**P-type thermoelectric Sr-doped LaCrO3 epitaxial films**

Abstract

The objective of this Ph.D. thesis is to epitaxially grow by molecular beam epitaxy (MBE) *p*-type thermoelectric La1-xSrxCrO3 films and study its structural and thermoelectric properties around room temperature as a function of key parameters such as A-site cationic substitution ratio (x), epitaxial strain, and cationic stoichiometry deviation. First, after the stoichiometry calibration series, the effects of the A-site cationic substitution ratio (0 ≤ x ≤ 0.4) on structural, electronic, and thermoelectric properties have been studied at room temperature. In particular, we have shown that films with x = 0.25 yield the largest thermoelectric power factor (0.32 μW⸱cm-1⸱K-2). On this basis, epitaxial strain effects have been studied with high-quality epitaxially-strained La0.75Sr0.25CrO3 (LSCO) thin films grown on different perovskite-oxide substrates, leading to a wide in-plane strain values (-2% ≤ *εxx* ≤ +1.75%). The investigation of structural properties (in-plane and out-of-plane lattice parameters, unit-cell volume) allowed to extract the Poisson ratio (*ν* = 0.32) as well as the bulk lattice constant (*a*LSCO = 3.876 Å) for the first time. Besides, we have shown that the electronic and thermoelectric properties of LSCO can be tuned by strain. The slight in-plane tensile strain provides the largest thermoelectric power factor to most relaxed films. Furthermore, the effects of cationic stoichiometry deviation on structural, electronic, and thermoelectric properties were studied at room temperature in epitaxially-strained (La0.75Sr0.25)1+δCrO3 thin films within a wide off-stoichiometry range (-0.3 ≤ δ ≤ 0.3). We have shown that electronic and thermoelectric properties can be greatly altered by the cationic stoichiometry deviation alters the properties, and that the slight B-site deficiency (δ ~ 0.15) enhances the thermoelectric power factor by around 70% concerning the stoichiometric film counterpart (δ = 0). Finally, the last part of this work mainly presents the epitaxial integration and structural properties of La0.75Sr0.25CrO3 films on silicon for the first time. These original results are of high interest for engineering various Sr-doped LaCrO3-based devices such as thermal energy harvesters, coolers, transparent diodes, photocatalyzers, etc.

Keywords

Perovskite La1-xSrxCrO3 solid solution, P-type semiconductor, Thermoelectricity, Heteroepitaxial film, Molecular beam epitaxy

**Films épitaxiés de LaCrO3 dopé au Sr thermoélectriques de type p**

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse était la croissance épitaxiale par épitaxie par jets moléculaires de films La1-xSrxCrO3 de structure pérovskite thermoélectriques de type *p* ainsi que leur étude structurale et thermoélectrique en fonctions de différents paramètres clés tels que le taux de substitution sur le site A (x), les déformations d’épitaxie et la déviation par rapport à la stœchiométrie cationique*.* Premièrement, après des séries de calibrations stœchiométriques, les effets de taux de substitution (0 ≤ x ≤ 0.4) sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques ont été étudiés à température ambiante. En particulier, nous avons montré que les films avec x = 0.25 produisait le plus grand facteur de puissance thermoélectrique (0.32 μW⸱cm-1⸱K-2). Sur cette base, les effets de déformations d’épitaxie ont été étudiés sur des films minces contraints de La0.75Sr0.25CrO3 (LSCO) crus sur différents substrats d’oxydes de structure pérovskite de différents paramètres de maille, induisant une large gamme de déformations dans le plan (-2% ≤ *εxx* ≤ +1.75%). L’étude des effets structuraux (paramètres de maile dans le plan et hors plan, ainsi que le volume de la maille) a permis d’extraire pour ma première fois le coefficient de Poisson (*ν* = 0.32) ainsi que le paramètre de maille de son homologue massif (*a*LSCO = 3.876 Å). De plus, nous avons montré que les propriétés électroniques et thermoélectriques de LSCO pouvaient être contrôlées par les déformations structurales. Une légère une déformation en tension dans le plan permet d’obtenir les plus facteurs de puissance thermoélectrique, en comparaison avec les films plus relaxés. Ensuite, les effets de la déviation par rapport à la stœchiométrie cationique sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques ont été étudiées pour des films épitaxiés contrains de (La0.75Sr0.25)1+δCrO3 avec une large gamme de composition (-0.3 ≤ δ ≤ 0.3). Nous avons montré pour la première fois que les propriétés électroniques et thermoélectriques peuvent être grandement altérées par la déviation par rapport à la stœchiométrie cationique et que des lacunes sur le site B (δ ~ 0.15) augmentent le facteur de puissance thermoélectrique de 70% par rapport à la stœchiométrie (δ ~ 0). Finalement, la dernière partie de manuscrit présente l’intégration monolithique par épitaxie de films LSCO sur silicium ainsi que leur étude structurale. Ces résultats originaux sont de fort intérêt pour de nombreux composants potentiels à base de LaCrO3 dopés au Sr tels que des récupérateurs d’énergie thermique, refroidisseurs, diodes transparentes, photocatalyseurs, etc…

Mots clés

Solution solide de structure pérovskite La1-xSrxCrO3, Semiconducteur de type p, Thermoélectricité, Films hétéroépitaxiés, Epitaxie par jets moléculaires