



**HAL**  
open science

# Oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie thermique sur puce

Romain Bachelet

► **To cite this version:**

Romain Bachelet. Oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie thermique sur puce. Matériaux. Université de Lyon; École Centrale de Lyon, 2023. tel-04742590

**HAL Id: tel-04742590**

**<https://hal.science/tel-04742590v1>**

Submitted on 18 Oct 2024

**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.



## HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

**DE L'UNIVERSITE DE LYON opérée  
au sein de l'Ecole Centrale de Lyon**

Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Soutenue publiquement le 19 décembre 2023 à l'ECL, par :

**Romain BACHELET**

---

# Oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie thermique sur puce

---

***Devant le jury composé de :***

Mme Laurence Méchin	Directrice de Recherche CNRS, GREYC	Rapporteure
Mme Nathalie Lemée	Professeure, Univ. Picardie, LPMC	Rapporteure
M. Olivier Bourgeois	Directeur de Recherche CNRS, Institut Néel	Rapporteur
M. Arnaud Brioude	Professeur, Univ. Claude Bernard Lyon 1, LMI	Examinateur
Mme Ségolène Callard	Professeure, Ecole Centrale de Lyon, INL	Examinatrice
M. Guillaume Saint-Girons	Directeur de Recherche CNRS, INL	Examinateur



# Contenu

<b>Contenu</b>		<b>3</b>
<b>1.</b>	<b>Curriculum vitae</b>	<b>6</b>
<b>1.1</b>	<b>Formation / Diplômes</b>	<b>6</b>
<b>1.2</b>	<b>Expériences professionnelles</b>	<b>6</b>
<b>1.3</b>	<b>Productions scientifiques</b>	<b>6</b>
1.3.1	Brevet (1)	7
1.3.2	Déclaration d'invention (1)	7
1.3.3	Chapitres d'ouvrages (4)	7
1.3.4	Articles dans des revues internationales à comité de lecture (>75)	7
1.3.5	Conférences invitées dans des congrès ou laboratoires	14
1.3.5.1	En tant qu'orateur (10)	14
1.3.5.2	En tant que coauteur (16)	15
1.3.6	Communications orales dans des congrès	17
1.3.6.1	En tant qu'orateur (22)	17
1.3.6.2	En tant que coauteur (> 25)	19
1.3.7	Synthèse bibliométrique	21
<b>1.4</b>	<b>Projets de recherche contractuels</b>	<b>22</b>
1.4.1	Soumis en 2023 (6)	22
1.4.2	En tant que coordinateur (6)	23
1.4.3	En tant que responsable scientifique (3)	24
1.4.4	En tant que participant (20)	24
<b>1.5</b>	<b>Autres activités et responsabilités diverses</b>	<b>27</b>
1.5.1	Encadrements	27
1.5.1.1	Doctorants et Post-doctorants (9)	27
1.5.1.2	Etudiants de Masters en stage de recherche (7)	28
1.5.2	Enseignements dispensés	29
1.5.3	Responsabilités collectives	30
1.5.4	Co-organisation de colloques scientifiques	30
1.5.4.1	Colloques internationaux (3)	30
1.5.4.2	Colloques nationaux (7)	30
1.5.5	Expertise de thèses, projets et articles	31
1.5.5.1	Membre de Jury de thèses, hors co-encadrements (>4)	31
1.5.5.2	Projets internationaux et nationaux	31
1.5.5.3	Articles de revues internationales à comité de lecture	31
<b>2</b>	<b>Activités de recherche</b>	<b>32</b>
<b>2.1</b>	<b>Parcours de recherche</b>	<b>32</b>
2.1.1	Thèse de doctorat (2003-2006)	32
2.1.2	Post-doctorat (2007-2011)	33

# Contenu

---

2.1.2.1	Etudes de substrats d'oxydes monocristallins de structure pérovskite et nanostructures d'oxydes auto-organisées .....	33
2.1.2.2	Croissance de couches d'oxydes fonctionnels par ablation laser (PLD) .....	35
2.1.2.3	Intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium par épitaxie .....	37
2.1.3	Chargé de recherche CNRS (2011-présent).....	38
<b>2.2</b>	<b>Contexte scientifique de la thématique de recherche.....</b>	<b>39</b>
2.2.1	Contexte de la microélectronique et sociétal .....	39
2.2.2	Oxydes fonctionnels .....	41
2.2.2.1	Présentation générale .....	41
2.2.2.2	Opportunités pour la récupération d'énergie .....	41
2.2.3	Couches minces épitaxiées et intégration sur Si .....	43
2.2.3.1	Paramètres clefs .....	43
2.2.3.2	Couches tampons d'oxydes sur semiconducteurs.....	47
2.2.3.3	Intérêts de la MBE d'oxydes .....	49
<b>2.3</b>	<b>Couches minces d'oxydes pyroélectriques .....</b>	<b>52</b>
2.3.1	Introduction .....	52
2.3.1.1	Mécanismes intrinsèques et principes de fonctionnement .....	52
2.3.1.2	Etat de l'art .....	55
2.3.2	Impact de l'épitaxie (voir <i>Annexe 1</i> ).....	59
2.3.2.1	Propriétés structurales .....	60
2.3.2.2	Propriétés pyroélectriques par des mesures statiques .....	61
2.3.2.3	Propriétés pyroélectriques par des mesures dynamiques .....	61
2.3.2.4	Conclusions de cette étude .....	62
2.3.3	Impact du coefficient de dilatation thermique du substrat .....	63
2.3.3.1	Propriétés structurales .....	63
2.3.3.2	Propriétés ferroélectriques et diélectriques.....	64
2.3.3.3	Propriétés pyroélectriques .....	65
2.3.3.4	Conclusions de cette étude .....	66
2.3.4	Impact de l'anisotropie structurale.....	67
2.3.4.1	Propriétés structurales .....	67
2.3.4.2	Propriétés ferroélectriques.....	68
2.3.4.3	Propriétés pyroélectriques .....	69
2.3.4.4	Conclusions de cette étude .....	69
2.3.5	Conclusions et perspectives .....	70
<b>2.4</b>	<b>Couches minces d'oxydes thermoélectriques.....</b>	<b>71</b>
2.4.1	Introduction .....	71
2.4.1.1	Mécanismes intrinsèques et principes de fonctionnement .....	71
2.4.1.2	Etat de l'art .....	73
2.4.2	Couches de SrTiO <sub>3</sub> dopé La de type <i>n</i> (voir <i>Annexe 2</i> ).....	76
2.4.2.1	Etat de l'art .....	77
2.4.2.2	Propriétés à l'état de l'art (voir <i>Annexe 2</i> ).....	78
2.4.2.3	Propriétés plasmoniques et photoniques.....	81
2.4.2.4	Conclusions et perspectives.....	82
2.4.3	Couches de LaCrO <sub>3</sub> dopé Sr de type <i>p</i> (voir <i>Annexe 3</i> ).....	82
2.4.3.1	Etat de l'art .....	83
2.4.3.2	Optimisation du dopage .....	84
2.4.3.3	Effet des déformations d'épitaxie (voir <i>Annexe 3</i> ) .....	86

# Contenu

---

2.4.3.4	Effet de la déviation par rapport à la stœchiométrie cationique .....	88
2.4.3.5	Conclusions et perspectives.....	90
<b>2.5</b>	<b>Conclusion générale sur mes activités de recherche .....</b>	<b>92</b>
<b>3</b>	<b>Projet de recherche .....</b>	<b>93</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>93</b>
<b>3.2</b>	<b>Oxydes thermoélectriques améliorés .....</b>	<b>93</b>
3.2.1	Vers de nouvelles solutions solides de type $p$ .....	94
3.2.2	Augmentation du facteur de mérite ZT par ingénierie phononique .....	95
3.2.2.1	Solutions solides originales.....	96
3.2.2.2	Nanostructures originales: super-réseaux ultimes .....	97
<b>3.3</b>	<b>Fabrication d'un micromodule fonctionnel à base d'oxydes .....</b>	<b>98</b>
3.3.1	Nouveaux procédés de microfabrication .....	98
3.3.2	Amélioration du rendement par ajout de transferts radiatifs .....	99
<b>3.4</b>	<b>Nouveaux oxydes pyroélectriques sans plomb.....</b>	<b>99</b>
3.4.1	Nouveaux oxydes pyroélectriques et ingénierie des contraintes .....	100
3.4.2	Modules pyroélectriques-thermoélectriques hybrides .....	101
<b>3.5</b>	<b>Perspectives à plus long terme .....</b>	<b>101</b>
3.5.1	Routage thermique intelligent .....	101
3.5.2	Substitution partielle anionique et matériaux 2D.....	102
<b>3.6</b>	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>102</b>
<b>4</b>	<b>Références .....</b>	<b>103</b>
<b>5</b>	<b>Annexes .....</b>	<b>112</b>

# 1. Curriculum vitae

## 1.1 Formation / Diplômes

---

2003 – 2006	<b>Thèse de Doctorat</b> <i>"Films minces d'oxydes élaborés par sol-gel, épitaxiés et nanostructurés par traitements thermiques post-dépôts"</i> dirigée par R. Guinebretière et A. Boulle Laboratoire SPCTS-CNRS (maintenant IRCER), Université de Limoges, France (Félicitations du Jury)
2002 – 2003	<b>DEA "Matériaux oxydes et traitements de surfaces"</b> Université de Limoges, France
2001 – 2003	<b>Diplôme d'ingénieur de l'ENSCI, Limoges, France</b>

---

## 1.2 Expériences professionnelles

---

2011 – Présent	<b>Chargé de Recherche CNRS à l'INL, Lyon (France)</b> Equipe "Matériaux Fonctionnels et Nanostructures" (Ecole Centrale de Lyon) <a href="https://inl.cnrs.fr/equipe-materiaux/">https://inl.cnrs.fr/equipe-materiaux/</a> Activités principales: - Croissance et intégration d'oxydes fonctionnels complexes sur Si par MBE - Gestion thermique sur puce avec des couches thermo- et pyro-électriques
2007 – 2011	<b>Post-Doctorat à l'ICMAB-CSIC, Barcelone (Espagne)</b> Equipe "Magnetic Materials and Functional Oxides" <a href="https://www.icmab.es/mmfo">https://www.icmab.es/mmfo</a> Activités principales: Croissance d'hétérostructures épitaxiées d'oxydes multiferroïques par PLD Mécanismes de croissance; Nanostructures auto-organisées; Intégration sur Si
2003 – 2006	<b>Doctorat au laboratoire SPCTS-CNRS, Limoges (France)</b> Equipe "Organisation structurale multi-échelle des matériaux" <a href="https://www.ircer.fr/recherche/axe3">https://www.ircer.fr/recherche/axe3</a> Activités principales: Elaboration de nanostructures auto-organisées d'oxydes épitaxiés par CSD Mécanismes de croissance et caractérisations structurales (XRD, XRR et AFM)

---

## 1.3 Productions scientifiques

Seuls les brevets, chapitres, articles dans des revues internationales à comité de lecture, les conférences invitées et une sélection de communications orales dans des congrès scientifiques sont mentionnés ici.

Les étudiants que j'ai (co)encadrés sont soulignés.

### 1.3.1 Brevet (1)

1. *Traitement d'un film mince par plasma d'hydrogène et polarisation pour en améliorer la qualité cristalline*  
J. Delchevalrie, J. C. Arnault, S. Saada, **R. Bachelet**  
Brevet déposé le 13 septembre 2019.  
Ref brevet: FR1910128  
Date de dépôt international : le 11 septembre 2020.

*Treatment of a thin film by hydrogen plasma and polarisation in order to improve the crystalline quality thereof*

J Delchevalrie, JC Arnault, S Saada, **R Bachelet**  
**US Patent** App. 17/642,530  
Date de publication : 13/10/2022  
Num de dépôt : 17642530

### 1.3.2 Déclaration d'invention (1)

1. *Soft lift-off with novel sacrificial layer for microfabrication of oxide devices*  
R. Moalla, J.-L. Leclercq, G. Saint-Girons, and **R. Bachelet**  
Déclaration d'invention déposée  
*Invention développée dans le cadre de l'ANR MITO que je porte et qui a pour objectif la microfabrication d'un module thermoélectrique à base d'oxydes fonctionnels sur Si.*

### 1.3.3 Chapitres d'ouvrages (4)

1. *Energy conversion*  
**Coordination: R. Bachelet**  
Chapter of the white paper/book from the workgroup 3 within the GDR NAME "NANOmaterials for Energy applications" (2022)  
[https://gdname.files.wordpress.com/2022/06/gdr\\_name\\_white\\_paper\\_chap3\\_130522.pdf](https://gdname.files.wordpress.com/2022/06/gdr_name_white_paper_chap3_130522.pdf)
2. *Des oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie*  
**R. Bachelet**  
**Invited review** article for the Chapter 3 "Grappillage et microstockage d'énergie" in the French CNRS-INSIS book "*Inventer l'avenir – L'ingénierie se met au vert*", by Martine Meireles-Masbernat, Laurent Nicolas and Abdelilah Slaoui (dir.), CNRS Editions, August 2019.  
<https://www.cnrseditions.fr/catalogue/sciences-de-l-ingenieur/inventer-l-avenir/>
3. *Development of Epitaxial Oxide Ceramics Nanomaterials Based on Chemical Strategies on Semiconductor Platforms*  
A. Carretero-Genevri, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, R. Moalla, J. M. Vila-Funqueiriño, B. Rivas-Murias, F. Rivadulla, J. Rodriguez-Carvajal, A. Gomez, J. Gazquez, M. Gich, N. Mestres  
"*Advanced Ceramic Materials*" Book Chapter, *Advanced Materials Series*, Wiley, 2016  
[Ashutosh Tiwari](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119242598) (Editor), [Rosario A. Gerhardt](#) (Editor), [Magdalena Szutkowska](#) (Editor)  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119242598>
4. *Etude par diffraction des rayons X de la microstructure de couches épitaxiées imparfaites*  
A. Bouille, R. Guinebretière, F. Conchon, **R. Bachelet**, and A. Dauger  
Chapter 10 of the book « *Rayons X et Matière: RX 2006* », Editions Lavoisier, 2006  
<https://www.lavoisier.fr/livre/physique/rayons-x-et-matiere/goudeau/descriptif-9782746213852>

### 1.3.4 Articles dans des revues internationales à comité de lecture (>75)

1. *Atomically-flat Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111) pseudo-substrate*  
**R. Bachelet** and G. Saint-Girons

- J. Vac. Sci. Technol. A**, *submitted* (for the special topic collections on “Commemorating the Career of Frederick J. Walker”; <https://publishing.aip.org/publications/journals/special-topics/jva/commemorating-the-career-of-frederick-j-walker/>)
- Integration of epitaxial LiNbO<sub>3</sub> thin films with silicon technology*  
A. Bartasyte, S. Oliveri, S. Boujnah, S. Margueron, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, D. Albertini, B. Gautier, P. Boulet, I. Nuta, E. Blanquet, V. Astié, and J.-M. Decams  
**Nanotechnology**, *under revision* (for the special topic collections on the RENATECH French network; <https://iopscience.iop.org/journal/0957-4484/page/focus-renatech>)
  - Strain generated by the stacking faults in epitaxial SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>N</sub> Ruddlesden-Popper structures*  
G. Saint-Girons, C. Furgeaud, L. Largeau, A. Danescu, **R. Bachelet**, **M. Bouras**  
**Journal of Applied Crystallography** 56 (2023); <https://doi.org/10.1107/S1600576723006945>
  - Efficient optimization of high-quality epitaxial lithium niobate thin films by Chemical Beam Vapour Deposition: impact of cationic stoichiometry*  
A.L. Pellegrino, E. Wagner, F. Lo Presti, W. Maudez, S. Kolb, R. Rani, A. Bernard, S. Guy, A. Gassenq, M. Raevskaia, C. Grillet, **R. Moalla**, C. Botella, **R. Bachelet**, B. Masenelli, J.-M. Bluet, S. Cueff, P. Chapon, G. Benvenuti, and G. Malandrino  
**Advanced Materials Interfaces** 2300535 (2023); <https://doi.org/10.1002/admi.202300535>
  - Ferroelectric Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> films with improved endurance by low temperature epitaxial growth on seed layers*  
T. Song, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, I. Fina, and F. Sánchez  
**Nanoscale** 15, 5293 (2023); <https://doi.org/10.1039/D2NR05935E>
  - Integration of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Crystalline Films on Silicon towards High-Rate Performance Lithionic Devices*  
S. Lacey, E. Gilardi, G. Müller, A. Elisabeth, C. Merckling, G. Saint-Girons, C. Botella, **R. Bachelet**, D. Pergolesi, and M. El Kazzi  
**ACS Applied Materials & Interfaces** 15, 1535 (2023); <https://doi.org/10.1021/acsami.2c17073>
  - Assessing the insulating properties of an ultrathin SrTiO<sub>3</sub> shell grown around GaAs nanowires with molecular beam epitaxy*  
N. Peric, T. Dursap, J. Becdelievre, M. Berthe, A. Addad, P. Rojo Romeo, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, O. Lancry, S. Legendre, L. Biadala, J. Penuelas and B. Grandidier  
**Nanotechnology** 33, 375702 (2022); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac7576>
  - Tunable optical anisotropy in epitaxial phase-change VO<sub>2</sub> thin films*  
J. John, A. Slassi, J. Sun, Y. Sun, **R. Bachelet**, J. Penuelas, G. Saint-Girons, R. Orobtschouk, S. Ramathan, A. Calzolari and S. Cueff  
**Nanophotonics** (2022); <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0153>
  - Impact of La concentration on ferroelectricity of La-doped HfO<sub>2</sub> epitaxial thin films*  
T. Song, H. Tan, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, I. Fina and F. Sanchez  
**ACS Applied Electronic Materials** 3, 11, 4809 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00672>  
*Selected by the editors as a featured article from all ACS journals*
  - Giant tuning of electronic and thermoelectric properties by epitaxial strain in p-type Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> transparent thin films*  
D. Han, **R. Moalla**, V. Giordano, **M. d'Esperonnat**, C. Botella, R. Debord, S. Pailhès, G. Saint-Girons and **R. Bachelet**  
**ACS Applied Electronic Materials** 3, 8, 3461-3471 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00425>  
*Fait Marquant INL, INSIS et dr7 (CNRS Hebdo)*  
<https://www.insis.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/controler-les-proprietes-electroniques-et-thermoelectriques-par-des-deformations-depitaxie>
  - Thickness effect on the ferroelectric properties of La-doped HfO<sub>2</sub> epitaxial films down to 4.5 nm*  
T. Song, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, N. Dix, I. Fina and F. Sánchez  
**Journal of Materials Chemistry C** 9, 12224 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1TC02512K>

12. *Epitaxial Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> thin films by molecular beam epitaxy: Structural, electrical, and optical properties*  
P. John, M. Al Khalfioui, C. Deparis, A. Welk, C. Lichtensteiger, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, H. Rotella, M. Hugues, M. Grundmann, and J. Zúñiga-Pérez  
**Journal of Applied Physics** 130, 065104 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0057307>
13. *Stabilization of the Ferroelectric Phase in Epitaxial Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Enabling Coexistence of Ferroelectric and Enhanced Piezoelectric Properties*  
T. Song, H. Tan, N. Dix, R. Moalla, J. Lyu, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**, F. Sánchez, and I. Fina  
**ACS Applied Electronic Materials** 3, 5, 2106-2113 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00122>
14. *Sensitive RHEED signature of Ti-excess enabling enhanced cationic composition control during the molecular beam epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> based solid solutions*  
M.R.P. Ghaleh, M. d'Esperonnat, C. Botella, S. Cuff, **R. Bachelet**, and G. Saint-Girons  
**CrystEngComm** 23, 2269 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1CE00013F>
15. *Spectroscopic ellipsometry: A sensitive tool to monitor domains formation during the bias enhanced nucleation of heteroepitaxial diamond*  
J. Delchevalrie, S. Saada, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, and J.C. Arnault  
**Diamond & Related Materials** 112, 108246 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108246>
16. *Epitaxial ferroelectric La-doped Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films*  
T. Song, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, R. Solanas, I. Fina, and F. Sanchez  
**ACS Applied Electronic Materials** 2, 3221 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00560>
17. *Chemically vapor deposited Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as a material platform for quantum technologies*  
N. Harada, A. Ferrier, D. Serrano, M. Persechino, E. Briand, **R. Bachelet**, I. Vickridge, J.-J. Ganem, P. Goldner, and A. Tallaire  
**Journal of Applied Physics** 128, 055304 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0010833>
18. *Epitaxial diamond on Ir / SrTiO<sub>3</sub> / Si (001): from sequential material characterizations to fabrication of lateral Schottky diodes*  
J. C. Arnault, K. H. Lee, J. Delchevalrie, J. Penuelas, L. Mehmel, O. Brinza, S. Temgoua, I. Stenger, J. Letellier, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**, R. Issaoui, A. Tallaire, J. Achard, J. Barjon, D. Eon, C. Ricolleau, and S. Saada  
**Diamond and Related Materials** 105, 107768 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107768>
19. *Poisson ratio and bulk lattice constant of (Sr<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)CrO<sub>3</sub> from strained epitaxial thin films*  
D. Han, M. Bouras, C. Botella, A. Benamrouche, B. Canut, G. Grenet, G. Saint-Girons, and **R. Bachelet**  
**Journal of Applied Physics** 126, 085304 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5101049>
20. *Perovskite-oxide based hyperbolic metamaterials*  
M. Bouras, D. Han, S. Cuff, **R. Bachelet**, and G. Saint-Girons  
**ACS Photonics** 6, 1755 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00485>  
*Highlight in the web site of INSIS-CNRS (02/09/2019):*  
<https://insis.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/des-metamateriaux-hyperboliques-pour-la-photonique-infrarouge>
21. *Enhanced ferroelectricity in epitaxial Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films integrated with Si(001) using SrTiO<sub>3</sub> templates*  
J. Lyu, I. Fina, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, S. Estandia, J. Gazquez, J. Fontcuberta, and F. Sanchez  
**Applied Physics Letters** 114, 222901 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5096002>
22. *Structural properties of strained epitaxial La<sub>1+x</sub>CrO<sub>3</sub> thin films*  
D. Han, M. Bouras, C. Botella, A. Benamrouche, B. Canut, G. Grenet, G. Saint-Girons, and **R. Bachelet**  
**Journal of Vacuum Science and Technology A** 37, 021512 (2019); <https://doi.org/10.1116/1.5082185>
23. *Epitaxial La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films on silicon with excellent magnetic and electric properties by combining physical and chemical methods*  
J. M. Vila-Fungueiriño, J. Gazquez, C. Magén, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**, and A. Carretero-Genevriev  
**Science and Technology of Advanced Materials** 19, 702 (2018);  
<https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1520590>

24. *Large anisotropy of ferroelectric and pyroelectric properties in heteroepitaxial layers*  
R. Moalla, S. Cueff, J. Penuelas, B. Vilquin, G. Saint-Girons, N. Baboux, and R. Bachelet  
**Scientific Reports** 8, 4332 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22349-y>
25. *Huge gain in pyroelectric energy conversion through epitaxy for integrated self-powered nanodevices*  
R. Moalla, B. Vilquin, G. Saint-Girons, G. Le Rhun, E. Defay, G. Sebald, N. Baboux, and R. Bachelet  
**Nano Energy** 41, 43 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.001>  
*Highlight in the web site of INL*
26. *Unified modeling of the thermoelectric properties in SrTiO<sub>3</sub>*  
G. Bouzerar, S. Thébaud, C. Adessi, R. Debord, M. Apreutesei, R. Bachelet, and S. Pailhès  
**Europhysics Letters (EPL)** 118, 67004 (2017); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/118/67004>
27. *Electric and mechanical switching of ferroelectric and resistive states in semiconducting BaTiO<sub>3-δ</sub> films on silicon*  
A. Gomez, J.M. Vila-Funqueiriño, R. Moalla, G. Saint-Girons, J. Gazquez, M. Varela, R. Bachelet, M. Gich, F. Rivadulla, and A. Carretero-Genevri  
**Small** 13, 1701614 (2017); <https://doi.org/10.1002/sml.201701614>  
*Highlight in the web site of INSIS-CNRS (15/01/2018):*  
<http://www.cnrs.fr/insis/recherche/actualites/2018/01/dispositif-silicium.htm>
28. *Thermoelectric La-doped SrTiO<sub>3</sub> epitaxial layers with single-crystal quality: from nano to micrometers*  
M. Apreutesei, R. Debord, M. Bouras, P. Regreny, C. Botella, A. Benamrouche, A. Carretero-Genevri, J. Gazquez, G. Grenet, S. Pailhès, G. Saint-Girons, and R. Bachelet  
**Science and Technology of Advanced Materials** 18, 430 (2017);  
<https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1336055>  
*Illustration de ce résultat dans un article de « CNRS Le Journal » de février 2020:*  
<https://lejournel.cnrs.fr/articles/quand-linternet-des-objets-grappille-de-lenergie>
29. *High ferroelectric polarization in c-oriented BaTiO<sub>3</sub> epitaxial films on SrTiO<sub>3</sub>/Si(001)*  
M. Scigaj, C.H. Chao, J. Gazquez, I. Fina, R. Moalla, G. Saint-Girons, M.F. Chisholm, G. Herranz, J. Fontcuberta, R. Bachelet, and F. Sanchez  
**Applied Physics Letters** 109, 122903 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4962836>
30. *Chemical reactivity between sol-gel deposited Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> layers and their GaAs substrates*  
B. Meunier, L. Largeau, P. Regreny, J. Penuelas, R. Bachelet, B. Vilquin, B. Wague, and G. Saint-Girons  
**CrystEngComm** 18, 7494 (2016), <https://doi.org/10.1039/C6CE01276K>
31. *Oxide single-crystal surfaces: a playground for self-assembled oxide nanostructures*  
R. Bachelet  
**Frontiers in Physics** 4, 36 (2016), <https://doi.org/10.3389/fphy.2016.00036>  
*Invited mini review* (Frontiers in Physics: Condensed Matter physics) in the research topic "Formation Mechanisms of Functional Oxides
32. *Epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> on silicon: the knitting machine strategy*  
G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Moalla, B. Meunier, L. Louahadj, B. Canut, A. Carretero-Genevri, J. Gazquez, P. Regreny, C. Botella, J. Penuelas, M.G. Silly, F. Sirotti, and G. Grenet  
**Chemistry of Materials** 28, 5347 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01260>  
*Highlight in the web site of INL*
33. *GaAs nanowires with oxidation proof-arsenic capping for the growth of epitaxial shell*  
X. Guan, J. Becdelievre, A. Benali, C. Botella, G. Grenet, P. Regreny, N. Chauvin, N.P. Blanchard, X. Jaurand, G. Saint-Girons, R. Bachelet, M. Gendry, and J. Penuelas  
**Nanoscale** 8, 15637 (2016) ; <https://doi.org/10.1039/C6NR04817J>
34. *GaAs core / SrTiO<sub>3</sub> shell nanowires grown by molecular beam epitaxy*  
X. Guan, J. Becdelievre, B. Meunier, A. Benali, G. Saint-Girons, R. Bachelet, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, N.P. Blanchard, X. Jaurand, M.G. Silly, F. Sirotti, N. Chauvin, M. Gendry, and J. Penuelas  
**Nano Letters** 16, 2393 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05182>

*Highlight in the web site of INL*

35. *Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium*  
H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, **R. Bachelet**, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissière, K. H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault  
**Diamond & Related Materials** 66, 188 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.04.006>
36. *Epitaxy of iridium on SrTiO<sub>3</sub>/Si(001): a promising scalable substrate for diamond heteroepitaxy*  
K.H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault, R. Moalla, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**, H. Bensalah, I. Stenger, J. Barjon, A. Tallaire, J. Achard  
**Diamond & Related Materials** 66, 67 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.018>
37. *Dramatic effect of thermal expansion mismatch on the structural, dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties in low-cost epitaxial PZT films on SrTiO<sub>3</sub> and Si*  
R. Moalla, B. Vilquin, G. Saint-Girons, G. Sebald, N. Baboux, and **R. Bachelet**  
**CrystEngComm** 18, 1887 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5CE02311D>
38. *Pyroelectricity of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> films grown by sol-gel process on silicon*  
R. Moalla, G. Le Rhun, E. Defay, N. Baboux, G. Sebald, and **R. Bachelet**  
**Thin Solid Films** 601, 80 (2016) ; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.073>
39. *The role of titanium at the SrTiO<sub>3</sub>/GaAs epitaxial interface*  
B. Meunier, **R. Bachelet**, G. Grenet, C. Botella, P. Regreny, L. Largeau, J. Penuelas, and G. Saint-Girons  
**Journal of Crystal Growth** 433, 139 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.013>
40. *Epitaxial Manganite freestanding bridges for low power pressure sensors*  
D. Le Bourdais, G. Agnus, T. Maroutian, V. Pillard, P. Aubert, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, B. Vilquin, E. Lefeuvre, and P. Lecoer  
**Journal of Applied Physics** 118, 124509 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4931885>
41. *Integration of functional oxides on SOI for agile silicon photonics*  
P. Rojo Romeo, X. Hu, S. Cuffe, B. Wague, R. Orobtcouk, B. Vilquin, **R. Bachelet**, G. Grenet, C. Dubourdieu, P. Regreny, G. Saint-Girons, P. Castera, A.M. Gutierrez, N. Sanchez, T. Angelova, P. Sanchis, S. Abel, J. Fompeyrine  
**IEEE (ICTON 2015 proceedings)**, DOI: [10.1109/ICTON.2015.7193606](https://doi.org/10.1109/ICTON.2015.7193606)
42. *Integration of functional complex oxide nanomaterials on silicon*  
J. M. Vila-Funqueiriño **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, M. Gendry, M.Gich, J. Gazquez, E. Ferain, F. Rivadulla, J. Rodriguez-Carvajal, N. Mestres, and A. Carretero-Genevri  
**Frontiers in Physics** 3, 38 (2015), <https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00038>  
*Invited review (Condensed Matter physics) in the research topic "Formation Mechanisms of Functional Oxides Nanostructures"*
43. *X-ray Photoelectron Spectroscopy and Diffraction investigation of a Metal-Oxide-Semiconductor heterostructure: Pt/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si (111)*  
D. Ferrah, M. El Kazzi, G. Niu, C. Botella, J. Penuelas, Y. Robach, L. Louahadj, **R. Bachelet**, L. Largeau, G. Saint-Girons, Q. Liu, B. Vilquin, and G. Grenet  
**Journal of Crystal Growth** 416, 118 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.001>
44. *Structural study and ferroelectricity of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on silicon grown by molecular beam epitaxy*  
L. Mazet, **R. Bachelet**, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, R. Cours, S. Schamm-Chardon, G. Saint-Girons, and C. Dubourdieu  
**Journal of Applied Physics** 116, 214102 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4902165>
45. *Functional spinel oxide heterostructures on silicon*  
**R. Bachelet**, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, G. Niu, B. Vilquin, G. Saint-Girons, and F. Sánchez  
**CrystEngComm** 16, 10741 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4CE01817F>

46. *Epitaxial ferromagnetic oxide thin films on silicon with atomically sharp interfaces*  
P. de Coux, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, L. Lupina, G. Niu, T. Schroeder, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Applied Physics Letters** 105, 012401 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4887349>
47. *Phase transitions in [001]-oriented morphotropic  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$  thin film deposited onto  $SrTiO_3$ -buffered Si substrate*  
Y. Shi, M. Cuffe, G. Niu, G. Le Rhun, B. Vilquin, G. Saint Girons, R. Bachelet, B. Gautier, Y. Robach, P. Gemeiner, N. Guiblin, E. Defay, and B. Dkhil  
**Journal of Applied Physics** 115, 214108 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4881818>
48. *Molecular beam epitaxy of  $SrTiO_3$  on  $GaAs(001)$ :  $GaAs$  surface treatment and structural characterization of the oxide layer*  
L. Louahadj, R. Bachelet, P. Regreny, L. Largeau, C. Dubourdieu, and G. Saint-Girons  
**Thin Solid Films** 563, 2 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.062>
49. *Ferroelectric  $Pb(Zr,Ti)O_3$  epitaxial layers on  $GaAs$*   
L. Louahadj, D. Le Bourdais, L. Largeau, G. Agnus, L. Mazet, R. Bachelet, P. Regreny, D. Albertini, V. Pillard, C. Dubourdieu, B. Gautier, P. Lecoeur, and G. Saint-Girons  
**Applied Physics Letters** 103, 212901 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4831738>
50. *Large out-of-plane ferroelectric polarization in flat epitaxial  $BaTiO_3$  on  $CoFe_2O_4$  heterostructures*  
N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, L. Fàbrega, C. Kanamadi, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Applied Physics Letters** 102, 172907 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4803943>
51. *Ultra-flat  $BaTiO_3$  epitaxial films on  $Si(001)$  with large out-of-plane polarization*  
M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Applied Physics Letters** 102, 112905 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4798246>
52. *Nanoscale laterally modulated properties of oxide ultrathin films by substrate termination replica through layer-by-layer growth*  
C. Ocal, R. Bachelet, L. Garzón, M. Stengel, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Chemistry of Materials** 24, 4177 (2012); <https://doi.org/10.1021/cm302444s>
53. *Mechanisms of epitaxy and defects at the interface in ultrathin YSZ films on  $Si(001)$*   
P. de Coux, R. Bachelet, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**CrystEngComm** 14, 7851 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CE26155C>
54. *Laterally confined two dimensional electron gases in self-patterned  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interfaces*  
M. Foerster, R. Bachelet, V. Laukhin, J. Fontcuberta, G. Herranz, and F. Sánchez  
**Applied Physics Letters** 100, 231607 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4728109>
55. *X-ray interference effects on the determination of structural data in ultrathin  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$*   
D. Pesquera, X. Marti, V. Holy, R. Bachelet, G. Herranz, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 99, 221901 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663574>
56. *Domain matching epitaxy of ferrimagnetic  $CoFe_2O_4$  thin films on  $Sc_2O_3/Si(111)$*   
F. Sánchez, R. Bachelet, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, L. Tarnawska, P. Zaumseil, T. Schroeder, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 99, 211910 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663216>
57.  *$CoFe_2O_4$ /buffer layer ultrathin heterostructures on  $Si(001)$*   
R. Bachelet, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Journal of Applied Physics** 110, 086102 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3651386>
58. *Conducted growth of  $SrRuO_3$  nanodot arrays on self-ordered  $La_{0.18}Sr_{0.82}Al_{0.59}Ta_{0.41}O_3(001)$  surfaces*  
R. Bachelet, C. Ocal, L. Garzón, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Applied Physics Letters** 99, 051914 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3622140>
59. *Flat epitaxial ferromagnetic  $CoFe_2O_4$  films on buffered  $Si(001)$*

- R. Bachelet, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Thin Solid Films**, 519 5726 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.200>
60. *Heteroepitaxial orientation control of YSZ thin films by selective growth on SrO, TiO<sub>2</sub>-terminated SrTiO<sub>3</sub> crystal*  
A. Cavallaro, B. Ballesteros, R. Bachelet, and J. Santiso  
**CrystEngComm** 13, 1625 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0CE00606H>
61. *Strain-driven non-collinear magnetic ordering in orthorhombic epitaxial YMnO<sub>3</sub> thin films*  
X. Marti, V. Skumryev, V. Laukhin, R. Bachelet, C. Ferrater, M.V. García-Cuenca, M. Varela, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Journal of Applied Physics** 108, 123917 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3514575>
62. *Persistent two-dimensional growth of (110) manganite films*  
R. Bachelet, D. Pesquera, G. Herranz, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 97, 121904 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3490713>
63. *Tuning the local frictional and electrostatic responses of nanostructured SrTiO<sub>3</sub>–surfaces by self-assembled molecular monolayers*  
M. Paradinas, L. Garzón, F. Sánchez, R. Bachelet, D.B. Amabilino, J. Fontcuberta, and C. Ocal  
**Physical Chemistry Chemical Physics** 12, 4452 (2010); <https://doi.org/10.1039/B924227A>
64. *Enhanced thermal stability of Pt electrodes for flat epitaxial biferroic-YMnO<sub>3</sub>/Pt heterostructures*  
R. Bachelet, R. Muralidharan, F. Rigato, N. Dix, X. Marti, J. Santiso, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 95, 181907 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3259417>
65. *Atomically flat SrO-terminated SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates*  
R. Bachelet, F. Sánchez, F.J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 95, 141915 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3240869>
66. *Self-assembly of SrTiO<sub>3</sub>(001) chemical terminations: a route for oxide-nanostructure fabrication by selective growth*  
R. Bachelet, F. Sánchez, J. Santiso, C. Munuera, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**Chemistry of Materials** 21, 2494 (2009); <https://doi.org/10.1021/cm900540z>
67. *Reversible growth-mode transition in SrRuO<sub>3</sub> epitaxy*  
R. Bachelet, F. Sánchez, J. Santiso, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 93, 151916 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.3001932>
68. *Formation of step bunching in the epitaxial growth of SrRuO<sub>3</sub> thin films*  
F. Sánchez, F. Rigato, R. Bachelet, and J. Fontcuberta  
**Journal of Crystal Growth** 310, 3348 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.016>
69. *Step formation, faceting, and bunching in atomically flat SrTiO<sub>3</sub>(110) surfaces*  
R. Bachelet, F. Valle, I.C. Infante, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Applied Physics Letters** 91, 251904 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2825586>  
*This letter was selected by the editors for the January 7, 2008, issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*
70. *Two-dimensional versus three-dimensional post deposition grain growth in epitaxial oxide thin films. Influence of the substrate surface roughness*  
R. Bachelet, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, and A. Daurer  
**Thin Solid Films** 515, 7080 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.02.099>
71. *High-temperature (1500 K) reciprocal space mapping on a laboratory x-ray diffractometer*  
R. Guinebretière, A. Boulle, R. Bachelet, O. Masson, and P. Thomas  
**Journal of Applied Crystallography** 40, 332 (2007); <https://doi.org/10.1107/S0021889807003433>
72. *Self-patterned nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces*

R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahérou, V. Coudert, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, and A. Dauge

**Nanotechnology** 18, 015301 (2007); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/1/015301>

*This article was selected by the editors as a featured article (free online during 3 months)*

73. *Recent advances in high resolution x-ray diffractometry applied to nanostructured oxide thin films*  
A. Boulle, R. Guinebretière, O. Masson, R. Bachelet, F. Conchon, and A. Dauge

**Applied Surface Science** 253, 95 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.086>

74. *Monte Carlo approach to island formation during thermal treatment of thin films*  
F. Lallet, R. Bachelet, A. Dauge, and N. Olivi-Tran

**Physical Review B** 74, 075411 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.075411>

*This article was selected by the editors for the August 21, 2006, issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*

75. *Control of the morphology of oxide nano-islands through the substrate miscut angle*

R. Bachelet, G. Nahérou, A. Boulle, R. Guinebretière, and A. Dauge

**Progress in Solid State Chemistry** 33, 327 (2005);

<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.017>

76. *Growth and relaxation of (Zr,Y)O<sub>2</sub> epitaxial layers analyzed by XRD reciprocal space mapping*

R. Guinebretière, R. Bachelet, A. Boulle, O. Masson, A. Lecomte, and A. Dauge

**Materials Science and Engineering: B** 109, 42 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.082>

### 1.3.5 Conférences invitées dans des congrès ou laboratoires

#### 1.3.5.1 En tant qu'orateur (10)

- **Dans des congrès internationaux**

1. *Integrated complex oxide films for energy applications*

R. Bachelet et al.

**Energy Materials Nanotechnology (EMN)**, June 21-24, 2016, Prague, Czech Republic

2. *Integration of functional oxides on silicon for nanoelectronics and energy*

R. Bachelet, L. Louahadj, L. Mazet, R. Moalla, G. Niu, P. Regreny, B. Vilquin, C. Dubourdieu, M. Scigaj, J. Fontcuberta, F. Sánchez, G. Saint-Girons

**International Conference on Materials and Characterization Techniques (ICMCT)** March 10 – 12, 2014, VIT Univ., Vellore, Chennai, India

3. *Integration of functional oxides with semiconductors*

R. Bachelet, G. Niu, L. Louahadj, P. Regreny, B. Vilquin, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, I. Fina, V. Skumryev, J. Fontcuberta, F. Sánchez, G. Saint-Girons

**Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG)**, December 11-14, 2012, Orlando, USA

4. *Self-patterned oxide nanostructures grown by sol-gel deposition on stepped surfaces*

R. Bachelet, A. Boulle, R. Guinebretière, A. Dauge

**European Material Research Society (E-MRS)** Spring Meeting, May 29 – June 2, 2006, Nice, France

- **Dans des congrès nationaux**

5. *Oxide MBE: challenges and opportunities - Integration on semiconductors, complex solid solutions and ultimate superlattices*

R. Bachelet and G. Saint-Girons

**Journées du GDR CNRS OXYFUN 2020**, avril 2022, Guéthary, France

<https://oxyfun2020.sciencesconf.org/>

6. *Pyroélectricité: alternative à la microthermoélectricité*  
**R. Bachelet**  
**Workshop “Microénergie pour l’internet des objets”, CNRS-INSIS, February 3, 2020, Paris, France**  
<https://microenergie.sciencesconf.org/>  
*Associated article by Martin Koppe published on-line on January 29, 2020, in “CNRS Le Journal”, citing the activities led at INL on functional oxides for energy harvesting:*  
<https://lejournel.cnrs.fr/articles/quand-linternet-des-objets-grappille-de-lenergie>
7. *Des oxydes fonctionnels pour la récupération d’énergie*  
**R. Bachelet**  
**Colloque “Objectif développement durable – L’ingénierie se met au vert”, CNRS-INSIS, July 08 - 09, 2019, Paris, France**  
<https://ingenierieverte.sciencesconf.org/>  
*Invited talk given for the presentation of the French book « Inventer l’avenir – L’ingénierie se met au vert » in which appears my brief review article “Functional oxides for energy harvesting” in the Chapter 3 dedicated to “Energy harvesting and microstorage”.*
8. *Oxydes fonctionnels intégrés sur Si pour des applications en énergie et photonique*  
**R. Bachelet, M. Apreutesei, R. Moalla, B. Meunier, S. Cuff, P. Regreny, B. Vilquin, P. Rojo-Romeo, R. Orobtschouk, J. Penuelas, G. Grenet, A. Carretero-Genevri, J. Gazquez, N. Baboux, R. Debord, S. Pailhès, and G. Saint-Girons**  
**15<sup>èmes</sup> Journées Nano, Micro et Optoélectronique (JNMO), May 30 - June 1<sup>st</sup>, 2016, Les Issambres, France**
9. *Integration of functional oxides on semiconductors*  
**R. Bachelet et al.**  
**GDR Pulse, July 05, 2013, Aix en Provence, France**
  - **Dans des laboratoires**
10. *Functional oxides on Si for on-chip thermal management*  
**R. Bachelet et al.**  
**Seminar, October 19, 2023, at CRISMAT, Caen, France**

### 1.3.5.2 En tant que coauteur (16)

- **Dans des congrès internationaux**
1. *Engineering the properties of functional oxides and integrating them on Si and GaAs thanks to molecular beam epitaxy*  
G. Saint-Girons, **R. Bachelet**, **M. Bouras**, **D. Han**, J. Penuelas, G. Grenet, P. Regreny, S. Cuff, N. Chauvin, L. Largeau  
**European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2018), Symposium V, June 18-22, 2018, Strasbourg, France**
  2. *Epitaxial integration of nanostructured functional oxides on silicon by solution chemistry*  
José M. Vila-Fungueiriño, A. Gómez, G. Saint-Girons, C. Magén, J. Gázquez, **R. Bachelet**, M. Gich, F. Rivadulla, A. Carretero-Genevri  
**European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2018), Symposium P, June 18-22, 2018, Strasbourg, France**
  3. *Functional devices for optical devices*  
G. Saint-Girons, S. Cuff, B. Meunier, **R. Bachelet**, J. Penuelas, R. Orobtschouk, P. Rojo-Romeo, B. Vilquin, P. Regreny, G. Grenet, X. Letartre, L. Largeau, G. Agnus, V. Pillard, D. Le Bourdais, P. Lecoer, P. Castera, A. Rosa, A.M. Gutierrez, T. Angelova, A. Griol, P. Sanchis, S. Abel, J. Fompeyrine  
**European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS Fall 2016), Symposium I, September 19-22, 2016, Warsaw, Poland**

4. *Growth of core (GaAs) / shell (functional oxide) nanowires*  
X. Guan, J. Becdelievre, B. Meunier, A. Benali, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, N.P. Blanchard, X. Jaurand, M.G. Silly, F. Sirotti, N. Chauvin, M. Gendry, J. Penuelas  
**EMN Meeting on Nanowires 2016**, May 16-19, **2016**, Amsterdam, Netherlands
  5. *Heterostructures combining oxides and semiconductors for integrated photonics*  
P. Sanchis, L. Sánchez, P. Castera, A. Rosa, A. M. Gutierrez, A. Brimont, J. Fompeyrine, S. Abel, C. Marchiori, M. Menghini, J.P. Locquet, D. Tulli, L. Zimmermann, S. Cuff, **R. Bachelet**, R. Orobtcouk, P. Rojo-Romeo, P. Regreny, B. Vilquin, X. Hu, G. Grenet, J. Penuelas, C. Dubourdiou, X. Letartre, G. Saint-Girons  
**International Workshop "Towards multifunctional photonic micro devices: latest advances and future trends"**, Micro Nano Photonics (MNP), Dec. 2-3, **2015**, Femto-ST, Besançon.
  6. *Molecular Beam Epitaxy Of Ferroelectric Complex Oxides On Silicon*  
C. Dubourdiou, L. Mazet, S. Yang, R. Cours, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, C. Magen, M. Hÿtch , S. Kalinin, S. Schamm-Chardon  
**19th Conference On "Insulating Films On Semiconductors (INFOS)**, July **2015**, Udine, Italie
  7. *Multiferroic epitaxial oxide heterostructures on Si(001)*  
M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, **R. Bachelet**, V. Skumryev, B. Casals, G. Herranz, J. Fontcuberta, F. Sánchez  
**European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, May 11 - 15, **2015**, Lille, France
  8. *Complex oxides on semiconductors for nanoelectronic applications*  
L. Mazet, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, M. Hÿtch, S. Schamm-Chardon, C. Dubourdiou  
**TMS 2015, 144<sup>th</sup> annual meeting**, March 15 - 19, **2015**, Orlando, USA
  9. *Monolithic Integration Of Epitaxial BaTiO<sub>3</sub> On Si And SiGe For Ferroelectric Devices*  
L. Mazet, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, D. Albertini, B. Gautier, M. Frank, J. Jordan-Sweet, I. Lauer, V. Narayanan, M. Hÿtch , S. Schamm-Chardon, C. Dubourdiou  
**AVS 61st International Symposium**, November 9-14, Baltimore, USA, **2014**
  10. *Epitaxy of ferroelectric complex oxides on semiconductors for field-effect devices*  
L. Mazet, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, J. Jordan-Sweet, M.M. Franck, V. Narayanan, M. Hÿtch, S. Schamm-Chardon, C. Dubourdiou  
**10th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM)**, September 22-28, **2014**, Iasi, Romania.
  11. *Integration of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films and artificial multiferroic heterostructures with silicon*  
M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, **R. Bachelet**, V. Skumryev, G. Herranz, J. Fontcuberta, F. Sánchez  
**10th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM)**, September 22-28, **2014**, Iasi, Romania.
  12. *Multiferroic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> epitaxial heterostructures on Si(001)*  
M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, **R. Bachelet**, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, G. Herranz, J. Fontcuberta, F. Sánchez  
**Materials Research Society (MRS) Spring Meeting**, Symp. K, April 21-25, **2014**, San Fransisco, USA
  13. *High resolution x-ray diffraction microstructural analysis of epitaxial thin films*  
R. Guinebretière, A. Boule, **R. Bachelet**, A. Dager  
**Size-Strain V**, October 7-9, **2007**, Garmisch-Partenkirchen, Germany
  14. *Recent advances in high resolution x-ray diffractometry applied to nanostructured oxide thin films*  
A. Boule, F. Conchon, R. Guinebretière, O. Masson, **R. Bachelet** and A. Dager,  
**European Material Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, May 31 - June 3, **2005**, Strasbourg, France
  15. *Nanostructured ceramic oxide materials through sol-gel route*  
R. Guinebretière, A. Boule, O. Masson, A. Lecomte, B. Soulestin, A. Dager, A. Gaudon, **R. Bachelet**, F. Conchon  
**Third Peruvian Material Congress**, October 28-30, **2004**, Arequipa, Peru
- **Dans des congrès nationaux**
16. *Heterostructures combining functional oxides and semiconductors: new concepts for photonics*

G. Saint-Girons, S. Cueff, B. Meunier, X. Hu, L. Louahadj, L. Mazet, R. Orobtcouk, P. Rojo-Romeo, **R. Bachelet**, B. Vilquin, P. Regreny, G. Grenet, J. Penuelas, A. Danescu, C. Dubourdieu, X. Letartre, G. Renaud, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, T. Zhou, M. Silly, F. Sirotti, L. Largeau, G. Agnus, V. Pillard, D. Le Bourdais, P. Lecoeur  
**Workshop "oxydes pour l'optique et la photonique" du GDR OXYFUN**, Dec. 8-9, 2014, CNRS, Meudon

### 1.3.6 Communications orales dans des congrès

#### 1.3.6.1 En tant qu'orateur (22)

- **Dans des congrès internationaux**

1. *Tuning thermoelectric properties by epitaxial strain in p-type Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> thin films*  
D. Han, R. Moalla, I. Fina, V.M. Giordano, M. d'Esperonnat, C. Botella, G. Grenet, R. Debord, S. Pailhès, G. Saint-Girons, and **R. Bachelet**  
**1<sup>st</sup> Japan-France Virtual Workshop on Thermoelectrics (VWT)**, September 27 - 30, 2021 (online)
2. *Decreasing thermal conductivity by atomic engineering in epitaxial oxide films for enhanced integrated thermoelectricity*  
D. Han, M. Bouras, R. Moalla, M. Apreutesei, R. Debord, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, J. Gazquez, M. Bugnet, Q. d'Acremont, S. Dilhaire, P.O. Chapuis, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**Workshop CNRS GDR Thermal Nanosciences and NanoEngineering**, October 11 - 12, 2018, Lyon, France
3. *Functional oxides on silicon for on-chip thermal management*  
R. Moalla, M. Apreutesei, B. Vilquin, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, A. Carretero-Genevrièr, J. Gazquez, G. Sebald, N. Baboux, R. Debord, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**Electro-Ceramics XV**, June 27-29, 2016, Limoges, France
4. *Monolithic integration of pyroelectric oxide films on silicon for thermal energy harvesting and cooling applications*  
R. Moalla, N. Baboux, G. Sebald, B. Vilquin, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting**, September 15 - 18, 2015, Warsaw, Poland (Symp. O)
5. *Single-crystalline pyroelectric films for enhanced thermal energy harvesting and cooling applications*  
R. Moalla, B. Vilquin, G. Saint-Girons, G. Le Rhun, E. Defay, N. Baboux, G. Sebald, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting**, September 15 - 18, 2015, Warsaw, Poland (Symp. A)
6. *Functional Spinel Oxide Heterostructures on Silicon*  
**R. Bachelet**, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, G. Niu, B. Vilquin, G. Saint-Girons, F. Sánchez  
**Materials Research Society (MRS) Spring Meeting (Symposium SS)**, April 6 - 10, 2015, San Francisco, USA
7. *Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on Si(001) by molecular beam epitaxy*  
L. Mazet, **R. Bachelet**, L. Louahadj, R. Moalla, D. Albertini, B. Gautier, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu  
**European Conference on Application of Polar Dielectrics (ECAPD)**, July 7-11, 2014, Vilnius, Lithuania
8. *Monolithic integration of ferromagnetic spinel oxides on silicon using structurally-compatible epitaxial buffer-layers*  
**R. Bachelet**, L. Louahadj, G. Niu, G. Saint-Girons, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, J. Fontcuberta, F. Sánchez  
**European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting (Symposium H)**, May 27, 2013, Strasbourg, France
9. *Self-patterned ABO<sub>3</sub>(001) substrates: a playground for functional nanostructures*  
**R. Bachelet**, F. Sánchez, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**Frontiers in Electronic Materials: Correlation Effects and Memristive Phenomena (Nature Conference)**, June 17-20, 2012, Eurogress, Aachen, Germany

10. *Integration of ferromagnetic spinel oxide on silicon using structurally-compatible nanometric epitaxial buffer-layer*  
**R. Bachelet**, F. Sánchez, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, G. Niu, B. Vilquin, G. Saint-Girons, G. Hollinger, and J. Fontcuberta  
**European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting (Symposium M)**, May 15-17, **2012**, Strasbourg, France
  11. *Self-assembled ABO<sub>3</sub>(001) nanotemplates for self-ordered growth of functional nanostructures*  
**R. Bachelet**, F. Sánchez, L. Garzón, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting (Symposium A & D)**, May 9-13, **2011**, Nice, France
  12. *Epitaxial ferromagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) on buffered Si(001)*  
**R. Bachelet**, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, J. Fontcuberta, and F. Sanchez  
**European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, June 7-11, **2010**, Strasbourg, France
  13. *Chemically Self-patterned SrTiO<sub>3</sub>(001) Substrates for Long-range Ordered Nanostructures*  
**R. Bachelet**, F. Sanchez, J. Santiso, F.J. Palomares, L. Garzón, M. Paradinas, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**Materials Research Society (MRS) Fall Meeting**, December 1<sup>st</sup>, **2009**, Boston, USA
  14. *Self-nanostructuration and chemical termination of SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates: from TiO<sub>2</sub> to SrO surfaces*  
**R. Bachelet**, F. Sanchez, J. Santiso, F.J. Palomares, L. Garzón, M. Paradinas, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**16<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics (WOE 16)**, October 4-7, **2009**, Tarragona, Spain
  15. *Tailoring chemical termination and self-nanostructuration of SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates*  
**R. Bachelet**, F. Sánchez, J. Santiso, F.J. Palomares, M. Paradinas, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**European Material Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, June 8-12, **2009**, Strasbourg, France
  16. *Nanostructuration of the chemical termination of SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates and impact on SrRuO<sub>3</sub> thin film growth*  
**R. Bachelet**, F. Valle, J. Santiso, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Thin Films For Novel Oxide Devices (THIOX)**, April 9-11, **2008**, Sestri Levante, Italy
  17. *High-resolution X-ray diffraction characterization of the epitaxial tilt of oxide nano-islands grown on vicinal surfaces*  
**R. Bachelet**, G. Nahélou, A. Boule, R. Guinebretière, and A. Dager  
**European Powder Diffraction Conference (EPDIC 10)**, September 1-4, **2006**, Geneva, Switzerland
- **Dans des congrès nationaux**
18. *Pyroelectric and thermoelectric epitaxial oxide layers for thermal energy harvesting*  
R. Moalla, D. Han, M. d'Esperonnat, C. Botella, B. Vilquin, N. Baboux, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**Journées du GDR CNRS OXYFUN 2020**, avril **2022**, Guéthary, France
  19. *Perovskite oxides grown by MBE for integrated thermoelectricity*  
M. Apreutesei, R. Debord, M. Bouras, D. Han, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, Q. d'Acremont, S. Dilhaire, P.O. Chapuis, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**Journées nationales de thermoélectricité (JNTE 2017)**, December 6-8, **2017**, Montpellier, France
  20. *Oxide nanostructures for thermoelectricity*  
M. Apreutesei, R. Moalla, C. Botella, G. Grenet, P. Regreny, G. Saint-Girons, R. Debord, S. Pailhès, A. Carretero-Genevrièr, **R. Bachelet**  
**Workshop NanoNano 2015**, June 15-16, **2015**, Lyon, France
  21. *Oxide Films and Nanostructures on Silicon for Thermal Energy Harvesting in Microelectronic Devices*  
R. Moalla, A. Carretero-Genevrièr, L. Mazet, L. Louahadj, J. Penuelas, B. Vilquin, C. Dubourdièu, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**GDR Thermoélectricité**, December 09-10, **2013**, Nancy, France
  22. *Epitaxial perovskite oxides on silicon for thermal energy harvesting in monolithic nanoelectronic devices*  
**R. Bachelet**, L. Louahadj, G. Niu, C. Dubourdièu, J. Penuelas, B. Vilquin, G. Saint-Girons  
**GDR Thermoélectricité**, December 05, **2012**, Lyon, France

### 1.3.6.2 En tant que coauteur (> 25)

Seule une sélection de communications orales relatives aux recherches que j'ai menées est listée ici.

- **Dans des congrès internationaux**

1. *Giant thermoelectric tuning by epitaxial strain of p-type Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> transparent thin films*  
D. Han, R. Moalla, I. Fina, V.M. Giordano, M. d'Esperonnat, C. Botella, G. Grenet, R. Debord, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2022)**, Symposium N (*Oxides*), May 30- June 3, 2022, Virtual
2. *Towards p-type MBE-grown SrTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> films for thermoelectric applications*  
M. d'Esperonnat, C. Adessi, C. Botella, A. Lamirand, B. Canut, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2022)**, Symposium N (*Oxides*), May 30- June 3, 2022, Virtual
3. *P-type thermoelectric LaCrO<sub>3</sub>-based epitaxial thin films grown by MBE*  
D. Han, M. Bouras, R. Moalla, C. Botella, A. Benamrouche, G. Grenet, B. Canut, R. Debord, V. Giordano, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2019)**, Symposium O (*Oxides*), May 27-31, 2019, Nice, France
4. *Thermoelectric perovskite-oxide epitaxial films grown by MBE*  
D. Han, M. Bouras, R. Moalla, C. Botella, A. Benamrouche, G. Grenet, B. Canut, R. Debord, V. Giordano, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2019)**, Symposium I (*Thermoelectrics*), May 27-31, 2019, Nice, France
5. *Perovskite oxide engineering by molecular beam epitaxy for integrated thermoelectricity*  
M. Bouras, M. Apreutesei, R. Moalla, R. Debord, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, M. Bugnet, G.A. Botton, A. Carretero-Genevrièr, J. Gazquez, Q. d'Acremont, S. Dilhaire, P.O. Chapuis, S. Pailhès, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**15<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics (ECT 2017)**, September 25-27, 2017, Padua, Italy
6. *Perovskite oxide engineering using molecular beam epitaxy*  
M. Bouras, M. Apreutesei, N. Baboux, S. Cueff, R. Debord, N. Chauvin, S. Pailhès, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons  
**European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS Fall 2017)**, Symposium M, September 18-21, 2017, Warsaw, Poland
7. *Strong electrocaloric anisotropy in epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> heterostructures*  
R. Moalla, B. Vilquin, G. Saint-Girons, N. Baboux, G. Sebald, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting**, September 15 - 18, 2015, Warsaw, Poland (Symp. J)
8. *Strong pyroelectric anisotropy in epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> heterostructures*  
R. Moalla, B. Vilquin, G. Saint-Girons, G. Sebald, N. Baboux, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting**, September 15-18, 2015, Warsaw, Poland (Symp. L)
9. *Thermal energy harvesting through epitaxial pyroelectric oxide films integrated on silicon*  
R. Moalla, L. Liu, José M. Vila-Funqueiriño, A. Carretero-Genevrièr, B. Rivas-Murias, G. Saint-Girons, B. Vilquin, N. Baboux, G. Sebald, C. Dubourdieu, **R. Bachelet**  
**European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, May 11-15, 2015, Lille, France (Symp. N)
10. *Molecular beam epitaxy for the growth of perovskite oxides on semiconductor platforms*  
L. Louahadj, **R. Bachelet**, C. Dubourdieu, P. Regreny, C. Chaix, G. Saint-Girons

**European Materials Research Society (E-MRS)** Spring Meeting, Symp. H, May 28-30, **2013**, Strasbourg, France

11. *Self-organized growth of oxide nanostructures on ABO<sub>3</sub>(001) substrates with controlled chemical-terminations*  
**R. Bachelet**, L. Garzón, C. Ocal, J. Fontcuberta, and F. Sánchez  
**Materials Research Society (MRS)** Fall Meeting, Symp. EE, November 30, **2011**, Boston, USA
12. *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/yttria-stabilized zirconia ultrathin heterostructures on Si(001)*  
**R. Bachelet**, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, G. Herranz, V. Skumryev, J. Fontcuberta, F. Sánchez  
**18<sup>th</sup> International Workshop of oxide electronics (WOE 18)**, Sept. 26 – 28, **2011**, Napa Valley, California, USA
13. *Two-dimensional growth of (001) and (110) SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> bilayers by kinetic limitations*  
**R. Bachelet**, D. Pesquera, G. Herranz, F. Sánchez, J. Fontcuberta  
**Materials Research Society (MRS)** Fall Meeting, November 30, **2010**, Boston, USA
14. *Atomically flat epitaxial biferroic bilayers of dissimilar CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel and BaTiO<sub>3</sub> perovskite*  
**R. Bachelet**, N. Dix, G. Herranz, F. Sánchez, and J. Fontcuberta  
**Materials Research Society (MRS)** Fall Meeting, November 30, **2010**, Boston, USA
15. *Tunable atomic termination and self-nanostructuring of SrTiO<sub>3</sub> (001) surfaces*  
**R. Bachelet**, F. Sanchez, F.J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta  
**Materials Research Society (MRS)** Spring Meeting, April 6-9, **2010**, San Francisco, USA
16. *Tailoring growth mechanisms in heteroepitaxy of complex oxides*  
**R. Bachelet**, F. Sánchez, J. Santiso, and J. Fontcuberta  
**Trends in Nanotechnology (TNT2009)**, September 07-11, **2009**, Barcelona, Spain
17. *Control of the early stacking sequence in oxide heterostructures on SrTiO<sub>3</sub>(001)*  
**R. Bachelet**, F. Valle, J. Santiso, I.C. Infante, F. Rigato, N. Dix, F. Sánchez, J. Fontcuberta  
**Materials Research Society (MRS)** Spring Meeting, March 24-28, **2008**, San Francisco, USA
18. *Growth of self-patterned oxide nanostructures by post-deposition thermal treatment. Influence of the substrate surface*  
**R. Bachelet**, G. Nahélou, S. Cottrino, A. Boulle, F. Rossignol, R. Guinebrière, A. Dauger  
**International Workshop on Advanced Ceramics (IWAK)**, Oct. 30 - Nov. 3, **2006**, Nagoya, Japan
19. *In-situ high temperature microstructural transformations of oxide epitaxial thin films*  
R. Guinebrière, **R. Bachelet**, A. Boulle, P. Thomas  
**XX<sup>th</sup> International Union of Crystallography (IUCr)** Congress, August 23-31, **2005**, Florence, Italy

- **Dans des congrès nationaux**

20. *SrTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films epitaxially-grown by MBE for thermoelectric applications*  
M. d'Esperonnat, C. Adessi, C. Botella, G. Saint-Girons, **R. Bachelet**  
**Journées du GDR CNRS OXYFUN 2020**, avril **2022**, Guéthary, France
21. *Tuning transport properties by epitaxial strain in p-type Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> transparent thin films grown by MBE*  
D. Han, R. Moalla, I. Fina, V.M. Giordano, M. d'Esperonnat, C. Botella, G. Grenet, R. Debord, S. Pailhès, G. Saint-Girons, and **R. Bachelet**  
**Workshop EPIDOX du GDR OXYFUN**, November 17 – 19, **2021**, online
22. *P-type thermoelectric LaCrO<sub>3</sub>-based epitaxial films grown by molecular beam epitaxy*  
D. Han, M. d'Esperonnat, M. Bouras, R. Moalla, C. Botella, A. Benamrouche, G. Grenet, B. Canut, R. Debord, V. Giordano, S. Pailhès, G. Saint-Girons, and **R. Bachelet**  
**Journées Nationales de thermoélectricité 2019 (JNTE 2019) du GIS TE**, January 22-24, **2020**, Metz
23. *Localized oxide MBE growth on Si by selective etching lift-off for on-chip thermoelectricity*  
R. Moalla, D. Han, G. Saint-Girons, J.-L. Leclercq, and **R. Bachelet**  
**Journées Nationales sur les Technologies Emergentes en micro/nano-fabrication (JNTE 2019)**, November 25-27, **2019**, Grenoble

24. *SrTiO<sub>3</sub> thin layers on Si: epitaxy and use as templates for thermal energy management and photonic integrated devices*

S. Cueff, M. Apreutesei, R. Moalla, B. Meunier, X. Hu, G. Grenet, J. Penuelas, P. Regreny, C. Botella, A. Carretero-Genevri, R. Orobtschouk, P. Rojo-Romeo, B. Vilquin, N. Baboux, M. Silly, F. Sirotti, J. Gazquez, P.O. Chapuis, R. Debord, S. Pailhès, **R. Bachelet**, G. Saint-Girons

**Journées Nationales sur les Technologies Emergentes en Micronanofabrication (JNTE)**, Nov. 18-20, 2015, Lyon

25. *Epitaxial La-doped SrTiO<sub>3</sub>-based films of enhanced ZT*

M. Apreutesei, P. Regreny, G. Saint-Girons, C. Botella, G. Grenet, A. Carretero-Genevri, J. Gazquez, P.O. Chapuis, R. Debord, S. Pailhès, **R. Bachelet**

**GDR Thermoélectricité**, October 13-14, 2015, Caen

### 1.3.7 Synthèse bibliométrique

- **Résumé de la production scientifique (2003-2023)**

1 brevet (français, et une extension internationale)

4 chapitres d'ouvrage

>75 articles dans des journaux internationaux à comité de lecture (~4/an en moyenne depuis la thèse)

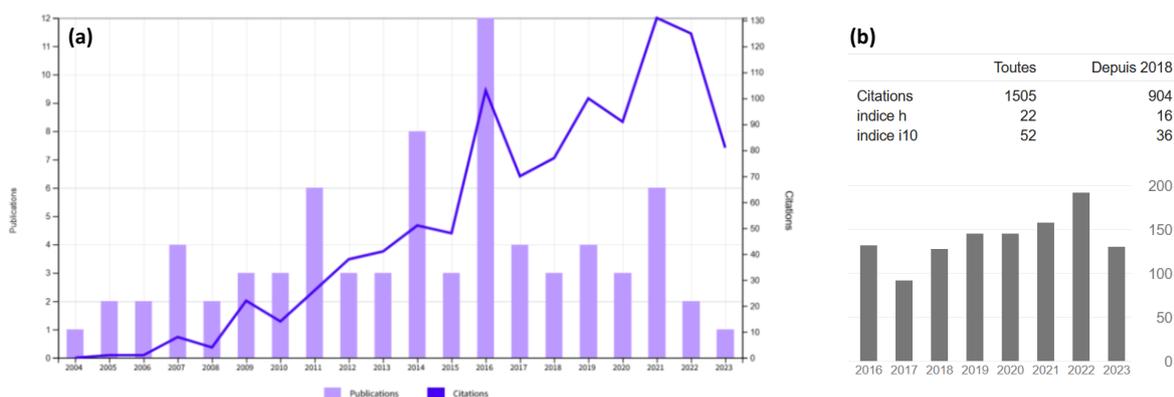
25 conférences invitées (dont 9 données par moi-même, 4 congrès internationaux et 5 colloques nationaux)

~200 communications dans des congrès internationaux et nationaux (orateur et coauteur, oraux et posters)

- **Indices bibliométriques (au 02/09/2023)**

Nombre total de citations: 1505 (Google Scholar); 1032 (Web of Science)

H-index: 22 (google scholar); 18 (Web of Science)



**Figure 1 :** (a) nombre de publications (articles) et de leurs citations depuis le début de ma thèse (2003-2023) d'après « Web of Science », et (b) nombre de citations et indice H d'après « Google Scholar ».



**Figure 2 :** Nombre de publications (articles) dans les différents domaines de recherche d'après « Web of Science ».

## 1.4 Projets de recherche contractuels

### 1.4.1 Soumis en 2023 (6)

1. **Projet européen M-Era.Net 2023 "EMPHASiS"** (Phase 1, *non retenu*)  
 « Enabling Materials and Processes for energy Harvesting Solutions Compatible with Silicon Technologies »  
 Call topic : « Next generation materials for advanced electronics »  
 Coordinateur: Marc Salleras, IMB-CNM, Barcelone  
 Ma contribution: responsable scientifique INL, croissances et caractérisations  
 Budget total demandé : 1 129 000 euros sur 36 mois / Budget INL demandé : 180 000 euros
2. **Projet espagnol/international i-Link 2023 "iLink-EMPHASiS"** (*en cours*)  
 « Habilitando Materiales y Procesos para Soluciones de Recolección de Energía compatibles con Tecnologías de Silicio »  
 AAP i-Link CSIC 2023  
 Coordinateur: Libertad Abad Munoz, IMB-CNM, Barcelone  
 Ma contribution: responsable scientifique INL, croissances et caractérisations  
 Budget pour des déplacements (6 600 €)
3. **Projet ANR "e-TOC"** (Phase 2, *non financé*)  
 « Enhanced Thermoelectric Oxide module on Chip »  
 AAPG 2023, PRC, CE05  
 Ma contribution: coordinateur, responsable scientifique INL, croissances et caractérisations  
 Budget total demandé : 729 000 euros sur 48 mois / Budget INL demandé : 389 000 euros
4. **Projet PEPR DIADEM "E-DragBooster"** (Phase 1, *non retenu*)  
 « Ingénierie de l'entraînement des électrons par les phonons pour l'amélioration des coefficients thermoélectriques »  
 Coordinatrice: Nathalie Vast, IRAMIS, CEA-Saclay, Paris.  
 Ma contribution: responsable scientifique INL, croissances et caractérisations  
 Budget total demandé : 1 000 000 euros sur 48 mois / Budget INL demandé : 232 000 euros

5. **Projet IRP INSIS "FOXY"** (Phase 2, *non financé*)  
« *Functional OXides on Si for electronic and energy applications* »  
AAP IRP « International Research Project » INSIS-CNRS 2023  
Avec Florencio Sanchez, ICMAB-CSIC, Barcelone  
Ma contribution: coordinateur, responsable scientifique INL, croissances et caractérisations  
Budget INL demandé : 90 000 euros sur 5 ans
6. **Projet de thèse CSC " Oxynitride thin films grown by molecular beam epitaxy"** (*en cours*)  
AAP GEC « Groupe des Ecoles Centrales » 2024  
Ma contribution: directeur de thèse, croissances et caractérisations

#### 1.4.2 En tant que coordinateur (6)

1. **Projet MITI-CNRS "NOTE"**  
« *Nouveaux Oxydes ThermoÉlectriques de type p* »  
AAP MITI-CNRS 2020 "Nouveaux Matériaux"  
01/01/2020 - 31/12/2021  
Partenaires : INL, ILM, CETHIL  
Financement accepté: 41 000 euros (sur 2 ans, 16 k€ en 2020 + 25 k€ en 2021)  
Ma contribution: coordination, croissances et caractérisations  
<http://www.cnrs.fr/mi/spip.php?article1500>  
[http://www.cnrs.fr/mi/IMG/pdf/materiaux2020\\_laureats.pdf](http://www.cnrs.fr/mi/IMG/pdf/materiaux2020_laureats.pdf)
2. **Projet ANR "MITO"**  
« *first Micro Thermoelectric module based on Oxides* »  
AAPG 2017, JCJC, CE05  
01/01/2018 - 30/06/2021  
Partenaires non financés : ILM, CETHIL  
Financement accepté: ~297 000 euros (sur 42 mois)  
Ma contribution: coordination, croissances et caractérisations, encadrement de R. Moalla, IR 30 mois  
<https://anr.fr/Projet-ANR-17-CE05-0018>
3. **Projet de thèse CSC**  
« *Nanostructured thermoelectric oxide films integrated on silicon for on-chip thermal management* »  
AAP GEC « Groupe des Ecoles Centrales » 2017  
1/10/2017-30/09/2020  
Ma contribution: coordination, encadrement de thèse de D. Han, croissances et caractérisations
4. **Projet régional "Récupération d'énergie thermique avec des couches minces pyroélectriques monocristallines intégrées pour la génération d'électricité embarquée"**  
Appel 2013, ARC 4 "Energie", Région Rhône-Alpes (sur 3 ans)  
Partenaires : INL, CEA LETI, LGEF  
Financement accepté: salaire doctorante (~120 k€) + 15 000 euros de fonctionnement  
Ma contribution: coordination, croissances et caractérisations, encadrement de la thèse de R. Moalla
5. **Projet CNRS-INSIS "PYROS"**  
« *Récupération d'énergie thermique avec des couches minces pyroélectriques monocristallines intégrées pour la génération d'électricité embarquée* »  
Appel 2013, CNRS-INSIS, PEPS Energie (sur un an)  
Partenaire : LGEF  
Financement accepté: 15 000 euros  
Ma contribution: coordination, croissances et caractérisations  
<https://www.celluleenergie.cnrs.fr/2013-Appel-a-Projets-Exploratoires-de-la-Cellule-Energie-de-l-INSIS>
6. **Projet BQR ECL "Intégration d'oxydes ferroélectriques épitaxiés sur silicium pour des applications émergentes en nanoélectronique"**  
Appel d'offre 2012, "Soutien aux thématiques émergentes et aux projets transversaux" (BQR), **Ecole Centrale de Lyon**

Financement accepté: 24 000 euros  
Ma contribution: coordination, croissances et caractérisations

### 1.4.3 En tant que responsable scientifique (3)

- 1. *Projet européen H2020 "TIPS"***  
*"Thermally-Integrated Photonics Systems"*  
AAP H2020 **2014**, ICT 02-2014  
Coordinateur: Kafil M. Razeeb, Tyndall National Institute, Irlande  
Sept partenaires (industriels et académiques)  
Du 1<sup>er</sup> février **2015** au 31 juillet **2018**.  
Financement total accepté : 3 750 000 euros sur 42 mois  
Financement du partenaire CNRS (INL, ILM, IMN): 733 000 euros (INL : 330 000 euros)  
Ma contribution: Coordination du partenaire CNRS et responsable scientifique INL, croissances et caractérisations, encadrement de M. Apreutesei, Post-doc 18 mois.  
<http://www.tips2020.eu/>
- 2. *Projet ANR "DIAMWAFEL"***  
*"Large and conducting diamond wafers for industrial applications in power electronics"*  
AAPG **2015**, PRC  
Coordinateur: J.-C. Arnault, CEA-LIST, Saclay  
Partenaires: CEA-LIST, INL, GEMaC, LSPM, Institut Néel  
1<sup>er</sup> avril 2016 – 30 août 2019.  
Financement total accepté: 494 205 euros (sur 42 mois) / Financement INL: 75 000 euros  
Ma contribution: responsable scientifique INL, croissances (SrTiO<sub>3</sub>/Si par MBE) et caractérisations (XRD)  
<https://anr.fr/Project-ANR-15-CE08-0034>
- 3. *Projet ANR "HIRIS"***  
*"Heteroepitaxial Diamond on Iridium for DoSimetry"*  
AAPG Blanc **2012**  
1/10/2012 – 30/09/2015  
Coordinateur: J.-C. Arnault, CEA-LIST, Saclay  
Partenaires: CEA-LIST, INL, GEMaC, LSPM  
Financement total accepté : ~600 000 euros (sur 3 ans) / Financement INL accepté: 120 000 euros  
Ma contribution: responsable scientifique INL, croissances (SrTiO<sub>3</sub>/Si par MBE) et caractérisations (XRD)  
<https://anr.fr/Projet-ANR-12-BS09-0001>

### 1.4.4 En tant que participant (20)

#### Projets européens

- 1. *Projet européen FP7 "SITOGA"***  
*"Silicon CMOS compatible transition metal oxide technology for boosting highly integrated photonic devices with disruptive performance"*  
STREP, 2013-2016  
Coordinateur: P. Sanchi, Unvi. Valencia, Espagne  
Responsable scientifique INL: G. Saint-Girons  
Ma contribution: Elaboration par MBE de couches épitaxiées de BaTiO<sub>3</sub> layers sur Si et SOI et leurs caractérisations.  
<http://sitoga.eu/>
- 2. *Projet européen FP6 "MACOMUFI"***  
*"MANipulating the COupling in MULTiferroic thin FILms"*  
STREP, 2006 - 2009  
Coordinateur: W. Prellier, CRISMAT, France

Ma contribution à l'ICMAB-CSIC: développement d'électrodes inférieures dans des hétérostructures d'oxydes fonctionnels

Références correspondantes: e.g. R. Bachelet *et al.*, APL **93**, 151916 (2008); *ibid.*, APL **95**, 181907 (2009); *ibid.*, Chem. Mat. **21**, 2494 (2009).

<https://cordis.europa.eu/project/id/33221/fr>

*Projets nationaux français*

3. **Projet ANR CADOR**  
"Carbide heterostructures for a new generation of thermal neutron detectors"  
AAPG 2023, PRC, CE08  
Coord. LMI: G. Ferro; Resp INL: J.M. Bluet  
Ma contribution: caractérisations XRD
4. **Projet France Relance 2030**  
« *LiNbO<sub>3</sub> films for non-linear photonic* »  
3D-oxides / INL. Resp INL: C. Grillet  
Ma contribution: caractérisations XRD, co-encadrement de R. Moalla, Post-doc 24 mois
5. **Projet BQR/STEP ECL**  
« *Caractérisation in-operando des propriétés électriques et électroniques d'oxydes fonctionnels* »  
AAP STEP/BQR ECL 2022  
Coord. : Anne Lamirand, MCF ECL, INL  
Nouvel équipement d'effet Hall en température à l'INL-ECL  
Budget total (BQR + équipes) : ~65 000 euros  
Ma contribution : aide dans la coordination et caractérisations de références
6. **Projet MITI-CNRS CEC-NANO**  
« *Couplage Ellipsométrie, mesure de Courbure et RHEED operando : vers le contrôle « by-design » des propriétés de matériaux NANOstructurés* »  
AAP MITI-CNRS Défi « *Instrumentation, données et analyse in situ ou operando* »  
Coord. : C. Furgeaud, CR CNRS, INL  
01/01/2023 – 31/12/2024  
Financement: 25 k€ (2023) + 30 k€ (2024)  
Ma contribution: croissances & caractérisations
7. **Projet ANR Equipex+ NANOFUTUR**  
« *Advanced photonics & solar energies* »  
01/09/2021 – 31/08/2027  
Financement global: 17 460 000 euros  
Financement INL: 1 100 000 euros  
Coord. : CNRS/Renatech+; Resp. INL: G. Saint-Girons  
Ma contribution: croissances et caractérisations
8. **Projet ANR CEAS-OFM**  
« *Cavity enhanced absorption spectroscopy for optical flux monitoring during thin film growth* »  
AAPG 2021, PRCE  
1/10/2021 – 30/09/2024  
Coord. : G. Saint-Girons, DR CNRS, INL  
Partenaires : INL, ILM, RIBER  
Ma contribution: croissances de couches minces d'oxydes par MBE
9. **Projet ANR BEEP**  
« *Nanowire based electrode engineering for photocatalysis* »  
AAPG 2018, PRC  
Nov. 2018 – Avr. 2022  
Coord. : J. Penuelas, MCF ECL, INL  
Ma contribution: croissances par MBE de coquilles de SrTiO<sub>3</sub> dopé et non dopé sur nanofils de GaAs

10. **Projet ANR Lilit**  
« *Integration of LiNbO<sub>3</sub> films to silicon technology for ultrawide band and high-frequency RF filters* »  
AAPG 2016, PRCE  
Oct. 2016 - Sept. 2019  
Coord. A. Bartasyte, Femto ST, Besançon  
Ma contribution: croissance de couches SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) épitaxiées par MBE
11. **Projet NANO 2017**  
2015-2017  
Coord. : Kader Souifi (INL), S. Monfray (ST Microelectronics, Crolles)  
Ma contribution: Expertise sur les couches pyroélectriques pour la récupération d'énergie thermique
12. **Laboratoire commun RIBER-INL**  
"Développement de la MBE d'oxydes"  
2013-2016 & 2018-2022  
Coord. : G. Saint-Girons, DR CNRS, INL  
Ma contribution: tests éléments MBE et croissances de couches d'oxydes par MBE
13. **Projet ANR "COSCOF"**  
« *Nanofils COeur de Semiconducteur / Coquille d'Oxyde Fonctionnel* »  
AAP JCJC 2012  
Coord. : J. Penuelas, MCF ECL, INL  
Financement: 179 000 euros (sur 3 ans)  
Ma contribution: croissances par MBE de coquilles de SrTiO<sub>3</sub> sur nanofils de GaAs  
<https://anr.fr/Projet-ANR-12-JS10-0003>
14. **Projet ANR "PIEZO2POWER"**  
"Nouveaux Microgénérateurs piézoélectriques à récupération d'énergie vibratoire à hautes performances pour applications en électronique nomade"  
AAP P2N 2011  
Coord. : C. Malhaire, MCF-INSA, INL  
Ma contribution: croissance de couches épitaxiées de SrTiO<sub>3</sub> sur Si et SOI par MBE
15. **Projet ANR "MOCA"**  
"Couches minces diélectriques MOnocristallines pour Capacités intégrées"  
AAP P2N 2010  
Coord. : E. Defaÿ, CEA-LETI, Grenoble  
Dec. 2010 - Nov. 2013.  
Ma contribution: croissance de couches épitaxiées de SrTiO<sub>3</sub> sur Si et SOI par MBE
16. **Projet CNRS-MITI « Nanos – défi G3N »**  
"Nanoprocasseur hybride neuro-reconfigurable"  
AAP 2012  
Coord. : Ian O'Connor, Prof ECL, INL  
Ma contribution (10%): croissance de couches d'oxydes à mémoires résistives par MBE

Projets nationaux espagnols

17. **Projet MAT 2011-29269-C03 (2011 - 2014)**  
My contribution: growth of functional oxide thin films on silicon.
18. **Projet MAT 2008-06761-C03 (2008 - 2011)**  
My contribution: Preparation of oxide substrates and state-of-the-art growth of functional oxide heterostructures grown by PLD and monitored by *in-situ* RHEED.
19. **Projet Consolider - Nanoselect - CSD 2007-00041 (2007 - 2012)**  
<http://www.nanoselect-consolider.es/>

My contribution, related to the Research Group 1 (Nanofabrication: self-organization, nanotemplates and lithography):

*Development of single-crystalline nanotemplates and self-organized growth of functional nanostructures*

Corresponding references: R. Bachelet *et al.*, Chem. Mat. **21**, 2494 (2009); *ibid.*, APL **95**, 141915 (2009); *ibid.*, APL **95**, 181907 (2009); *ibid.*, APL **99**, 051914 (2011); M. Foerster *et al.*, APL **100**, 231607 (2012)

20. **Projet MAT 2005-5656-C04-01 (2005-2008)**

My contribution: Preparation of oxide substrate surfaces and growth of bottom oxide electrode by PLD and monitored by *in-situ* RHEED.

## 1.5 Autres activités et responsabilités diverses

### 1.5.1 Encadrements

#### 1.5.1.1 Doctorants et Post-doctorants (9)

En tant que porteur (5) :

1. **Marc d'Esperonnat (2019-2023)**

Thèse "*Nouvelles couches d'oxydes thermoélectriques par MBE*" (Allocation Ministère)

Directeur de thèse : G. Saint-Girons, DR CNRS, INL

Encadrement : R. Bachelet (60%), G. Saint-Girons (40%)

Date et lieu de soutenance : 02/03/2023 à l'ECL

Manuscrit de thèse : [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_2023ECDL0012.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_2023ECDL0012.pdf)

Références correspondantes : [Han21, Gha21]

Situation actuelle : recherche d'emploi

2. **Rahma Moalla (2018-2021)**

IR "*Fabrication d'un micro-module thermoélectrique oxyde*" (Projet ANR MITO)

Encadrement : R. Bachelet (50%), J.-L. Leclercq (30%), N. Baboux (20%)

Lien vers le projet ANR MITO : <https://anr.fr/Projet-ANR-17-CE05-0018>

Déclaration d'invention déposée (voir section 1.3.2)

Situation actuelle : Post-doc 3D-oxides / INL (Projet France-Relance 2030, voir section 1.4.4)

3. **Dong Han (2017-2020)**

Thèse "*Films minces épitaxiés de LaCrO<sub>3</sub> dopé au Sr thermoélectriques de type p*" (Projet CSC)

Directeur de thèse : G. Saint-Girons, DR CNRS, INL

Encadrement : R. Bachelet (80%), G. Saint-Girons (20%)

Date et lieu de soutenance : 06/11/2020 à l'ECL

Manuscrit de thèse : [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2739\\_dhan.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2739_dhan.pdf)

Références correspondantes : [Han19a, Han19b, Bou19, Han21]

Situation actuelle : Post-doctorat à « *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences* », Pékin, Chine

4. **Mihai Apreutesei (fev. 2015 - juillet 2016)**

Post-doc 18 mois "*Oxydes thermoélectriques par MBE*" (Projet H2020 TIPS)

Encadrement : R. Bachelet (70%), S. Pailhès, ILM (30%)

Lien vers le projet H2020 TIPS : <http://www.tips2020.eu/>

Références correspondantes : [Apr17, Bou17]

Situation actuelle : employé chez RIBER depuis janvier 2018 (<https://www.riber.com/>)

5. **Rahma Moalla (2013-2016)**

Thèse "*Oxydes pyroélectriques pour la récupération d'énergie thermique*" (Projet Région ARC 4)

Directeur de thèse : C. Seassal, DR CNRS, INL

Encadrement : R. Bachelet (70%), N. Baboux (30%)

Date et lieu de soutenance : 09/12/2016 à l'ECL  
Manuscrit de thèse : [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2556\\_rmoalla.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2556_rmoalla.pdf)  
Références correspondantes : [Moa16a, Moa16b, Sai16, Lee16, Sci16a, Gom17, Moa17, Moa18]  
Situation actuelle : Post-doc 3D-oxides / INL (Projet France-Relance 2030, voir section 1.4.4)

#### Co-encadrements (4) :

- 1. Rahma Moalla (2022-2024)**  
Post-doc INL/3D-oxides "*LiNbO<sub>3</sub> par CBVD pour l'optique non linéaire*" (France Relance 2023)  
Encadrement : G. Benvenuti, 3D-oxides (40%), C. Grillet (40%), R. Bachelet (20%)  
Référence correspondante : [Pel23]
- 2. Mohamed Bouras (2016-2019)**  
Thèse "*Ingénierie des propriétés diélectriques d'oxydes pérovskites*" (Allocation Ministère)  
Directeur de thèse : G. Saint-Girons, DR CNRS, INL  
Encadrement : G. Saint-Girons (60%), R. Bachelet (30%), S. Cueff (10%)  
Date et lieu de soutenance : 12/11/2019 à l'ECL  
Manuscrit de thèse : [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2686\\_mbouras.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2686_mbouras.pdf)  
Références correspondantes : [Apr17, Bou19, Han19a, Han19b, Sai23]  
Situation actuelle : Post-doctorat au GEMaC (<https://www.gemac.uvsq.fr/diamant-dope-phosphore-2>)
- 3. Lucie Mazet (2012-2015)**  
Thèse "*Intégration de BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique sur Si par MBE*" (Allocation Ministère / Labex Imust)  
Directrice de thèse : C. Dubourdieu, DR CNRS, INL (2012-2015)  
Encadrement : C. Dubourdieu (70%), R. Bachelet (30%)  
Date et lieu de soutenance : 13/07/2016 à l'ECL  
Manuscrit de thèse : [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2540\\_lmazet.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2540_lmazet.pdf)  
Référence correspondante : [Maz14]  
Situation actuelle : employée chez ST Microelectronics, Crolles, depuis mars 2017  
(<https://www.linkedin.com/in/lucie-mazet-2b3175aa/>)
- 4. Lamis Louahadj (2011-2014)**  
Thèse "*Développement de la MBE d'oxydes fonctionnels*" (Financement CIFRE - RIBER)  
Directeur de thèse : G. Saint-Girons, DR CNRS, INL  
Encadrement : G. Saint-Girons (70%), R. Bachelet (30%)  
Date et lieu de soutenance : 11/12/2014 à l'ECL  
Manuscrit de thèse : [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2436\\_llouahadj.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2436_llouahadj.pdf)  
Références correspondantes : [Lou13, Lou14, Maz14, Fer15, Sai16]  
Situation professionnelle : employée chez RIBER (2015-2016)

#### 1.5.1.2 Etudiants de Masters en stage de recherche (7)

- 1. Aurik Andreu**  
« *Influence de la nanostructuration d'un substrat d'alumine- $\alpha$  sur la croissance et la microstructure d'une couche de zircone yttrée déposée par voie sol-gel* »  
At SPCTS-CNRS, defended on June, **2004**, University of Limoges, France.  
Co-supervised with Prof. R. Guinebretière
- 2. Grégory Nahélou**  
« *Influence de la nanostructuration de surface d'un substrat d'alumine sur la morphologie d'une couche mince de zircone yttrée* »  
At SPCTS-CNRS, defended on June, **2005**, at ENSCI, Limoges, France  
Co-supervised with Prof. R. Guinebretière  
Références correspondantes: [Bac05, Bac07a]
- 3. Sandrine Cottrino**

« *Auto-organisation de nanocristaux oxydes déposés par voie sol-gel sur des surfaces vicinales nanostructurées de saphir* »

At SPCTS-CNRS, defended on June, **2006**, University of Limoges, France

Co-supervised with Prof. R. Guinebretière

Référence correspondante: [Bac07a]

4. **Federico Valle**

“*Morphological and chemical termination of thermally treated oxide substrate surfaces*”

At ICMAB-CSIC, defended on April 20, **2009**, at the Polytechnic School of Milan, Italy

Co-supervised with Dr. F. Sánchez

Référence correspondante: [Bac07c]

5. **Patricia de Coux**

“*Elaboration and characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on Si substrates*”

At ICMAB-CSIC, defended on July 6, **2009**, at CEMES, university of Toulouse, France

Co-supervised with Dr. F. Sánchez

Référence correspondante: [Bac14]

6. **Katerina Khestanova**

“*Treatments of LSAT substrates and measures by RHEED of in-plane lattice parameters evolution of epitaxial oxide heterostructures grown by PLD*”

At ICMAB-CSIC, Barcelona, Spain July-September, **2010**

Co-supervised with Dr. F. Sánchez

(JAE Intro (CSIC) funding)

7. **Haseeb Alam**

“*Nanometric Thin Films of Magnetolectric Oxides*”

At ICMAB-CSIC, Barcelona, Spain, July-August, **2011**

Co-supervised with Dr. F. Sánchez

## 1.5.2 Enseignements dispensés

1. **Utilisation d'équipements expérimentaux de recherche**

Auprès des doctorants et stagiaires de Masters

MBE, PLD, CSD, XRD, RHEED, AFM, effet Hall, Seebeck,...

Années : depuis 2004 jusqu'à maintenant

2. **Cours de Master « Chimie et Sciences des Matériaux » (CSM)**

Parcours Master2 « Materials and Sustainable Development » (MSD)

3 cours de dominante D10 sur les « oxydes fonctionnels » : 9h ETD/an

<https://master-chimie-et-sciences-des-materiaux.univ-lyon1.fr/>

Lieu : Univ. Lyon 1

Années : chaque année depuis 2017 jusqu'à maintenant

3. **Cours (Tutoriale) de l'ED EEA de Lyon**

1 cours sur les « oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie » : 3h ETD/an

Lieu : ECL

Années : chaque année depuis 2017 jusqu'à maintenant

4. **Projets R&D d'élèves de 3A de l'ECL**

Projets sur les “dispositifs de recuperation d'énergie thermique avec des oxydes fonctionnels”: 8h ETD/an

Lieu: ECL

Années: 2019, 2020 et 2023

5. **Formation interne CNRS de XRD sur couches minces**

1 cours sur la diffraction haute resolution sur couches minces épitaxiées: 3h ETD

Lieu: INL-ECL

Année: 2015

### 1.5.3 Responsabilités collectives

- *Dans la communauté nationale*

Coordinateur de l'atelier, et du chapitre de livre correspondant, sur "la conversion d'énergie" dans le cadre du GDR NAME (2021-2022):

[https://gdrname.files.wordpress.com/2022/06/gdr\\_name\\_white\\_paper\\_chap3\\_130522.pdf](https://gdrname.files.wordpress.com/2022/06/gdr_name_white_paper_chap3_130522.pdf)

- *A l'INL*

- Membre du comité de direction (CODIR) de l'INL depuis mars 2020 jusqu'à maintenant
- Membre élu du conseil de laboratoire (CL) de l'INL (2016-2021)
- Membre INL du comité de suivi des thèses INL commencées en 2018-2019 dans les équipes Photoniques et PV (actuellement équipe fusionnée « iLum »)

- *Dans l'équipe de recherche MFN*

- Co-responsable de l'équipe "Matériaux Fonctionnels et Nanostructures" (~20 permanents sur 2 sites)
- Co-responsable de l'axe "oxydes fonctionnels" depuis 2016 jusqu'à maintenant

### 1.5.4 Co-organisation de colloques scientifiques

#### 1.5.4.1 Colloques internationaux (3)

1. *2<sup>nd</sup> European School on Multiferroics*, Sept. 1-5, 2008, Girona, Spain
2. *16<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics (WOE 16)*, October 4-7, 2009, Tarragona, Spain
3. *Symposium D1 on functional oxides of the Adv. Mater. Res. Grand Meeting (MRM 2023 & IUMRS-ICA 2023)* December 11-16, 2023; <https://mrm2023.jmru.org/>  
Part of the organization comitee, with F. Sanchez (ICMAB, Spain) and V. Craciun (NILPRP, Romania)

#### 1.5.4.2 Colloques nationaux (7)

1. *Colloque "RX et Matière - RX 2006"*, February 2006, Limoges, France
2. *Workshop "Oxydes fonctionnels pour l'intégration en micro- et nano- électronique"*, April 7-10, 2013, Autrans, France  
[http://www.arcsis.org/uploads/media/WorkshopOxydes\\_1ereAnnonce\\_2013.pdf](http://www.arcsis.org/uploads/media/WorkshopOxydes_1ereAnnonce_2013.pdf)
3. *Congrès de l'Association Française de Cristallographie (AFC) 2018*, July 10-13, 2018, Lyon, France  
<http://afc2018.afc.asso.fr/>; <http://www.afc.asso.fr/>
4. *Journées plénières du GDR NAME*, May 19-21, 2021 (online), and October 4-6, 2021, ESIEE, Paris  
Coordinator and co-animator of workshop 3 on "energy conversion"  
<https://gdrname.wordpress.com/>
5. *Workshop EPIDOX (épitaxie des oxydes) du GDR OXYFUN*, November 17-19, 2021 (online)  
<https://epidox.sciencesconf.org/>
6. *Workshop OXYDE+ (sur les oxydes fonctionnels) du GDR OXYFUN*, March 14-15, 2023 (online)  
<https://oxydeplus.sciencesconf.org/>
7. *Workshop OSEPI (sur l'épitaxie des oxydes et semiconducteurs) du GDR MatEpi*, May 13-17, 2024

## 1.5.5 Expertise de thèses, projets et articles

### 1.5.5.1 Membre de Jury de thèses, hors co-encadrements (>4)

1. **Mateusz Scigaj**  
*"Functional oxide films and interfaces: ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> films on Si(001) and conducting (110) and (111) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces"*  
Thèse effectuée, sous la co-direction de Florencio Sanchez et Gervasi Herranz, et soutenue à l'ICMAB-CSIC, Barcelone, en octobre **2016**  
Mon rôle : évaluateur pour la mention européenne
2. **Kee Han Lee**  
*« Hétéroépitaxie de films de diamant sur Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (001) : une voie prometteuse pour l'élargissement des substrats »*  
Thèse effectuée, sous la direction de Jean-Charles Arnault, au CEA LIST, au Laboratoire Capteur Diamant, et soutenue à l'univ. Paris Saclay le 16 janvier **2017**  
Mon rôle : examinateur
3. **Qianzhe Zhang**  
*« Microstructural control of epitaxial  $\alpha$ -quartz films »*  
Thèse effectuée, sous la co-direction de Marti Gich et Adrian Carretero-Genevri, et soutenue à l'ICMAB-CSIC, Barcelone, le 4 octobre **2019**  
Mon rôle: examinateur ("Vocal")
4. **Oualyd El Khaloufi**  
*« Development of thin film solid solutions of perovskite based transparent conductors »*  
Thèse effectuée sous la direction d'Ulrike Lüders, et soutenue le 16 octobre **2023** au CRISMAT, Caen.  
Mon rôle: examinateur
5. **Adeel RIAZ**  
*« La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (Ruddlesden-Popper) thin films by MOCVD, and the optimization of the microstructure for their use as oxygen electrodes in reversible solid oxide fuel cells/electrolysis devices »* (*titre à confirmer*)  
Thèse effectuée sous la direction de Monica Burriel au LMGP, Grenoble. Soutenance prévue le 19 janvier **2024**  
Mon rôle: examinateur

### 1.5.5.2 Projets internationaux et nationaux

**Liste non exhaustive:**

- Projet Israel AAP 2022
- CNRS PEPS Energie AAP 2021
- ANR (AAP 2016, défi 3, JCJC, 2<sup>nd</sup> phase)
- ANRT Thèse CIFRE (2016)
- Projet Pays Bas (2016); Call HTSM 2016 (from Technology fundation STW) - Budget: 829 k€

### 1.5.5.3 Articles de revues internationales à comité de lecture

**Liste non exhaustive:**

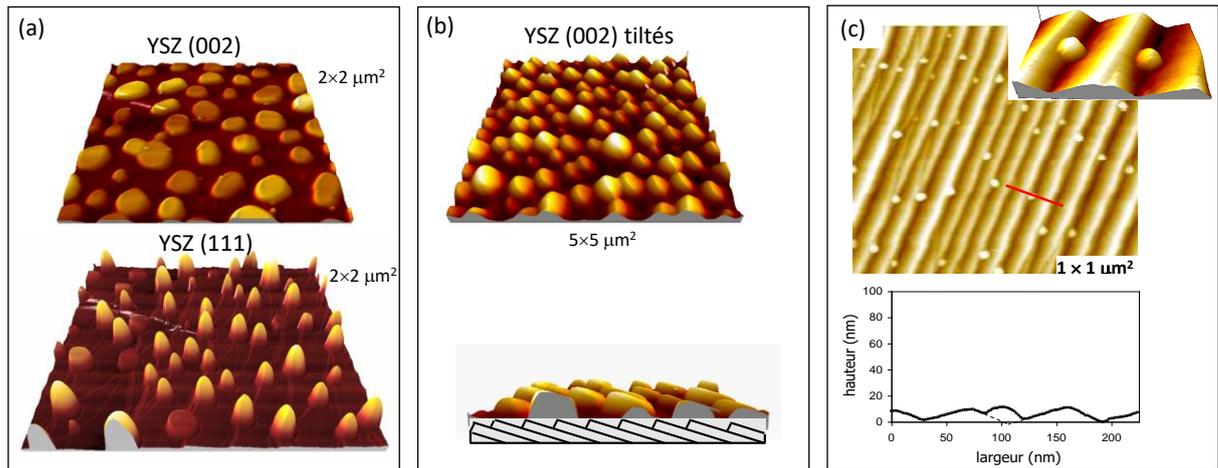
- 2023: Chem. Mater., J. Chem. Mater. C, ACS Crystal Growth & Design  
2022: Nano Energy, Nature Com., ACS AMI, ACS Mater. Lett., Surfaces & Interfaces  
2021: Adv. Mater. Interfaces, J. Mater. Chem. C, Mat. Chem. Phys., Surfaces & Interfaces  
2020: ACS Appl. Elec. Mater., ACS Appl. Mater. & Interfaces, Materialia  
2019: Adv. Electron. Mater., ACS Appl. Mater. & Interfaces, ACS Crystal Growth & Design,..  
2018: Nano Energy, Adv. Energy Mater., Adv. Electronic Mater., Materialia, JAP, pss(b),...  
**Highest IF: Nano Energy, Adv. Energy Materials, Nature Com., Chem. Mater.,...**

## 2 Activités de recherche Parcours de recherche

Depuis ma **thèse au laboratoire SPCTS-CNRS (2003-2006), Limoges**, mes travaux de recherche concernent les couches minces, hétérostructures et nanostructures épitaxiées d'oxydes fonctionnels de différentes structures et propriétés. Je me suis intéressé principalement à l'élaboration par différentes techniques (CSD, PLD et MBE), à leurs caractérisations structurales (XRD, AFM et RHEED), puis à leurs caractérisations électriques (ferroélectriques, pyroélectriques et thermoélectriques). Depuis mon **post-doctorat à l'ICMAB-CSIC (2007-2011), Barcelone**, je me suis intéressé à l'intégration hétérogène d'oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium pour des applications dans le domaine de la microélectronique. Dans la continuité, depuis mon recrutement en tant que **chargé de recherche CNRS à l'INL (2011-présent), Lyon**, je mène des projets de recherches sur la récupération d'énergie thermique et le refroidissement sur puce avec des oxydes pyroélectriques et thermoélectriques épitaxiés sur Si, en accord avec les axes forts de l'INL et de l'INSIS. Mes travaux de recherche ont contribué au total au dépôt **d'un brevet** (français et extension internationale), à la publication de **>75 articles** dans des journaux internationaux à comité de lecture et près de **200 communications dans des congrès** nationaux et internationaux. J'ai également encadré 1 post-doc (18 PM), 6 doctorants en co-encadrement (dont 3 en tant qu'encadrant principal), 1 IR (36 PM), 7 stages de Master recherche (M2).

### 2.1.1 Thèse de doctorat (2003-2006)

Ma thèse de doctorat s'est déroulée au laboratoire **SPCTS-CNRS** (UMR 6638, maintenant **IRCER-CNRS** UMR 7315), Limoges, sous la direction de René Guinebretière et l'encadrement d'Alexandre Boule [[Bac06](#)]. Elle a concerné l'étude de surfaces vicinales de substrat monocristallin d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ , l'élaboration de nanostructures auto-organisées épitaxiées de  $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$  (YSZ) par dépôt en solution chimique (voie sol-gel, CSD) et traitements thermiques, et leurs caractérisations structurales par diffractions des rayons X (XRD) et microscopie à force atomique (AFM). Ses travaux ont notamment pu être menés à bien à travers le **co-encadrement de 3 stagiaires de Master Recherche** (M2, voir [section 1.5.1.2](#)). Ils ont mené à la publications de **7 articles** dans des journaux internationaux à comité de lecture [[Gui04](#), [Bac05](#), [Lal06](#), [Bou06](#), [Bac07a](#), [Gui07](#), [Bac07b](#)] et nombreuses **communications dans des congrès** dont une **conférence invitée** donnée par moi-même au congrès international E-MRS spring meeting 2006 (voir [section 1.3.5.1](#)). Ces travaux sont résumés dans un article écrit par moi-même et publié à la fin de ma thèse dans le journal **Nanotechnology** et qui a été distingué par l'éditeur comme « *featured article* » [[Bac07a](#)]. Notamment, en contrôlant la densité et l'ordre de marches atomiques de surface (par rugosité forcée, angle de « miscut » et traitements thermiques), nous avons montré qu'il est possible de contrôler l'orientation, la morphologie [(002) plats, (111) bombés)], et l'arrangement spatial de nano-îlots YSZ déposés par voie chimique en solution très diluée et épitaxiés par traitements thermiques post-dépôts ([Fig. 3](#)).



**Figure 3 :** Images de microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping de différents nano-îlots déposés et épitaxiés par voie sol-gel et traitements thermiques post-dépôts sur différentes surface de monocristaux  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  : (a) plats (002) sur surface nominale polie miroir (haut) et (111) bombés sur surface nominale rugueuse (bas) [Bac07b] ; (b) plats (002) tiltés sur surfaces vicinales polies miroir [Bac05] ; et (c) nano-îlots avec solutions diluées dans les vallées de surfaces vicinales polies miroir à fort angle de miscut ( $10^\circ$ ) après traitement thermique préalable sur le substrat seul pour induire une mise en paquet des marches atomiques (step-bunching) [Bac07a].

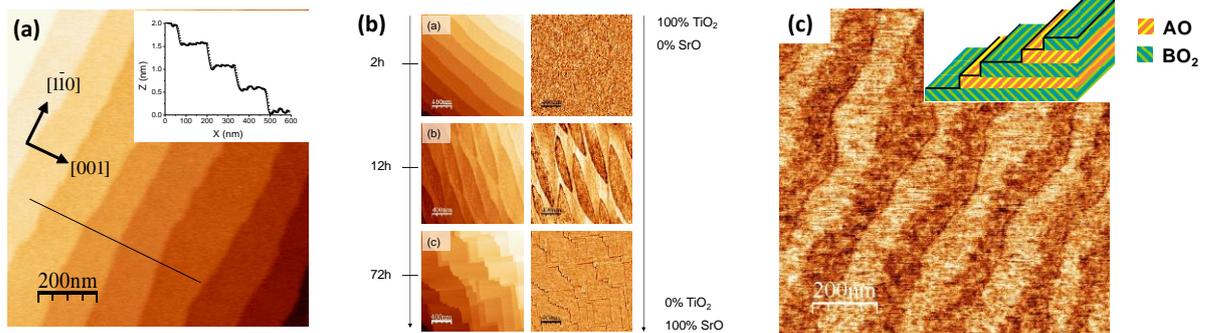
### 2.1.2 Post-doctorat (2007-2011)

Mon post-doctorat s'est déroulé au laboratoire **ICMAB-CSIC, Barcelone**, dans l'équipe « *Magnetic Materials and Functional Oxides* » menée par Josep Fontcuberta portant sur l'étude de **couches minces d'oxydes fonctionnels** [ICMAB]. Les travaux de recherche correspondants concernaient la croissance d'hétérostructures épitaxiées d'oxydes fonctionnels par ablation laser (PLD), de l'étude des surfaces de substrats monocristallins d'oxydes à l'intégration sur silicium, ainsi qu'à leurs caractérisations structurales par diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED), diffraction de rayons X (XRD), et par microscopie à force atomique (AFM). Ils ont mené à la publication d'**au moins 20 articles** dans des journaux internationaux à comité de lecture (voir [section 1.3.4](#)), parmi mes articles les plus cités (e.g. [Bac09a](#), [Bac09b](#)). Ces résultats ont aussi fait l'objet de nombreuses **communications dans des congrès**, dont plusieurs communications orales données par moi-même dans des congrès internationaux, dont une dans le workshop international sélectif de renom « Workshop on Oxide Electronics » (WOE) en 2009 à Tarragona, Espagne (voir [section 1.3.6.1](#)). J'ai également participé à l'encadrement de **4 stages de Master Recherche** qui ont contribué à ces résultats et valorisations (voir [section 1.5.1.2](#)).

#### 2.1.2.1 Etudes de substrats d'oxydes monocristallins de structure pérovskite et nanostructures d'oxydes auto-organisées

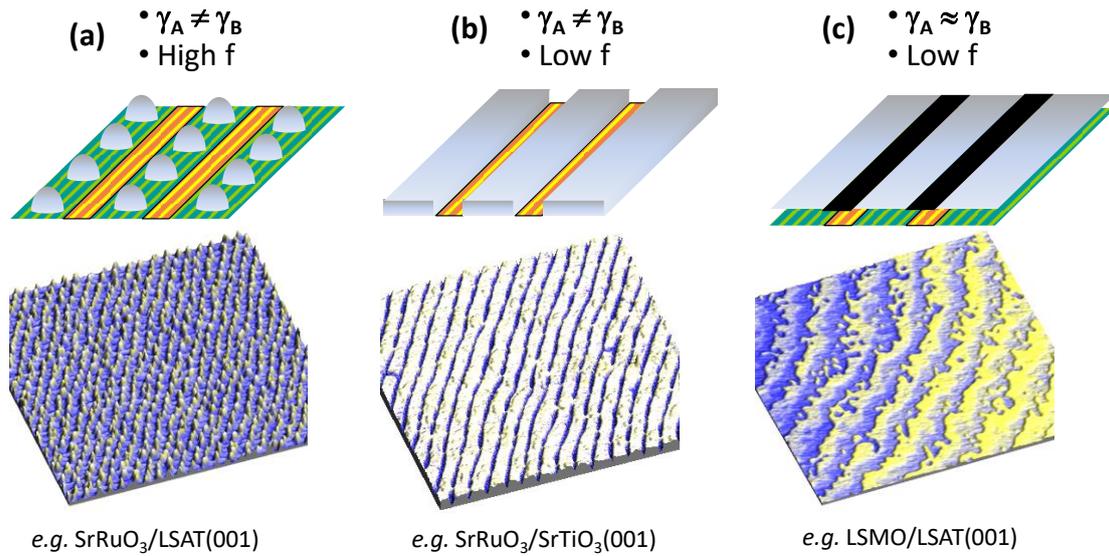
Grâce à mes expériences acquises lors de ma thèse de doctorat sur les traitements thermiques de substrats d'oxydes monocristallins, nous avons notamment pu montrer que des traitements thermiques sur monocristaux  $\text{SrTiO}_3$  polis miroir pouvaient induire des surfaces atomiquement planes, même pour la surface chargée métastable (110) ([Fig. 4a](#)) [Bac07c].

L'article présentant ces résultats a été cité au moins 39 fois. Nous avons également montré qu'on pouvait induire une terminaison progressive SrO par ségrégation de surface pour la surface neutre (001) (Fig. 4b) [Bac09a]. L'article présentant ces résultats a été cité au moins 81 fois. Nous avons ensuite montré qu'il est possible d'induire un ordre latéral par auto-assemblage des deux terminaisons chimiques AO et BO<sub>2</sub> séparés d'une demi-maille unitaire d'une surface ABO<sub>3</sub>(001), par traitement thermique à des températures induisant seulement de la diffusion atomique de surface (Fig. 4c) [Bac09b, Bac11a]. L'article portant sur ces résultats sur SrTiO<sub>3</sub>(001) a été cité au moins 47 fois.



**Figure 4** : Images topographiques AFM de surfaces de substrats monocristallins d'oxydes après traitement thermique à haute température sous air : (a) SrTiO<sub>3</sub>(110) [Bac07c], (b) SrTiO<sub>3</sub>(001) [Bac09a], (c) LSAT(001) [Bac11a].

Ces surfaces peuvent constituer d'excellents substrats gabarits pour la croissance auto-organisée de nanostructures dépendantes des terminaisons de surface et de l'énergie des interfaces (Figure 5). Plusieurs nanostructures auto-organisées peuvent être générées. Par croissance sélective sur une des deux terminaisons de surface, des rangées de nano îlots SrRuO<sub>3</sub> épitaxiés (croissance sélective 3D) sur substrat LSAT(001) de désaccord de maille  $f$  important (Fig. 5a) [Bac11a], et des rangées de nano bandes conductrices SrRuO<sub>3</sub> (par croissance sélective 2D) sur un substrat SrTiO<sub>3</sub>(001) de désaccord de maille  $f$  faible (Fig. 5b) [Bac09b]. Un cas intermédiaire a aussi pu être rencontré, concernant une même hétérostructure de structure dissimilaire [YSZ/SrTiO<sub>3</sub>(001)] de même désaccord de paramètre de maille, où le mode de croissance (2D ou 3D) et l'orientation cristalline [(001)<sub>YSZ</sub> ou (111)<sub>YSZ</sub> tilté, respectivement] dépend de la terminaison chimique de surface du substrat (SrO ou TiO<sub>2</sub>, respectivement) et donc d'une certaine manière de l'énergie d'interface [(001)<sub>YSZ</sub>/SrO-SrTiO<sub>3</sub>(001) vs (111)<sub>YSZ</sub>/TiO<sub>2</sub>-SrTiO<sub>3</sub>(001)] [Cav11]. Dans le cas de croissances 2D (faible désaccord de maille) non sélectives (faible différence d'énergie d'interface), une réplification des terminaisons de surface et ordonnancement latéral des interfaces AO/BO<sub>2</sub> – BO<sub>2</sub>/AO a lieu. C'est le cas de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> ferromagnétique sur SrTiO<sub>3</sub>(001) et LSAT(001), BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique sur La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001), ou encore LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) avec un gaz d'électrons qui peut être restreint à une dimension (1DEG) (Fig. 5c) [Oca12, Foe12]. J'ai été invité à écrire un article de mini-revue sur ces travaux en incluant mes résultats de thèse [Bac16].



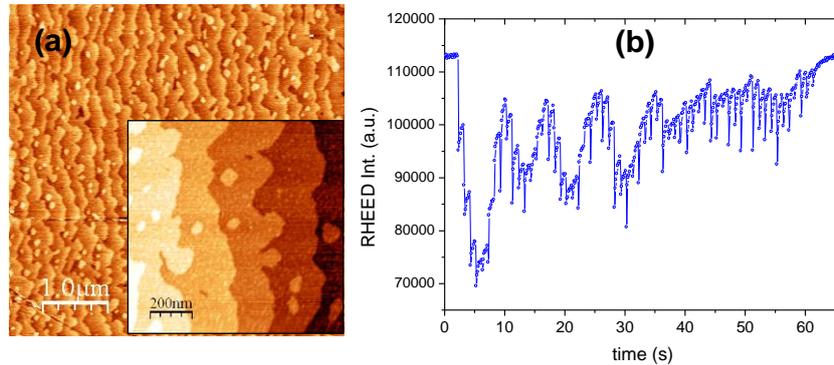
**Figure 5** : Schéma (haut) et image topographique AFM (bas) de différentes nanostructures obtenues sur des substrats d'oxydes pérovskites monocristallins avec les terminaisons de surface AO/BO<sub>2</sub> préalablement auto-organisées par traitement thermique : (a) rangées de nano îlots SrRuO<sub>3</sub>/LSAT(001) par croissance 3D sélective [Bac11a], (b) rangées de nano-bandes 2D de SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) par croissance sélective [Bac09b], (c) réplification de l'ordonnement des terminaisons de surface par croissance 2D non sélective [Oca12, Foe12]. Tiré de [Bac16].

### 2.1.2.2 Croissance de couches d'oxydes fonctionnels par ablation laser (PLD)

La maîtrise de la croissance d'oxydes à l'échelle atomique est essentielle pour comprendre et contrôler les propriétés physiques qui émanent des hétérostructures. Je me suis particulièrement investi dans cette activité avec un contrôle *in-situ* en temps réel de la croissance par RHEED et par des corrélations *ex-situ* en AFM.

Dans ce contexte, les modes de croissance de l'oxyde ferromagnétique conducteur SrRuO<sub>3</sub> (SRO) ont été étudiés en détail, SRO étant utilisé comme électrode inférieure dans des hétérostructures d'oxydes de même structure pérovskite pour des dispositifs émergents à base d'oxydes fonctionnels. Le mode de croissance bidimensionnel peut être corrélé à la morphologie des marches de surface (*i.e.* distance locale entre marches). Il a été montré qu'un changement de mode de croissance 2D de "layer-by-layer" à "step-flow" peut survenir par l'augmentation de l'ondulation des bords de marche. Cette transition peut être réversible par arrêt momentané de la croissance (à température de déposition) pendant lequel il s'effectue un redressement des bords de marche (Figure 6) [Bac08]. Le contrôle des modes de croissance 2D est important ici puisqu'il gouverne la structure et les propriétés ferromagnétiques dans le plan (bidomaine ou monodomaine) des couches de SrRuO<sub>3</sub>. Autre que l'article, ces travaux ont fait l'objet de conférences dans des congrès internationaux. Dans le cadre du **projet européen STREP MACOMUFI** (2006-2009), ces premiers travaux ont été possibles grâce à une collaboration avec le groupe de **José Santiso** au **Centre des Nanosciences et Nanotechnologies** (CIN2), à Barcelone, qui détenait alors depuis peu, en Espagne, la première chambre de PLD équipée d'un RHEED *in-situ* à haute pression pour l'analyse en temps réel de la croissance d'oxydes. Cette expérience a été valorisée par la

suite lors d'études de croissances MBE avec RHEED *in-situ* (voir [section 2.4.2.2](#), [Fig. 43e](#)) [[Gha21](#)].



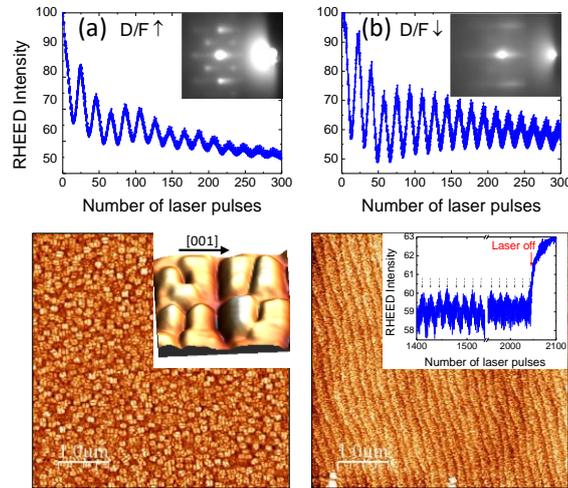
**Figure 6 :** (a) image AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  d'une couche de  $\text{SrRuO}_3$  déposée par ablation laser. Encart : *ibid.*,  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Les marches ont une hauteur d'une maille du réseau pseudo-cubique de  $\text{SrRuO}_3$  (0,393 nm). (b) Un exemple de l'intensité RHEED de la réflexion spéculaire durant la déposition à  $700^\circ\text{C}$  montrant une transition de croissance bidimensionnelle de "layer by layer" à "step-flow" [[Bac08](#)].

Un autre exemple étudié a porté sur la croissance d'hétérostructures d'un oxyde biferritique ( $\text{YMnO}_3$ ) sur des électrodes métalliques de platine déposées sur substrats d'oxydes. Les couches nanométriques métalliques ont tendance à s'agglomérer par démouillage du substrat aux températures relativement élevées auxquelles sont déposées les couches d'oxydes  $\text{YMnO}_3$ , limitant ainsi sévèrement la fonction d'électrode du Pt. Nous avons comparé les cinétiques de démouillage de Pt avec l'utilisation de plusieurs substrats d'oxydes et plusieurs épaisseurs de Pt. Nous avons montré que les couches de Pt étaient thermodynamiquement plus stables sur le substrat d'oxyde présentant le plus petit désaccord de paramètres de maille et ayant des épaisseurs relativement épaisses. J'ai ainsi pu permettre de réaliser des couches biferritiques de bonnes qualités structurales dans le cadre de la **thèse de Xavi Marti** [[Bac09c](#)].

Enfin, dans le cadre de la **thèse de David Pesquera**, j'ai étudié la croissance d'une manganite semi-métallique ferromagnétique  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , pour différentes orientations : (001) et (110). L'orientation (110) est intéressante du fait de son anisotropie dans le plan. Cependant, les surfaces (110) des pérovskites sont de relativement haute énergie et sont plutôt thermodynamiquement instables. De fait, les couches orientées (110) ont tendance à croître tri-dimensionnellement et développent des facettes (100) et (111) thermodynamiquement plus favorables. Nous avons étudié les modes de croissance de ces couches avec différentes valeurs de rapport de Diffusion de surface sur Flux des atomes ( $D/F$ ) afin de pouvoir limiter par la cinétique les effets thermodynamiques indésirables. Nous avons montré qu'il est en effet possible de garder des couches atomiquement planes au moins jusqu'à 30 nm par des limitations cinétiques (petites valeurs de  $D/F$ ) ([Fig. 7](#)). Ces résultats ont fait l'objet de plusieurs communications dont une conférence dans un congrès international et un article [[Bac10](#)].

Avec l'encadrement de Florencio Sanchez, en plus du développement de couches de  $\text{SrRuO}_3$  [[Bac08](#), [Bac09b](#)], de couches de manganites comme  $\text{YMnO}_3$  [[Bac09c](#), [Mar10](#)] et  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [[Bac10](#), [Pes11](#)], j'ai optimisé et épitaxié par PLD d'autres couches d'oxydes fonctionnels, dont  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrimagnétique de structure spinelle [[Bac11b](#), [Bac11c](#), [San11](#),

Dix13, Bac14], BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique de structure pérovskite [Oca12, Sci13, Dix13], LaAlO<sub>3</sub> isolant de bande pouvant créer une interface conductrice (gaz d'électrons) avec SrTiO<sub>3</sub>(001) terminé TiO<sub>2</sub> [Foe12].

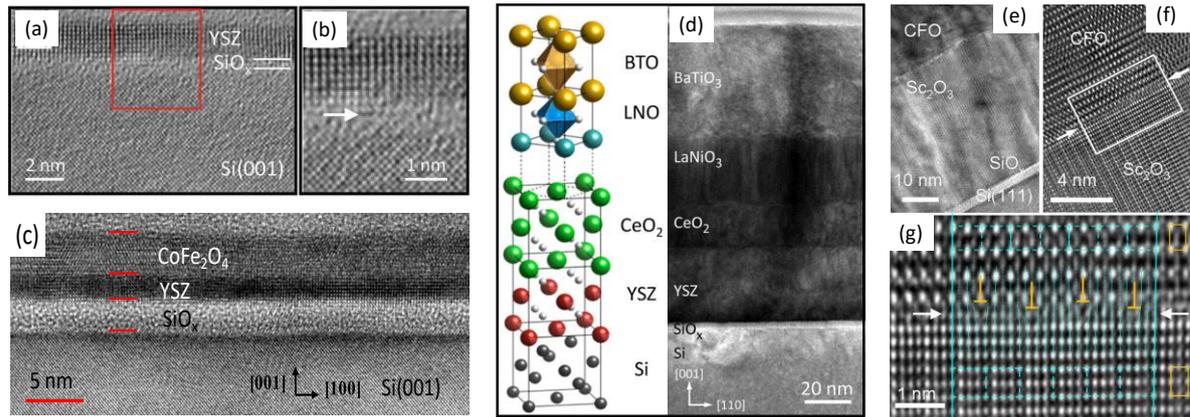


**Figure 7 :** Informations RHEED et AFM de deux couches de 30 nm de (La,Sr)MnO<sub>3</sub> déposées à 725°C sur des substrats SrTiO<sub>3</sub>(110) traités à 2h à 1100°C comme montré plus haut, avec une fréquence du laser pulsée variable : (a) 0.5 Hz et (b) 2 Hz. Les effets thermodynamiques menant à une croissance tridimensionnelle peuvent être évités en diminuant le rapport D/F (ici en augmentant le flux). Pour plus de détails expérimentaux, se référer à l'article [Bac10].

### 2.1.2.3 Intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium par épitaxie

Je me suis investi dès mon post-doctorat dans les activités d'intégration d'oxydes fonctionnels par épitaxie sur silicium pour des applications en microélectronique. Nous avons développé la croissance à basse pression partielle d'oxygène des couches épitaxiées de zircon cubique stabilisée à l'yttrium (YSZ) sur Si(001) par PLD, sans besoin préalable d'enlever la couche amorphe de silice (SiO<sub>2</sub>) native. Dans les premiers stades de croissance, YSZ réduit SiO<sub>2</sub> et permet ainsi l'épitaxie cube sur cube de YSZ/Si(001), et ceci dès de très faibles épaisseurs (1.5 nm, représentant 3 monocouches atomiques) (Fig. 8a-b) [Cou12]. Ces couches tampons ont permis d'intégrer par PLD de nombreux oxydes fonctionnels de différentes structures et propriétés, comme CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) ferrimagnétique de structure spinelle (Fig. 8c) [Bac11b, Bac11c], ou BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique de structure pérovskite (Fig. 8d) [Sci13], ou en combinant les deux afin de réaliser des hétérostructures multiferroïques [Sci16b].

D'autre part, des collaborations avec d'autres laboratoires internationaux ont été établies pour permettre d'étendre cette intégration à d'autres orientations cristallines et d'autres oxydes fonctionnels. Par exemple, des collaborations ont été établies avec l'IHC (**T. Schroeder**) par l'utilisation de templates de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure bixbyte épitaxiées par jets moléculaires (MBE) sur Si(111) pour l'intégration de couches ferromagnétiques CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) de structure spinelle (Fig. 8e-g) [San12, Cou14]. Egalement, des collaborations avec l'INL, Lyon, nous ont permis d'utiliser d'autres couches tampons épitaxiées par MBE telles que SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) et γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111) pour l'intégration par PLD de couches ferromagnétiques CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> épitaxiées, orientées (001) et (111), respectivement [Cou13, Bac14].



**Figure 8 :** (a-b) couche tampon ultramince YSZ/Si(001) épitaxiée par PLD [Cou12], (c) couche ultramince  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$  ferromagnétique épitaxiée par PLD sur YSZ/Si(001) [Bac11c], (d) couche  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique épitaxiée par PLD sur  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}(001)$  [Sci13], (e-g) couche  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$  ferromagnétique épitaxiée par PLD sur  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$  élaborée par MBE à l'IHP [San12].

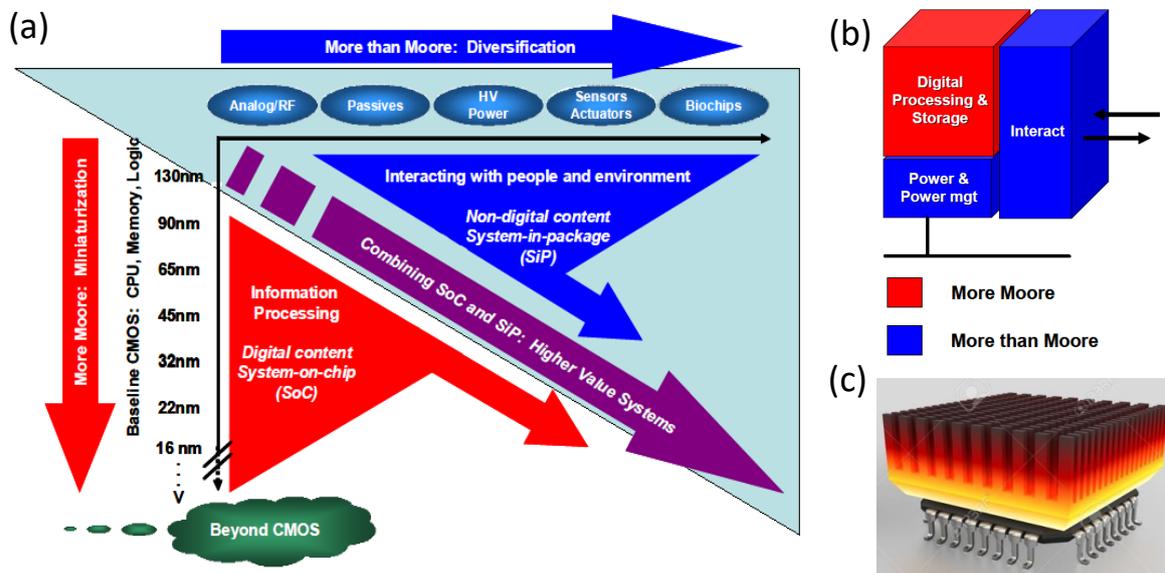
### 2.1.3 Chargé de recherche CNRS (2011-présent)

Mon projet de recherche CNRS au concours d'entrée en tant que chargé de recherche s'inscrivait dans la continuité de mes travaux de recherche antérieurs. Il concernait principalement **l'intégration d'oxydes fonctionnels par MBE sur Si** pour des applications en microélectronique, optoélectronique et microénergie. Je me suis rapidement investi en tant que **coordinateur de projets de recherche dès 2012** autour de la **récupération d'énergie thermique sur puce** (voir sections 1.4.2 et 1.4.3). Deux voies ont été explorées avec deux types d'oxydes différents : les oxydes **pyroélectriques** (voir section 2.3) et les oxydes **thermoélectriques** (voir section 2.4). Mes travaux de recherche à l'INL ont contribué à la publication d'une **cinquantaine d'articles** dans les journaux internationaux à comité de lecture, dont une dizaine sur mes thématiques propres (voir section 1.3.4). J'ai co-encadré **6 doctorants**, dont 3 sur mes thématiques propres (voir section 1.5.1.1).

## 2.2 Contexte scientifique de la thématique de recherche

### 2.2.1 Contexte de la microélectronique et sociétal

La loi de Moore approchant ses limites physiques [Wal16], les acteurs de l'industrie de la microélectronique (ITRS) ont proposé en ~2010 un nouveau paradigme consistant en l'intégration de diverses fonctionnalités sur puce, autres que des fonctions logiques ou mémoires (Fig. 9a-b) [ITRS]. Cette vision d'intégration hétérogène sur puce de différentes fonctionnalités (capteurs, actionneurs, transducteurs, récupérateurs d'énergie,...) est appelée « **More-than-Moore** », et elle est complémentaire aux efforts de miniaturisation ultime des fonctions logiques et mémoires, « **More Moore** » (Fig. 9b). Cette vision est toujours d'actualité et touche tous les domaines d'applications aujourd'hui (capteurs, énergie, sécurité, communication, santé,...), dont l'internet des objets (IoT) [IRDS]. Notamment, parmi les différentes contraintes auxquelles est confrontée l'industrie de la microélectronique aujourd'hui est la **gestion de la chaleur sur puce**, dans des systèmes toujours plus compacts et souvent plus puissants dissipant toujours plus de chaleur fatale (Fig. 9c). Cette chaleur dissipée est la plupart du temps indésirable, ne permettant pas un bon fonctionnement durable des composants, ou inutilisée et perdue. Il est donc devenu crucial de pouvoir la **contrôler** (refroidir le plus efficacement possible par exemple) ou la **récupérer** (pour la convertir en électricité par exemple). Mes travaux de recherche en tant que coordinateur se placent depuis plus de 15 ans dans le domaine de la microélectronique, et plus particulièrement depuis plus de 10 ans dans le cadre de cette vision « More-than-Moore ».

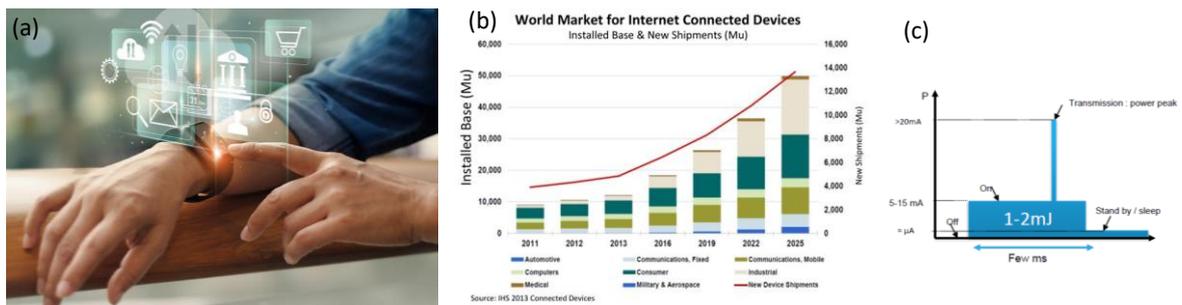


**Figure 9 :** (a) Vision schématique de l'industrie microélectronique proposée en ~2010 par l'ITRS, avec la diversification des fonctionnalités intégrées sur puce (More than Moore) en plus des fonctions digitales (logique et mémoire) à miniaturiser au maximum (More Moore) [ITRS]. Le triangle bleu clair représente l'intégration hétérogène des différentes fonctionnalités sur puce. (b) La vision More-than-Moore intègre des fonctions d'alimentation électrique (Power management) et d'interaction avec l'environnement extérieur (e.g. l'énergie de l'environnement). (c) Schéma illustrant l'énergie thermique importante dissipée dans les dispositifs micro/opto-électroniques.

D'autre part, nous vivons dans un monde fini toujours plus énergivore (croissance démographique et technologique dans les pays dits émergents). Il apparaît aujourd'hui crucial de pouvoir limiter la **consommation d'énergie**, notamment fossile qui est émettrice de gaz à effet de serres. A l'instar des énergies renouvelables à l'échelle macroscopique, la récupération (aussi appelé grappillage) d'énergie est devenue importante à l'échelle des micro-composants, dans le domaine de la microélectronique notamment. Aussi, l'utilisation de piles et batteries, contenant souvent des éléments critiques, toxiques et peu recyclées, sera à limiter.

Enfin, **l'internet des objets** (IoT, pour « Internet of Things ») est toujours en pleine expansion exponentielle aujourd'hui, et concerne tous les secteurs d'activités (sécurité, infrastructures, industrie, domotique, transports, santé,...) (Fig. 10a) [CNRSa]. Le marché mondial représente en 2020-2025 environ 500 milliards de dollar pour 50 milliards de capteurs connectés sans fils composant le réseau (WSN, pour « Wireless Sensor Network ») (Fig. 10b) [CNRSb]. Il paraît important de limiter la consommation d'énergie, ou limiter l'utilisation de piles, dans tous ces capteurs déployés en masse. Il paraît aussi de important de les rendre autonomes. La transmission de données d'un capteur à un autre, l'action consommatrice d'énergie, représente une énergie de l'ordre du mJ sur quelques ms [ST Micro]. Dans ce contexte, des systèmes de récupération d'énergie paraissent suffisants pour alimenter ces capteurs, en partie à l'aide de micro-batteries à charger et décharger le temps de la transmission [CNRSa-b, Zi17].

Parmi les différents types de matériaux fonctionnels pouvant constituer des systèmes de récupération/conversion d'énergie, les **oxydes fonctionnels** aux propriétés remarquables/ajustables, flexibles chimiquement, stables thermiquement, et pouvant contenir des éléments abondants et peu toxiques/critiques, sont très intéressants dans ce contexte [Oga05, Oxi10, Ron11].

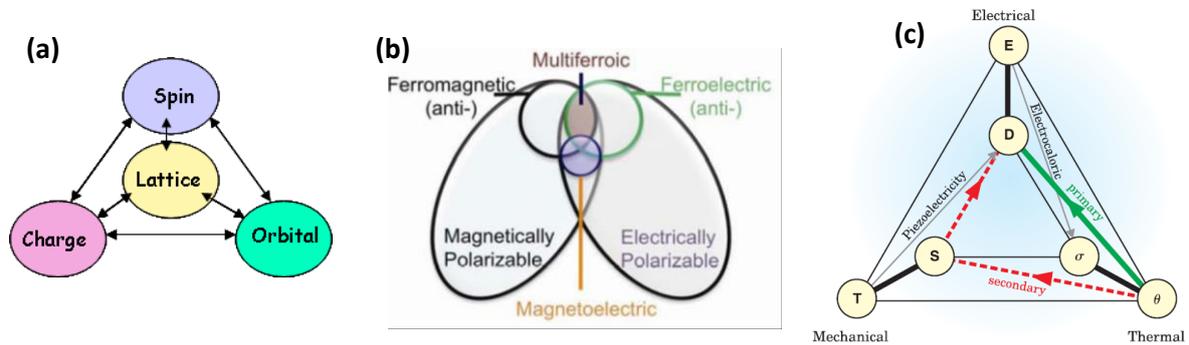


**Figure 10** : (a) illustration du déploiement de l'internet des objets (IoT) dans différents domaines d'applications. (b) Marché mondial de l'IoT en nombre de capteurs autonomes et de taille de marché en fonction des années et pour différents domaines d'applications. (c) Schéma représentant l'ordre de grandeur d'énergie nécessaire pour la transmission d'information d'un capteur autonome à un autre composant l'IoT (de S. Monfray, ST Microelectronics, Crolles).

## 2.2.2 Oxydes fonctionnels

### 2.2.2.1 Présentation générale

Par opposition aux oxydes natifs amorphes se formant en surface des métaux, les oxydes fonctionnels peuvent être définis comme étant des **oxydes cristallins de métaux de transitions** aux nombreuses propriétés physiques remarquables et très variées (ferroélectriques, ferromagnétiques, thermoélectriques, électro-optiques, transitions de phases, conducteurs transparents, supraconducteurs,...). Ces propriétés sont souvent couplées (corrélations fortes, voir Fig. 11a) et contrôlées par différents champs extérieurs (mécanique, électrique, magnétique, thermique,...) (Fig. 11b-c) [Oga05, Oxi10, Ron11]. Elles sont très intéressantes pour de nombreuses applications (mémoires, capteurs, transducteurs, actuateurs,...) dans différents domaines (sciences et technologies de l'information et de la communication, et l'énergie, notamment) [Col19]. Sans pouvoir être exhaustif, parmi les différentes propriétés largement étudiées ces dernières années, on peut noter les oxydes multiferroïques ou électromagnétiques tels que  $\text{BiFeO}_3$  [Eer06, Fie16, Spa19], les oxydes ferroélectriques tels que  $\text{BaTiO}_3$  ou  $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$  découvert récemment [Sch22, Noh23], les gaz bidimensionnels d'électrons (2DEG), ou trous (2DHG), aux interfaces d'oxydes diélectriques comme  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  [Hwa12, Oht04, Lee18], les effets photo-ferroélectriques comme dans  $\text{BiFeO}_3$  [Yan18a], les changements de phases et transitions métal-isolant (MIT) comme dans  $\text{VO}_2$  [Mor59, Ima98], les oxydes photoélectrocatalytiques [Wan21], les oxydes piezoélectriques [Bow14a], pyroélectriques [Bow14b], thermoélectriques [He11, Lin19],....



**Figure 11** : schémas montrant différents couplages, (a) entre réseau cristallin, charge électronique, orbitales électroniques et spin, (b) entre ordre électrique et magnétique [Eer06], (c) entre grandeur électrique, thermique et mécanique (diagramme de Heckman) [Lan05].

### 2.2.2.2 Opportunités pour la récupération d'énergie

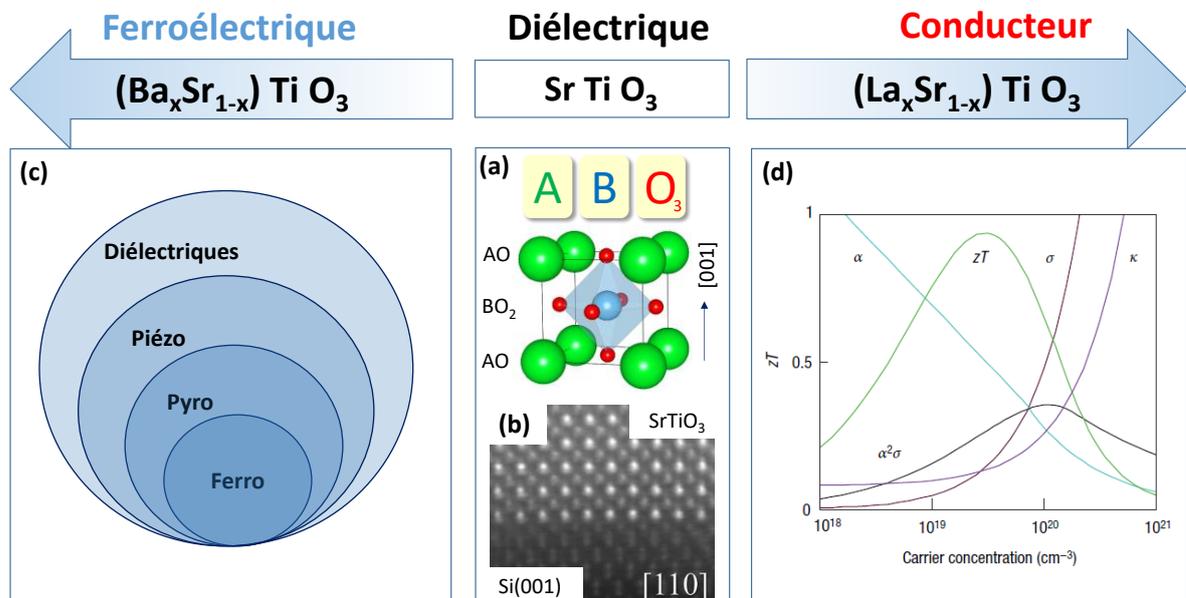
Parmi la palette d'oxydes fonctionnels et de leurs propriétés diverses, certains peuvent répondre aux besoins de la récupération d'énergie. On peut notamment citer les oxydes *piézoélectriques* pour la récupération d'énergie mécanique (vibratoire) [Bow14a, Kim12], et les oxydes *pyroélectriques* et *thermoélectriques* pour la récupération d'énergie thermique [Bow14b, Alp14, He11, Lin19]. Je me suis justement intéressés aux oxydes pyroélectriques et thermoélectriques. Ils seront traités dans les sections suivantes (voir sections 2.3 et 2.4).

La plupart des oxydes fonctionnels adoptent une **structure pérovskite  $\text{ABO}_3$** , très flexible, composée principalement de métaux de transitions et alcalino-terreux (Fig. 12a).

Les propriétés de ces oxydes se modifient par exemple par des substitutions cationiques partielles, en respectant notamment le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$  [Gol26] :

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O) \cdot \sqrt{2}} \quad (1)$$

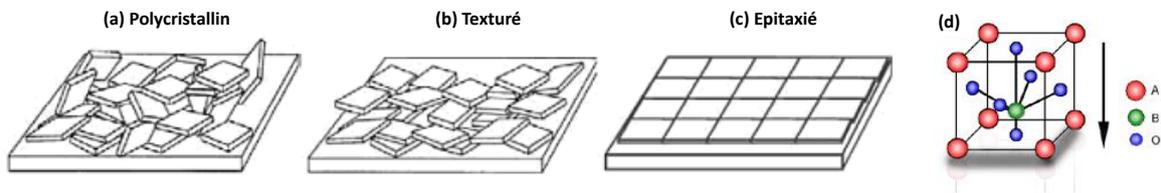
Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons des cations A et B et de l'anion oxygène, respectivement. Le facteur  $t$  doit être compris entre 0,9 et 1 pour limiter les distorsions structurales. Un des archétypes de ces oxydes fonctionnels est le  $\text{SrTiO}_3$ , à l'image de Si pour les semiconducteurs. Par exemple, à température donnée dans les composés massifs, le remplacement du strontium par un baryum de même valence dans le  $\text{SrTiO}_3$  change progressivement la symétrie de sa structure, qui devient ferroélectrique. En d'autres termes, la substitution partielle de Sr par Ba décale la température de Curie ( $T_c$ ) de transition « ferroélectrique - paraélectrique » des très basses températures pour  $\text{SrTiO}_3$  ( $\sim 20$  K) vers les hautes températures pour  $\text{BaTiO}_3$  ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ) [Hil96]. La ferroélectricité implique également la pyroélectricité et la piézoélectricité, des propriétés intéressantes pour des applications de mémoire ou de logique, ainsi que de capteurs et d'actuateurs (Fig. 12c). De même, la substitution partielle du strontium bivalent par un lanthane trivalent rend progressivement le matériau conducteur. Ce dopage est très intéressant pour ajuster les propriétés de transport, afin notamment d'optimiser ses propriétés thermoélectriques (Fig. 12d) [Sny08, Oku01]. Aussi, grâce à son paramètre de maille moyen, le  $\text{SrTiO}_3$  est très utilisé comme substrat monocristallin pour la croissance de couches minces d'autres oxydes fonctionnels. De plus, cet oxyde peut être épitaxié sur silicium par jets moléculaires (MBE) [Kee98, Rei10], ce qui permet une intégration monolithique, en un seul bloc, par épitaxie de différents oxydes fonctionnels sur puce sans besoin de report délicat de couches minces (Fig. 12b) [Dem14].



**Figure 12:** Figure issue de [Bac19]. (a) Schéma de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . (b) Image de microscopie électronique en transmission montrant l'épitaxie de  $\text{SrTiO}_3$  sur  $\text{Si}(001)$  réalisée par MBE à l'INL [Sai16, Vil15]. (c) Propriétés ferroélectriques impliquant les propriétés pyroélectriques et piézoélectriques, issues de la classe des matériaux diélectriques. (d) Propriétés thermoélectriques optimales ajustables par dopage [Sny08, Oku01].

### 2.2.3 Couches minces épitaxiées et intégration sur Si

Pour la plupart des applications, notamment dans le domaine de la microélectronique au sens large, les matériaux actifs fonctionnels doivent être déposés en couches minces. Concernant les oxydes fonctionnels, ils doivent souvent être cristallins. Afin de contrôler, exacerber, ou même induire des propriétés nouvelles, l'épitaxie de ces couches d'oxydes fonctionnels est recherchée (*i.e.*, orientation cristalline préférentielle à la fois hors plan et dans le plan) (Fig. 13). Enfin, l'intégration monolithique par (hétéro)épitaxie sur silicium est visée pour la plupart des applications en microélectronique, représentant un défi de taille et donc un axe fort de recherche en science des matériaux [Kee98, Dem14, Rei10]. L'INL a initié des travaux sur cette thématique depuis 2003 environ, seulement quelques années après la démonstration de McKee *et al* en 1998 [Kee98]. L'INL est aujourd'hui un acteur majeur dans ce domaine reconnu à l'international (voir publications et collaborations à ce sujet).

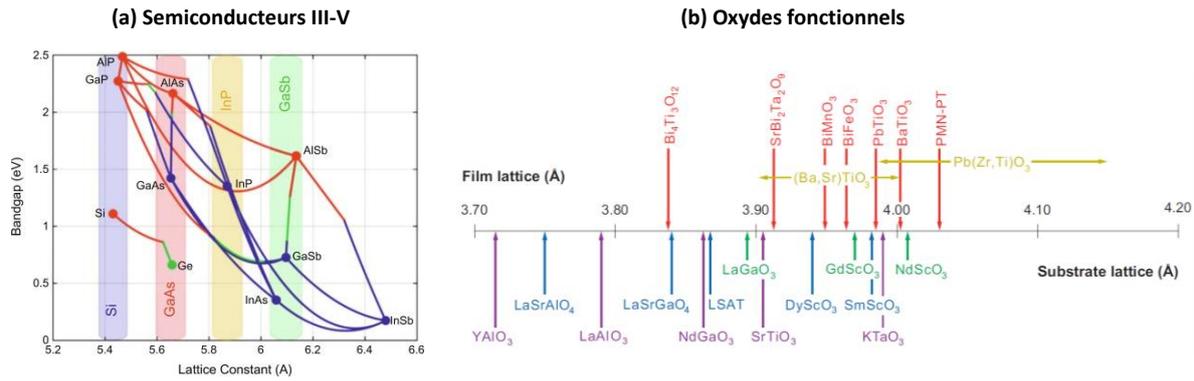


**Figure 13** : (a-c) schéma de l'orientation cristalline où les dalles représentent les cristallites dans une couche (a) polycristalline (orientation aléatoire), (b) texturée (orientation préférentielle uniquement hors plan), et (c) épitaxiée (orientation préférentielle à la fois hors plan et dans le plan). De [Def13]. (d) Corrélation schématique entre l'axe de polarisation ferroélectrique et la structure cristalline.

#### 2.2.3.1 Paramètres clefs

- **Désaccord structural**

Afin d'induire une épitaxie, il est bien sûr important de faire attention à la compatibilité *structurale*, et aux désaccords de paramètres de maille entre la couche et le substrat. De manière similaire à l'épitaxie d'autres matériaux, comme les semiconducteurs III-V par exemple (Fig 14a) [Poh13], les paramètres de mailles entre substrats d'oxydes et les couches d'oxydes fonctionnels à épitaxier sur ces substrats sont bien sûr à prendre en compte en tout premier lieu (Fig 14b) et permettra de faire de l'ingénierie des contraintes/déformations d'épitaxie pour ajuster les propriétés (Fig 14b, Fig. 15) [Sch07].



**Figure 14 :** (a) diagramme de la bande interdite (bandgap) en fonction du paramètre de maille pour différents matériaux semiconducteurs, III-V notamment (et leurs alliages représentés par les lignes rouges et bleues), montrant les accords de maille possibles sur différents substrats (représentés par les bandes verticales colorées) [Poh13]. (b) Paramètres de maille pour différents oxydes fonctionnels, ferroélectriques notamment (en haut, avec solutions solides possibles représentées en jaune), et différents substrats monocristallins d'oxydes (en bas), montrant les accords de maille possible et l'ingénierie des contraintes et déformations d'épitaxie potentielle [Sch07].

Le désaccord de paramètres de maille (« *lattice mismatch* »)  $f_0$  s'écrit :

$$f_0 = (a_s - a_c) / a_c \quad (2)$$

où  $a_s$  est le paramètre de maille du substrat, et  $a_c$  le paramètre de maille massif dans le plan de la couche.  $f_0$  est directement la déformation élastique dans le plan due à l'hétéroépitaxie si la couche est pleinement déformée (*i.e.*, substrat impose son paramètre de maille à la couche). La couche est en compression dans le plan si  $f_0 < 0$  (Fig. 15a), et en tension dans le plan si  $f_0 > 0$  (Fig. 15b). La couche peut se relaxer plastiquement à partir d'une certaine épaisseur dite critique  $t_c$ , ou directement si le désaccord de paramètres de maille est trop important ( $f_0 \gg 5\%$ ) où le système préférera introduire des défauts tels que des dislocations pour accommoder le réseau et baisser l'énergie élastique (Fig. 15c). La couche peut être partiellement relaxée et son taux de relaxation  $R$  s'écrit :

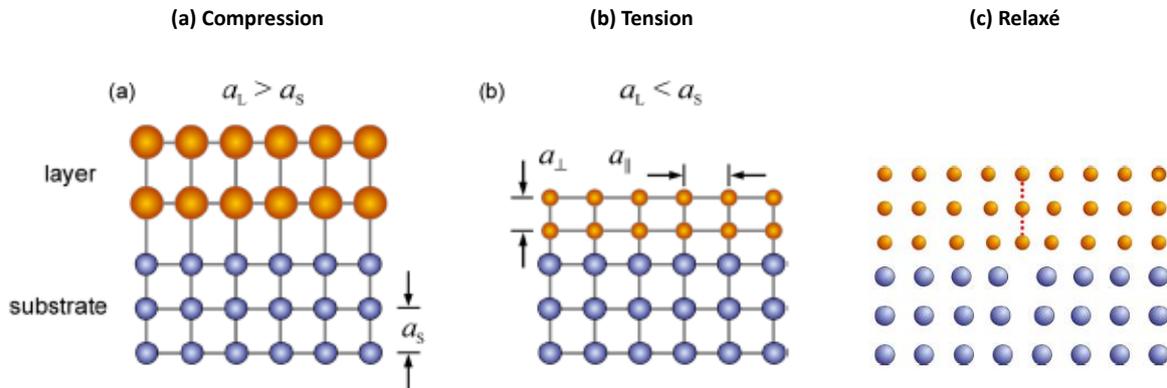
$$R = (a_{//} - a_s) / (a_c - a_s) \quad (3)$$

où  $a_{//}$  est le paramètre de maille mesuré de la couche dans le plan. Concernant des structures dissimilaires ou à fort désaccord de paramètres de maille ( $f_0 > 5\%$ ), un réseau de sites atomiques de coïncidence (« *coincidence site lattice* », CSL), ou une épitaxie par accord de domaines (« *domain matching epitaxy* », DME), peuvent souvent exister [Nar03]. Dans ces cas,  $m$  mailles de la couche coïncident au mieux avec  $n$  mailles du substrat. Cette coïncidence de domaines structuraux permet d'abaisser artificiellement le désaccord de paramètres de maille, qui s'écrit alors :

$$f_0 = (n a_s - m a_c) / m a_c \quad (4)$$

Ces couches épitaxiées en domaines seront le plus souvent plutôt relaxées dès les premières étapes de croissance avec introduction de dislocations d'accommodation du réseau à l'interface (Fig. 15c). Plusieurs systèmes hétéroépitaxiés que j'ai étudiés, notamment de structures dissimilaires, adoptaient cette épitaxie en domaines, comme YSZ/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

[Bac06, Bac07a], (111)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/YSZ/Si(001) [Bac11b], (111)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111) [San11], (111)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111) [Bac14].



**Figure 15** : schémas d'hétéroépitaxies dans le cas d'une couche (a) en compression, (b) en tension, (c) relaxée par l'introduction de défauts d'accomodations (dislocation) à l'interface [Poh13].

- **Désaccord thermique**

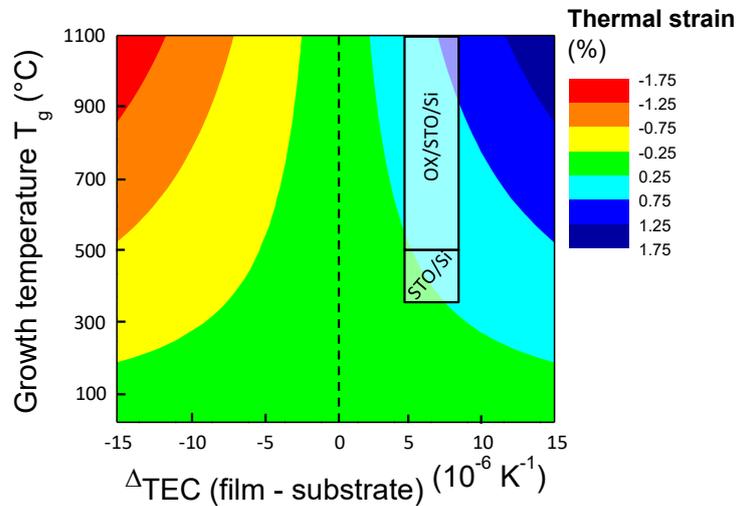
En plus du désaccord structural, est à prendre en compte le désaccord *thermique*, plus justement la différence de coefficients de dilatation thermique (« *thermal expansion coefficient* », TEC) entre la couche et le substrat. Il est d'autant plus important dans les systèmes hybrides très hétérogènes, comme le cas d'épitaxies d'oxydes sur Si par exemple, puisque les oxydes de structures pérovskites ont un TEC ( $\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) environ quatre fois plus grand que le Si (TEC =  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Lors du refroidissement à température ambiante, après croissance à relativement haute température pour la cristallisation/épitaxie des oxydes ( $T > 500^\circ\text{C}$ ), le désaccord de TEC entre couche d'oxydes et Si induira une composante de contrainte/déformation en tension dans le plan, si l'interface n'est pas glissante. Cette composante de déformation  $\tau$  due au désaccord de dilatation thermique peut s'écrire de la façon suivante [Sam11, Moa16] :

$$\tau = (\alpha_c - \alpha_s) \times (T_g - T) \quad (5)$$

Où  $\alpha_c$  est le TEC de la couche,  $\alpha_s$  celui du substrat,  $T_g$  la température de croissance, et  $T$  la température à laquelle la couche est caractérisée structurellement. Cette composante  $\tau$  peut compenser les déformations structurales, comme le cas de couches de BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique sur Si qui ont tendance à avoir l'axe de polarisation  $c$  couché dans le plan, à cause de cette différence de TEC, et malgré une contrainte/déformation structurale en compression dans le plan. Des couches de BaTiO<sub>3</sub> orienté selon l'axe  $c$  ont été obtenues par différentes stratégies de couches tampons, pour des couches très minces ou selon des conditions de croissances particulières ( $T_g, P(\text{O}_2)$ ), résultats auxquels j'ai contribué [Vai06, Dub13, Sci13, Maz14, Sci16a]. Dans le cadre de la thèse de R. Moalla, nous avons étudié ces contraintes thermiques sur des couches ferroélectriques/pyroélectriques de PZT (voir [section 2.3.3](#)) [Moa16b]. La [Figure 16](#) présente les valeurs de déformations  $\tau$  dues seulement au désaccord de TEC en fonction de  $T_g$ . Elles peuvent être comparables aux valeurs de déformations structurales dues aux contraintes d'épitaxie, approchant le % dans certains

cas. La déformation totale de la couche  $f$ , en prenant le désaccord structural  $f_0$  et thermique  $\tau$ , ainsi que le taux de relaxation  $R$ , peut s'écrire finalement de la manière suivante [Moa16b] :

$$f = (1 - R)f_0 + \tau \quad (6)$$



**Figure 16:** Impact du désaccord thermique (TEC) et de la température de croissance ( $T_g$ ) sur la déformation de la couche hétéroépitaxiée (« Thermal strain », en %).

- **Désaccord chimique**

En plus des désaccords structuraux et thermiques, sont à prendre en compte les désaccords *chimiques* au sens large. Tout d'abord au niveau de la couche elle-même, des effets de mélange, de formation de phases métastables, ou de ségrégation, démixtion, dues à des lacunes de miscibilité ou décomposition spinodale peuvent se produire dans les oxydes non binaires (plus d'un cation). L'énergie de dissociation de la liaison cation – oxygène est importante et devra être grande dans les solutions solides d'oxydes pour éviter des ségrégations métalliques [Bonds].

D'autre part, les énergies de surface et interfaces sont différentes pour chaque cristal. Et les éléments cationiques à déposer n'ont pas tous la même force d'adsorption (coefficient de collage), et certains sont dits volatiles, qu'ils soient purement métalliques ou partiellement oxydés (e.g. Bi, Li, Pb,  $\text{RuO}_x$ ,...). Ceci est en partie lié aux propriétés de pressions de vapeurs saturantes dépendantes de la température et d'énergie de surface / interface. Lors de leur croissance dans des composés non binaires, il pourra être ardu d'obtenir une couche stœchiométrique (e.g.  $\text{LiNbO}_3$ ), et parfois les cibles ou flux des matériaux à déposer sont enrichis en l'élément volatile afin d'obtenir la stœchiométrie (e.g.  $\text{BiFeO}_3$ , PZT,...). De plus, des surfaces contenant plusieurs terminaisons chimiques, comme le cas des oxydes de structures pérovskites orientées (001), peuvent avoir un large impact sur les croissances de ces composés (croissance sélective, changement de mode de croissance, 2D/3D, d'orientation,...), comme les cas suivants que j'ai pu étudier en post-doctorat (voir section 2.1.2.1) : SRO/STO [Bac09b], SRO/LSAT [Bac11a], YSZ/STO [Cav11].

Enfin, le cas des oxydes épitaxiés sur semiconducteurs (Si, Ge, GaAs,...) est un exemple typique de désaccord chimique dans ces systèmes hétérogènes, en plus des désaccords structuraux et thermiques importants [Dem14, Rei10]. Par exemple, les surfaces des semiconducteurs sont très réactives à l'oxygène et forment facilement un oxyde amorphe en surface, empêchant l'épitaxie. Une préparation spécifique de ces surfaces, notamment une passivation vis-à-vis de l'oxygène, est donc nécessaire pour l'épitaxie. Le contrôle de l'interface et des premières étapes de croissance sera clef, notamment le contrôle délicat de la réduction ou la désorption de l'oxyde amorphe de surface du semiconducteur dans un premier temps, sa passivation ensuite, puis l'oxydation de l'oxyde en croissance enfin. D'autre part, il faudra limiter la température de croissance au maximum, afin d'éviter des interdiffusions élémentaires (e.g., silicates avec Si), ce qui est un défi au vu des températures de cristallisation des oxydes complexes. Il existe une petite fenêtre de croissance particulière (basse  $P_{O_2}$ , basse T) seulement pour quelques oxydes permettant la croissance épitaxiale sur semiconducteurs. Ces quelques hétérostructures « oxyde/semiconducteurs » épitaxiées seront nécessaires pour diversifier l'intégration monolithique par épitaxie d'autres oxydes/matériaux fonctionnels ne pouvant pas croître de manière épitaxiée directement sur semiconducteurs. Ces systèmes seront alors appelés couches tampons (« *buffer layers* ») ou couches gabarits (« *templates* ») ou encore pseudo-substrats (voir [section suivante 2.2.3.2](#)).

### 2.2.3.2 Couches tampons d'oxydes sur semiconducteurs

Comme nous l'avons vu précédemment, pour des applications dans le domaine de la micro/opto-électronique, il est important de pouvoir intégrer les couches épitaxiées d'oxydes fonctionnels de qualité monocristalline sur plateformes semiconductrices telles que le Si ou GaAs. La plupart des oxydes fonctionnels croissent à relativement hautes températures (> 500°C), ce qui engendre dans la plupart des cas des interdiffusions sur Si ou GaAs rendant impossible l'épitaxie. Il est nécessaire dans ces cas d'élaborer d'abord une **couche tampon épitaxiée** à relativement basse température intermédiaire de structure cohérente pour l'intégration ultérieure des oxydes fonctionnels. Les différentes couches tampons qui existent, et pour la plupart sur lesquelles j'ai travaillé permettant l'intégration hétérogène de différents oxydes fonctionnels, sont décrites brièvement ci-dessous.

Ces travaux ont commencé pendant mon post-doctorat (2007-2011) à l'ICMAB par ablation laser (PLD) et ont continué à l'INL (à partir de 2011 jusqu'à maintenant) par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Ils ont donné lieu à un grand nombre de collaborations pour diverses applications (mémoires, capteurs, modulateurs optiques, électronique de puissance, récupération d'énergie sur puce,...). Un grand nombre d'articles (> 30) auxquelles j'ai contribué et de communications associées dans des congrès sont issus de cette expérience et savoir-faire. Je donne un cours sur ces aspects en Master Recherche « Chimie et Science des Matériaux », parcours MISTE, dans l'UE « oxydes fonctionnels » à l'université de Lyon depuis 2016.

- **YSZ/Si(001)**

Il a été montré dès 1994 qu'il était possible d'épitaxier une couche de zircon cubique stabilisée à l'yttrium (YSZ) sur Si par PLD [Bar94]. Dans les premiers stades de croissance, YSZ peut réduire  $\text{SiO}_2$  sous vide et permet ainsi l'épitaxie de YSZ/Si, et ceci dès de très faibles épaisseurs (1.5 nm, représentant 3 monocouches atomiques) [Bar94]. A l'ICMAB, j'ai participé au développement de la croissance à basse pression partielle d'oxygène de couches épitaxiées de YSZ par PLD sans besoin préalable d'enlever la couche amorphe de  $\text{SiO}_2$  [Cou12]. Ces couches tampons ont permis d'intégrer de nombreux oxydes fonctionnels comme des ferromagnétiques de structure spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$  [Bac11b-c], ou des ferroélectriques de structure pérovskites  $\text{BaTiO}_3$  [Sci13].

- **$\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$  et  $\text{SrTiO}_3/\text{GaAs}$**

$\text{SrTiO}_3$  est largement utilisé comme substrat monocristallin pour la croissance des oxydes fonctionnels. Il est très intéressant de pouvoir le faire croître épitaxialement sur semiconducteurs (Si, Ge, GaAs) pour l'intégration des différents oxydes fonctionnels de même structure pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ) pour des applications en micro/opto-électronique. L'INL a un savoir-faire pionnier en France dans ce domaine depuis la thèse de Gabriel Delhaye (2003-2006) puis celle de Gang Niu (2007-2010) [Del06, Del07, Niu09a, Niu11], quelques années seulement après la 1<sup>ère</sup> démonstration de McKee *et al.* [Kee98]. J'ai développé ces croissances délicates nécessitant un contrôle accru des premières étapes de croissance, dès mon arrivée en 2011 à l'INL sur un nouveau réacteur arrivé en sept. 2011 notamment dans le cadre de la thèse de **Lamis Louahadj** (2011-2014) **que j'ai co-encadrée** sur ces aspects [Lou14, Sai16]. Ces couches tampons ont permis l'intégration épitaxiale sur Si (Fig. 17a) ou GaAs (Fig. 17b) de nombreux oxydes fonctionnels différents et autres matériaux depuis 2011, en partie dans le cadre de **collaborations** extérieures. Ces travaux et savoir-faire ont conduit à de nombreuses publications (>20). Par exemple, on peut noter l'intégration de couches ferroélectriques/pyroélectriques telles que  $\text{BaTiO}_3$  [Maz14, Sci16, Gom17], PZT [Shi14, Moa16a, Moa16b, Moa17],  $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$  [Lyu19, Son20, Son21a, Son21b, Son23], des couches ferromagnétiques telles que  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [Bou15, Vila18], ou encore des couches de diamant [Lee16, Arn20, Del21]. L'épitaxie de  $\text{SrTiO}_3$  sur nanofils de GaAs a également été montré pour l'élaboration de nanofils hybrides cœur (III-V) - coquille (oxyde fonctionnel) dans le cadre de projets menés par José Penuelas au laboratoire (Fig. 17c) [Gua16a-b, Per22].

- **$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$**

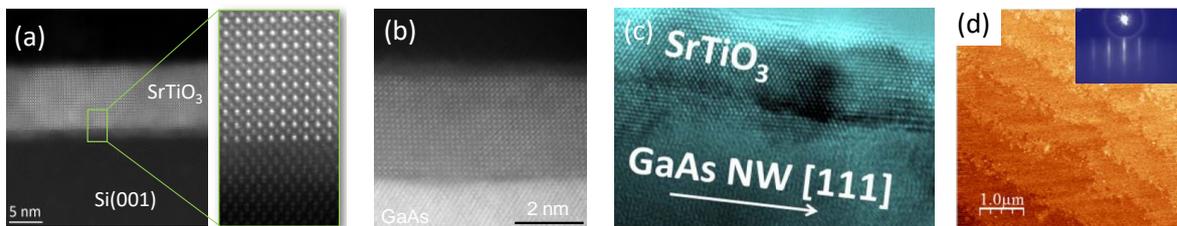
Des couches d'alumine de phase  $\gamma$  de structure spinelle peuvent être épitaxiées sur silicium par MBE et l'INL a ce savoir-faire depuis la thèse de Clément Merckling (2006). J'ai appris à réaliser ces couches tampons dès mon arrivée à l'INL. Ces couches ont pu servir à épitaxier des couches fonctionnelles de même structure spinelle sur Si telles que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferromagnétique (Collaboration avec l'ICMAB) [Bac14], systèmes pouvant être utilisées comme filtres de spin dans des applications d'injection de courants polarisés en spin dans des semiconducteurs.

- **$Gd_2O_3/Si(111)$**

Cet oxyde binaire peut s'épitaxier relativement facilement avec une orientation (111) sur Si(111) de symétrie 3 [Lin07, Wan09, Niu09b]. Au-delà de son intérêt pour son utilisation dans les applications MOS comme matériau à haute constante diélectrique (high- $k$ ) [Ost08],  $Gd_2O_3/Si(111)$  peut être utilisé comme pseudo-substrat pour l'intégration de différents matériaux fonctionnels en couches minces sur Si, tels que InP [Sai07a], Si [Fis10], Ge [Niu10], ZnO [Lin11], Pt [Fer15], GaN [Lo17]. J'ai appris à réaliser ces croissances par MBE à l'INL dès mon arrivée dans le cadre de la thèse de **Lamis Louahadj (2011-2014) que j'ai co-encadrée**. Des surfaces atomiquement planes ont pu être obtenues avec de faibles vitesses de croissance (Fig. 17d) [Fer15, Bac23]. Ces substrats sont particulièrement intéressants pour l'intégration de couches épitaxiées d' $Y_2O_3$  dopé aux terres rares (e.g.  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ) pour des applications en photonique et technologies quantiques (collaboration avec l'IRCP) [Har20].

- **Autres**

Quelques autres couches tampons d'oxydes binaires ont pu être épitaxiées sur Si(111) par MBE, notamment par le groupe de T. Schroeder de l'IHP, telles que  $Sc_2O_3$  ou  $(Pr, Y)_2O_3$  [Che05, Sch08, Tan10, Gui10, Wil11, Cou14]. Elles ont pu être utilisées pour l'intégration de  $CoFe_2O_4$  ferrimagnétique sur Si par exemple [San11], et peuvent être utilisées pour bien d'autres matériaux fonctionnels de différentes structures.



**Figure 17 :** Images de microscopie de (a) couche de  $SrTiO_3$  épitaxié sur  $Si(001)$  [Vil15, Sai16], (b) couche de  $SrTiO_3$  épitaxié sur  $GaAs(001)$  [Lou13], (c) coquille de  $SrTiO_3$  épitaxié sur nanofil de  $GaAs$  [Gua16a], et (d) couche de  $Gd_2O_3$  épitaxié sur  $Si(111)$  [Fer15].

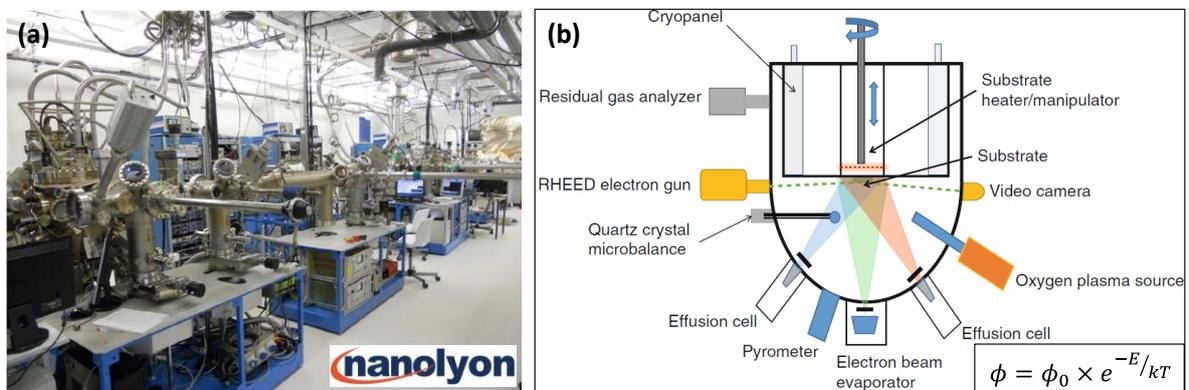
### 2.2.3.3 Intérêts de la MBE d'oxydes

- **Historique et présentation de la technique**

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) est une technique de dépôt par voie physique en phase vapeur (PVD) [Pan80, Tsa93, Art02, Fri11, Hen12]. Elle a été développée pour la croissance de semiconducteurs III-V à la fin des années 1960 par Bell Labs d'abord, puis par IBM ensuite [Cra07]. La croissance des oxydes par MBE est arrivée une vingtaine d'an-

nées plus tard, vers 1985 lors des activités de recherche intenses autour des cuprates supraconducteurs [Nun21]. Depuis ce temps, la technique n'a cessé de se développer, se diversifier, pour les oxydes et différents matériaux (II-VI, nitrides, chalcogénures,...) [Nun21]. L'INL utilise la technique MBE pour la croissance des semiconducteurs III-V depuis les années 1980, et pour la croissance d'oxydes plus récemment au début des années 2000. J'utilise cette technique depuis mon arrivée à l'INL en 2011 pour la croissance des oxydes. Elle fait partie intégrante de l'ensemble de mon activité de recherche depuis 2011 à l'INL. Toutes les doctorants que j'ai (co)encadrés à l'INL ont utilisés cette technique, et je suis coauteur **d'au moins 30** publications sur des résultats en partie provenant de croissances d'oxydes par MBE (voir [section 1.3.4](#)). En plus du réacteur MBE d'oxydes installé depuis 2011 à l'INL, un nouveau réacteur MBE d'oxydes à l'état de l'art devrait arriver d'ici fin 2023 dans le cadre de l'ANR Equipex+ NANOFUTUR (2021 - 2027) au sein du pôle épitaxie de la plateforme de technologie Nanolyon hébergée par l'INL sur le site de l'Ecole Centrale de Lyon ([Fig. 18a](#)).

Quelques caractéristiques distinguent la technique MBE des autres techniques PVD bien connues pour les oxydes, comme la pulvérisation cathodique (« sputtering ») ou l'ablation laser pulsé (PLD) [Dem14]. Ces différentes caractéristiques sont les suivantes : *i*) des croissances dans une enceinte sous ultra-vide ( $P_{\text{base}} \sim 10^{-10}$  Torr), *ii*) des croissances à partir de sources élémentaires contrôlées par des cellules à effusion individuelles, *iii*) une croissance contrôlée par de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED), et *iv*) des vitesses de croissance relativement lentes (typiquement quelques monocouches par minute) ([Fig. 18b](#)). Bien que les autres techniques puissent avoir certaines de ces caractéristiques, c'est la combinaison de ces quatre caractéristiques qui font l'originalité et l'intérêt de la technique MBE. Grâce à l'ensemble de ces caractéristiques, elle permet de réaliser des (hétéro)structures épitaxiées originales, notamment de *i*) contrôler les interfaces à la fraction de monocouche atomique près, ce qui est déterminant pour l'intégration sur semiconducteurs, *ii*) de réaliser des solutions solides à façon de manière flexible, ce qui est déterminant pour contrôler différents dopage, *iii*) des réaliser des phases métastables et super-réseaux ultimes à façon, et *iv*) de réaliser des croissances combinatoires avec un gradient de composition latérale. Ces types d'hétérostructures sont particulièrement intéressants dans la thématique de cette HDR des « oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie thermique sur puce ».



**Figure 18:** (a) Pôle épitaxie de la plateforme de technologie Nanolyon hébergée par l'INL, sur le site de l'Ecole Centrale de Lyon. (b) Schéma d'un réacteur MBE d'oxydes à sources solides [Dem14]. En encart en bas à droite, l'expression du flux thermiquement activé suivant une loi d'Arrhénius.

- **Avantages de la MBE pour cette thématique de recherche**

La combinaison des caractéristiques principales de la MBE décrites ci-dessus (UHV, sources élémentaires, RHEED in-situ, vitesses lentes) permettent de réaliser des hétérostructures originales de qualité que nous exploitons dans le cadre de cette thématique de recherche (intégration sur Si, solutions solides, superstructures ultimes,...).

Notamment, il est possible de passiver des surfaces de semiconducteurs sous UHV avec le contrôle de couches sub-monoatomiques (1/2 ML Sr/Si) pour satisfaire les liaisons pendantes en surface (e.g. SrSi<sub>2</sub>/Si) [Kee98] ou empêcher les interdiffusions et désorptions cationiques aux interfaces et la formations d'alliages défavorables (1/2 ML Ti /As-GaAs) [Lou14, Meu16]. Comme nous l'avons vu précédemment, il est alors possible de réaliser des hétérostructures épitaxiées hybrides oxydes/semiconducteurs avec des interfaces abruptes pouvant servir de **pseudo-substrats pour l'intégration sur Si, GaAs** [Lou14, Fer15, Sai16, Bac23]. Nous verrons par exemple dans la section suivante 2.3 dans quelles mesures ces substrats influencent les propriétés structurales, ferroélectriques et pyroélectriques des couches minces d'oxydes épitaxiés.

Aussi, grâce aux sources élémentaires, il est aisé d'élaborer différents alliages ou différentes **solutions solides** de différentes compositions chimiques, pouvant être réalisés dans une même croissance. Cette flexibilité ouvre la voie au contrôle du dopage dans les oxydes (e.g. SrTiO<sub>3</sub> dopé La), paramètre critique à contrôler pour les propriétés thermoélectriques par exemple (voir section 2.4) [Oku01, Jal10, Bou17]. La difficulté réside dans le contrôle de la composition chimique globale souhaitée (mesures précises des flux, éviter, compenser ou mesurer précisément les dérives des flux pendant les croissances sous P<sub>O2</sub>,...). Des écarts à la stœchiométrie cationique peuvent être intéressants cependant dans certains cas, comme en thermoélectricité puisque l'introduction de défauts (ponctuels, planaires) permettent de diminuer la conductivité thermique [Bro15] et ainsi espérer une augmentation du facteur de mérite thermoélectrique ZT. Nous verrons dans la section 2.4 comme nous avons élaboré des solutions solides d'oxydes ternaires de structures pérovskites dopés (semi)conducteurs pour des applications en thermoélectricité (SrTiO<sub>3</sub> dopé La de type *n* et LaCrO<sub>3</sub> dopé Sr de type *p*). D'autres solutions solides originales de structure pérovskite sont également recherchées afin d'obtenir des nouveaux oxydes thermoélectriques de type *p* compétitifs notamment (voir section 3.2).

Grâce aux sources élémentaires, il est aussi possible de réaliser des **superstructures ultimes**, ou phases métastables, basées sur des monoplans atomiques (demi-mailles ABO<sub>3</sub>, AO ou BO<sub>2</sub>, par exemple) telles les phases Ruddlesden Popper (RP) [Hae01] ou de type Magnéli [Lee15]. Ces superstructures à très courte période sont intéressantes en thermoélectricité puisqu'elles permettent de diminuer la conductivité thermique dans la direction de la structuration [Daw21]. Les cinq premières phases RP de SrTiO<sub>3</sub> ont été élaborées dans le cadre de la thèse de Mohamed Bouras (2016-2019) que j'ai co-encadré [Sai23]. Ces phases pourraient être exploitées pour des applications en thermoélectricité (voir section 3.2) [Lee06].

## 2.3 Couches minces d'oxydes pyroélectriques

### 2.3.1 Introduction

J'ai initié et développé cette thématique de recherche à l'INL depuis 2012 avec un projet CNRS PEPS, puis en 2013-2016 avec un projet régional (ARC 4 « énergie ») en collaboration avec le LGEF, le CEA-LETI et le soutien de ST Microélectronique à Crolles, où j'ai pu encadrer ma première thèse en tant que chercheur principal (thèse de R. Moalla soutenue à l'ECL en 2016) [Moa16t]. A cette époque, quasi aucune activité ne portait sur cette thématique en France. Cette thèse a donné lieu à la publication de 4 articles publiés sur ce sujet dans des revues internationales à comité de lecture [Moa16a-b, Moa17, Moa18], dont un dans Nano Energy de très fort facteur d'impact (IF = 17,6) (voir annexe 1) [Moa17], alors qu'aucune activité sur les matériaux pyroélectriques n'existait auparavant à l'INL. Cette thèse a également contribué à d'autres résultats connexes sur l'élaboration de couches tampons SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) ou couches BaTiO<sub>3</sub> élaborées par MBE [Sai16, Lee16, Sci16a, Gom17].

#### 2.3.1.1 Mécanismes intrinsèques et principes de fonctionnement

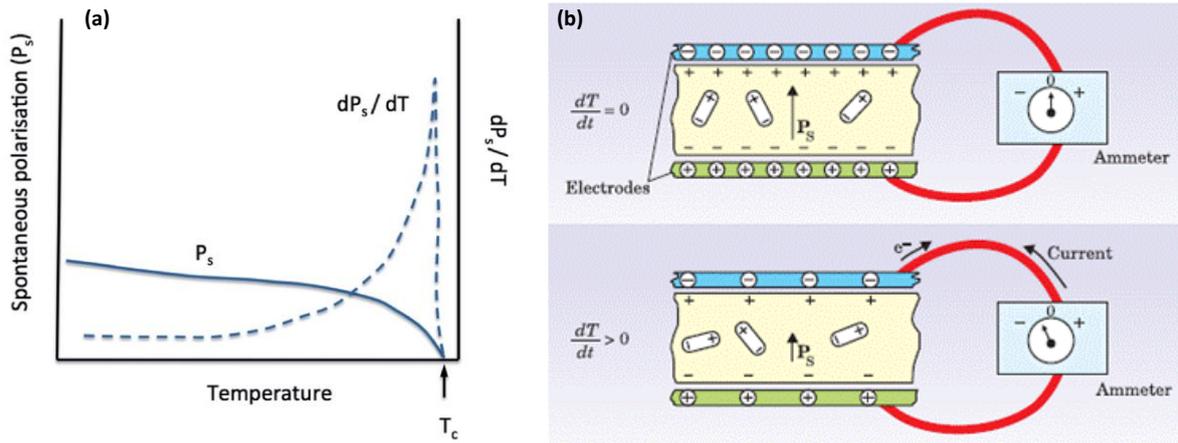
Un matériau *pyroélectrique* est un matériau diélectrique polaire au sein duquel une variation de la polarisation électrique dite rémanente ou spontanée  $P_s$  (s'exprimant en C m<sup>-2</sup>) survient lorsque le matériau subit un changement de température (Fig. 19a) [Bow14b]. On appelle coefficient pyroélectrique  $p$  (s'exprimant en C m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>), la variation de la polarisation par rapport à la variation de température [Bow14b] :

$$p^{\sigma,E} = \left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{\sigma,E} \quad (7)$$

Les coefficients pyroélectriques sont parfois exacerbés proche des transitions de phase, e.g. transition ferroélectrique-paraélectrique, où des effets non linéaires peuvent survenir (Fig. 19a) [Bow14b]. Un courant pyroélectrique peut être généré par variation de température au sein du matériau pyroélectrique contacté par deux électrodes. La densité de charges échantées aux interfaces varie lorsque la température change, ce qui induira un courant électrique en circuit fermé lorsque que les électrodes sont connectées entre elles (Fig. 19b) [Lan05]. Le courant pyroélectrique  $i_p$  s'écrit [Bow14b] :

$$i_p = \frac{dQ}{dt} = pA \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Où  $dQ/dt$  est la variation de la densité de charges par rapport au temps,  $A$  l'aire d'interface de la capacité, et  $dT/dt$  la variation de la température par rapport au temps.



**Figure 19** : (a) variation de la polarisation rémanente en fonction de la température et de son expression dérivée qui représente le coefficient pyroélectrique [Bow14b]. (b) schémas de principe de génération d'un courant pyroélectrique avec un matériau pyroélectrique [Lan05].

Un facteur de couplage électro-thermique  $k^2$ , similaire au facteur de couplage électro-mécanique  $k^2$  dans les matériaux piezoélectriques [Kim12, Seb08], peut s'écrire comme suit [Seb08] :

$$k^2 = \frac{p^2 \theta_h}{\varepsilon_{33} c_E} \quad (9)$$

Où  $\theta_h$  est la température maximum,  $c_E$  est la capacité calorifique du matériau, et  $\varepsilon_{33}$ , la permittivité diélectrique dans la direction perpendiculaire à l'interface. De manière similaire, plusieurs facteurs de mérite (FOM) pyroélectriques peuvent être définis, en fonction de leur application [Bow14b]. Un FOM couramment utilisé, notamment pour la récupération d'énergie thermique, peut s'écrire comme suit [Bow14b, Seb08] :

$$\text{FOM} = \frac{p^2}{\varepsilon_{33} T}. \quad (10)$$

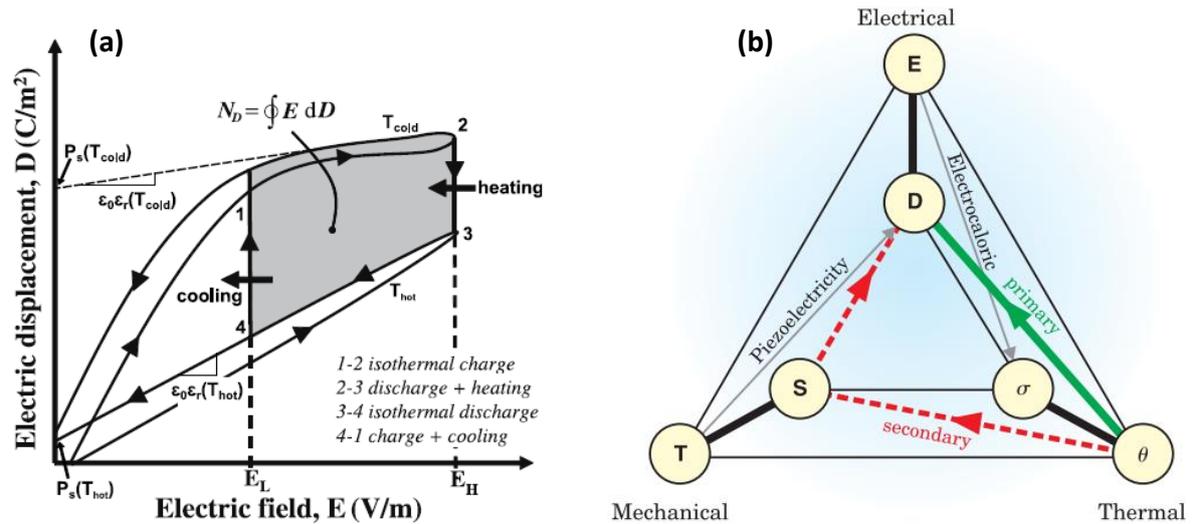
Enfin, dans le domaine de la récupération d'énergie thermique, l'énergie pyroélectrique récupérée et convertie en énergie électrique ( $W_D$ ) peut être estimée par [Bow14b, Seb08] :

$$W_D = \frac{p^2}{\varepsilon_{33}} \cdot \Delta T^2 \quad (11)$$

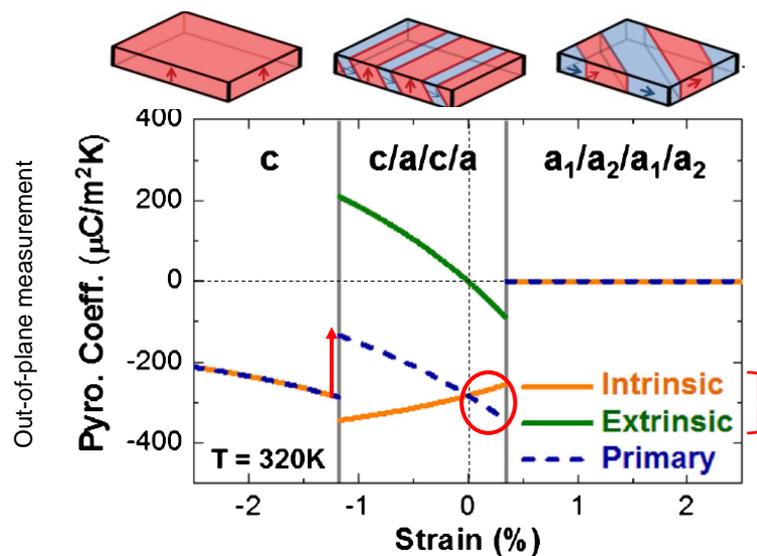
Où  $\Delta T$  est l'amplitude de la variation thermique dans le temps, à ne pas confondre avec une différence de température spatiale comme dans les matériaux thermoélectriques. Selon les conditions, cette densité d'énergie thermique convertie en énergie électrique par des matériaux pyroélectrique peut être comparable à celle convertie par des matériaux pyroélectriques [Seb09, Pan18].

La densité d'énergie pyroélectrique que nous pouvons extraire par des cycles thermodynamiques de Carnot, Olsen, ou Ericson, correspond aux cycles d'hystérèses ferroélectriques PE dans la [Figure 20a](#) [[Bow14b](#), [Seb08](#), [Seb09](#)]. Des stratégies de « switches » électriques cohérents permettant l'amélioration de ces extractions ont été développées, notamment au LGEF à l'INSA de Lyon par le groupe de D. Guyomar [[Guy05](#)], d'abord pour la récupération d'énergie vibratoire avec les matériaux piézoélectriques, puis ont été étendues à la récupération d'énergie thermique avec des matériaux pyroélectriques [[Bow14b](#), [Seb08](#)]. Ces stratégies, appelées SECE, SSHI, SSDI, permettent de gagner des densités d'énergie jusqu'à un ordre de grandeur [[Guy05](#), [Seb08](#)]. Il n'est cependant pas nécessaire d'avoir recours à ces cycles thermodynamiques (en température et champ électrique), des simples cycles en températures avec un simple switch suffisent à alimenter un composant de faible énergie, éventuellement par l'intermédiaire de chargement/déchargement d'une batterie [[Bow14b](#), [Yan12](#)].

Notons que les matériaux pyroélectriques ne font pas intervenir seulement les grandeurs thermique et électrique, mais aussi mécanique puisque tout matériau pyroélectrique est piézoélectrique (l'inverse n'étant pas vrai, voir [section 2.2.2.2](#), [Fig. 12](#)). Et comme la très grande majorité des matériaux possèdent un coefficient de dilatation thermique non nul, les variations de température induisent un effet piézoélectrique via la déformation issue de la dilatation thermique ([Fig. 20b](#)). Cet effet est appelé effet pyroélectrique *secondaire*, mais est indissociable de l'effet pyroélectrique *primaire* (ou direct, pour le comparer aux matériaux piézoélectriques). On peut aussi noter l'effet *inverse*, comme le cas des piézoélectriques, appelé *effet électrocalorique* ici, présent dans tout matériau diélectrique et pas seulement dans les matériaux pyroélectriques. Il concerne la variation de la température par un changement du champ électrique dans des conditions adiabatiques [[Sco11](#), [Val12](#), [Alp14](#)]. Il fait partie de la grande famille des matériaux dits caloriques (magnétocaloriques, barocaloriques), où le principe est le même mais avec l'application/suppression d'un champ magnétique, mécanique, et non électrique. Ces matériaux ont largement été étudiés ces dernières années pour des applications de refroidissement efficaces [[Moy20](#)]. Enfin, un dernier effet existe, dit effet *extrinsèque*, faisant partie de la contribution pyroélectrique *primaire*. Il concerne une variation du coefficient pyroélectrique causée par le mouvement des parois de domaines ferroélectriques lorsque la structure en domaines ferroélectriques est de type « *c/a/c/a* » (*i.e.* avec orientation de la polarisation à la fois hors plan et dans le plan), ce qui peut avoir un effet compensatoire de l'effet *intrinsèque* ([Fig. 21](#)) [[Kar12](#)].



**Figure 20 :** (a) Représentation schématique de cycles de récupération d'énergie pyroélectrique dans un diagramme d'hystérèses ferroélectriques  $P$ - $E$  à différentes températures et différents champs électriques pour la charge / décharge électrique [Bow14b]. (b) Diagramme de Heckmann reliant les grandeurs électrique, thermique et mécanique [Lan05].



**Figure 21 :** Impact de l'effet pyroélectrique extrinsèque dans les oxydes ferroélectriques (ici  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ) à structures en domaines  $c/a/c/a$  [Kar12].

### 2.3.1.2 Etat de l'art

- **Bref historique**

Le phénomène de *pyroélectricité* a été observé il y a plusieurs siècles, depuis l'antiquité, dans les cristaux de Tourmaline, puis des sels de Rochelle au début du 19<sup>ème</sup> siècle [Lan05]. La première description scientifique de ce phénomène a été écrite par Louis Lemery en 1717, et c'est en 1824 que le terme *pyroélectricité* apparaît pour la première fois, introduit

par David Brewster [Lan05]. La pyroélectricité a été découverte bien avant la découverte de la *piézoélectricité* (en 1880 par Jacques et Pierre Curie sur des cristaux de quartz), et la *ferroélectricité* (en 1920 par Joseph Valasek sur des sels de Rochelle) [Lan05]. La pyroélectricité a d'abord été imaginée pour des applications en détection « thermique » infra-rouge (IR) par Yeou Ta en 1938 [Lan05, Vel21]. Depuis ce temps, les matériaux pyroélectriques ont été développés en couches minces principalement pour ces applications en détection et imagerie IR [Lan05, Wha86, Mur01, Li14, Ste20], de manière complémentaire aux bolomètres IR [Ric94, Mec97]. C'est seulement à partir des années 2000 que les matériaux pyroélectriques sont imaginés pour des applications en récupération d'énergie thermique [Seb08, Seb09, Yan12, Bow14b, Alp14, Vel21, Lhe22].

### • Principaux matériaux pyroélectriques

Les principaux matériaux pyroélectriques ayant les meilleurs coefficients pyroélectriques  $p$  sont ferroélectriques (Fig. 22) [Lan05]. Au-delà du seul coefficient pyroélectrique, prenant en compte leur permittivité diélectrique notamment pour le calcul du facteur de mérite (voir section précédente), les meilleurs matériaux pyroélectriques sont des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite à base de plomb (PZT, PMN-PT) ou des polymères ferroélectriques (PVDF-TrFE) (Fig. 22) [Bow14b, Alp14]. Les oxydes ferroélectriques sans plomb avec de bonnes propriétés pyroélectriques sont à développer et étudier de mon point de vue. On peut citer les titanates (e.g. BaTiO<sub>3</sub>, bien que partiellement déjà étudié et de faible facteur de mérite, voir Fig. 23), les niobiates (e.g. LiNbO<sub>3</sub>, intéressant aussi pour des applications en filtres RF [Bar17] et qui connaît un regain d'intérêt pour l'optique non linéaire également [Zhu21, Chu23, Pel23]), l'oxyde d'hafnium (Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) [Sch22, Noh23], et les tantalates de potassium (e.g. LiTaO<sub>3</sub> ou KTN) [Lan05, Bow14b, Alp14, Ra67].

(a)	Material	Primary coefficient	Secondary coefficient	Total coefficient	(b)	Material	Primary coefficient	Secondary coefficient	Total coefficient
<b>Ferroelectrics</b>					<b>Nonferroelectrics</b>				
Poled ceramic					Crystal				
	BaTiO <sub>3</sub>	-260	+60	-200		CdSe	-2.94	-0.56	-3.5
	PbZr <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	-305.7	+37.7	-268		CdS	-3.0	-1.0	-4.0
Crystal						ZnO	-6.9	-2.5	-9.4
	LiNbO <sub>3</sub>	-95.8	+12.8	-83		Tourmaline	-0.48	-3.52	-4.0
	LiTaO <sub>3</sub>	-175	-1	-176		Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	+60.2	+26.1	+86.3
	Pb <sub>5</sub> Ce <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	-110.5	+15.5	-95					
	Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	-141.7	+41.7	-100					
	Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-502	-48	-550					
	(CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	-14	-13	-27					
	Triglycine sulfate	+60	-330	-270					

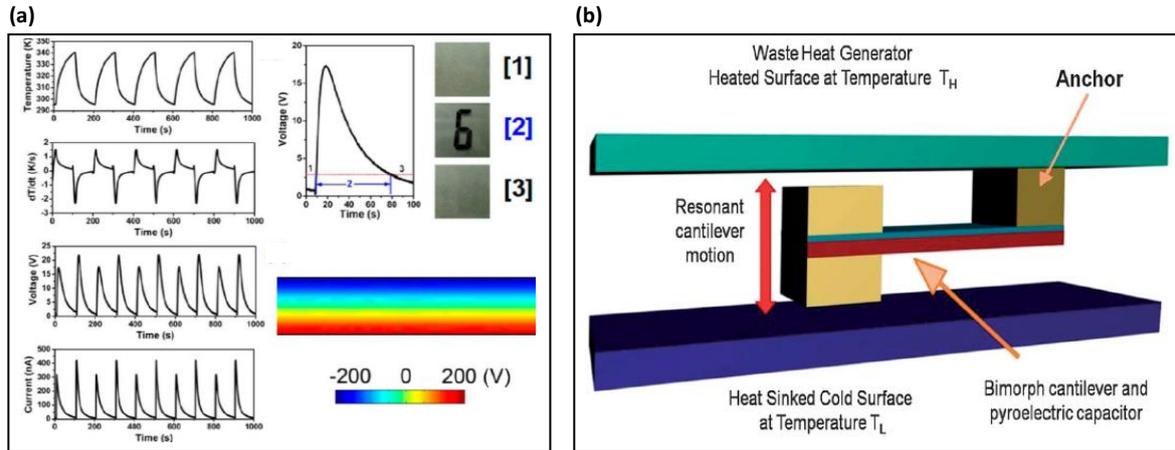
**Figure 22** : coefficients pyroélectriques primaires, secondaires et totaux pour des matériaux (a) ferroélectriques et (b) non ferroélectriques [Lan05].

Material	Ferroelectric	$p$ ( $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$C_E$ ( $\text{MJ m}^{-3} \text{K}^{-1}$ )	$T_C$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k_{\text{therm}}$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$k^2 = \frac{p^2 T_{\text{hot}}}{C_E \epsilon_{33}^2}$	$F_i$ ( $\times 10^{-10}$ ) ( $\text{m V}^{-1}$ )	$F_v$ ( $\text{m}^2 \text{C}^{-1}$ )	$F_E$ ( $\times 10^{-11}$ ) ( $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-2}$ )	$F'_E$ ( $\times 10^{-11}$ ) ( $\text{m}^3 \text{J}^{-1}$ )	Reference
Triglycine sulphide SC (TGS)	✓	-280 (60, -330)	38	2.3	49	0.65	0.030408	1.21	0.362	233.13	4.41	14 and 18
Lead magnesium niobate-lead titanate PMN-0.25PT (111) (SC)	✓	-1790	2100	2.5	121	2.5 (PMN-0.34PT)	0.020688	7.16	0.039	172.40	2.76	53
Mn : BNT-BT (111) (SC)	✓	-588	279	2.89	—	—	0.014536	2.03	0.082	140.03	1.68	73
Strontium barium niobate (SBN $x = 0.5$ )	✓	-550	400	2.3	125	0.6	0.011146	2.39	0.068	85.45	1.62	14 and 138
Lithium tantalate (LiTaO <sub>3</sub> )	✓	-176 (-175, -1)	47	3.2	665	3.9	0.006982	0.55	0.132	74.47	0.73	11 and 18
PMN-0.25PT	✓	-746	2100	2.5	—	—	0.003593	2.98	0.031	29.94	0.48	31
Lead zirconate titanate (PZT)	✓	-380	290	2.5	200	0.8	0.006752	1.52	0.059	56.26	0.90	14 and 139
Sodium nitride (NaNO <sub>2</sub> )	✓	-40	4	2.2	164	2.2	0.006163	0.182	0.514	45.20	0.93	14
Mn : BNT-BT (110) (SC)	✓	-513	535	2.89	—	—	0.005770	1.77	0.037	55.58	0.67	73
CSBN $x = 0.15$	✓	-361	972	2.1	—	—	0.002164	1.71	0.020	15.15	0.34	140
Mn : BNT-BT (001) (SC)	✓	-380	835	2.89	—	—	0.002028	1.31	0.018	19.54	0.23	73
P(VDF-TrFE) 80/20	✓	-31	7	2.3	135	0.14	0.002023	0.13	0.218	15.51	0.29	14
BNLKB	✓	-360	858	2.83	—	—	0.001809	1.27	0.017	17.07	0.21	141
BNKBT	✓	-325	853	2.88	—	—	0.001457	1.12	0.015	13.99	0.17	141
P(VDF-TrFE) 50/50	✓	-40	18	2.3	49	0.14	0.001310	0.17	0.109	10.04	0.19	14
PVDF	✓	-27 (-14, -13)	9	2.3	80	0.14	0.001194	0.10	0.147	9.15	0.17	11, 12 and 14
KNN-LT	✓	-165	1230	2.63	—	—	0.000285	0.62	0.006	2.50	0.04	141
KNN-LTS	✓	-190	1520	4.48	—	—	0.000180	0.42	0.003	2.68	0.01	141
Lithium niobate (LiNbO <sub>3</sub> )	✓	-83 (-95.9, +12.9)	28.7	2.32	1210	1.1	0.003507	0.35	0.141	27.12	0.50	12, 39, 77, 138, 142 and 143
Barium titanate (BaTiO <sub>3</sub> )	✓	-200 (-260, +60)	1200	2.5	120	3.0	0.000452	0.80	0.008	3.77	0.06	12, 139, 142 and 144
Zinc oxide (ZnO)	✗	-9.4 (-6.9, -2.5)	11	2.8	—	147	0.000097	0.034	0.034	0.91	0.01	18, 142, 145 and 146
Aluminium nitride (AlN)	✗	6-8	10	2.38	—	140	0.000070	0.033	0.038	0.55	0.01	142 and 147
Cadmium sulphide (CdS)	✗	-4 (-3, -1)	10.3	1.82	—	40	0.000029	0.022	0.024	0.18	0.005	12, 142, 148 and 149
Gallium nitride (GaN)	✗	-4.8	11	2.97	—	150	0.000024	0.016	0.017	0.24	0.003	142, 150 and 151

**Figure 23** : propriétés pyroélectriques de différents matériaux incluant les différents paramètres à prendre en compte pour le calcul des facteurs de mérite pyroélectriques (notamment le coefficient pyroélectrique  $p$ , la permittivité diélectrique  $\epsilon$ , et la capacité calorifique  $C_E$ ) [Bow14b].

### • Principaux résultats issus de la littérature

Un des premiers groupes à avoir étudié les matériaux pyroélectriques pour la récupération d'énergie thermique est le groupe de D. Guyomar (G. Sebald *et al.*) au LGEF à l'INSA de Lyon dans des cristaux massifs [Seb08, Seb09]. Ce groupe a notamment comparé les matériaux pyroélectriques avec les matériaux thermoélectriques en fonction des conditions d'utilisation [Seb09]. Ensuite, le groupe de Z.L. Wang de Georgia Tech a utilisé des matériaux pyroélectriques en couches polycristallines (PZT) pour des applications en récupération d'énergie thermique afin d'alimenter des petits composants comme des cristaux digitaux ou des LED (Fig. 24a) [Yan12]. Dans le même temps en 2010, un chercheur de Samsung (J.-H. Lim) invente un système de bilame oscillant entre une surface chaude et froide contenant un film pyroélectrique pour la récupération d'énergie (Fig. 24b) [Lim10]. La résonance permet d'augmenter artificiellement les cycles en températures, surmontant ainsi la limite majeure de la pyroélectricité pour la récupération d'énergie thermique (besoin d'une source thermique fluctuante temporellement).

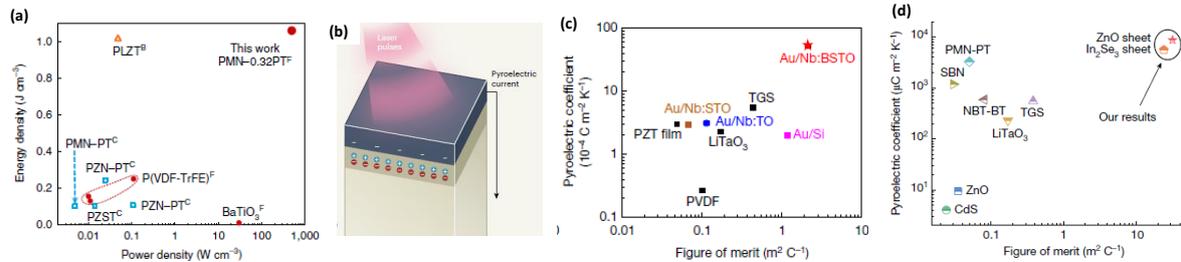


**Figure 24 :** (a) Exemple d'alimentation de cristaux digitaux avec une couche mince pyroélectrique [Yan12], (b) exemple d'un système amélioré de récupération d'énergie pyroélectrique basé sur un bilame oscillant entre une surface chaude et froide [Lim10, Bow14b].

Les travaux sur des couches minces pyroélectriques (polycristallines et épitaxiées) à base de  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  (PZT) ont démarré à l'INL à ce moment-là à partir de 2012 jusqu'à 2017 environ avec le projet PEPS CNRS, le projet régional et la thèse de R. Moalla (2013-2016) que j'ai encadrée. Les résultats issus de ces travaux à l'INL sont détaillés dans les sections suivantes (2.3.2 – 2.3.4).

Ensuite, on peut citer les travaux du groupe de Lane W. Martin aux Etats-Unis qui ont démontré en 2018 des résultats au-delà de l'état de l'art avec des couches minces épitaxiées de PMN-PT ferroélectrique relaxeur en utilisant des cycles thermodynamiques d'Ericsson et des forts champs électriques [Pan18, Fes18]. Ce groupe obtient des coefficients pyroélectriques de  $-550 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ , un maximum de densité d'énergie autour de  $1 \text{ J cm}^{-3}$ , des densités de puissance d'environ  $500 \text{ W cm}^{-3}$ , et une efficacité Carnot d'environ 20% (Fig. 25a). Ces résultats sont comparables un facteur de mérite thermoélectrique  $ZT$  supérieur à 1 avec des variations de  $10^\circ\text{C}$  [Pan18]. Peu de temps après, en 2019, des auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir un effet pyroélectrique à température ambiante à partir d'une surface d'un matériau non pyroélectrique et non polaire, la surface (001) du  $\text{SrTiO}_3$  terminée  $\text{TiO}_2$  (Fig. 25b) [Mei19, Cat20]. La réponse pyroélectrique mesurée est comparable à certains matériaux ferroélectriques/pyroélectriques tels que  $\text{BaTiO}_3$ , et implique aussi que la surface est piézoélectrique. Ces résultats ouvrent des portes sur l'utilisation de la pyroélectricité au-delà des matériaux pyroélectriques et notamment dans des nanostructures et hétérostructures non pyroélectriques aux interfaces contrôlées. De fait, le groupe de M. Alexe et leurs collègues ont montré qu'il était possible d'induire un effet pyroélectrique dans des hétérostructures non pyroélectriques avec des interfaces polaires (Fig. 25c) [Yan20]. Les interfaces polaires sont créées artificiellement par des barrières Schottky de métaux nobles avec des (semi)conducteurs qui induisent un champ polarisant au sein du matériau. C'est ce champ polarisant qui est responsable de l'effet pyroélectrique et piézoélectriques dans ces matériaux non pyroélectriques centrosymétriques. De plus, les coefficients pyroélectriques et figures de mérites sont trouvés un ordre de grandeur supérieurs aux matériaux polaires pyroélectriques conventionnels (Fig. 25c). Enfin, on peut citer ré-

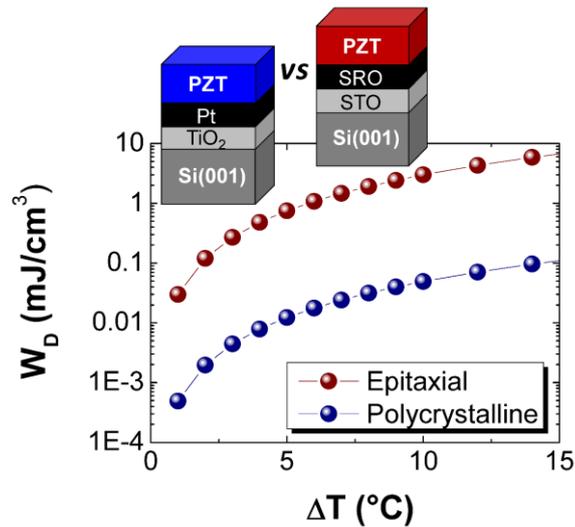
cemment les résultats publiés dans Nature en 2022 qui montrent des coefficients pyroélectriques exacerbés dans des nanomembranes (Fig. 25d) [Jia22]. L'augmentation du coefficient pyroélectrique est d'autant plus grand que la membrane est fine. Sont avancées comme possible explications, le fait que la membrane soit libre de contrainte mécanique et que les transferts de chaleur soient exacerbés. Ces avancées ouvrent de belles perspectives dans l'utilisation de ces nanomatériaux pour l'imagerie thermique et la récupération d'énergie thermique.



**Figure 25 :** (a) densité d'énergie en fonction de la densité de puissance pyroélectrique pour différents types de matériaux [Pan18, Fes18], (b) surface pyroélectrique de SrTiO<sub>3</sub> [Cat20, Mei19], (c) pyroélectrique coefficient en fonction du facteur de mérite pour différentes hétérostructures [Yan20] and (d) coefficient pyroélectrique en fonction du facteur de mérite pour différentes membranes [Jia22].

### 2.3.2 Impact de l'épitaxie (voir Annexe 1)

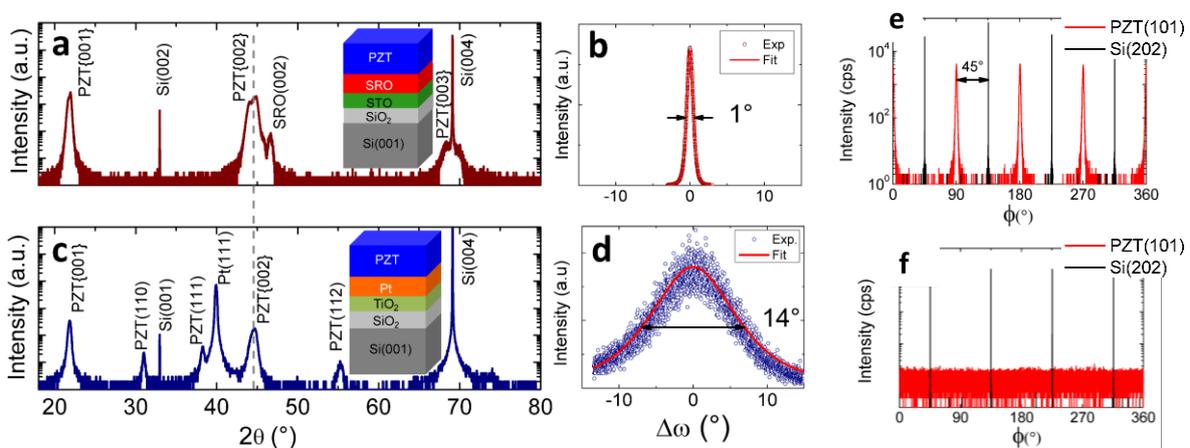
Afin de montrer l'impact de l'épitaxie sur les propriétés pyroélectriques d'une couche mince modèle, en partie en collaboration avec le CEA LETI (E. Defaÿ et G. Le Rhun) et le LGEF (G. Sebald), deux couches minces de PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> (PZT) de 500 nm d'épaisseur ont été élaborées par vois sol-gel sur Si(001), une en l'épitaxiant sur couches tampons épitaxiées de SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) avec électrode inférieure épitaxiée de SrRuO<sub>3</sub>, et l'autre déposé sur une couche polycristalline de Ti/Si(001) avec électrode inférieure polycristalline de Pt. Les propriétés structurales et pyroélectriques de ces hétérostructures ont été caractérisées et comparées. Des différences très importantes ont été mesurées et expliquées (Fig. 26). Les résultats de cette étude ont été publiés en 2017 dans **Nano Energy** de fort impact (IF = 17,6) (voir annexe 1) [Moa17], et sont résumés ci-après.



**Figure 26** : résumé graphique du résultat de l'impact de l'épitaxie sur la densité d'énergie pyroélectrique convertie [Moa17].

### 2.3.2.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de ces deux hétérostructures ont été caractérisées par XRD (Fig. 27). L'hétérostructure épitaxiée présente une orientation hors-plan exclusivement (00l) avec des domaines orientés  $c$  préférentiels (Fig. 27a). La mosaïcité de la couche de PZT, mesurée sur la réflexion (002), fait moins de  $1^{\circ}$  (Fig. 27b). A l'inverse, l'hétérostructure polycrystalline présente plusieurs orientations cristallines, bien qu'il y ait une orientation préférentielle (00l) hors plan (texture) avec des domaines majoritairement orientés  $c$  (Fig. 27c). La mosaïcité de la couche de PZT, mesurée sur la réflexion (002), fait moins de  $14^{\circ}$  (Fig. 27d). Le caractère épitaxié et polycristallin (ordre cristallographique ou non dans le plan) a été confirmé par des mesures « phi-scans » sur des réflexions asymétriques (Fig. 27e-f).



**Figure 27** : propriétés structurales des deux hétérostructures : (a,b,e) épitaxiée et (c,d,f) polycrystalline texturée. (a,c) diagrammes XRD  $2\theta/\omega$ , (b,d)  $\omega$ -scans, (e,f)  $\phi$ -scans [Moa17].

### 2.3.2.2 Propriétés pyroélectriques par des mesures statiques

En collaboration avec l'équipe Electronique de l'INL (N. Baboux), les propriétés pyroélectriques, notamment le coefficient pyroélectrique *intrinsèque* ( $p_{int}$ ), ont d'abord été mesurées par des cycles d'hystérèses ferroélectriques P-E « *statiques* » en capacités MIM verticalement à différentes températures stabilisées, de la température ambiante à 120°C (Fig. 28). Ces mesures excluent l'effet pyroélectrique *extrinsèque* dû au mouvement de parois des domaines ferroélectriques lors de la variation de température. La polarisation rémanente décroît avec la température comme attendu (se rapprochant de la température de transition dite de Curie  $T_c$ ) de manière similaire pour les deux hétérostructures (Fig. 28a-b). La pente de cette décroissance  $P_r$ -T donne une estimation de  $p_{int}$  (Fig. 28c). De ces mesures, les coefficients pyroélectriques intrinsèques mesurés sont équivalents ( $-480 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$  pour l'hétérostructure épitaxiée et  $-460 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$  pour l'hétérostructure polycrystalline). Cette similitude peut être expliquée par une orientation majoritaire (001) avec des domaines orientés  $c$  préférentiels pour les deux hétérostructures.

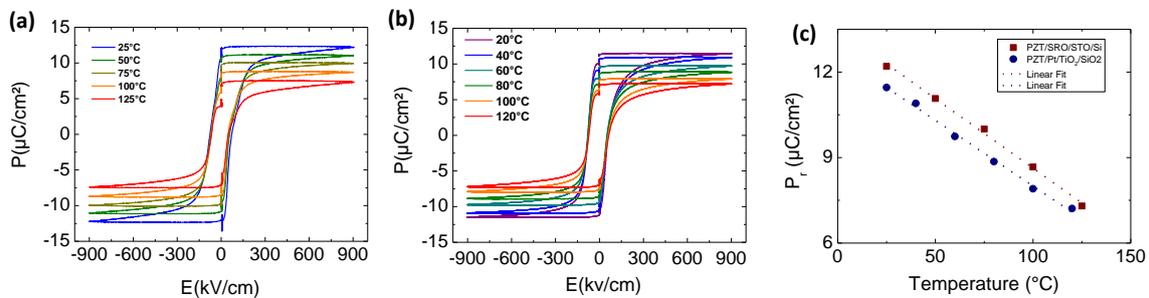


Figure 28 : mesures ferroélectriques et pyroélectriques statiques (indirectes) par la méthode PUND [Moa17].

### 2.3.2.3 Propriétés pyroélectriques par des mesures dynamiques

Afin d'étudier les propriétés pyroélectriques complètes (incluant l'effet *extrinsèque* dû au mouvement de parois de domaines), des mesures pyroélectriques « *dynamiques* » ont été réalisées en complément, sur la même gamme de température que précédemment (20-120°C), en faisant varier la température et mesurant le courant pyroélectrique émanant de cette variation (Fig. 29a-b). Dans ces conditions, on se rapproche des conditions réelles de fonctionnement d'un dispositif pyroélectrique. De ces mesures, qualitativement, on peut voir que la densité de courant pyroélectrique généré est beaucoup plus grande pour l'hétérostructure épitaxiée que l'hétérostructure polycrystalline (Fig. 29a-b). Quantitativement, les coefficients pyroélectriques totaux ( $p_{tot}$ ) extraits de ces mesures sont  $-230 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$  pour l'hétérostructure épitaxiée et  $-30 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$  pour l'hétérostructure polycrystalline, bien en deçà en valeur absolue de  $p_{int}$  (Fig. 29c), et avec une différence d'un ordre de grandeur cette fois entre hétérostructure épitaxiée et polycrystalline. En comparaison avec les mesures statiques, le coefficient pyroélectrique extrinsèque ( $p_{ext} = p_{tot} - p_{int}$ ) peut être extrait (Fig. 29c). Les coefficients pyroélectrique extrinsèques ( $p_{ext}$ ) sont positifs, compensant en partie les coefficients pyroélectrique intrinsèques ( $p_{int}$ ), et  $p_{ext}$  est plus important pour l'hétérostructure polycrystalline ( $+430 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) que celle épitaxiée ( $+250 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ), de quasi un facteur deux. Cette différence est expliquée par le nombre de parois de domaines (et joints de grains) beaucoup plus importants pour l'hétérostructure polycrystalline que épitaxiée augmentant

l'effet extrinsèque. Ces valeurs mesurées sont en très bon accord avec les prédictions théoriques pour ce matériau [Kar11]. En prenant en compte ces valeurs, la densité d'énergie pyroélectrique totale qui peut être récupérée et convertie en énergie électrique est quasi deux ordres de grandeur supérieure (70 fois plus importante) pour l'hétérostructure épitaxiée par rapport à celle polycrystalline (Fig. 29d).

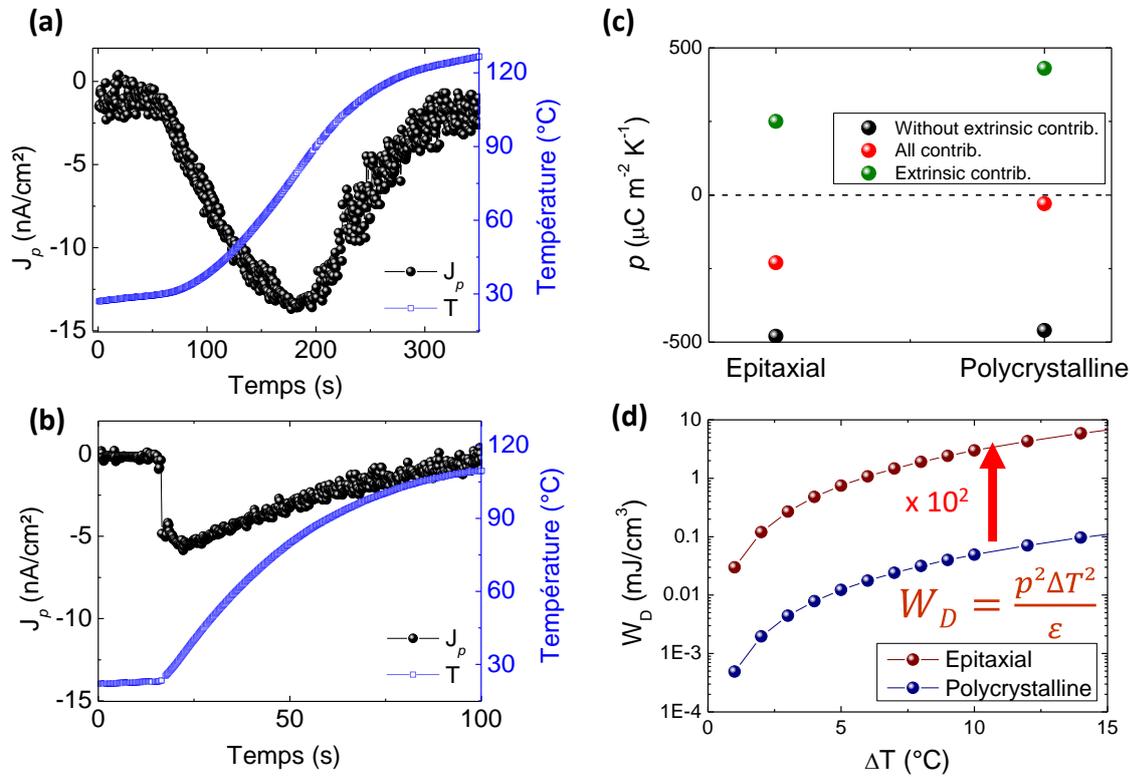


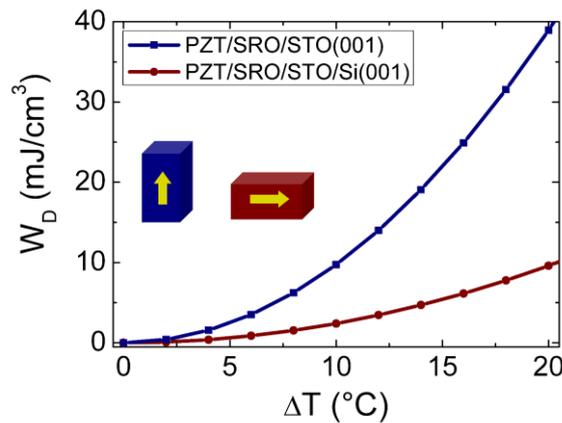
Figure 29 : mesures pyroélectriques dynamiques (directes) [Moa17].

### 2.3.2.4 Conclusions de cette étude

Nous avons montré pour la première fois à travers cette étude expérimentale que le caractère épitaxié d'une couche mince pyroélectrique en structure en domaines  $c/a/c/a$  maximisait grandement de quasi deux ordres de grandeur le pouvoir pyroélectrique, et donc l'énergie pyroélectrique récupérée et convertie, grâce à une minimisation des parois de domaines et donc de l'effet extrinsèque néfaste. Cette étude est critique pour des applications en récupération d'énergie thermique ou en détection et imagerie IR thermique. Les études suivantes ont montré des résultats au-delà de l'état de l'art, toutes avec des couches épitaxiées ou monocristaux (voir section 2.3.1.2).

### 2.3.3 Impact du coefficient de dilatation thermique du substrat

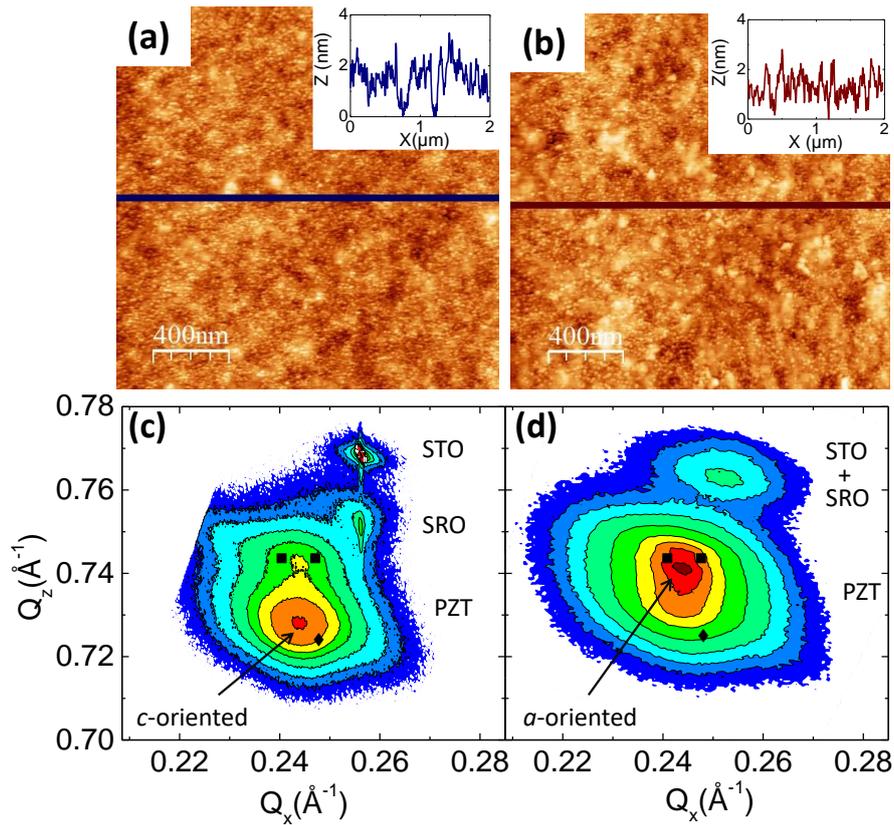
Afin d'étudier l'impact du désaccord de coefficient de dilatation thermique (TEC) entre couche et substrat sur les propriétés structurales, ferroélectriques et pyroélectriques (voir [section 2.2.3.1](#)), des couches de 500 nm de  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  (PZT) ( $\text{TEC}_{\text{PZT}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ont été épitaxiées par voie sol-gel sur substrat  $\text{SrTiO}_3(001)$  ( $\text{TEC}_{\text{STO}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et pseudo-substrat  $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$  ( $\text{TEC}_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) préparé par MBE, avec l'intermédiaire d'une couche mince de  $\text{SrRuO}_3$  épitaxiée par pulvérisation cathodique et utilisée dans les deux cas comme électrode inférieure pour les mesures électriques. Des différences importantes ont été mesurées entre les deux hétérostructures (voir [Fig. 30](#)). Les résultats de cette étude issue du projet régional et de la thèse de R. Moalla que j'ai encadrée ont été publiés en 2016 et cités au moins 19 fois [[Moa16b](#)]. Ils sont détaillés ci-après.



**Figure 30** : résumé graphique de l'impact du substrat (dilatation thermique) sur la densité d'énergie pyroélectrique convertie [[Moa16b](#)].

#### 2.3.3.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de ces deux hétérostructures ont été caractérisées par microscopie à force atomique (AFM) et diffraction des rayons X (XRD). La surface de ces hétérostructures, après croissance par voie sol-gel de 500 nm de PZT, sont assez planes ([Fig. 31a-b](#)). Les résultats de XRD montrent que les couches de PZT sont épitaxiées, orientées  $\{00l\}$  et avec une faible mosaïcité ( $\leq 1^\circ$ ) dans les deux cas. Cependant, la couche de PZT est orientée majoritairement (00l) sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) et (h00) sur STO/Si. Cela signifie que les domaines ferroélectriques sont plutôt orientés verticalement sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (domaines c) et couchés dans le plan sur Si (domaines a), ce qui s'explique très bien par le désaccord de dilatation thermique entre couche et substrat (voir [section 2.2.3.1](#)). Des mesures par XRD de la réflexion (103) dans l'espace réciproque confirment ces différences structurales ([Fig. 31c-d](#)).



**Figure 31** : propriétés structurales des deux hétérostructures épitaxiées : (a,c) PZT//STO(001) et (b,d) PZT//Si(001). (a,b) images de topographie en AFM, et (c,d) cartographie de l'espace réciproque en XRD autour du noeud 103 [Moa16b].

### 2.3.3.2 Propriétés ferroélectriques et diélectriques

En collaboration avec N. Baboux de l'équipe Electronique, les mesures ferroélectriques et diélectriques ont été mesurées en capacités MIM, verticalement. A température ambiante, la polarisation rémanente ( $P_r$ ) est très différente. Conformément à l'orientation majoritaire des domaines ferroélectriques,  $P_r$  est beaucoup plus importante sur substrat STO que sur Si (Fig. 32a). Egalement, la permittivité diélectrique relative à champ nul est environ le double sur Si que sur STO (Fig. 32b).

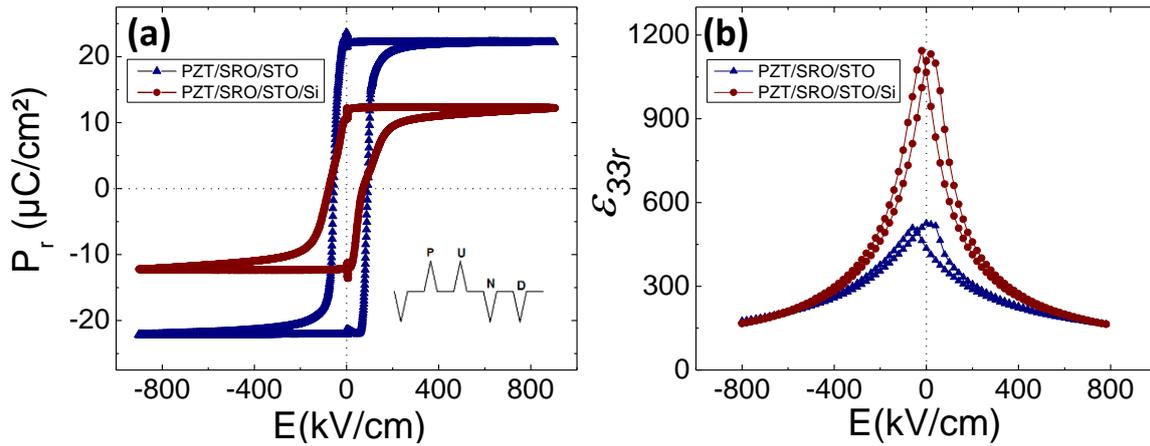
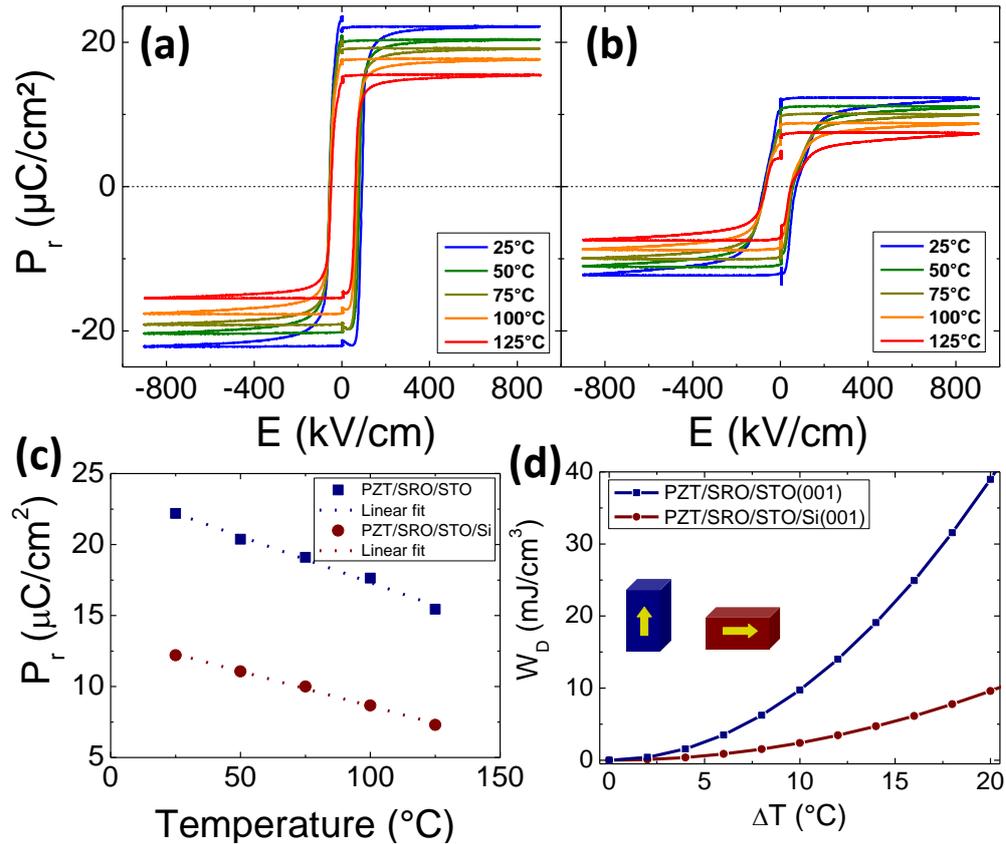


Figure 32 : propriétés ferroélectriques et dielectriques des deux hétérostructures [Moa16b].

### 2.3.3.3 Propriétés pyroélectriques

Les propriétés pyroélectriques ont été estimées par des mesures ferroélectriques « statiques » à différentes températures  $T$  (Fig. 33a-b). La pente  $P_r - T$  permet ainsi d'obtenir est une estimation du coefficient pyroélectrique intrinsèque  $\rho_{int}$  (Fig. 33c).  $\rho_{int}$  est beaucoup plus important sur substrat STO que sur Si ( $-680$  et  $-450 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ , respectivement). En prenant en compte l'ensemble de ces résultats, l'estimation de l'énergie pyroélectrique qui peut être récupérée et convertie est environ quatre fois plus grande sur substrat STO que sur Si, et peut atteindre  $\sim 10 \text{ mJ cm}^{-3}$  avec une variation de  $10^\circ \text{C}$  (Fig. 33d).



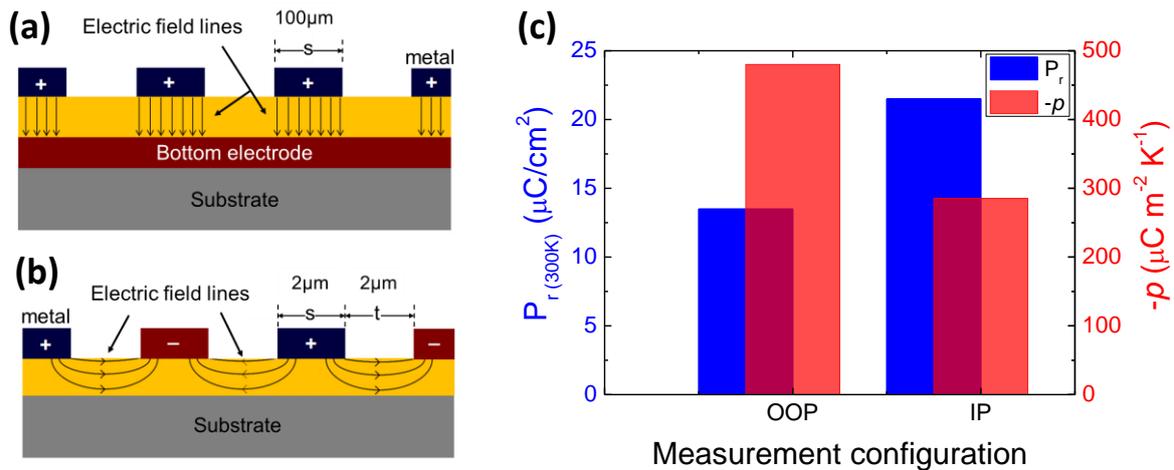
**Figure 33:** mesures ferroélectriques et pyroélectriques des deux hétérostructures : (a) PZT//STO(001) et (b) PZT//Si(001). (c) polarisation rémanente en fonction de la température pour les deux hétérostructures, et (d) densité d'énergie pyroélectrique récupérée en fonction de l'amplitude de variation de la température [Moa16b].

### 2.3.3.4 Conclusions de cette étude

Grâce à cette étude originale, nous avons pu montrer l'impact non négligeable que pouvait avoir le désaccord de dilatation thermique entre la couche et le substrat sur les propriétés structurales (différences d'orientation principale des domaines ferroélectriques), ferroélectriques (différences associées de  $P_r$ ), diélectriques (différences associées de  $\epsilon_{33r}$ ), et pyroélectriques (différences associées de  $\rho_{int}$ ). Ces différences importantes, notamment dans les hétérostructures hybrides telles que oxydes sur semiconducteurs, engendrent des différences d'un facteur quatre concernant l'énergie pyroélectrique qui pourrait être convertie. Cette étude est critique dans la thématique du contrôle des propriétés des oxydes fonctionnels sur plateformes silicium de l'industrie microélectronique.

### 2.3.4 Impact de l'anisotropie structurale

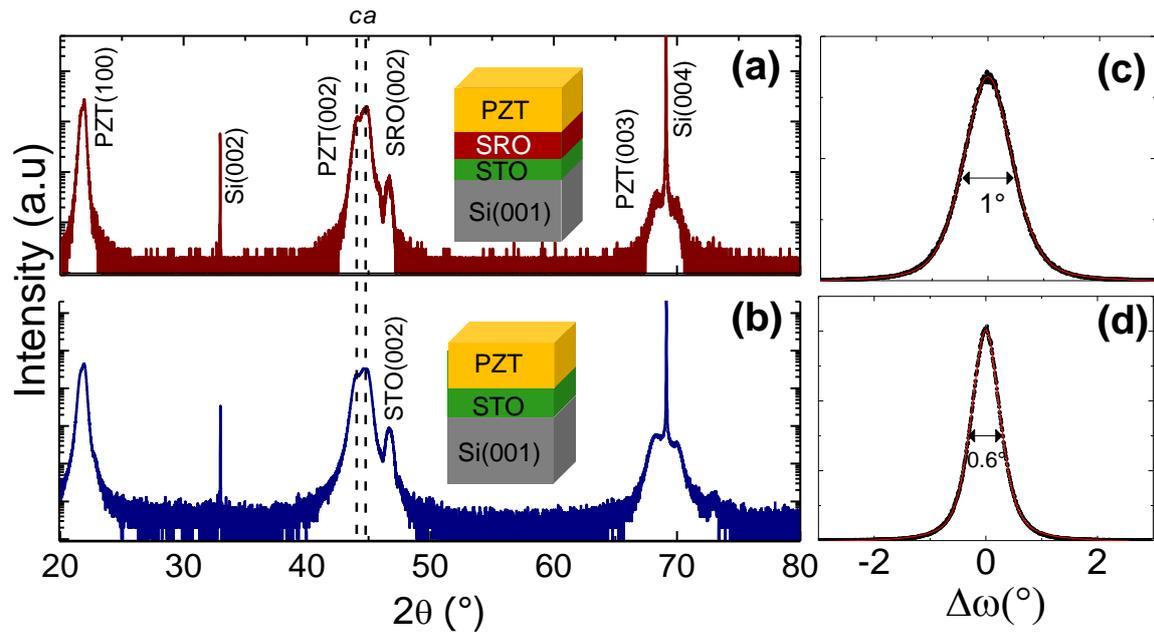
Afin d'étudier l'impact de l'anisotropie structurale dans les couches minces pyroélectriques épitaxiées, deux hétérostructures de 500 nm de PZT sur Si ont été préparées. Une sera caractérisée électriquement hors plan (OOP), en capacité MIM verticalement à l'aide d'une électrode inférieure en SRO (Fig. 34a), et l'autre dans le plan (IP), en capacité MIM horizontalement à l'aide de peignes interdigités (Fig. 34b). Des différences importantes ont été mesurées et expliquées (Fig. 34c). Ces résultats, faisant partie du projet régional et de la thèse de R. Moalla, ont été publiés en 2018 dans Scientific Reports [Moa18]. Ils sont détaillés ci-dessous.



**Figure 34:** résumé graphique de l'impact de l'anisotropie structurale sur les propriétés ferroélectriques et pyroélectriques [Moa17]

#### 2.3.4.1 Propriétés structurales

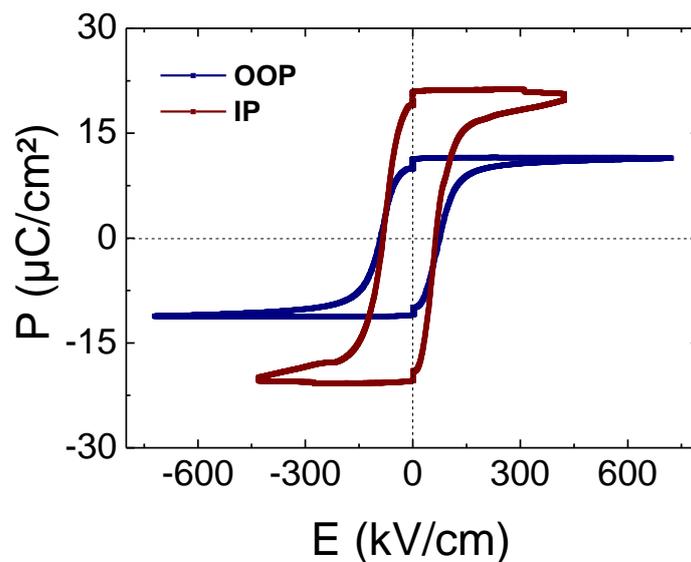
Les propriétés structurales ont été mesurées par XRD. Les deux hétérostructures sont épitaxiées avec une orientation  $\{00l\}$  et de faibles mosaïcités inférieure à  $1^\circ$  (Fig. 35). Etant déposées et cristallisées sur Si, les couches de PZT contiennent majoritairement ( $\sim 65\%$ ) des domaines orientés  $a$  (Fig. 35a-b), à cause des différences de dilatations thermiques entre couche et substrat (voir section 2.2.3.1). Par ailleurs, les domaines  $a$  ont une tétragonalité plus prononcée ( $c/a = 1,017$ ) que les domaines  $c$  ( $c/a = 1,002$ ). Les paramètres de maille hors plan et dans le plan correspondants sont 4,05 et 4,12 Å pour les domaines  $a$ , et 4,11 et 4,10 Å pour les domaines  $c$ , respectivement.



**Figure 35:** propriétés structurales des deux hétérostructures épitaxiées : (a,c) avec électrode inférieure de SRO et (b,d) sans électrode inférieure de SRO [Moa18].

### 2.3.4.2 Propriétés ferroélectriques

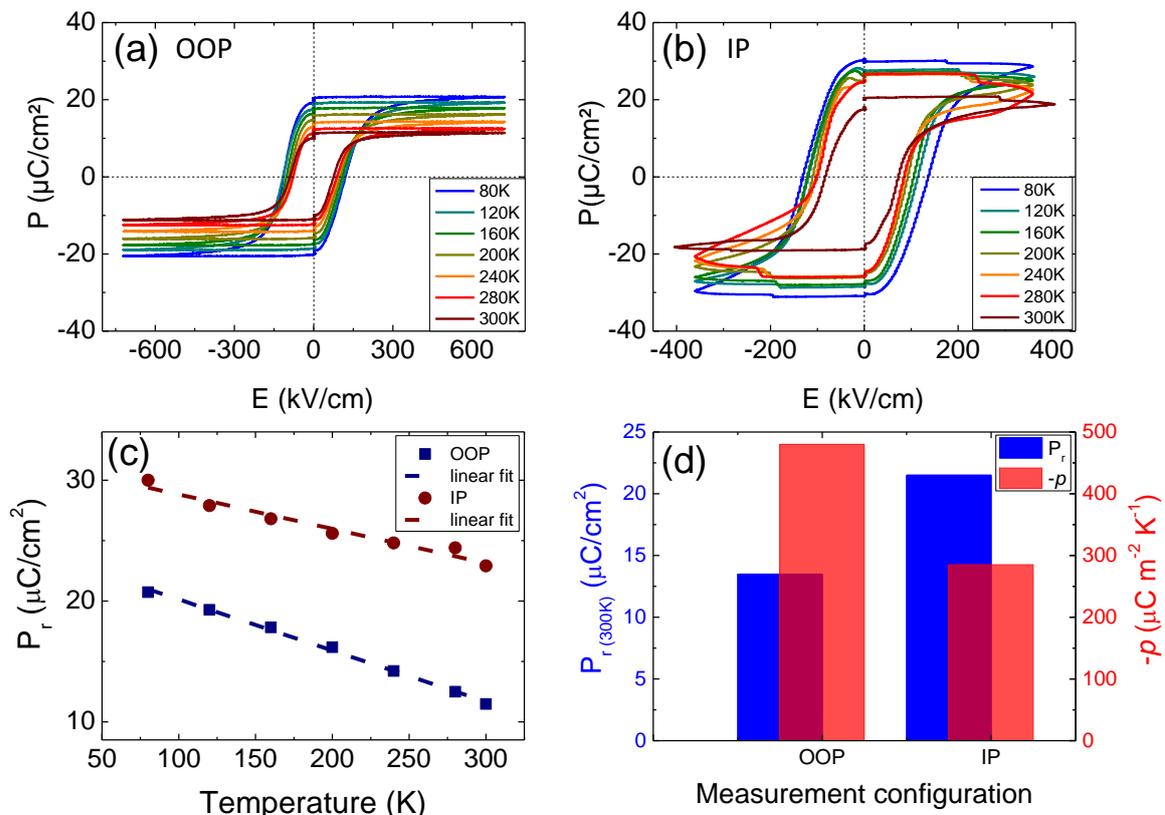
Les propriétés ferroélectriques à température ambiante ont été mesurées par la méthode PUND en collaboration avec N. Baboux de l'équipe Electronique de l'INL. En accord avec les propriétés structurales (orientation majoritaire des domaines, tétragonalité), la polarisation rémanente  $P_r$  est quasi deux fois plus importante dans le plan ( $21,5 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) que hors plan ( $13,5 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) (Fig. 36).



**Figure 36:** propriétés ferroélectriques mesurées à température ambiante sur les deux hétérostructures, selon l'axe normal au plan (OOP) et dans le plan (IP), respectivement [Moa18].

### 2.3.4.3 Propriétés pyroélectriques

Les propriétés pyroélectriques ont été estimées par des mesures ferroélectriques « statiques » à différentes températures  $T$  (Fig. 37a-b). La pente  $P_r - T$  permet ainsi d'obtenir est une estimation du coefficient pyroélectrique intrinsèque  $p_{int}$  (Fig. 37c). Contrairement à ce qui pourrait être attendu,  $p_{int}$  est beaucoup plus important hors plan, malgré une polarisation rémanente plus petite, que dans le plan ( $-480$  et  $-285 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ , respectivement) (Fig. 37d). Ces différences ont été bien expliquées par les faibles degrés de libertés structurales dans le plan et d'effets opposés, à cause de l'épitaxie sur substrat (effet de d'attache ou « clamping », à l'encontre de la réduction de la tétragonalité des domaines  $a$  avec la température).



**Figure 37 :** propriétés ferroélectriques et pyroélectriques mesurées (a) selon l'axe normal au plan (OOP), et (b) dans le plan (IP). (c) Polarisation rémanente en fonction de la température selon l'axe normal au plan et dans le plan. (d) Polarisation rémanente et coefficient pyroélectrique selon l'axe de mesure, normal au plan ou dans le plan [Moa18]

### 2.3.4.4 Conclusions de cette étude

Grâce à cette étude, nous avons clairement montré pour la première fois expérimentalement des anisotropies ferroélectriques et pyroélectrique dans des couches minces hétéroépitaxiées. Les différences fonctionnelles observées sont en accord avec les propriétés structurales. Les effets de « clamping » sur le substrat sont non négligeables et peuvent avec un effet annihilateurs des propriétés pyroélectriques souhaités dans le plan.

### 2.3.5 Conclusions et perspectives

Nous avons vu dans cette partie que les oxydes pyroélectriques peuvent être utilisés pour des applications en détection thermique IR et récupération d'énergie thermique. Les couches minces épitaxiées, et membranes monocristallines, ont des propriétés à l'état de l'art. Les activités de recherche que j'ai initiées et développées à l'INL ont contribué à faire avancer l'état de l'art. Des nouveaux oxydes pyroélectriques compétitifs, sans éléments critiques, sans plomb notamment, devraient être développés et étudiés plus en détails dans le futur.

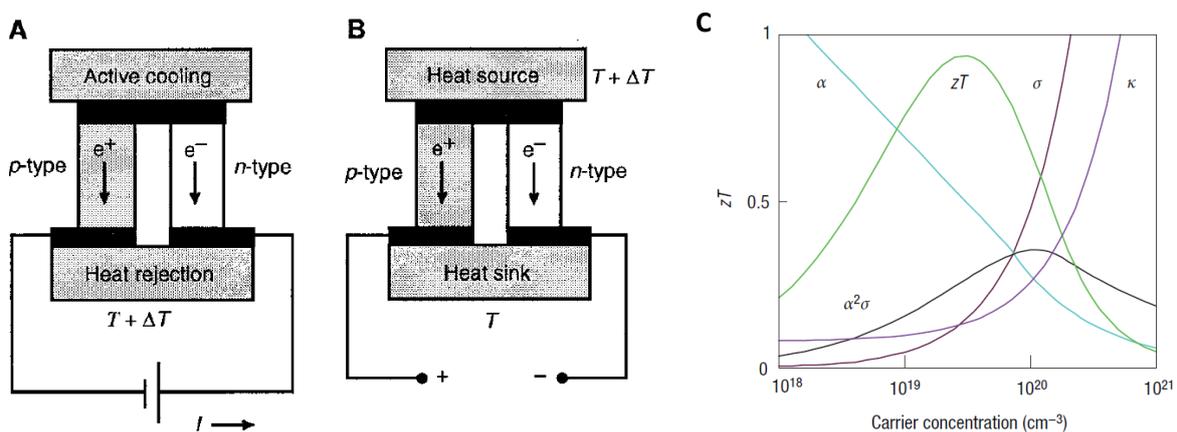
## 2.4 Couches minces d'oxydes thermoélectriques

### 2.4.1 Introduction

J'ai initié et développé cette thématique de recherche à l'INL depuis 2014 environ, d'abord en amont du projet européen H2020 TIPS (2015-2018) pour lequel j'étais coordinateur du partenaire CNRS et responsable scientifique à l'INL, puis le projet ANR MITO (2018-2021) que je coordonnais. Sur cette thématique, j'ai encadré en tant que chercheur principal un post-doctorant (M. Apreutesei, 18 mois, 2015-2016, financement H2020 TIPS), deux doctorants (D. Han, 2017-2020, financement CSC ; M. d'Esperonnat, 2019-2023, bourse ministère), et une ingénieure de recherche (R. Moalla, 2018-2021, financement ANR MITO). Toujours à ce jour, aucun autre groupe ne travaille sur des couches minces d'oxydes thermoélectriques en France. A l'INL, j'ai initié la croissance de couches d'oxydes quaternaires par MBE pour la première fois pour cette thématique. Les principaux collaborateurs de cette thématique de recherche sont l'ILM et le CETHIL à Lyon. Ces activités de recherche ont mené à la publication d'au moins 7 articles dans des revues internationales à comité de lecture [Apr17, Bou17, Han19a, Han19b, Bou19, Han21, Gha21], de nombreuses communications dans des conférences et une déclaration d'invention (voir section 1.3).

#### 2.4.1.1 Mécanismes intrinsèques et principes de fonctionnement

Un *matériau thermoélectrique* permet de convertir une différence de température en courant électrique (effet *Seebeck*), et inversement (effet *Peltier*) (Fig. 38a-b). Tandis que l'effet Peltier est intéressant pour le refroidissement de dispositifs microélectroniques intégrés (Fig. 38a), l'effet Seebeck peut être utilisé pour la récupération d'énergie thermique et l'alimentation électrique de dispositifs autonomes (Fig. 38b) [DiS99].



**Figure 38 :** (a-b) schéma de principe d'un couple de jambes thermoélectriques de types n et p, (a) en mode Peltier pour le refroidissement actif, et (b) en mode Seebeck pour la récupération d'énergie thermique et génération électrique [DiS99]. (c) Facteur de mérite thermoélectrique ( $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa$ ) en fonction de la densité de porteurs de charge. Ici,  $\alpha$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $\kappa$  la conductivité thermique,  $\alpha^2 \sigma$  le facteur de puissance thermoélectrique [Sny08].

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés en premier lieu par leur pouvoir thermoélectrique, aussi appelé **coefficient Seebeck**  $S$  ou  $\alpha$  (exprimé en V/K), qui est la différence de potentiel électrique créé au sein du matériau thermoélectrique lorsqu'il est soumis à une différence de température :

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (12)$$

$S$  est lié à la structure de bandes du matériau thermoélectrique et au transport électronique en son sein [Sny08]. Pour des métaux ou semiconducteurs dégénérés,  $S$  peut s'écrire sous la forme suivante à partir de la formule de Mott [Sny08, Heb14, Bou17, He17] :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (13)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $e$  est la charge élémentaire électronique,  $h$  la constante de Planck,  $m^*$  la masse effective électronique, et  $n$  la densité de porteurs de charge.  $S$  est positif lorsque les porteurs de charges libres majoritaires sont des trous, et négatif lorsqu'ils sont des électrons. Deux autres grandeurs physiques sont clefs, la **conductivité électrique**  $\sigma$  (exprimé en  $S \text{ m}^{-1}$ ) qui doit être élevée, et la **conductivité thermique**  $\kappa$  (s'exprimant en  $W \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) qui doit être faible (pour maintenir une différence de température). Avec  $S$ , ces deux grandeurs composent le facteur de mérite thermoélectrique  $ZT$  adimensionnel (Fig 38c), qui est fonction de la température  $T$  (en K) [Sny08] :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (14)$$

Le numérateur ( $S^2 \sigma$ ), à maximiser, est appelé **facteur de puissance** thermoélectrique (PF).  $S$  décroît lorsque la densité de porteurs de charges libres augmente (Fig 38c), et devient très petit dans les métaux. Pour maximiser PF, il y a donc un premier compromis à trouver entre  $S$  élevé et  $\sigma$  élevé (Fig 38c). La **conductivité thermique**  $\kappa$  au dénominateur, à minimiser, est constituée d'une composante *électronique* et d'une composante *phononique* ( $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ ).  $\kappa$  augmente avec la densité de porteurs de charges libres, qui conduisent la chaleur (via  $\kappa_e$ ). L'essentiel de la composante électronique  $\kappa_e$  est directement relié à la conductivité électrique  $\sigma$  par la relation de Wiedemann–Franz dans les métaux et semiconducteurs dégénérés [Sny08] :

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (15)$$

où  $L$  est le facteur de Lorentz,  $L = 2,4 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$  pour les électrons libres. Un deuxième compromis est donc de trouver un bon conducteur électrique (se rapprochant d'un « *crystal électronique* ») et un mauvais conducteur thermique (se rapprochant d'un « *verre phononique* ») [Sla95, Heb14]. La composante phononique ( $\kappa_L$ ), portée par les vibrations du réseau cristallin, sera donc à minimiser dans d'assez bons conducteurs électriques aux forts PF optimisés. Les meilleurs matériaux thermoélectriques sont des semi-conducteurs fortement dopés, dits aussi dégénérés ou semi-métaux, situés dans la gamme de dopage des  $10^{-19} - 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$  porteurs de charges libres (Fig 38c), et ayant une structure cristallographique plutôt complexe menant à une basse conductivité thermique de réseau [Sny08, Yan22]. Des optimisations artificielles peuvent être faites, à la fois sur le volet *électronique* et l'augmentation du facteur de puissance (*band engineering*) et sur la partie *phononique* et

la réduction de la conductivité thermique (*structural engineering*) [He17, Yan18b, Shi20, Yan22].

Un *module thermoélectrique* (le dispositif fonctionnel) est constitué de paires de « jambes » de matériaux thermoélectriques de type  $n$  et  $p$ , disposés alternativement en série électriquement (par l'intermédiaire d'un contact métallique) et en parallèle thermiquement (Fig. 38a-b) [DiS99, Sny08]. La tension électrique en circuit ouvert ( $U$ ) généré par un module est proportionnelle au nombre de paires de jambes ( $N_{pn}$ ), au coefficient Seebeck moyen ( $S_{pn}$ ) et à la différence de température ( $\Delta T$ ) de part et d'autre du module :

$$U = \Delta T S_{pn} N_{pn} \quad (16)$$

En plus du défi de maintenir une différence de température significative au sein du matériau thermoélectrique, il faut minimiser les *résistances électriques de contact* entre les différents matériaux du module. L'efficacité maximum de conversion énergétique d'un module thermoélectrique ( $\eta$ ) peut être définie de la façon suivante (fraction de l'efficacité de Carnot  $\Delta T/T_h$ ) [Sny08, Sny17, Yan18b, Yan22] :

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + T_c/T_h} \quad (17)$$

Un maximum de puissance électrique ( $P = U I$ ) de sortie, et d'efficacité de conversion énergétique ( $\eta$ ), est obtenu en fonction du courant électrique ( $I$ ) [Sny17, Yan22].

#### 2.4.1.2 Etat de l'art

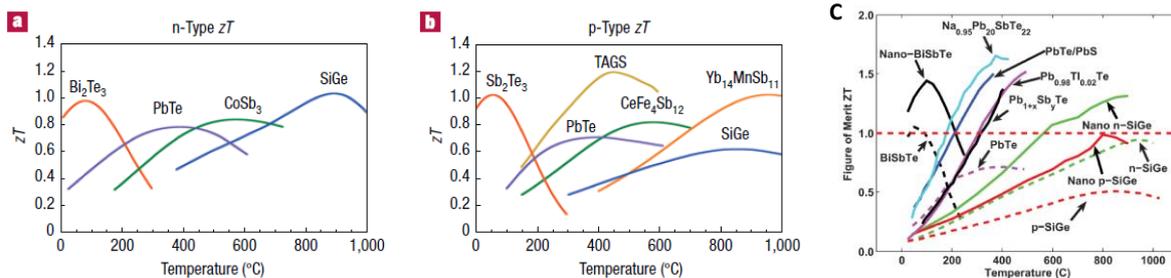
- **Bref historique** [Heb14, Ber19]

En 1821, le physicien allemand T.J. Seebeck découvre un effet thermoélectrique. Il observe une différence de potentiel électrique qui apparaît à la jonction de deux matériaux de nature différente soumis à une différence de température (*effet Seebeck*). En 1834, un horloger et inventeur français installé à Genève, J.-C. Peltier, découvre le second effet thermoélectrique. Il observe une différence de température qui apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique (*effet Peltier*). En 1838, un physicien germano-balte, H. Lenz, montre que de la chaleur est absorbée ou libérée à une jonction thermoélectrique suivant le sens du courant. En 1851, le physicien anglais L. Kelvin montre que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau parcouru par un flux de chaleur. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier considérés séparément et l'effet Thomson est l'existence de ce dernier pour un seul matériau et l'inutilité d'une jonction (*effet Thomson*). En 1909, un thermodynamicien allemand, E. Altenkirch, calcule pour la première fois correctement l'efficacité énergétique d'un générateur thermoélectrique

exploitant l'effet Seebeck. En 1950, le chercheur russe A. Ioffé découvre les propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour la thermoélectricité sur l'effet Seebeck. A partir des années 1960, aux États-Unis, la NASA produit quelques thermopiles à base de SiGe pour le domaine spatial. En 1993, L.D. Hicks et M. Dresselhaus montrent que des structures de dimensions nanométriques permettraient d'augmenter l'efficacité énergétique des générateurs thermoélectriques et ainsi augmenter l'intérêt de la thermoélectricité [Hic93]. A partir des années 2000, la thermoélectricité connaît un regain d'intérêt, et un grand nombre de nouveaux matériaux différents et modules thermoélectriques sont synthétisés et caractérisés par différentes méthodes pour des applications en refroidissement et récupération d'énergie thermique [DiS99, Sny08, Yan22]. En France, deux groupements de recherche (GDR) CNRS « Thermoélectricité » (2007-2010 et 2010-2014) ont été poursuivis par le montage d'un groupement d'intérêt scientifique (GIS) en « Thermoélectricité » (2018-2021) qui en est actuellement à sa deuxième mandature (2022-2025) [GIS-TE].

### • Principaux matériaux thermoélectriques

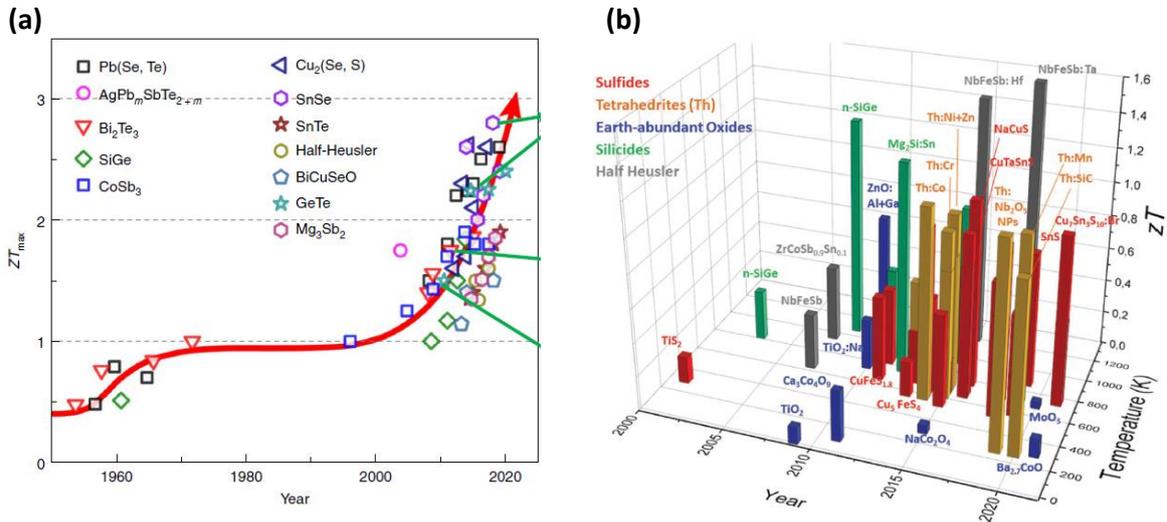
Autour de la température ambiante et à des températures plus élevées intermédiaires (200-600°C), les premiers et les meilleurs matériaux thermoélectriques découverts et développés sont des tellurures : notamment  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  qui est utilisé dans les modules Peltier commerciaux, et PbTe (Fig. 39a-b) [Sny08]. Cependant ces composés à base de tellure sont toxiques, instables chimiquement, rares et coûteux [Sny08, He11, Gau13, Shi20, Cab21]. Aux températures intermédiaires, on peut citer également les antimoniures découverts plus récemment, et pour les hautes températures SiGe utilisé dans l'aérospatial depuis les années 1960 (Fig. 39a-b) [Sny08]. Le ZT de tous ces matériaux peut être amélioré par des stratégies de nanostructuration (ingénierie phononique) notamment (Fig. 39c) [Min09, Vin10, Shi20, Yan22].



**Figure 39** : ZT en fonction de la température  $T$  pour différents matériaux thermoélectriques principaux massifs, a-b) de type  $n$  et  $p$ , respectivement [Sny08], et c) en massifs (traits pleins) et nanostructurés (traits pointillés) [Min09].

Depuis les années 2000, un très grand nombre de matériaux thermoélectriques différents ont été développés (Fig. 40a) [Yan22]. En plus des tellurures, antimoniures et SiGe cités précédemment qui ont été améliorés, on peut citer aussi notamment des sélénures et oxy-sélénures, des phases intermétalliques Heusler (e.g.  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Al}$ ) [Hin19] (Fig. 40a) [Yan22]. On peut citer aussi d'autres matériaux de différentes structures complexes, telles

que les skutterudites (e.g.  $\text{CoSb}_3$ ), les clathrates (e.g.  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ ), les phases Zintl [Kau07], les oxydes [Lin19], les organiques, les polymères, ... [Sny08, Ber19]. Enfin, ces dernières années, une attention croissante est accordée pour le développement de matériaux thermoélectriques dits « durables » avec des éléments non critiques, dont des sulfures, oxydes, silicates et phases demi-Heusler (Fig. 40b) [Cab21].



**Figure 40** : Le  $ZT_{max}$  au cours du temps pour différents matériaux thermoélectriques massifs, a) depuis 1950 avec différentes stratégies d'augmentation depuis les années 2000 (nanostructuration, ingénierie des bandes électroniques, ...) [Yan22], et b) matériaux thermoélectriques « durables » développés depuis les années 2000 [Cab21].

- **Intérêt des oxydes thermoélectriques**

Les oxydes sont des matériaux à fortes corrélations électroniques, ayant des bandes de conduction relativement étroites leur conférant des masses effectives  $m^*$  élevées et donc un coefficient Seebeck élevé [Heb14]. Par ailleurs, les oxydes sont souvent flexibles chimiquement, structurellement, avec des propriétés de transport ajustables par dopage en solutions solides. Ils peuvent aussi avoir des structures complexes, qui sont stables thermiquement et chimiquement, et pouvant contenir des cations abondants et peu toxiques [Cab21]. De ce point de vue, les oxydes peuvent être intéressants pour des applications thermoélectriques sous air, plutôt à haute température, souvent malgré une faible conductivité électrique et une conductivité thermique qui peut être assez élevée [He11, Lin19].

Un des premiers oxydes thermoélectriques découverts, qui a ouvert la voie à la recherche de nouveaux oxydes thermoélectriques, est la **cobaltite**  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0,7$ ) en 1997, ayant des bonnes propriétés thermoélectriques de **type p** proches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Ter97]. Son S est de  $100 \mu\text{V/K}$  à 300 K pour un comportement métallique, et a une faible conductivité thermique ( $\sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) grâce à sa structure bidimensionnelle en feuillets atomiques. D'autres cobaltites de type *p* en feuillets ont été découvertes et développées ensuite, telles que  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [Shi03, Kar04]. Son PF peut atteindre  $\sim 10 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$  à 300 K [Shi03], comparable aux  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  de référence à l'ambiante [Sch13]. Egalement,  $\text{LaCoO}_3$  dopé Sr a montré de bonnes propriétés similaires de type *p* à l'ambiante [And04]. Leur facteur de mérite ZT peut atteindre 0,2 à 300 K et 0,9 à 1000 K, proche de  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  à 300 K et SiGe à

1000 K [Sch13, Sny08]. Cependant des divergences existent dans la littérature [Oht08]. Par ailleurs, les **titanates** de structure pérovskite tels  $\text{SrTiO}_3$  dopé de **type  $n$**  par des cations aliovalents en substitution partielle (e.g.  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ) ont montré des propriétés thermoélectriques très intéressantes, donnant des facteurs de puissance à température ambiante (PF  $\sim 40 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) similaires ou supérieurs à ceux de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . [Oku01, Sch13]. Le ZT est d'environ 0,1 à 300 K et peut être augmenté par structurations en solutions solides et super-réseaux [Abu15]. On peut noter aussi ZnO dopé de type  $n$  qui possède des propriétés thermoélectriques intéressantes à haute température (ZT  $\sim 0,44$  à 1000 K) [Joo11]. Les oxydes fonctionnels de structure pérovskite sont particulièrement intéressants, car modulables et intégrables par épitaxie (voir sections 2.2.2 et 2.2.3). Cependant, peu d'oxydes de structure pérovskite sont thermoélectriques de type  $p$  [Lin19, Oht08, He11].

- **Micro-modules thermoélectriques**

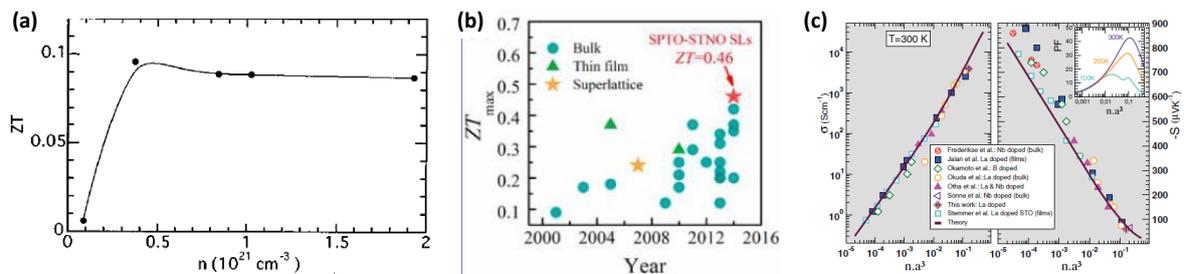
Contrairement aux modules thermoélectriques macroscopiques (appelés souvent « Peltier »), constitués pour la plupart des matériaux thermoélectriques de référence ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour des applications à l'ambiante et SiGe à haute température), leurs homologues microscopiques sont rares et ne sont développés que depuis quelques années seulement pour des applications en récupération d'énergie ou pour le contrôle thermique des plateformes et composants de la microélectronique. Malgré l'intérêt des oxydes thermoélectriques, des modules d'oxydes thermoélectriques ont été réalisés seulement à l'échelle macroscopique [Kou06], contrairement aux développements effectués ces dernières années avec les matériaux « traditionnels » [Yan18c, Zha22, Cho09, Per14, Li18, Tai19, Dha20]. En France, on peut notamment citer les travaux du groupe d'Olivier Bourgeois de l'Institut Néel qui ont conduit à la réalisation d'un micromodule constitué de réseaux de paires de jambes  $p$ - $n$  de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  suspendues sur des membranes SiN dans du Si sous gravé [Tai19]. Ces développements ont fait l'objet de la création d'une start-up, MOÏZ, pour la récupération d'énergie thermique et l'alimentation de capteurs autonomes de l'IoT [Moiz].

## 2.4.2 Couches de $\text{SrTiO}_3$ dopé La de type $n$ (voir [Annexe 2](#))

A partir de 2014-2015, nous avons élaboré des couches d'oxydes quaternaires de structure pérovskite pour la première fois par MBE à l'INL pour cette thématique où le contrôle du dopage est clef. J'ai initié ces travaux en amont du projet européen H2020 TIPS (2015-2018) dans lequel j'étais responsable scientifique à l'INL, avec Mihai Apreutesei comme post-doctorant pendant 18 mois sous mon encadrement principal. Ces activités de recherche ont mené rapidement à des résultats à l'état de l'art en thermoélectricité et transparence optique (section 2.4.2.2) et ont permis d'ouvrir à d'autres champs comme la plasmonique et la photonique infrarouge (section 2.4.2.3). Ces activités ont mené à la publication d'au moins 4 articles dans des revues internationales à comité de lecture et de nombreuses conférences associées [Apr17, Bou17, Bou19, Gha21].

## 2.4.2.1 Etat de l'art

Il est bien connu, au moins depuis 1964, que  $\text{SrTiO}_3$  peut être (semi)conducteur et thermoélectrique de type  $n$ , par dopage aux lacunes d'oxygènes ou par substitution partielle avec des cations aliovalents (de valence supérieure) [Fre64]. Okuda *et al.* ont montré en 2001 que des monocristaux de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  (La-STO) avec une substitution partielle contrôlée pouvait posséder de très bonnes propriétés thermoélectriques à température ambiante [Oku01]. Des propriétés similaires peuvent être obtenues par dopage aux lacunes d'oxygènes [Mut05]. Le facteur de puissance thermoélectrique PF est proche de  $40 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  à température ambiante (avec  $n \sim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) [Oku01], similaire ou voire supérieur à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Sch13]. Cependant, le ZT à l'ambiante est modeste, proche de 0,1 (Fig. 41a), d'un ordre de grandeur inférieur à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à cause de  $\kappa$  qui est assez élevé ( $\sim 10 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) [Lan16], comparé à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $2\text{-}3 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) [Sch13]. Ce large PF est expliqué par la dégénérescence de la bande de conduction Ti  $3d_{-2g}$ , et une masse effective  $m^*$  des électrons de conduction relativement large [Oku01]. Le groupe de Susanne Stemmer de l'université de Berkeley aux Etats-Unis a montré qu'il était possible de réaliser des couches minces épitaxiées de La-STO de dopage contrôlé par MBE [Jal10]. Des résultats similaires sont obtenus avec différents cations dopants tels que  $\text{Nb}^{5+}$  sur le site du  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) [Oht05, Bou17, Lin19]. Ce dopage agit comme la création d'une bande de défaut proche de la bande de conduction dans le gap du  $\text{SrTiO}_3$  avec un réservoir d'électrons de conduction [Rav10, Sun16, Bou17]. Certains auteurs ont montré que des superstructures, telles que des super-réseaux, permettaient d'augmenter le coefficient Seebeck ou diminuer la conductivité thermique afin d'améliorer le ZT (Fig. 41b) [Oht07, Lee06, Rav14, Abu15, Lee15, Daw21]. Cependant, autant la baisse de la conductivité thermique en solutions solides et super-réseaux à courtes périodes est bien expliquée par la diffusion diffuse des phonons [Rav14, Mal15, Shi20], autant l'augmentation du coefficient Seebeck dans des super-réseaux contenant des gaz bidimensionnels d'électrons de plus en plus fins dans STO (STO/Nb-STO/STO) [Oht07] peut très bien être expliquée par la baisse de la densité de porteurs effectifs qui ne seraient pas confinés aux interfaces [Bou18, Oku01, Jal10]. Egalement des déviations par rapport à la stœchiométrie cationique permet de baisser la conductivité thermique [Bro15], mais souvent au détriment des propriétés de transport électronique [Ohn08] où il peut être ardu de maintenir ou améliorer le facteur de puissance [Pop14, Pop19]. A l'INL, nous avons élaboré des couches épitaxiées de La-STO par MBE rapidement à l'état de l'art dont les propriétés thermoélectriques concordent avec celles d'autres groupes de l'état de l'art et des modèles théoriques développés par des collègues de l'ILM avec qui nous avons collaboré et nous collaborons encore (Fig. 41c) [Bou17].

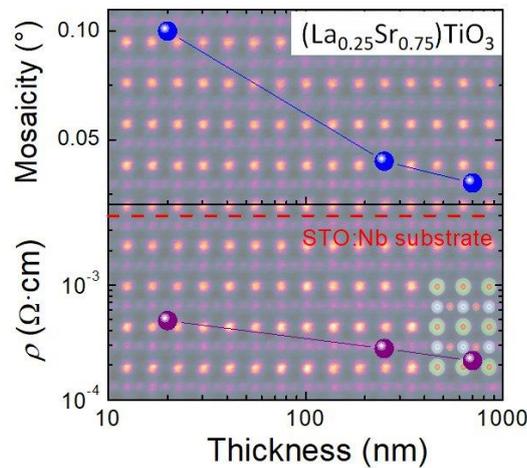


**Figure 41** : Propriétés thermoélectrique de  $\text{SrTiO}_3$  dopé  $n$ . (a) ZT en fonction de la densité de porteurs de charge à température ambiante [Oku01], (b) ZT max de  $\text{SrTiO}_3$  dopé  $n$  sous différentes formes en fonction des années [Abu15], (c) conductivité électrique et coefficient Seebeck (et facteur de puissance PF en encart en haut à droite)

pour différents  $\text{SrTiO}_3$  dopé  $n$  issus de la littérature (points), comprenant nos résultats expérimentaux issus de nos couches élaborées par MBE à l'INL, et issus de la modélisation effectuée par des collègues de l'ILM (traits pleins) [Bou17].

#### 2.4.2.2 Propriétés à l'état de l'art (voir [Annexe 2](#))

Dans le cadre du projet européen H2020 TIPS (2015-2018) sous ma responsabilité, nous avons élaboré des oxydes quaternaires (La-STO) par MBE pour la première fois à l'INL. Un des défis par MBE à sources solides est de pouvoir contrôler les flux précisément afin de contrôler la composition chimique précisément (idéalement inférieur au %at. près), la qualité cristalline et les propriétés de transport électronique et thermoélectriques souhaitées. En peu de temps, nous avons obtenu des propriétés (structurales, chimiques, électroniques et thermoélectriques) contrôlées à l'état de l'art sur de grandes gammes d'épaisseur (Fig. 42) [Apr17]. Ce résultat a fait l'objet d'une illustration dans un article de « *CNRS Le Journal* » de février 2020 [CNRSa].

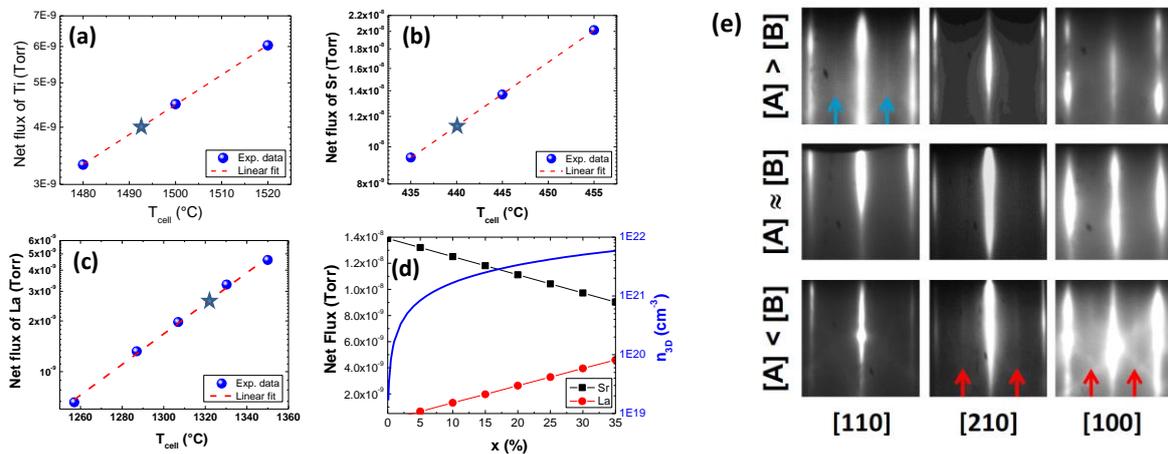


**Figure 42** : résumé graphique des des propriétés structurales et thermoélectriques de couches  $\text{SrTiO}_3$  dopé La élaborées par MBE à l'INL [Apr17].

- **Contrôle des flux et de la stœchiométrie**

Principalement dû à l'oxydation des charges métalliques élémentaires pendant la croissance sous  $\text{P}(\text{O}_2)$  et la déviation du flux, le contrôle de la stœchiométrie cationique de couches d'oxydes complexes ( $\geq 2$  cations) est un défi majeur en MBE d'oxydes. Ce contrôle est essentiel pour ajuster leurs propriétés physiques [Ohn08, Jal10, Bro15, Pop14, Pop19]. Le défi est important pour des oxydes ternaires (2 cations), comme  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{BaTiO}_3$ , et il l'est d'autant plus pour des oxydes quaternaires (3 cations) lorsqu'un contrôle du dopage électronique avec des solutions solides est visé. Un protocole particulier et une étude spécifique a dû être menée afin d'atteindre ce degré de contrôle. A l'INL, des couches minces épitaxiées de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  (La-STO) ont été élaborées par MBE depuis 2014 sous mon encadrement et nous avons pu obtenir des résultats à l'état de l'art rapidement. Nous présentons ci-dessous des exemples réalisés avec  $x \sim 0,25$ , en codéposition à une vitesse de 1,5 ML/min ( $\sim 0,6$  nm/min), à  $T = 450^\circ\text{C}$ , sous  $\text{P}(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$  Torr, sur des substrats de

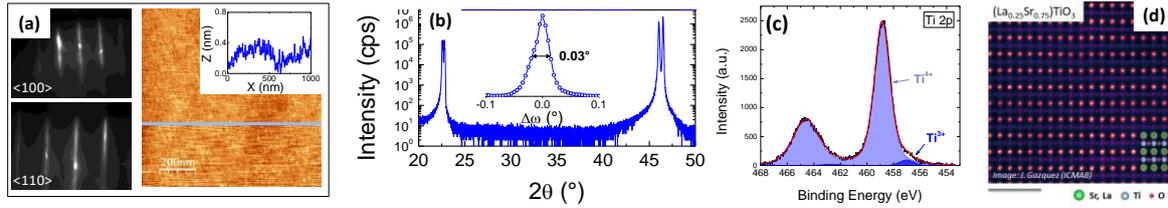
SrTiO<sub>3</sub>(001). Afin de contrôler aussi précisément que possible la stœchiométrie cationique ( $x = 0.25$  et rapport cations A/B = 1) qui déterminera les propriétés structurales et physiques, des mesures précises de flux et/ou de compositions sont primordiales. Des mesures de flux sont ainsi faites à l'aide d'une jauge d'ionisation Bayard-Alpert séquentiellement en routine sous UHV avant croissance pour les différents éléments et différentes températures de cellules (Fig. 43a-c). A partir de ces mesures, d'une calibration préalable de SrTiO<sub>3</sub>, et d'une série de calibrations Sr<sub>0.75</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (avec x variable) avec des caractérisations ex-situ, il est possible de remonter aux bons flux pour avoir la composition visée, Sr<sub>0.75</sub>La<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> ici, et aux propriétés électroniques qui en découlent (Fig. 43d) [Apr17, Jal10, Son10]. Une autre méthode connue a été affinée à l'INL, lors de la thèse M. d'Esperonnat (2019-2023) que j'ai co-encadré, qui consiste à suivre pendant la croissance les reconstructions de surface le long de plusieurs azimuts qui sont dépendantes du rapport cationique A/B dans SrTiO<sub>3</sub> [Gha21, Kaj14]. Nous avons montré qu'il était possible d'améliorer la précision sur le contrôle de la stœchiométrie en analysant les reconstructions de surface le long de l'azimut <210> en plus des azimuts <100> et <110>, et que ces propriétés structurales et chimiques de surfaces étaient toujours valides pour les solutions solides La-STO (Fig. 43e) [Gha21].



**Figure 43:** (a-c) Mesures de flux par la jauge Bayard-Alpert sous UHV avant croissance des différents éléments pour différentes températures de cellules, (d) choix des flux Sr et La afin d'ajuster les propriétés électroniques visées dans la solution solide Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> [Apr17]. (e) Contrôle de la stœchiométrie de surface in-situ par RHEED en suivant les reconstructions de surfaces selon plusieurs azimuts pendant la croissance MBE [Gha21].

### • Propriétés structurales et chimiques

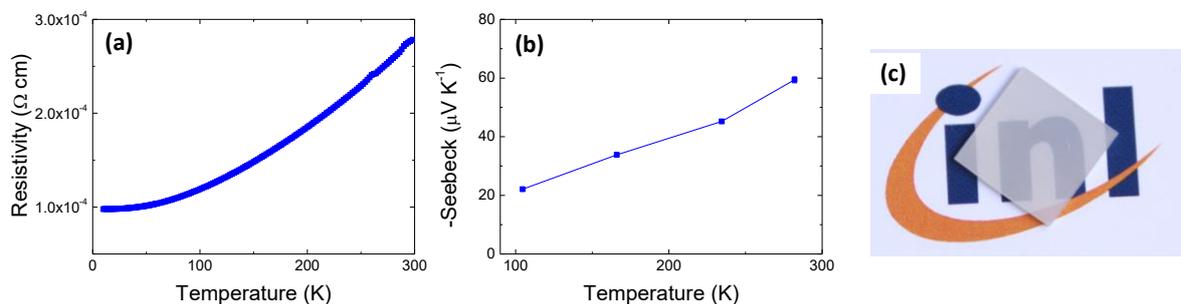
Les couches minces obtenues sont épitaxiées avec une surface atomiquement plane, même avec de grandes épaisseurs quasi micrométriques (Fig. 43a). La couche s'épitaxie cube-sur-cube sur SrTiO<sub>3</sub>(001) avec une orientation cristallographique (001) et une très faible mosaïcité de 0,03° (Fig. 43b). Le dopage électronique peut-être observé par l'apparition de la composante Ti<sup>3+</sup> en analyses XPS (Fig. 43c). Des analyses de microscopie en transmission (STEM) confirment la très bonne qualité cristalline des couches minces La-STO et du bon emplacement des cations sur les sites de la structure pérovskite (Fig. 43d).



**Figure 43:** Propriétés structurales et chimiques d'une couche La-STO épitaxiée par MBE à l'INL. (a) Clichés RHEED selon l'azimut  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  et image AFM topographique  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . (b) Diagramme XRD  $2\theta/\omega$  et  $\omega$ -scan en encart. (c) Spectre XPS du niveau de cœur Ti2p. (d) image STEM HAADF [Apr17, CNRSa].

- **Propriétés thermoélectriques et de transparence optique**

Ces couches fortement dopées sont bien conductrices, de faible résistivité ( $< 0,3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à l'ambiante), avec un caractère métallique (Fig. 44a). Les coefficients Seebeck associés à ces forts dopages sont faibles, comme attendu, et correspondent tout à fait à l'état de l'art (Fig. 44b) [Oku01, Jal10, Apr17]. Afin de maximiser le coefficient de puissance thermoélectrique PF,  $x$  doit être environ de 0,05-0,1 avec  $n \sim 5 \cdot 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (Fig. 41c) [Oku01, Jal10, Bou17]. En plus d'être très conductrices électriquement, ces couches de La-STO sont relativement transparentes optiquement dans le domaine visible (Fig. 44c) [Rav10], ce qui est très intéressant pour diverses fonctionnalités dans le domaine de l'opto-électronique et la photonique (TCO) [Min05, Zha21].



**Figure 44 :** Propriétés thermoélectriques et de transparences optiques d'une couche La-STO. (a) Résistivité en fonction de la température, (b) coefficient Seebeck en fonction de la température, (c) photo illustrant le caractère transparent de la couche La-STO [Apr17].

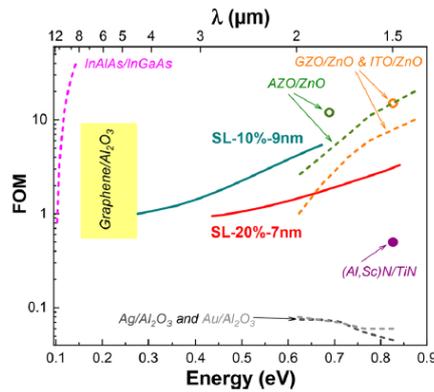
- **Conclusion et perspectives**

Cette activité de recherche a permis de développer un savoir-faire d'élaboration de couches minces épitaxiées d'oxydes quaternaires (La-STO) par MBE à l'état de l'art. Les solutions solides La-STO sont très intéressantes pour des applications thermoélectriques (récupération et refroidissement), avec un facteur de puissance thermoélectrique pouvant être très élevé ( $\sim 40 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ , de l'ordre de celui de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Des superstructures (super-réseaux) ou solutions solides plus complexes avec différents cations de taille différentes pourraient être imaginées afin de diminuer la conductivité thermique  $\kappa$  et ainsi améliorer le facteur de mérite ZT, en espérant ne pas dégrader le facteur de puissance thermoélectrique.

Ces solutions solides La-STO sont aussi intéressantes pour des applications en plasmonique, optoélectronique et photoniques grâce à leur caractère conducteur transparent (TCO).

### 2.4.2.3 Propriétés plasmoniques et photoniques

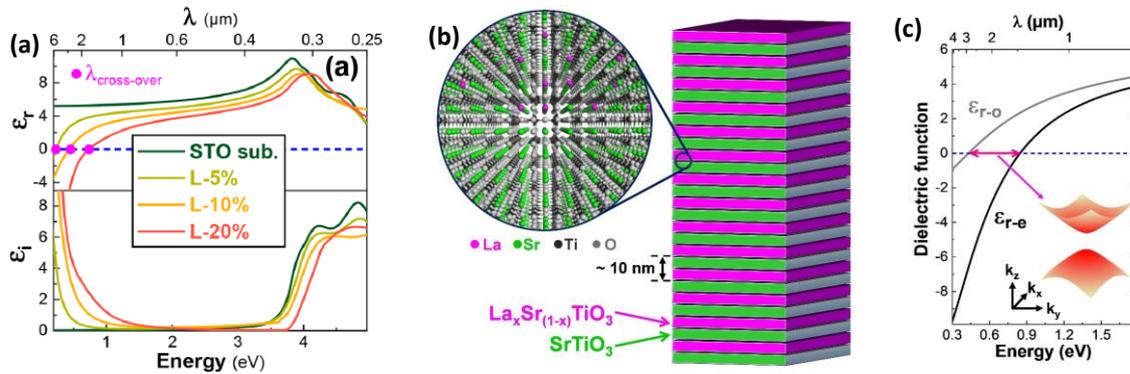
Le La-STO pouvant être un bon conducteur transparent (TCO) [Rav10], ces propriétés diélectriques et électro-optiques ont été étudiées à l'INL. Ces activités de recherche ont été menées dans l'équipe par G. Saint-Girons, notamment dans le cadre de la thèse de M. Bouras (2016-2019) que j'ai co-encadré [Bou19t], et avec la collaboration de S. Cueff de l'équipe iLum. Nous avons montré pour la première fois que La-STO était un bon matériau plasmonique dans l'infrarouge et qu'il pouvait composer un métamatériau hyperbolique de référence dans l'infrarouge, en super-réseaux [La-STO/STO] (Fig. 45), permettant un contrôle accru de la lumière intéressant pour de nombreuses applications. Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans ACS Photonics [Bou19], d'un fait marquant INSIS [INSIS-HMM], ainsi que de nombreuses communications associées dans des congrès.



**Figure 45** : résumé graphique du facteur de mérite d'hyperbolicité optique en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux, dont nos super-réseaux [La-STO/STO] en traits pleins [Bou19].

Dans cette étude, les couches La-STO ont été caractérisées par ellipsométrie spectroscopique à l'INL (Fig. 46a). La partie réelle de la fonction diélectrique ( $\epsilon_r$ ) devient négative dans l'infrarouge avec le dopage ( $x$ ) où une composante Drude apparaît témoignant du caractère conducteur électrique. Elle est d'autant plus proche du visible que le dopage augmente (Fig. 46a). Ces bonnes propriétés plasmoniques sont intéressantes pour concevoir un métamatériau hyperbolique en super-réseau de courtes périodes nanométriques composé de [La-STO/STO] (Fig. 46b). Les mesures ellipsométriques montrent effectivement que ce super-réseau est hyperbolique dans l'infrarouge, *i.e.* que  $\epsilon_r$  est anisotrope et de signe opposé selon les directions hors plan (axe ordinaire,  $\epsilon_{r-o}$ ) et dans le plan (axe extraordinaire,  $\epsilon_{r-e}$ ), dans une région spectrale du proche infra-rouge ( $\lambda \sim 2-5 \mu\text{m}$ ) (Fig. 46c), région d'intérêt pour bon nombre d'applications où peu d'autres matériaux sont compétitifs (Fig. 45). Ces métamatériaux hyperboliques pourraient être appliqués à du transfert thermique radiatif accru en champ proche et du refroidissement passif localement, pour des applications en thermoélectricité par exemple [Hos15, Shi15, Ko18]. Cependant, il faudrait certainement ajuster la gamme de dopage (faible dopage) pour atteindre l'infrarouge plus lointain ( $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$ ),

région d'intérêt thermique. Ceci représente un double défi, du contrôle précis du faible dopage lors de l'élaboration, et des caractérisations à ces grandes longueurs d'onde. Des simulations numériques, consistant à estimer le pouvoir de transfert radiatif de telles structures pour des applications en thermoélectricité, ont été initiées récemment à l'INL en collaboration avec des chercheurs de l'équipe iLum (M. Amara).



**Figure 46** : Propriétés plasmoniques et hyperboliques de super-réseaux [La-STO/STO]. (a) Partie réelle ( $\epsilon_r$ ) et imaginaire ( $\epsilon_i$ ) de la permittivité diélectrique mesurées par ellipsométrie spectroscopique en fonction de la longueur d'onde. (b) Schéma illustrant le super-réseau [La-STO/STO] de courte période nanométrique agissant comme un métamatériau. (c) zone d'hyperbolicité mesurée par ellipsométrie spectroscopique [Bou19].

#### 2.4.2.4 Conclusions et perspectives

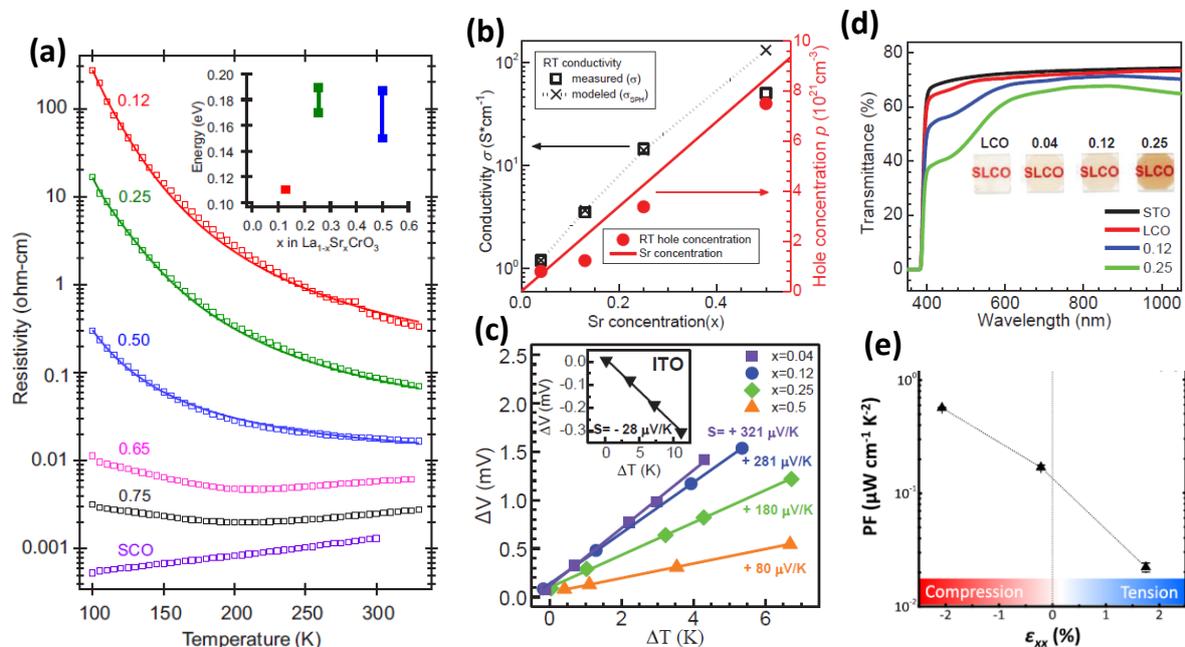
Nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des couches de La-STO épitaxiées par MBE à sources solides de qualité monocristalline à l'état de l'art. Ces couches La-STO apparaissent comme une brique de base de référence en thermoélectricité, pour des applications de récupération d'énergie thermique ou refroidissement, mais aussi en plasmonique et optoélectronique dans le domaine de l'infrarouge. Ces dernières propriétés pourraient être utilisées pour un contrôle radiatif accru de la température localement. Des efforts pourront être faits dans le futur pour contrôler plus précisément les faibles dopages dès l'élaboration par des mesures *in-situ* (OFM, ellipsométrie,...). Ces dernières activités sont principalement menées par G. Saint-Girons et C. Furgeaud dans l'équipe.

#### 2.4.3 Couches de $\text{LaCrO}_3$ dopé Sr de type $p$ (voir [Annexe 3](#))

Ces activités de recherche ont été initiées lors du projet ANR MITO (2018-2021) que je coordonnais et de la thèse (CSC) de Dong Han (2017-2020) effectuée sous mon encadrement [Han20]. Nous n'avions aucune expérience de cet oxyde complexe auparavant à l'INL, et nous avons réussi à obtenir des propriétés structurales et physiques à l'état de l'art rapidement. Ces activités de recherche ont donné lieu à au moins 3 publications dans revues internationales à comité de lecture [Han19a, Han19b, Han21] et de nombreuses communications associées dans des conférences.

## 2.4.3.1 Etat de l'art

La conduction électronique de type  $p$  dans les oxydes est plus difficile à obtenir que leurs homologues de type  $n$ , notamment à cause des lacunes d'oxygènes possibles qui dopent  $n$  et peuvent donc compenser le dopage  $p$  souhaité [Lin19, Fre64]. Il est bien connu, au moins depuis 1979, que le  $\text{LaCrO}_3$  dopé au strontium (Sr-LCO) peut être semiconducteur et thermoélectrique de type  $p$  [Kar79]. Il a été montré plus récemment par l'équipe de Scott A. Chambers aux Etats-Unis que Sr-LCO est aussi un bon conducteur transparent (TCO) et qu'il était possible d'élaborer ce composé en couches minces épitaxiées par MBE à sources solides (Fig. 47a-d) [Zha15a, Zha15b]. Cependant, nous avons montré que son facteur de puissance thermoélectrique PF reste assez faible malgré une grande qualité et une certaine flexibilité, atteignant au maximum les  $0,5 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  (2 ordres de grandeur inférieur au type  $n$  La-STO par exemple) (Fig. 47e) [Han21]. Les cobaltites peuvent être également semiconductrices et thermoélectriques de type  $p$ , comme le  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ , qui pourrait atteindre un facteur de mérite ZT d'environ 0,2 à température ambiante pour un composé polycristallin [And04]. Cependant, seul cet article mentionne une telle valeur. Des divergences existent dans la littérature où des résultats sur des composés similaires montrent des propriétés bien moins bonnes [Wan10, Zha11, Vul12]. Parmi les autres oxydes thermoélectriques de type  $p$  de structure pérovskite, nous pouvons citer les 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  $x < 0.1$ ) [Has88, Miz00], dont les propriétés ont bien été améliorées par l'utilisation de super-réseaux  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{LaMnO}_3$  élaborés par PLD [Jha12]. Cependant, le facteur de puissance thermoélectrique PF de ces manganites est 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.



**Figure 47:** Propriétés thermoélectriques et optiques de couches  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  épitaxiées par MBE. (a) Résistivité en fonction de la température pour différentes valeurs de  $x$  [Zha15b]. (b) Conductivité électrique et densité de

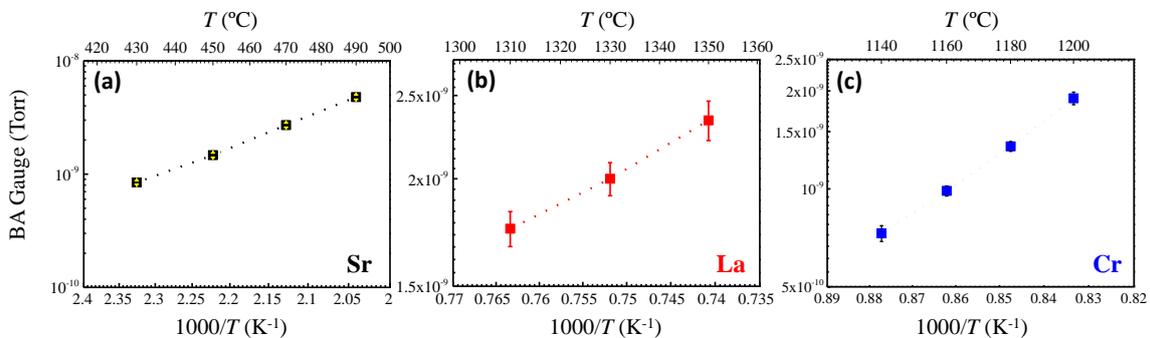
trous en fonction de  $x$  [Zha15a]. (c) Pouvoir thermoélectrique ( $S = \Delta V/\Delta T$ ) pour différentes valeurs de  $x$ , et comparaison de la mesure sur ITO en encart [Zha15a]. (d) Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de  $x$  [Zha15a]. (e) Facteur de puissance thermoélectrique mesuré dans le plan en fonction de la déformation d'épitaxie dans le plan [Han21].

### 2.4.3.2 Optimisation du dopage

Des couches minces épitaxiées de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  (Sr-LCO) ont été élaborées par MBE à partir de 2017 à l'INL. Afin d'étudier l'impact du taux de substitution partielle cationique ( $x$ ) sur les propriétés structurales, chimiques, électroniques et thermoélectriques, une première série d'échantillons a été élaborée en fonction de  $x$  et comparées aux résultats de la littérature [Han20, Zha15a, Zha15b]. Le taux de substitution  $x$  a été ensuite fixé à celui donnant les meilleures propriétés thermoélectriques.

- **Contrôle des flux et de la stœchiométrie**

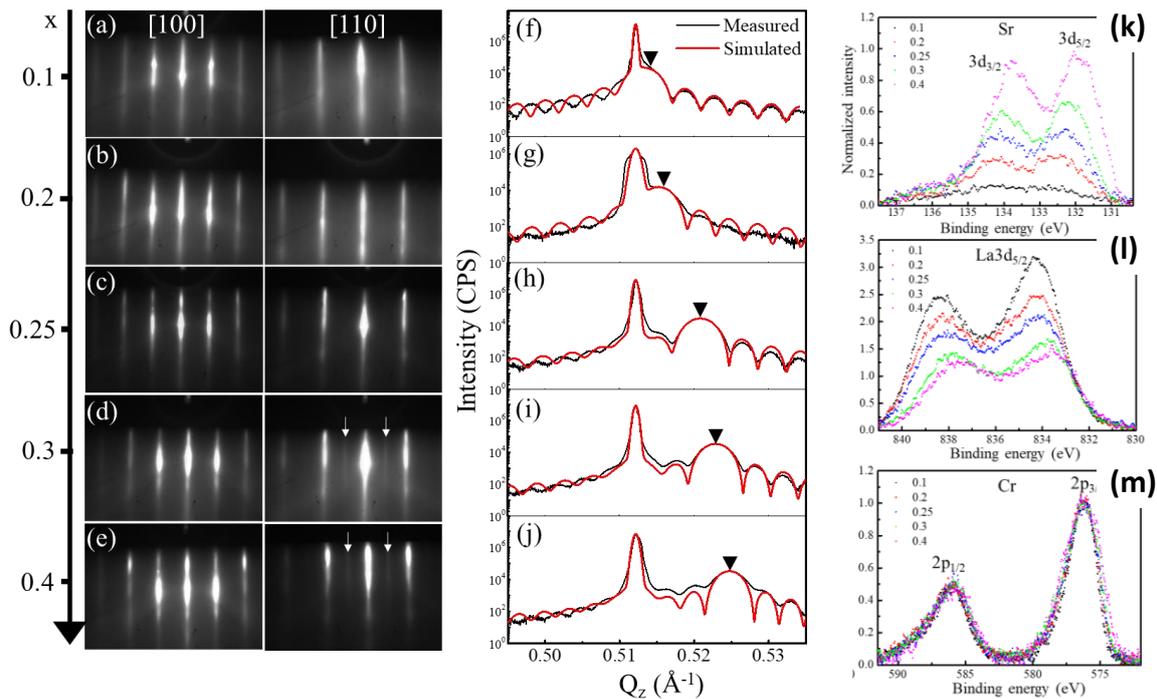
De même que pour La-STO, afin de contrôler la stœchiométrie ( $A/B = 1$ ) et le taux de substitution cationique partielle souhaité ( $x$ ) dans les couches Sr-LCO, différentes séries d'échantillons de calibrations ont été nécessaires au préalable. Pour cela, des films minces de  $\text{La}_{1+\delta}\text{CrO}_3$  (LCO) ( $-0.25 \leq \delta \leq +0.25$ ) et de  $\text{Sr}_{1+\delta}\text{CrO}_3$  (SCO) ( $-0.15 \leq \delta \leq +0.15$ ) ont été épitaxiées par MBE à  $T = 700^\circ\text{C}$  et  $P(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$  Torr sur des substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) orientés (001) à des vitesses de  $\sim 0.1$  et  $\sim 0.67$  nm/min, respectivement, par co-évaporation de Sr, La et Cr. Les flux ont été mesurés avant la croissance sous UHV à l'aide d'une jauge d'ionisation Bayard-Alpert (après soustraction du vide de base) et vérifiés à l'aide d'une microbalance à quartz (QCM) (Fig. 48) [Han20, Han21]. Le paramètre de maille minimum mesuré sur les échantillons de calibrations correspond aux conditions stœchiométriques de LCO et SCO, tout défaut aura tendance à augmenter le paramètre et le volume de la maille élémentaire par répulsions électrostatiques [Ohn08, Bro15]. Ces séries de calibration a donné lieu à une publication (LCO) [Han19]. Une deuxième (SCO) devrait être soumise prochainement.



**Figure 48** : Flux mesurés sous UHV par une jauge Bayard-Alpert en position échantillon à différentes température de cellules pour les différents éléments : (a) Sr, (b) La, et (c) Cr [Han20, Han21].

- **Propriétés structurales et chimiques**

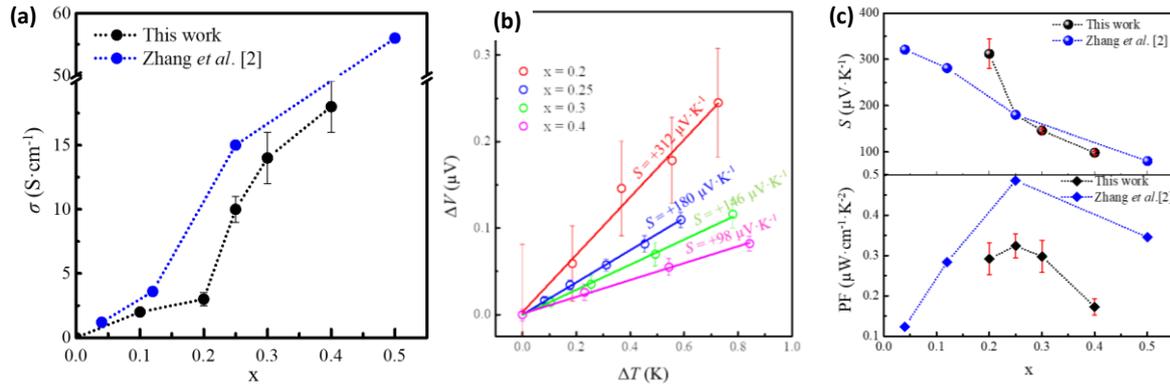
Les propriétés structurales et chimiques des couches minces Sr-LCO, élaborées par MBE en co-déposition à  $T = 700^\circ\text{C}$  et  $P(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$  Torr avec une vitesse de 0,15 nm/min sur substrat  $\text{SrTiO}_3(001)$ , ont été caractérisées à l'INL par RHEED, AFM, XRD, et XPS notamment (Fig. 49). Dans la gamme  $0 \leq x \leq 0,4$ , les couches sont atomiquement planes et épitaxiées avec une orientation hors plan (001) (Fig. 49a-j). Des analyses XPS montrent bien la substitution partielle cationique avec un léger shift relatif en énergie du Sr et La par rapport au Cr en fonction de x, comme attendu en fonction du dopage (Fig. 49k-m) [Zha15b].



**Figure 49** : Propriétés structurales et chimiques des couches épitaxiées de Sr-LCO en fonction de x [Han20]. (a-e) Clichés RHEED selon les azimuts  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . (f-j) Diagrammes XRD  $2\theta/\omega$  autour de la réflexion (002). (k-m) Spectres XPS des différents niveaux de cœur : (k) Sr3d, (l) La3d, (m) Cr2p.

- **Propriétés thermoélectriques**

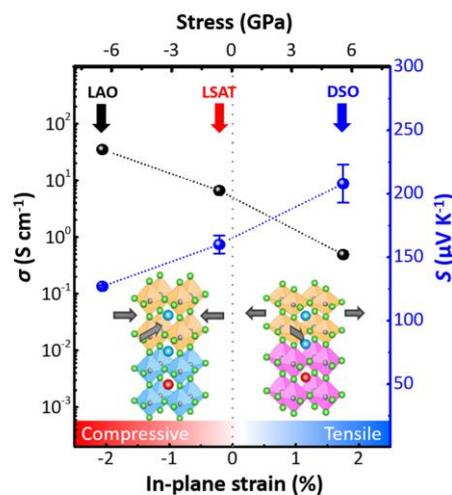
Les propriétés thermoélectriques ont été mesurées à l'INL à température ambiante (Fig. 50). La résistivité a été mesurée par méthode Van der Pauw (Fig. 50a) et le coefficient Seebeck (Fig. 50b) sur un banc de mesures sur couches minces fabriqué à l'INL par C. Botella en collaboration avec l'ILM (groupe de S. Pailhès) [Han20]. Le maximum de facteur de puissance thermoélectrique PF est trouvé pour  $x = 0,25$ , en parfait accord avec l'état de l'art, malgré quelques différences de valeurs absolues (Fig. 50c) [Zha15a]. La composition des couches minces Sr-LCO a donc été ensuite fixée à  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_3$  (LSCO) pour les études suivantes.



**Figure 50 :** Propriétés thermoélectriques des couches Sr-LCO épitaxiées par MBE à l'INL en fonction de  $x$  [Han20] : (a) conductivité électrique, (b) pouvoir thermoélectrique, (c) coefficient Seebeck et facteur de puissance.

### 2.4.3.3 Effet des déformations d'épitaxie (voir Annexe 3)

Afin d'étudier l'impact des déformations élastiques de LSCO sur ses propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques, des couches minces de LSCO ont été épitaxiées par MBE de manière complètement contraintes à différents substrats de même structure pérovskite de différents paramètres de maille. En plus de SrTiO<sub>3</sub>, trois substrats différents d'oxydes de structure pérovskite de symétrie cubique ou pseudocubique ont été utilisés pour faire croître les couches minces épitaxiées de LSCO par MBE : LaAlO<sub>3</sub> (LAO), (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub> (LSAT), et DyScO<sub>3</sub> (DSO), ayant des paramètres de maille de 3.796 Å, 3.868 Å, et 3.944 Å, respectivement (Fig. 51) [Sch08]. Ces études ont mené à la publication de 2 articles dans des revues internationales à comité de lecture [Han19b, Han21], ainsi que plusieurs communications dans des congrès. Ces résultats ont aussi fait l'objet d'un fait marquant à l'INSIS [INSIS-LSCO].



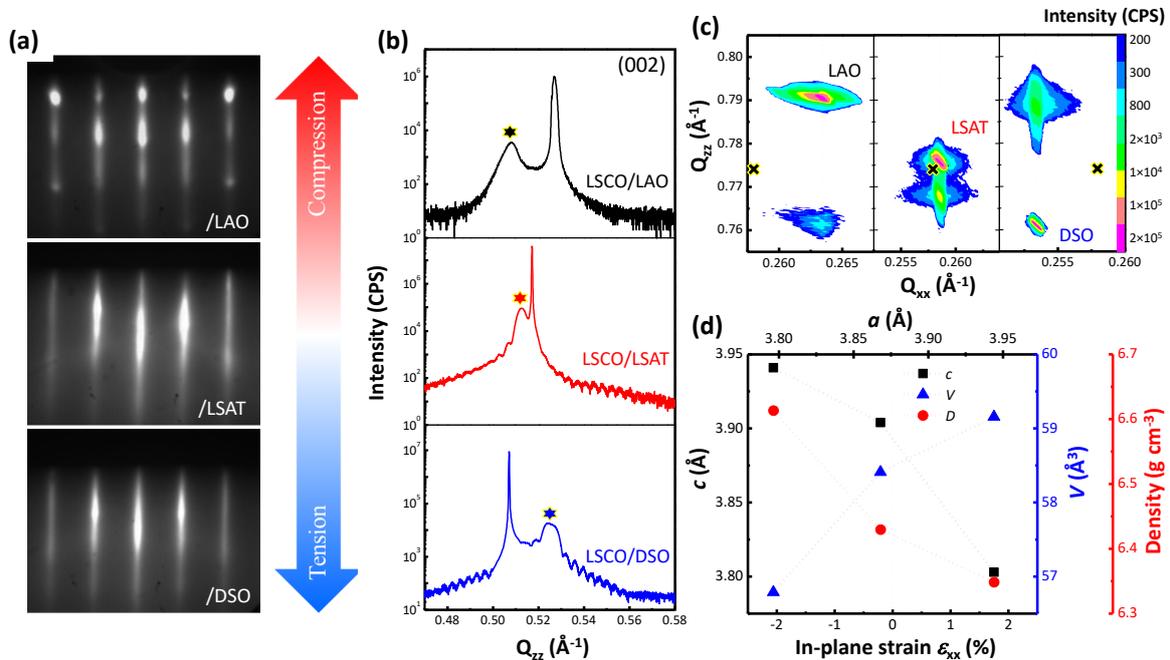
**Figure 51 :** Résumé graphique de l'impact des contraintes et déformations d'épitaxie de couches Sr-LCO sur la conductivité électrique et coefficient Seebeck [Han21].

- **Propriétés structurales**

Les propriétés structurales de cette série ont été mesurées principalement par RHEED et XRD (Fig. 52). Les couches sont planes (légèrement moins sur LAO) et toutes épitaxiées (Fig. 52a). Les couches sont orientées (001) épitaxiées cube-sur-cube et complètement contraintes sur les différents substrats (Fig. 52c). La mesure des paramètres de maille hors plan ( $c$ ) et dans le plan ( $a$ ) a permis de remonter au coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et au paramètre de maille massif ( $a_b$ ) de LSCO qui n'étaient pas connus, puisque [Han19b] :

$$c = -\frac{2\nu}{1-\nu}a + \frac{1+\nu}{1-\nu}a_b \quad (18)$$

Afin de vérifier la méthode, une même série a été faite avec LCO dont les paramètres trouvés sont en parfait accord avec ceux tabulés dans la littérature. Cette étude a fait l'objet de la publication d'un article [Han19b].



**Figure 52** : Propriétés structurales de couches Sr-LCO épitaxiées sur différents substrats oxydes pseudo-cubiques de différents paramètres de maille [Han19b, Han21]. (a) Clichés RHEED selon l'azimut  $\langle 100 \rangle$ . (b) Diagrammes XRD  $2\theta/\omega$  autour de la réflexion (002). (c) Cartographies de l'espace réciproque par XRD autour des nœuds 103. (d) Paramètre de maille hors plan, volume de la maille et densité en fonction du paramètre de maille et la déformation d'épitaxie dans le plan.

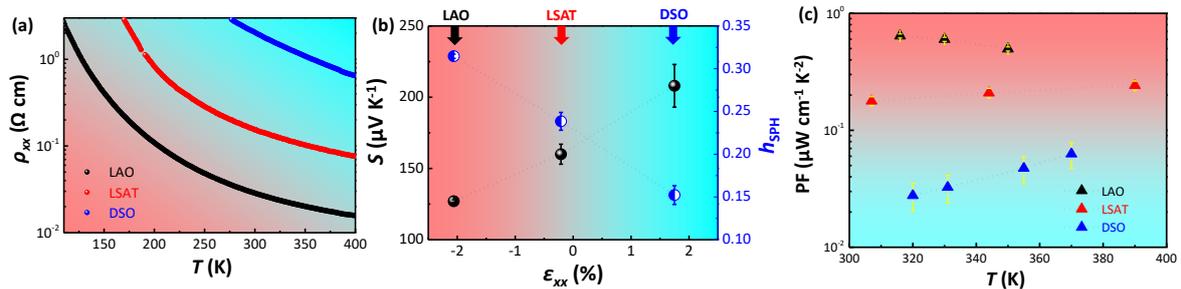
- **Propriétés thermoélectriques**

Les propriétés thermoélectriques des couches LSCO ont été mesurées dans le plan à température ambiante et en fonction de la température (Fig. 53). La résistivité mesurée en fonction de la température montre bien un comportement semiconducteur (Fig. 53a). Nous avons montré que des différences de  $\pm 2\%$  de déformations dans le plan donnent des différences importantes de résistivités à température ambiante de deux ordres de grandeur, allant de  $\sim 3 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  en compression sur LAO à  $\sim 1 \Omega \text{ cm}$  en tension sur DSO (Fig. 53a).

Ces différences sont expliquées par les recouvrements plus ou moins grand des orbitales électroniques (largeurs des bandes) en fonction de la déformation [Ima98, Ron11]. Le coefficient Seebeck augmente en conséquence, de  $\sim 125 \mu\text{V K}^{-1}$  en compression sur LAO à plus de  $200 \mu\text{V K}^{-1}$  en tension sur DSO (Fig. 53b). A partir des mesures du coefficient Seebeck et du modèle de conduction dit de « Small Polaron Hopping » (SPH), il est possible de remonter à la fraction de sites de conduction occupés par les trous ( $h_{\text{SPH}}$ ) via la formule suivante [Zha15a, Han21] :

$$S = \frac{k_B}{e} \ln\left[\frac{2(1 - h_{\text{SPH}})}{h_{\text{SPH}}}\right] \quad (19)$$

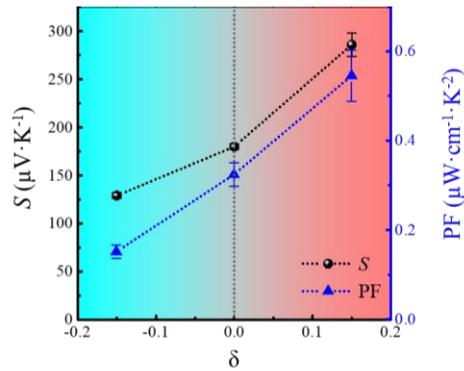
où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $e$  la charge électronique. Alors que  $h_{\text{SPH}}$  devrait être égal à 0,25 d'après la composition, on voit que ça valeur dévie fortement en fonction de la déformation : augmente en compression, et diminue en tension, alors qu'elle quasi à 0,25 à l'état relaxé (Fig. 53b), expliquant les différences de résistivités. En conséquence, le facteur de puissance thermoélectrique PF varie fortement en fonction de la déformation : augmente en compression et diminue en tension (Fig. 47e). Des mesures en températures, réalisées en collaboration avec l'ILM (groupe de S. Pailhès), montrent que cette tendance est assez stable, avec une légère baisse de la différence de PF avec l'augmentation de température (Fig. 53c).



**Figure 53** : Propriétés thermoélectriques des couches Sr-LCO épitaxiées sur les différents substrats oxydes [Han21]. (a) Résistivité en fonction de la température. (b) Coefficient Seebeck et fraction de sites de conduction occupés par des trous. (c) Facteur de puissance thermoélectrique en fonction de la température.

#### 2.4.3.4 Effet de la déviation par rapport à la stœchiométrie cationique

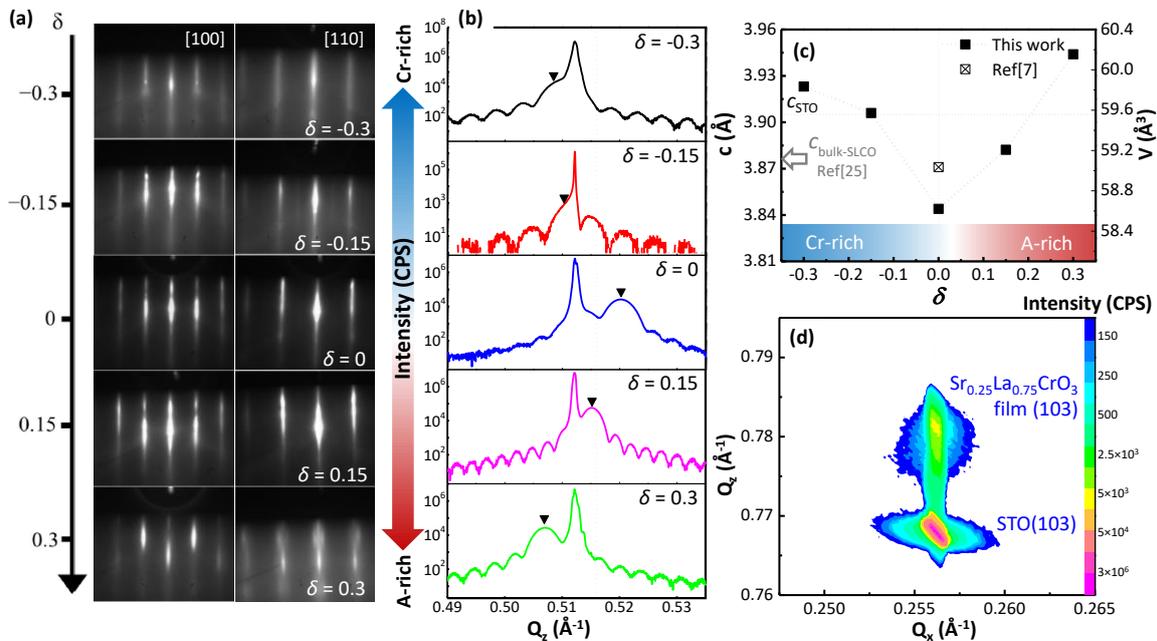
Les défauts ponctuels ou bidimensionnels peuvent être intéressants pour faire baisser la conductivité thermique [Vin10, Shi20, Yan22], et ainsi améliorer le facteur de mérite ZT, en espérant ne pas dégrader le facteur de puissance PF. Afin d'étudier l'impact de la déviation par rapport à la stœchiométrie cationique de LSCO sur ses propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques, des couches minces de  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1+\delta}\text{CrO}_3$  ont été épitaxiées par MBE sur substrats de  $\text{SrTiO}_3(001)$  avec  $(-0.3 \leq \delta \leq 0.3)$  à  $T = 700^\circ\text{C}$  et  $P(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$  Torr. Cette étude originale devrait mener à la publication d'un article pour lequel des mesures complémentaires sont toujours en cours (Fig. 54).



**Figure 54:** résumé graphique de l'impact de la déviation par rapport à la stoechiométrie cationique de couches Sr-LCO sur les propriétés thermoélectriques [Han20].

### • Propriétés structurales

Les propriétés structurales de cette série ont été mesurées à l'INL principalement par RHEED et XRD (Fig. 55), mais aussi par AFM, XRR et XPS [Han20]. Les couches sont toutes planes et épitaxiées (Fig. 55a). Cependant, d'après les clichés RHEED, on peut observer qualitativement que la qualité cristalline se dégrade avec la déviation par rapport à la stoechiométrie cationique, notamment pour  $\delta = -0,3$  et  $\delta = 0,3$  (Fig. 55a). Les couches sont toutes orientées hors plan (001), complètement contraintes sur le substrat avec une épitaxie cube-sur-cube (Fig. 55b,d) [Han20]. Les franges de Pendellösung visibles autour des pics de diffraction de la couche attestent cependant de la bonne qualité cristalline des couches et d'interfaces qui sont planes et abruptes (Fig. 55b). Comme attendu, la paramètre de maille hors plan et le volume de la maille augmente avec  $\delta$  (Fig. 55c).

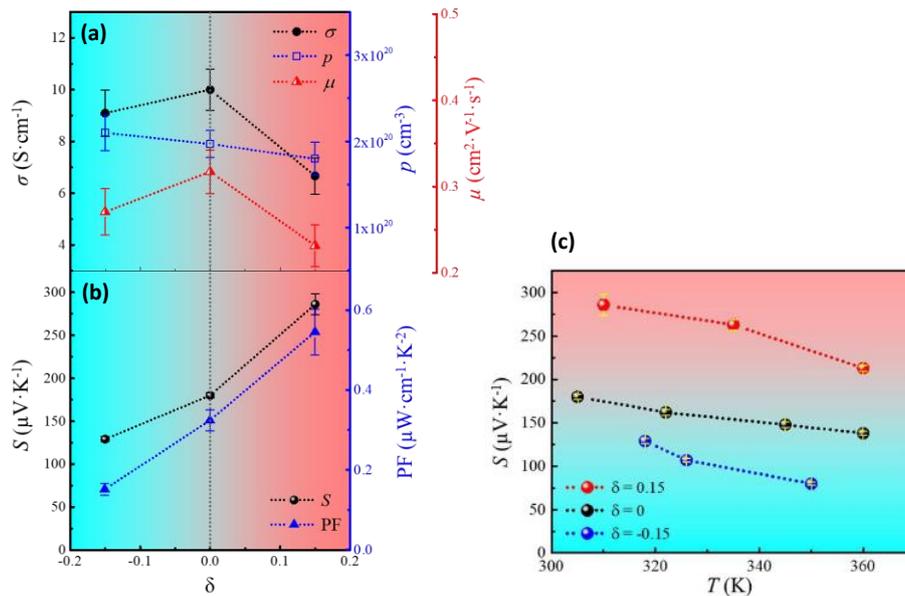


**Figure 55 :** propriétés structurales des couches Sr-LCO en fonction de la déviation par rapport à la stoechiométrie cationique  $\delta$  [Han20]. (a) Clichés RHEED selon les azimuts  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . (b) Diagrammes  $2\theta/\omega$  autour

de la réflexion (002). (c) Paramètres de maille hors plan et volume de la maille en fonction de  $\delta$ . (d) Cartographie de l'espace réciproque par XRD autour du nœud 103 pour la couche stœchiométrique ( $\delta = 0$ ).

### • Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques de ces couches ont été caractérisées à l'INL et à l'ILM (Fig. 56). Les couches à fortes déviations ( $\delta \pm 0,3$ ) n'ont pas pu être mesurées à cause d'une trop forte résistivité électrique. La conductivité électrique est maximum à la stœchiométrie cationique ( $\sigma \sim 10 \text{ S cm}^{-1}$  à  $\delta = 0$ ), et diminue légèrement avec  $\delta$  (Fig. 56a). Le coefficient Seebeck  $S$  quant à lui augmente de  $S \sim 125 \mu\text{V K}^{-1}$  ( $\delta = -0,15$ ) à  $S \sim 275 \mu\text{V K}^{-1}$  ( $\delta = 0,15$ ) (Fig. 56b). En conséquence, le facteur de puissance PF, dominé par  $S$ , augmente également de la même manière, passant de  $\text{PF} \sim 0,15 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  ( $\delta = -0,15$ , riche Cr) à  $\text{PF} \sim 0,55 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  ( $\delta = 0,15$ , riche cations A) (Fig. 56b). Des mesures de  $S$  en température montrent une différence assez stable en fonction de  $\delta$ , et une légère décroissance avec la température, comme attendu par le comportement semiconducteur de LSCO (Fig. 56c). Des mesures complémentaires de conductivité thermique paraissent importantes particulièrement pour cette série et sont toujours en cours par méthode  $3\omega$  en collaboration avec le CETHIL (P.O. Chapuis). Une conductivité thermique  $\kappa$  plus basse est attendue pour  $\delta \neq 0$ , ce qui augmenterait d'autant plus le ZT pour des composés riches cations A ( $\delta = 0,15$ ).



**Figure 56** : propriétés thermoélectriques des couches Sr-LCO pour différentes valeurs de déviation par rapport à la stœchiométrie cationique  $\delta$  [Han20]. (a) Conductivité électrique, densité de trous et mobilité. (b) Coefficient Seebeck et facteur de puissance. (c) Coefficient Seebeck en fonction de la température pour les différentes couches de différents  $\delta$ .

### 2.4.3.5 Conclusions et perspectives

Nous avons élaboré des couches minces épitaxiées de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  par MBE au-delà de l'état de l'art. Ses propriétés thermoélectriques de type  $p$  et de transparence optique dans

le visible les rendent attrayantes pour de nombreuses applications. Nous avons montré qu'un maximum de puissance thermoélectrique est atteint pour  $x = 0,25$ . Nous avons pu mesurer pour la première fois son coefficient de Poisson ainsi que son paramètre de maille massif. Nous avons ensuite montré que des déformations d'épitaxie dans le plan permettaient d'améliorer grandement le facteur de puissance thermoélectrique (en compression) grâce à l'augmentation de conductivité électrique. Enfin, des analyses sont toujours en cours sur des séries originales où les défauts permettraient d'améliorer le facteur de puissance thermoélectrique (enrichissement cation A). De nouvelles séries qui combindraient l'ensemble de ces résultats pourraient être réalisées (e.g. solutions solides riches cations A en compression). Des super-structures à base de LSCO pourraient aussi être envisagées. Enfin, des mesures de conductivité thermique, en cours en collaboration avec le CETHIL (P.O. Chapuis), sont complémentaires afin d'estimer le facteur de mérite ZT. Ces résultats pourraient être appliqués à d'autres oxydes thermoélectriques de structure pérovskite de plus grand facteur de puissance.

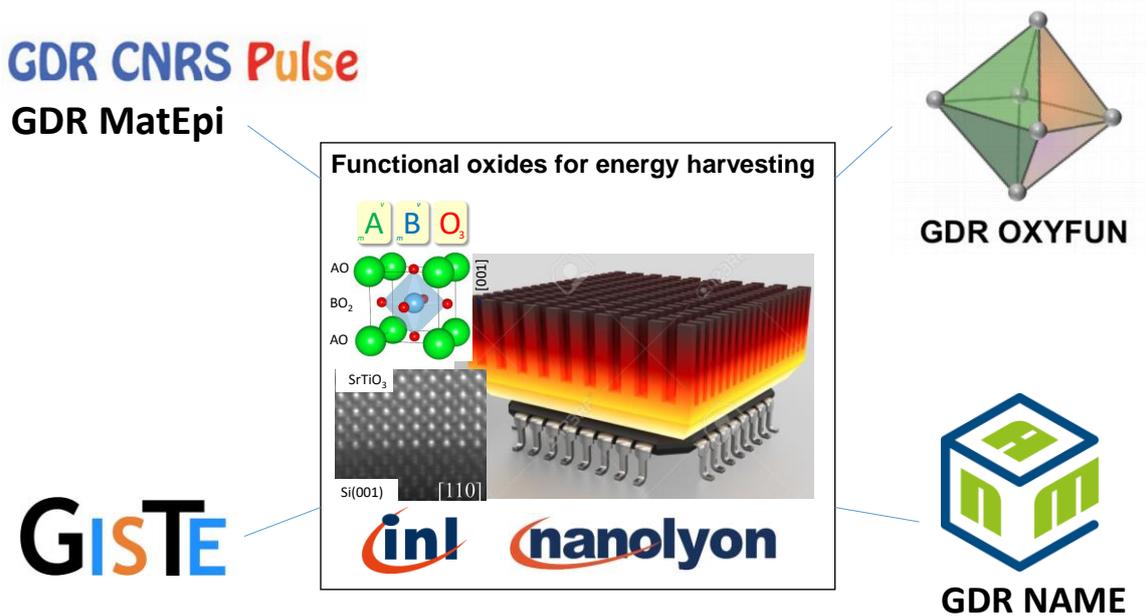
## 2.5 Conclusion générale sur mes activités de recherche

Mes activités de recherche ont été cohérentes depuis ma thèse jusqu'à maintenant. Elles concernent l'épitaxie d'oxydes fonctionnels en couches minces nanométriques. Je me suis concentré, peu de temps après mon arrivée à l'INL en tant que chargé de recherche CNRS (2011), sur l'intégration sur Si par MBE d'oxydes pyroélectriques et thermoélectriques pour des applications en récupération d'énergie thermique ou refroidissement dans le domaine de la microélectronique. Ces activités à l'état de l'art ont mené au portage de différents projets contractuels, à l'encadrement de différents doctorants sous ma responsabilité et à la publication de nombreux articles dans des revues internationales à comité de lecture. Mon projet de recherche à l'INL s'inscrit dans cette continuité.

### 3 Projet de recherche Introduction

Mon projet de recherche propre s'inscrit dans la continuité de ce que j'ai déjà entrepris jusqu'à maintenant à l'INL dans un contexte général "More than Moore" de l'industrie microélectronique avec la **croissance et l'intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium** par épitaxie par jets moléculaires (MBE), principalement pour des applications dans le domaine de l'**énergie: récupération d'énergie thermique** (pour l'alimentation de l'internet des objets notamment) et **refroidissement** sur puce. Plus particulièrement, je continuerai de me focaliser en priorité sur des **oxydes thermoélectriques originaux et « durables »**, de structure pérovskite monolithiquement intégrables en couches minces épitaxiées sur Si par MBE, et qui peuvent être **micro-structurés par gravures sélectives** pour la **micro-fabrication de modules intégrés avancés**. Ce projet **spécifique, original et multidisciplinaire**, en cohérence avec mes compétences, les outils disponibles au laboratoire et les axes thématiques forts de l'INL et de l'INSIS, est à la croisée des chemins de différents GDR et GIS auxquels je participe, comme le montre schématiquement la [Figure 57](#).

**Mots clefs** : oxydes fonctionnels, couches épitaxiées, thermoélectricité, épitaxie par jets moléculaires, intégration sur Si



**Figure 57** : résumé graphique schématique de mon projet de recherche à l'INL portant sur l'intégration d'oxydes fonctionnels sur plateforme silicium pour la récupération d'énergie thermique sur puce, avec une participation dans les réseaux nationaux tels que les GDRs PULSE (maintenant MatEpi), OXYFUN, NAME et le GIS TE (faisant suite au GDR TE).

### 3.2 Oxydes thermoélectriques améliorés

### 3.2.1 Vers de nouvelles solutions solides de type $p$

L'amélioration des propriétés thermoélectriques (facteur de puissance notamment) des oxydes pérovskites de type  $p$  est le premier objectif clef de cette thématique. Nous étudierons notamment les mécanismes mis en jeu dans l'amélioration des propriétés thermoélectriques de  $\text{LaCrO}_3$  dopé Sr, sous contraintes ou en légère déviation par rapport à la stœchiométrie. D'autre part, nous élaborerons, étudierons et améliorerons de nouvelles solutions solides pérovskites prometteuses, notamment à base de  $\text{SrTiO}_3$  dopé de manière adéquate.

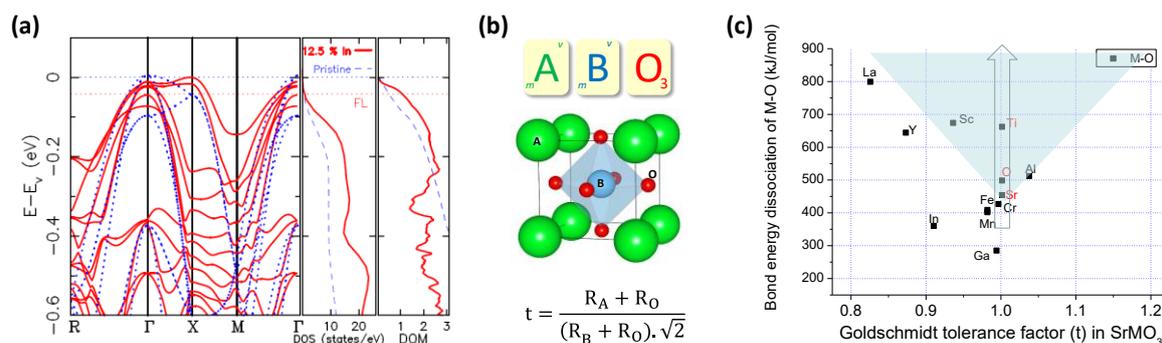
Même optimisé par la contrainte et la déviation par rapport à la stœchiométrie, le facteur de puissance thermoélectrique et le facteur de mérite de  $\text{LaCrO}_3$  dopé Sr (le meilleur oxyde thermoélectrique pérovskite de type  $p$  jusqu'à maintenant) restera limité autour de  $\text{PF} \sim 1 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  à l'ambiante et  $\text{ZT} \sim 0.5 \cdot 10^{-2}$  (quasi deux ordres de grandeur inférieurs au type  $n$  à base de  $\text{SrTiO}_3$ ). Ces performances sont insuffisantes pour prétendre construire un module de haut rendement avec ce composé. Il est donc crucial de pouvoir développer de nouveaux oxydes pérovskites de type  $p$  avec des facteurs de puissance thermoélectriques bien supérieurs, un oxyde de structure pérovskite étant important pour l'homogénéité des contraintes thermiques et l'intégration épitaxiale sur  $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ . Compatible structurellement et de structure de bande favorable, le  **$\text{SrTiO}_3$**  devrait bien se prêter au dopage  $p$  avec une substitution partielle cationique adéquate (cation trivalent sur le site B) [Bou17, Sun16]. Des **calculs thermoélectriques *ab-initio*** prédictifs préliminaires, réalisés en collaboration avec Christophe ADESSI de l'ILM dans le cadre du récent **projet NOTE** que je portais (AAP « nouveaux matériaux » de la MITI-CNRS, 2020-2021), ont montré que des solutions solides à base de  $\text{SrTiO}_3$  pouvaient effectivement être dopées  $p$ , et en plus posséder des grands facteurs de puissance thermoélectriques bien au-delà de  $1 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$  (Fig. 58a). Ces résultats très encourageants ont motivé les prémices de croissance par MBE à l'INL de ces composés, notamment  $\text{SrTiO}_3$  dopé In et Al :  $\text{Sr}(\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{In}^{3+}_x)\text{O}_3$  et  $\text{Sr}(\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x)\text{O}_3$ . Les résultats préliminaires, faisant partie de la **thèse de Marc d'Esperonnat** que j'encadrais (2019-2023), sont en cours, et nous prévoyons de continuer cette tâche dans les prochaines années, notamment dans le cadre d'un nouveau **projet ANR** (ANR e-TOC soumis en tant que coordinateur).

Si les moyens le permettent, **d'autres dopants** ou **d'autres solutions solides** potentiellement thermoélectriques de type  $p$  et qui peuvent s'élaborer par MBE en couches minces épitaxiées (dont certaines sources sont déjà disponibles à l'INL) pourraient être étudiées, telles que  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [And04],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  [Hu18], ou  $\text{La}(\text{Cr}^{3+}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_x)\text{O}_3$ , par exemple. Une attention particulière sera portée sur le facteur de tolérance de Goldschmidt (voir équation 1) prenant en compte la taille des cations dans la structure pérovskite et les énergies de dissociation des liaisons métal-oxygène (Fig. 58b-c), en corrélation avec les propriétés structurales et physiques. Des collaborations avec des théoriciens experts en calculs prédictifs de la stabilité structurale des alliages et solutions solides seront recherchées en complément.

Enfin, plusieurs effets structuraux et électroniques plus complexes pourront être étudiés sur ces nouveaux oxydes dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques, tels que des effets d'états électroniques résonnants [Ade19, The19], des effets des contraintes d'épitaxie [Han19b, Han21], des effets de déviation par rapport à la stœchiométrie cationique

[Han20], ou encore des effets de confinement électronique dans des super-réseaux [Oht07, Bou18, Bou19].

Eventuellement, si les succès ne sont pas au rendez-vous, nous pourrions nous replier sur d'autres oxydes de structure différente, tels que les dérivés de  $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ayant de bonnes propriétés thermoélectriques de type  $p$  [Tak00, Wan03, Oht08]. D'autres matériaux autres qu'oxydes, tels que des semi-conducteurs, pourraient également être envisagés pour la réalisation d'un module hybride.



**Figure 58 :** (a) Structure de bande de  $\text{SrTiO}_3$  non dopé et dopé à l'In ( $\text{SrTi}_{0.875}\text{In}_{0.125}\text{O}_3$ ) calculée par méthode *ab-initio* par C. Adessi (ILM) dans le cadre du projet NOTE (MITI-CNRS). (b) rappel de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  avec le facteur de tolérance de Goldshmidt. (c) Energie de dissociation des liaisons métal-oxygène en fonction du facteur de tolérance de Goldshmidt dans des composés éventuels  $\text{SrMO}_3$  avec  $M$  étant un cation métallique trivalent. La zone colorée correspond à la plus favorable/stable a priori du point de vue structural, et thermodynamique lors de leur croissance.

### 3.2.2 Augmentation du facteur de mérite ZT par ingénierie phononique

L'objectif d'augmentation du ZT par diminution de la conductivité thermique (contribution des phonons) est basé sur deux approches principales, avec possibilité de combinaison des deux pour une plus grande efficacité :

- réalisation de **solutions solides** originales avec des plus gros cations ou de tailles différentes ou lacunes cationiques (ingénierie chimique à l'échelle de la maille)
- nanostucturation** par super-réseaux de courtes périodes ou couches nano-poly-cristallines (ingénierie structurale à l'échelle nanométrique)

**L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)** se prête parfaitement à l'élaboration de ces hétérostructures et ces études. Cependant, des développements sont nécessaires pour atteindre des **contrôles et qualités ultimes**. Experte dans ce domaine depuis deux décennies environ, l'équipe vise un positionnement pionnier, notamment dans le cadre du laboratoire commun RIBER-INL dirigé par Guillaume Saint-Girons et du projet de recherche de Clarisse Furgeaud (nouvelle CR2 dans l'équipe) sur le contrôle des propriétés *in-situ*.

Des études préliminaires ont déjà démarré sur des couches épitaxiées  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  et super-réseaux  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  élaborés par MBE à l'INL (Fig. 59). Un programme complet est proposé dans les prochaines années sur ces aspects (croissances ultimes, caractérisations poussées, simulations avancées), notamment dans le cadre d'un **projet ANR** (ANR e-

TOC soumis en tant que porteur), en collaboration avec des **théoriciens experts** en **dynamique moléculaire**, idéale pour modéliser les propriétés thermiques : Samy MERABIA de l'ILM et Konstantinos TERMENTZIDIS du CETHIL (coordinateur du GDR NAME), en complément des **calculs *ab-initio* prédictifs** des propriétés thermoélectriques réalisés par Christophe Adessi (ILM).

Les **mesures des propriétés thermoélectriques** ( $\sigma$ ,  $S$  et  $\kappa$ ) sur ces hétérostructures anisotropes seront clefs, et seront faites en partie en collaborations. En plus des mesures de **conductivité électrique** déjà disponibles au laboratoire, un banc de mesures de **coefficient Seebeck** a déjà été monté au laboratoire avec l'aide de Claude Botella (IE dans l'équipe) dans le cadre de l'ANR MITO (2018-2021) que je portais. Le développement de **mesures thermiques originales sous pointes** par la **méthode électrique  $3\omega$**  est également en cours à l'INL, en collaboration avec P.O. Chapuis (CETHIL) et Nicolas Baboux (INL-INSA, équipe dispositifs électroniques) notamment dans le cadre de la **thèse de Marc d'Esperonnet (2019-2022) que j'encadre**. Aussi, des mesures thermiques par méthodes optiques de **thermorélectance résolue en temps (TDTR)**, bien adaptée aux mesures sur couches minces et super-réseaux, pourraient être réalisées en collaboration (à l'ILM sur leur équipement fraîchement arrivé, ou au LOMA avec Stefan Dilhaire avec qui nous avons déjà collaboré ponctuellement). Enfin, des mesures plus poussées nécessitant des **grands instruments** pourraient être proposées, notamment avec les collègues de l'ILM de l'équipe de Stéphane Pailhès (co-directeur du GIS TE), spécialistes des mesures de **temps de vie des phonons** qui permettraient de remonter aux valeurs de  $\kappa_L$  [Lor17]. Ces développements expérimentaux et ces mesures originales poussées seraient bénéfiques pour d'autres matériaux et applications, au laboratoire et dans la communauté, bien **au-delà de ce projet**.

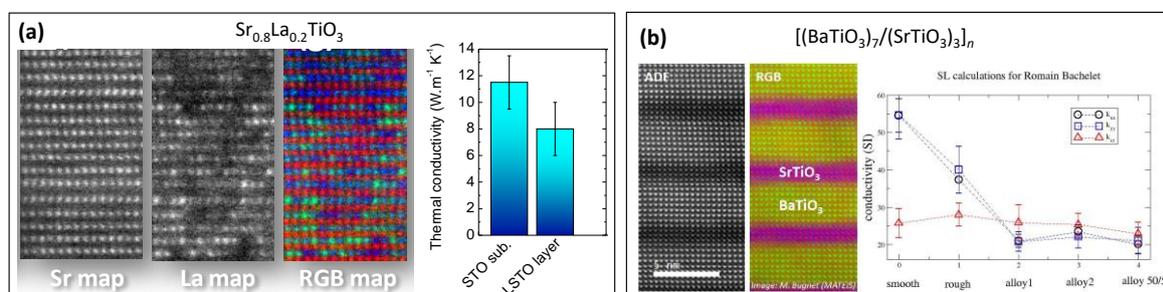
### 3.2.2.1 Solutions solides originales

Les solutions solides présentent de plus faibles conductivités thermiques que leurs oxydes constituants singuliers. Les cations de différentes tailles dans la structure permettent de diffuser les phonons de courtes longueurs d'onde [He13, Vin10]. Par exemple, la solution solide  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  a une conductivité thermique de  $\sim 2\text{-}3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [Rav14] tandis que celle de  $\text{BaTiO}_3$  est de  $\sim 6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et celle de  $\text{SrTiO}_3$  de  $\sim 11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Basé sur ces considérations et les maîtrises de  $\text{SrTiO}_3$  dopé La à l'INL, on essaiera des solutions solides avec double substitution sur le site A, une avec La trivalent comme dopant et l'autre avec Ba divalent pour augmenter la diffusion des phonons. De fait, des effets intéressants ont déjà été montrés dans des échantillons polycristallins [Mut04]. On se propose d'étudier par exemple d'abord la composition  $(\text{La}_{0.1}\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.9-x})\text{TiO}_3$ . Dans la même idée, on peut substituer par des lacunes cationiques dans la structure. C'est un moyen assez efficace pour diminuer la conductivité thermique [Bro15]. Une attention particulière sera portée à l'ensemble des propriétés thermoélectriques (conductivité électrique  $\sigma$ , coefficient Seebeck  $S$ , et conductivité thermique  $\kappa$  mesurée en collaboration avec d'autres laboratoires). L'homogénéité de la substitution sera aussi un paramètre clé à prendre en considération. Des résultats préliminaires intéressants ont déjà été obtenus sur des couches épitaxiées de  $\text{SrTiO}_3$  dopé La (Fig. 59a), en accord avec la littérature sur monocristaux [Oku01, Mut05]. Des mesures complémentaires sont prévues sur des séries plus complètes dès que possible.

### 3.2.2.2 Nanostructures originales: super-réseaux ultimes

Des super-réseaux (périodiques, mutlipériodiques et apériodiques) de courtes périodes permettraient de faire de la diffusion (cohérente ou incohérente) des phonons [Rav14]. Des super-réseaux de courtes périodes sont des matériaux nanostructurés et certains groupes ont montré des résultats très intéressants dans le domaine de la thermoélectricité [Oht07, Rav14, Lee14, Abu15]. Par exemple, nous pouvons remarquer que des super-réseaux de très courtes périodes à l'échelle de du plan atomique de type **phases Magnéli métastables**  $[(\text{SrTiO}_3)_n/\text{TiO}_2]$  donnent des conductivités thermiques aussi basses que  $1,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (proche de la conductivité d'un verre amorphe), ce qui est très prometteur. Cependant ces super-réseaux sont souvent optimisés pour un paramètre physique ( $\sigma$ ,  $S$ , et  $\kappa$ ) et notamment la conductivité thermique le long de la direction de la nanostructuration. Nous projetons d'étudier l'oxyde de base  $\text{SrTiO}_3$  dopé, en optimisant à la fois les trois paramètres physiques clés des matériaux TE. Par exemple, on pourra commencer par les super-réseaux  $[(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3)_y/(\text{TiO}_2)_z]$  ou  $[(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3)_y/(\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3)_z]$  ou des dérivés de **phases Ruddlesden Popper**  $[(\text{SrTiO}_3)_n/\text{SrO}]$  dopées au La  $(\text{Sr},\text{La})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ . Ces super-réseaux peuvent être réalisés à façon par MBE à l'échelle de la monocouche atomique, contrairement aux principales techniques de dépôts par voie physique PVD (pulvérisation, ablation laser). Nous étudierons particulièrement l'effet des matériaux, des périodes, épaisseurs, des lacunes, de la qualité cristalline, sur l'anisotropie de conductivité thermique bien sûr, mais également sur les trois paramètres physiques clés de la thermoélectricité ( $\sigma$ ,  $S$ , et  $\kappa$ ).

A plus long terme, utilisant l'expérience de l'équipe en **co-intégration hybride semiconducteurs/oxydes** (notamment menée par Guillaume Saint-Girons il y a quelques années au laboratoire [Sai07b, Sai08, Sai09]), des **super-réseaux originaux hybrides semiconducteurs/oxydes épitaxiés** pourraient être imaginés, tels que [III-V/ABO<sub>3</sub>] ou [Si/ABO<sub>3</sub>]. La rupture de symétrie aux interfaces devrait permettre de limiter la diffusion des phonons drastiquement et ainsi abaisser franchement la conductivité thermique. Par ailleurs, ce genre de super-réseaux hybrides serait une prouesse technologique en soi. Le pôle épitaxie de l'INL-Nanolyon possède cependant un **cluster de croissance quasi-unique idéal** pour ce genre de réalisations (cluster en ligne sous vide combinant MBE III-V, MBE oxyde et XPS). Au-delà d'une application en TE, ces super-réseaux auraient bien d'autres propriétés nouvelles intéressantes encore inexplorées pour d'autres applications potentielles.



**Figure 59** : (a) Images de microscopie électronique en transmission (cartographies chimiques élémentaires par EELS) d'une couche de  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$  épitaxiée par MBE à l'INL, et conductivité thermique mesurée par microscopie thermique à sonde locale (SThM) par P.O. Chapuis (CETHIL). (b) Images de microscopie électronique en transmission (cartographies chimiques élémentaires) d'un super réseau de courte période  $[(\text{BaTiO}_3)_7/(\text{SrTiO}_3)_3]_n$

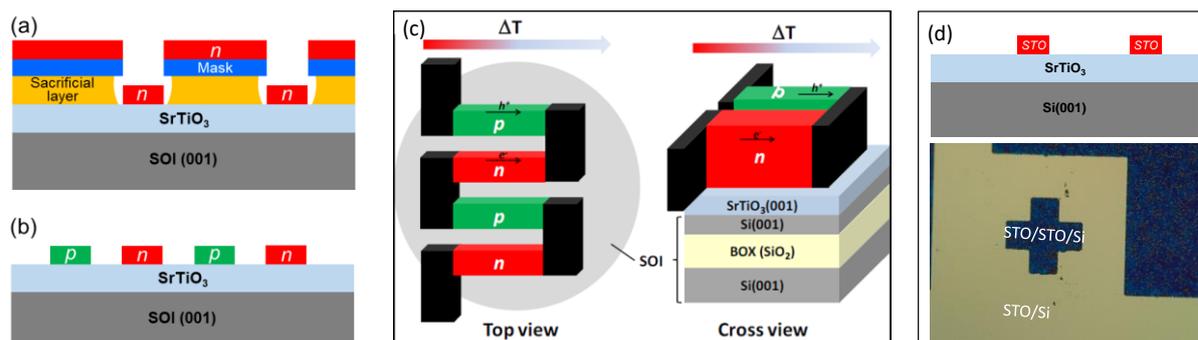
épitaxié par MBE à l'INL sur SrTiO<sub>3</sub>/Si(001), et conductivité thermique relative calculée par Samy Merabia (ILM) et Konstantinos Termentzidis (CETHIL) pour différentes structurations (super-réseaux à interface abrupte et rugueuse, et en solution solide de même composition chimique globale).

### 3.3 Fabrication d'un micromodule fonctionnel à base d'oxydes

#### 3.3.1 Nouveaux procédés de microfabrication

Dans le cadre de l'ANR MITO (2018-2021) que je portais en tant que coordinateur, et en collaboration avec Jean-Louis Leclercq de l'INL-Nanolyon, des études de **gravure sélective d'oxydes et reprises de croissances localisées par MBE** ont été initiées pour la première fois au laboratoire. De bons résultats préliminaires ont été obtenus grâce au travail de Rahma MOALLA en tant qu'IR que j'encadrais dans le projet. **Une déclaration d'invention est en cours sur un procédé innovant d'épi lift-off** utilisant une couche sacrificielle originale (soumise au SPV de la dr7 en tant que porteur). Le procédé technologique vise à notamment à faire de la **croissance épitaxiée d'oxydes fonctionnels localisée à l'échelle micrométrique**. Dans le cadre de cette thématique, elle permettrait ainsi de réaliser un démonstrateur (micromodule TE) complet et complexe à base d'oxydes fonctionnels épitaxiés (Fig. 60) [Yan18]. Des études plus approfondies sont cependant nécessaires pour bien maîtriser le procédé et atteindre les objectifs souhaités. Nous projetons de continuer ce travail dans le cadre d'un **nouveau projet ANR** (ANR e-TOC soumis en tant que porteur) et d'autres projets futurs éventuels (thèse, projet pré-maturation CNRS,...). Nous projetons un **dépôt de brevet** sur ces aspects. Lorsque ce module démonstrateur sera fonctionnel avec un rendement correct (puissance de sortie >0.1 mW avec un  $\Delta T \sim 5^\circ\text{C}$ ), des rapprochements avec des **partenaires industriels** se feront afin d'ouvrir des possibilités de **transfert technologique**. Nous pensons par exemple à ST Micoelectronics, SOITEC, Thalès, III-V lab,...

**Au-delà d'un dispositif thermoélectrique**, la technologie développée ouvrirait des grandes portes originales très intéressantes pour **beaucoup d'autres dispositifs microstructurés pour diverses applications** utilisant **divers oxydes fonctionnels** aux larges propriétés remarquables. Par exemple, on pourrait imaginer des microstructures 3D d'oxydes complexes sur Si (microleviers ou membranes piézoélectriques résonnantes plus faciles à réaliser pour la récupération d'énergie vibratoire ou actuation mécanique intelligente), ou encore des îlots plasmoniques dans l'IR (e.g. SrTiO<sub>3</sub> dopé La) ou ferroélectriques (e.g. BaTiO<sub>3</sub>, ou (Hf,Zr)O<sub>2</sub>) de taille, espacement et ordre contrôlés, pour diverses applications (capteurs ou mémoires, respectivement). Cette possibilité ouvre la voie à diverses applications améliorées/nouvelles, mais également à des **études plus fondamentales**, comme exploiter des effets topologiques dans des **nano-objets ordonnés d'oxydes fonctionnels**, qui pourraient se faire en collaboration avec des groupes leaders dans le domaine [Vis19]. **Le report** d'hétérostructures épitaxiées d'oxydes sur d'autres substrats bas coûts ou substrats flexibles devrait être également possible. Nous projetons **d'exploiter tout ce potentiel** au mieux à l'avenir sous toutes ces facettes : **technologiques, appliquées et fondamentales**.



**Figure 60.** (a) Schéma de l'empilement pour la croissance épitaxiale localisée d'oxydes fonctionnels (ici  $n$ ) par gravure sélective. (b) Le procédé technologique proposé est répétable de telle sorte à pouvoir faire croître un nouvel oxyde fonctionnel épitaxié (ici  $p$ ) différent du premier localisé à d'autres endroits. (c) Schéma d'un module thermoélectrique planaire alternant des jambes d'oxydes thermoélectriques de type  $n$  et  $p$ , ainsi que des contacts métalliques perpendiculaires au flux thermique. (d) Résultats préliminaires d'une croissance localisée de  $\text{SrTiO}_3$  épitaxié par MBE sur  $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ .

### 3.3.2 Amélioration du rendement par ajout de transferts radiatifs

En plus de la technologie évoquée ci-dessus, un **réseau microstructuré** plus classique (de type cristal photonique) permettant de **contrôler l'émission-absorption du spectre dans l'IR** (tel que le « refroidissement radiatif ») pourrait être exploité pour maintenir et améliorer le gradient thermique dans une couche mince thermoélectrique [Mau17]. Ces réseaux, bien positionnés, permettraient idéalement de **créer un courant électrique de manière passive** par la création d'une différence de température sans l'apport de sources thermiques extérieures. Ceci pourrait être combiné avec un super-réseau de  $\text{SrTiO}_3$  [dopé/non-dopé], aux **propriétés hyperboliques ajustables dans l'IR** comme démontré à l'INL récemment [Bou19], créant une sorte d'**hyper-cristal photonique** permettant de mieux contrôler et d'augmenter l'efficacité des **transferts thermiques radiatifs** [Dya16, Shi15, Ko18]. Nous projetons d'étudier cette solution avec nos oxydes fonctionnels thermoélectriques aux abords d'un module TE afin d'augmenter son efficacité.

Des **collaborations ont été initiés** dans ce sens avec l'équipe i-Lum, notamment avec Mohamed Amara qui est spécialiste de ces questions dans le domaine du photovoltaïque [Dum21]. Des études préliminaires sont en cours et envisagées de manière plus détaillée dans un futur **projet ANR** (ANR e-TOC soumis), également en collaboration avec les experts du domaine au CETHIL (P.O. Chapuis, O. Merchiers).

## 3.4 Nouveaux oxydes pyroélectriques sans plomb

Comme il a été mentionné dans les travaux effectués, j'ai mené une activité de recherche importante il y a quelques années sur des couches minces épitaxiées d'oxyde pyroélectrique pour la récupération d'énergie thermique, notamment dans le cadre de la thèse de **Rahma MOALLA (2013-2016)** que j'ai encadrée [Moa16a, Moa16b, Moa17, Moa18]. Contrairement

aux matériaux thermoélectriques, les matériaux pyroélectriques sont diélectriques et la conversion d'énergie thermique en électrique est basée sur la dépendance en température de la polarisation électrique. Lors d'une variation de température, la polarisation électrique intrinsèque varie, ce qui engendre une variation de la densité des charges électriques écranées aux interfaces et permet ainsi d'induire un courant électrique. Les couches pyroélectriques étudiés alors étaient du  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) épitaxié par voie sol-gel. Du fait des contraintes environnementales et restrictions concernant l'utilisation du plomb d'une part, de la technique sol-gel qui était employée d'autre part, et de la difficulté à élaborer des oxydes diélectriques par MBE qui est la technique d'élaboration que j'affectionne particulièrement, ces travaux ont ralenti au profit d'une activité plus soutenue sur les oxydes thermoélectriques épitaxiés par MBE. Cependant, dans le cadre du **projet FEDER-CARAT** en cours, un **nouveau bâti de pulvérisation cathodique à magnetron mutlisources** (« off-axis » et « confocals ») a été récemment installé en salle blanche **en septembre 2021** à l'INL-ECL sur la ligne sous vide connectée au réacteur MBE oxyde et XPS. D'autre part, un **nouveau réacteur MBE oxydes** à l'état de l'art est prévu d'arriver **d'ici fin 2023** dans le cadre du **projet NANOFUTUR** (Equipex/Renatech+) et permettrait de réaliser des couches d'oxydes avec de bonnes propriétés diélectriques avec un contrôle in-situ sous conditions plus oxydantes sans perturber les flux et donc la composition visée. Si le temps le permet, ces arrivées pourraient être l'occasion de s'intéresser de nouveau aux « oxydes pyroélectriques » pour la récupération d'énergie thermique et le refroidissement sur puce par effet électrocalorique. Nous pensons naturellement à des **oxydes pérovskites sans plomb de fort coefficient pyroélectrique**, pour lesquels des **ingénieries de croissance** pourraient être appliquées.

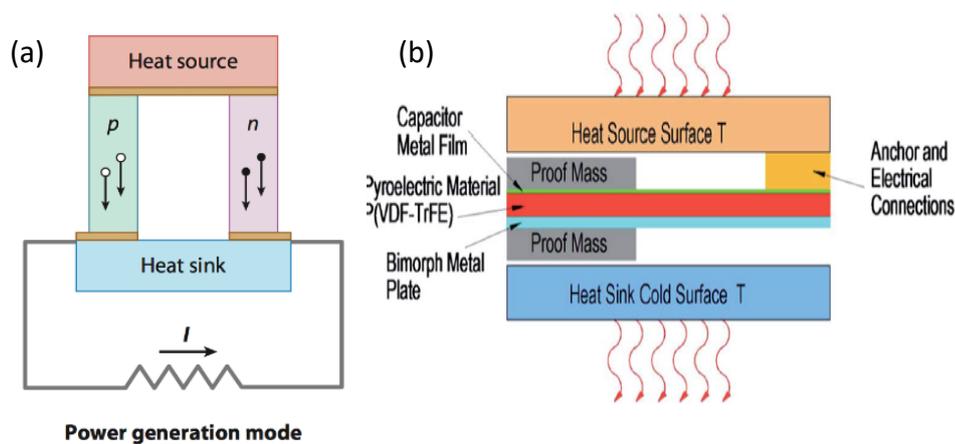
### 3.4.1 Nouveaux oxydes pyroélectriques et ingénierie des contraintes

Des oxydes pérovskites comme  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{LiTaO}_3$  pourraient être considérés puisque leur coefficient pyroélectrique est assez élevé ( $\sim 200 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [Lan05, Alp14, Bow14b] et leur facteur de mérite correct, surtout pour  $\text{LiTaO}_3$ , proche de  $100 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  [Bow14b]. Ces oxydes sont également piezoélectriques et peuvent être considérés également pour des applications de récupération d'énergie mécanique/vibratoire et d'actuation MEMS. Ces oxydes pourraient également être utilisés pour leurs propriétés ferroélectriques, qui permettent d'adresser diverses applications clefs des technologies de l'information et de la communication (TIC), comme des mémoires non volatiles électriques et optiques par effets pockels, des modulateurs optiques à haute fréquence par effets non linéaires [Abe19], des réseaux neuromorphiques avec des FeFET, etc...

Une ingénierie de croissance et propriétés structurales pourrait être mise en œuvre sur ces oxydes pyroélectriques sans plomb (contrainte d'épitaxie, gradient de composition, solutions solides, abords de transitions de phase, etc...) comme ce qui a été fait pour des couches de PZT par exemple dans le cadre de la thèse de Rahma MOALLA à l'INL [Moa16b, Moa17, Moa18], mais aussi dans le cadre des travaux antérieurs du groupe de Lane MARTIN aux Etats-Unis [Man13].

### 3.4.2 Modules pyroélectriques-thermoélectriques hybrides

Basé sur des bilames oscillants comme moyen d'augmenter la vitesse des cycles en température afin d'augmenter la puissance récupérée, grâce aux développements en micro-fabrication sur oxydes initiés dans le cadre de l'ANR MITO, et grâce aux propriétés piézoélectriques des pyroélectriques, des structures oscillantes pourraient être imaginées et micro-fabriquées. On pourrait imaginer une cogénération avec des systèmes hybrides « pyroélectrique-piézoélectrique », comme ce qui a déjà été proposé dans la littérature [Zha17], ou « pyroélectrique-thermoélectrique » oscillant entre une surface chaude et surface froide d'un module thermoélectrique, ce qui n'existe pas à ma connaissance.



**Figure 3.** (a) Schéma de principe de deux « jambes » thermoélectriques entre face chaude et froide, mis à côté d'un (b) schéma d'un bilame avec couche pyroélectrique oscillant entre face chaude et froide [Bow14b].

## 3.5 Perspectives à plus long terme

### 3.5.1 Routage thermique intelligent

En addition de "pistes" dissipatrices de la chaleur avec des couches de matériaux à très forte conductivité thermique (e.g. AlN) dans des structures à contraste de conductivités thermiques dans le but de faire du routage thermique, l'implantation de matériaux/oxydes à changement de phases (e.g. VO<sub>2</sub>) qui ont des conductivités thermiques différentes d'une phase à une autre pourrait être utilisée comme « porte thermique logique/intelligente ». Cette porte pourrait être ouverte/fermée de manière autonome en cas de changement de température ou actionnée par un champ électrique ou faisceau optique localisé (chauffant). Ces matériaux pourraient servir de brique de base à des fonctions thermiques intelligentes plus complexes sur puce, allant vers la « thermotronique ».

### 3.5.2 Substitution partielle anionique et matériaux 2D

A plus long terme et dépassant peut-être le cadre de ce projet, en plus des substitutions partielles cationiques pour ajuster les propriétés, il pourrait être imaginé de réaliser des substitutions partielles anioniques, telles qu'avec de l'azote par exemple pour former des **oxynitrures** aux propriétés ajustables [Oka18]. L'incorporation d'azote de manière contrôlée dans le nouveau réacteur MBE oxyde (du Projet Nanofutur) devrait pouvoir être possible. L'incorporation d'autres éléments pourraient également être envisagés tels que le soufre, selenium, ou éventuellement phosphore, si les solutions techniques et la sécurité le permettent. Divers nouveaux matériaux **oxy-hybrides** aux propriétés nouvelles/ajustables pourraient être envisagés ainsi, tels que les **oxysélénuures** ou oxychalcogénures (*e.g.* BiCuSeO) aux propriétés structurales en feuillets (2D) et aux propriétés thermoélectriques récentes remarquables [Zha14]. Des collaborations pourraient être envisagées avec les spécialistes de ces matériaux en massifs dans le domaine de la TE en France, notamment David Berardan de l'ICMMO à Paris [Zha14]. Pour d'autres nouveaux matériaux non explorés, des collaborations avec des théoriciens prédisant la stabilité des composés devront être envisagés avant de s'engager dans des essais-erreurs coûteux d'élaboration.

## 3.6 Conclusions et perspectives

Mon projet de recherche se présente dans la continuité de mon projet de recherche actuel et de mes dernières activités de recherche à l'INL au sein de l'équipe *Matériaux Fonctionnels et Nanostructures*. Il est spécifique, original, ambitieux et multidisciplinaire, allant de l'élaboration du matériau jusqu'à la fabrication de dispositifs intégrés. Il est également en accord avec les défis sociétaux actuels et en cohérence avec les axes thématiques forts soutenus par l'INL, l'institut de rattachement (INSIS), mais aussi de la cellule « énergie » et « de la MITI » du CNRS.

Les études développées devraient permettre de rester ou de se hisser à l'état de l'art dans le domaine des hétérostructures épitaxiées d'oxydes fonctionnels par MBE, de la micro-thermoélectricité, et de la récupération d'énergie thermique sur puce. Des projets futurs d'intégration de nos oxydes développés dans des dispositifs de la microélectronique sur puce seront envisagés en collaboration avec d'autres laboratoires travaillant dans des domaines complémentaires de la « microénergie » (stockage, gestion de puissance) et des acteurs technologiques/industriels (CEA-LETI, STMicroelectronics, par exemple).

Au-delà du côté applicatif, le projet permettrait d'amplifier les collaborations sur cette thématique porteuse en interne dans l'équipe et au laboratoire, mais aussi à l'extérieur dans les différentes communautés liés à ce projet (GDRs NAME, Oxyfun, MatEpi, GIS TE,...). Les implications dans les différents GDR seront amplifiées afin de tisser des liens et des idées nouvelles pour de futurs projets collaboratifs.

## 4 Références *Les références pour lesquelles je suis co-auteur ou (co-)encadrant sont colorées en bleu clair :*

- [Abu15] A.I. Abutaha *et al.*, Chem. Mater. 27, 2165 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00144>
- [Abe19] S. Abel *et al.*, Nature Materials 18, 42 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0208-0>
- [Ade19] C. Adessi *et al.*, J. Phys. Chem. Sol. 138, 109180 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109180>
- [Alp14] S. Alpay *et al.* MRS Bulletin 39, 1099 (2014); <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.256>
- [And04] J. Androulakis *et al.*, Appl. Phys. Lett. 84, 1099 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1647686>
- [Apr17] M. Apreutesei *et al.*, Science Technol. Adv. Mater. 18, 430 (2017); <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1336055>
- [Arn20] J.C. Arnault *et al.*, Diamond and Related Mater. 105, 107768 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107768>
- [Art02] J.R. Arthur, Surf. Science 500, 189 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4)
- [Bac05] R. Bachelet *et al.*, Prog. Sol. State Chem. 33, 327 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.017>
- [Bac06] R. Bachelet, Thèse de doctorat, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt », SPCTS-CNRS, Univ. Limoges (2006); <https://www.theses.fr/113255810>
- [Bac07a] R. Bachelet *et al.*, Nanotechnology 18, 015301 (2007); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/1/015301>
- [Bac07b] R. Bachelet *et al.*, Thin Sol. Films 515, 7080 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.02.099>
- [Bac07c] R. Bachelet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 251904 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2825586>
- [Bac08] R. Bachelet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 93, 151916 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.3001932>
- [Bac09a] R. Bachelet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 141915 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3240869>
- [Bac09b] R. Bachelet *et al.*, Chem. Mater. 21, 2494 (2009); <https://doi.org/10.1021/cm900540z>
- [Bac09c] R. Bachelet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 181907 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3259417>
- [Bac10] R. Bachelet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 97, 121904 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3490713>
- [Bac11a] R. Bachelet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 99, 051914 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3622140>
- [Bac11b] R. Bachelet *et al.*, Thin Sol. Films, 519 5726 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.200>
- [Bac11c] R. Bachelet *et al.*, J. Appl. Phys. 110, 086102 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3651386>
- [Bac14] R. Bachelet *et al.*, CrystEngComm 16, 10741 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4CE01817F>
- [Bac16] R. Bachelet, Front. Phys. 4, 36 (2016), <https://doi.org/10.3389/fphy.2016.00036>
- [Bac19] R. Bachelet, « Des oxydes fonctionnels pour la récupération d'énergie », article du livre « Inventer l'avenir – L'ingénierie se met au vert » dans le chapitre « Grappillage et microstockage d'énergie », Martine Meireles-Masbernat, Laurent Nicolas et Abdellilah Slaoui (dir.), CNRS Éditions (2019) ; <https://www.cnrseditions.fr/catalogue/sciences-de-l-ingenieur/inventer-l-avenir/>
- [Bac23] R. Bachelet and G. Saint-Girons, J. Vac. Sci. Technol. A, *submitted*

## Références

---

- [Bar94] A. Bardal *et al.*, J. Appl. Phys. 75, 2902 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.356183>
- [Bar17] A. Bartasyte *et al.*, Adv. Mater. Interf. 4, 1600998 (2017); <https://doi.org/10.1002/admi.201600998>
- [Ber19] D. Beretta *et al.*, Mater. Sci. Eng. R 138, 100501 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>
- [Bonds] <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>
- [Bou06] A. Boulle *et al.*, Appl. Surf. Science 253, 95 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.086>
- [Bou15] D. Le Bourdais *et al.*, J. Appl. Phys. 118, 124509 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4931885>
- [Bou17] G. Bouzerar *et al.*, EPL 118, 67004 (2017); DOI: 10.1209/0295-5075/118/67004
- [Bou18] G. Bouzerar *et al.*, Phys. Rev. Mater. 2, 035402 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.035402>
- [Bou19] M. Bouras *et al.*, ACS Photonics 6, 1755 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00485>
- [Bou19t] M. Bouras, Thèse de doctorat, « Ingénierie des propriétés diélectriques d'oxydes pérovskites par nanostructuration jusqu'à l'échelle de la monocouche », INL, ECL, Univ. Lyon (2019) ; [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2686\\_mbouras.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2686_mbouras.pdf)
- [Bow14a] C.R. Bowen *et al.*, Energy Environ. Sci. 7, 25 (2014); <https://doi.org/10.1039/C3EE42454E>
- [Bow14b] C.R. Bowen *et al.*, Energy Environ. Sci. 7, 3836 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4EE01759E>
- [Bro15] C.M. Brooks *et al.*, Appl. Phys. Lett. 107, 051902 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4927200>
- [Cab21] O. Caballero-Calero *et al.*, Adv. Sust. Syst. 5, 2100095 (2021); <https://doi.org/10.1002/adsu.202100095>
- [Cat20] G. Catalan & B. Noheda, Nature (2020); <https://doi.org/10.1038/d41586-019-03494-4>
- [Cav11] A. Cavallaro *et al.*, CrystEngComm 13, 1625 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0CE00606H>
- [Che05] C.P. Chen *et al.*, J. Cryst. Growth 278, 638 (2005) ; <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.12.084>
- [Cho09] I. Chowdhury *et al.*, Nature Nanotechnology 4, 235 (2009); <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.417>
- [Chu23] M. Churaev *et al.*, Nature Com. 14, 3499 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39047-7>
- [CNRSa] <https://lejournal.cnrs.fr/articles/quand-linternet-des-objets-grappille-de-lenergie>
- [CNRSb] <https://lejournal.cnrs.fr/articles/les-defis-de-linternet-des-objets>
- [Col19] M. Coll *et al.*, Appl. Surf. Sci. 482, 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.312>
- [Cou12] P. de Coux *et al.*, CrystEngComm 14, 7851 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CE26155C>
- [Cou13] P. de Coux, Thèse de doctorat effectuée en cotutelle, CEMES, Univ. Toulouse, et ICMAB, UAB, Barcelone (2013) ; <http://thesesups.ups-tlse.fr/2273/1/2013TOU30313.pdf>
- [Cou14] P. de Coux *et al.*, Appl. Phys. Lett. 105, 012401 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4887349>
- [Cra07] W.P. McCray, Nature Nanotech. 2, 259 (2007); <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.121>
- [Daw21] N.M. Dawley *et al.*, Appl. Phys. Lett. 118, 091904 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0037765>
- [Def13] E. Defay, "Integration of ferroelectric and piezoelectric thin films: concepts and applications for micro-systems", Wiley (2013)
- [Del06] G. Delhaye *et al.*, J. Appl. Phys. 100, 124109 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2407273>

## Références

---

- [Del06] G. Delhaye *et al.*, Thin Sol. Films 515, 6332 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.187>
- [Del21] J. Delchevalrie *et al.*, Diamond & Related Mater. 112, 108246 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108246>
- [Dem14] A.A. Demkov and A.B. Posadas, "Integration of Functional Oxides with Semiconductors", Springer (2014)
- [Dha20] R. Dhawan *et al.*, Nature Com. 11, 4362 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18122-3>
- [Dis99] F.J. DiSalvo, Science 285, 703 (1999); DOI: 10.1126/science.285.5428.703
- [Dix13] N. Dix *et al.*, Appl. Phys. Lett. 102, 172907 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4803943>
- [Dub13] C. Dubourdieu *et al.*, Nature Nanotech. 8, 748 (2013); <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.192>
- [Dum21] J. Dumoulin *et al.*, Sustain. Energy Fuels 5, 2085 (2021); <https://doi.org/10.1039/D0SE01536A>
- [Dya16] P.N. Dyachenko *et al.*, Nature Communications 7, 11809 (2016); <https://doi.org/10.1038/ncomms11809>
- [Eer06] W. Eerenstein *et al.*, Nature 442, 759 (2006); <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [Fer15] D. Ferrah *et al.*, J. Crystal Growth 416, 118 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.001>
- [Fes18] J.P. Feser & J. Ravichandran, Nature Mater. 17, 385 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0065-x>
- [Fie16] M. Fiebig *et al.*, Nat. Rev. Mater. 1, 16046 (2016); <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>
- [Fis10] A. Fissel *et al.*, Thin Sol. Films 518, 2546 (2010) ; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.139>
- [Foe12] M. Foerster *et al.*, Appl. Phys. Lett. 100, 231607 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4728109>
- [Fre64] H.P.R. Frederikse *et al.*, Phys. Rev. 134, A442 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A442>
- [Fri11] P. Frigeri *et al.*, "Molecular Beam Epitaxy: an overview", Elsevier (2011)
- [Gau13] M.W. Gaultois *et al.*, Chem. Mater. 25, 2911 (2013); <https://doi.org/10.1021/cm400893e>
- [Gha21] M.R.P. Ghaleh *et al.*, CrystEngComm 23, 2269 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1CE00013F>
- [GIS-TE] <https://gis-te.cnrs.fr/>
- [Gol26] V.M. Goldschmidt, Die Naturwissenschaften 14, 477 (1926); <https://doi.org/10.1007/BF01507527>
- [Gom17] A. Gomez *et al.*, Small 13, 1701614 (2017); <https://doi.org/10.1002/sml.201701614>
- [Gua16a] X. Guan *et al.*, Nano Letters 16, 2393 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05182>
- [Gua16b] X. Guan *et al.*, Nanoscale 8, 15637 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6NR04817J>
- [Gui04] R. Guinebretière *et al.*, Mater. Sci. Eng. B 109, 42 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.082>
- [Gui07] R. Guinebretière *et al.*, J. Appl. Crystal. 40, 332 (2007); <https://doi.org/10.1107/S0021889807003433>
- [Guy05] D. Guyomar *et al.*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control, vol. 52, 584 (2005); doi: 10.1109/TUFFC.2005.1428041
- [Hae01] J.H. Haeni *et al.*, Appl. Phys. Lett. 78, 3292 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1371788>
- [Han19a] D. Han *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 021512 (2019); <https://doi.org/10.1116/1.5082185>
- [Han19b] D. Han *et al.*, J. Appl. Phys. 126, 085304 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5101049>

## Références

---

- [Han20] D. Han, Thèse de doctorat, "*P-type thermoelectric Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> epitaxial films*", INL, ECL, Univ. Lyon (2020); [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2739\\_dhan.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2739_dhan.pdf)
- [Han21] D. Han *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 8, 3461-3471 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00425>
- [Har20] N. Harada *et al.*, J. Appl. Phys. 128, 055304 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0010833>
- [Has88] T. Hashimoto *et al.*, J Mater. Sci. 23, 1102 (1988); <https://doi.org/10.1007/BF01154020>
- [He11] J. He *et al.*, J. Mater. Research 26, 1762 (2011); <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.108>
- [He13] J. He *et al.*, Materials Today 16, 166 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.05.004>
- [He17] J. He and T.M. Tritt, Science 357, 1369 (2017); <http://dx.doi.org/10.1126/science.aak9997>
- [Heb14] S. Hébert, Reflets de la Physique 41, 18 (2014); <http://dx.doi.org/10.1051/refdp/201441018>
- [Hen12] M. Henini (Editor), "*Molecular Beam Epitaxy - From research to mass production*", Elsevier (2012)
- [Hic93] L.D. Hicks & M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47, 12727 (1993); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
- [Hil96] A.D Hilton and B.W Ricketts, J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 1321 (1996); DOI: 10.1088/0022-3727/29/5/028
- [Hin19] B. Hinterleitner *et al.*, Nature 576, 85 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1751-9>
- [Hos15] M. Hossain *et al.*, Adv. Opt. Mater. 3, 1047 (2015); <https://doi.org/10.1002/adom.201500119>
- [Hu18] L. Hu *et al.*, Adv. Electron. Mater. 4, 1700476 (2018); <https://doi.org/10.1002/aelm.201700476>
- [Hwa12] H. Hwang *et al.*, Nature Mater. 11, 103 (2012); <https://doi.org/10.1038/nmat3223>
- [ICMAB] <https://www.icmab.es/mmfo>
- [Ima98] M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>
- [INSIS-HMM] <https://www.insis.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/des-metamateriaux-hyperboliques-pour-la-photonique-infra-rouge>
- [INSIS-LSCO] <https://www.insis.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/controler-les-proprietes-electroniques-et-thermoelectriques-par-des-deformations-depitaxie>
- [IRDS] [https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2021/2021IRDS\\_MtM.pdf](https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2021/2021IRDS_MtM.pdf)
- [ITRS] [http://www.itrs2.net/uploads/4/9/7/7/49775221/irc-itrs-mtm-v2\\_3.pdf](http://www.itrs2.net/uploads/4/9/7/7/49775221/irc-itrs-mtm-v2_3.pdf)
- [Jal10] B. Jalan & S. Stemmer, Appl. Phys. Lett. 97, 042106 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3471398>
- [Jha12] P. Jha *et al.*, J. Appl. Phys. 112, 063714 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4754514>
- [Jia22] J. Jiang *et al.*, Nature 607, 480 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04850-7>
- [Joo11] P. Jood *et al.*, Nano Lett. 11, 4337 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl202439h>
- [Kaj14] A.P. Kajdos & S. Stemmer, Appl. Phys. Lett. 105, 191901 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4901726>
- [Kau07] S.M. Kauzlarich *et al.*, Dalton Trans. 2099 (2007); <https://doi.org/10.1039/B702266B>
- [Kar79] D.P. Karim & A.T. Aldred, Phys. Rev. B 20, 2255 (1979); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.2255>
- [Kar04] M. Karppinen *et al.*, Chem. Mater. 16, 2790 (2004); <https://doi.org/10.1021/cm049493n>

## Références

---

- [Kar11] J. Karthik and L. W. Martin, Phys. Rev. B 84, 024102 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024102>
- [Kar12] J. Karthik *et al.*, Phys. Rev. Lett. 109, 257602 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.257602>
- [Kee98] R. A. McKee *et al.*, Phys. Rev. Lett. 81, 3014 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3014>
- [Kim12] S.G. Kim *et al.*, MRS Bulletin 37, 1039 (2012); <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.275>
- [Ko18] B. Ko *et al.*, Energies 12, 89 (2018); <https://doi.org/10.3390/en12010089>
- [Kou06] K. Koumoto *et al.*, MRS Bulletin 31, 206 (2006); <https://doi.org/10.1557/mrs2006.46>
- [Lal06] F. Lallet *et al.*, Phys. Rev. B 74, 075411 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.075411>
- [Lan05] S.B. Lang, Phys. Today 58, 31 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.2062916>
- [Lan16] E. Langenberg *et al.*, APL Mater. 4, 104815 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4966220>
- [Lee06] K.H. Lee *et al.*, J. Appl. Phys. 100, 063717 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2349559>
- [Lee15] S. Lee *et al.*, Adv. Mater. 27, 861 (2015); <https://doi.org/10.1002/adma.201403602>
- [Lee16] K.H. Lee *et al.*, Diamond & Related Mater. 66, 67 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.018>
- [Lee18] H. Lee *et al.*, Nature Mater. 17, 231 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41563-017-0002-4>
- [Lhe22] P. Lheritier *et al.*, Nature 609, 718 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05069-2>
- [Li14] L. Li *et al.*, Adv. Mater. 26, 2580 (2014); <https://doi.org/10.1002/adma.201304546>
- [Li18] G. Li *et al.*, Nature Electron. 1, 555 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0148-3>
- [Lim10] J.-H. Lim, "Energy harvesting device using pyroelectric material", Patent US8552617B2 (2010), <https://patents.google.com/patent/US8552617B2/en>
- [Lin07] T.D. Lin *et al.*, J. Cryst. Growth 301-302, 386 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.116>
- [Lin11] B.H. Lin *et al.*, Cryst. Growth Des. 11, 2846 (2011); <https://doi-org.insis.bib.cnrs.fr/10.1021/cg1016774>
- [Lin19] Y.-H. Lin *et al.*, "Oxide Thermoelectric Materials: from Basic Principles to Applications", Wiley (2019)
- [Lo17] K.-Y. Lo *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 35, 061513 (2017); <https://doi-org.insis.bib.cnrs.fr/10.1116/1.5000986>
- [Lor17] P.-F. Lory *et al.*, Nature Communications 8, 491 (2017); <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00584-7>
- [Lou13] L. Louahadj *et al.*, Appl. Phys. Lett. 103, 212901 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4831738>
- [Lou14] L. Louahadj *et al.*, Thin Sol. Films 563, 2 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.062>
- [Lyu19] J. Lyu *et al.*, Appl. Phys. Lett. 114, 222901 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5096002>
- [Mal15] M. Maldovan, Nature Mater. 14, 667 (2015); <https://doi.org/10.1038/nmat4308>
- [Man13] R.V.K Mangalam *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 13235 (2013); <https://doi.org/10.1021/am404228c>
- [Mar10] X. Marti *et al.*, J. Appl. Phys. 108, 123917 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3514575>
- [Mau17] K.W. Mauser *et al.*, Nature Nanotechnology 12, 770 (2017); <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.87>

## Références

---

- [Maz14] L. Mazet *et al.*, J. Appl. Phys. 116, 214102 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4902165>
- [Mec97] L. Méchin *et al.*, J. Appl. Phys. 81, 7039 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.365225>
- [Mei19] E. Meirzadeh *et al.*, Adv. Mater. 31, 1904733 (2019); <https://doi.org/10.1002/adma.201904733>
- [Meu16] B. Meunier *et al.*, J. Cryst. Growth 433, 139 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.013>
- [Min05] T. Minami, Semicond. Sci. Technol. 20, S35 (2005); <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/20/4/004>
- [Min09] A.J. Minnich, Energy Env. Sci. 2, 466 (2009); <https://doi.org/10.1039/B822664B>
- [Miz00] J. Mizusaki *et al.*, Solid State Ionic 132, 167 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00662-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00662-7)
- [Moa16a] R. Moalla *et al.*, Thin Sol. Films 601, 80 (2016) ; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.073>
- [Moa16b] R. Moalla *et al.*, CrystEngComm 18, 1887 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5CE02311D>
- [Moa16t] R. Moalla, Thèse de doctorat, « Couches minces d'oxydes pyroélectriques épitaxiées sur Si pour la récupération d'énergie thermique », INL, ECL, Univ. Lyon (2006) ; [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2556\\_rmoalla.pdf](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2556_rmoalla.pdf)
- [Moa17] R. Moalla *et al.*, Nano Energy 41, 43 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.001>
- [Moa18] R. Moalla *et al.*, Scientific Reports 8, 4332 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22349-y>
- [Moiz] <https://moiz-eh.com/>
- [Mor59] F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>
- [Moy20] X. Moya and N.D. Mathur, Science 370, 797 (2020); <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abb0973>
- [Mur01] P. Muralt, Rep. Prog. Phys. 64, 1339 (2001); DOI: 10.1088/0034-4885/64/10/203
- [Mut04] H. Muta *et al.*, J. Alloys and Comp. 368, 22 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.016>
- [Mut05] H. Muta *et al.*, J. Alloys Compounds 392, 306 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.005>
- [Nar03] J. Narayan and B.C. Larson, J. Appl. Phys. 93, 278 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1528301>
- [Niu09a] G. Niu *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 062902 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3193548>
- [Niu09b] G. Niu *et al.*, Microelectronic Engineering 86, 1700 (2009) ; <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.107>
- [Niu10] G. Niu *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 28, 1187 (2010) ; <https://doi.org/10.1116/1.3478301>
- [Niu11] G. Niu *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B 29, 041207 (2011); <https://doi.org/10.1116/1.3609813>
- [Noh23] B. Noheda *et al.*, Nature Mater. 22, 562 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01507-2>
- [Nun21] W. Nunn *et al.*, J. Mater. Res. 36, 4846 (2021); <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00377-1>
- [Oca12] C. Ocal *et al.*, Chem. Mater. 24, 4177 (2012); <https://doi.org/10.1021/cm302444s>
- [Oga05] S.B. Ogale (Editor), "Thin films and heterostructures for oxide electronics", Springer (2005)
- [Ohn08] T. Ohnishi *et al.*, J. Appl. Phys. 103, 103703 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2921972>
- [Oht04] A. Ohtomo and H. Hwang, Nature 427, 423 (2004); <https://doi.org/10.1038/nature02308>

## Références

---

- [Oht05] S. Ohta *et al.*, J. Appl. Phys. 97, 034106 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1847723>
- [Oht07] H. Ohta *et al.*, Nature Mater. 6, 129 (2007); <https://doi.org/10.1038/nmat1821>
- [Oht08] H. Ohta *et al.*, Inorg. Chem. 47, 8429 (2008); <https://doi.org/10.1021/ic800644x>
- [Oka18] D. Oka *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 35008 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08577>
- [Oku01] T. Okuda *et al.*, Phys. Rev. B 63, 113104 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.113104>
- [Ost08] H.J. Osten *et al.*, Phys. Status Sol. (a) 205, 695 (2008) ; <https://doi.org/10.1002/pssa.200723509>
- [Oxi10] D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton (Editors), "*Functional oxides*", Wiley (2010)
- [Pan80] M.B. Panish, Science 208, 916 (1980); <https://www.science.org/doi/10.1126/science.208.4446.916>
- [Pan18] S. Pandya *et al.*, Nature Mater. 17, 432 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0059-8>
- [Pel23] A.L. Pellegrino *et al.*, Advanced Materials Interfaces 2300535 (2023); <https://doi.org/10.1002/admi.202300535>
- [Per14] A.P.Perez-Marín *et al.*, Nano Energy 4, 73 (2014); <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.12.007>
- [Per22] N. Peric *et al.*, Nanotechnology 33, 375702 (2022); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac7576>
- [Pes11] D. Pesquera *et al.*, Appl. Phys. Lett. 99, 221901 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663574>
- [Poh13] U.W. Pohl, "*Epitaxy of semiconductors*", Springer (2013)
- [Pop14] S.R. Popuri *et al.*, RSC Adv. 4, 33720 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4RA06871H>
- [Pop19] S.R. Popuri *et al.*, J. Phys. Chem. C 123, 5198 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10520>
- [Raa67] J.A. van Raalte, J. Opt. Soc. Am. 57, 671 (1967); <https://doi.org/10.1364/JOSA.57.000671>
- [Rav10] J. Ravichandran *et al.*, Chem. Mater. 22, 3983 (2010); <https://doi.org/10.1021/cm1005604>
- [Rav14] J. Ravichandran *et al.*, Nature Mater. 13, 168 (2014); <https://doi.org/10.1038/nmat3826>
- [Rei10] J.W. Reiner *et al.*, Adv. Mater. 22, 2919 (2010); <https://doi.org/10.1002/adma.200904306>
- [Ric94] P.L. Richards, J. Appl. Phys. 76, 1 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.357128>
- [Ron11] J.M. Rondinelli and N.A. Spaldin, Adv. Mater. 23, 3363 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201101152>
- [Sai07a] G. Saint-Girons *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 241912 (2007) ; <https://doi.org/10.1063/1.2824466>
- [Sai07b] G. Saint-Girons *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 241912(2007); <https://doi.org/10.1063/1.2824466>
- [Sai08] G. Saint-Girons *et al.*, Appl. Phys. Lett. 92, 241907 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2944140>
- [Sai09] G. Saint-Girons *et al.*, Phys. Rev. B 80, 155308 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155308>
- [Sai16] G. Saint-Girons *et al.*, Chem. Mater. 28, 5347 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01260>
- [Sai23] G. Saint-Girons *et al.*, J. Appl. Cryst. 56, 1426 (2023); <https://doi.org/10.1107/S1600576723006945>
- [Sam11] A. Sambri *et al.*, Appl. Phys. Lett. 98, 012903 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3532110>
- [San11] F. Sanchez *et al.*, Appl. Phys. Lett. 99, 211910 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663216>

## Références

---

- [Sch07] D.G. Schlom *et al.*, Annual Rev. Mater. Res. 37, 589 (2007); <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.061206.113016>
- [Sch08] D.G. Schlom *et al.*, J. Am. Ceram. Society 91, 2429 (2008); <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x>
- [Sch13] C. Schumacher *et al.*, Adv. Energy Mater. 3, 95 (2013); <https://doi.org/10.1002/aenm.201200417>
- [Sch22] U. Schroeder *et al.*, Nat. Rev. Mater. 7, 653 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00431-2>
- [Sci13] M. Scigaj *et al.*, Appl. Phys. Lett. 102, 112905 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4798246>
- [Sci16a] M. Scigaj *et al.*, Appl. Phys. Lett. 109, 122903 (2016); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4962836>
- [Sci16b] M. Scigaj *et al.*, Sci. Rep. 6, 31870 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep31870>
- [Sco11] J.F. Scott, Annu. Rev. Mater. Res. 41, 229 (2011); <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100341>
- [Seb08] G. Sebald *et al.*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control, vol. 55, 538 (2008); doi: 10.1109/TUFFC.2008.680
- [Seb09] G. Sebald *et al.*, Smart Mater. Struct. 18, 125006 (2009); DOI: 10.1088/0964-1726/18/12/125006
- [Shi03] M. Shikano *et al.*, Appl. Phys. Lett. 82, 1851 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1562337>
- [Shi14] Y. Shi *et al.*, J. Appl. Physics 115, 214108 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4881818>
- [Shi15] J. Shi *et al.*, Nano Letters 15, 1217 (2015); <https://doi.org/10.1021/nl504332t>
- [Shi20] X.-L. Shi *et al.*, Chem. Rev. 120, 7399 (2020); <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
- [Sla95] G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, chapitre 34, édité par D.M. Rowe, CRC Press (1995)
- [Sny08] G. Snyder and E. Toberer, Nature Mater. 7, 105 (2008); <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [Sny17] G.J. Snyder & A.H. Snyder, Energy Environ. Sci. 10, 2280 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7EE02007D>
- [Son10] J. Son *et al.*, Nature Mater. 9, 482 (2010); <https://doi.org/10.1038/nmat2750>
- [Son20] T. Song *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. 2, 3221 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00560>
- [Son21a] T. Song *et al.*, J. Mater. Chem. C 9, 12224 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1TC02512K>
- [Son21b] T. Song *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 11, 4809 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00672>
- [Son23] T. Song *et al.*, Nanoscale 15, 5293 (2023); <https://doi.org/10.1039/D2NR05935E>
- [Spa19] N.A. Spaldin and R. Ramesh, Nature Mater. 18, 203 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>
- [Ste20] J.W. Stewart *et al.*, Nature Mater. 19, 158 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0538-6>
- [Sun16] J. Sun & D.J. Singh, APL Mater. 4, 104803 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4952610>
- [Tai19] D. Tainoff *et al.*, Nano Energy 57, 804 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.006>
- [Tak00] K. Takahata *et al.*, Phys. Rev. B 61, 12551 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12551>
- [Ter97] I. Terasaki *et al.*, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R12685>
- [The19] S. Thebaud *et al.*, Phys. Rev. B, 99, 245203 (2019); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.245203>

## Références

---

- [Tsa93] J.Y. Tsao, "*Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*", Academic Press (1993)
- [Vai06] V. Vaithyanathan *et al.*, J. Appl. Phys. 100, 024108 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2203208>
- [Val12] M. Valant, Prog. Mater. Science 57, 980 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>
- [Vel21] G. Velarde *et al.*, APL Mater. 9, 010702 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0035735>
- [Vil15] J.M. Vila-Funqueiriño *et al.*, Front. Phys. 3, 38 (2015); <https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00038>
- [Vil18] J. M. Vila-Funqueiriño *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. 19, 702 (2018); <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1520590>
- [Vin10] C.J. Vineis *et al.*, Adv. Mater. 22, 3970 (2010); <https://doi.org/10.1002/adma.201000839>
- [Vis19] L. Vistoli *et al.*, Nature Physics 15, 67 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0307-5>
- [Vul12] V. Vulchev *et al.*, J. Phys. Chem. C 116, 13507 (2012); <https://doi.org/10.1021/jp3021408>
- [Wal16] M.M. Waldrop, Nature 530, 144 (2016); doi:10.1038/530144a
- [Wan03] Y. Wang *et al.*, Nature 423, 425 (2003); <https://doi.org/10.1038/nature01639>
- [Wan09] J.X. Wang *et al.*, Semicond. Sci. Technol. 24, 045021 (2009); <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/24/4/045021>
- [Wan10] Y. Wang *et al.*, Inorg. Chem. 49, 3216 (2010); <https://doi.org/10.1021/ic902072v>
- [Wan21] Z. Wang *et al.*, Appl. Phys. Reviews 8, 021320 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0039197>
- [Wha86] R.W. Whatmore, Rep. Prog. Phys. 49, 1335 (1986); DOI: 10.1088/0034-4885/49/12/002
- [Yan12] Y. Yang *et al.*, Nano Letters 12, 6408 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl303755m>
- [Yan18a] M.-M. Yang and M. Alexe, Adv. Mater. 30, 1704908 (2018); <https://doi.org/10.1002/adma.201704908>
- [Yan18b] L. Yang *et al.*, Adv. Energy Mater. 8, 1701797 (2018); <https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>
- [Yan18c] J. Yan *et al.*, J. Microelectromechanical systems 27 (2018); DOI: 10.1109/JMEMS.2017.2782748
- [Yan20] M.-M. Yang *et al.*, Nature 584, 377 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2602-4>
- [Yan22] Q. Yan & M.G. Kanatzidis, Nat. Mater. 21, 503 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01109-w>
- [Zha11] L. Zhang *et al.* Materials Letters 65, 1696 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.014>
- [Zha14] L.D. Zhao *et al.*, Energy Env. Science 7, 2900 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4EE00997E>
- [Zha15a] K.H.L. Zhang *et al.*, Adv. Mater. 27, 5191 (2015); <https://doi.org/10.1002/adma.201501959>
- [Zha15b] K.H.L. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B 91, 155129 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155129>
- [Zha17] K. Zhang *et al.*, Adv. Environ. Mater. 7, 1601852 (2017); <https://doi.org/10.1002/aenm.201601852>
- [Zha21] C. Zhang *et al.*, Adv. Opt. Mater. 9, 2001298 (2021); <https://doi.org/10.1002/adom.202001298>
- [Zha22] Q. Zhang *et al.*, Nature Electron. 5, 333 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00776-0>
- [Zhu21] D. Zhu *et al.*, Adv. Opt. Photon. 13, 242 (2021); <https://doi.org/10.1364/AOP.411024>
- [Zi17] Y. Zi and Z.L. Wang, APL Mater. 5, 074103 (2017); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977208>

## 5 Annexes

En annexe figurent ci-après trois exemples d'articles majeurs publiés dans des revues internationales à comité de lecture représentatifs de l'éventail des thématiques de recherche que j'ai menées à l'INL depuis 2012.

- **Annexe 1** : sur la thématique des "couches minces d'**oxydes pyroélectriques**"  
*"Huge gain in pyroelectric energy conversion through epitaxy for integrated self-powered nanodevices"*  
R. Moalla *et al.*, Nano Energy 41, 43 (2017);  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.001>
- **Annexe 2** : sur les "couches minces d'**oxydes thermoélectriques de type n**"  
*« Thermoelectric La-doped SrTiO3 epitaxial layers with single-crystal quality: from nano to micrometers »*  
M. Apreutesei *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. 18, 430 (2017)  
<https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1336055>
- **Annexe 3** : sur les "couches minces d'**oxydes thermoélectriques de type p**"  
*« Giant tuning of electronic and thermoelectric properties by epitaxial strain in p-type Sr-doped LaCrO3 transparent thin films »*  
D. Han *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 3461 (2021)  
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00425>