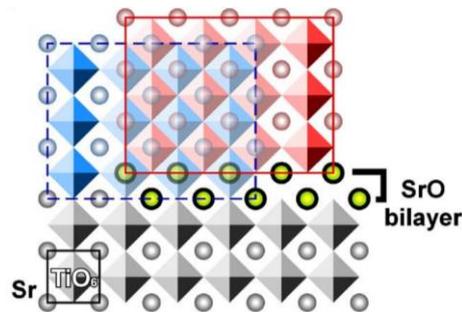


Figure 3.5 : Illustration du décalage de maille causé par un défaut de type faute d'empilement SrO dans un cristal de  $SrTiO_3$  avec excès de strontium, la partie en bleu représente l'empilement normal d'un cristal de  $SrTiO_3$  et la partie en rouge représente l'empilement d'un cristal de  $SrTiO_3$  décalé d'une demi-maille après l'insertion d'un défaut d'empilement SrO [12]

Dans le troisième cas, on devrait avoir une décorrélation entre le flux de Sr et la vitesse de croissance en monocouche par minutes et une observation probable de SrO ségrégué en surface [24,25].

Dans le cas d'un excès de titane, les mêmes types de cas de figure sont envisageables : i) des lacunes de strontium se forment dans la maille de  $SrTiO_3$ , ii) des fautes d'empilement  $TiO_2$  (plans supplémentaires de  $TiO_2$  dans la maille de  $SrTiO_3$ ) iii) formation de clusters de  $TiO_2$ , par démixtion ou ségrégation.

De manière similaire au cas précédent, dans le cas de lacunes de Sr (hypothèse i)) la vitesse de croissance en monocouche par minute devrait être directement proportionnelle au flux de titane.

Dans le cas de l'hypothèse ii) qui est la formation de fautes d'empilement  $\text{TiO}_2$  (aussi appelé phases Magnéli), le lien entre paramètre de maille et écart à la stœchiométrie n'est pas bien connu mais on s'attendrait à un comportement analogue à celui observé pour la formation de défauts d'empilement SrO : on aurait alors une corrélation entre flux de titane et une expansion de la maille qui dépendrait de l'excès de titane. Il est important de mentionner que les phases Magnéli sont généralement instables [26,27], cette hypothèse est donc moins probable que les autres.

Enfin dans le cas de l'hypothèse iii), il devrait être observé une décorrélation entre flux de titane et vitesse de croissance ainsi qu'une apparition de phases  $\text{TiO}_2$  (en surface ou en profondeur), une croissance 3D ou une amorphisation de la couche.

### 3.3.2) Impact de l'écart à la stœchiométrie

#### 3.3.2.1) Excès de Strontium

Pour tester nos différentes hypothèses, nous avons mesuré le rapport Sr/Ti de différents échantillons par XPS, et mesuré le paramètre de maille hors plan associé à chaque couche ainsi que la vitesse de croissance en monocouche (une maille entière) par minute par XRD-XRR.

Pour commencer, la mesure du rapport Sr/Ti est faite par XPS dont le fonctionnement a été brièvement expliqué dans le chapitre 2. La section efficace de chaque élément (Sr3d, Ti2p, O1s), le libre parcours moyen des photoélectrons à chaque énergie ont été collectées à partir d'abaques [28,29]. Le facteur de transmission de la machine a été calibré pour chaque pic d'intérêt (Sr3d, Ti2p, O1s) en mesurant l'aire de chaque pic d'un substrat monocristallin de  $\text{SrTiO}_3$  commercial servant de référence. Avec cette référence stœchiométrique, nous pouvons estimer le rapport Sr/Ti de nos échantillons. L'incertitude associée à cette mesure est assez importante car seule la surface est étudiée par XPS, une inhomogénéité de composition va alors fortement impacter la mesure de composition. On peut s'attendre à avoir une incertitude sur la mesure de la composition d'environ 10%.

La figure 3.6 représente l'évolution du paramètre de maille en fonction de  $\delta$  dans  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{TiO}_3$  pour de faibles déviations cationiques. On compare également ces données avec les données provenant d'autres publications. On voit alors plusieurs tendances émerger : les paramètres de maille semblent augmenter quel que soit le sens de l'écart à la stœchiométrie (excès de strontium ou excès de titane), ce qui est attendu car la création de défauts fait augmenter le paramètre de maille. Etudions le cas d'un excès de strontium dans un premier temps.

Pour commencer, on voit que le paramètre de maille de nos données augmente peu pour de légers excès de strontium ( $0 < \delta < 0.15$ ). Ce phénomène pourrait être lié à l'observation faite par le groupe de D. Schlom [10] qui a observé par TEM différents échantillons de  $\text{SrTiO}_3$  avec différents écarts à la stœchiométrie (figure 3.7). L'hypothèse ici est que de faibles excès de strontium produisent des défauts de type défaut d'empilement SrO orientés verticalement lors de la croissance de la couche, ces défauts impactent donc la qualité cristalline de la couche et le paramètre de maille dans le plan, mais impactent peu le paramètre de maille hors-plan pour  $0 < \delta < 0.15$ , qui correspond à la zone entre les pointillés verticaux noirs et rouges sur la figure 3.6.

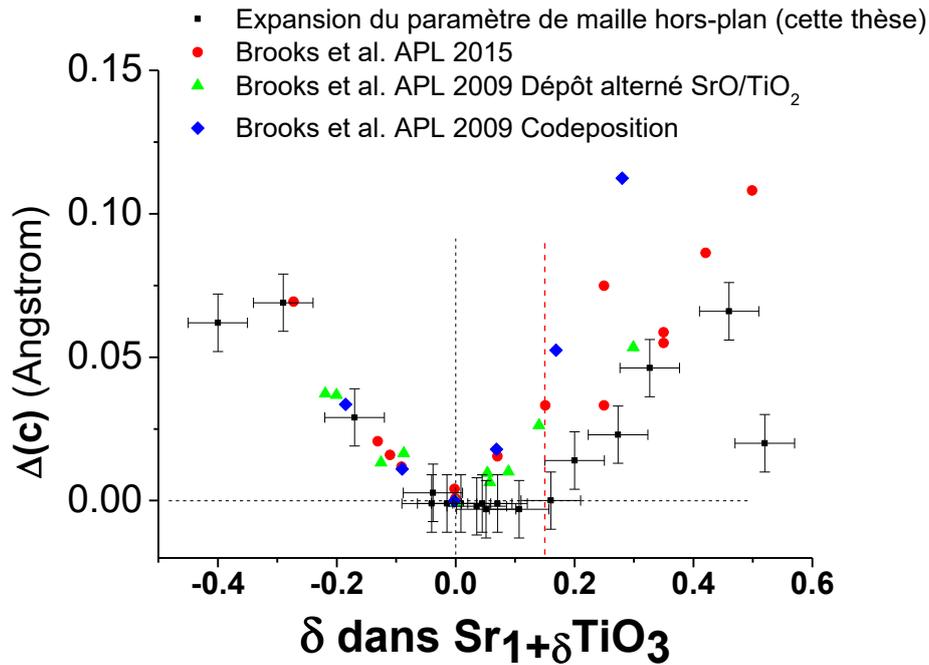


Figure 3.6 : Paramètre de maille hors plan en fonction de  $\delta$  mesuré par XPS pour de faibles déviations cationiques. Les pointillés noirs représentent la composition et le paramètre de maille du  $\text{SrTiO}_3$  stœchiométrique. Les pointillés rouges représentent la position de l'abscisse à  $\delta=0.15$

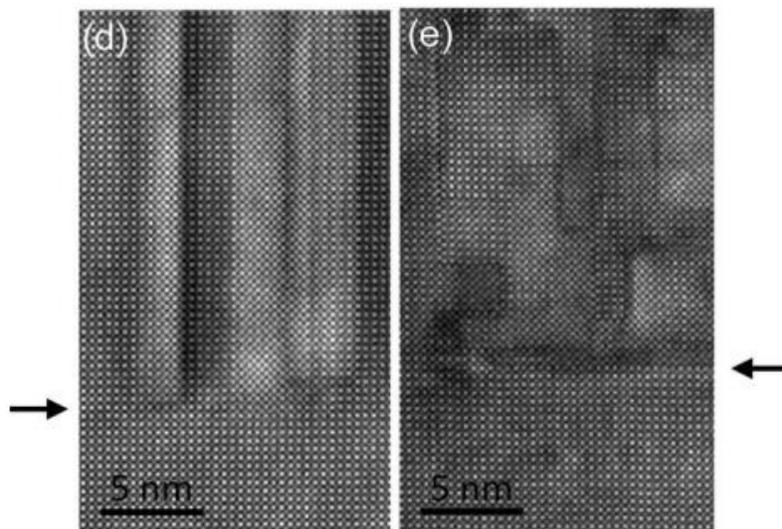


Figure 3.7 : Images TEM obtenues par le groupe de D. Schlom de couches de (gauche)  $\text{Sr}_{1.1}\text{TiO}_3$  et (droite)  $\text{Sr}_{1.2}\text{TiO}_3$  sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  [10]. La flèche indique l'interface entre le substrat et la couche.

Ensuite, lorsque l'excès de strontium augmente, un nouveau mécanisme apparaît et change le comportement observé. La figure 3.8 montre le paramètre de maille de différents échantillons en fonction de la déviation stœchiométrique pour de larges écarts à la stœchiométrie ainsi que quelques images RHEED associées à certains échantillons. On y voit apparaître une augmentation du paramètre de maille lorsque  $\delta$  augmente. Il faut toutefois garder à l'esprit que les données sont relativement dispersées pour  $\delta > 0.5$ , et il faut également prendre en compte que l'excès de strontium est potentiellement surestimé. En effet, du SrO a tendance à remonter en surface de la couche lors d'un excès de Sr, cet excès de SrO est visible sur les images RHEED qui ont tendance à devenir plus floues

due à une surface de qualité cristalline plus faible. L’XPS étant sensible aux premiers nanomètres de la surface, cette remontée de SrO peut donc biaiser la mesure sans être pris en compte dans les barres d’erreur de la mesure. On peut faire une régression de ces données en adaptant et utilisant la relation (3.3) pour accéder au lien entre expansion du paramètre de maille et excès de strontium, cette régression est représentée sur la figure 3.9. La régression de la relation (4) utilise un seul paramètre, qui est la distance moyenne entre deux plans de SrO, nommée  $d_{SrO-SrO}$  dans la relation (4), le paramètre  $a_{STO}$  étant fixe. La régression visible sur la figure 3.9 nous donne  $d_{SrO-SrO} = 2.34 \text{ \AA}$ , ce qui donne un écart de 1,7% comparé à la référence de 2.38  $\text{\AA}$  donnée par Ohnishi et al. [12]. Il est à noter que l’hypothèse implicite de la relation (3.3) est que tous les défauts d’empilement SrO sont hors plan, cette hypothèse semble bien correspondre aux échantillons à forte déviation cationique mais moins pour le groupe d’échantillon à faible déviation cationique.

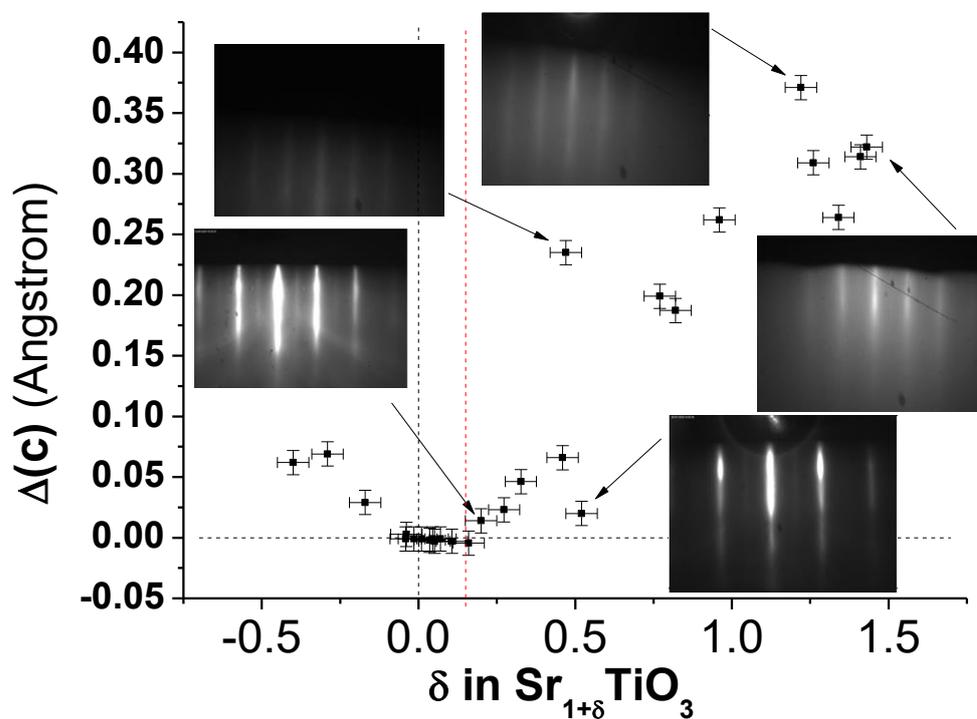


Figure 3.8 : Paramètre de maille hors plan en fonction de  $\delta$  mesuré par XPS pour de larges déviations cationiques. Les pointillés représentent la composition et le paramètre de maille du  $SrTiO_3$  stœchiométrique. Quelques images RHEED le long de l’azimut [110] correspondant à certains échantillons sont également affichées pour comparaison. Les pointillés rouges représentent la position de l’abscisse à  $\delta=0.15$

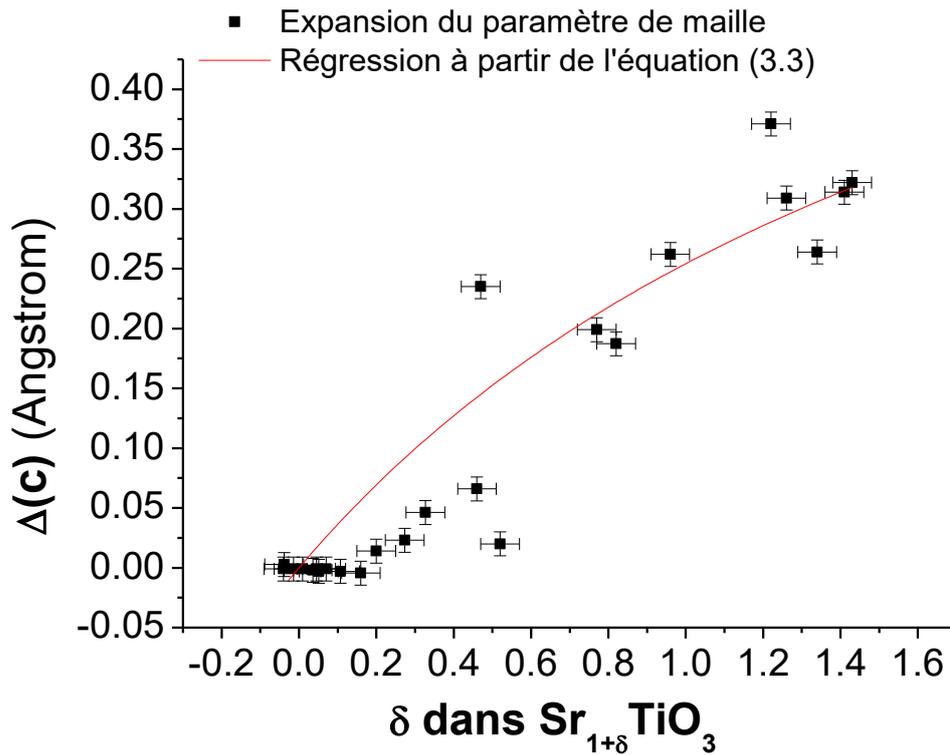


Figure 3.9 : Expansion du paramètre de maille hors plan en fonction de l'excès de strontium  $\delta$  pour les échantillons riches Sr et proches de la stœchiométrie. La régression avec la relation (3.3) est indiquée par la ligne rouge

Le mécanisme à l'œuvre ici est probablement le même que la formation de fautes d'empilement SrO comme vues précédemment mais cette fois-ci ces défauts de fautes d'empilement (plans SrO supplémentaires) sont orientés de manière aléatoire, comme illustré sur la partie droite de la figure 3.7, ce qui produit une expansion du paramètre de maille hors plan. Des résultats similaires sont obtenus par T. Suzuki et al. [30]. Il faut également considérer la possibilité qu'une partie du strontium ne s'incorpore pas et reste en surface, on peut d'ailleurs voir que les images RHEED de la figure 3.8 sont plus floues pour les forts excès de strontium ce qui tend à montrer une diminution de la qualité cristalline en surface avec l'excès de Sr, probablement dû aux défauts d'empilement SrO d'orientation aléatoire et au strontium ségrégué en surface. Il est toutefois compliqué de déterminer quelle part de strontium excédant est en surface et quelle part du strontium est sous forme de défauts d'empilement SrO.

On voit également sur la partie a) de la figure 3.10, provenant d'un autre article du groupe de D. Schlom [10], la dispersion en paramètre de maille en fonction de l'excès de strontium. Sur cette figure, « c-axis aligned perovskite » correspond au paramètre de maille hors plan pseudo cubique décrit par l'équation 3.3 qui correspond à des fautes d'empilement SrO toutes orientées hors plan, « mixed alignment » correspond à des fautes d'empilement SrO orientées de manière aléatoires et est donc un mélange de proportion 2/3 verticales (paramètre de maille de STO massif) et 1/3 horizontale (paramètre de maille décrit par l'équation 3.3). En appliquant ce même procédé à nos données et en les comparant avec les données du groupe de D. Schlom [9,10], visibles sur la figure 3.11, on peut en déduire plusieurs choses.

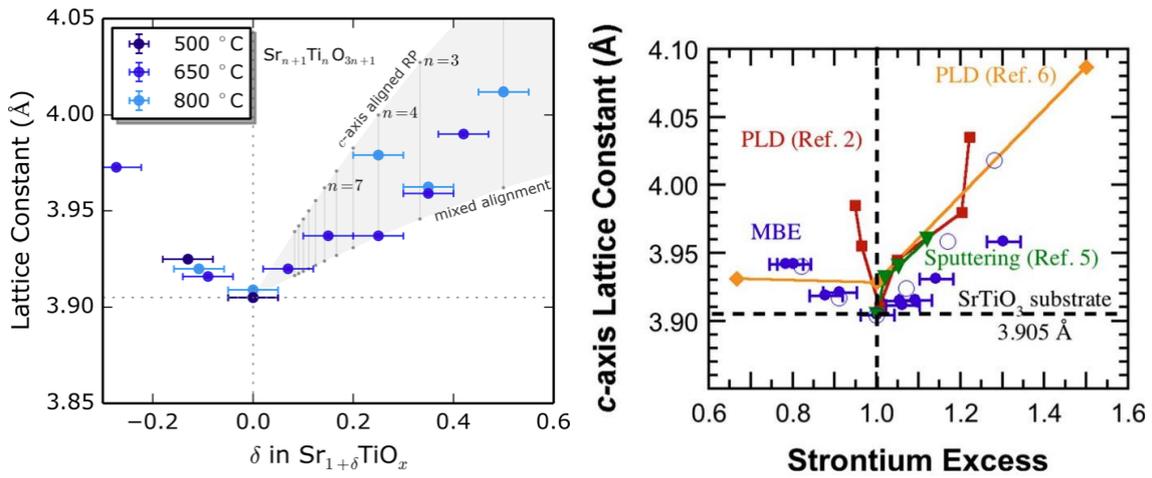


Figure 3.10 : a) Paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$  [9] b) Paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$  [10]

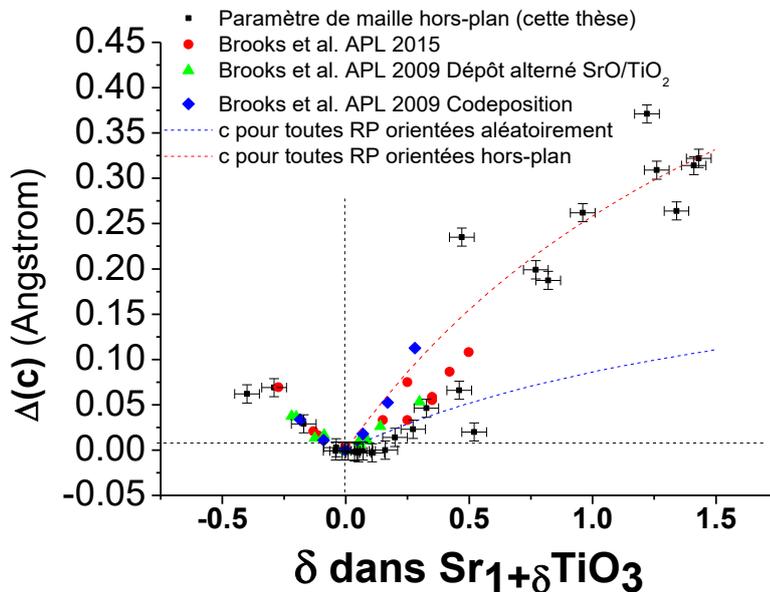


Figure 3.11 : Paramètre de maille en fonction de l'excès de strontium  $\delta$  mesuré par XPS, comparaison des données provenant de cette thèse (carrés noirs) avec les données de Brooks et al. APL 2015 (rond rouges) [9] et de Brooks et al. APL 2009 (triangles verts pour dépôt alterné SrO/TiO<sub>2</sub> et losanges bleus pour codéposition) [10]. Les pointillés noirs représentent la position d'un échantillon stœchiométrique, les rouges et bleus représentent respectivement l'évolution du paramètre de maille en fonction de l'excès de strontium  $\delta$  dans le cas où tous les défauts sont orientés hors plan (rouge) et dans le cas d'une orientation aléatoire (bleu), c'est-à-dire 1/3 hors plan et 2/3 dans le plan.

Pour commencer, on peut voir que l'encadrement des données par le cas théorique des défauts d'empilement SrO fonctionne bien pour les données de Brooks *et al.* à la fois pour l'article de 2009 et de 2015 à l'exception du point le plus riche en Sr par co-déposition qui se trouve légèrement au-dessus de la zone d'encadrement (Fig. 3.11), mais compris dedans si on intègre les barres d'erreur horizontales de composition chimique. Leur prédiction du paramètre de maille semble différer légèrement de la nôtre. On peut donc voir dans nos données que les défauts d'empilement SrO semblent s'orienter plutôt dans aléatoirement pour  $0.15 < \delta < 0.5$ , mais ces mêmes défauts semblent majoritairement s'orienter hors plan pour des compositions à  $\delta > 0.5$ . On remarque également que

deux de nos échantillons à fort excès de strontium ( $\delta > 0.4$ ) ont des paramètres de maille hors plan supérieurs au cas théorique où tous les défauts d'empilement SrO sont orientés hors plan. Il se peut alors que d'autres mécanismes soient impliqués ici sans que nous puissions les identifier pour le moment.

Il est important de mentionner ici que lors d'une épitaxie d'une couche dont le paramètre de maille est supérieur à celle du substrat, un effet de contrainte peut apparaître du fait que la couche se déforme pour avoir le même paramètre de maille dans le plan que le substrat. Cette contrainte dans le plan engendre une modification du paramètre de maille hors plan. Ici, comme la couche épitaxiée a un paramètre de maille plus grand que le substrat, il y a possiblement un effet de contrainte en compression qui exacerbe l'expansion du paramètre de maille hors plan, cet effet de contrainte est illustré sur la figure 3.12. Cet effet de contrainte pourrait potentiellement expliquer pourquoi le paramètre de maille est supérieur au cas théorique où tous les défauts d'empilement sont orientés hors plan.

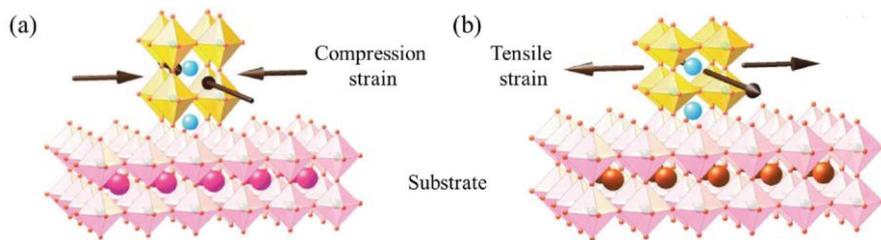


Figure 3.12 : Illustration de (a) la contrainte en compression et (b) la contrainte en tension [31]

Un autre paramètre de croissance important qui peut potentiellement impacter la qualité cristalline est la vitesse de croissance (cinétique de croissance). On peut voir sur la figure 3.13 une illustration de l'effet de l'augmentation de la vitesse de croissance sur le paramètre de maille. On voit que selon la technique utilisée, une forte vitesse de croissance produit une augmentation du paramètre de maille due à la formation de défauts. Les auteurs lient ensuite cette augmentation du paramètre de maille à un excès de strontium dans  $\text{SrTiO}_3$ .

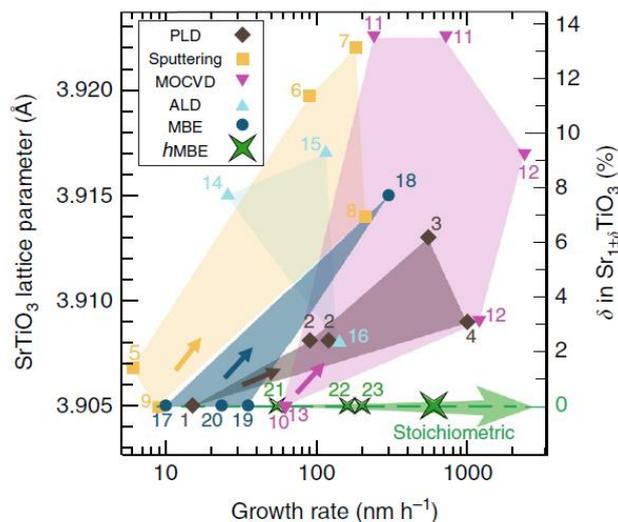


Figure 3.13 : paramètre de maille de  $\text{SrTiO}_3$  (ordonnée à gauche), et excès de strontium correspondant (ordonnée à droite), en fonction de la vitesse de croissance avec différentes techniques de croissance [11].



croissance (en monocouche par minutes). Encore une fois, la vitesse de croissance semble ne pas avoir d'impact important sur l'expansion du paramètre de maille ici.

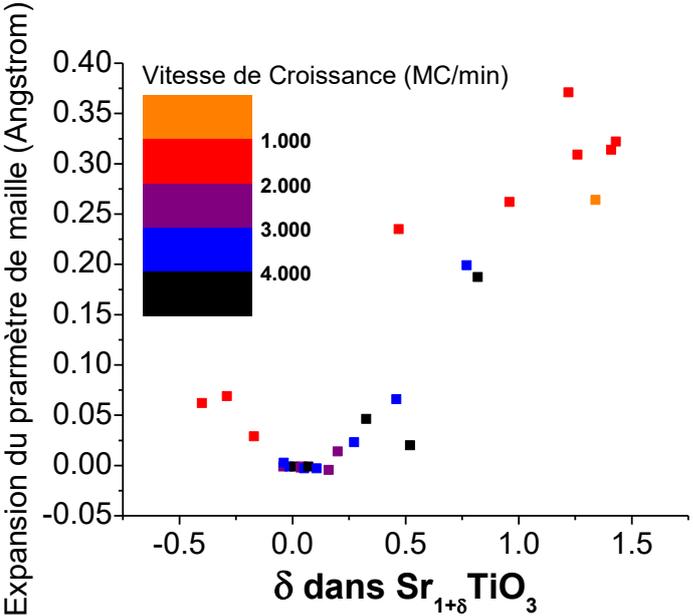


Figure 3.15 : Expansion du paramètre de maille hors plan en fonction de la déviation  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$  avec échelle de couleur représentant la vitesse de croissance en monocouche par minute

La vitesse de croissance en fonction du flux de Sr devrait également nous communiquer des informations concernant la nature des défauts dans le cas d'échantillons riches Sr. On sait quelle devrait être l'évolution de la vitesse de croissance en cas de formation de défaut d'empilement SrO. Pour vérifier cela, on peut regarder la vitesse de croissance en fonction du flux de la cellule de strontium, ce graphique est visible sur la figure 3.16.

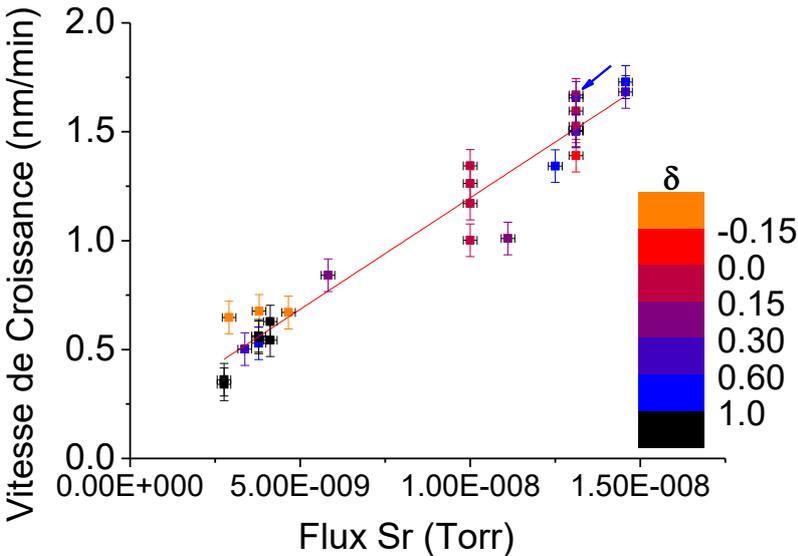


Figure 3.16 : Vitesse de croissance en nm/min en fonction du flux de la cellule de Sr en Torr. La coloration des points représente  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$ . La flèche bleue indique un point de référence de flux de Sr pour la figure 3.17 et 3.19

Dans l'ensemble, on peut voir que la vitesse de croissance est tout à fait corrélée avec le flux de strontium. Avec les données étudiées on trouve une valeur de  $R^2$  de 0.946 ce qui confirme le lien fort et a priori évident entre ces deux paramètres (malgré une certaine dispersion), et donc communique des informations en plus concernant la nature des défauts formés. Pour tenter de clarifier ce lien entre nature des défauts et vitesse de croissance, nous présentons les données de manière différente. Pour commencer, on identifie une valeur de flux de Sr de référence, on choisit ici une valeur qui correspond au flux de Sr pour l'échantillon le plus proche de la stœchiométrie. Ici on choisit  $F_{Sr} = 1.311E-8$  Torr qui correspond à un échantillon mesuré à  $\delta = 0.009$  (point orange indiqué par la flèche bleue sur la figure 3.16). On se sert alors de cette référence pour normaliser les flux de strontium, et on divise alors la vitesse de croissance par ce flux de Sr normalisé. On peut également comparer les données expérimentales riches strontium avec la tendance attendue, représentée par la relation suivante :

$$\frac{V/F_{Sr}}{c_{effectif}} = \text{constante} \quad (3.4)$$

$V$  représente ici la vitesse de croissance en  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $F_{Sr}$  le flux de strontium normalisé, et  $c_{effectif}$  est le paramètre de maille mesuré. On affiche alors le résultat de l'équation (3.4) avec les données expérimentales sur la figure 3.17. Il est alors clair que l'hypothèse de la formation de défauts d'empilement SrO, décrit par la relation (3.4), correspond bien à la tendance générale. On observe une certaine dispersion mais la tendance semble correspondre à la relation 3.4.

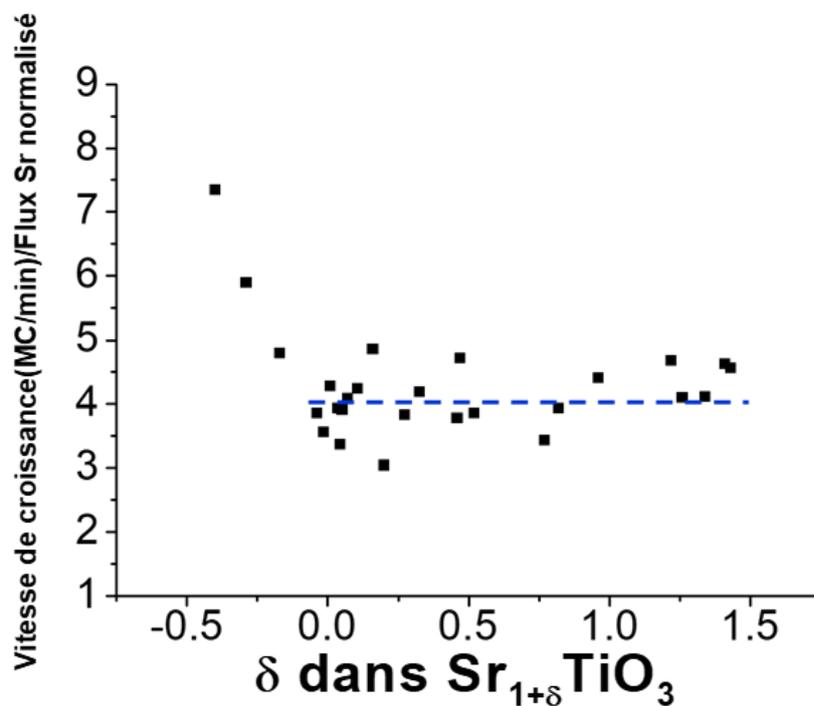


Figure 3.17 : Vitesse de croissance en monocouche par minutes normalisée par rapport au flux de Sr de référence. Les points noirs représentent les données expérimentales et la ligne en pointillés bleus correspondent respectivement aux relations (3.4)

Ainsi, dans le cas d'un excès de strontium et avec l'ensemble de éléments réunis, nous pouvons déduire que les types défauts créés sont probablement des défauts d'empilement SrO. Les éléments

apportés par l'évolution du paramètre de maille en fonction de la déviation cationique  $\delta$ , la vitesse de croissance et le flux de strontium indiquent que ce mécanisme semble être majoritaire. Nous avons également vu que les défauts d'empilement SrO peuvent s'orienter dans des sens différents, nos données montrant qu'une orientation verticale des défauts SrO semble être privilégiée pour de faibles écarts à la stœchiométrie ( $\delta < 0,15$  environ), puis les défauts semblent s'organiser de manière plus aléatoire, voire horizontalement pour de plus larges excès de strontium.

### 3.3.2.2) Excès de Titane

On s'intéresse ici aux défauts créés dans le cas d'un excès de titane ( $\delta < 0$ ) dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$ . La figure 3.18 affiche l'expansion du paramètre de maille en fonction de  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$ , dans le cas d'échantillons riches Ti et proches de la stœchiométrie, les données des articles de Brooks et al. sont également affichées sur cette figure. Dans le cas d'un excès de titane, les données de Brooks et al. sont en très bon accord avec nos données expérimentales. On voit qu'il n'y a pas de plateau remarquable comme dans le cas d'un léger excès de strontium, le paramètre de maille semble directement augmenter en cas d'excès de titane. Il semble aussi qu'il n'y a pas la même dispersion des données que du côté riche Sr, il semble toutefois important de préciser que le nombre d'échantillon riches titane est bien moins important que dans le cas des échantillons à excès de strontium et que les échantillons réalisés explorent une moins grande gamme de composition.

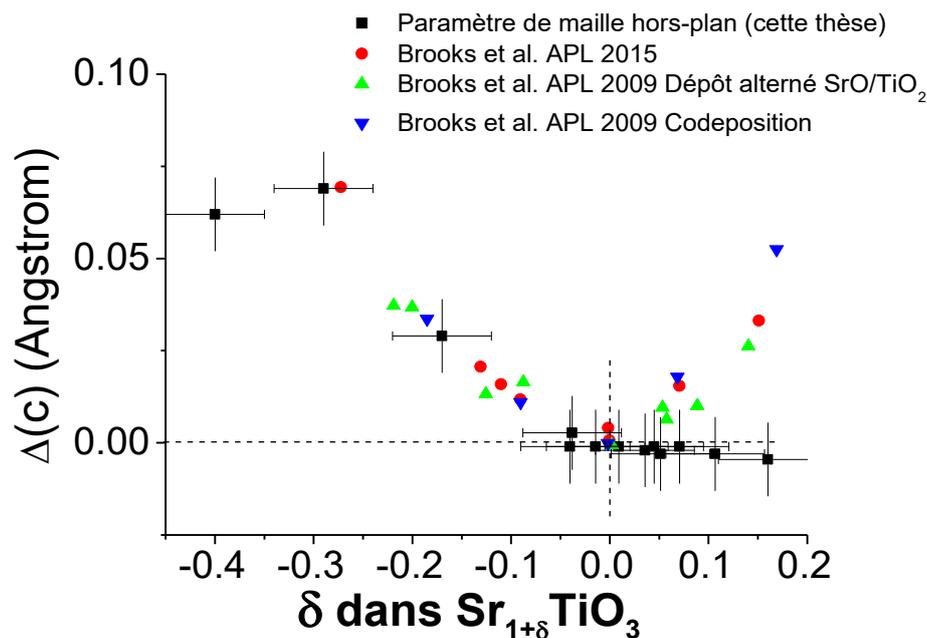


Figure 3.18 : Expansion du paramètre de maille en fonction  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$  des échantillons de cette thèse (points noirs) et provenant de l'article de C.M Brooks et al., APL 2015. Les pointillés en noir représentent un échantillon stœchiométrique.

N'ayant pas de relation liant l'expansion du paramètre de maille avec la déviation cationique, on ne peut pas faire de régression appropriée. On peut toutefois noter que la tendance des données de cette thèse et des données issues des articles de Brooks et al. semble globalement linéaire si on exclue le point le plus riche en titane, ou légèrement parabolique. La déviation cationique n'est toutefois pas le seul paramètre à impacter la qualité cristalline d'une couche mince, et donc son paramètre de maille. Sans cette relation liant nos deux paramètres affichés sur la figure 3.18, on ne peut pas conclure quant à la nature des défauts, mais on dispose d'autres éléments pour conclure.

La figure 3.19 affiche, de manière identique à la figure 3.17, la vitesse de croissance normalisée par le flux de strontium d'un échantillon de référence. Ici on s'intéresse aux échantillons riches titane, et on peut voir clairement que la tendance est très différente du côté des échantillons riche strontium.

Dans le cas de formation de lacunes de Sr, la vitesse de croissance n'est plus limitée par le flux de strontium. Puisque ces deux paramètres ne sont pas corrélés, une division de la vitesse de croissance par le flux de strontium ne résulte pas en une constante. On s'attendrait donc à voir une tendance différente du cas des échantillons riches strontium, ce qui est observé ici. Dans le cas de formation de phases Magnéli, qui est peu probable, la vitesse de croissance serait corrélée avec le flux de strontium, mais de manière moindre que dans le cas d'échantillons riches strontium. On s'attendrait donc à voir une tendance similaire au cas des échantillons riches Sr bien que moins marquée, ce qui n'est pas le cas ici à première vue.

Il serait intéressant d'analyser l'effet de la normalisation de la vitesse de croissance par le flux de titane, mais le flux de titane n'étant pas mesurable de manière fiable comme expliqué dans le chapitre 2, cette option n'est donc pas envisageable. On peut toutefois obtenir une estimation grossière du flux de titane « effectif » en regardant la composition de l'échantillon post-croissance. On va ainsi diviser le flux de strontium (mesuré par la jauge Bayard-Alpert) par le ratio Sr/Ti mesuré par XPS, on obtient ainsi une estimation du flux « effectif » de titane. Dans le cas de l'inclusion de lacunes de strontium dans la maille pour un excès de titane, on devrait avoir la tendance de vitesse de croissance suivante :

$$V_{\text{Lacunes Sr}} = V_{\text{ref}} \times \frac{\text{Ti}}{\text{Sr}} = \frac{V_{\text{ref}}}{\delta+1} \quad (3.5)$$

$V_{\text{ref}}$  est ici la vitesse de croissance normalisée par le flux de strontium de l'échantillon de référence illustré sur la figure 3.16. On peut alors comparer les données expérimentales avec les valeurs données par la relation (3.5), en utilisant la même vitesse de référence que celle utilisée pour la figure 3.17 (voir figure 3.19).

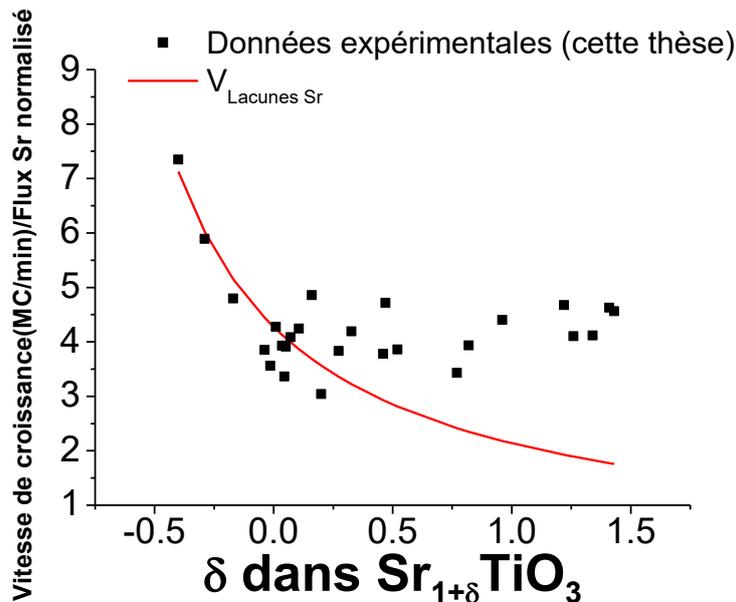


Figure 3.19 : Vitesse de croissance en monocouche par minute normalisée par rapport au flux de Sr de référence. Les points noirs représentent les données expérimentales et la ligne rouge correspond à la relation (3.5)

Ainsi, dans le cas d'échantillons riches Ti, l'évolution de la vitesse de croissance a été affichée en cas de lacunes de Sr, comme décrite par la relation (3.5). L'hypothèse ici formulée semble bien correspondre aux données expérimentales. On peut donc conclure que dans le cas d'un excès de titane, le type de défaut formé est en majorité des lacunes de strontium, cette hypothèse correspond mieux aux données expérimentales. Nos données expérimentales sont également cohérentes avec les données obtenues par Brooks et al.. La relation entre la déviation cationique et le paramètre de maille reste toutefois à définir.

### 3.3.3) Influence de la température

La température de croissance est un autre paramètre important qui pourrait également influencer l'orientation des défauts planaires de type défaut d'empilement (diffusion atomique thermiquement activée). N'ayant que 3 échantillons riches titane et tous ont été réalisés à la même température de croissance, on ne s'intéressera ici qu'au cas riche strontium. Une illustration de l'impact potentiel de la température sur l'organisation des défauts est visible sur la figure 3.20. La figure montre les images TEM, réalisées par C.M Brooks *et al.*, de deux échantillons de composition identique mais déposés à deux températures différentes. Ce changement produit des défauts planaires de type fautes d'empilement d'orientation différente : pour une croissance à 800°C les défauts se présentent plutôt sous la forme de plans horizontaux (perpendiculaires à la direction de croissance), et inversement, pour une croissance à plus basse température (650°C) on voit apparaître des défauts planaires verticaux (dans le sens de la croissance). Les auteurs ne donnent toutefois aucune explication sur les mécanismes entraînant une telle organisation des défauts d'empilement SrO

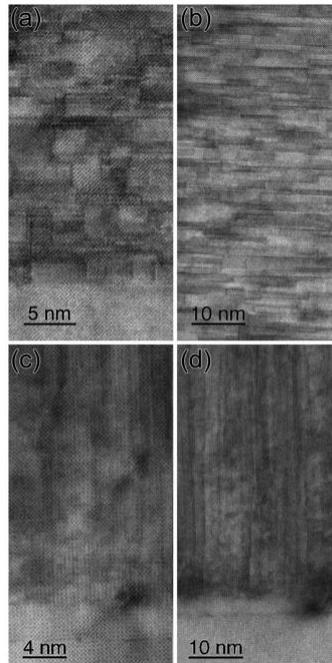


Figure 3.20 : images par microscope électronique en transmission à balayage de deux échantillons de composition  $Sr_{1.25}TiO_3/STO$  (haut) 800°C et (bas) 650°C [9]

Dans le cadre de cette thèse, les températures de croissance utilisées sont en majorité 500°C et 700°C. En affichant le paramètre de maille en fonction de  $\delta$  dans  $Sr_{1+\delta}TiO_3$  et en les discriminant

selon la température de substrat par une échelle de couleur, on obtient la figure 3.21. On ne remarque pas de tendance bien marquée. Les températures ne sont bien sûr pas les mêmes que celles de l'article de Brooks et al., mais on voit dans nos échantillons que la majorité des échantillons déposés pour une température de substrat de 500°C sont également les échantillons avec la plus forte déviation cationique, et ceux déposés pour une température de substrat de 700°C sont plutôt des échantillons à faible déviation cationique, il est donc impossible de conclure en se basant sur ces seules données. Il faudrait faire croître d'autres couches avec des déviation cationiques fortes pour une température de substrat à 700°C pour voir si on retrouve bien les mêmes tendances que Brooks et al..

Dans le cas des échantillons riches titane, tous les échantillons ont été réalisés avec une température de substrat de 700°C, on ne peut donc pas étudier l'effet de la température dans ce cas avec les données actuelles. On voit toutefois que les données de Brooks *et al.* AP 2015 [10] montrent plusieurs échantillons riches titane réalisés à différentes températures et ces échantillons suivent la même tendance a priori, donc la température semble avoir peu d'effet sur le paramètre de maille dans ce cas-là. Il faudrait, encore une fois, davantage d'échantillons pour pouvoir conclure sur la question.

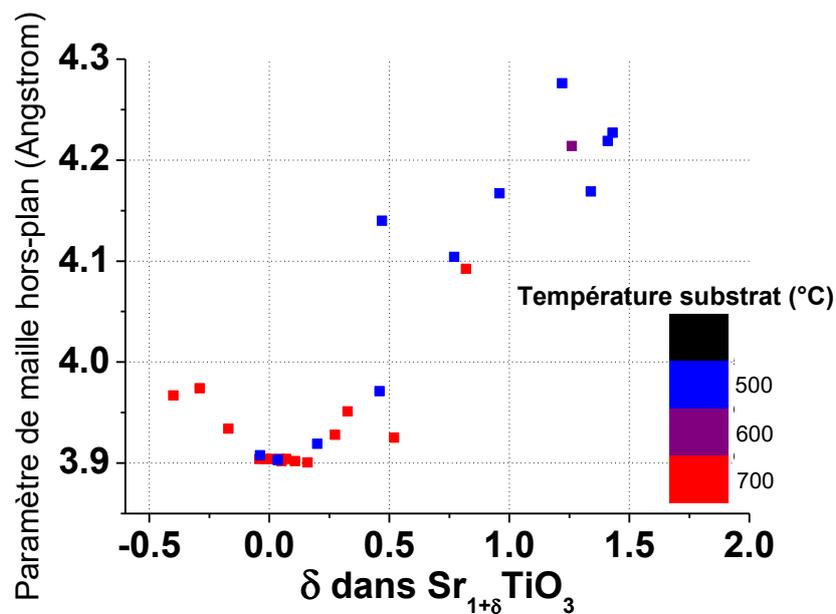


Figure 3.21 : Paramètre de maille hors plan en fonction du ratio Sr/Ti discriminé en fonction de la température de substrat

Les échantillons réalisés dans ce chapitre présentent une résistivité électrique trop élevée ce qui rend impossible la mesure de cette conductivité électrique et du coefficient Seebeck avec l'équipement actuellement disponible. Il aurait été intéressant d'étudier les impacts de tels défauts sur les propriétés thermoélectriques pour mieux les comprendre et les utiliser pour améliorer les solutions solides thermoélectriques de SrTiO<sub>3</sub>.

### 3.4) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les reconstructions de surfaces du SrTiO<sub>3</sub> dans le cas d'un excès de strontium et d'un excès de titane. Une nouvelle technique utilisant les images RHEED a ainsi été mise au point pour détecter un excès de titane lors de la croissance de SrTiO<sub>3</sub> en suivant l'apparition de franges d'ordre ½ selon l'azimut [210]. Nous avons mesuré l'efficacité de l'ancienne méthode et démontré l'amélioration de la précision apportée par la nouvelle méthode. Nous avons ensuite étudié les effets d'un excès de strontium puis de titane sur les propriétés structurales du SrTiO<sub>3</sub>. Nous avons émis plusieurs hypothèses quant à la nature des défauts formés puis nous avons étudié l'évolution du paramètre de maille en fonction de  $\delta$  dans Sr<sub>1+ $\delta$</sub> TiO<sub>3</sub> ainsi que la vitesse de croissance des échantillons en fonction du flux de strontium. Nous en avons déduit que lors d'un excès de strontium, le défaut majoritairement créé est le défaut d'empilement SrO, et dans le cas d'un excès de titane les défauts créés semblent être des lacunes de strontium. Il a également été remarqué que pour des faibles excès de strontium, le paramètre de maille hors plan semble ne pas être impacté, ce qui pourrait s'expliquer par une orientation préférentielle des défauts d'empilement SrO. Il est également noté que la température du substrat pourrait jouer un rôle dans l'organisation des défauts d'empilement SrO, mais nos échantillons ne sont pas adaptés pour tester cette hypothèse. Aucune mesure des propriétés thermoélectriques n'a pu être réalisée du fait de la grande résistivité électrique de ces échantillons, les instruments de mesure disponibles lors de cette thèse étant inadaptes.

### 3.5) Références :

- [1] Kawasaki M, Takahashi K, Maeda T, Tsuchiya R, Shinohara M, Ishiyama O, Yonezawa T, Yoshimoto M, Koinuma H. Atomic control of the SrTiO<sub>3</sub> crystal surface. *Science*. 1994 Dec 2;266(5190):1540-2.
- [2] Hikita T, Hanada T, Kudo M, Kawai M. Structure and electronic state of the TiO<sub>2</sub> and SrO terminated SrTiO<sub>3</sub> (100) surfaces. *Surface science*. 1993 May 10;287:377-81.
- [3] Yu Z, Liang Y, Overgaard C, Hu X, Curless J, Li H, Wei Y, Craigo B, Jordan D, Droopad R, Finder J. Advances in heteroepitaxy of oxides on silicon. *Thin Solid Films*. 2004 Sep 1;462:51-6.
- [4] Fisher P, Du H, Skowronski M, Salvador PA, Maksimov O, Weng X. Stoichiometric, nonstoichiometric, and locally nonstoichiometric SrTiO<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 2008 Jan 1;103(1):013519.
- [5] Ghaleh MR, d'Esperonnat M, Botella C, Cuffe S, Bachelet R, Saint-Girons G. Sensitive RHEED signature of Ti-excess enabling enhanced cationic composition control during the molecular beam epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> based solid solutions. *CrystEngComm*. 2021;23(11):2269-75.
- [6] Carrasco J, Illas F, Lopez N, Kotomin EA, Zhukovskii YF, Evarestov RA, Mastrikov YA, Piskunov S, Maier J. First-principles calculations of the atomic and electronic structure of F centers in the bulk and on the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*. 2006 Feb 10;73(6):064106.
- [7] Lee HS, Mizoguchi T, Yamamoto T, Kang SJ, Ikuhara Y. First-principles calculation of defect energetics in cubic-BaTiO<sub>3</sub> and a comparison with SrTiO<sub>3</sub>. *Acta materialia*. 2007 Nov 1;55(19):6535-40.
- [8] Tanaka T, Matsunaga K, Ikuhara Y, Yamamoto T. First-principles study on structures and energetics of intrinsic vacancies in SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*. 2003 Nov 24;68(20):205213.

- [9] Brooks CM, Wilson RB, Schäfer A, Mundy JA, Holtz ME, Muller DA, Schubert J, Cahill DG, Schlom DG. Tuning thermal conductivity in homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> films via defects. *Applied physics letters*. 2015 Aug 3;107(5):051902.
- [10] Brooks CM, Kourkoutis LF, Heeg T, Schubert J, Muller DA, Schlom DG. Growth of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films by molecular-beam epitaxy. *Applied physics letters*. 2009 Apr 20;94(16):162905.
- [11] Lapano J, Brahlek M, Zhang L, Roth J, Pogrebnyakov A, Engel-Herbert R. Scaling growth rates for perovskite oxide virtual substrates on silicon. *Nature communications*. 2019 Jun 5;10(1):1-7.
- [12] Ohnishi T, Shibuya K, Yamamoto T, Lippmaa M. Defects and transport in complex oxide thin films. *Journal of Applied Physics*. 2008 May 15;103(10):103703.
- [13] Kajdos AP, Stemmer S. Surface reconstructions in molecular beam epitaxy of SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*. 2014 Nov 10;105(19):191901.
- [14] Castell MR. Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Surface Science*. 2002 May 1;505:1-3.
- [15] Erdman N, Poeppelmeier KR, Asta M, Warschkow O, Ellis DE, Marks LD. The structure and chemistry of the TiO<sub>2</sub>-rich surface of SrTiO<sub>3</sub> (001). *Nature*. 2002 Sep;419(6902):55-8.
- [16] Warschkow O, Asta M, Erdman N, Poeppelmeier KR, Ellis DE, Marks LD. TiO<sub>2</sub>-rich reconstructions of SrTiO<sub>3</sub> (0 0 1): a theoretical study of structural patterns. *Surface Science*. 2004 Dec 20;573(3):446-56.
- [17] Jiang QD, Zegenhagen J. c (6× 2) and c (4× 2) reconstruction of SrTiO<sub>3</sub> (001). *Surface Science*. 1999 Apr 20;425(2-3):343-54.
- [18] Ogawa S, Kato K, Nagatsuka N, Ogura S, Fukutani K. 2× 2 R 45° reconstruction and electron doping at the SrO-terminated SrTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Physical Review B*. 2017 Aug 8;96(8):085303.
- [19] Mohamed Bouras, Ingénierie des propriétés diélectriques d'oxydes pérovskites par nanostructuration jusqu'à l'échelle de la monocouche, Thèse de doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon - Ecole Centrale Lyon, France, 2019
- [20] Ruddlesden SN, Popper P. The compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its structure. *Acta Crystallographica*. 1958 Jan 10;11(1):54-5.
- [21] Catlow CR, Guo ZX, Miskufova M, Shevlin SA, Smith AG, Sokol AA, Walsh A, Wilson DJ, Woodley SM. Advances in computational studies of energy materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010 Jul 28;368(1923):3379-456.
- [22] Akhtar MJ, Akhtar ZU, Jackson RA, Catlow CR. Computer simulation studies of strontium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995 Feb;78(2):421-8.
- [23] Xu C, Du H, van der Torren AJ, Aarts J, Jia CL, Dittmann R. Formation mechanism of Ruddlesden-Popper-type antiphase boundaries during the kinetically limited growth of Sr rich SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Scientific reports*. 2016 Dec 6;6(1):1-8.

[24] Saint-Girons G, Bachelet R, Moalla R, Meunier B, Louahadj L, Canut B, Carretero-Genevri r A, Gazquez J, Regreny P, Botella C, Penuelas J. Epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> on silicon: the knitting machine strategy. *Chemistry of Materials*. 2016 Aug 9;28(15):5347-55.

[25] Bachelet R, S nchez F, Palomares FJ, Ocal C, Fontcuberta J. Atomically flat SrO-terminated SrTiO<sub>3</sub> (001) substrate. *Applied Physics Letters*. 2009 Oct 5;95(14):141915.

[26] Guan L, Li M, Li X, Feng L, Teng F, Liu B, Wei Z, Musgrave CB. Electronic and dielectric properties of Ruddlesden–Popper type and Magn li type SrTiO<sub>3</sub>. *Computational Materials Science*. 2015 Jan 1;96:223-8.

[27] Benedek NA, Els sser C, Finnis MW. First principles investigation of polarisation at interfaces in multilayered strontium titanate. In *Journal of Physics: Conference Series 2008* (Vol. 94, No. 1, p. 012005). IOP Publishing.

[28] Site de « National Institut of Science and Technology », page « X-ray Photoelectron Spectroscopy Database » - <https://srdata.nist.gov/xps/>

[29] Site de « National Institut of Science and Technology », page « Standard reference – Electron Mean Free Path » - <https://srdata.nist.gov/xps/>

[30] Suzuki T, Nishi Y, Fujimoto M. Defect structure in homoepitaxial non-stoichiometric strontium titanate thin films. *Philosophical Magazine A*. 2000 Mar 1;80(3):621-37.

[31] Schlom DG, Chen LQ, Eom CB, Rabe KM, Streiffer SK, Triscone JM. Strain tuning of ferroelectric thin films. *Annual Review of Materials Research*. 2007 Aug 1;37(1):589-626

# Chapitre 4 : Solutions solides à base de SrTiO<sub>3</sub>

## 4.1) Dopants potentiels pour obtenir un dopage de type P de SrTiO<sub>3</sub>

### 4.1.1) Stabilité structurale

Pour réaliser notre objectif de créer un matériau thermoélectrique de type p à base de SrTiO<sub>3</sub>, il faut une méthode pour déterminer si le cation choisi pour la substitution aliovalente va déformer la maille cristalline du fait de sa différence de taille (trop faible ou trop importante) avec l'ion substitué. Pour cela, on peut utiliser le facteur de tolérance de Goldschmidt introduit dans le chapitre 1, applicable aux structures pérovskites ABO<sub>3</sub>. Ce facteur de tolérance donne une prédiction approximative de la structure cristalline du matériau comme introduit dans la partie 1.4.1. Ici on s'intéresse à une substitution en site B majoritairement, même si un dopage en site A a été envisagé initialement. Pour rappel, le facteur de tolérance de Goldschmidt est le suivant :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.1)$$

$r$  représente le rayon ionique dont l'indice indique le site de l'ion considéré dans la maille. Il est important de noter que certains ions sont multivalents, donc ils pourraient ne pas doper correctement selon leur degré d'oxydation, c'est le cas par exemple du fer qui peut avoir un degré d'oxydation entre +1 et +6 par exemple. On privilégiera donc des ions dont le degré d'oxydation est celui attendu.

L'autre critère utilisé ici sera l'énergie de dissociation de la liaison entre l'ion en substitution et l'oxygène. En effet, l'ion sera lié à l'oxygène dans la maille pérovskite, il faut donc que cette liaison soit stable. Si cette énergie de liaison est trop faible, le matériau risque de perdre en stabilité ou des lacunes d'oxygène pourraient se former, or ces lacunes créent un dopage de type n qui pourraient compenser le dopage p créée par la solution solide. Cet effet de conduction par les lacunes d'oxygène est observé sur chaque échantillon de SrTiO<sub>3</sub> après chauffage de l'échantillon à 500°C ou 700°C sous ultra-vide (conditions de croissance MBE), et même pour une pression de dioxygène de  $1.10^{-7}$  Torr. Dans cet environnement des lacunes d'oxygène se forment et rendent le substrat conducteur de type n. Un recuit sous air ou sous O<sub>2</sub> à pression ambiante est donc nécessaire pour combler ces lacunes d'oxygène, dans la couche et le substrat.

On peut voir la combinaison du facteur de tolérance de Goldschmidt et de l'énergie de dissociation de liaison ion-oxygène sur la figure 4.1 pour une substitution M<sup>3+</sup> en site B et sur la figure 4.2 pour une substitution M<sup>+</sup> en site A.

Nos critères pour décider quel ion choisir pour la création d'une solution solide de type p seront alors :

i) Avoir un facteur de tolérance de Goldschmidt proche de 1 pour limiter la déformation de la structure cubique qui est favorable

ii) Avoir une énergie de dissociation de liaison ion-oxygène élevée, supérieure ou égale à l'ion substitué pour limiter la formation de lacunes d'oxygène.

iii) Le matériau en question fait-il l'objet de publications scientifiques et ces publications confirment-elles que le matériau est bien de type p ?

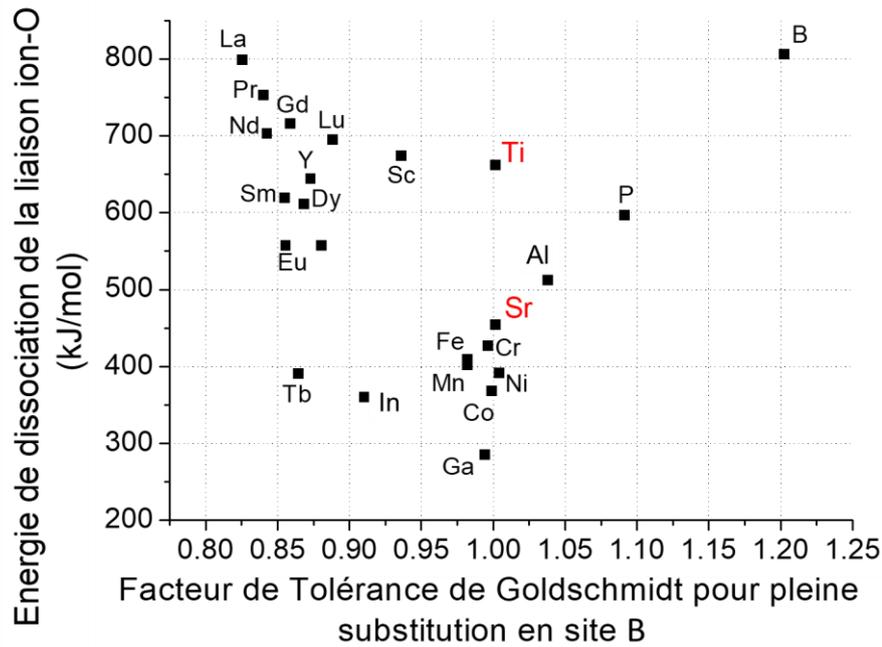


Figure 4.1 : Graphique représentant plusieurs cations 3+ ( $M^{3+}$ ) avec en abscisse le facteur de tolérance de Goldschmidt pour une substitution totale sur le site B dans  $SrMO_3$ , et en ordonnée l'énergie de dissociation de la liaison M-Oxygène

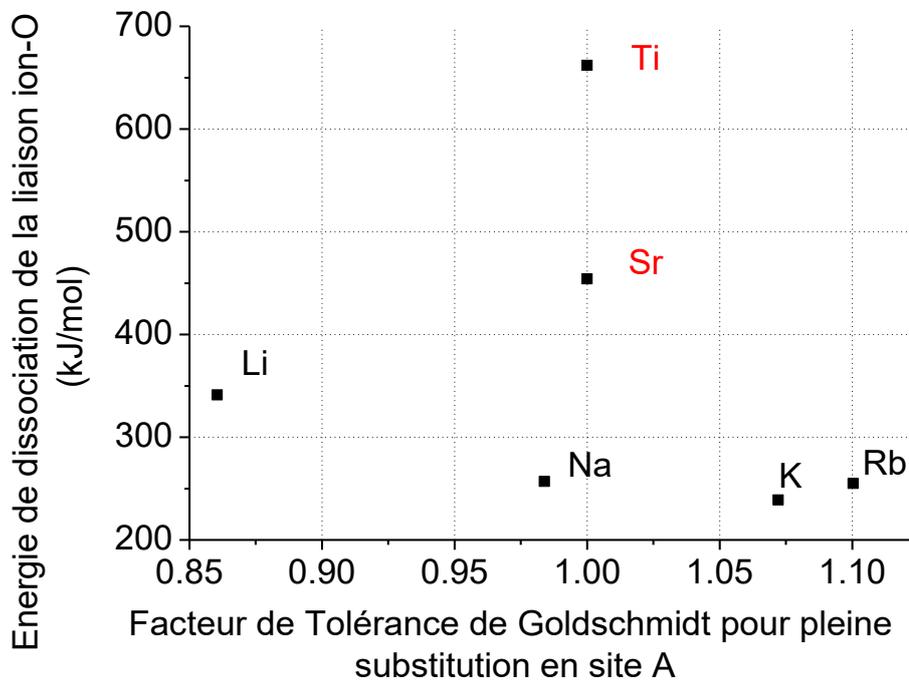


Figure 4.2 : Graphique représentant plusieurs cations 1+ ( $M^+$ ) avec en abscisse le facteur de tolérance de Goldschmidt pour une substitution totale sur le site A dans  $MTiO_3$ , et en ordonnée l'énergie de dissociation de la liaison M-Oxygène

D'après nos critères i) et ii) et les figure 4.1 et 4.2, on peut voir que dans le cas d'une substitution en site B, les ions les plus favorables semblent être le  $\text{Sc}^{3+}$  et en moindre mesure  $\text{Al}^{3+}$ . D'autres matériaux sont envisagés, comme  $\text{In}^{3+}$  et le  $\text{Ga}^{3+}$  qui sont déjà utilisés à l'INL pour la croissance de matériaux III-V. Dans le cas d'une substitution en site A, aucun matériau ne semble favorable à cause de leur faible énergie de liaison, cette piste ne sera donc pas explorée dans cette thèse.

Comme expliqué au chapitre 1, un nouveau facteur de tolérance de Goldschmidt  $\tau$  a été introduit permettant de prédire si un composé aura une structure pérovskite ou non. Si  $\tau$  est inférieur à 4.18, le composé est prédit comme étant de structure pérovskite, sinon elle n'aura pas de structure pérovskite. La figure 4.3 montre l'énergie de dissociation de liaison entre différents cations 3+ et l'oxygène et ce nouveau facteur de tolérance dans  $\text{SrMO}_3$ . Ce nouveau graph confirme les différents éléments déjà cités auparavant en indiquant que la structure formée devrait être de type pérovskite. Il faut maintenant vérifier le critère iii) pour discriminer quel ion semble le plus favorable, il faut pour cela chercher quelles informations sont déjà disponibles sur ces différentes solutions solides. Dans cette catégorie, les solutions solides In-STO et Al-STO semblent être les plus prometteuses.

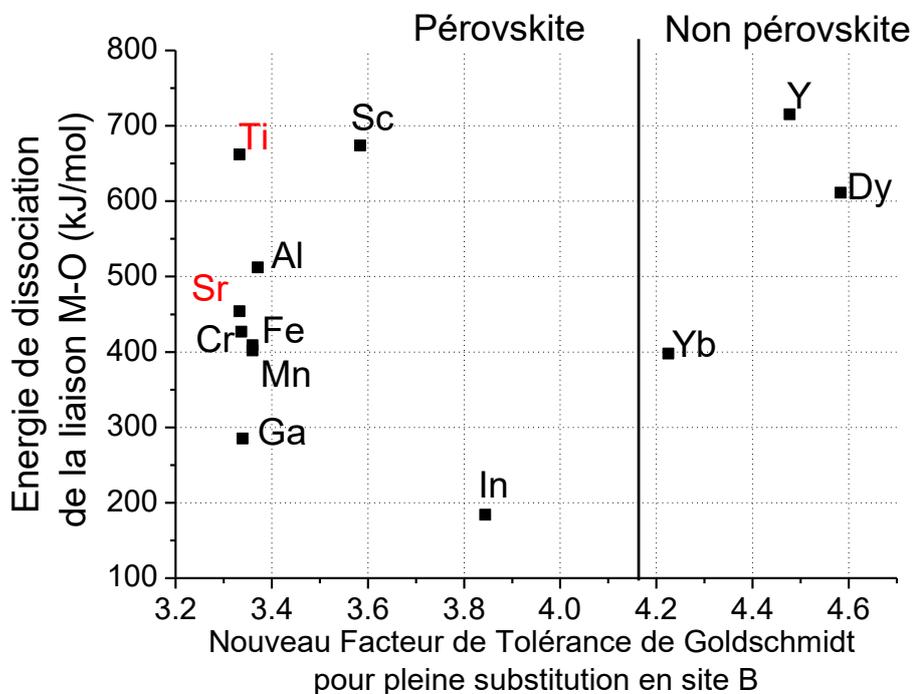


Figure 4.3 : Nouveau facteur de tolérance de Goldschmidt en abscisse de plusieurs cations 3+ ( $M^{3+}$ ) avec en ordonnée l'énergie de dissociation de la liaison ion-oxygène dans  $\text{SrMO}_3$ .

#### 4.1.2) Etat de l'art des oxydes pérovskites potentiellement thermoélectriques de type p : In-SrTiO<sub>3</sub> & Al-SrTiO<sub>3</sub>

##### 4.1.2.1) Solution solides d'In-STO

Pour commencer, des solutions solides d'In-STO ont été décrites dans plusieurs articles, dont 4 qui concernent la création de ces solutions solides par une méthode hybride entre MBE et ablation laser (PLD) utilisant différents substrats. Une cible de SrTiO<sub>3</sub> était utilisée pour l'ablation laser et une cellule à effusion était utilisée pour l'évaporation d'indium. Plusieurs propriétés ont été étudiées, tel que la résistivité électrique et la transmission optique en fonction de la composition des échantillons.

Le premier, publié en 2002 par Dai et al. [1], rapporte la croissance de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{O}_3$  sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  par une méthode nommée dans l'article par « Laser MBE » (L-MBE), qui est en fait de l'ablation laser. La mesure de la résistivité en fonction de la température est visible sur la figure 4.4. Ces mesures ont confirmé que ce matériau est de type p d'après les auteurs mais sans montrer les résultats qui confirment le type p de cette couche. Il a été établi différents comportements en fonction de la température, notamment que le matériau se comporte comme un semi-conducteur entre 300K et 158K et aussi en dessous de 92K. Entre 158K et 92K, il semblerait que le comportement du matériau change pour devenir similaire à un métal. A température ambiante la mesure Hall donne également une concentration de porteur de charge de  $7.34 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

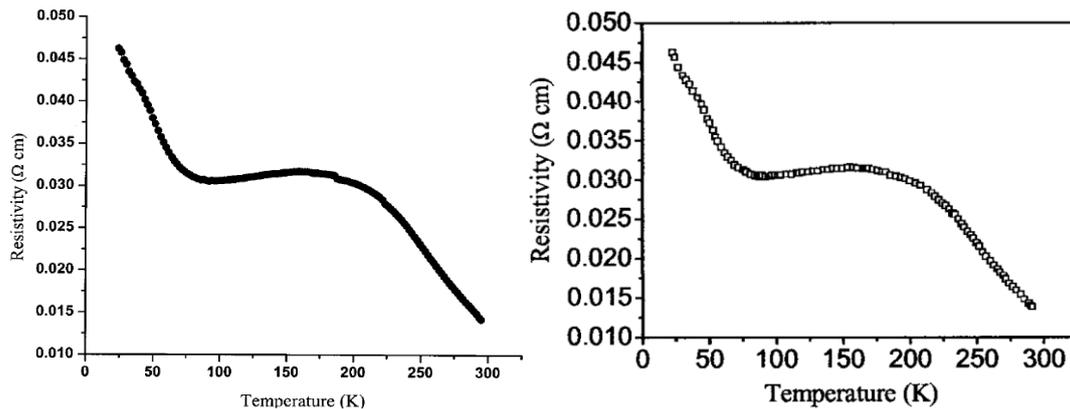


Figure 4.4 : Mesure de résistivité en fonction de la température par effet Hall de l'échantillon  $\text{Sr}(\text{In}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  provenant des deux articles différents : Gauche : Dai et al. [1], Droite : Guo et al. [2]

L'article s'attèle ensuite à caractériser l'échantillon par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) en le comparant notamment à un échantillon de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_3$ . Il est à noter qu'aucune analyse de composition n'a été réalisée sur cet échantillon (pas même d'approximation grossièrement par XPS) et que les auteurs analysent extensivement les pics XPS du Sr3d et de la bande de valence mais sans montrer ni analyse un seul pic de l'indium qui a pourtant une section efficace très grande et serait facilement visible par XPS.

Le deuxième article a été publié en 2003 par Guo et al. [2], qui fait partie de la même équipe que Dai et al.. Les auteurs rapportent les propriétés de conducteur transparent de solutions solides  $\text{Sr}(\text{In}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , avec  $x=0,1$  et  $0,2$  sur substrat de MgO. La méthode utilisée pour produire ces échantillons est la même que celle de l'article précédent. Dans l'article de Guo et al., les auteurs affirment que les films déposés sont bien de type p mais sans expliquer comment ils ont obtenu ces résultats et sans montrer les résultats obtenus. Les paramètres de maille des couches  $x=0,1$  et  $0,2$  sont respectivement  $3,941 \text{ \AA}$  et  $3.952 \text{ \AA}$ .

Malgré le fait que les couches aient été déposées sur des substrats différents (STO pour Dai et al. et MgO pour Guo et al.) et que le paramètre de maille soit légèrement différent (respectivement  $3.948 \text{ \AA}$  et  $3.941 \text{ \AA}$ ), la mesure de résistivité électrique est parfaitement identique à celle publiée par Dai et al. un an plus tôt, les deux graphiques sont affichés sur la figure 4.4. Les mesures par effet Hall donnent également exactement les mêmes valeurs de concentration de porteur de charge et de mobilité que dans l'article de Dai et al.

Le troisième article a été publié en 2008 par Fix et al. [3], qui rapportent la croissance par ablation laser de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_3$  sur substrat de  $\text{NdGaO}_3$  pour des concentrations d'indium de  $x=0.005$ ;  $0.02$ ;  $0.1$ ;  $0.2$ ;  $0.5$ . Ils rapportent également la croissance de  $\text{SrIn}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$  sur un substrat de  $\text{SrNb}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  pour créer une structure de type diode. Ils rapportent que la croissance de  $\text{SrIn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

se traduit sur le RHEED sous forme de taches et non de lignes, cela indique une croissance 3D plutôt que 2D. Les auteurs ont également étudié les couches par diffractions rayons-X et seul l'échantillon  $x=0,5$  ne montre pas de phase pérovskite cristalline. Concernant la conductivité électrique, les échantillons  $x=0,2$  et  $x=0,5$  sont qualifiés de résistifs, tandis que les autres auraient un comportement de semi-conducteur. Les auteurs expliquent alors que la résistivité évolue en deux phases : la première phase est une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration d'indium dans la maille jusqu'à  $x=0,02$  puis une augmentation de la résistivité au-delà. Pour expliquer cette remontée de la résistivité avec la concentration d'indium, les auteurs émettent alors l'hypothèse que des phases parasites de  $\text{In}_2\text{O}_3$  rende la couche plus résistive sans toutefois être visible par diffraction rayons-X, ni par microscopie électronique à balayage. Les auteurs expliquent également que le recuit sous air des échantillons contenant de l'indium les rend isolants, ce qui, d'après eux, conforte l'hypothèse des phases parasites d' $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Pour finir, les auteurs passent à la partie finale en indiquant avoir fabriqué la structure suivante :  $\text{SrIn}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$  (120 nm) /  $\text{SrNb}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  (120 nm) /  $\text{NdGaO}_3$  (001). Ils expliquent alors que la structure se comporte comme une diode entre les deux couches supérieures en montrant la caractéristique I-V présent sur la figure 4.5, ce comportement confirmerait alors la formation d'une jonction PN, ce qui confirmerait que le  $\text{SrIn}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$  est bien de type p.

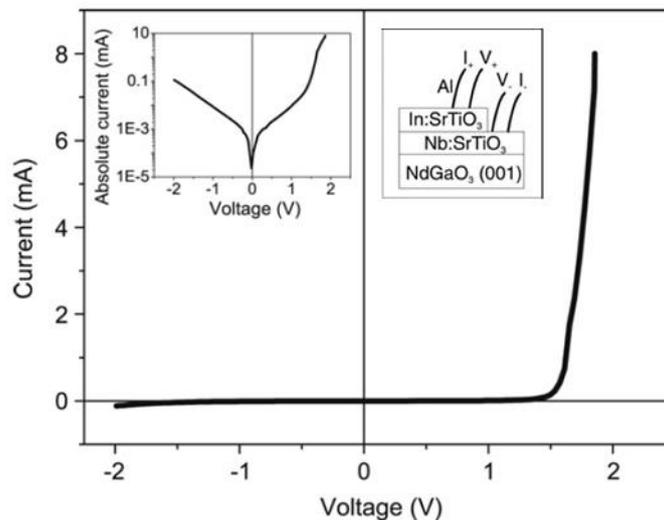


Figure 4.5: Caractéristique I-V de la structure  $\text{SrIn}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$  (120 nm) /  $\text{SrNb}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  (120 nm) /  $\text{NdGaO}_3$  (001), qui est schématiquement représentée dans le petit encadré de droite, encadré de gauche : valeur absolue de la même caractéristique I-V

Le dernier article a été publié en 2016 par Huang et al. [4], ils y rapportent la croissance de couches des solutions solides In-STO sur substrat de  $\text{LaAlO}_3$  par une méthode mixte entre ablation laser et MBE : une cible de  $\text{SrTiO}_3$  (donc de composition fixe) est utilisée pour l'ablation laser et une cellule à effusion sert de source d'indium, cela permet de contrôler le flux d'indium et donc contrôler la composition de l'échantillon. Les échantillons résultants ont une concentration d'indium allant de 0% à 15% sur le site B de la pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Une pression d'oxygène entre  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$  Torr a été utilisée pendant la croissance. La vitesse de dépôt est d'environ  $0.5 \text{ \AA/s}$ .

Un premier problème auquel on peut s'attendre ici est la difficulté de contrôler la composition de l'échantillon, car le ratio de Sr/Ti est fixe ici, ajouter de l'indium ne reviendra pas à substituer de l'indium sur le site du titane mais bien à en ajouter en excès sur le site B. Les auteurs disent également contrôler la quantité d'indium dans l'échantillon en ajustant la température de la cellule d'indium de

350°C à 850°C, et la mesure de la composition se fait par XPS, or cette méthode est bien connue pour avoir une large incertitude pour déterminer la composition d'un échantillon. Les auteurs utilisent le terme de « semi-quantification » par XPS pour relever ce point, sans pour autant essayer de donner d'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure de la composition par cette méthode.

Ensuite, les auteurs disent avoir mesuré la résistivité électrique, la mobilité de porteurs de charge et de leur concentration pour différentes concentrations d'indium par effet Hall. Ils ont également mesuré la résistivité électrique d'un échantillon ( $x=0.01$ ) en fonction de la température. Les résultats sont visibles sur la figure 4.6 et semble concorder avec les mesures obtenues par Fix et al. D'après les auteurs, la mesure par effet Hall confirme que le matériau est de type p.

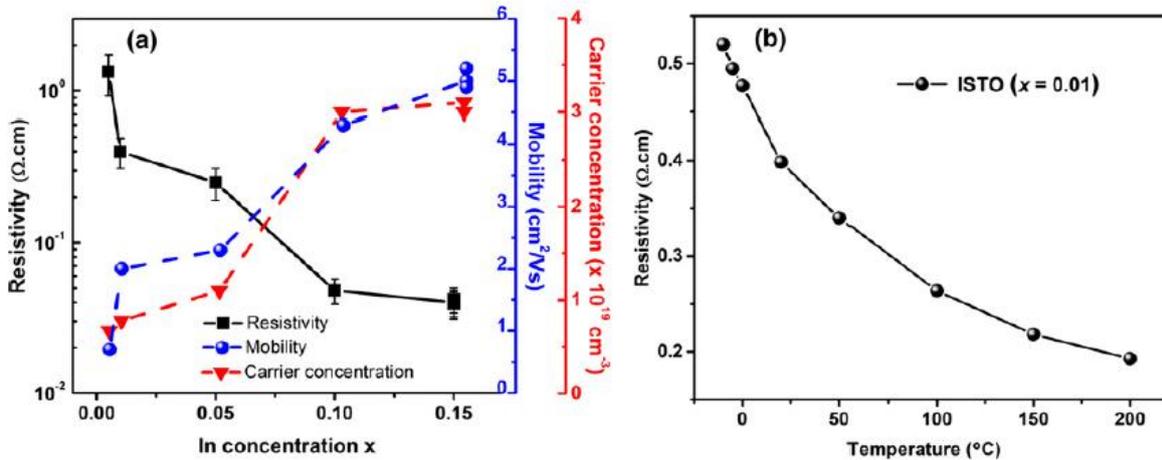


Figure 4.6 : a) Mesure de la résistivité, de la mobilité de porteurs de charge et de leur concentration pour différentes concentrations d'indium, b) Mesure de la résistivité en fonction de la température de l'échantillon  $\text{Sr}(\text{In}_{0,01}\text{Ti}_{0,99})\text{O}_3$

Les auteurs ont également mesuré l'impact des lacunes d'oxygène sur la résistivité des échantillons, l'échantillon  $x=0,15$  a été produit 3 fois avec différentes pressions d'oxygène, de  $10^{-7}$  à  $10^{-3}$  Torr, et n'ont pas observé de changement notable concernant la résistivité électrique, ils en concluent que les lacunes d'oxygène ne produisent a priori pas de compensation de charges.

Les auteurs construisent ensuite une jonction PN et faisant croître une couche de In-STO (de type p d'après les auteurs) sur un substrat Nb-STO (de type n). Ils observent alors un comportement de diode ce qui confirme d'après eux, malgré le courant mesuré qui est de l'ordre du  $\mu\text{A}$ , la présence d'une jonction PN et donc que la couche de In-STO est bien de type p. La caractéristique I-V est visible sur la figure 4.7.

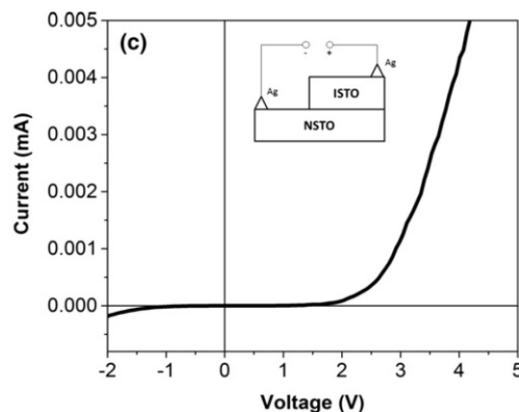


Figure 4.7 : Caractéristique I-V mesurée aux bornes de la jonction entre une couche de  $Sr(In_{0,15}Ti_{0,85})O_3$  et un substrat de  $Sr(Nb_{0,05}Ti_{0,95})O_3$

Pour finir, les auteurs fournissent des spectres XPS de différents éléments sans toutefois y faire référence dans le texte. Cette fois on voit en effet le spectre d'In3d ce qui confirme au moins la présence d'indium sur l'échantillon, ces spectres XPS sont présentés sur la figure 4.8. On peut toutefois voir que les pics de l'indium sont très bruités comparé aux autres pics, or l'indium a une section efficace très élevée (environ 8 fois plus grande que celle du Sr3d) [5,6] et devrait donc fournir un signal d'intensité proche de celle du strontium qui devrait être plus de 6 fois plus concentré dans l'échantillon. Or le pic de l'indium reste très bruité à cause d'une faible intensité ce qui pourrait laisser penser que l'indium est moins concentré que prévu ( $x < 0.15$ ), mais sans échelle de comparaison il est difficile de vérifier une telle information. Ainsi, les différents articles semblent confirmer que ce matériau est bien de type p ce qui est encourageant, mais certains résultats semblent douteux et sont donc à prendre avec précautions.

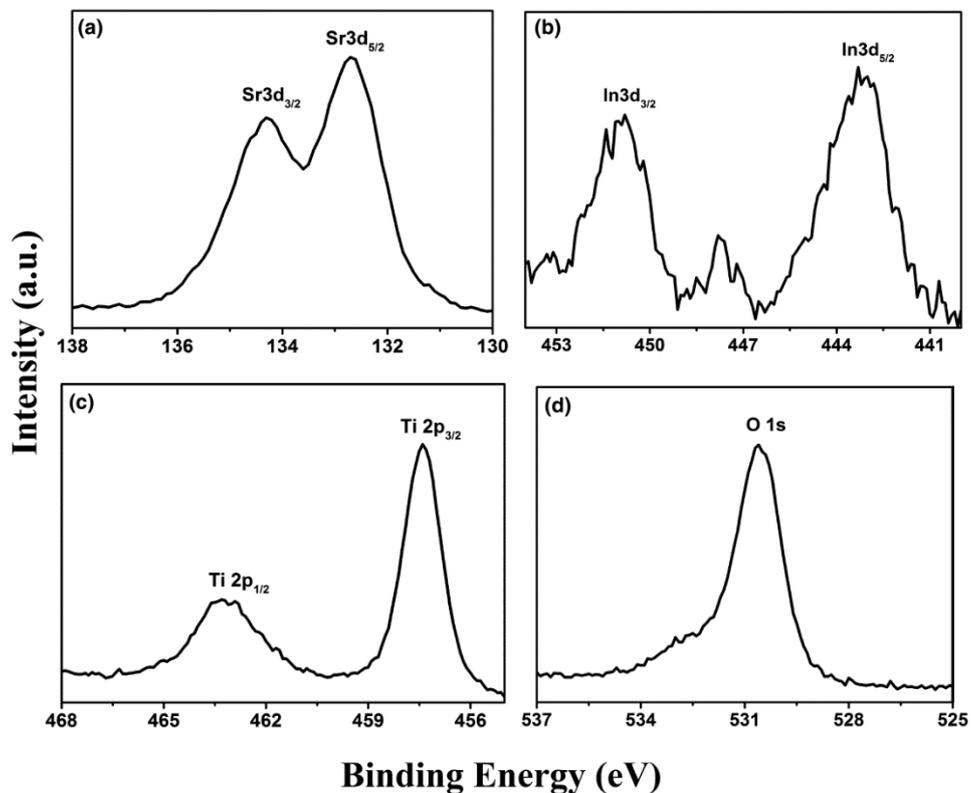


Figure 4.8 : Spectres XPS de différents éléments d'une couche de  $Sr(In_{0,15}Ti_{0,85})O_3$

#### 4.1.2.2) Al-STO

Le premier article concernant les solutions solides Al-STO, publié en 2004 par Z. Yu et al. [7], montre que la présence d'aluminium dans le  $SrTiO_3$  augmente le gap optique. Les auteurs comparent également le courant de fuite du STO non dopé, du Al-STO et du  $SiO_2$ , en concluant que le courant de fuite est plus faible pour du Al-STO que pour du STO non dopé, comme illustré sur la figure 4.9.

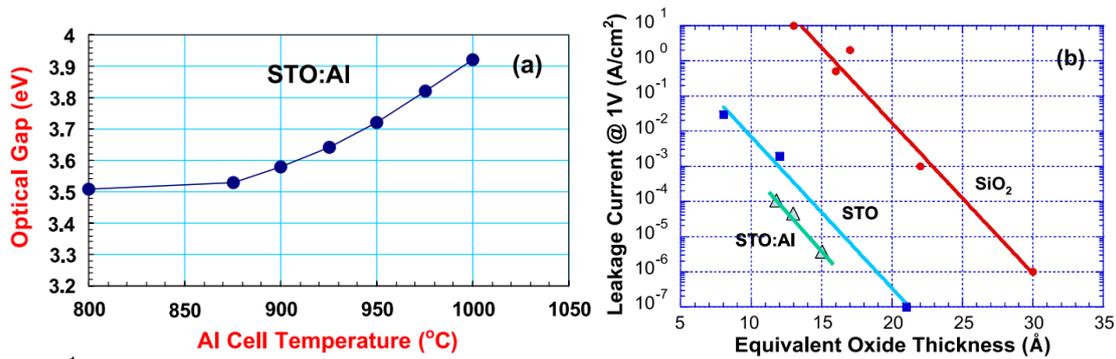


Figure 4.9 : (a) Gap optique de SrTiO<sub>3</sub> en fonction de la température de la cellule d'aluminium de la MBE, (b) Courant de fuite en fonction de l'épaisseur équivalente de SiO<sub>2</sub> [7]

En 2013, A.B. Posadas et al. [8] du groupe de Demkov de l'université du Texas ont publié un article concernant la croissance de SrTiO<sub>3</sub> dopé aluminium (Al-STO) par MBE. Les auteurs s'intéressent notamment à l'impact de l'aluminium sur l'énergie de bande interdite du matériau. Les auteurs rapportent une forte résistivité électrique supérieure à 10<sup>9</sup> Ω pour des compositions en Al de l'ordre de 10 et 20%, et des concentrations en lacunes d'oxygène estimées de l'ordre de 5 à 10%. Cette concentration de lacune augmente avec le dopage Al, ce qui tend à suggérer un mécanisme de compensation de dopage.

Les auteurs mesurent également le gap électronique à environ 4.0 eV ± 0.1 eV pour l'échantillon Al-STO, ce qui est cohérent avec la valeur rapportée par Yu et al. [7]. Toutefois les auteurs ne disent pas si le matériau est de type p ou non.

Les auteurs ont également étudié la caractéristique I-V d'une couche épitaxiée de STO et de Al-STO contenant 20% d'aluminium, les deux couches mesurant 9 nm d'épaisseur et étant épitaxiées sur silicium dopé n. Le résultat de cette mesure est montré sur la figure 4.10. Il apparaît que le courant passant à travers la couche d'Al-STO est bien plus faible que le même courant à travers une couche de STO non dopé. Il apparaît aussi que le courant augmente fortement après un premier cycle de mesure sur STO non dopé. La couche d'Al-STO paraît donc être un meilleur isolant que le STO non dopé, mais pas forcément conducteur de type P, probablement à cause de la compensation du dopage par les lacunes d'oxygène. La théorie voudrait que l'Al-STO soit un conducteur de type p, mais les résultats expérimentaux montrent que ce matériau est plutôt isolant. Les auteurs déclarent également que de nombreuses lacunes d'oxygène sont présentes dans les couches d'Al-STO. La quantité de lacunes a été estimée par XPS en la comparant à un échantillon de STO. Ils affirment alors que le ratio oxygène-métal est 5 à 10% plus faible dans les couches d'Al-STO que dans les couches de STO non dopé, ce qui d'après eux indique une compensation de dopage des trous par des lacunes d'oxygène.

Au vu des résultats présentés dans les articles précédents, une vérification de la nature p des matériaux présentés est envisagée pour avoir une autre confirmation avant l'étape de croissance par MBE.

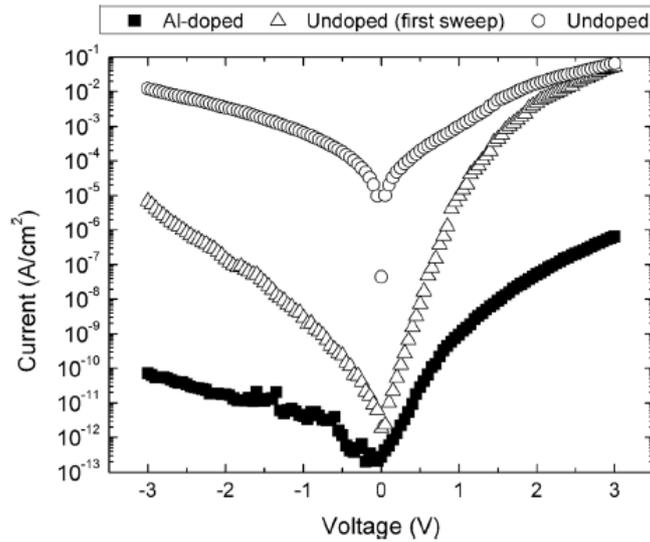


Figure 4.10 : Caractéristique I-V (avec échelle logarithmique pour le courant) d'une couche de 9 nm de Al-STO et de STO non dopé épitaxiés sur silicium dopé n.

#### 4.1.3) Résultats préliminaires de calculs ab-initio (C. Adessi, ILM)

Avant de tenter de croître les solutions solides suggérées précédemment, une vérification du caractère p de ces matériaux a été réalisée par Christophe Adessi du laboratoire Institut Lumière Matière à Lyon. Ces calculs de la structure de bande pour un matériaux de composition  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ , avec M pouvant être de l'indium et de l'aluminium mais également du Gallium et du Scandium, confirment que ces matériaux sont de type P.

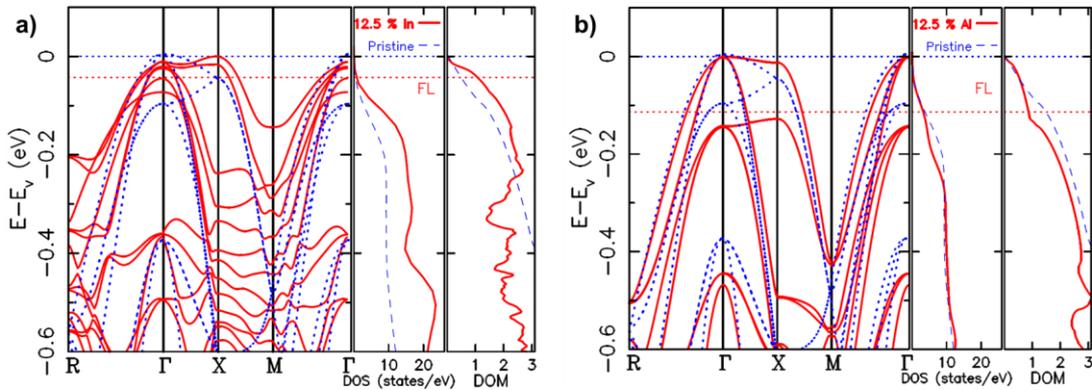


Figure 4.11 : Structure de bandes de a)  $\text{Sr}(\text{In}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$  et b)  $\text{Sr}(\text{Al}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$  calculé par méthode ab-initio par C. Adessi (ILM)

Les structures de bandes obtenues et visibles sur la figure 4.11 montrent que le dopage à l'indium pour  $x=0.125$  crée une certaine déformation de la structure de bande par rapport au STO non dopé, or il est souhaitable de conserver une structure de bande proche du STO non dopé.

Ceci est possiblement lié au fait que l'indium déforme la maille cristalline de manière non négligeable (comme prédit par le facteur de tolérance de Goldschmidt) comme illustré sur la figure 4.12 ce qui a probablement une certaine incidence sur la structure de bandes.

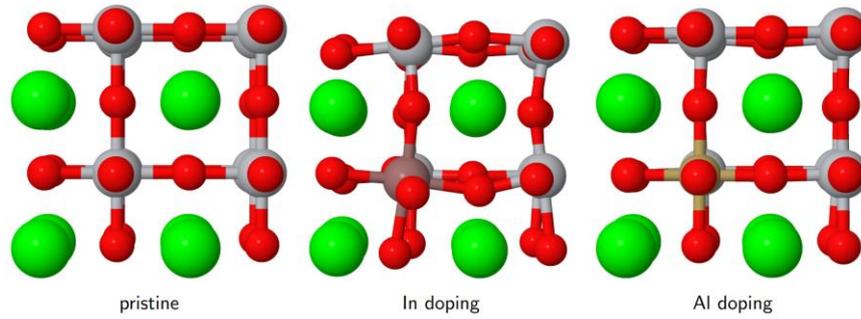


Figure 4.12 : Illustration de la déformation de la maille en fonction de l'ion dopant utilisé : (gauche) SrTiO<sub>3</sub> non dopé, (milieu) In-STO pour x=0.125, (droite) Al-STO pour x=0.125 (Christophe Adessi ILM)

$T = 300 \text{ K}$	SrTi <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> O <sub>3</sub>			pristine
$x$ (%)	$\sigma$ (S/cm)	$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma \cdot S^2$ ( $\mu \text{ W/m/K}^2$ )	$\sigma \cdot S^2$
25	730	74	400	290
12.5	1180	106	1320	730
8.3	1180	73	630	970
5.5	580	121	850	1110
3.7	460	130	870	1140

Tableau 4.1 : Récapitulatif des propriétés thermoélectriques de Sr(Ti<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> simulées par calculs ab-initio (Christophe Adessi ILM). La colonne de droite représente le SrTiO<sub>3</sub> non dopé.

$T = 300 \text{ K}$	SrTi <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>3</sub>			pristine
$x$ (%)	$\sigma$ (S/cm)	$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma \cdot S^2$ ( $\mu \text{ W/m/K}^2$ )	$\sigma \cdot S^2$
25	1970	41	326	290
12.5	1230	61	454	730
8.3	932	79	583	970
5.5	624	107	710	1110
3.7	454	132	787	1140

Tableau 4.2 : Récapitulatif des propriétés thermoélectriques de Sr(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> simulées par calculs ab-initio (Christophe Adessi ILM). La colonne de droite représente le SrTiO<sub>3</sub> non dopé.

Des simulations des propriétés électriques et thermoélectriques pour différente concentration d'indium et d'aluminium sont reportées dans les tableaux 4.1 et 4.2 respectivement. Ces résultats montrent que le maximum du facteur de puissance se trouverait pour une composition autour de x=0.05 et x=0.1. Les facteurs de puissance obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux du SrTiO<sub>3</sub> non dopé.

#### 4.1.4) Solutions solides par MBE

Comme mentionné précédemment, le but du dopage est de remplacer un ion dans la maille par un autre ion ayant une valence différente, le but étant que cet ion fournisse un porteur de charge (électron ou trou) et dope le matériau (n ou p respectivement).

En pratique, pour réaliser les échantillons par MBE, il faut pouvoir calibrer les flux de chaque cellule pour atteindre la composition ciblée. Pour cela il faut dans un premier temps calibrer les flux de Sr et Ti avant de croître l'échantillon dopé. On réalise un échantillon de calibration de STO/STO

pour calibrer les flux de Sr et Ti pour approcher la stœchiométrie comme pour toute croissance d'échantillon de STO dopé ou non. Pour cela on utilise la méthode RHEED décrite dans le chapitre 3. Pour la croissance de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_3$  on ajoute alors un flux de Sr par rapport à la calibration des flux de Sr et Ti et on ajoute un flux d'indium.

On peut également utiliser les reconstructions de surface pour calibrer le flux de dopant dans certains cas, comme montré dans le chapitre 3 on peut se servir de cette technique pour calibrer la stœchiométrie de Sr et Ti lors d'une croissance de  $\text{SrTiO}_3$ . Mais ces reconstructions de surface n'apparaissent pas nécessairement lorsque le flux de dopant est en excès ou en déficit. On sait par exemple que dans le cas du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ , le RHEED montre des reconstructions de surface en [110] pour toutes les concentrations de dopant (ici le Sr) et aucune reconstruction de surface sur l'axe [100], on ne peut donc pas utiliser le RHEED pour suivre en direct la composition de la couche déposée [9]. On sait également que les images RHEED de  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{CrO}_3$  montrent des reconstructions de surface sur l'axe [110] pour tout  $\delta$  et également sur l'axe [100] pour  $-0.143 < \delta < 0.071$ . Toutefois aucune information sur les reconstructions de surface n'est disponible concernant les solutions solides  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_3$ , dans le cas du  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$  on dispose uniquement de deux images RHEED <120> d'échantillon  $x=0.1$  et  $x=0.2$  fournies par A.B. Posadas et al., et aucune reconstruction de surface n'est visible sur ces images RHEED.

#### 4.2) Croissance de solution solides $\text{SrTi}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$

Pour pouvoir croître des solutions solides de  $\text{SrTi}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  de composition variable, on se rapproche le plus possible de la stœchiométrie en calibrant les flux de Sr et Ti avec un échantillon de référence, puis on augmente le flux de Sr pour créer un excès volontaire sur le site A, on ajoute ensuite un flux d'indium (cation site B) pour compenser ce nouvel excès de strontium et ainsi équilibrer la stœchiométrie entre les sites A et B. Pour calibrer le flux de la cellule d'indium nous avons utilisé la méthode décrite dans le chapitre 2, cette méthode consiste à exposer la jauge Bayart-Halpert à 3 flux correspondant à 3 températures différentes de la cellule d'indium. Un exemple de calibration de flux d'indium est visible sur la figure 4.13.

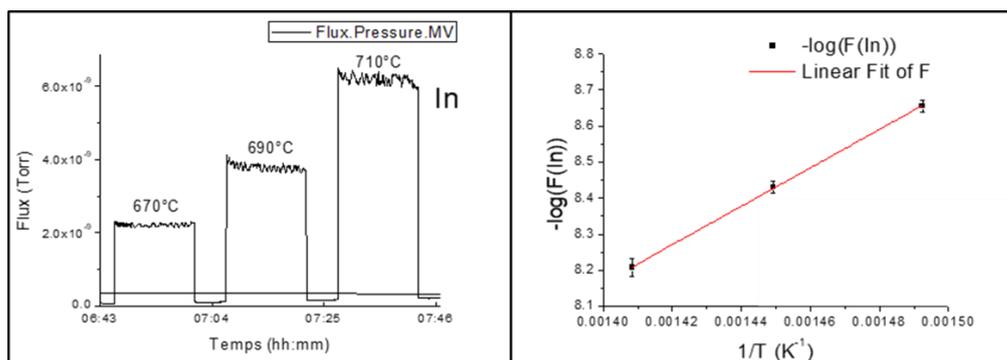


Figure 4.13 : Exemple de calibration du flux d'indium en fonction de la température de la cellule d'indium

Le substrat utilisé pour ces croissances est un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (001) monocristallin. La température de croissance usuelle pour des composés similaires se situe généralement entre 500°C et 800°C. Les concentrations d'indium visées lors des différentes croissances vont de  $x=0.1$  à  $x=0.5$ .

Lors de l'analyse par XPS des premières couches réalisées par MBE, aucune trace d'indium n'était mesurable. L'indium possède pourtant une section efficace très importante, ce qui le rend très

facilement détectable par XPS. Cette absence d'indium a bien été confirmée par d'autres méthodes d'analyse, notamment par RBS et ICPAES. A ces températures de croissance usuelles pour des oxydes fonctionnels à base de SrTiO<sub>3</sub>, l'indium n'est pas présent ni en surface ni en profondeur dans l'échantillon. L'hypothèse qui a alors été émise est que le substrat est trop chaud ce qui fait que l'indium se re-évapore de la surface du film et ne s'incorpore pas dans la couche.

Nous avons donc réalisé différents échantillons par MBE pour tester notre hypothèse. Dans un premier temps, une série d'échantillon a été réalisée à différentes températures de substrat, puis une autre série a été réalisée en faisant varier la vitesse de croissance / le flux d'indium.

#### 4.2.1) Impact de la température de croissance

Trois échantillons ont été réalisés à trois températures différentes. La température du substrat lors d'une croissance usuelle est entre 500°C et 700°C, les échantillons à 700°C ne montrent toutefois aucune trace d'indium. Les échantillons ont été réalisés avec le plus fort taux d'indium testé auparavant, c'est-à-dire une composition visée Sr(In<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> et pour des températures de substrat de 500°C, 550°C et 600°C.

Parmi ces trois échantillons, seul l'échantillon fait à 500°C présente de l'indium détectable par XPS, mais le RHEED montre une surface 3D et amorphe comme visible sur la figure 4.14. Cela signifie que la couche déposée n'est pas cristalline épitaxiée, il se peut donc que l'indium soit déposé en surface sans s'incorporer dans le matériau. Même si de l'indium est présent en profondeur de l'échantillon, le fait qu'il soit amorphe le rend inutilisable pour les applications visées. On voit que dans le cas des échantillons sans indium (échantillons déposés à 550°C et 600°C) les raies du RHEED sont peu marquées ce qui indique une surface de faible cristallinité car la couche déposée est similaire à une couche de SrTi<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. Cette même couche est possiblement présente dans l'échantillon déposé à 500°C mais il serait sous une couche amorphe, ou elle-même serait amorphe ou 3D. On confirme ici l'effet majeur de la température sur la présence d'indium détecté par XPS.

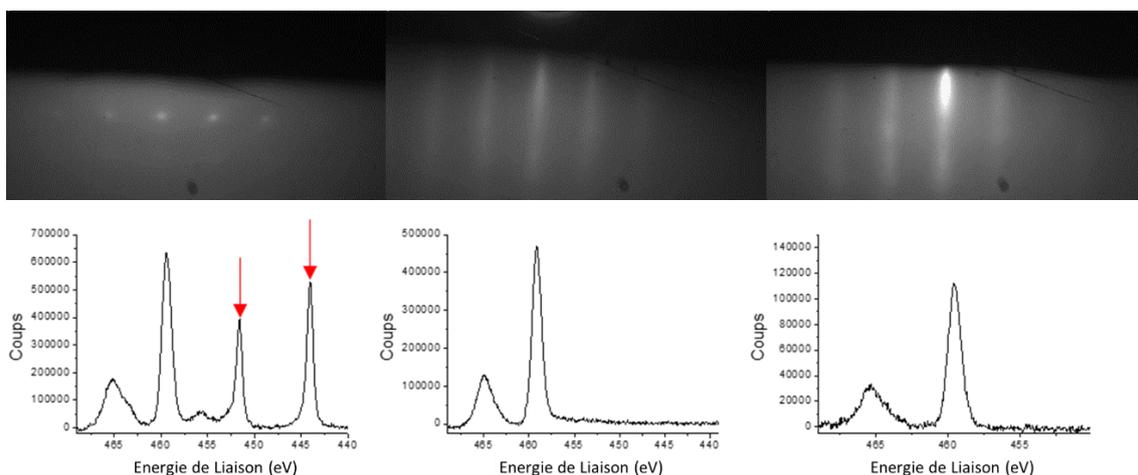


Figure 4.14 : (Haut) RHEED [110] et (Bas) spectres XPS du Ti2p et In3d pour 3 échantillons de composition visée Sr(In<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> déposées à différentes températures de substrat, de gauche à droite : 500°C, 550°C et 600°C, les pics In3d sont indiqués par des flèches rouges

D'autres mesures ont été réalisées par RBS et ICPAES pour vérifier les résultats obtenus précédemment et quantifier la composition d'échantillons. Une série d'échantillon a été réalisée sur substrat de silicium pour vérifier l'impact de la température sur le collage de l'indium. Le premier

échantillon est de composition ciblée  $\text{Sr}(\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  réalisés avec une température de substrat de  $500^\circ\text{C}$ , cet échantillon est nommé Cox2463. Le deuxième échantillon réalisé est identique au premier mais avec une température de substrat de  $150^\circ\text{C}$ , cet échantillon est nommé Cox2464. Enfin, le troisième échantillon est similaire au premier mais sans flux d'indium, la composition ciblée est donc  $\text{Sr}(\text{In}_0\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ , cet échantillon a été réalisé à une température de substrat de  $500^\circ\text{C}$  et il est nommé Cox2469.

La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (ou RBS pour Rutherford Backscattering Spectroscopy en anglais) est une technique d'analyse de la composition et de la structure d'un matériau. Un flux d'ion (généralement des particules alpha (noyaux d'hélium) ou des protons) sont accélérés en direction de la cible (l'échantillon à analyser). Une partie du flux va être repoussée par les noyaux (charges positives) des éléments qui composent l'échantillon, c'est la rétrodiffusion. L'énergie des ions rétrodiffusés dépend de la différence de masse entre l'ion projeté sur la cible et les atomes qui composent cette cible mais aussi de la charge électrique du noyau de atomes la cible (donc de son numéro atomique). Ainsi, en analysant l'énergie des ions rétrodiffusés on peut déterminer la nature des éléments composant l'échantillon.

Le spectre RBS du premier échantillon sur substrat de silicium est visible sur la figure 4.15, on y voit un très faible pic correspondant à l'indium. Toutefois, la composition mesurée est très loin de la composition visée car le signal de l'indium est extrêmement faible comparé aux autres éléments. Ce résultat est à comparer au spectre RBS de l'échantillon Cox2469 qui a été réalisé dans les mêmes conditions que le Cox2463 à l'exception qu'il n'y avait pas de flux d'indium. Le résultat, affiché sur la figure 4.16 est très proche de l'échantillon avec flux d'indium à la différence que le pic d'indium est absent au lieu d'être très faible. Enfin, l'échantillon Cox2464 montre un très fort pic d'indium comme affiché sur la figure 4.17. Le seul paramètre qui diffère entre le Cox2463 et le Cox2364 est la température du substrat qui est de  $500^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  respectivement. Cela confirme une nouvelle fois que la température du substrat est un paramètre crucial concernant le collage de l'indium sur l'échantillon, car pour un substrat à  $500^\circ\text{C}$  l'échantillon déposé est presque dépourvu d'indium contrairement à un substrat à  $150^\circ\text{C}$ .

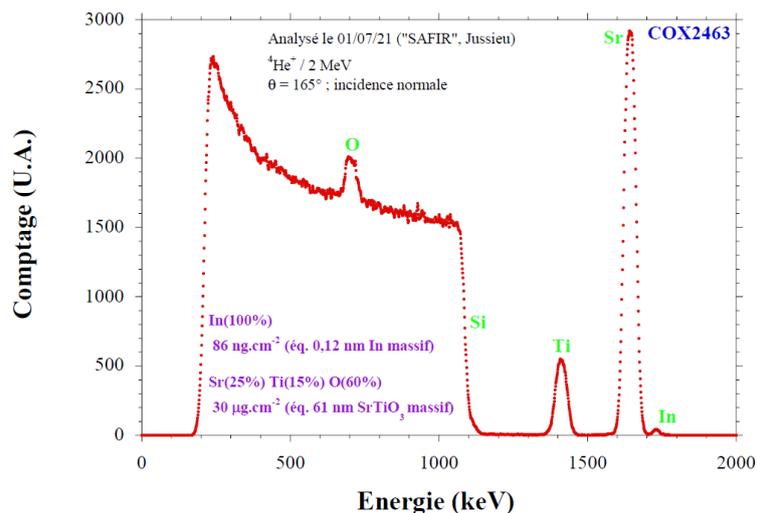


Figure 4.15 : Spectre RBS de l'échantillon Cox2463 de composition ciblée  $\text{Sr}(\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  et  $T_{\text{substrat}}=500^\circ\text{C}$

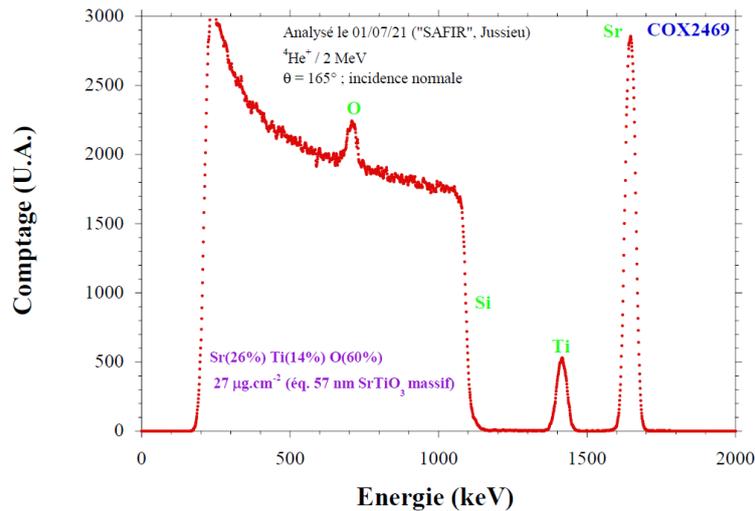


Figure 4.16 : Spectre RBS de l'échantillon Cox2469 de composition ciblée  $Sr(In_0Ti_{0.5})O_3$  et  $T_{substrat}=500^{\circ}C$

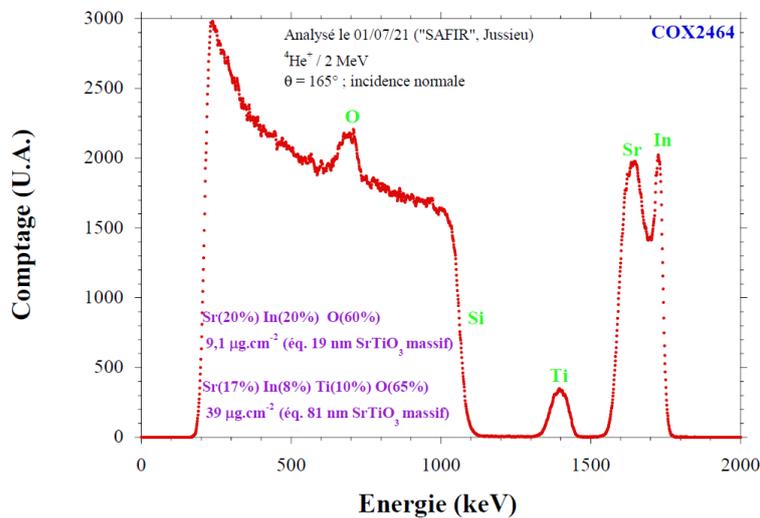


Figure 4.17 : Spectre RBS de l'échantillon Cox2464 de composition ciblée  $Sr(In_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  et  $T_{substrat}=150^{\circ}C$

La technique ICPAES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ou Plasma couplé par induction et spectroscopie d'absorption atomique) est une technique de mesure de composition élémentaire de couche mince ou de couches épaisses. L'échantillon est dissout dans un acide fort ou un mélange d'acide fort. Ce mélange est ensuite chauffé dans un plasma d'argon, ainsi l'échantillon est ionisé et les différents ions se séparent ce qui permet de les analyser. L'excitation de chaque atome émet un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde dépendant de la nature de l'élément, on peut donc ainsi quantifier chaque élément présent initialement dans l'échantillon.

Nous avons étudié les mêmes échantillons avec substrat de Silicium qui ont été analysés par XPS. Les résultats sont visibles dans le tableau 4.3.

Réf. IPCMS-DCMI	Réf. PAI	In	Unité	Sr	Unité	Ti	Unité
Cox2463	21-05-10-NV-01	34.0 ± 0.7	ng	4.22 ± 0.09	μg	1.37 ± 0.03	μg
Cox2464	21-05-10-NV-02	2.8 ± 0.1	μg	3.66 ± 0.10	μg	1.16 ± 0.03	μg
Cox2469	21-05-10-NV-03	1.16 ± 0.04	ng	3.10 ± 0.04	μg	1.0 ± 0.01	μg

Tableau 4.3 : Résultats d'analyse par ICPAES des 3 échantillons suivants (de haut en bas) :  $Sr(In_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  avec une température de substrat de 500°C,  $Sr(In_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  avec une température de substrat de 150°C,  $Sr(In_0Ti_{0.5})O_3$  avec une température de substrat de 500°C

D'après les mesures, et en les corrigeant par la masse atomique de chaque élément, on en déduit la composition, comme illustré sur le tableau 4.4. On y voit la quasi-absence d'indium pour les échantillons réalisés à 500°C, avec flux d'indium ou non. On voit clairement ici que l'indium à 500°C ne s'incorpore pas car l'ajout d'un flux d'indium ne change pas la composition. On voit également que l'échantillon réalisé dans les mêmes conditions que le premier mais à 150°C possède une quantité d'indium non négligeable, ce qui confirme encore une fois le rôle important de la température du substrat dans le mécanisme de désorption de l'indium. Il est à noter que la composition mesurée ne prend pas en compte la répartition des différents éléments dans la couche, on indique donc ici une composition globale, la quantité d'oxygène n'a également pas été mesurée.

	Température du Substrat	Composition visée	Composition mesurée
Cox2463	500°C	$Sr(In_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	$Sr(In_{0.01}Ti_{0.59})O_3$
Cox2464	150°C	$Sr(In_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	$Sr(In_{0.59}Ti_{0.59})O_3$
Cox2469	150°C	$SrTi_{0.5}O_3$	$SrTi_{0.59}O_3$

Tableau 4.4 : Température de substrat, composition visée et composition mesurée par ICPAES de 3 échantillons indiqués sur la gauche. La formule brute est à titre indicatif car les échantillons ne sont pas homogènes et la composition en oxygène n'ayant pas été mesurée elle est ici également à titre indicatif

#### 4.2.2) Impact du flux d'In et de la vitesse de croissance

La deuxième série d'échantillon conserve une température de substrat à 500°C mais avec une variation de la concentration d'indium visée allant de  $x=0.3$  à  $x=0.5$  sur le site B.

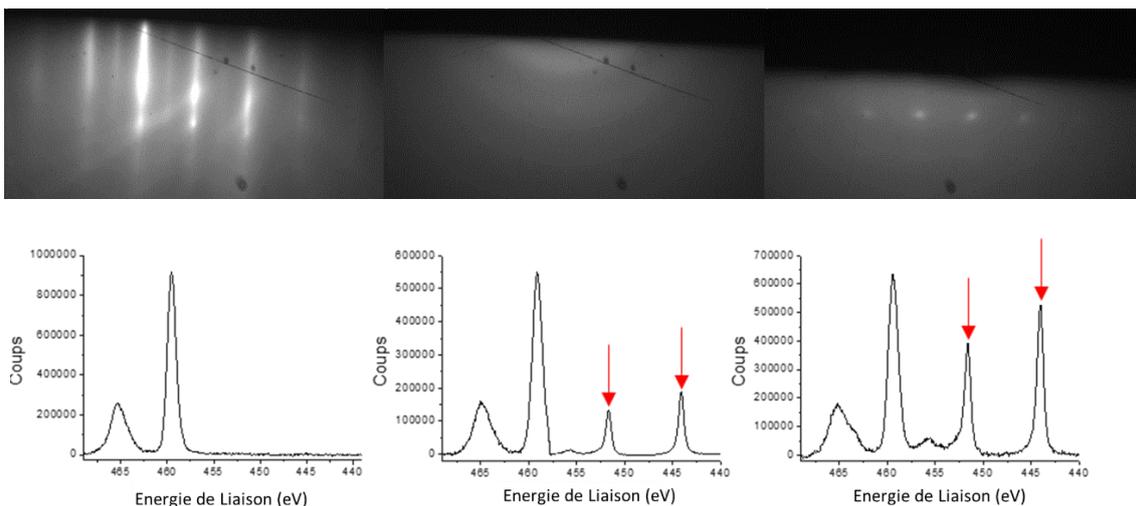


Figure 4.18 : (Haut) RHEED [110] et (Bas) spectres XPS du Ti2p et In3d de 3 échantillons de composition visée :  $Sr(In_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  à gauche,  $Sr(In_{0.4}Ti_{0.6})O_3$  au milieu et  $Sr(In_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  à droite, pour une température de substrat de 500°C, les pics In3d sont indiqués par des flèches rouges

Les mesures XPS des échantillons à  $x=0.4$  et  $x=0.5$  montrent de l'indium mais pas celui à  $x=0.3$ , comme illustré par les pics XPS de l'In3d visibles sur la figure 4.18. On voit ici qu'un fort taux d'indium

est nécessaire pour détecter de l'indium sur l'échantillon. Le taux d'indium a en réalité peu d'impact sur la présence ou non d'indium en surface de l'échantillon, le flux d'indium apparaît comme un facteur beaucoup plus important. En effet lorsqu'on augmente la proportion d'In sur le site B pour un même flux de Sr, on augmente fortement le flux d'indium. Il est alors très probable que cette augmentation de flux d'indium soit à l'origine de la présence d'indium en surface et non le taux d'indium en lui-même. Toutefois il y a une ambiguïté sur le rôle de deux paramètres : la vitesse de croissance (en nm/min) et le flux d'indium. Lors des tests réalisés pour une température de four assez basse pour détecter de l'indium par XPS (ici 500°C), l'augmentation du taux d'indium sur le site B provoque une augmentation du flux d'indium ainsi qu'une augmentation de la vitesse de croissance.

Etant donné l'hypothèse formulée précédemment concernant la re-évaporation de l'indium de la surface de l'échantillon, cette re-évaporation pourrait éventuellement être compensée par une augmentation du flux d'indium ou une baisse de la température de substrat. En d'autres termes, l'augmentation du flux incident d'indium pourrait contrebalancer le flux sortant d'indium dû à l'évaporation en surface de l'échantillon. Une autre possibilité est que la vitesse de croissance impacte également l'incorporation de l'indium, mais il est difficile de décorrélérer l'impact de la vitesse de croissance et l'augmentation du flux d'indium dans ces séries. Pour cela il aurait fallu faire une autre série d'échantillon à vitesse de croissance fixe mais cela n'a pas été fait. Ces nouveaux tests permettraient de trancher cette question.

#### 4.2.3) Ségrégation de surface de l'In

Une étude plus poussée par XPS a été menée sur un de ces échantillons. L'échantillon en question est une couche d'environ 16 nm de composition ciblée de  $\text{Sr}(\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  qui a été déposée à 500°C sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ . Cette mesure par XPS consiste à incliner l'échantillon comme illustré sur la figure 4.19 pour magnifier l'effet de la surface comparé à la partie plus en profondeur. En effet lorsque l'échantillon est incliné les photoélectrons provenant de parties plus profondes ont d'autant plus de matière à traverser que l'échantillon est incliné, ce qui augmente leur absorption. Avec un échantillon incliné on sonde donc plus particulièrement la surface de l'échantillon comparé à un échantillon non incliné. La mesure XPS a été menée avec 5 inclinaisons différentes allant de 0 à 80 degrés. Cette mesure permet donc d'identifier d'éventuelles inhomogénéités de composition.

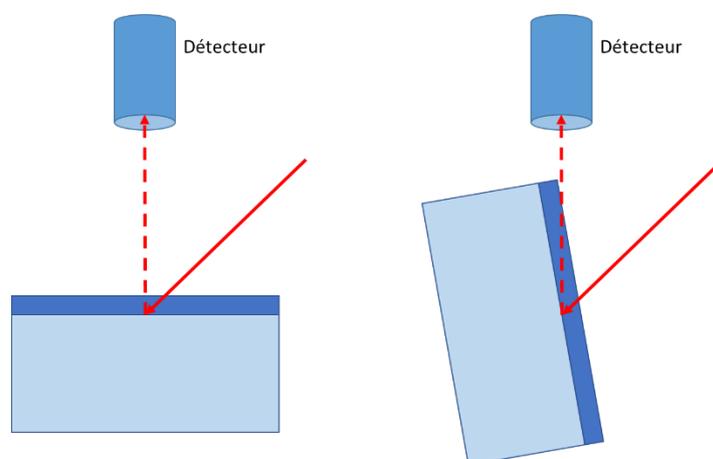


Figure 4.19 : Illustration de l'inclinaison de l'échantillon sur la profondeur sondée par l'XPS, (gauche) un échantillon non incliné (0 degré) et (droite) un échantillon incliné avec un angle de 80 degrés, la couche représentée en bleu foncé représente ici la couche pénétrée par un rayon X incident dont la trajectoire est

représentée par un trait plein rouge qui est à l'origine de l'émission d'un photoélectron dont la trajectoire est représentée en pointillés rouges

Ainsi, on peut voir sur la figure 4.20 que le ratio In/Ti augmente fortement en surface qui forme probablement la couche amorphe visible en surface sur les images RHEED. On voit également une augmentation du taux de strontium sous la couche d'indium, cette augmentation vient du fait que l'indium reste en surface ce qui crée un excès de strontium par rapport au titane. Une autre observation importante est le fait que même sans inclinaison, le ratio Sr/Ti est proche de 2.5 ce qui est plus élevé qu'attendu. Ceci est possiblement dû à un problème de calibration de la stœchiométrie Sr/Ti, mais cet effet peut également venir d'un excès de Sr. Les résultats présentés ici montrent bien que l'indium détecté reste bien en surface et ne s'incorpore pas dans le matériau même pour une température de substrat de 500°C.

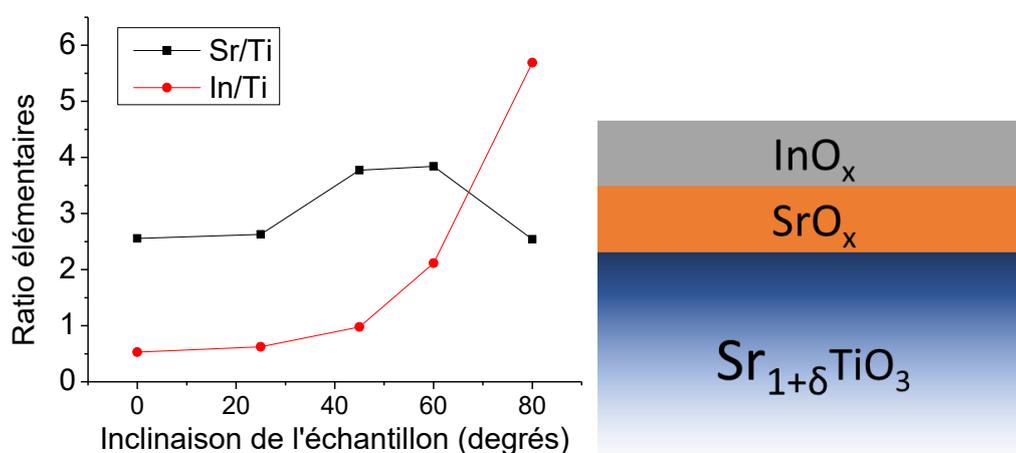


Figure 4.20 : Gauche : Ratio élémentaires en fonction de l'angle d'inclinaison de l'échantillon, le ratio est normalisé avec un substrat de SrTiO<sub>3</sub> comme référence, Droite : Représentation schématique de la structure analysée XPS (à gauche)

### 4.3) Solutions solide Al-STO par MBE

#### 4.3.1) Calibrations, mesures de flux et échantillons réalisés

De manière similaire à la stratégie de croissance de solutions solides de SrTi<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, un flux d'aluminium est ajouté pour compenser un excès de strontium contrôlé pour créer une solution solide SrTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Une illustration de cette calibration de flux est visible sur la figure 4.21.

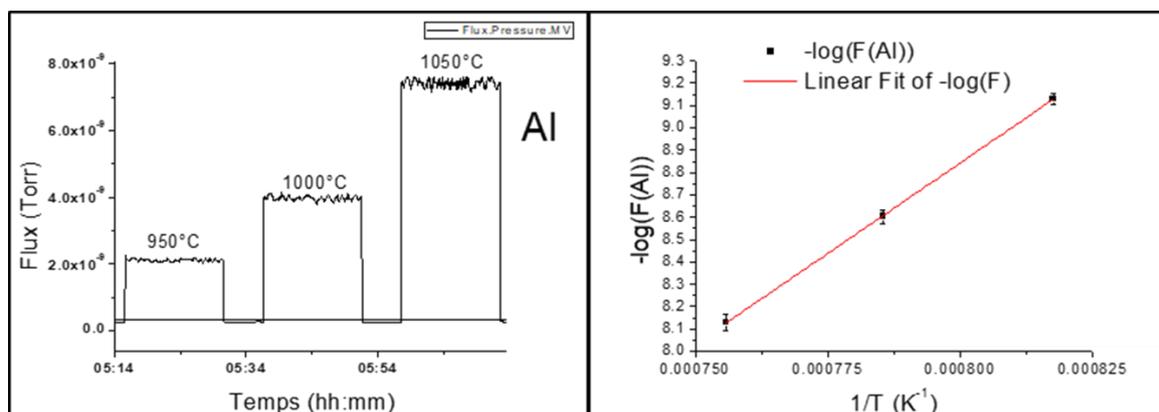


Figure 4.21 : Exemple de calibration du flux d'aluminium en fonction de la température de la cellule d'aluminium

Nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons Al-STO, la première consistait à faire un échantillon de calibration STO/STO pour calibrer les flux de Sr et Ti, puis de croître les échantillons Al-STO sur substrat STO sans faire d'autre calibration de Sr et Ti. Cette série a été nommée « Série I ». Cette série a servi de test pour les calibrations de flux d'aluminium pour la stœchiométrie d'Al-STO.

La deuxième série a été réalisée dans le but de mieux contrôler la stœchiométrie de l'échantillon, pour cela nous nous sommes inspiré des méthodes précédemment utilisées par l'équipe pour la croissance de solutions solides La-STO. On utilise un substrat STO et on fait une calibration STO/STO, et une fois les flux calibrés de manière satisfaisante en utilisant le RHEED (voir chapitre 3) on commence la croissance d'Al-STO sur la couche de calibration STO/STO. Nous avons appelé cette série d'échantillon « Série II ». Dans cette série, il y a donc une couche « tampon » entre le substrat de SrTiO<sub>3</sub> et la couche d'Al-STO. Le but étant de mieux contrôler la stœchiométrie mais également d'empêcher les défauts potentiels de remonter dans la couche d'Al-STO par diffusion.

Nous avons toutefois été limités dans cette série par la vitesse de croissance. En effet, chaque calibration de Sr et Ti se faisait au même flux, puis la croissance d'Al-STO a été réalisée en augmentant le flux de strontium proportionnellement à la concentration d'aluminium voulue. Par exemple, pour un échantillon Sr(Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>, il faut doubler le flux de Strontium comparé à la calibration STO/STO pour que le ratio Ti/Sr final soit de 1/2, ensuite on ajoute un flux d'aluminium pour compenser cette augmentation de flux de Strontium. Le problème ici est qu'en doublant le flux de strontium, on double la vitesse de croissance, et la qualité cristalline de la couche se dégrade lorsque l'on dépasse une certaine vitesse de croissance d'environ 3 monocouches par minutes. En conséquence, les échantillons à fort taux d'aluminium sont de moins bonne qualité cristalline.

Nous avons donc réalisé une troisième série, similaire à la première en tout point sauf concernant le flux de strontium qui est le même pour toutes les croissances d'Al-STO, ainsi la vitesse de croissance est censée être relativement proche pour toutes les concentrations d'aluminium pour limiter l'impact négatif sur la qualité cristalline. Cette série est nommée « série III ». Une panne sur le réacteur MBE est survenue avant de pouvoir terminer cette série d'échantillon. En effet, le réacteur MBE a subi une panne majeure en octobre 2021 (fuite du panneau cryogénique), nécessitant un arrêt pendant près d'un an, ce qui a mis un arrêt à la production d'échantillons.

Malgré la panne du réacteur, des échantillons de contrôle ont été réalisés pour des analyses chimiques pour quantifier précisément la composition d'échantillons. Cette série comprend 4 échantillons réalisés de manière très similaire à la série précédente, deux compositions de  $x=0.4$  et  $x=0.5$  sont ciblées une première fois sur substrat STO puis dans des conditions identiques sur substrat de silicium. Ces échantillons ont été réalisés dans des conditions extraordinaires car sans mise en froid du réacteur, ce qui implique que la pression dans l'enceinte du bâti MBE était bien plus importante que la normale (le vide de fond était de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr au lieu de  $10^{-10}$  Torr, la régulation de l'oxygène était donc fortement perturbée) ce qui implique de nombreux changements de conditions de dépôt. Cette série est la « série contrôle ». Un récapitulatif de toutes les séries Al-STO est affiché sur le tableau 4.5.

	Substrat	Proportion d'aluminium visée	Commentaire
Série I	SrTiO <sub>3</sub>	0.1 < x < 0.5	Sans Buffer STO
Série II	SrTiO <sub>3</sub>	0.1 < x < 0.5	Avec Buffer STO
Série III	SrTiO <sub>3</sub>	0.1 < x < 0.4	Avec Buffer STO – Vitesse de croissance fixe
Série Contrôle	SrTiO <sub>3</sub> et Si	0.4 < x < 0.5	IDEM conditions série III Série analyse par ICPAES

Tableau 4.5 : Récapitulatif des conditions de croissance des différentes séries Al-STO

#### 4.3.2) Caractérisations structurales

##### 4.3.2.1) RHEED

Les images RHEED prises à la fin de la croissance des échantillons Al-STO présentés dans la section précédentes (série « III » et échantillons contrôle) sont visibles sur la figure 4.22. Ces images montrent des surfaces de bonne cristallinité (films épitaxiés) et ne montrent pas de reconstruction de surface caractéristique jusqu'à  $x=0.4$ , on peut toutefois noter que l'échantillon à  $x=0.5$  montre que la surface est légèrement rugueuse.

La composition des échantillons  $x=0.1$  à  $x=0.4$  dont le RHEED est montré sur la figure 4.22 n'a pas été mesurée par d'autre méthode que l'XPS, ce qui ne permet de conclure de manière fiable sur la composition. Il se peut qu'il y ait un excès ou un manque d'aluminium dans la maille cristalline, qui ne se manifeste pas en surface de l'échantillon de manière visible par RHEED.

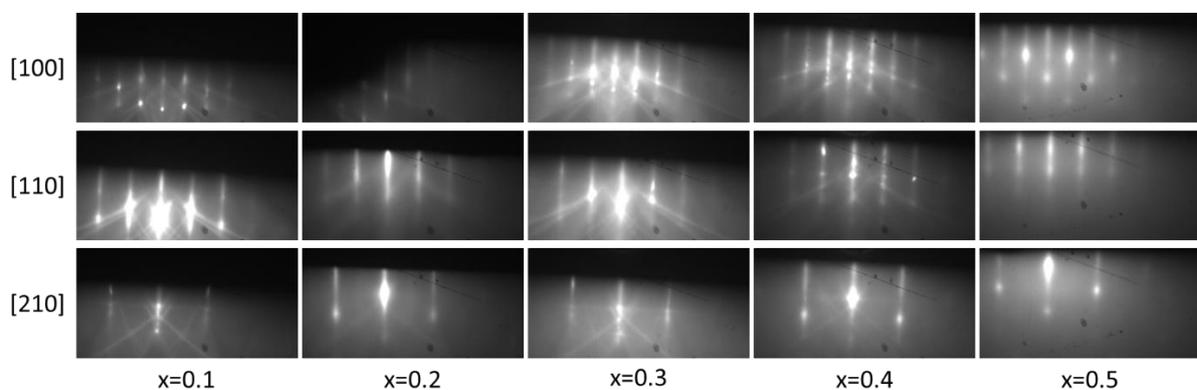


Figure 4.22 : Image RHEED en fin de croissance d'échantillons de composition ciblée  $Sr(Al_xTi_{1-x})O_3$  dans les 3 directions cristalline étudiées. Ces échantillons font partie de la série « III » ( $x$  allant de 0.1 à 0.4) et « Contrôle » ( $x=0.5$ )

##### 4.3.2.2) XRD

Comme expliqué dans le chapitre 2, la mesure par diffraction des rayons-X est une mesure post-croissance ex-situ qui permet de mesurer le paramètre de maille hors plan d'échantillons cristallins. Dans le cas de la croissance de cristaux de SrTiO<sub>3</sub>, l'inclusion de défauts dans la maille de SrTiO<sub>3</sub> produit un gonflement de la maille comme expliqué précédemment (voir chapitre 3). Ainsi, si les ions aluminium ne s'incorporent pas dans la maille de SrTiO<sub>3</sub>, cela se traduirait par un excès de strontium

et donc la création de défauts dans la maille. Ainsi, si l'aluminium ne s'incorporait pas, le paramètre de maille de la couche serait plus important que celui du substrat, or ici le paramètre de maille hors plan des couches réalisées est systématiquement plus petit que celui du substrat de STO, ce qui suggère que l'Al s'incorpore dans le réseau cristallin. Les résultats de la mesure de diffraction des échantillons de la série III sont visibles sur la figure 4.23. Le paramètre de maille hors plan de l'ensemble des échantillons Al-STO est affiché sur la figure 4.24 en fonction de la proportion d'aluminium sur le site B mesurée par XPS.

On note toutefois une remontée du paramètre de maille hors plan systématique entre l'échantillon  $x=0.4$  et l'échantillon  $x=0.5$  sur toutes les séries réalisées. Une hypothèse est que  $x=0.5$  est proche de la limite de solubilité, le composé  $\text{SrAlO}_3$  étant instable le composé se dégrade en créant des défauts ce qui fait remonter le paramètre de maille. Le paramètre de maille théorique du  $\text{SrAlO}_3$  n'est pas connu avec certitude, seule une source provenant de « materials project » donne la valeur de  $3.836 \text{ \AA}$ , sans expliquer comment de cette valeur a été obtenue [10]. Une autre hypothèse est qu'une transition de phase ait lieu aux abords de ces compositions pour  $x \approx 0.5$ . On note également que l'image RHEED de l'échantillon  $x=0.5$  de la figure 4.22 est plus floue que les précédentes, ce qui montre une surface plus désordonnée. On note enfin sur cette figure que des taches apparaissent sur les raies de diffraction, ce qui indique que le mode de croissance n'est pas totalement 2D mais inclue une part de croissance 3D, ceci est probablement dû à cette limite de solubilité.

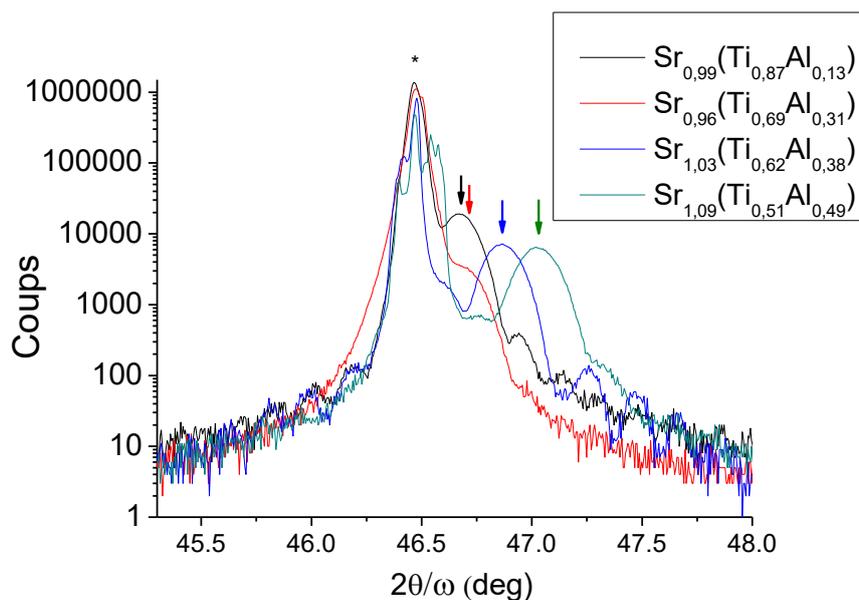


Figure 4.23 : Pic de diffraction (002) d'échantillons de composition ciblée  $\text{Sr}(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  en fonction de l'angle de  $2\theta/\omega$ . Echantillons appartenant à la série III. L'astérisque note la position du pic de diffraction du substrat STO et les flèches représentent la position du maximum du pic de diffraction de chaque couche d'Al-STO.

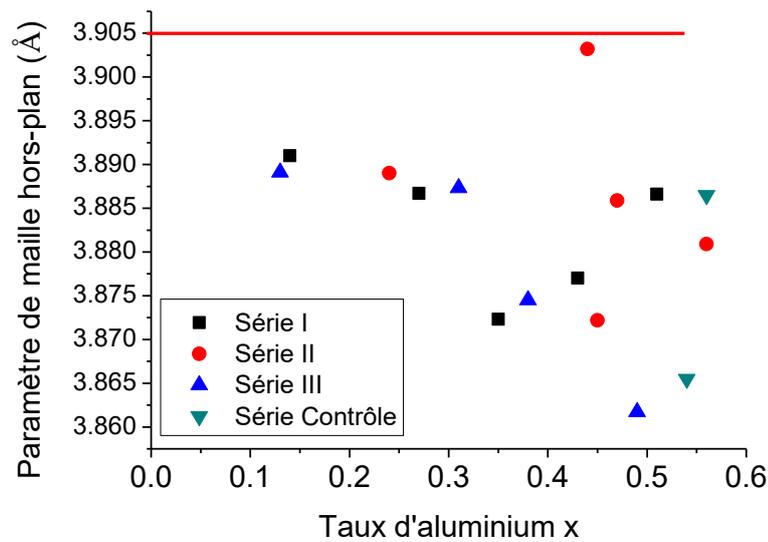


Figure 4.24 : Paramètre de maille hors plan d'échantillon en fonction du taux d'aluminium sur le site B mesuré par XPS, la ligne rouge représente le paramètre de maille du substrat ( $\text{SrTiO}_3$ ). La couleur des points indique la série de croissance à laquelle appartient l'échantillon

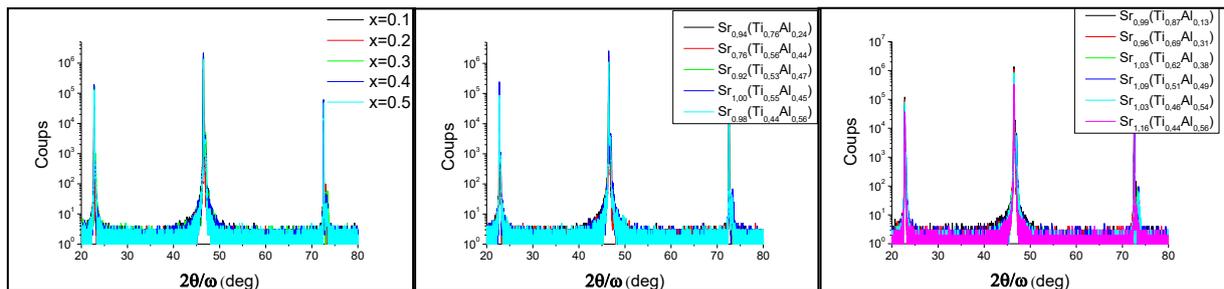


Figure 4.25 : Spectre de diffraction rayons-X général de (Gauche) la série I, (Milieu) la série II et (Droite) les série III et série contrôle

On note également l'absence de phases « parasites » qui ne correspondrait pas au  $\text{SrTiO}_3$  ou Al-STO dans les mesures XRD allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ , l'ensemble de ces spectres sont présentés sur la figure 4.25.

### 4.3.3) Mesure de composition

La composition des échantillons a été analysée par XPS et les deux échantillons sur substrat Si par ICPAES.

L'analyse des pics XPS de la série III confirme que pour une quantité de strontium fixe et pour un taux d'aluminium allant de  $x=0.1$  à  $x=0.4$ , la quantité de titane diminue et la quantité d'aluminium augmente, ce qui est cohérent avec le but de la série. Ce résultat confirme les résultats précédents qui indiquent que l'aluminium s'incorpore comme attendu dans la maille du  $\text{SrTiO}_3$ , contrairement aux résultats obtenus pour l'In-STO. Comme visible sur la figure 4.26, on voit l'apparition d'une autre composante pour les énergies plus élevées, cette composante correspondrait à du SrO qui

proviendrait d'un écart à la stœchiométrie ou d'une approche de la limite de solubilité d'Al-STO comme abordé précédemment.

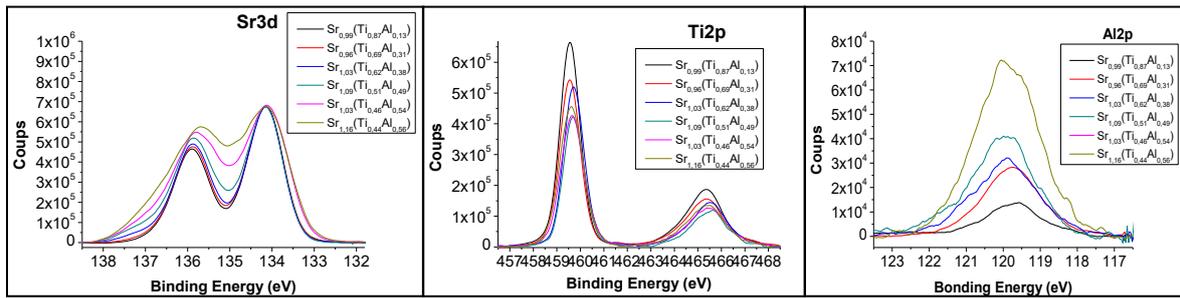


Figure 4.26 : Spectres XPS de Sr3d, Ti2p et Al2p de différents échantillons dont la composition affichée a été mesurée par XPS, la normalisation de chaque spectre s'est faite avec le pic à 134eV de Sr3d avec  $Sr_{0.99}Ti_{0.87}Al_{0.13}$  comme référence

La figure 4.27 représente les spectres Ti2p et du O1s normalisés par rapport au Ti2p à  $x=0.1$  ciblé, on voit notamment que l'ajout d'aluminium pour passer de 10% à 40% sur le site B n'a aucun impact visible sur les pics du titane, il n'y a donc aucun changement dans l'environnement électronique du titane ce qui indiquerait que le dopant, l'aluminium, remplace bien le titane sur le site B. En effet, si l'aluminium se trouvait sur un des sites voisins du titane, il aurait probablement un impact sur l'environnement de ce dernier ce qui se traduirait par un changement de l'énergie de liaison des électrons du titane, or on observe aucun décalage de pic ici. Ceci est donc un élément supplémentaire qui indiquerait que l'aluminium se trouve en effet sur le site B en substitution du titane. Cet effet est également visible sur les échantillons de la série « contrôle » mais un léger décalage est visible car les mesures n'ont pas été faites au même moment les conditions de mesure ont donc légèrement changées. On observe également un changement concernant le pic de l'oxygène 1s, ce dernier montre une autre composante pour les forts taux de substitution par l'aluminium, on voit ainsi apparaître un pic à une énergie d'environ 533eV, ce pic pourrait correspondre à un composé d' $Al_2O_3$  [11]. Ce composé pourrait également être du SrO ou des groupes carboxyles en surface.

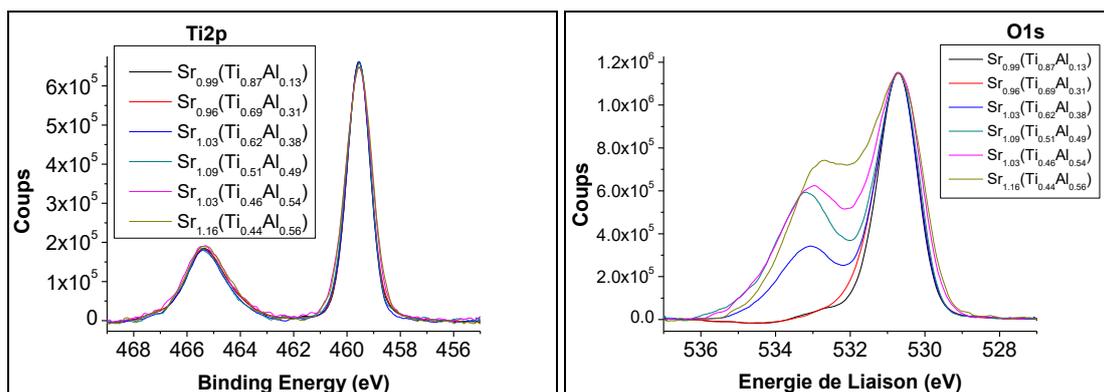


Figure 4.27 : Spectre XPS du Ti2p normalisé par rapport au pic Ti2p à 459.2 eV à  $Sr_{0.99}Ti_{0.87}Al_{0.13}$  et O1s normalisé par rapport au pic O1s à 530.5 eV à  $x=0.1$ . Les 4 premiers échantillons font partie de la série « III », les deux derniers échantillons font partie de la série « contrôle ».

Deux échantillons Al-STO ont été analysés par ICPAES. Il s'agit de deux échantillons à composition ciblée  $x=0.4$  et  $x=0.5$  déposé sur silicium, ces deux échantillons ont été déposé dans des conditions identiques sur substrat STO au préalable. Les résultats obtenus de la mesure ICPAES sont visibles sur le tableau 4.6. En corrigeant les masses mesurées par la masse atomique de chaque

élément, on obtient le tableau 4.7 qui indique la composition mesurée par XPS et ICPAES des différents échantillons de la série dite « contrôle ».

Réf. INL/ECL	Réf. PAI	Masse de la plaque (g)	Al	Sr	Ti	Unité
<b>Cox2529</b>	21-11-29-RB-MDE-01	0.01483	0.532 ± 0.008	3.40 ± 0.02	1.021 ± 0.003	µg
<b>Cox2431</b>	21-11-29-RB-MDE-02	0.01944	0.781 ± 0.008	3.72 ± 0.03	1.012 ± 0.005	µg

Tableau 4.6 : Résultats des analyses ICPAES des échantillons Cox2529 (x=0.4) et Cox2531 (x=0.5).

	Substrat	Composition visée	Composition mesurée par XPS	Composition mesurée par ICPAES
<b>Cox2528</b>	SrTiO <sub>3</sub>	Sr(Ti <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub>	Sr <sub>1.03</sub> (Ti <sub>0.46</sub> Al <sub>0.54</sub> )O <sub>3</sub>	∅
<b>Cox2529</b>	Si	Sr(Ti <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub>	Sr <sub>1.16</sub> (Ti <sub>0.44</sub> Al <sub>0.56</sub> )O <sub>3</sub>	Sr <sub>0.94</sub> (Ti <sub>0.5</sub> Al <sub>0.49</sub> )O <sub>3</sub>
<b>Cox2530</b>	SrTiO <sub>3</sub>	Sr(Ti <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	Sr <sub>0.93</sub> (Ti <sub>0.41</sub> Al <sub>0.59</sub> )O <sub>3</sub>	∅
<b>Cox2531</b>	Si	Sr(Ti <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	Sr <sub>0.98</sub> (Ti <sub>0.36</sub> Al <sub>0.64</sub> )O <sub>3</sub>	Sr <sub>0.84</sub> (Ti <sub>0.42</sub> Al <sub>0.58</sub> )O <sub>3</sub>

Tableau 4.7 : Compositions des échantillons de la série « contrôle » mesurés par XPS et ICPAES (substrats Si uniquement), la composition en oxygène n'ayant pas été mesurée, elle est affichée ici uniquement pour faciliter la lecture.

Le résultat des mesures ICPAES montrent que la quantité d'aluminium est supérieure à la valeur cible comme illustré sur le tableau 4.7. Cet excès d'aluminium crée un excès de cation B par rapport au cation A. Cela vient probablement du fait que la calibration de la stœchiométrie de l'aluminium n'a pas pu être clairement établie précédemment car l'aluminium ne montre pas de reconstruction RHEED et aucune série n'a été réalisée au préalable pour déterminer le minimum de paramètre de maille hors plan en fonction du flux d'aluminium. Il faut également prendre en compte les dérives des flux du réacteur MBE comme expliqué dans le chapitre 2, en partie due à l'oxydation de charges des cellules à effusion. Cette dérive des flux impacte la stœchiométrie des échantillons réalisés.

Pour réaliser les mesures de conductivité électriques, il est nécessaire de recuire les échantillons sous air ou O<sub>2</sub> pour combler les lacunes d'oxygène de la couche et du substrat qui sont créés lors de la croissance à 700°C sous ultra vide. Pour rappel, ces lacunes d'oxygène créent un dopage n dans tout le matériau, dans le substrat comme dans la couche réalisée par MBE. Ces lacunes rendent le substrat conducteur mais nous ne souhaitons mesurer que la conductivité électrique de la couche mince, un recuit de l'échantillon est donc nécessaire. Après recuit des échantillons sous air à pression ambiante à 400°C pendant 4°C, les mesures de conductivité électrique n'ont malheureusement pas fonctionné car l'échantillon est trop résistif pour le dispositif 4-pointes utilisé à l'INL. Des mesures annexes pourraient être réalisées éventuellement avec un équipement plus spécialisé.

Une hypothèse alors formulée, et également émise par A.B Posadas et al. [8], est que des lacunes d'oxygène se forment et se lient préférentiellement à l'aluminium. Les lacunes d'oxygène pourraient alors compenser le dopage p apporté par les ions Al<sup>3+</sup> pour neutraliser le matériau, ce qui pourrait expliquer la très faible conductivité électrique observée. Toutefois les lacunes d'oxygène pourraient difficilement expliquer une compensation de dopage dans le cas d'échantillons à très forts taux de substitution.

Une meilleure compréhension de la forte résistivité électrique des solutions solides Al-STO est nécessaire, mais la croissance de solutions solides à base de scandium et gallium apparaissent comme des pistes intéressantes pour obtenir un matériau pérovskite thermoélectrique de type p.

#### 4.4) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la méthode utilisée pour choisir le cation qui sera substituant en site B du SrTiO<sub>3</sub> pour créer une solution solide de type p. Le facteur de tolérance de Goldschmidt nous permet de déterminer la déformation de la maille du SrTiO<sub>3</sub> du fait de la substitution par un cation, et l'énergie de liaison entre ce cation et l'oxygène est un autre critère à prendre en compte. Les cations choisis sont l'In<sup>3+</sup> et l'Al<sup>3+</sup>, notamment du fait de leur mention dans plusieurs publications confirmant parfois leur caractère p dans des solutions à base de SrTiO<sub>3</sub>. Des simulations ab-initio de ces matériaux confirment leur type p et prédisent un facteur de puissance

La croissance de solutions solides Sr(Ti<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> par MBE se révèle alors impossible d'après nos résultats. En effet, les échantillons réalisés à la température de substrat standard de 700°C ne montrent aucune trace d'indium, on peut toutefois détecter des traces d'indium pour une température de substrat de 500°C et pour de forts flux d'indium et/ou de fortes vitesses de croissance. Ces résultats ont été obtenus lors de caractérisation d'échantillons par XPS, RBS et ICPAES. Lorsque de l'indium est détecté, il apparaît toutefois amorphe et en surface de l'échantillon, il ne s'incorpore pas dans le cristal. La température apparaît comme un facteur majeur du collage de l'indium. Il reste toutefois une ambiguïté sur le rôle du flux d'indium et de la vitesse de croissance sur le processus de collage de l'indium. Lors des tests réalisés, il apparaît donc qu'on ne peut pas obtenir de solutions solides Sr(Ti<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> par MBE.

Nous avons montré plusieurs résultats concernant la croissance de solution Sr(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> par MBE, nous avons notamment montré que l'ion aluminium semble bien être en substitution sur le site B comme attendu grâce aux résultats de diffraction rayons-X mais également XPS. Nous avons également mesuré la composition des échantillons par XPS et ICPAES. Malheureusement nous n'avons pas pu mesurer de conductivité électrique car les échantillons sont trop résistifs, cela implique que nous n'avons également pas pu mesurer le coefficient Seebeck de ces échantillons. L'hypothèse avancée pour expliquer cette forte résistivité est que des lacunes d'oxygène restent présentes dans le matériau malgré les recuits, ces lacunes d'oxygène compenseraient alors le dopage p, résultant en un matériau électriquement isolant. Un équipement spécialisé permettrait peut-être de mesurer la conductivité électrique de nos échantillons. On pourrait également mesurer les conductivités thermiques des couches minces crues, notamment par méthode 3-oméga qui est présentée dans le chapitre 5.

De manière similaire au Al-STO, on peut envisager la croissance d'autres solutions solides, notamment de Sr(Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ou de Sr(Ti<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> qui semblaient prometteurs.

#### 4.5) Références

[1] Dai S, Lu H, Chen F, Chen Z, Ren ZY, Ng DH. In-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramic thin films. Applied physics letters. 2002 May 13;80(19):3545-7.

- [2] Guo H, Liu L, Fei Y, Xiang W, Lü H, Dai S, Zhou Y, Chen Z. Optical properties of p-type In-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Journal of applied physics*. 2003 Oct 1;94(7):4558-62.
- [3] Fix T, Bali R, Stelmashenko N, Blamire MG. Influence of the dopant concentration in In-doped SrTiO<sub>3</sub> on the structural and transport properties. *Solid state communications*. 2008 Jun 1;146(9-10):428-30.
- [4] Huang W, Nechache R, Li S, Chaker M, Rosei F. Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting p-Type SrTiO<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016 Jan;99(1):226-33.
- [5] site cyclotron elettra, page calcul de la section efficace par élément  
<https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>
- [6] Site de « National Institut of Science and Technology », page « X-ray Photoelectron Spectroscopy Database » - <https://srdata.nist.gov/xps/>
- [7] Yu Z, Liang Y, Overgaard C, Hu X, Curless J, Li H, Wei Y, Craigo B, Jordan D, Droopad R, Finder J. Advances in heteroepitaxy of oxides on silicon. *Thin Solid Films*. 2004 Sep 1;462:51-6.
- [8] Posadas AB, Lin C, Demkov AA, Zollner S. Bandgap engineering in perovskite oxides: Al-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*. 2013 Sep 30;103(14):142906.
- [9] D.Han, P-type thermoelectric Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> epitaxial films (thèse), Institut des Nanotechnologies de Lyon, Lyon, France, 2020
- [10] Site de « Materials Project », page concernant le SrAlO<sub>3</sub> - <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-978862>
- [11] Ealet B, Elyakhloufi MH, Gillet E, Ricci M. Electronic and crystallographic structure of  $\gamma$ -alumina thin films. *Thin solid films*. 1994 Oct 1;250(1-2):92-100



# Chapitre 5 : Mesure de la conductivité thermique de couches minces par méthode 3-oméga

## 5.1) Introduction au principe 3-oméga ( $3\omega$ )

### 5.1.1) Elévation de température et tension $3\omega$

La méthode privilégiée durant cette thèse pour la mesure de la conductivité thermique sur couche mince thermoélectrique est la méthode 3-oméga [1], utilisée en collaboration avec le CETHIL (P.-O. Chapuis) [2,3]. Il s'agit d'une caractérisation électrique de la conductivité thermique qui peut se faire sur substrat massif, couche mince simple ou multicouches. Le principe est le suivant : l'injection d'un courant dans le fil en or (illustré sur la figure 5.1 en orange) déposé sur l'échantillon (ici un substrat massif représenté en vert sur la figure 5.1) provoque un échauffement en surface par effet Joule. Cette énergie thermique se dissipe en profondeur dans l'échantillon, si bien que la température du fil d'or dépend de la dissipation de chaleur. La température du fil d'or peut donc nous renseigner sur la conductivité thermique de l'échantillon. Le fil d'or joue ainsi à la fois le rôle d'élément chauffant et de thermomètre. En pratique, on injecte un courant alternatif dans le fil d'or, et la troisième harmonique de la tension (appelée  $V_{3\omega}$ ) est directement liée à la température du fil d'or à la deuxième harmonique. A l'aide d'un modèle de diffusion thermique, on peut alors remonter à la conductivité thermique de l'échantillon en observant l'évolution de la tension  $3\omega$  en fonction de la pulsation du courant injecté ( $1\omega$ ).

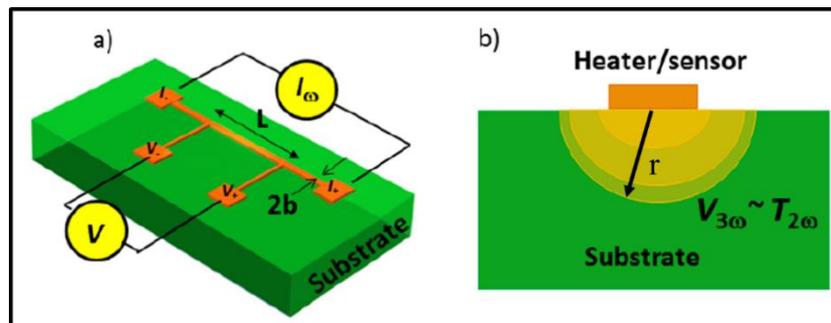


Figure 5.1 : Illustration du dispositif de mesure dite « 3-oméga » (modifiée à partir de [2])

L'injection d'un courant alternatif prend la forme suivante :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (5.1)$$

$\omega$  correspond ici à la pulsation du courant injecté. A partir d'ici, nous ne considérons que la portion du fil d'or notée « L » sur la figure 5.1 que nous nommerons simplement « fil central », qui correspond à l'emplacement de la mesure de tension. La puissance P injectée dans le fil est la suivante :

$$P = R_0(I_0 \cos(\omega t))^2 = \frac{1}{2}I_0^2 R_0(1 + \cos(2\omega t)) \quad (5.2)$$

avec  $R_0$  la résistance du fil central. On voit ici que la puissance injectée comporte une composante fixe et une composante variable à la pulsation  $2\omega$ . La température de l'échantillon subit donc un régime (d'excitation) forcé avec deux composantes, l'une continue et l'autre à  $2\omega$ . On peut ainsi voir la température du fil central comme une température initiale  $T_0$  à laquelle on ajoute une température provenant de l'injection en courant continu que l'on nomme  $\theta_{DC}$ , à laquelle s'ajoute

une composante variable liée au  $\cos(2\omega t)$ , cette composante sera nommée  $\theta_{2\omega}$ . L'augmentation de la température devient alors :

$$T = T_0 + \theta_{DC} + |\theta_{2\omega}| \cos(2\omega t + \varphi_{2\omega}) = T_0 + \Delta T \quad (5.3)$$

où  $\varphi_{2\omega}$  représente le possible décalage de phase entre température et injection de courant. Pour des variations de température de l'ordre de 200 K,  $dR/dT$  est considéré comme linéaire, ce qui semble être confirmé par les données expérimentales présentées par la suite. On peut donc décrire la variation de résistance du fil d'or en fonction de la température de la manière suivante :

$$R = R_0(1 + \alpha\Delta T) = R_0(1 + \alpha(\theta_{DC} + |\theta_{2\omega}| \cos(2\omega t + \varphi_{2\omega}))) \quad (5.4)$$

$\alpha = \frac{1}{R} dR/dT$  étant le coefficient thermique de la résistance électrique (TCR en anglais pour *temperature coefficient of resistance*) et  $\Delta T$  étant l'élévation de température due à l'injection de courant, donc directement liée à la puissance injectée. En considérant cela, la mesure de la tension sur le fil central est alors la suivante :

$$\begin{aligned} V &= R \cdot I = R_0[1 + \alpha(\theta_{DC} + |\theta_{2\omega}| \cos(2\omega t + \varphi_{2\omega}))] \cdot I_0 \cos(\omega t) \\ &= R_0 I_0 (1 + \alpha\theta_{DC}) \cos(\omega t) + \frac{\alpha |\theta_{2\omega}| R_0 I_0 \cos(\omega t + \varphi_{2\omega})}{2} \\ &\quad + \frac{\alpha |\theta_{2\omega}| R_0 I_0 \cos(3\omega t + \varphi_{2\omega})}{2} \end{aligned} \quad (5.5)$$

On voit alors l'apparition d'une composante de tension qui est à la base de cette méthode de mesure dite « 3 $\omega$  » car l'amplitude est directement liée à l'élévation de température  $|\theta_{2\omega}|$ . On définit alors cette tension liée à la troisième harmonique de la manière suivante :

$$V_{3\omega} = \frac{\alpha |\theta_{2\omega}| R_0 I_0 \cos(3\omega t + \varphi_{2\omega})}{2} \quad (5.6)$$

Cette tension est bien plus faible que la tension à  $1\omega$  qui est liée à  $\theta_{DC}$ , du fait du facteur  $\alpha$  qui est généralement de l'ordre de  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Par exemple, la valeur de  $\alpha$  de l'or est de  $3.715 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

### 5.1.2) Dissipation de chaleur dans un substrat

On peut simplifier le problème en le réduisant à un cas de propagation 2D de chaleur dans un milieu axisymétrique en coupe comme représenté sur la partie b de la figure 5.1. Ceci est valable à la condition que  $L \geq 200 b$ , où  $L$  est la longueur du fil central et  $b$  sa demi-largeur. La résolution de l'équation de chaleur en régime transitoire donne alors la relation suivante [1,4] :

$$\Delta T(r) = \frac{P}{l\pi k} K_0(qr) \quad (5.7)$$

où  $r$  représente la distance entre le point considéré et le milieu du fil au contact du milieu semi-infini (représentée sur la figure 5.1 b),  $\frac{P}{l}$  est l'amplitude de la puissance injectée par unité de longueur,  $k$  représente la conductivité thermique du volume semi-infini (représenté en vert sur la partie b de la figure 5.1).  $K_0$  est ici la fonction de Bessel modifiée à l'ordre zéro. On a également  $q$  définit de la manière suivante :

$$\frac{1}{q} = \sqrt{\frac{D}{i2\omega}} \quad (5.8)$$

$\frac{1}{q}$  représente la longueur de pénétration thermique de l'onde dans l'échantillon.

La tension  $3\omega$  étant liée à la température  $\theta_{2\omega}$  du fil central, on s'intéresse ici à la température du fil d'après l'équation (5.7). Dans le cas de l'approximation  $|qr| \ll 1$ , on peut simplifier la fonction de Bessel modifiée à l'ordre zéro de la relation (5.7) pour obtenir la relation suivante :

$$\theta_{2\omega} = -\frac{P}{2\pi lk} \left( \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{b^2}{D}\right) - 2\xi - \frac{i\pi}{2} \right) \quad (5.9)$$

En utilisant le lien énoncé dans la relation 5.6 entre  $V_{3\omega}$  et  $\theta_{2\omega}$ , on en déduit la relation suivante

$$V_{3\omega} = -\frac{V_0^3 \alpha}{4\pi L k R_0} \left[ \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{b^2}{D}\right) - 2\xi \right] - i \frac{V_0^3 \alpha}{8\pi L k R_0} \quad (5.10)$$

On voit alors un lien clair entre la tension  $V_{3\omega}$  et la conductivité thermique  $k$ . On voit notamment une relation linéaire apparaître entre la partie réelle de  $V_{3\omega}$  et  $\ln(2\omega)$ , ce lien se fait par un coefficient de pente que l'on nommera *pente*. En mesurant la variation de  $V_{3\omega}$  en fonction de la fréquence on a alors la relation suivante :

$$k = \frac{V_0^3 \alpha}{4\pi L R_0 \cdot \text{pente}} \quad (5.11)$$

En mesurant la tension  $V_{3\omega}$  pour différentes fréquences de courant injecté, on peut déduire la conductivité thermique du matériau étudié. Ainsi, en utilisant une mesure électrique on peut en déduire la conductivité thermique du substrat. Toutefois, ce modèle part du principe que le matériau étudié est homogène et semi-infini, or dans notre cas et dans la plupart des cas, l'échantillon étudié est constitué de plusieurs couches d'épaisseur finie.

### 5.1.3) Modélisation d'un multicouche

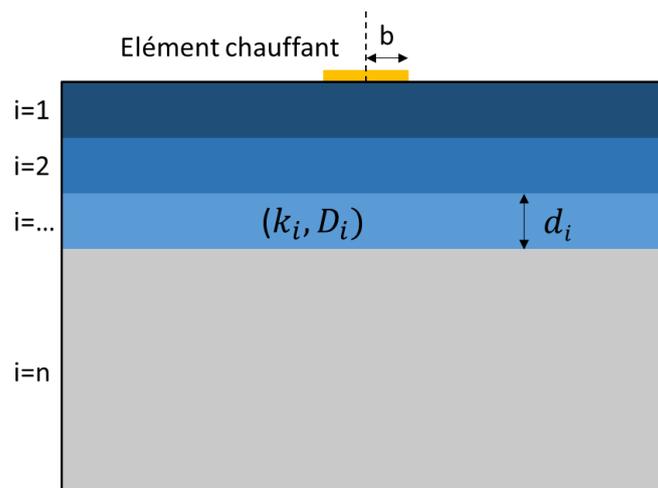


Figure 5.2 : Illustration d'un échantillon multicouches composé de n couches étudié par la méthode 3-oméga, l'élément chauffant (fil central en or) est représenté en jaune au sommet de l'échantillon

Dans le cas d'un échantillon multicouche, comme représenté sur la figure 5.2, un modèle a été développé par Borca-Tasciuc [5]. D'après ce modèle, l'augmentation de température du fil central suit la relation suivante :

$$\Delta T = -\frac{P}{\pi L k_{y_1}} \int_0^\infty \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(b\lambda)}{b^2 \lambda^2} d\lambda \quad (5.12.a)$$

où  $i$  représente le numéro de la couche en question croissant en s'éloignant du fil central, et également avec les éléments suivants :

$$A_{i-1} = \frac{A_i - \frac{k_{y_i} B_i}{k_{y_{i-1}} B_{i-1}} - \tanh(\varphi_{i-1})}{1 - A_i \frac{k_{y_i} B_i}{k_{y_{i-1}} B_{i-1}} \tanh(\varphi_{i-1})} \quad (i = 2, \dots, n) \quad (5.12.b)$$

$$B_i = \left( k_{xy_i} \lambda^2 + \frac{i2\omega}{D_{y_i}} \right)^{1/2} \quad (5.12.c)$$

$$\varphi_i = B_i d_i \quad (5.12.d)$$

$$k_{xy_i} = \frac{k_{x_i}}{k_{y_i}} \quad (5.12.e)$$

On peut ainsi simuler la réponse en température du fil central lié à l'injection de courant sur un échantillon multicouche. Les conditions aux limites sont également à prendre en compte, notamment pour les faibles fréquences, car la profondeur de pénétration peut alors dépasser l'épaisseur du substrat. Les conditions adiabatiques ou isothermes vont alors impacter la réponse en température aux basses fréquences, le modèle sera alors ajusté pour qu'il corresponde aux données expérimentales. Les conditions aux limites peuvent être de trois types :

- Adiabatique (système isolé) :  $A_n = -\tanh(B_n d_n)$
- Isotherme (Température constante à la bordure inférieure) :  $A_n = -1/\tanh(B_n d_n)$
- Un cas intermédiaire, souvent difficile à décrire proprement

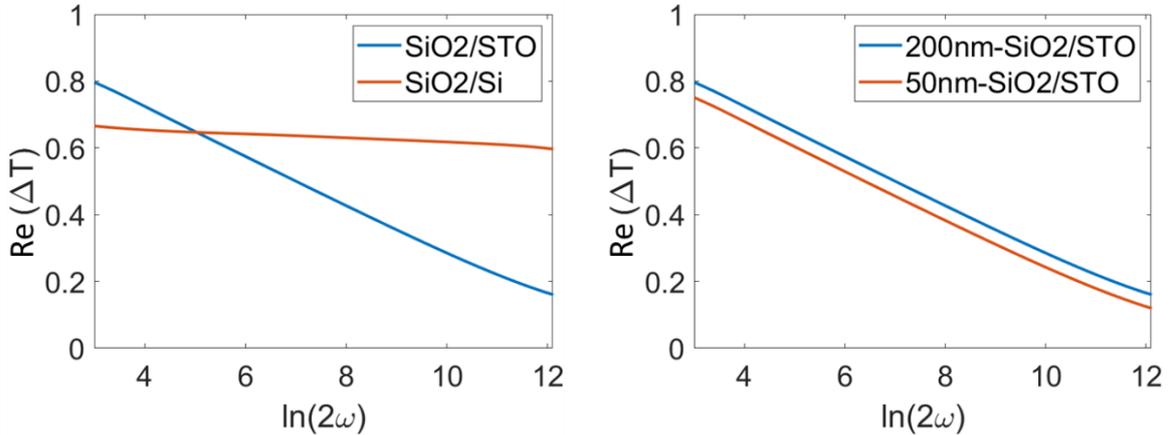


Figure 5.3 : Illustration du changement de pente de la courbe «  $Re(\Delta T) = f(\ln(2\omega))$  » dû à deux substrats différents. de l'effet du changement de l'épaisseur de la couche de surface de  $SiO_2$  sur un substrat de  $SrTiO_3$

Dans le cas de couches minces, par exemple de quelques dizaines de nanomètres sur un substrat massif de plusieurs centaines de micromètres, le substrat domine la tendance et impose la pente de la réponse en température en fonction de  $\ln(2\omega)$  comme illustré sur la figure 5.3, pour une couche de 200 nm d'épaisseur de  $SiO_2$  ( $\kappa_{300K} \sim 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) sur substrats de Si ( $\kappa_{300K} \sim 149 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $SrTiO_3$  ( $\kappa_{300K} \sim 10.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de surface,

ayant une conductivité thermique inférieure à celle du substrat, induit une augmentation de la température du fil, comme illustré sur la figure 5.3 (droite).

#### 5.1.4) Montage 3-oméga utilisé au CETHIL

Pour faire les mesures, un fil et des contacts en or sont déposés sur l'échantillon suivant le motif illustré sur la figure 5.4. Cette étape est réalisée par photolithographie (voir chapitre 2) au sein de la plateforme technologique Nanolyon hébergée par l'INL. L'échantillon est ensuite collé sur une plaque de circuit-imprimé (PCB pour *printed circuit board* en anglais) afin de reprendre les contacts électriques qui sont reportés par microsoudure, comme illustré sur la figure 5.5. Le câblage par fil est réalisé au Centre Universitaire des MicroElectronique et Nanotechnologies (CIME Nanotech) à Grenoble, France.

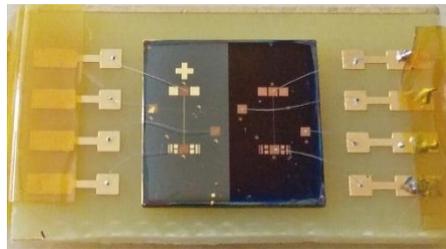


Figure 5.4 : Exemple de dispositif 3-oméga avec câblage, le signe « + » sur la partie gauche indique que ce côté a été gravé et donc que l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  en surface est plus faible, l'échantillon ici fait 1cm x 1cm de côté

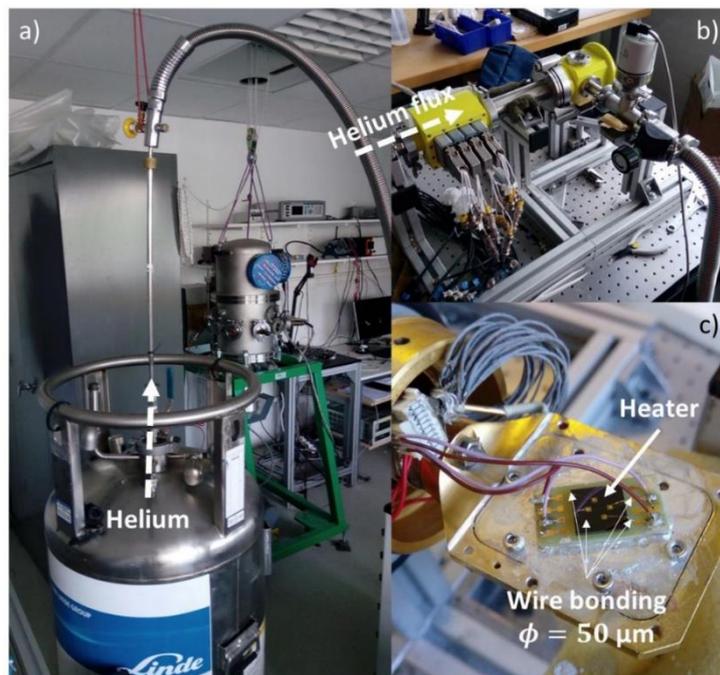


Figure 5.5 : Photos de l'installation de mesures 3w en température : a) bidon d'hélium liquide avec canne de transfert, b) vue d'ensemble du cryostat avec l'ensemble des connexions électriques reliant l'intérieur (sous vide) et l'extérieur, c) vue rapprochée d'un échantillon collé sur le doigt froid avec câblage électrique connectant l'échantillon à l'extérieur du cryostat, figure issue de la Thèse d'Axel PIC - CETHIL [3]

Une fois l'échantillon câblé, il est collé à la laque d'argent sur le doigt froid dans un cryostat, comme sur la figure 5.5. L'échantillon est mis sous vide lors de la mesure pour éviter la convection dans le cryostat, convection qui contribuerait à fausser la mesure. Les pertes thermiques par

rayonnement thermique sont aussi à réduire autant que possible pour augmenter la précision de la mesure.

Le circuit électrique est représenté sur la figure 5.6. Il comporte une source de courant alternative et deux détections synchrones (LIA1 et LIA2). La résistance du fil central de l'échantillon est représentée par  $R_{\text{échantillon}}$  et elle est suivie par une autre résistance nommée  $R_{\text{test}}$  qui sert de référence lors de la mesure.

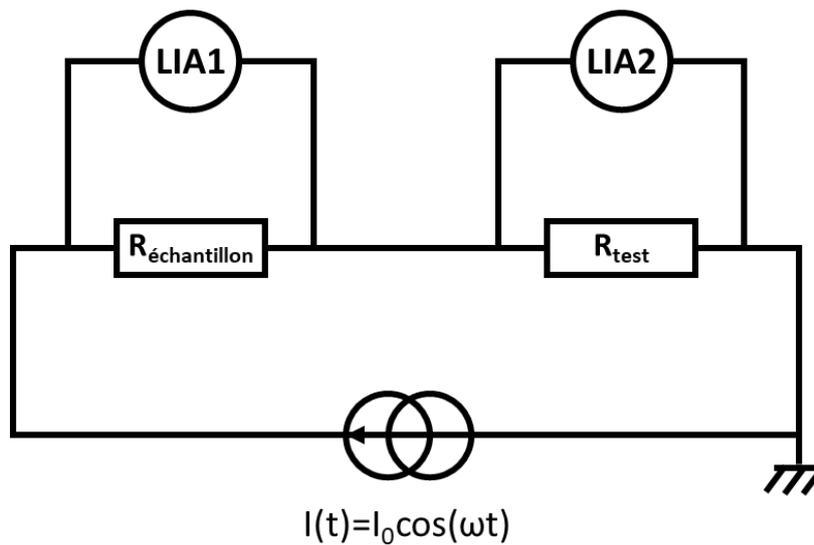


Figure 5.6 : Schéma du circuit électrique de la méthode  $3\omega$

Pour l'injection de courant, la source utilisée est un « Keithley 6221 » émettant un courant alternatif de forme sinusoïdale. Les détections synchrones utilisées sont des « Signal Recovery 7265 ». La température est mesurée au niveau du doigt froid, cette mesure au plus près de l'échantillon permet de limiter l'erreur sur la mesure de température de l'échantillon au repos. La mesure de température et son contrôle sont réalisés par un « Lakeshore cryonics 325 » disposant d'une diode Si et de boucle de régulation PID avec deux éléments chauffants, l'un de 25W et l'autre de 2W. La résistance en série  $R_{\text{test}}$  est émulée par une résistance programmable « Meatest M-602 ». L'acquisition de données est réalisée avec le logiciel MATLAB.

Dans le cas des échantillons que nous souhaitons étudier, les couches à caractériser sont électriquement conductrices et sous forme de couches minces d'épaisseur inférieure à 100 nm sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (001), qui est électriquement isolant. On ne peut donc pas utiliser la méthode  $3\omega$  tel quel car le courant circulant dans le fil d'or en surface va aussi passer dans la couche que l'on cherche à caractériser, ce qui n'est pas compatible avec le modèle décrit précédemment. Il faut donc déposer une couche diélectrique (électriquement isolante) à l'interface pour isoler électriquement la couche à étudier et le fil d'or chauffant en surface. Sur la figure 5.7, la couche dont nous souhaitons déterminer la conductivité thermique est la couche en rouge, et la couche en bleu représente la couche diélectrique. Il faut que cette couche soit la plus fine possible pour maximiser la sensibilité de la mesure de la couche d'intérêt mais suffisamment épaisse pour minimiser les fuites électriques. Dans ce contexte, pour pouvoir caractériser la couche d'intérêt il faut en premier caractériser l'ensemble des autres couches composant le multicouche.

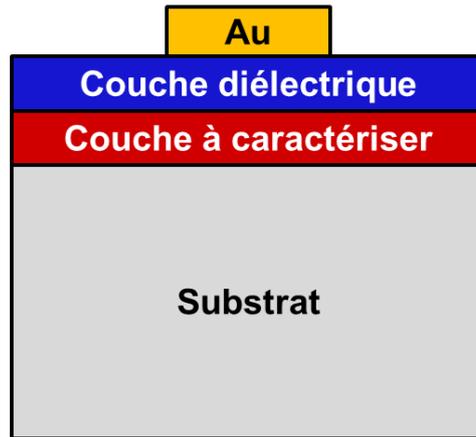


Figure 5.7 : Illustration de la structure d'un échantillon étudié

## 5.2) Choix de la méthode de dépôt de la couche diélectrique ( $\text{SiO}_2$ )

Comme matériau diélectrique, nous avons utilisé l'oxyde  $\text{SiO}_2$  qui est un des oxydes binaires diélectriques bien connus et couramment utilisé en couche mince diélectrique. Ce matériau doit être isolant électriquement et assez résistant aux chocs mécaniques pour ne pas s'endommager lors des microsoudures (« wire-bonding »). On s'intéresse dans cette partie à la caractérisation de la couche de  $\text{SiO}_2$  à déposer en surface de l'échantillon, et plus particulièrement à l'impact de la méthode de dépôt utilisée ainsi que les recuits post-dépôts sur leurs propriétés diélectriques. Les méthodes de dépôt utilisées sont le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD en anglais), pulvérisation cathodique (ou PVD en anglais) et dépôt par résonance cyclotron (ou ECR en anglais) (voir chapitre 2).

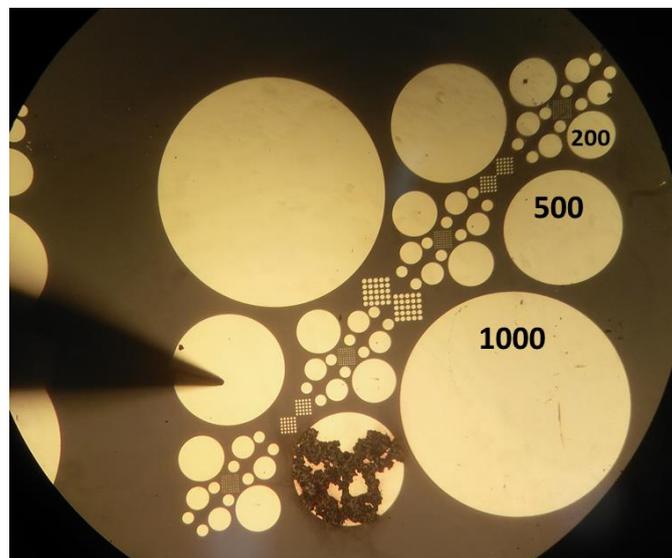


Figure 5.8 : Vue au microscope optique des motifs d'électrodes métalliques en Pt déposées sur  $\text{SiO}_2/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  pour caractériser les propriétés diélectriques de la couche de  $\text{SiO}_2$ , les nombres affichés sur les disques indiquent le diamètre en  $\mu\text{m}$  des capacités.

Pour étudier les propriétés diélectriques de l'oxyde, nous avons élaboré des structures capacitives MIM (Métal-Isolant-Métal) en déposant une couche de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat électriquement conducteur (substrat de STO dopé Nb), puis des électrodes supérieures en Pt de taille

variable et connue par photolithographie, comme illustré sur la figure 5.8. Afin d'étudier au mieux l'impact d'un recuit d'oxydation ex-situ post-dépôt, pour chaque méthode de dépôt deux échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions, l'un sera recuit et l'autre non. Les conditions du recuit sous les suivantes : 2h de recuit à 400°C sous air avec une montée de température de 5°C par minute.

Les couches de SiO<sub>2</sub> réalisées ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X (XRR). Les résultats déduits de ces mesures sont reportés dans le tableau 5.1 ci-dessous pour chaque échantillon :

Echantillon	Epaisseur (nm)	Densité Relative	Rugosité Substrat (nm)	Rugosité couche (nm)
PECVD	51.5	0.86	0.3	1.5
PECVD_R	51.5	0.85	0.7	1.8
ECR	48.9	1	0.5	1
ECR_R	45.4	0.99	0.55	1.1
PVD	47.6	1	0.35	0.9
PVD_R	47.4	1	0.55	1

Tableau 5.1 : Caractéristiques structurales des échantillons SiO<sub>2</sub>/Nb:STO mesurées par réflectométrie des rayons X, l'ajout de « \_R » signifie que l'échantillon a été recuit dans les conditions présentées précédemment.

La caractérisation des structures MIM a été faite sous pointes en collaboration avec l'équipe « Dispositif Electronique » de l'INL (N. Baboux). Une pointe était mise en contact avec le substrat conducteur (face arrière), et l'autre pointe avec l'une des électrodes supérieures (comme illustré sur la figure 5.8). On impose alors une différence de tension entre les deux électrodes et on mesure le courant (mesures I-V). Lors de ces mesures I-V, la tension a été poussée jusqu'à 20 V (champs électriques d'environ 4 MV/cm). Des mesures caractéristiques pour chaque échantillon sont montrées sur les figures 5.9 à 5.11. En plus du comportement diélectrique général des couches minces de SiO<sub>2</sub>, des caractéristiques de changement de résistance ont été observées en fonction de la tension appliquée et de sa polarité (phénomènes de *resistive switching* en anglais). Ces phénomènes de « resistive switching » sont dus à des filaments conducteurs électroformés de manière réversible par migration d'ions ou de défauts chargés [7,8]. En dehors de ce phénomène, les résistances mesurées sont suffisamment élevées pour pouvoir utiliser SiO<sub>2</sub> comme couche diélectrique dans des dispositifs de mesures 3omega qui ne nécessiteront pas de tension électrique traversante. Toutefois nous avons choisi la méthode de dépôt par PVD (pulvérisation cathodique) suivi d'un recuit pour déposer les couches de SiO<sub>2</sub> de l'ensemble des échantillons présentés par la suite. Ce choix a été fait en raison de la plus grande résistivité mesurée pour cet échantillon lors du cyclage. Cette méthode est également plus simple à mettre en œuvre que la méthode ECR et permet de faire des dépôts sur plusieurs substrats en même temps. Toutes les mesures ont été réalisées sur des disques de 1000 µm de diamètre, à l'exception de l'échantillon PVD non recuit (figure 5.11 gauche) qui a été mesurée sur un disque de 200 µm

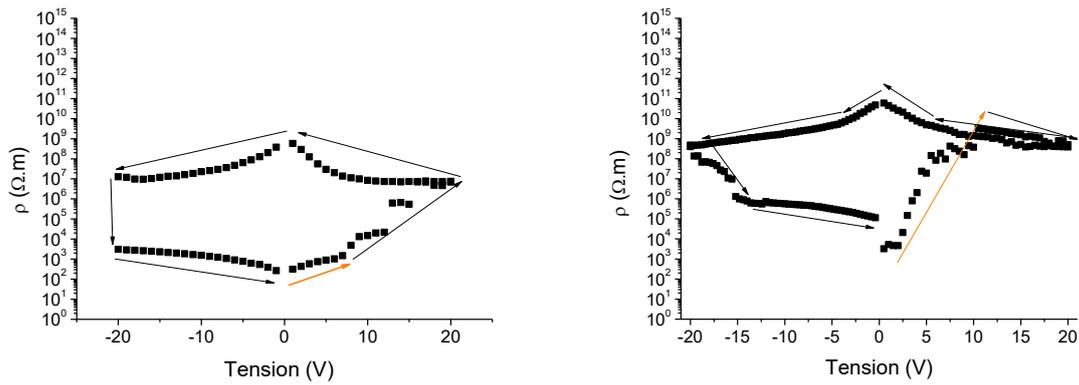


Figure 5.9 : Mesure de la résistivité lors du cyclage en tension pour l'échantillon PECVD non recuit à gauche et PECVD recuit à droite, la flèche orange indique le début du cyclage et les flèches noires indiquent le sens du cyclage

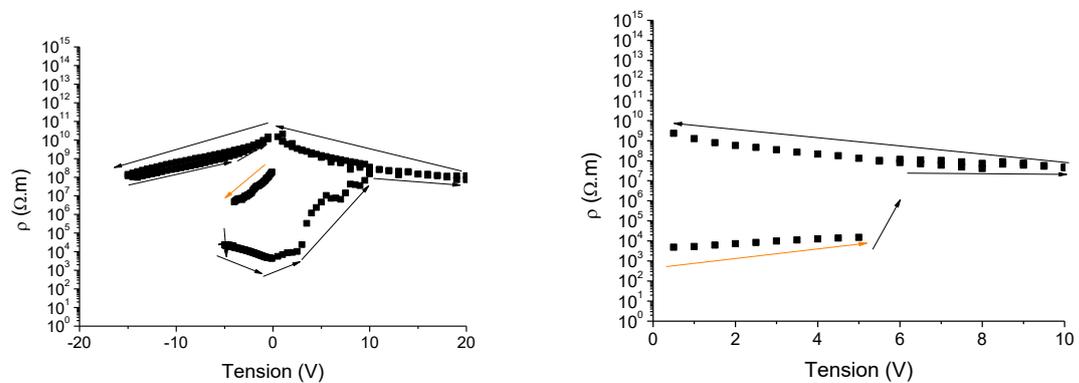


Figure 5.10 : Mesure de la résistivité lors du cyclage en tension pour l'échantillon ECR non Recuit à gauche et l'échantillon ECR Recuit à droite, la flèche orange indique le début du cyclage et les flèches noires indiquent le sens du cyclage

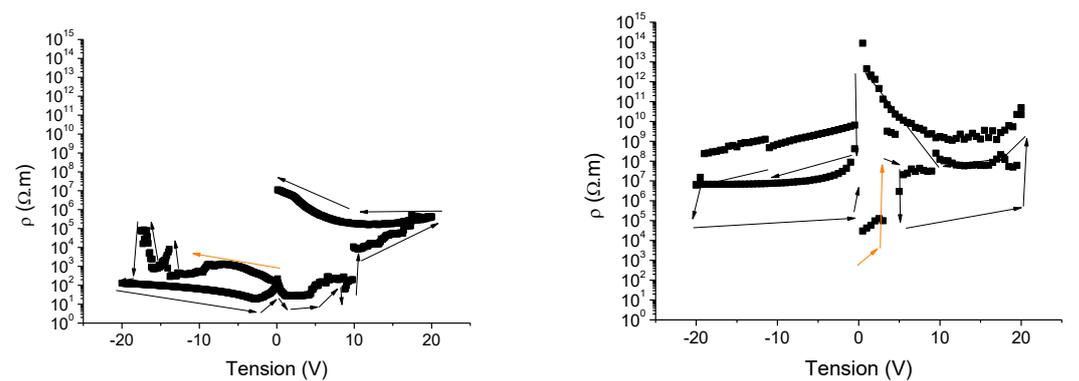


Figure 5.11 : Mesure de la résistivité lors du cyclage en tension pour l'échantillon PVD non Recuit à gauche et l'échantillon PVD recuit à droite, les flèches orange indiquent le début du cyclage et les flèches noires indiquent le sens du cyclage

### 5.3) Estimation d'incertitude et ajustement

Lors des mesures  $3\omega$ , de nombreuses sources d'incertitudes sont présentes et il est nécessaire de les identifier et de les estimer. On peut notamment trouver les caractéristiques des instruments utilisés pour estimer leur précision :

$$\begin{aligned}\sigma_I &= \pm(1\%rdg + 0.2\%range) \\ \sigma_{freq} &= \pm 100ppm \\ \sigma_{V_{LIA}} &= \begin{array}{l} \pm 0.3\% \text{ pour } V > 1mV \\ \pm 1\% \text{ pour } 100\mu V < V < 1mV \end{array} \\ \sigma_T &= \begin{array}{l} \pm 76mK \text{ à } T = 77K \\ \pm 47mK \text{ à } T = 300K \end{array}\end{aligned}$$

Cependant, dans le cas de la mesure de température, l'incertitude vient moins de l'instrument en lui-même mais plutôt de l'écart de position entre la sonde de température et de l'échantillon et donc à la thermalisation de l'échantillon. Lors des mesures réalisées dans cette thèse, la thermalisation était partiellement réalisée par manque de temps. En effet, l'hélium liquide étant en pénurie, nous avons préféré privilégier la mesure de conductivité d'un plus grand nombre d'échantillons au détriment de la thermalisation. L'incertitude associée à la température est donc estimée à :

$$\sigma_T = \pm 1K$$

Il y a également une incertitude sur la mesure de l'épaisseur des couches, en particulier dans le cas d'un échantillon multicouche. Les mesures d'épaisseur des couches ont été faites par réflexion des rayons-X, et l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> gravée a été faite par profilomètre mécanique. L'incertitude de mesure dans le cas de mesure par réflexion rayons-X est estimée à environ  $\pm 0.5 \text{ nm}$ . L'incertitude de mesure par profilomètre mécanique est estimée à environ  $\pm 1 \text{ nm}$ . Toutes ces incertitudes se propagent tout du long et se retrouvent dans le résultat final. Ainsi, l'incertitude finale sur la mesure de conductivité thermique du substrat et de l'éventuelle couche de couche SiO<sub>2</sub> en surface est d'environ 3.2%. Cette incertitude est fortement sous-estimée dans le cas de la déduction de la conductivité thermique de couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub>.

Dans la partie 5.4.2, la conductivité thermique de la couche de solution solide de Sr-LaCrO<sub>3</sub> est déduite à partir des résultats expérimentaux et des simulations. La méthode est la suivante : on fixe les valeurs de conductivité thermique du substrat de SrTiO<sub>3</sub> et de la couche de SiO<sub>2</sub> (à l'aide de mesures réalisées au préalable) et on fait ensuite varier la conductivité thermique de la couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub> pour ajuster les simulations aux données expérimentales. Ainsi l'erreur de la mesure de conductivité thermique du SrTiO<sub>3</sub> et du SiO<sub>2</sub> sera reportée sur la valeur de la conductivité thermique de la couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub>. Si la conductivité thermique du SiO<sub>2</sub> est sous-estimée, la conductivité thermique du Sr-LaCrO<sub>3</sub> sera fortement surestimée. L'erreur associée sera particulièrement importante du fait de la faible épaisseur de la couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub>. En effet, si l'incertitude liée à la conductivité thermique de la couche de SiO<sub>2</sub> est de 10%, l'incertitude théorique liée à la conductivité de la couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub> peut aller jusqu'à 21% selon l'échantillon considéré.

L'ajustement des paramètres des simulations pour correspondre aux données expérimentales a été fait visuellement. La fenêtre de fréquence utilisée pour l'ajustement est généralement entre  $7 < \ln(2\omega) < 10$ , ce qui correspond à une fenêtre de fréquence correspondant à  $87 \text{ Hz} < f < 1753 \text{ Hz}$ .

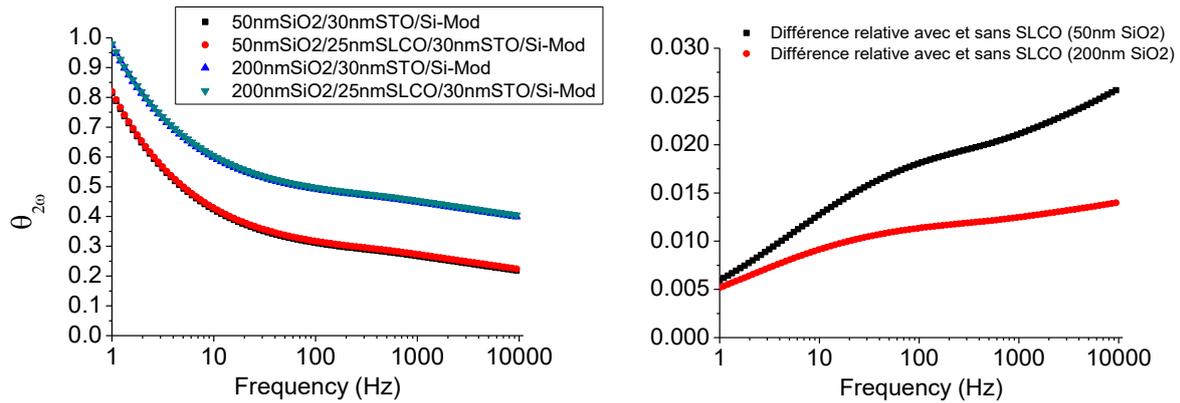


Figure 5.12 : Gauche : Simulation de  $\theta_{2\omega}$  en fonction de la fréquence de deux multicouches avec et sans couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub>, Droite : Simulation de la différence relative  $\theta_{2\omega}$  entre les cas avec et sans couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub> en fonction de la fréquence

La figure 5.12 montre les simulations d'échantillons SiO<sub>2</sub> / Sr-LaCrO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub> / Si en montrant la différence relative de signal avec et sans couche de Sr-LaCrO<sub>3</sub>. Ces simulations ne correspondent pas exactement aux échantillons analysés dans ce chapitre, mais l'ordre de grandeur de la différence relative, de quelques pourcents, montre que la marge d'erreur est faible. Ainsi une erreur estimée à 3.2% pourrait dépasser cette marge de manœuvre et ainsi donner des résultats incohérents, en particulier dans le cas d'une faible épaisseur de SiO<sub>2</sub>.

### 5.3) Caractérisation de substrats diélectriques

Des mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur trois différents échantillons diélectriques (Silice fondue, SrTiO<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>/Si<sub>intrinsèque</sub>) de conductivités thermiques très différentes s'étendant sur trois décades. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et sous vide pour limiter les effets de convection. Toutes les simulations ont été réalisées à partir des équations de la partie 5.1.3) réalisée avec un script MATLAB.

#### 5.3.1) Silice fondue

Le premier échantillon est un substrat de silice fondue (SiO<sub>2</sub>), c'est un matériau à faible conductivité thermique. Les données expérimentales et les simulations permettant d'ajuster les données expérimentales sont affichées sur la figure 5.13. Sont présentés le module et la phase de la tension  $3\omega$  (données expérimentales et simulations). Le tableau 5.2 présente les paramètres d'ajustement.

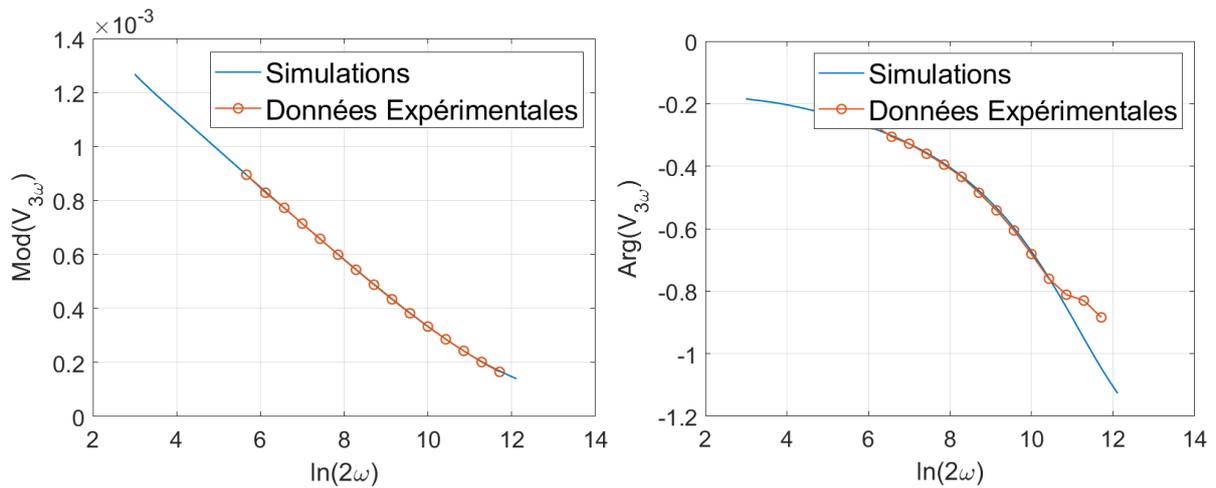


Figure 5.13 : (gauche) Module et (droite) phase en radian de la tension  $3\omega$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  du substrat  $\text{SiO}_2$

Paramètre	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	TCR mesuré ( $\text{Ohm}\cdot\text{K}^{-1}$ )
Couche 1	500	$1.19 \pm 0.04$	0.0016

Tableau 5.2 : paramètres d'ajustement de données expérimentales affichées sur la figure 5.13

On voit que les simulations reproduisent très bien les données expérimentales pour le module, toutefois pour la phase les points expérimentaux à plus hautes fréquences tendent à ne pas suivre le modèle. C'est une tendance que l'on retrouve dans presque tous les échantillons et dont l'origine est probablement liée à la détection synchrone qui approche sa limite en fréquence ce qui déforme la mesure. La conductivité thermique mesurée est de  $1.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ce qui est proche des valeurs rapportées dans différents articles, en général entre 1 et  $1.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [9-12]. La conductivité thermique du  $\text{SiO}_2$  peut varier selon la densité, et le taux d'impuretés. On note toutefois que le TCR mesuré à température ambiante ( $0.0016 \text{ } \Omega \cdot \text{K}^{-1}$ ) est plus faible que la valeur obtenue précédemment lors de la thèse d'Axel PIC était de  $0.0026 \text{ Ohm}\cdot\text{K}^{-1}$  à température ambiante [3]. Cette faible valeur de TCR permet toutefois d'obtenir des valeurs de conductivités thermiques cohérentes avec le modèle utilisé dans ce chapitre.

### 5.3.2) $\text{SrTiO}_3$

Le  $\text{SrTiO}_3$  est un oxyde clef dans le domaine des oxydes fonctionnels, et est très couramment utilisé comme substrat monocristallin pour l'épitanie d'oxydes fonctionnels de même structure. Dans cette thèse, les solutions solides visées sont à base de  $\text{SrTiO}_3$ . Il sera également le substrat des échantillons analysés dans la partie 5.4). Ce substrat représente également un point intermédiaire entre la conductivité thermique faible de silice fondue ( $\kappa_{300\text{K}} \sim 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et la conductivité thermique élevée du silicium ( $\kappa_{300\text{K}} \sim 149 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Le module et la phase de la tension  $3\omega$  mesurés expérimentalement, ainsi que les simulations associées sont affichées sur la figure 5.14, les paramètres de la simulation sont affichés sur le tableau 5.3.

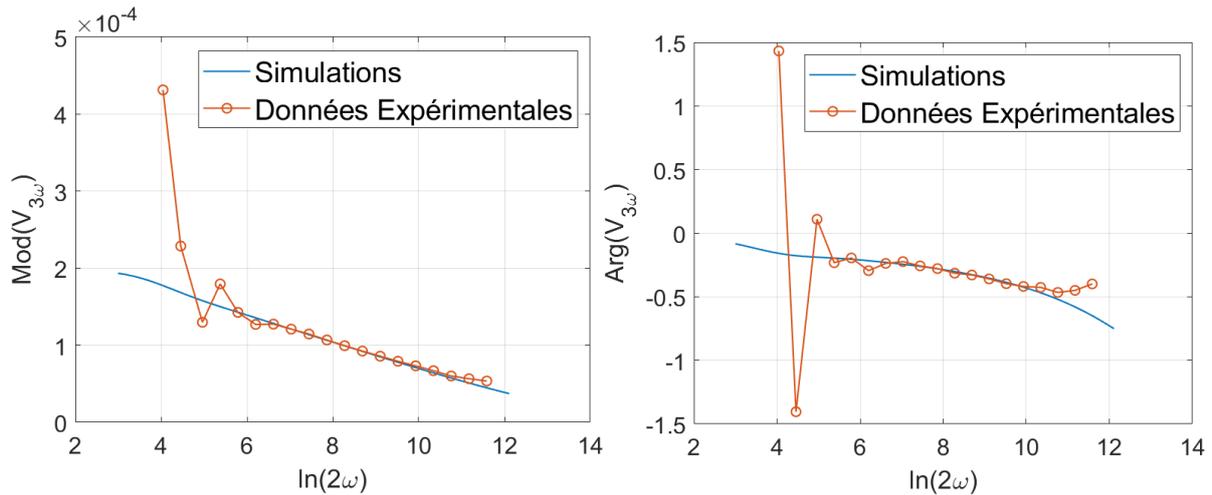


Figure 5.14 : Module et phase de la tension  $3\omega$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  du substrat  $\text{SrTiO}_3$

Paramètre	Epaisseur (nm)	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	TCR mesuré ( $\text{Ohm.K}^{-1}$ )
Couche 1 (surface)	500 000	$9.2 \pm 0.28$	0.00167

Tableau 5.3 : Paramètres du fit de données expérimentales affichées sur la figure 5.14

La conductivité thermique obtenue pour cet échantillon est de  $9.2 \pm 0.28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui est un peu plus faible que les valeurs rapportées dans la littérature, environ  $11.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour Y.S.Touloukian et al. [9] et  $10.6$  pour E. Langenberg et al. [13]. Il est connu que les défauts diminuent assez drastiquement la conductivité thermique d'un matériau cristallin par diffusion des phonons [13], y compris pour  $\text{SrTiO}_3$  [14]. Cette valeur relativement faible indique donc probablement que le monocristal contient bon nombre de défauts (macles, domaines, joints de grains,...), qui sont d'ailleurs souvent révélés par XRD notamment.

### 5.3.3) Couche de $\text{SiO}_2$ thermique sur silicium intrinsèque

Le dernier échantillon consiste en une couche de  $\text{SiO}_2$  thermique de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium intrinsèque. Les données expérimentales et les simulations associées sont affichées sur la figure 5.15. Les résultats des simulations sont en accord pour le module mais la phase semble fortement en décalage sur l'ensemble du spectre pour une raison encore inconnue. On note également que les données semblent plus bruitées que précédemment, également pour une raison encore non élucidée.

La conductivité du silicium est ici estimée à  $150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ce qui est en très bon accord avec la conductivité thermique théorique à  $300 \text{ K}$  (une valeur couramment citée est  $149 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). D'autres valeurs comparables ont déjà été mesurées,  $148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  mesuré récemment au CETHIL sur un substrat de silicium bulk dans le cadre de la thèse d'Axel PIC [3], environ  $154 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  reporté par ailleurs il y a quelques années [15] et  $153 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  reporté dans une publication plus ancienne [16]. La couche de  $\text{SiO}_2$  semble avoir une conductivité thermique légèrement plus faible qu'attendue mais

reste dans la gamme de conductivité thermique attendue ( $1-1.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), les paramètres de la simulation sont affichés dans le tableau 5.4.

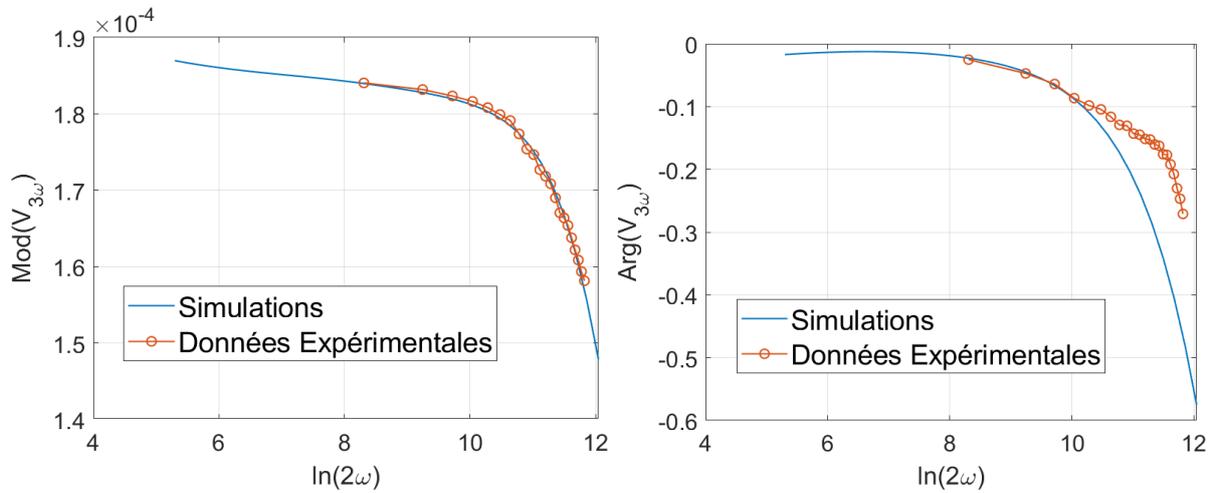


Figure 5.15 : Module et phase de la tension  $3\omega$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  du substrat Si

Paramètre	Epaisseur (nm)	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Diffusivité thermique ( $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	TCR mesuré ( $\text{Ohm.K}^{-1}$ )
Couche 1 (surface)	2 480	$0.98 \pm 0.03$	$5.8\text{e-}07$	0.0014
Couche 2	500 000	$150 \pm 4.6$	$9.2\text{e-}05$	

Tableau 5.4 : Paramètres du fit de données expérimentales affichées sur la figure 5.15

## 5.4) Caractérisation de couches thermoélectriques (électriquement conductrices)

### 5.4.1) Paramètres géométriques des échantillons et mesure du TCR

Dans cette partie nous proposons de mesurer la conductivité thermique de couches thermoélectriques réalisées par MBE lors de la thèse de Dong HAN [17]. Ces couches sont des solutions solides de  $(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})_{1+\delta}\text{CrO}_3$  (Sr-LaCrO<sub>3</sub>). La conductivité électrique et leur coefficient Seebeck ont été mesurés [18], mais leur conductivité thermique reste encore inconnue. L'objectif de cette section est de la déterminer en utilisant la méthode 3-oméga. Le tableau 5.5 présente l'ensemble des couches composant les échantillons. Des simulations, présentées sur la figure 5.16, montrent l'effet de différentes épaisseurs de SiO<sub>2</sub> en surface de l'échantillon. Cette figure illustre la difficulté de la mesure, car la différence relative entre le signal mesuré pour 50 nm de SiO<sub>2</sub> et l'absence de couche de SiO<sub>2</sub> est de l'ordre de 1.5% à 5% de différence relative. Cette variation de signal est de l'ordre de la précision des instruments ce qui rend la mesure très difficile. La mesure dans le cas d'une couche de 200 nm de SiO<sub>2</sub> paraît toutefois nettement plus aisée à distinguer du cas d'une couche de 50 nm de SiO<sub>2</sub>.

La figure 5.17 montre la mesure de la résistance du fil central en fonction de la température, on peut ainsi déduire le TCR de nos échantillons. L'ensemble des pentes et ordonnées à l'origine associées à la figure 5.17 sont affichées sur le tableau 5.6. Les mesures présentées ici ont été réalisées en contrainte de temps. En effet, l'approvisionnement en hélium liquide étant compromis due à un contexte de pénurie, nous avons privilégié l'acquisition de données de l'ensemble des échantillons sur la qualité des mesures. Ainsi, la thermalisation des échantillons n'est pas optimale et entraîne une incertitude plus importante sur l'ensemble des données, en particulier sur le TCR.

Echantillon	Numéro d'échantillon	Substrat		Couche 1		Couche 2		Largeur du fil central ( $\mu\text{m}$ )	
		Matériau	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Matériau	Épaisseur (nm)	Matériau	Épaisseur (nm)		
SiO <sub>2</sub> sur Substrat SrTiO <sub>3</sub>	1	SrTiO <sub>3</sub>	500	SiO <sub>2</sub>	192 $\pm$ 0.5 nm	$\emptyset$	$\emptyset$	12.38	
Sr-LaCrO <sub>3</sub>	Gravé	2	SrTiO <sub>3</sub>	500	Sr-LaCrO <sub>3</sub>	85.8 $\pm$ 0.5 nm	SiO <sub>2</sub>	20 $\pm$ 1 nm	11.96
Sr-LaCrO <sub>3</sub>	Non Gravé	3	SrTiO <sub>3</sub>	500	Sr-LaCrO <sub>3</sub>	85.8 $\pm$ 0.5 nm	SiO <sub>2</sub>	192 $\pm$ 0.5 nm	11.96

Table 5.5 : Tableau récapitulatif de l'épaisseur et des matériaux composant les différentes couches des échantillons étudiés dans cette section

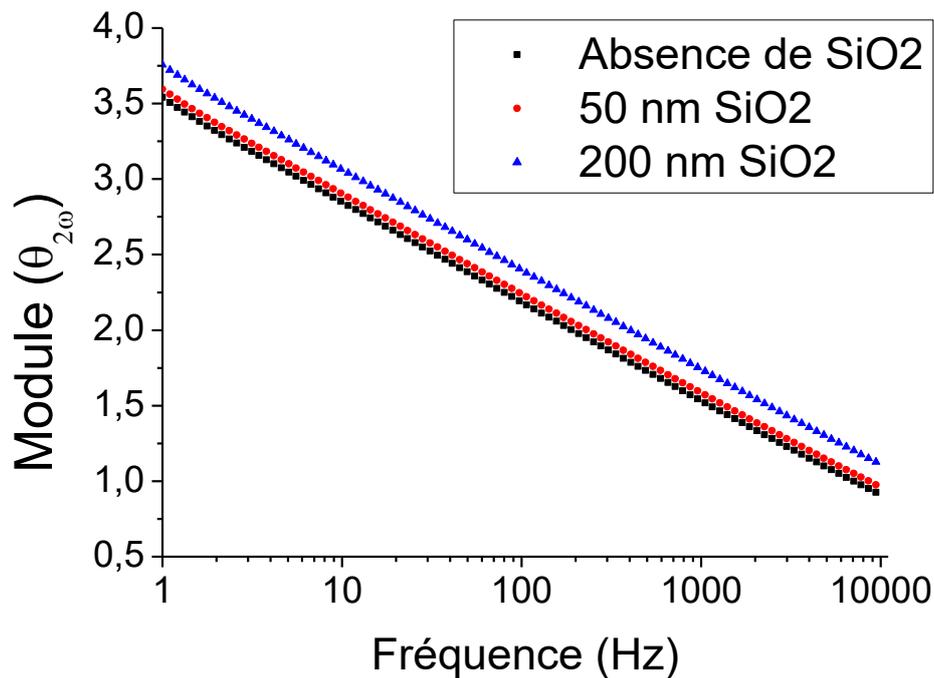


Figure 5.16 : Simulations représentant le module  $\theta_{2\omega}$  en fonction de la fréquence dans 3 cas de figure : SiO<sub>2</sub>/ 85 nm Sr-LaCrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, avec épaisseur variable de SiO<sub>2</sub>

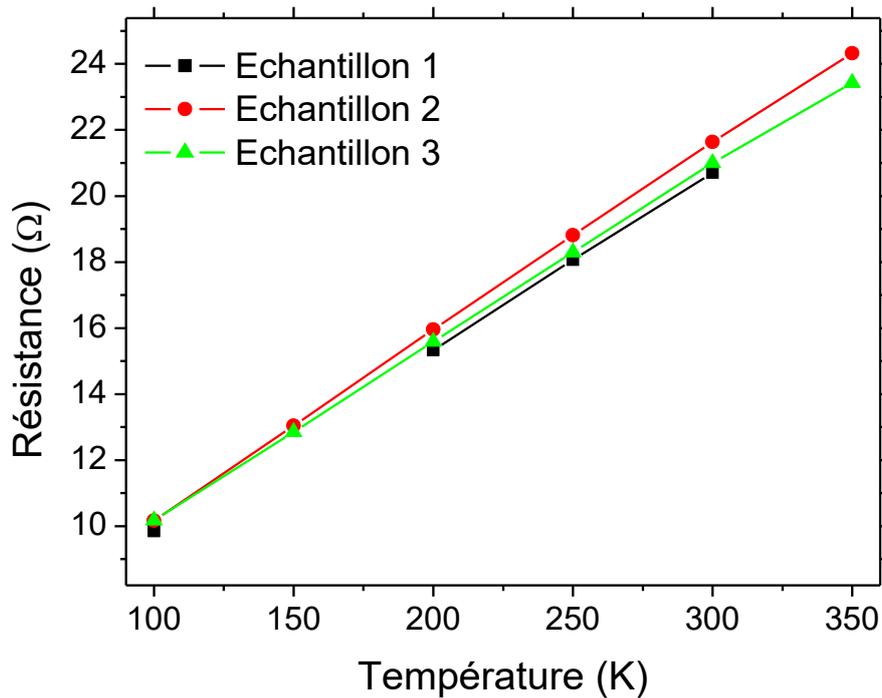


Figure 5.17 : Résistance du fil central des différents échantillons en fonction de la température

Echantillon		Valeur	Erreur Type
1	Ordonnée à l'origine	4.43E+00 Ω	7.20E-02 Ω
	Pente	5.44E-02 Ω.K <sup>-1</sup>	3.20E-04 Ω.K <sup>-1</sup>
2	Ordonnée à l'origine	4.54E+00 Ω	9.16E-02 Ω
	Pente	5.68E-02 Ω.K <sup>-1</sup>	3.81E-04 Ω.K <sup>-1</sup>
3	Ordonnée à l'origine	4.88E+00 Ω	1.11E-01 Ω
	Pente	5.34E-02 Ω.K <sup>-1</sup>	4.60E-04 Ω.K <sup>-1</sup>

Table 5.6 : Paramètres de la régression linéaire de la résistance du fil central en fonction de la température

#### 5.4.2) Caractérisations thermiques de couches thermoélectriques Sr-LaCrO<sub>3</sub> sur substrat SrTiO<sub>3</sub>(001)

##### 5.4.2.1) Caractérisation thermique d'une couche de SiO<sub>2</sub> sur SrTiO<sub>3</sub>(001)

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le CETHIL, notamment avec Rafael CARRETERO, Juan Carlos ACOSTA ABANTO et Pierre-Olivier CHAPUIS. La création du masque a été réalisée par Rahma MOALLA avec l'aide de Jean-Louis LECLERC, tous deux membres de l'INL.

Ce premier échantillon est un échantillon de référence, consistant en une couche simple de SiO<sub>2</sub> diélectrique sur le substrat SrTiO<sub>3</sub>(001). Ce dépôt de SiO<sub>2</sub> a été réalisé en une seule fois avec tous les autres échantillons contenant les couches de Sr-LaCrO<sub>3</sub>, dans la zone d'homogénéité du dépôt par

PVD (pulvérisation cathodique), les couches de SiO<sub>2</sub> sont donc sensiblement identiques. Ce premier échantillon permettra de caractériser la couche de SiO<sub>2</sub> et le substrat de SrTiO<sub>3</sub> qui serviront ainsi de référence pour les simulations des multicouches SiO<sub>2</sub>/Sr-LaCrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> présentés par la suite. Malheureusement, l'un des dispositifs a été endommagé lors du lift-off et est non opérationnel, il s'agit du côté SiO<sub>2</sub> gravé, ne laissant fonctionnel que la partie non gravée. Les données présentées ci-dessous correspondent donc à 192 nm de SiO<sub>2</sub> sur substrat de SrTiO<sub>3</sub>. La figure 5.18 illustre le changement de pente du module de la tension 3 $\omega$  associé au changement de température de l'échantillon, on voit également une diminution de la phase avec la température. L'ensemble des données expérimentales et des simulations associées aux figures 5.98 à 5.22 sont disponibles dans le tableau 5.7.

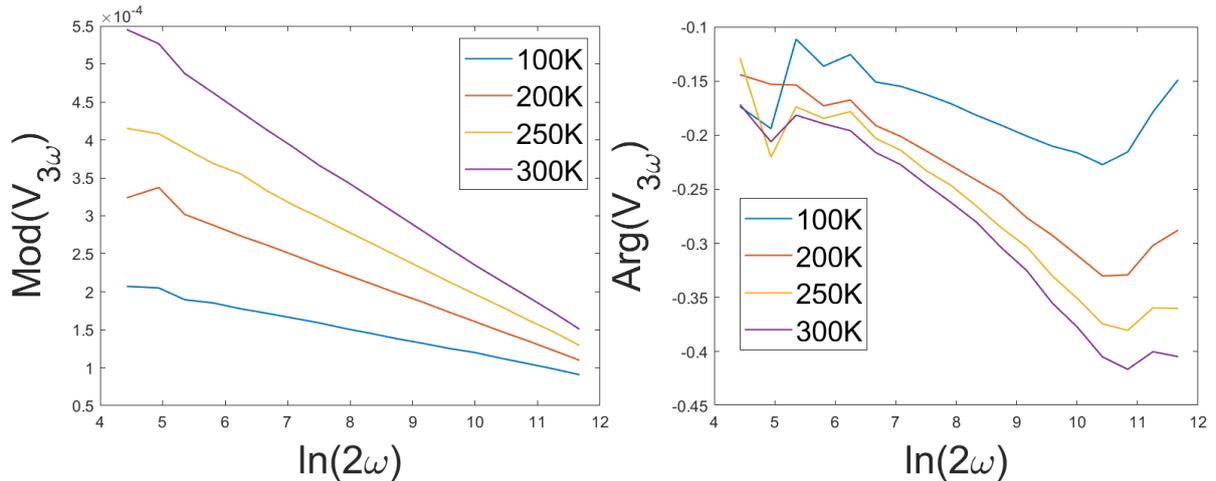


Figure 5.18 : Module et Phase des données expérimentales de l'échantillon n°1 mesurés à différentes températures

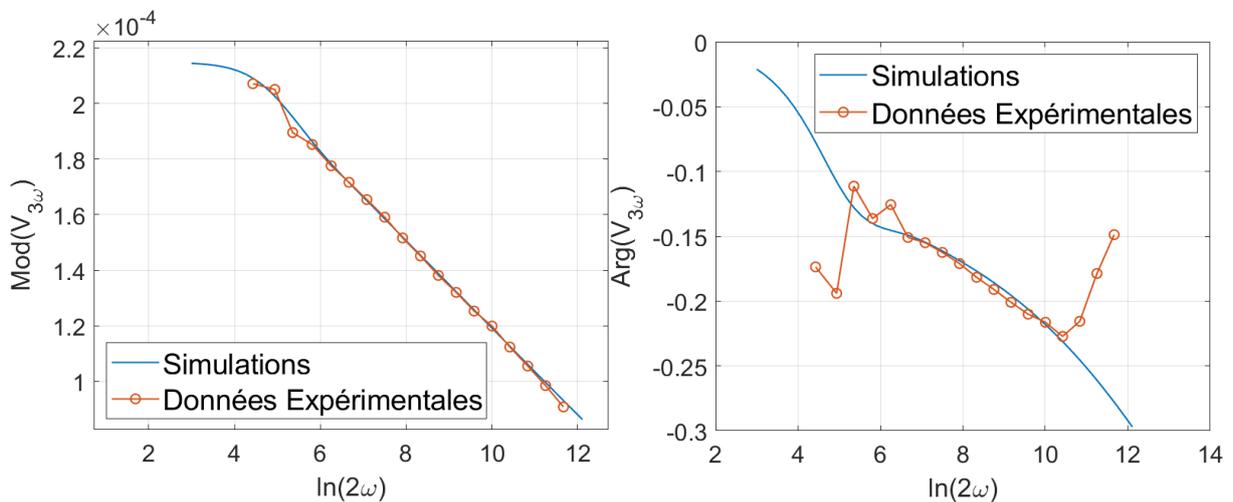


Figure 5.19 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 1 mesuré à 100K

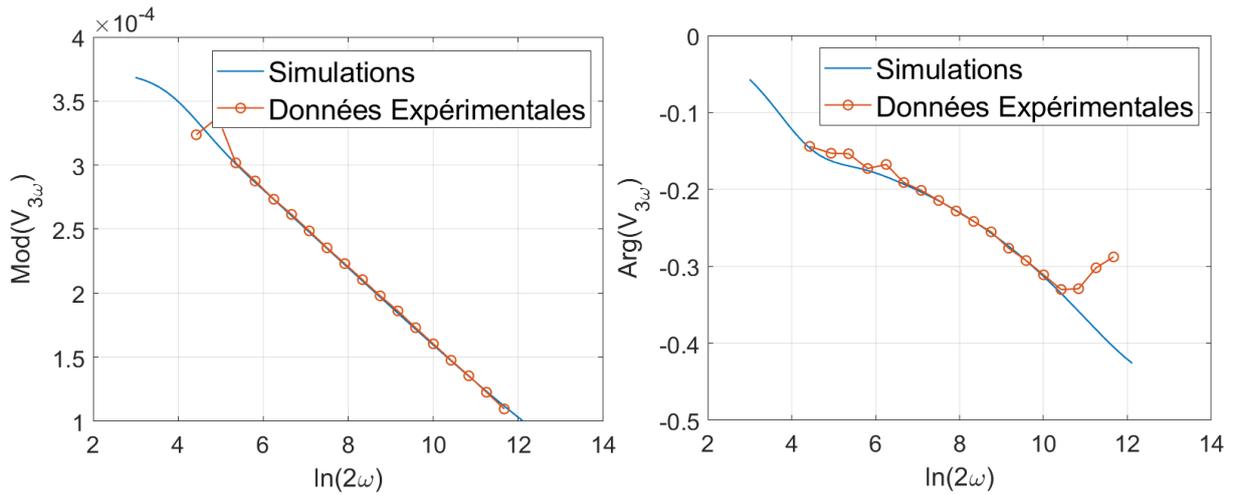


Figure 5.20 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 1 mesuré à 200K

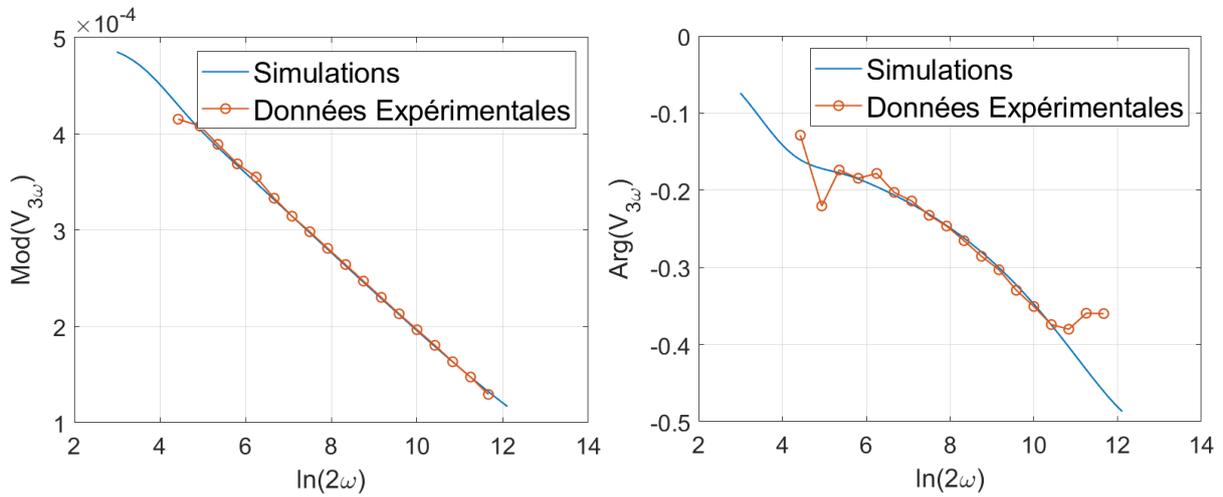


Figure 5.21 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 1 mesuré à 250K

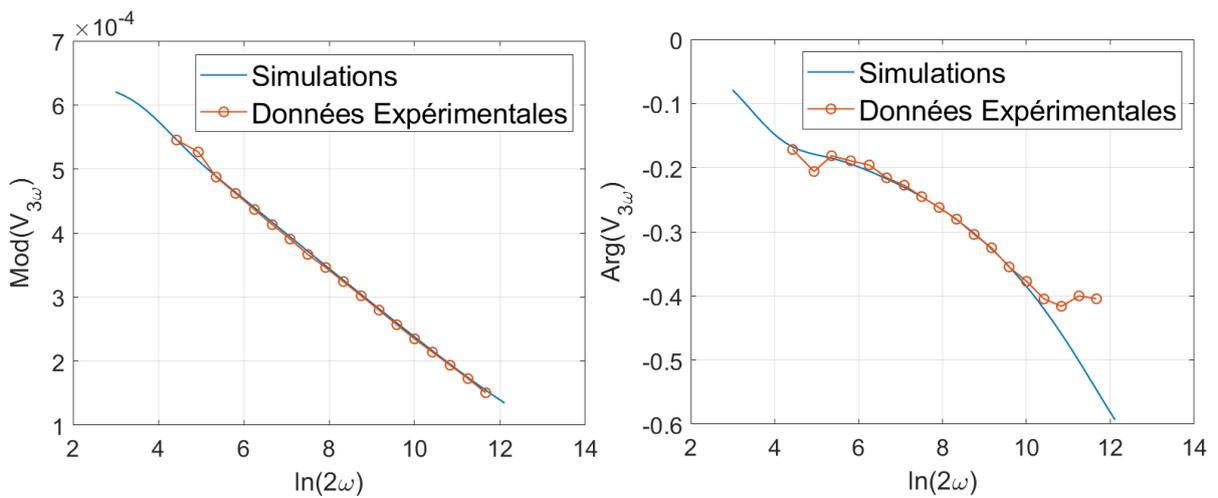


Figure 5.22 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 1 mesuré à 300K

Température (K)	Conductivité thermique des couches ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	
	$\text{SiO}_2$	$\text{SrTiO}_3$
100	$0.58 \pm 0.018$	$15.2 \pm 0.48$
200	$1.1 \pm 0.035$	$11.8 \pm 0.37$
250	$1.22 \pm 0.039$	$10.5 \pm 0.33$
300	$1.7 \pm 0.054$	$9 \pm 0.28$

Tableau 5.7 : Conductivités thermiques mesurées de l'échantillon 1 ( $\text{SiO}_2$  sur  $\text{SrTiO}_3$ )

Pour le substrat  $\text{SrTiO}_3$  à 300 K, on retrouve une valeur de conductivité thermique très proche de celle mesurée précédemment et présentée dans la partie 5.3.2 sans couche de  $\text{SiO}_2$ , ici elle est de  $9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (avec  $\text{SiO}_2$ ) contre  $9.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  précédemment (sans  $\text{SiO}_2$ ). On retrouve également la tendance de la phase expérimentale à augmenter pour les fréquences élevées, comme observée précédemment, sans que ce comportement se retrouve dans les simulations. Les données expérimentales et les valeurs de conductivité thermique de deux références sont reportées sur la figure 5.23. L'évolution de la conductivité thermique avec la température paraît relativement linéaire sur la figure 5.23, et en accord avec la littérature. Nos mesures donnent des valeurs plus faibles d'environ 13% à 21% selon la température considérée, en notant que les données de Langenberg et al. ont également été mesurées par méthode  $3\omega$ . On notera l'absence de point de mesure à 150 K, la mesure a été écrasée par erreur lors de l'acquisition de données.

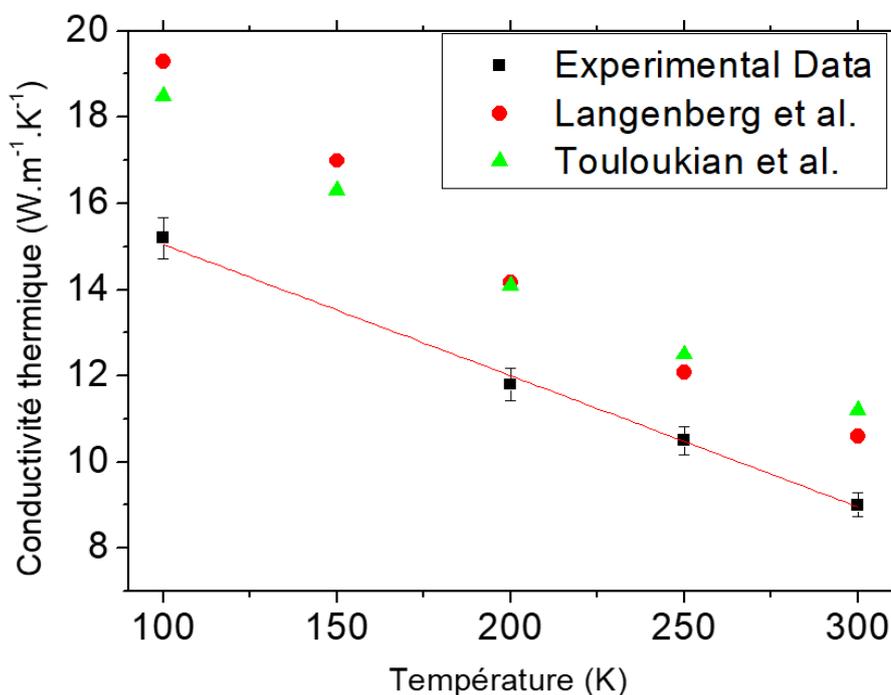


Figure 5.23 : Conductivité thermique de  $\text{SrTiO}_3$  obtenu lors de cette thèse par méthode  $3\omega$  comparé aux valeurs rapportées par Y.S. Touloukian et al. [9] et E. Langenberg et al. [13]

#### 5.4.2.2) Caractérisation thermique d'un échantillon Sr-LaCrO<sub>3</sub>

Le matériau (Sr<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)CrO<sub>3</sub> a été déposé par épitaxie par jet moléculaire (MBE) sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) par Dong HAN dans le cadre de sa thèse à l'INL, ce matériau est conducteur et son coefficient Seebeck a été mesuré [18] mais sa conductivité thermique n'avait pas encore été mesurée jusqu'à présent. Ici nous proposons une mesure par méthode 3 $\omega$  de la conductivité thermique d'un couche de (Sr<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)CrO<sub>3</sub>. Pour cela, nous avons précédemment caractérisé la couche de SiO<sub>2</sub> déposée par PVD sur tous les échantillons de la partie 5.4) ainsi qu'un substrat de SrTiO<sub>3</sub>, cela nous servira de référence pour les simulations des couches suivantes. La géométrie des échantillons 4 et 5 est représentée sur la figure 5.24.

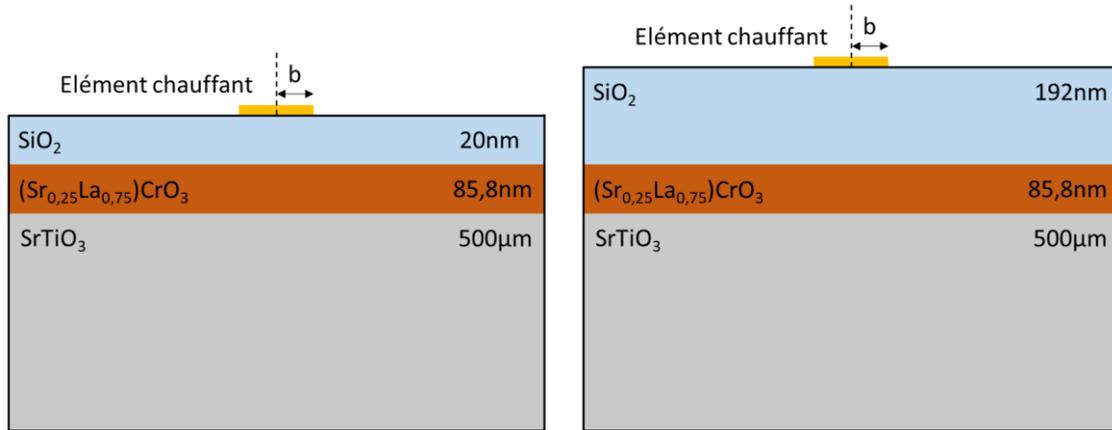


Figure 5.24 : Illustration de la géométrie des échantillons 4 (Gauche) et 5 (droite), échelle non respectée

Comme précisé précédemment, l'effet d'une couche de SiO<sub>2</sub> plus épaisse dans notre cas se traduira par une augmentation uniforme du module de la tension 3 $\omega$  sur la gamme de fréquence observée. On voit ainsi ce décalage uniforme sur la partie gauche de la figure 5.25 qui représente le module de la tension 3 $\omega$  mesurée. On voit également une diminution de la phase sur la figure 5.25. On voit ainsi clairement l'effet d'une couche plus épaisse sur le module de la tension 3 $\omega$  comme illustré précédemment dans la partie 5.1.3) sur la figure 5.4. Les figures 5.26 à 5.29 montrent les données expérimentales et les simulations associées des échantillons 4 et 5 à 100 K et 300 K, ces figures illustrent la qualité des simulations associées aux données expérimentales.

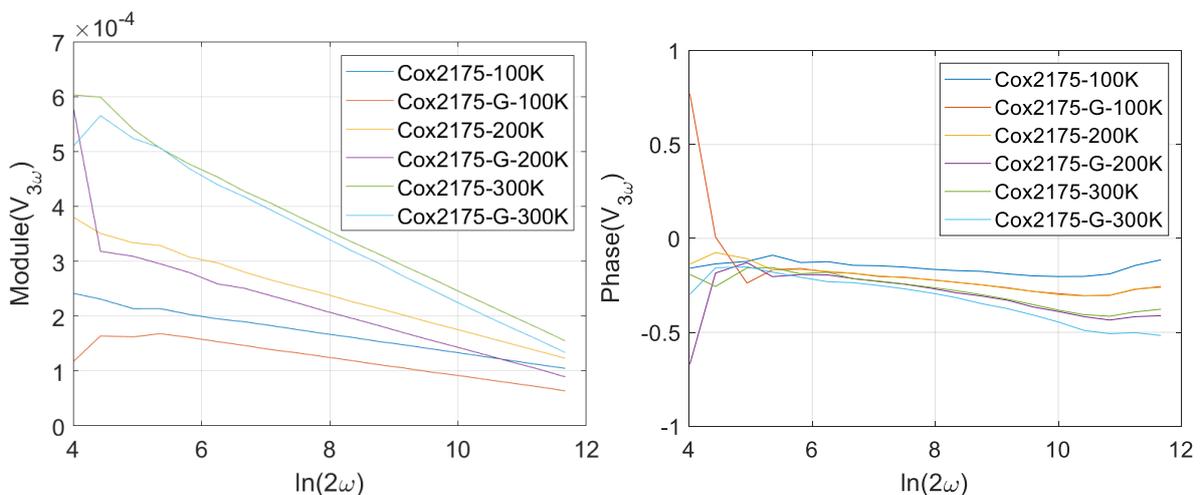


Figure 5.25 : Module et phase des échantillons 2 et 3 (Cox2175 gravé (marqué par un G dans la légende) et Cox2175 non gravé respectivement) mesurés à 100 K, 200 K et 300 K

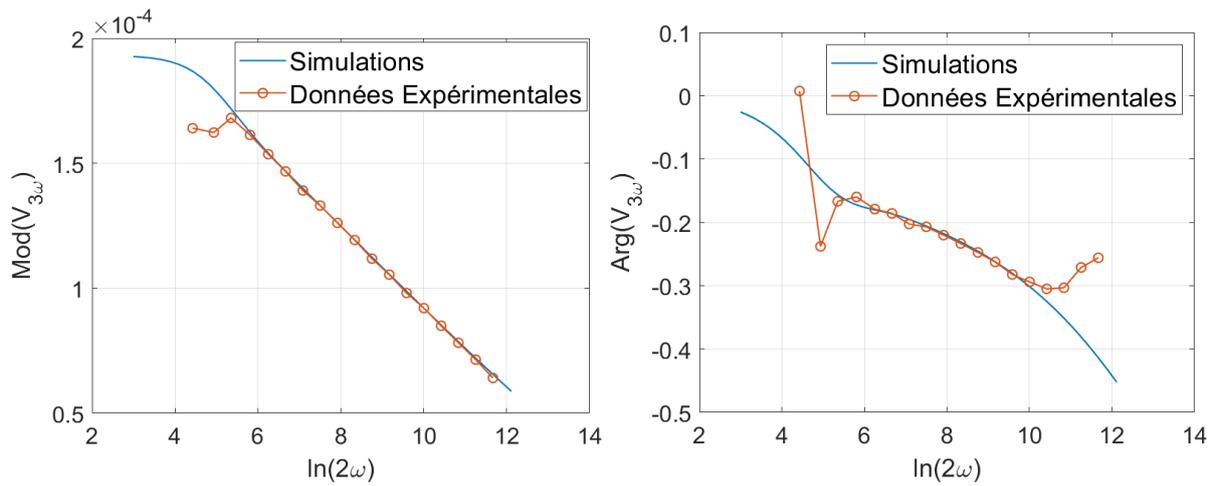


Figure 5.26 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 2 mesuré à 100 K

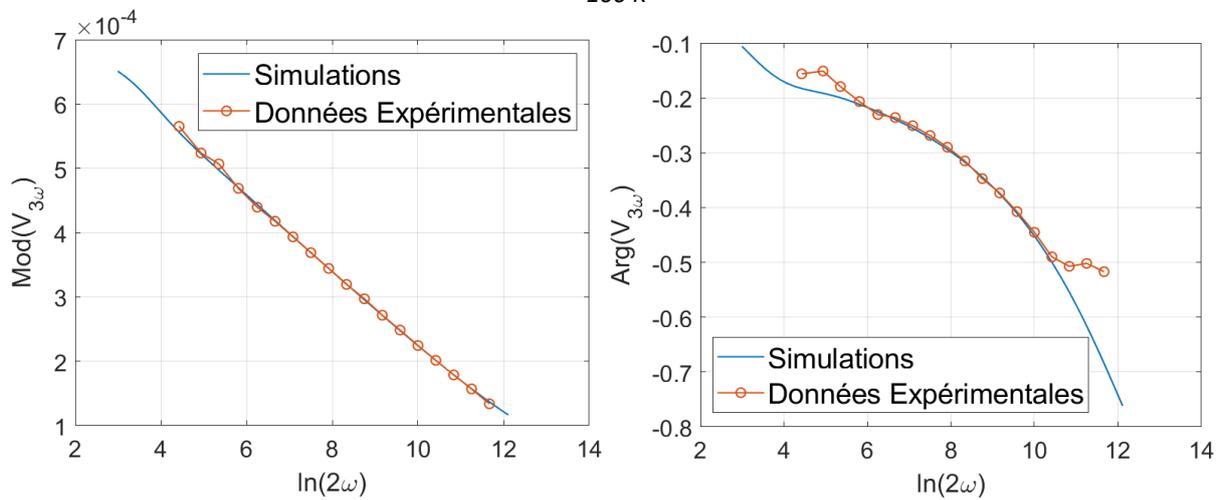


Figure 5.27 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 2 mesuré à 300 K

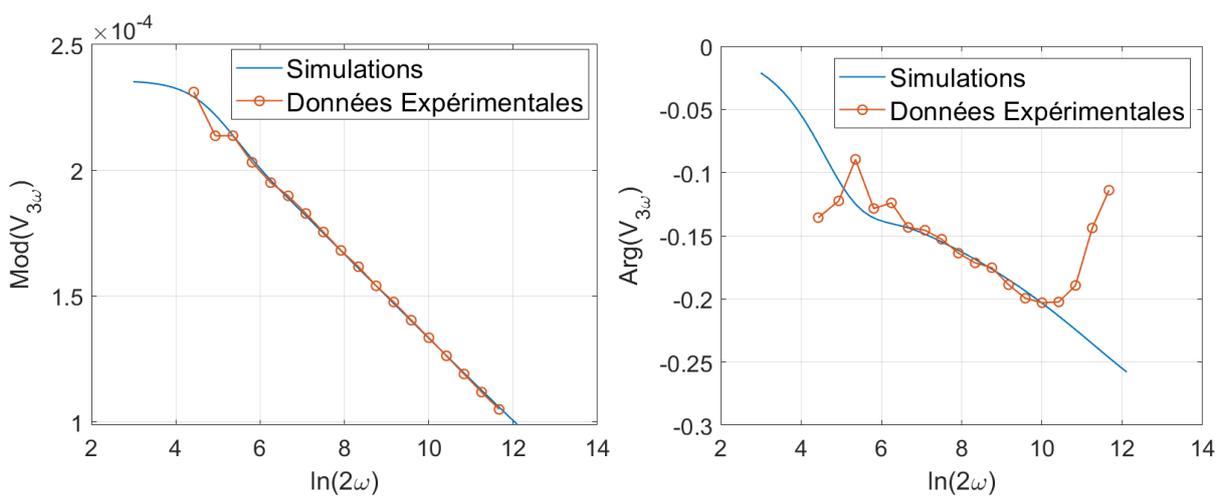


Figure 5.28 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 3 mesuré à 100 K

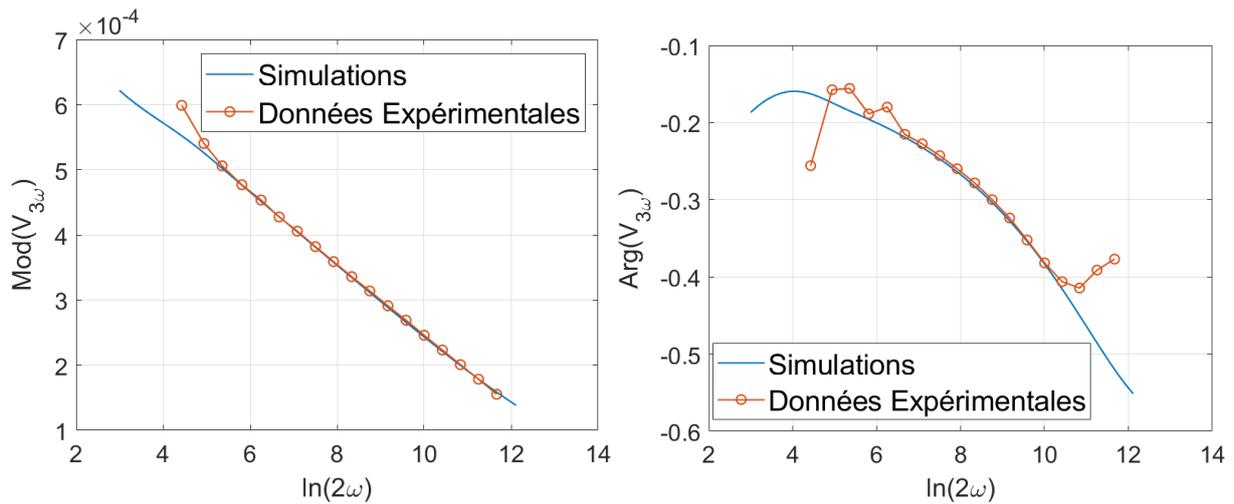


Figure 5.29 : Module et Phase des données expérimentales et simulations associées de l'échantillon 3 mesuré à 300 K

L'ensemble des conductivités thermiques des différentes couches des échantillons 2 et 3 sont regroupées dans le tableau 5.8. Ces données ont été déduites des simulations permettant d'ajuster au mieux les données expérimentales. Les conductivités thermiques du substrat et de la couche de  $\text{SiO}_2$  utilisées ici sont identiques aux valeurs du tableau 5.7, avec une interpolation pour les points à 150K et 350K. Les conductivités thermiques semblent linéaires dans le cas de l'échantillon 3. Toutefois, dans le cas de l'échantillon 2 une tendance linéaire est moins évidente. La couche de  $\text{SiO}_2$  étant beaucoup plus faible.

Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Echantillon 2 (Cox2175 Gravé)		Echantillon 3 (Cox2175 Non Gravé)	
	$\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{CrO}_3$	Incertitude	$\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{CrO}_3$	Incertitude
100	<b>0.25</b>	$\pm 0.33$	<b>0.51</b>	$\pm 0.24$
150	<b>1.8</b>	$\pm 0.83$	<b>0.78</b>	$\pm 0.29$
200	<b>1</b>	$\pm 0.29$	<b>0.9</b>	$\pm 0.31$
250	<b>1</b>	$\pm 0.34$	<b>1.15</b>	$\pm 0.35$
300	<b>1</b>	$\pm 0.38$	<b>1.3</b>	$\pm 0.39$
350	<b>9</b>	$\pm 8.1$	<b>1.7</b>	$\pm 0.52$

Tableau 5.8 : Conductivité thermiques des couches des échantillons 2 et 3, les valeurs de conductivité thermique de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SrTiO}_3$  sont fixées par rapport aux données obtenues précédemment, seule la conductivité de la couche de  $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{CrO}_3$  est un paramètre pour ajuster les simulations aux données expérimentales. L'incertitude ici correspond à la gamme de valeurs qui satisfait l'ajustement visuel des simulations aux données expérimentales

Il est important de mentionner ici que la résistance d'interface (également appelée résistance de Kapitza) n'est pas séparée de la mesure de conductivité de la couche, la valeur ici mesurée est donc la somme de la résistance thermique de la couche et de la résistance d'interface, sommées afin de donner une conductivité thermique effective comme cela est fait couramment. Les résistances d'interface peuvent jouer un rôle non négligeable dans le cas des couches minces, la conductivité thermique intrinsèque de la couche peut être différente.

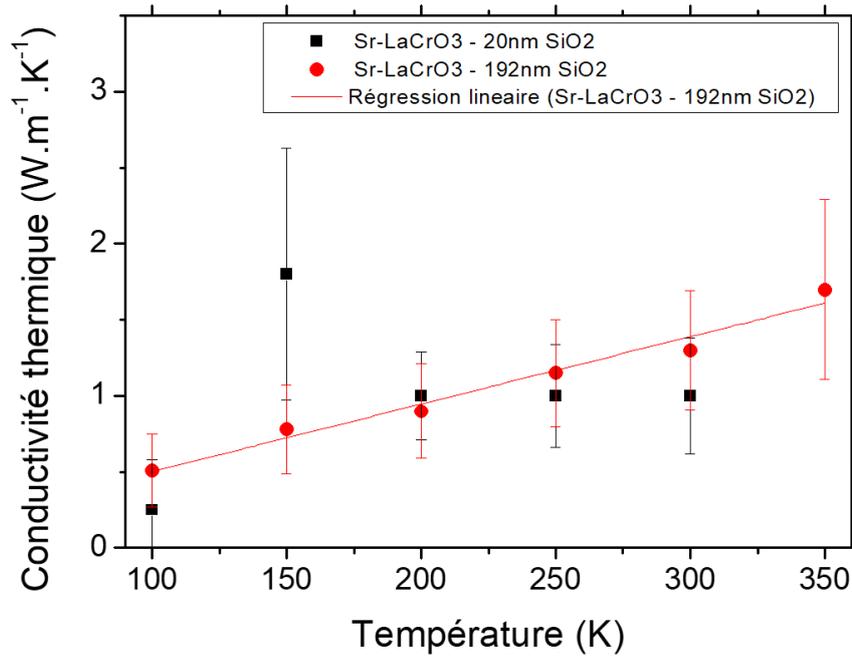


Figure 5.30 : Conductivité thermique de la couche Sr-LaCrO<sub>3</sub> des échantillons n°2 (carrés noirs) et 3 (disques rouges) en fonction de la température, le tableau inséré dans le graphique donne les paramètres de régression linéaire dans le cas de l'échantillon n°2

On note qu'il a été reporté que la conductivité thermique du (Sr<sub>0.1</sub>La<sub>0.9</sub>)CrO<sub>3</sub> et (Sr<sub>0.15</sub>La<sub>0.85</sub>)CrO<sub>3</sub> sous forme de bulk (pavés de 3 mm par 3 mm) a été estimée à 1.5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 500 K environ et 1.7 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 600 K environ, respectivement [19], ce qui est en bon accord avec nos mesures sur l'échantillon 5 (non gravé). Les auteurs ont déduit la conductivité thermique à partir de la diffusivité thermique, la chaleur spécifique et la densité des échantillons qu'ils ont mesurées par différentes méthodes. Dans une autre publication, la conductivité thermique de Sr<sub>0.3</sub>La<sub>0.7</sub>CrO<sub>3</sub> a été estimée à 2.12 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à température ambiante par I.Yasuda et al. [20]. Une extrapolation à 500 K et 600 K, on trouve des conductivité thermique de 2.27 et 2.72 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, ce qui représente un écart de 60% dans les deux cas comparé aux valeurs de Weber, tout en gardant à l'esprit que les valeurs de concentration de dopant ne sont pas les mêmes (15% de Sr sur le site du La pour Weber et al. et 25% de Sr sur le site du La dans notre cas). Ainsi, les valeurs de conductivité thermique mesurées ici semblent être cohérentes avec celles reportées dans la littérature.

On peut maintenant avoir une première estimation du facteur de mérite en utilisant cette conductivité thermique mesurée dans ce chapitre. Ainsi, en reprenant le facteur de puissance de (Sr<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)CrO<sub>3</sub> [18] mentionné dans la partie 1.4.2.2) et pour une température de 300K, on obtient le facteur de mérite suivant :

$$zT = \frac{5 \times 10^{-5}}{1.3} \times 300 = 0.011 \quad (5.13)$$

Le facteur de mérite ainsi obtenu est très faible comparé aux matériaux cités dans le chapitre 1. Pour rappel, un matériau ayant un facteur de mérite de 1 est considéré comme acceptable pour une utilisation commerciale, le facteur de mérite du matériau étudié ici est donc 100 fois inférieur à cette limite. Toutefois, certaines méthodes peuvent être mises en place pour augmenter le facteur de puissance, et donc le facteur de mérite, comme la déviation stœchiométrique et les effets de contrainte d'épitaxie par exemple [17,18].

## 5.5) Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la mesure de conductivité thermique de couches minces thermoélectriques par la méthode dite  $3\omega$ . Nous avons décrit brièvement les équations liant l'injection de courant alternatif et la dissipation de chaleur dans un échantillon multicouche, ainsi que le lien entre température à la deuxième harmonique et tension à la troisième harmonique. Une étude de la couche diélectrique ( $\text{SiO}_2$ ) a été réalisée pour choisir la méthode de dépôt la mieux adaptée pour isoler électriquement la couche conductrice à caractériser et le fil d'or en surface permettant de réaliser la mesure. Nous avons ensuite mesuré la conductivité thermique d'échantillons standards ( $\text{Si}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Nous avons enfin mesuré la conductivité thermique en fonction de la température d'un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  couvert d'une couche de  $\text{SiO}_2$  en température pour préparer la mesure de la conductivité thermique de couches thermoélectriques de  $(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{CrO}_3$ , échantillons réalisés par MBE dans le cadre de la thèse de Dong Han [17] dont la conductivité thermique n'avait pas encore été mesurée. Nous avons ainsi pu obtenir une première estimation du facteur de mérite de ce matériau.

## 5.6) Références

- [1] Cahill DG. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method. Review of scientific instruments. 1990 Feb;61(2):802-8.
- [2] Wassim Jaber, Phonon heat conduction probed by means of an electro-thermal method involving deposited micro and nanowires, Université de Lyon, 2016
- [3] Axel PIC, Numerical and experimental investigations of self-heating phenomena in 3D Hybrid Bonding imaging technologies (thèse), Université de Lyon, France, 2019
- [4] Jaeger JC, Carslaw HS. XVIII.—Heat Flow in the Region bounded Internally by a Circular Cylinder. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section A: Mathematics. 1943;61(3):223-8.
- [5] Borca-Tasciuc T, Kumar AR, Chen G. Data reduction in  $3\omega$  method for thin-film thermal conductivity determination. Review of scientific instruments. 2001 Apr;72(4):2139-47.
- [6] Kim JH, Feldman A, Novotny D. Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness. Journal of applied physics. 1999 Oct 1;86(7):3959-63.
- [7] Fowler BW, Chang YF, Zhou F, Wang Y, Chen PY, Xue F, Chen YT, Bringham B, Pozder S, Lee JC. Electroforming and resistive switching in silicon dioxide resistive memory devices. RSC Advances. 2015;5(27):21215-36.
- [8] Mehonic A, Cueff S, Wojdak M, Hudziak S, Jambois O, Labbé C, Garrido B, Rizk R, Kenyon AJ. Resistive switching in silicon suboxide films. Journal of Applied Physics. 2012 Apr 1;111(7):074507.

- [9] Y.S. Touloukian et al. Thermophysical properties of matter-the tprc data series. volume 2. thermal conductivity-nonmetallic solids.(reannouncement)., Purdue Univ., Lafayette, IN (United States). Thermophysical and Electronic Properties Information Center, 1971
- [10] Wray KL, Connolly TJ. Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures. *Journal of Applied Physics*. 1959 Nov;30(11):1702-5.
- [11] Barratt T. Thermal Conductivity. Part II.: Thermal Conductivity of Badly-conducting Solids. *Proceedings of the Physical Society of London (1874-1925)*. 1914 Dec 1;27(1):81.
- [12] Ratcliffe EH. Preliminary measurements to determine the effect of composition in the thermal conductivity of glass. *Phys. and Chem. Glasses*. 1960;1(103):04.
- [13] Langenberg E, Ferreiro-Vila E, Leborán V, Fumega AO, Pardo V, Rivadulla F. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides. *APL Materials*. 2016 Oct 1;4(10):104815.
- [14] Brooks CM, Wilson RB, Schäfer A, Mundy JA, Holtz ME, Muller DA, Schubert J, Cahill DG, Schlom DG. Tuning thermal conductivity in homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> films via defects. *Applied physics letters*. 2015 Aug 3;107(5):051902.
- [15] Broido DA, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart DA. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Applied Physics Letters*. 2007 Dec 3;91(23):231922.
- [16] Glassbrenner CJ, Slack GA. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point. *Physical review*. 1964 May 18;134(4A):A1058.
- [17] D. Han, P-type thermoelectric Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> epitaxial films (thèse), Institut des Nanotechnologies de Lyon, Lyon, France, 2020
- [18] Han D, Moalla R, Fina I, Giordano VM, d'Esperonnat M, Botella C, Grenet G, Debord R, Pailhès S, Saint-Girons G, Bachelet R. Giant tuning of electronic and thermoelectric properties by epitaxial strain in p-type Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> transparent thin films. *ACS Applied Electronic Materials*. 2021 Jul 28;3(8):3461-71.
- [19] Weber WJ, Griffin CW, Bates JL. Effects of cation substitution on electrical and thermal transport properties of YCrO<sub>3</sub> and LaCrO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*. 1987 Apr;70(4):265-70.
- [20] Yasuda I, Ogiwara T, Yakabe H. Accumulation of detailed property data for LaCrO<sub>3</sub>-based interconnector materials. *ECS Proceedings Volumes*. 2001;2001(1):783.

## Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de cette thèse visaient la création et l'étude de solutions solides d'oxydes à base de  $\text{SrTiO}_3$  de structure pérovskite pour des applications en thermoélectricité. La croissance de ces oxydes a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires (MBE), permettant une ingénierie de croissance telle que le contrôle en direct de la composition et de la structure des couches.

Dans un premier temps, nous avons étudié les reconstructions de surfaces de  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{TiO}_3$  visibles par diffraction des électrons. Nous avons ainsi mis en évidence la précedence de l'apparition de reconstruction de surface selon l'azimut [210] sur les reconstructions selon l'azimut [100] lors d'un excès de titane. Ceci a ensuite permis l'amélioration de la méthode de contrôle de la stœchiométrie en temps réel lors de la croissance de  $\text{SrTiO}_3$  par MBE. Nous avons également étudié les propriétés structurales d'échantillons à fortes déviations de composition par rapport à la stœchiométrie :  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{TiO}_3$  avec  $-0.4 < \delta < 1.45$ . Dans ce cadre, nous avons pu étudier le type de défauts formés par ces déviations, en les corrélant au paramètre de maille hors plan, au flux de strontium et à la vitesse de croissance. Nous avons ainsi mis en évidence la formation prépondérante de défauts d'empilement SrO-SrO dans le cas d'un excès de strontium et la formation préférentielle de lacunes de strontium dans le cas d'un excès de titane. Ces couches sont résistives électriquement quel que soit  $\delta$  au-delà de la limite de mesures de nos appareils. Cependant, des caractérisations plus poussées de leurs propriétés physiques permettraient de connaître les effets de ces larges déviations de composition par rapport à la stœchiométrie, et donc des défauts créés dans  $\text{SrTiO}_3$ , sur la conductivité thermique notamment ainsi que la conductivité électrique/ionique et le pouvoir thermoélectrique (si possible de les mesurer).

Dans la seconde partie, l'intérêt s'est porté sur la croissance par MBE de nouvelles solutions solides à base de  $\text{SrTiO}_3$  dans le but de créer un composé semiconducteur thermoélectrique de type p par substitution cationique aliovalente (de valence inférieure). La substitution de  $\text{Sr}^{2+}$  par un ion monovalent  $\text{M}^+$  dans  $\text{SrTiO}_3$  étant assez improbable (très faible énergie de liaison  $\text{M}^+-\text{O}$ , facteur de tolérance de Goldschmidt défavorable), nous nous sommes concentrés sur la substitution du cation  $\text{Ti}^{4+}$  par un cation trivalent  $\text{M}^{3+}$  afin de réaliser des solutions solides  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ . Deux cations ont été retenus,  $\text{In}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ , de différentes énergies de liaison  $\text{M}^{3+}-\text{O}$  (184 et 511 kJ/mol respectivement) et donnant lieu à différents facteurs de tolérance de Goldschmidt (0.91 et 1.04 respectivement). Des simulations *ab-initio* réalisées par Christophe Adessi de l'Institut Lumière Matière (ILM) ont permis de confirmer les propriétés semiconductrices thermoélectriques de type p de telles solutions solides, et d'avoir aussi une première estimation du facteur de puissance thermoélectrique pour différents taux de substitution. Du point de vue expérimental, les conditions de croissance par MBE (avec des sources solides) n'ont pas permis de faire croître des solutions solides  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_3$ , probablement du fait de la faible énergie de liaison  $\text{In}-\text{O}$  et du facteur de tolérance de Goldschmidt assez défavorable. L'un des paramètres clefs est la température de substrat qui, si elle est trop élevée, entraîne une désorption de l'indium et, si elle est trop faible, entraîne la formation d'une couche d'indium amorphe ségrégée en surface de l'échantillon. Un autre point clef est l'impact de la vitesse de croissance et du taux de substitution visé (flux d'indium) sur la présence d'indium dans l'échantillon. En effet, les deux paramètres étant corrélés dans le cadre de cette thèse, il nous est impossible de les séparer à partir de nos données et cela nécessite donc la croissance de nouveaux échantillons spécifiques pour séparer l'influence de ces deux paramètres. Toutefois, les vitesses de croissance étant limitées par MBE avec des sources solides (max 3.5nm/min), une limitation cinétique de ces instabilités

thermodynamiques ne pourrait pas être bien étudiée par MBE, et mériterait éventuellement une étude avec une autre technique de croissance permettant des croissances avec des vitesses plus élevées (ablation laser, PLD, par exemple). Des croissances de solutions solides de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ , avec  $0 \leq x \leq 0.5$ , ont été ensuite réalisées par MBE avec succès, probablement du fait de la plus forte énergie de liaison Al-O et du facteur de tolérance de Goldschmidt plus favorable. Les couches obtenues sont de bonnes qualités structurales, épitaxiées et de faibles rugosités de surface. Le paramètre de maille hors plan diminue avec le taux de substitution  $x$ , allant jusqu'à  $c = 3.862 \text{ \AA}$ , comme attendu par une telle substitution de Ti par Al plus petit. Les propriétés fonctionnelles, telle que la conductivité électrique ou le coefficient Seebeck, n'ont toutefois pas pu être mesurées du fait de la trop forte résistivité électrique des échantillons. Nous n'avons donc pas pu confirmer ou infirmer que ce matériau est bien thermoélectrique de type p. L'hypothèse avancée quant à la faible conductivité électrique de l'échantillon est la présence de lacunes d'oxygène, qui induisent un dopage de type n, qui compenserait le dopage de type p apporté par l'aluminium dans la maille. De plus amples études sont nécessaires pour déterminer si tel est bien le cas, et s'il est possible de les combler pour faire apparaître ce dopage de type p. Autrement, des études de conductivités ioniques pourraient être intéressantes et complémentaires. Également, le contrôle de la composition *in-situ* en cours de croissance pourrait être amélioré par d'autres techniques basées sur la mesure optique des flux par absorption atomique, ce qui est en cours de développement à l'INL (projet ANR CEAS-OFM). Enfin, avant de prochains essais de croissance de nouvelles solutions solides thermoélectriques de type p de structure pérovskite, il conviendrait de pouvoir faire des calculs prédictifs de stabilité thermodynamique de la maille pour différents cations dopants, en ayant accès aux valences préférentielles des cations ainsi que la stabilité des lacunes d'oxygènes.

Pour finir, nous avons utilisé la méthode dite  $3\omega$  pour mesurer la conductivité thermique de couches minces thermoélectriques de type p de  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{CrO}_3$  (LSCO), qui sont électriquement conductrices, dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm et dont la conductivité thermique est encore inconnue. Les mesures  $3\omega$  ont été faites sur un banc de mesure au CETHIL en collaboration avec Pierre-Olivier Chapuis et avec l'aide de stagiaire et doctorant du CETHIL sur des échantillons contactés par « wire-bonding ». Tout d'abord, des mesures du coefficient thermique de la résistance électrique du fil d'or déposé en surface des échantillons, servant à la fois de moyen de chauffage par effet joule et de sonde de dissipation de la chaleur, ont dû être faites. Ensuite, la couche mince diélectrique, à insérer entre le fil d'or en surface et la couche thermoélectrique à mesurer, a dû être optimisée (épaisseur, propriétés diélectriques). Le choix s'est porté sur l'oxyde diélectrique  $\text{SiO}_2$  et différentes techniques de dépôts ont été testées. Des mesures diélectriques ont été réalisées en structures capacitives métal-isolant-métal (MIM) avec l'aide de Nicolas Baboux à l'INL (site INSA). La méthode de dépôt choisie est alors la méthode par pulvérisation cathodique permettant d'obtenir de bonnes propriétés diélectriques et une bonne commodité de dépôts sur plusieurs échantillons à la fois. Des mesures préliminaires de calibration de conductivité thermique ont été réalisées sur trois substrats isolants standards de référence (silice fondue,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{SrTiO}_3$ ). Ensuite, une couche mince de  $\text{SiO}_2$ , déposée sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , a été caractérisée comme référence pour préparer les mesures sur les échantillons comprenant la couche thermoélectrique LSCO dont la conductivité thermique est à mesurer. L'empilement complet des échantillons est le suivant :  $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{LSCO}/\text{SrTiO}_3(001)$ . Les mesures ont été effectuées pour deux épaisseurs de couche de  $\text{SiO}_2$  (192 nm initialement, 16 nm amincis par gravure sur la moitié de l'échantillon) afin de pouvoir extraire également les résistances thermiques d'interfaces. Les mesures réalisées à différentes températures, allant de 100 K à 350 K, indiquent des valeurs de conductivité thermique de LSCO allant de  $0.51 \pm 0.24$  à  $1.7 \pm 0.52 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  dans le cas d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de 192nm, et de  $0.25 \pm 0.33$  à  $1.8 \pm 0.83 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ , avec un point à  $9 \pm 4.1 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  qui paraît aberrant, dans le cas d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de 20nm d'épaisseur.

L'incertitude associée à ces mesures est importante du fait du caractère multicouche des échantillons, de la faible épaisseur des couches à caractériser, mais également à cause du possible manque de thermalisation de l'échantillon qui induit une incertitude importante sur la température réelle de l'échantillon. Le facteur de mérite final est donc d'environ 0.011, ce qui est environ 100 fois inférieur à la limite acceptable pour une utilisation commerciale. Des stratégies peuvent toutefois être mises en place pour augmenter ce facteur de mérite, comme les contraintes d'épitaxie par exemple. Il serait aussi intéressant de mesurer les conductivités thermiques de certaines couches réalisées pendant cette thèse, notamment  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{TiO}_3$  et  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ , pour compléter une éventuelle mesure de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck si ces dernières sont faites. De plus, le montage d'un banc de mesure  $3\omega$  sous pointes par Nicolas Baboux est en cours. Il permettrait de réaliser des mesures  $3\omega$  sans avoir à câbler les échantillons par wire-bonding. Aussi, des mesures complémentaires de conductivité thermique par une autre technique (thermoréflexance, TDTR, par exemple), ne nécessitant pas l'ajout de couche diélectrique, seraient intéressantes. Des mesures sur des couches de structure plus complexe (super-réseaux par exemple) pourraient alors ensuite être envisagées pour l'étude de l'impact des interfaces sur la dissipation de la chaleur (diffusion des phonons) dans le but d'améliorer le facteur de mérite ZT des oxydes thermoélectriques.

# Toward new p-type thermoelectric SrTiO<sub>3</sub>-based solid solutions

## Abstract

The objective of this thesis is the creation of a new p-type thermoelectric perovskite oxide based on SrTiO<sub>3</sub> by molecular beam epitaxy (MBE) and to characterize its structural, electrical and thermal properties. To begin with, we studied SrTiO<sub>3</sub> surface reconstructions depending on its chemical composition using electron diffraction. We demonstrated that monitoring the apparition of half-order streaks along the [210] azimuth of SrTiO<sub>3</sub> instead of the [100] azimuth allowed earlier detection of a titanium flux excess in real time. Next, large stoichiometry deviations were studied in Sr<sub>1+δ</sub>TiO<sub>3</sub> with  $-0.4 < \delta < 1.5$ . Structural properties of such compounds were studied to deduce the underlying growth mechanisms, such as vacancies creation or formation of stacking faults. Then, new SrTiO<sub>3</sub>-based solid solutions were grown by MBE to explore potential p-type semiconductor. Substituting the quadrivalent titanium by a trivalent ion allows the creation of holes as charge carrier and so it creates a p-type semiconductor. At first, In<sup>3+</sup> ion was used to create these solid solutions by titanium substitution, but such crystalline solid solution was not favorable at the usual growth temperatures, and lowering the temperature resulted in an amorphous layer of indium on the surface of the sample. Next, we tried growing similar solid solution but replacing indium by aluminum. We were able to grow Sr(Al<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> solid solutions on SrTiO<sub>3</sub> substrate with x ranging from 0.1 to 0.5. Their structural properties were studied but no electrical or thermal measurement were successfully performed. Lastly, an electrical measurement of the thermal conductivity of thin film was used. This technique, called the 3-omega method, allows the measurement of thermal conductivity of layer thinner than 100 nm. Using this method, we were able to estimate the thermal conductivity of p-type thermoelectric (Sr<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)CrO<sub>3</sub> thin films.

## Keywords

Sr(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution, SrTiO<sub>3</sub> cationic deviation, P-type SrTiO<sub>3</sub>, 3ω method, Molecular beam epitaxy, Thermoelectricity

# Vers de nouvelles solutions solides thermoélectriques de type p à base de SrTiO<sub>3</sub>

## Résumé

Cette thèse a pour but la création de nouveaux oxydes pérovskites thermoélectriques de type p à base de SrTiO<sub>3</sub> par épitaxie par jets moléculaires dans le but de mesurer leurs propriétés structurales, électriques et thermiques. Pour commencer, une étude des reconstructions de surface du SrTiO<sub>3</sub> dépendantes de la composition chimique a été menée à l'aide de la diffraction d'électron. Cette étude a montré que suivre l'apparition de franges d'ordre ½ selon l'azimut [210] du SrTiO<sub>3</sub> plutôt que l'azimut [100] permet d'augmenter l'efficacité de détection en temps réel d'un flux de titane excédentaire. Une étude de forte déviation à la stœchiométrie a également été étudiée pour les composés Sr<sub>1+δ</sub>TiO<sub>3</sub> pour -0.4 < δ < 1.5. L'analyse des propriétés structurales de ces échantillons a pour but d'étudier les mécanismes de croissance associés à de telles déviations stœchiométriques, comme la création de lacunes ou la formation de défaut d'empilement. D'autres paramètres pouvant impacter la formation de ces défauts, comme la vitesse de croissance et la température du substrat, ont également été étudiés. Ensuite, nous avons créé de nouvelles solutions solides à base de SrTiO<sub>3</sub> pour analyser de potentiels semiconducteurs de types p. Une substitution du titane quadrivalent par un ion trivalent permet la création de porteurs de charge positifs, les trous, et donc de créer un semi-conducteur de type p. Pour cela, l'ion In<sup>3+</sup> a été envisagé dans un premier temps mais il ne s'incorpore pas à température de dépôt classique et ségrège en surface à basse température. Contrairement à l'indium, l'aluminium se substitue au titane dans la structure du SrTiO<sub>3</sub>. Ainsi des solutions solides de Sr(Al<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ont été réalisées pour des taux de substitution x allant de 0.1 à 0.5. Les propriétés structurales de ces solutions solides ont été mesurées mais aucune mesure électrique (ou thermique) n'a pu être faite du fait de leur trop forte résistivité. Pour finir, une mesure électrique de la conductivité thermique de couches minces a été utilisée pour caractériser différents échantillons. Cette méthode, appelée méthode 3-oméga, permet de mesurer la conductivité thermique de substrats et de couches d'épaisseur inférieure à 100 nm. Nous avons ainsi pu estimer la conductivité thermique de couches minces de (Sr<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)CrO<sub>3</sub> thermoélectriques de type p.

## Mots clés

Solutions solides de Sr(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>, déviation cationique de SrTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> de type p, méthode 3ω, Epitaxie par jets moléculaires, Thermoélectricité

## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016 modifié par l'arrêté du 26 août 2022,

Vu la demande du directeur de thèse

Monsieur G. SAINT-GIRONS

et les rapports de

M. D. REMIENS  
Professeur - Institut d'Electronique de Microélectronique et de  
Nanotechnologies(IEMN - UMR CNRS 8520) - Université Polytechnique  
Hauts-de-France (UPHF)  
Campus Mont Houy, Bâtiment TMD - 59313 Valenciennes cedex

et de

M. A. TALLAIRE  
Directeur de Recherche CNRS - Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP - UMR CNRS  
8247) - École nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP) - 11 rue Pierre et Marie Curie  
75231 Paris Cedex 05

**Monsieur D'ESPERONNAT Marc**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

**Ecole doctorale** ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 24 février 2023

Pour le directeur de l'Ecole centrale de  
Lyon Le directeur de la Recherche

  
Christophe CORRE