

The floating zone method for thermoelectric materials processing

Stage du 28/03/2010 au 18/06/2010

Tuteurs : Anke WEIDENKAFF

Sascha POPULOH

Andrey SHKABKO

Diapositive 1

Hilfe2

Diese Folie enthält zwei Mastergruppen (Master und Titelmaster), welche den Corporate-Design-konformen Auftritt definieren. Der jetzt zugewiesene Empa-Master 1 sieht für die Titelfolie das Empa-Logo vor. Den weiteren Folien ist kein Logo zugewiesen. Für längere Vorträge mit Zwischentiteln empfehlen wir, den Folien mit Zwischentiteln den Empa-Master 2 (mit Logo unten rechts) zuzuweisen. Dazu öffnen Sie via Ansicht > Aufgabenbereich > Foliendesign-Entwurfsvorlage rechts die Masterauswahl. Nun markieren Sie im linken Ansichtsfenster die Folien, denen Empa-Master 2 zugewiesen werden soll (mindestens zwei, ansonsten für den ganzen Satz Empa-Master 1 verwendet wird). Weitere Hilfe erhalten Sie bei Monika Ernst, 4995 (Empa, Dübendorf)

M. Ernst; 04/02/2005

Sommaire :

- Introduction
- Synthèse
- Experimentations
- Caractérisations
- Resultats
- Conclusion

Thermoélectricité

L'effet thermoélectrique crée, à partir d'une différence de température un potentiel électrique.



Création d'électricité



Ces matériaux sont intensivement étudiés

Thermoélectrique
figure de merit

$$ZT = \frac{T * S^2 * \sigma}{K}$$

Annotations:
- Coefficient Seebeck (green arrow pointing to S)
- Conductivité électrique (blue arrow pointing to σ)
- Conductivité thermique (red arrow pointing to K)

Applications

■ Quelques applications particulières

Avec des sondes éloignées du soleil il est impossible d'utiliser des panneaux solaires



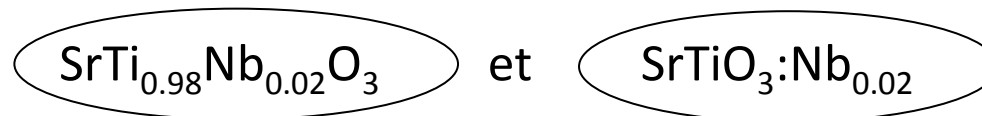
Générateur thermoélectrique



- La désintégration naturelle du plutonium est utilisée pour produire une différence thermique
- Un module thermoélectrique transforme cette chaleur en électricité (silicium-germanium, le tellure de plomb et de tellure d'antimoine)

Objectifs

- Etudier l'influence d'un dopage ou d'une substitution sur le système SrTiO_3 et la croissance de monocristaux



- Etudier la substitution du Nb par le Ti dans $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$



Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

Résultats

Conclusion

Oxyde



The Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)						
			58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967	
			90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)	

Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

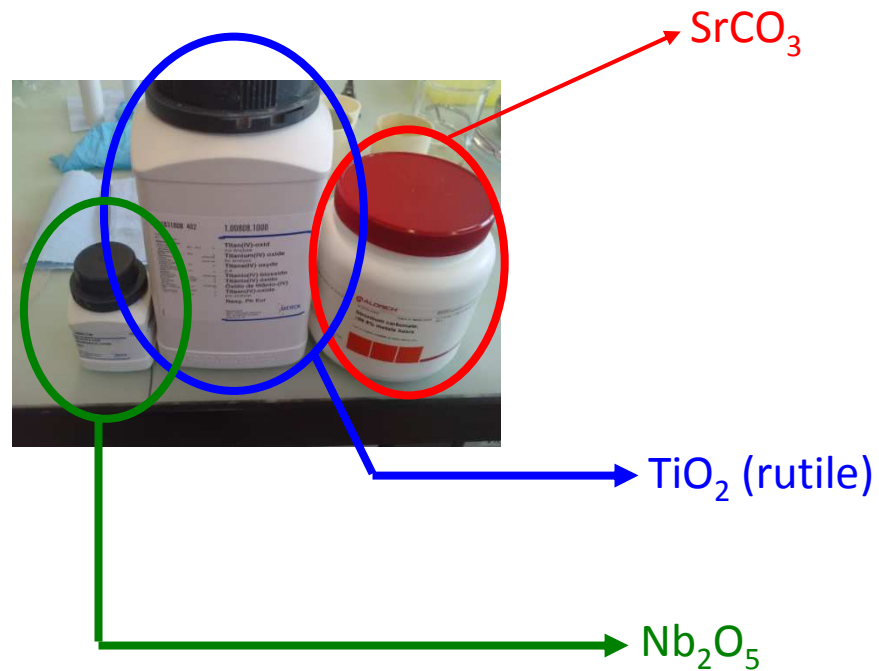
Caractérisations

Résultats

Conclusion

Synthèse

- Mélanger les différents composés :



■ Broyage



Fig : Planetarium

Durée 1h à 300 tours/min

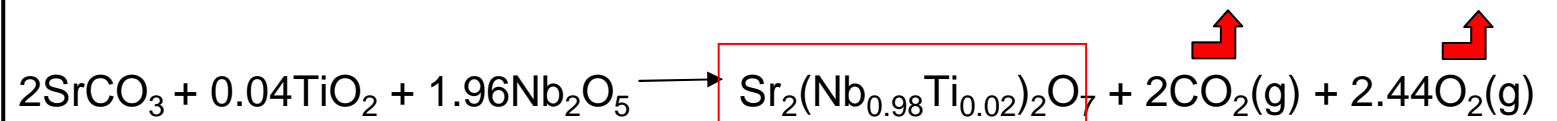
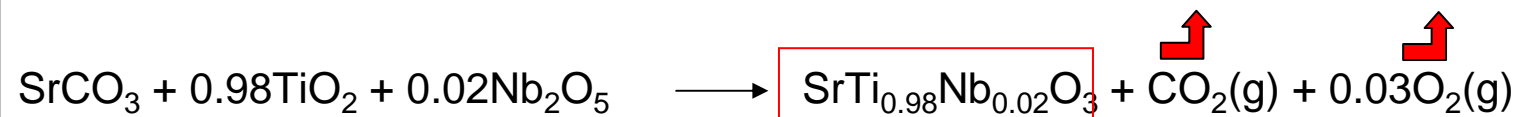
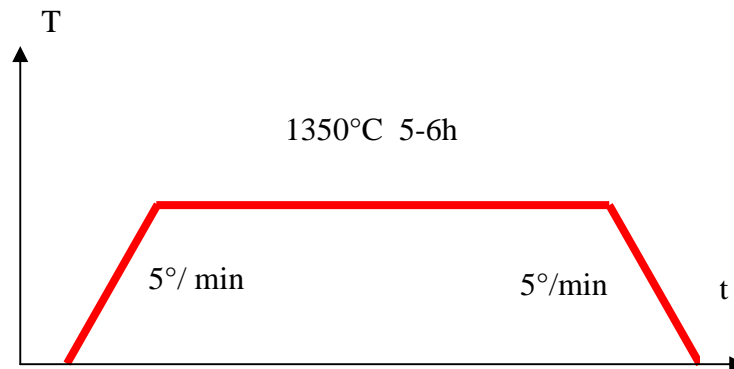
Boules de zircone (taille: 3mm)

➔ Mélanger les composés

➔ Homogénéiser la poudre et réduire la taille des grains

Synthèse

■ Solid state reaction :

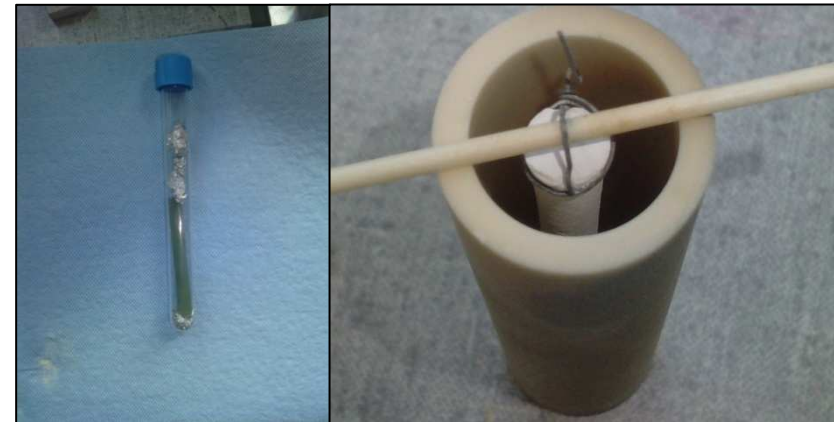


■ Production de tiges cylindriques



→ Presse hydrostatique

↳ Pression 4000 bars



↳ Chauffage pour
augmenter la
densification

Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

Résultats

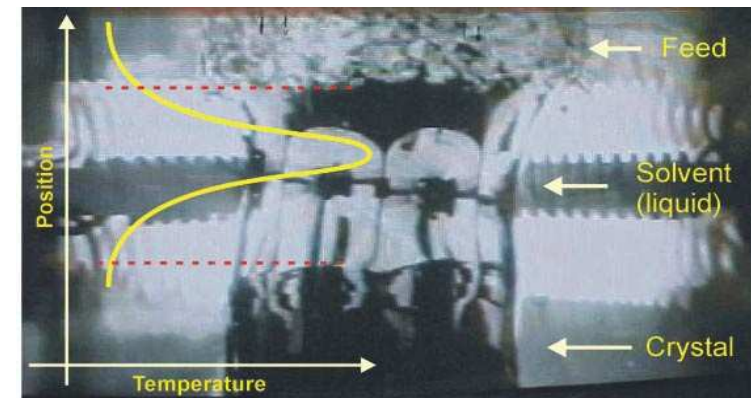
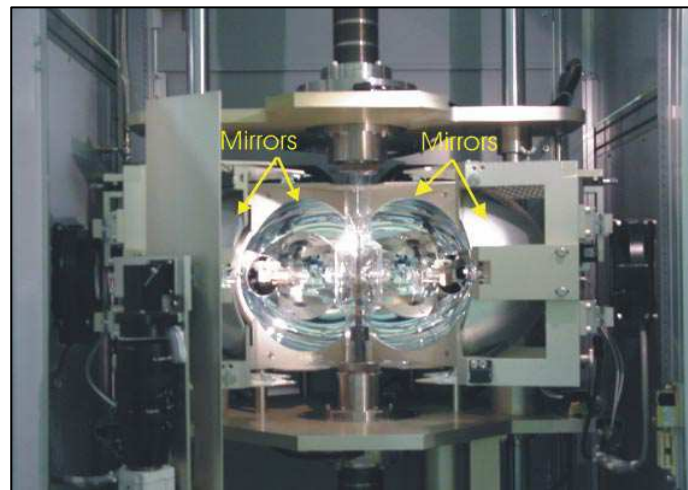
Conclusion

Optical floating zone

IUT
Saint-Brieuc

EMPA
Materials Science & Technology

Les miroirs paraboliques sont utilisés pour concentrer la lumière de la lampe halogène sur une tige verticale pour produire une zone de fusion, qui est ensuite déplacée le long de l'échantillon afin de croître un monocristal



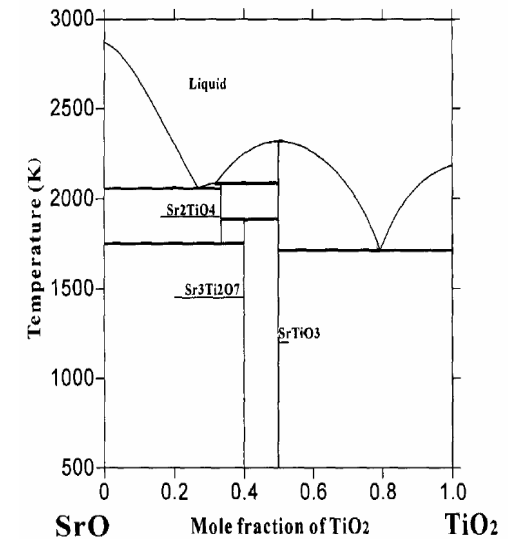
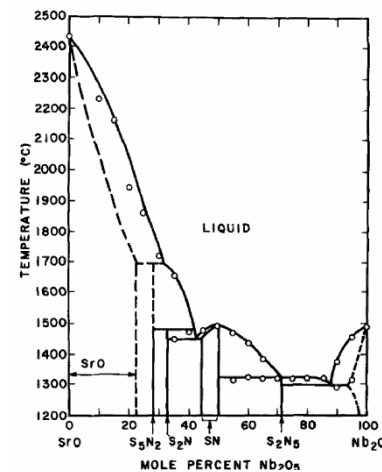
Optical floating zone

- Plusieurs paramètres doivent être optimisés pour chaque composition :
- Vitesse de rotation des tiges
- Température (Puissance des lampes)
- Vitesse de croissance
- Gaz (Ar et Air)

Chaque composition a des paramètres différents

Fig. Diagramme d'équilibre pour les systèmes :

- SrO-Nb₂O₅[1]
- SrO-TiO₂[2]



[1] J. R. Carruthers and M. Grasso. *J. Electrochem. Soc.*, 117, 11 (1970)
[2] Weiping Gong and Zhanpeng Jin. *Calphad*, 26, 3 (2002)

Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

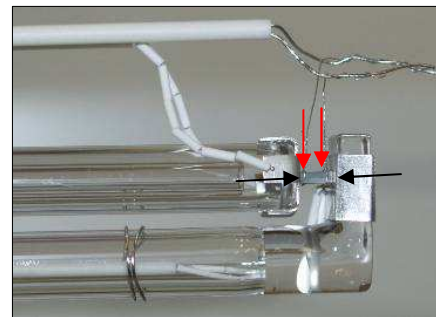
Caractérisations

Résultats

Conclusion

Propriétés thermoélectriques

Ozawa Rz2001i :



Coefficient Seebeck
Conductivité électrique

Haute température

PPMS



Coefficient Seebeck
Conductivité électrique
Conductivité thermique

Basse température

Sommaire

Introduction

Synthèse

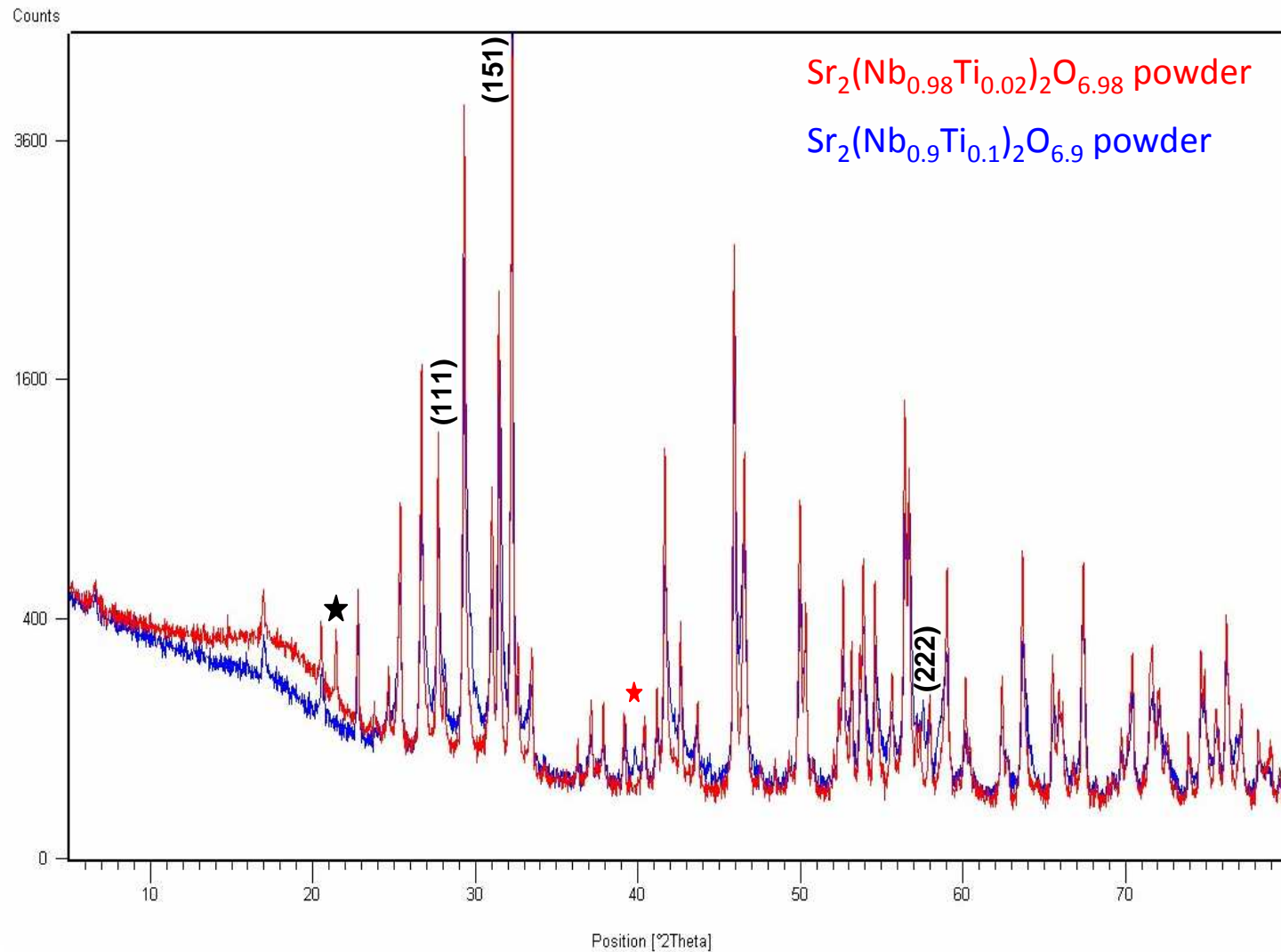
Expérimentations

Caractérisations

Résultats

Conclusion

DRX



Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

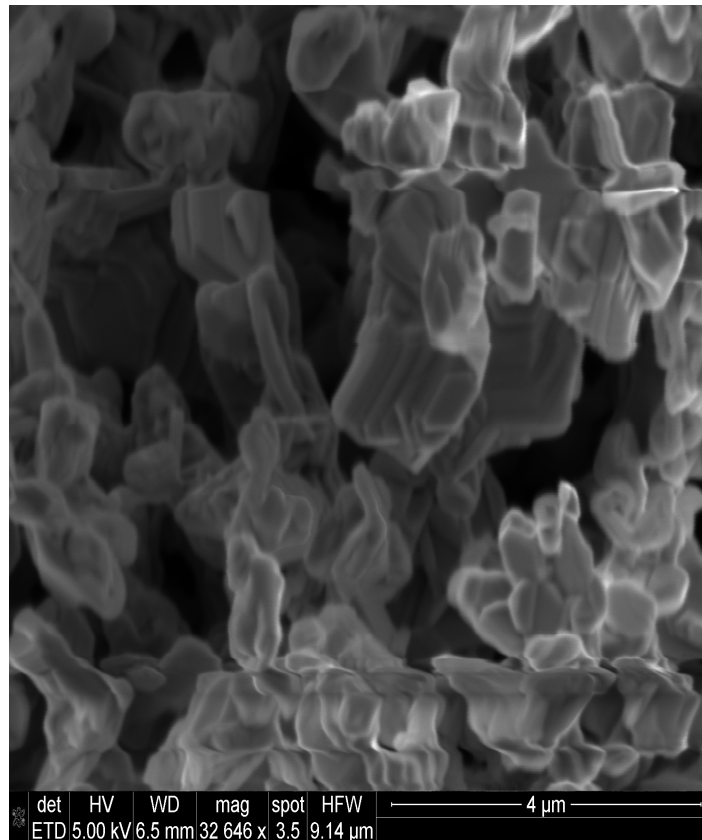
Résultats

Conclusion

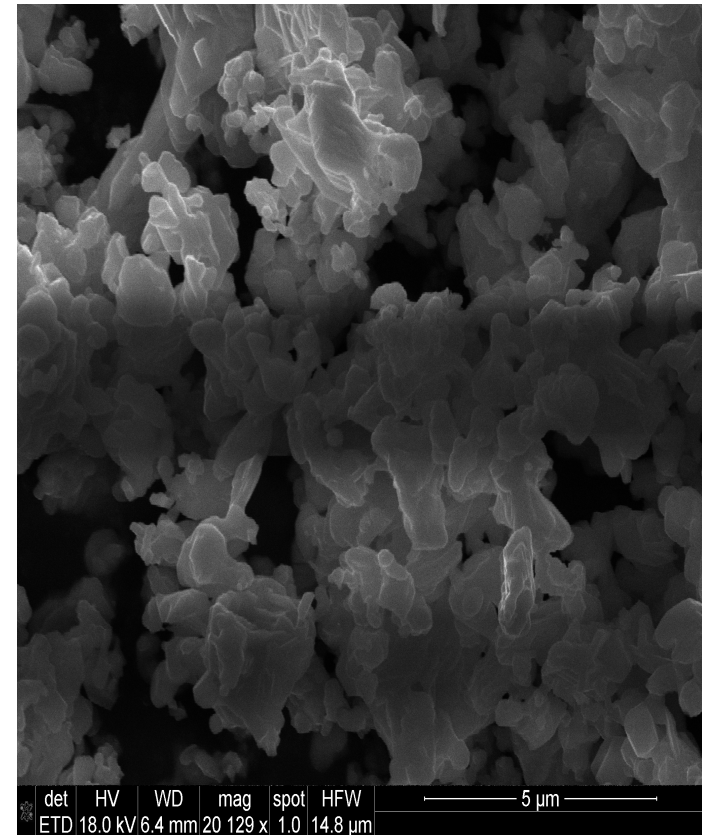
MEB

IUT
Saint-Brieuc

EMPA
Materials Science & Technology



$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ powder



$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})_2\text{O}_7$ powder

Sommaire

Introduction

Synthèse

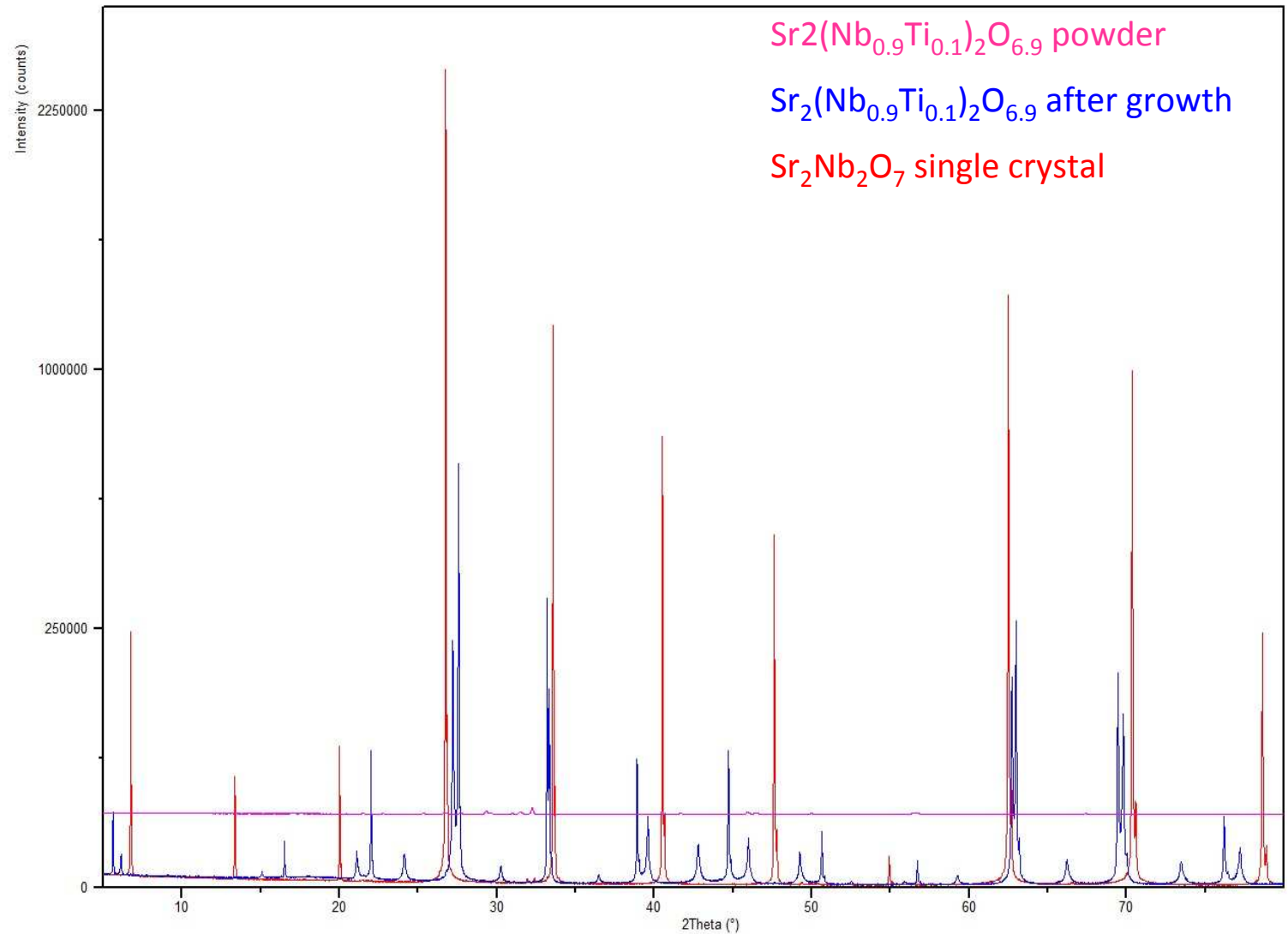
Expérimentations

Caractérisations

Résultats

Conclusion

XRD



Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

Résultats

Conclusion

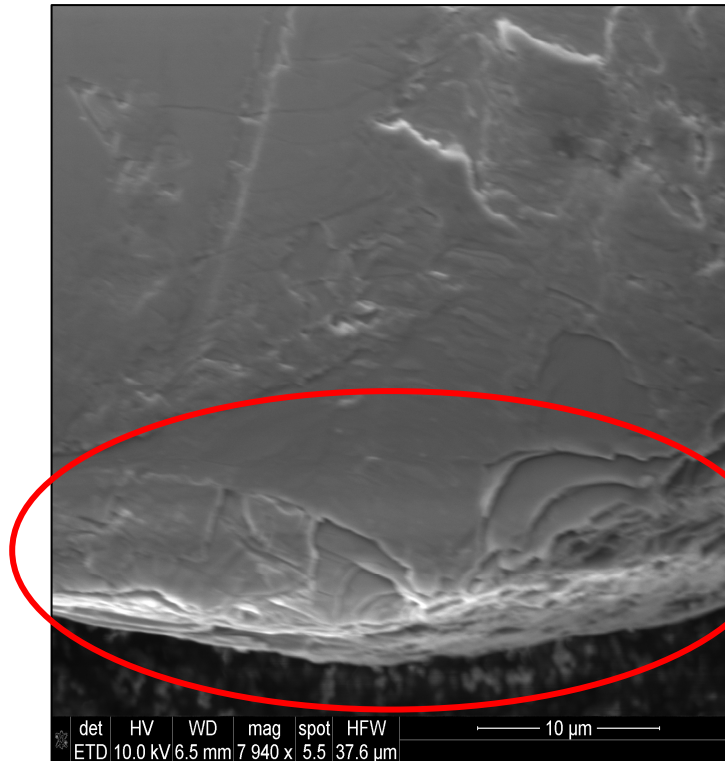
MEB et microscopie optique

IUT
Saint-Brieuc

EMPA
Materials Science & Technology

$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_{6.9}$ monocristal

Image microscope



Plaquettes
caractéristiques
des monocristaux

Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

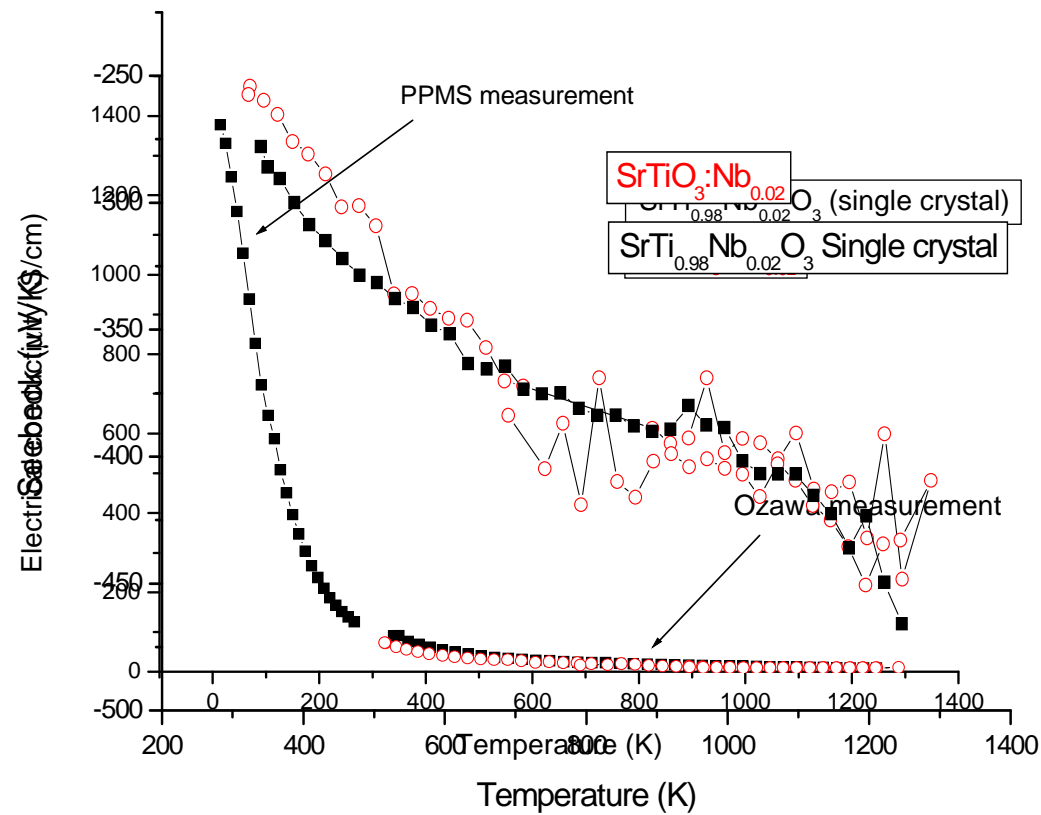
Caractérisations

Résultats

Conclusion

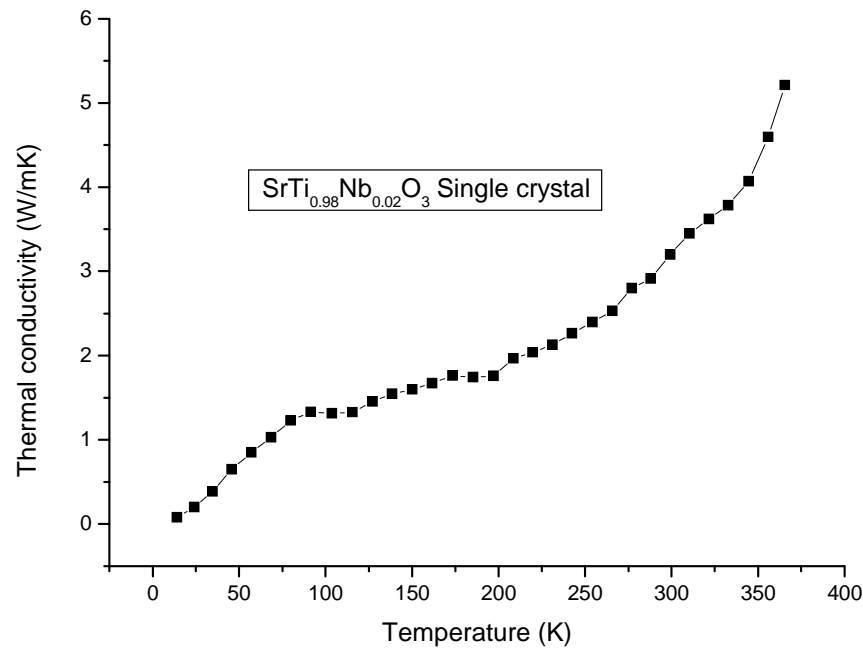
Propriétés thermoélectriques

$\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ monocristal et $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}_{0.02}$ polycristallin



ZT Figure de merit

SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O₃ monocristal



ZT Calcul:

Données de :

- Ozawa
- Coefficient Seebeck
- Conductivité électrique
- PPMS
- Conductivité thermique

$$ZT_{367K} = 0.04575$$

Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

Résultats

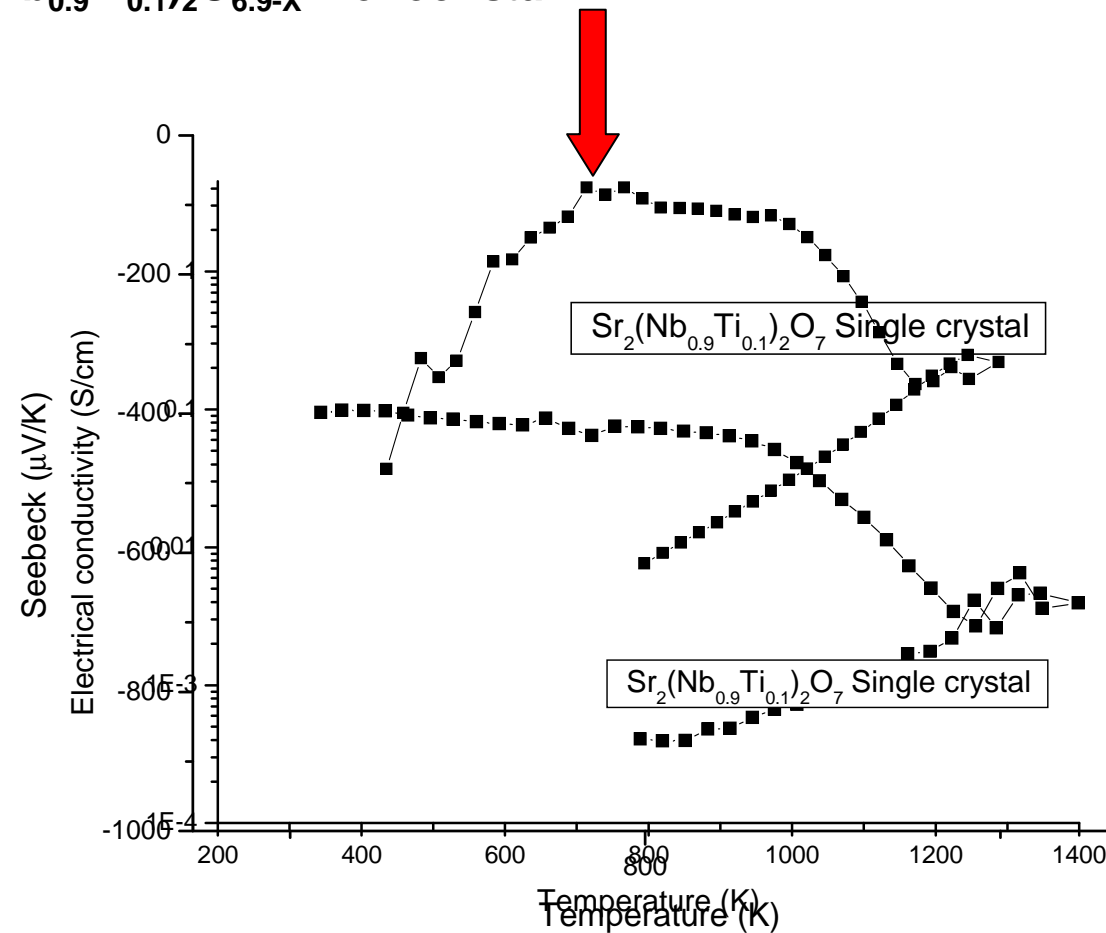
Conclusion

Propriétés thermoélectriques

IUT
Saint-Brieuc

EMPA
Materials Science & Technology

$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_{6.9-x}$ monocristallin



Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

Résultats

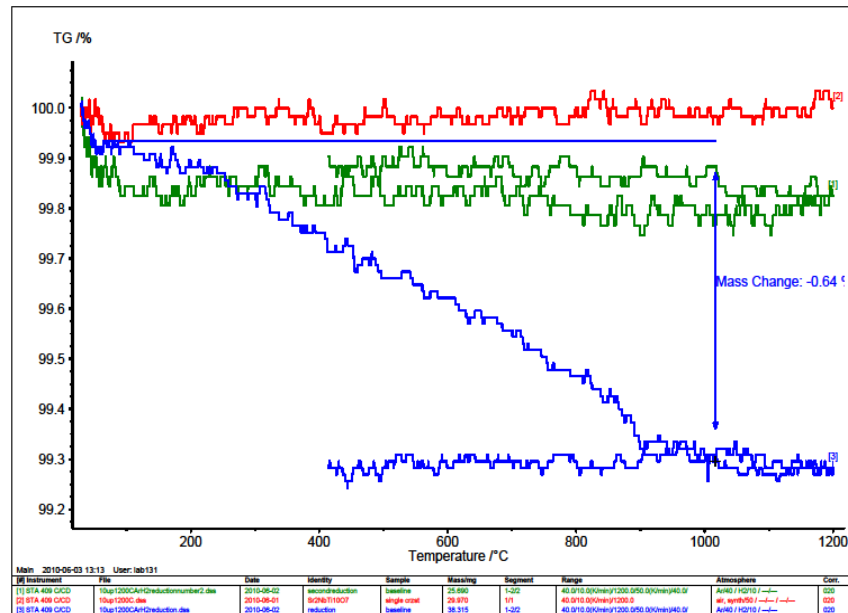
Conclusion

TG

IUT
Saint-Brieuc

EMPA
Materials Science & Technology

$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_{6.9-x}$ monocristal

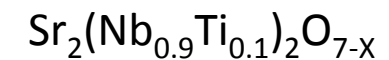


Oxydation échantillon blanc (Air)

Deuxième réduction (H_2/Ar)

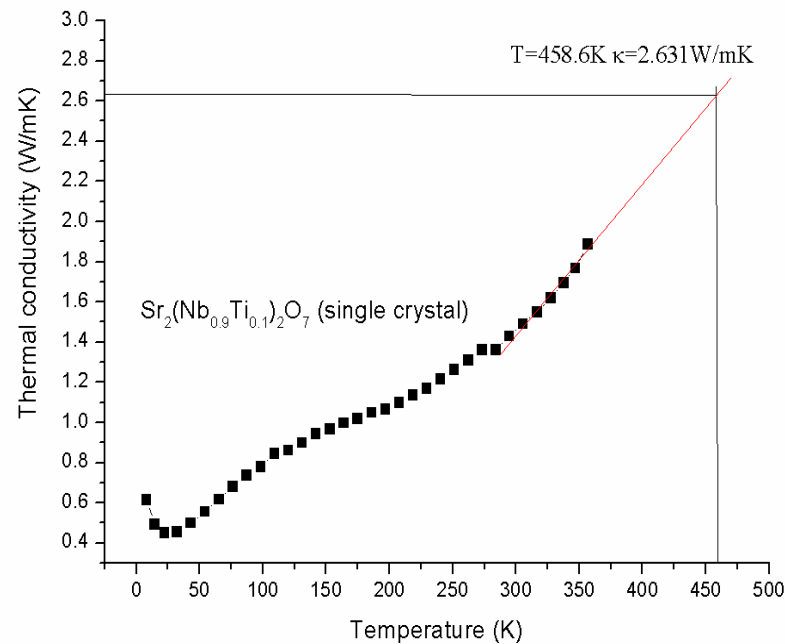
Première réduction (H_2/Ar)

Calcul des vacances en oxygène grâce à la variation de masse



ZT Figure de merit

$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_{6.9-x}$ monocristal



ZT Calcul:

Données de:

- Ozawa
- Coefficient Seebeck
- Conductivité électrique
- PPMS
- Conductivité Thermique

➔ Par extrapolation

$$ZT_{435\text{K}} = 1.03798 \cdot 10^{-4}$$

Conclusion

- $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}_{0.02}$ est plus difficile à croître en monocristal que $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$
- Les propriétés thermoélectriques de $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}_{0.02}$ polycristallin et $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ monocristallin sont similaires
- ZT de $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ monocristallin=0.04575 (à 367K)
ZT de $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_{6.9-x}$ monocristallin= $1.03798 \cdot 10^{-4}$ (à 435K)
- Les propriétés thermoélectriques de $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})_2\text{O}_{6.9-x}$ monocristallin sont induites par les vacances en oxygène.

Sommaire

Introduction

Synthèse

Expérimentations

Caractérisations

Résultats

Conclusion

Remerciements



Anke WEIDENKAFF

Sascha POPULOH

Andrey SHKABKO

Laurent LEGENDRE

V-Zug

Merci pour votre attention !