

FeTe₂ 化合物快速制备及电学输运性能

秦丙克^{1,2}, 籍永华², 宿太超³, 白志玲², 黄 润¹, 张金柱¹

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

(2. 六盘水师范学院, 贵州 六盘水 553004)

(3. 河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘 要: 利用真空高温烧结的方法, 在 803.15~923.15 K 的温度范围内快速合成了单相的合金化合物 FeTe₂。在制备温度为 863.15 K 时, 考查了不同保温时间对制备单相样品 FeTe₂ 的影响规律。制备出的样品进行了 XRD 和 SEM 分析, 并在室温下对样品进行了电阻率和 Seebeck 系数的测试分析。结果表明: 在 803.15~923.15 K 的温度范围内, 采用高温烧结反应能够快速制备出单相的多晶体化合物 FeTe₂; 制备出样品内部均匀存在许多微米级的孔洞。经室温电学性质测试, 样品在制备温度为 863.15 K 保温时间 60 min 时获得最大 Seebeck 系数 88.21 μV/K。当制备温度为 803.15 K, 保温时间 30 min 时, 获得最小电阻率为 7.86 mΩ·cm。样品在制备温度 923.15 K, 保温 30 min 时, 获得最大功率因子 53.82 μW/(m·K²) 和最大 ZT 值为 0.0076。

关键词: 热电材料; FeTe₂; 微观形貌; 电学性质

中图分类号: O47; TN304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0931-05

热电材料是一种能够把热能和电能直接相互转换的半导体材料, 采用热电材料做成的热电器件, 可以利用各种余热来发电, 也可以利用电能来实现制冷。热电材料在能源紧张和环保形势严峻的今天, 具有广泛的应用前景, 近年来成为新能源材料领域的研究热点之一。热电材料性能优劣, 一般由无量纲的热电优值 ZT 值来表征, $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$, 式中的 S、σ、λ 和 T 分别为 Seebeck 系数、电导率、热导率和绝对温度^[1-4]。从上述表达式可以看出高性能的热电材料要具有较高的 Seebeck 系数和较高的电导率, 此外还需要具有较低的热导率。

二元结构的合金化合物 FeTe₂ 是一种具有潜在应用价值的半导体材料, 有研究表明 FeTe₂ 的带隙很窄, 并表现出三维磁有序性和半导体性^[5-11], 高压制备的 FeTe₂ 具有较低的电阻率^[8,9], 但是合金化合物 FeTe₂ 作为热电材料来研究的报道目前相对较少。合金化合物 FeTe₂ 传统的制备方法是采用高压的方法、长时间高温反应和水热法^[8-11], Harada 报道以纯度为 99.99% 的铁和 99.9999% 的碲为起始原料, 均匀混合后在 873.15~922.15 K 之间保温 10 d 制得合金化合物 FeTe₂ 样品^[9]。Parthasarathy 和 Kikegawa 等报道可以利用石英玻璃管密封初始反应原料, 在 1023~1273 K 的温度范围内保温一定时间, 取出样品后淬冷或再退火一定时间得到 FeTe₂ 样品^[10,12]。本研究利用真空烧结和高

温合金化的方法, 在较短的时间快速制备二元合金化合物 FeTe₂, 并研究了样品在室温下电学输运性能, 以探索 FeTe₂ 在热电材料领域的应用。

1 实 验

采用纯度 99.99% 平均粒度约 74 μm 的 Fe 粉、Te 粉作为起始原料, 按化学式 FeTe₂ 的化学计量比, 在分析天平上进行精确称量。称量配比后在氩气的保护下均匀混合, 然后粉压成型为直径 10 mm, 高 4 mm 柱体样品。样品在真空炉内经不同的烧结温度和保温时间随炉冷却至室温后取出样品。样品的烧结采用真空气氛炉 HMZ-1700-20。样品的物相分析采用 TD-2500 型 X 射线衍射仪 (Cu Kα 辐射, 衍射角度为 20°~80°)。电子显微分析采用 FEI Nova NanoSEM 450 超高分辨率扫描电子显微镜。室温下样品的电阻率测试采用 RTS-9 双电测四探针测试仪。Seebeck 系数采用自制经过校正的 Seebeck 测试仪进行测试, 在样品两端保持 8~10 °C 的温差测量其温差电动势, 从而计算出样品的 Seebeck 系数, 测量误差 ±5%。样品的室温热导率由德国耐驰激光导热仪 LFA475 测得, 样品的 ZT 值通过公式 $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$ 计算获得。

2 结果与讨论

收稿日期: 2018-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51764005); 贵州省教育厅基金项目 (黔教合 KY 字[2016]102 号)

作者简介: 秦丙克, 男, 1981 年生, 博士生, 副教授, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: qinbingke@126.com

2.1 高温固相反应法制备 FeTe₂ 的物相组成

图 1 为保温时间 1 h，不同制备温度条件下 FeTe₂ 的 XRD 图谱。从图中可以看出，所制备的样品 XRD 图谱与 FeTe₂ 的标准图谱比对，并未出现明显的杂质峰，制备温度从 803.15~923.15 K 的温度范围内，均可以合成单相的化合物 FeTe₂。所制备样品在烧结温度较低时，各晶面生长速率较为一致，当制备温度大于 893.15 K 时，晶面(310)、(122)、(202)等生长速率较大，表明样品的烧结温度可以调节 FeTe₂ 不同晶面的生长速率，这可能与高温高压合成金刚石，利用制备温度来控制不同晶面生长速率，从而制备不同形状的金金刚石^[13,14]有关。

图 2 为制备温度 863.15 K 时，在不同保温时间获得 FeTe₂ 的 XRD 图谱。从图谱中可以看出保温时间在 60 min 左右可以制备出单相的 FeTe₂。当保温时间过短或过长，均有单质 Te 的存在。这可能是因为保温时间较短合金化反应不够充分，而保温时间过长时 FeTe₂ 又会发生分解而出现单质 Te。

2.2 高温固相反应合成 FeTe₂ 样品的显微结构

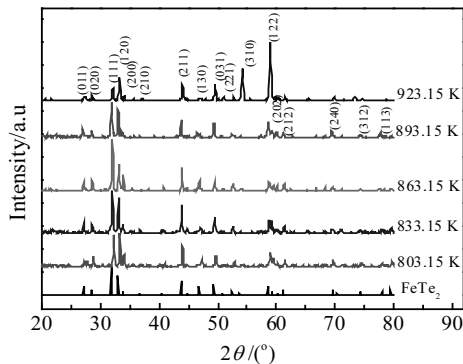


图 1 不同制备温度 FeTe₂ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of FeTe₂ at different preparation temperatures for 1 h

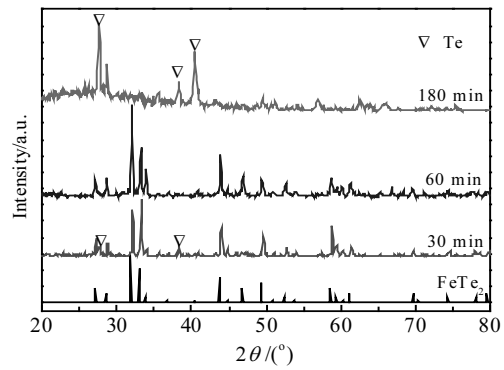


图 2 FeTe₂ 在 863.15 K 不同保温时间的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of FeTe₂ at 863.15 K for different holding time

图 3 是样品 FeTe₂ 断面 SEM 照片。图 3a、3b 为样品烧结温度 833.15 K，保温时间 30 min 断面微观结构照片；图 3c、3d 为样品烧结温度 923.15 K，保温时间 30 min 断面微观结构照片。从 3a、3b 可以看出制备出的样品内部存在许多孔洞，孔洞的长度为 20~60 μm。这是由于固相反应的结果引起的，固相反应是反应起始原料在固态下，不同组分的界面在高温下不断发生界面反应并且不断融合生成新相，因此在反应融合的过程中使材料的内部产生孔洞。从图 3c、3d 可以看出，由于烧结温度的升高，样品的孔洞变少而晶体有所长大。总体上可以看出样品的晶界不明显，晶体呈现空间立体网状的结构。这种特殊的晶体结构和气孔的存在有助于降低材料的电阻率和热导率^[14-16]。

2.3 不同制备温度下样品 FeTe₂ 的电学输运性能

图 4 为 FeTe₂ 在室温下测得的 Seebeck 系数与不同制备温度的关系。从图中可以看出，实验测得 Seebeck 系数为正值，表明所制备的样品为 P 型半导体。样品的 Seebeck 系数随着制备温度的升高而逐渐增大。当制备温度为 863.15 K，保温时间 30 min 时，样品的 Seebeck 系数最大，最大值为 77.5 μV/K。

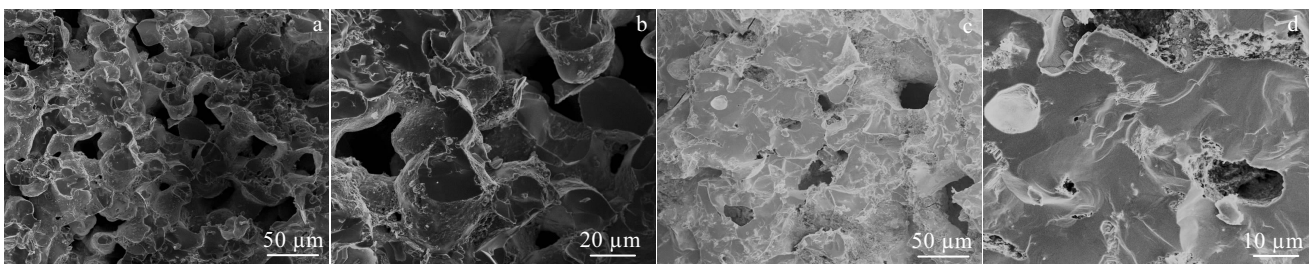


图 3 样品 FeTe₂ 的断面 SEM 照片
Fig.3 SEM images of FeTe₂ sample cross-section under different conditions: (a, b) 833.15 K/30 min and (c, d) 923.15 K/30 min

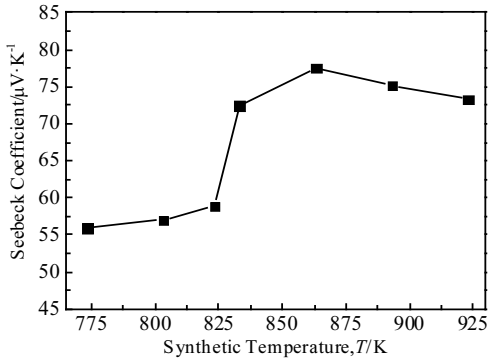


图 4 样品 FeTe₂ Seebeck 系数与合成温度之间关系
Fig.4 Relationship between Seebeck coefficient and preparation temperature of FeTe₂ sample

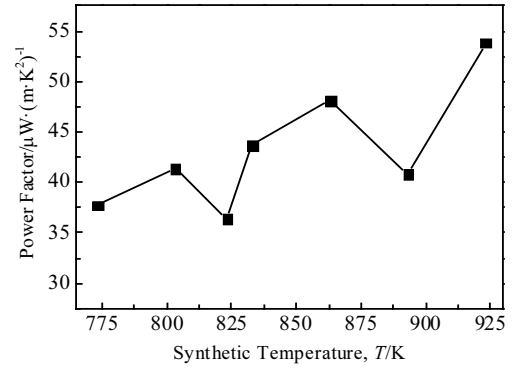


图 6 样品 FeTe₂ 的功率因子与合成温度之间关系
Fig.6 Relationship between power factor and preparation temperature of FeTe₂ sample

图 5 为样品在室温下测得的电阻率与制备温度的关系。从图中可以看出, 随着制备温度的升高, 样品的电阻率呈现先缓慢升高后降低的趋势。在制备温度低于 833.15 K 时, 电阻率变化较为平缓, 电阻率平均值为 8.54 mΩ·cm, 换算成平均电导率为 11.709 S/mm, 仅为文献[8]中的平均电导率 82.08 S/mm 的 14.26%, 这种较大差距的出现主要是由于文献中高温高压制备的方法, 有助于提高样品的电阻率, 同时也为本体系材料降低电阻率的调控技术提供了很好参考。当制备温度为高于 833.15 K, 时, 样品电阻率迅速增大, 这主要是由于制备温度较高时样品晶体结构变复杂的缘故。当制备温度为 803.15 K, 保温时间 30 min 时, 样品获得最小电阻率, 最小值为 7.86 mΩ·cm。

图 6 为样品 FeTe₂ 不同制备温度时计算得到的功率因子。从图中可以看出样品的功率因子随制备温度的升高呈缓慢增大的趋势。样品在制备温度 923.15 K, 保温 30 min 时获得最大功率因子 53.82 μW/(m·K²)。

2.4 保温时间对 FeTe₂ 样品的电学输运性能影响

图 7 为制备温度为 863.15 K, 样品 FeTe₂ 的 Seebeck 系数同保温时间的变化关系。从图 7 可知, 样品的 Seebeck 系数随着保温时间的延长先升高后降低, 当保温时间为 30 min 左右时, 制备所得的样品为单相的 FeTe₂, 同时测得的 Seebeck 系数最大。当制备温度为 863.15 K, 保温时间 60 min 时获得 Seebeck 系数最大值为 88.21 μV/K。

图 8 为样品在制备温度为 863.15 K 时, 电阻率与保温时间之间的关系。从图中可以看出, 随着保温时间的延长, 样品的电阻率总体上呈现降低的趋势。样品保温时间达到 180 min 后, 化合物 FeTe₂ 发生分解。因此, 对于单项的 FeTe₂ 化合物来说, 其保温 30 min 时获得电阻率最小, 其值为 12.48 mΩ·cm。

图 9 为制备温度 863.15 K, 不同的保温时间时样品 FeTe₂ 的功率因子。从图中可以看出, 样品的功率因子随保

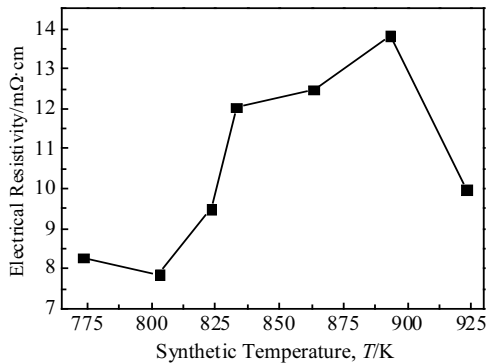


图 5 样品 FeTe₂ 电阻率与合成温度之间关系
Fig.5 Relationship between electrical resistivity and preparation temperature of FeTe₂ sample

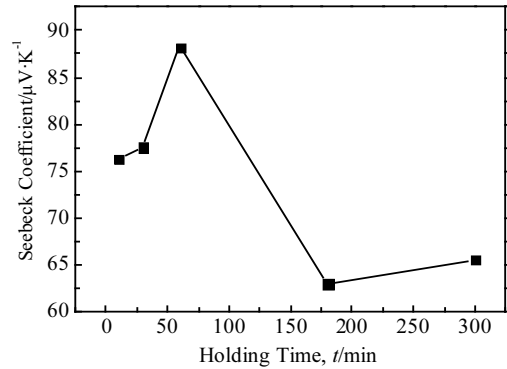


图 7 样品 FeTe₂ 的 Seebeck 系数与保温时间之间关系
Fig.7 Relationship between Seebeck coefficient and holding time of FeTe₂ sample

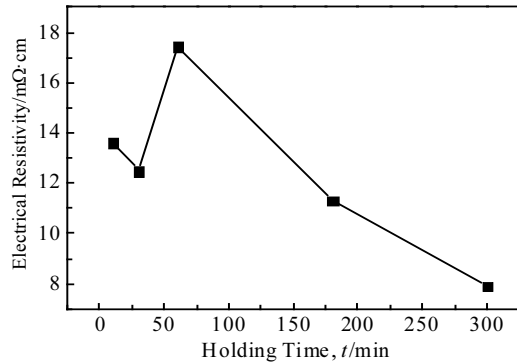


图 8 样品 FeTe₂ 的电阻率与保温时间之间关系

Fig.8 Relationship between electrical resistivity and holding time of FeTe₂ sample

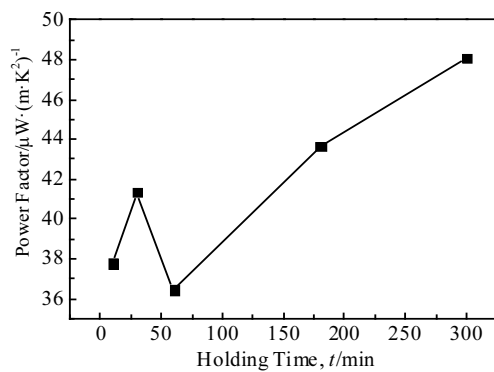


图 9 样品的功率因子随保温时间的变化关系

Fig.9 Relationship between power factor and holding time of FeTe₂ sample

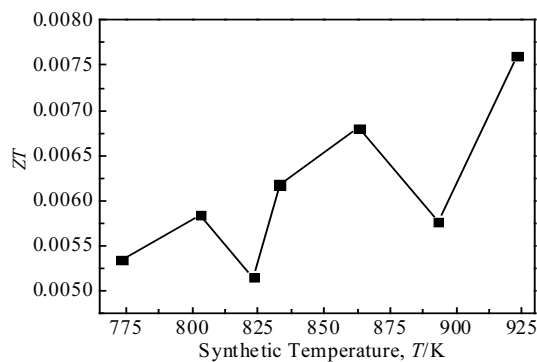


图 10 样品的 ZT 值随制备温度的变化关系

Fig.10 Relationship between ZT and preparation temperature of FeTe₂ sample

温时间的增大而增大。主要是由于保温时间延长后样品的电阻率迅速减小，而样品的 Seebeck 系数变化幅度不大，最终导致样品的功率因子随保温时间的延长而增大。当保温时间 300 min 时样品获得最大功率因子 48.11 μW/(m·K²)。

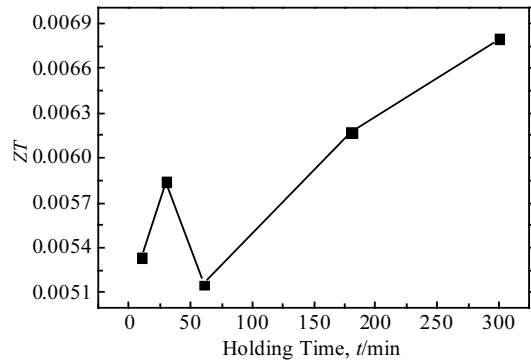


图 11 样品的 ZT 值随保温时间的变化关系

Fig.11 Relationship between ZT and holding time of FeTe₂ sample

图 10 和图 11 分别为样品 FeTe₂ 不同制备温度和不同的保温时间时的 ZT 值。从图中可以看出，样品的 ZT 值随制备温度的升高和保温时间的延长呈现增大的趋势。在制备温度为 923.15 K，保温时间 30 min 时样品获得最大 ZT 值，其最大 ZT 值为 0.0076。

3 结论

1) 采用真空高温烧结的方法可以快速制备出单相的 FeTe₂ 热电材料，热电化合物 FeTe₂ 的制备温度范围 803.15~923.15 K，保温时间 30~60 min。

2) 实验得到的单相 FeTe₂ 样品均匀分布微孔，样品内部晶体结构成空间立体网状。

3) 当制备温度为 863.15 K，保温时间 60 min 时，样品的 Seebeck 系数最大，最大值为 88.21 μV/K。当制备温度为 803.15 K 时，样品获得最小电阻率，最小值为 7.86 mΩ·cm。样品在制备温度 923.15 K，保温 30 min 时样品获得最大功率因子 53.82 μW/(m·K²)，并在此条件下获得最大 ZT 值 0.0076。

参考文献 References

- [1] Keppens V, Mandrus D, Sales B C *et al. Science*[J], 1998, 395: 876
- [2] Shi Yaowen(石尧文), Qiao Guanjun(乔冠军), Jin Zhihao(金志浩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1) : 12
- [3] Kang C J, Kotliar G. *Physical Review Materials*[J], 2018, 2(3): 034 604
- [4] Serrano F, Gharsallah M, Cherif W *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2(2): 661
- [5] Lutz H D, Miiller B. *Physics and Chemistry of Minerals*[J], 1991,18: 265
- [6] Kishimoto K, Kondo K, Koyanagi T. *Journal of Applied*

- Physics*[J], 2006,100(9): 57
- [7] Cao X L, Cai W, Deng H D *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 46(5): 2645
- [8] Di J X, Li H T, Xu G Y. *Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 46(5): 1
- [9] Harada T. *Journal of Physical Society of Japan*[J], 1998, 67(4): 1352
- [10] Parthasarathy G, Sharma D K, Sharma Y K *et al. Solid State Physics*[J], 2013, 1512: 40
- [11] Zhang W X, Cheng Y W, Zhan J H *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2001,79(3): 244
- [12] Kikegawa T, Sato K, Ishikawa K. *Physics Procedia*[J], 2014, 58: 86
- [13] Li Y, Jia X P, Hu M H *et al. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 34: 27
- [14] Li Y, Jia X P, Yan B M *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 34: 49
- [15] Chen Z G, Han G, Yang L *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22(6): 535
- [16] Khan A U, Kobayashi K, Dai Mingtang *et al. Nano Energy*[J], 2017, 31: 152

Rapid Preparation and Electrical Transport Properties of Compound FeTe₂

Qin Bingke^{1,2}, Ji Yonghua², Su Taichao³, Bai Zhiling², Huang Run¹, Zhang Jinzhu¹

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China)

(3. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Single-phase alloy compound FeTe₂ was rapidly synthesized in the temperature range of 803.15~923.15 K by vacuum high temperature sintering. At the preparation temperature of 863.15 K, the effect of different holding time on the preparation of single phase FeTe₂ was investigated. The crystallographic properties and microstructure were characterized by X-ray diffraction and electron probe microanalysis, respectively. Seebeck coefficient and electrical resistivity were measured at room temperature. The results show that the single-phase polycrystalline compound FeTe₂ can be rapidly prepared by a high-temperature sintering reaction in the temperature range of 803.15~923.15 K. There are many micron-sized pores evenly inside the sample. The transport properties were measured at room temperature. The maximum Seebeck coefficient is 88.21 $\mu\text{V}/\text{K}$ when the preparation temperature is 863.15 K and holding time 60 min. When the preparation temperature is 803.15 K and the holding time 30 min, the minimum resistivity is 7.86 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. The maximum power factor is 53.82 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ and the maximum ZT value is 0.0076 when the sample is prepared at 923.15 K temperature for 30 min.

Key words: thermoelectric materials; FeTe₂; microstructure; electrical properties

Corresponding author: Zhang Jinzhu, Ph. D., Professor, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, Tel: 0086-851-83627683, E-mail: jzzhang@gzu.edu.cn