

Toward new p-type thermoelectric SrTiO₃-based solid solutions

Abstract

The objective of this thesis is the creation of new p-type thermoelectric perovskite oxides based on SrTiO₃ by molecular beam epitaxy (MBE) and to characterize its structural, electrical and thermal properties. To begin with, we studied SrTiO₃ 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 SrTiO₃ instead of the [100] azimuth allowed earlier detection of a titanium flux excess in real time. Next, large stoichiometry deviation were studied in Sr_{1+ δ} TiO₃ 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 SrTiO₃-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, In³⁺ 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 aluminium. We were able to grow Sr(Al_xTi_{1-x})O₃ solid solutions on SrTiO₃ 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_{0.25}La_{0.75})CrO₃ thin films.

Keywords

Sr(Ti_{1-x}Al_x)O₃ solid solution, SrTiO₃ cationic deviation, P-type SrTiO₃, 3 ω method, Molecular beam epitaxy, Thermoelectricity

Vers de nouvelles solutions solides thermoélectriques de type p à base de SrTiO₃

Résumé

Cette thèse a pour but la création de nouveaux oxydes pérovskite thermoélectriques de type p à base de SrTiO₃ 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 SrTiO₃ dépendantes de sa composition chimique a été menée pour des à l'aide de la diffraction d'électron. Cette étude a montré que suivre l'apparition de frange d'ordre ½ selon l'azimut [210] du SrTiO₃ 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_{1+δ}TiO₃ 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 SrTiO₃ 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 In³⁺ 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 SrTiO₃. Ainsi des solutions solides de Sr(Al_xTi_{1-x})O₃ 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_{0.25}La_{0.75})CrO₃ thermoélectriques de type p.

Mots clés

Solutions solides de Sr(Ti_{1-x}Al_x)O₃, déviation cationique de SrTiO₃, SrTiO₃ de type p, méthode 3ω, Epitaxie par jets moléculaires, Thermoélectricité