

---

DOI: 10.63527/1607-8829-2026-1-17-32

Кулик О.Г. (<https://orcid.org/0009-0001-2499-6813>),  
Шмигельський Я.В. (<https://orcid.org/0009-0004-3577-6877>),  
Павлюк М.Ф. (<https://orcid.org/0000-0002-5663-2918>),  
Горічок І.В. (<https://orcid.org/0000-0001-9748-3288>)

Карпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
Івано-Франківськ, 76018, Україна

Corresponding author: Горічок І.В., e-mail: [Ihor.Horichok@cnu.edu.ua](mailto:Ihor.Horichok@cnu.edu.ua)

## Розрахунок середнього значення добротності матеріалу термоелемента $ZT_{avg}$ з врахуванням його температурного профілю

---

*В роботі проаналізовано відмінності середніх значень безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT_{avg}$  при усередненні в інтервалі робочих температур з врахуванням реального розподілу температур вздовж віток та не враховуючи його. Розраховано розподіл температури вздовж термоелементів на основі деяких низькотемпературних (на основі  $Bi_2Te_3$ ) та середньотемпературних (на основі  $PbTe$ ) матеріалів. Оцінено максимальний коефіцієнт корисної дії  $\eta$  на основі залежності  $\eta = f(ZT_{avg})$  для розглянутих матеріалів та їх послідовно з'єднаних комбінацій, як основи для сегментних термоелементів.*

**Ключові слова:** термоелектричні матеріали, теплопровідність, термоелектрична добротність, коефіцієнт корисної дії.

### Вступ

Термоелектричні перетворювачі, які безпосередньо перетворюють теплову енергію в електричну, відрізняються високою надійністю, компактністю та екологічністю, що робить їх перспективними для широкого спектра застосувань [1–3]. У сучасних умовах зростаючих вимог до енергоефективності та раціонального використання ресурсів особливого значення набуває оптимізація параметрів термоелементів, що визначає ефективність роботи термоелектричних модулів у різних діапазонах температур. Підбір оптимальних характеристик матеріалів та конструктивних параметрів дозволяє

---

**Цитування:** Кулик О.Г., Шмигельський Я.В., Павлюк М.Ф., Горічок І.В. (2026). Розрахунок середнього значення добротності матеріалу термоелемента  $ZT_{avg}$  з врахуванням його температурного профілю. *Термоелектрика*, (1), 17–32. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2026-1-17-32>

Отримано: 10.02.2026; Переглянуто: 16.03.2026; Опубліковано: 31.03.2026

© 2026 Автори. Це стаття з відкритим доступом, що розповсюджується відповідно до умов ліцензії Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

підвищити коефіцієнт перетворення, знизити енергетичні втрати та забезпечити стабільну роботу системи за заданих умов.

Одним із найбільш послідовних способів розрахунку ефективності перетворення теплової енергії в електричну у термоелементі є розв'язування системи двох диференціальних рівнянь, що описують потік тепла  $q$  та електричного струму  $j$  [4]:

$$\operatorname{div} q = 0, \operatorname{div} j = 0. \quad (1)$$

Для отримання коректних числових значень коефіцієнта корисної дії необхідним є врахування багатьох факторів, зокрема, температурних залежностей коефіцієнта Зеебека  $S(T)$ , питомої електропровідності  $\sigma(T)$  та коефіцієнта теплопровідності  $k(T)$ , електричних опорів контактних та перехідних шарів та ін. Дана задача є відносно трудомісткою і зазвичай вирішується з використанням чисельних методів та математичних чи фізичних прикладних програм, як наприклад COMSOL [4]. Проте, для випадку оптимальних умов, що забезпечують максимум коефіцієнту корисної дії термоелементу, дану величину (ККД) можна оцінити за відносно простою аналітичною залежністю [5]:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{ZT_{avg} + 1} - 1}{\sqrt{ZT_{avg} + 1} + \frac{T_c}{T_h}}. \quad (2)$$

Тут  $T_h, T_c$  – температура гарячого і холодного кінця термоелемента,  $ZT_{avg}$  – усереднене в температурному інтервалі  $(T_c - T_h)$  значення безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  [5]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T. \quad (3)$$

Тоді [5]

$$ZT_{avg} = \frac{1}{T_h - T_c} \int_{T_c}^{T_h} \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \cdot dT. \quad (4)$$

Усереднення величини  $ZT$  відповідно до (4) буде коректним у випадку лінійного розподілу температури в термоелементі. Проте, відомо, що цей розподіл, хоч зазвичай і близький до лінійного, але дещо відрізняється від такого у випадку реального термоелемента. Завданням даної роботи було розрахувати реальний розподіл температури в термоелементі та оцінити вплив способу усереднення  $ZT$  на числові значення розрахованого з його використанням значення ККД на прикладі кількох найбільш ефективних з відомих на сьогодні низько- та середньотемпературних термоелектричних матеріалів.

### **Властивості та методи отримання деяких ефективних термоелектричних матеріалів на основі сполук $A^5_2B^6_3$ та $A^4B^6$**

Сполуки  $A^5_2B^6_3$  та  $A^4B^6$  є одними з найбільш поширених матеріалів, що використовуються для створення термоелектричних перетворювачів. Це зумовлено багатьма факторами. В першу чергу, як відомо, дані матеріали характеризуються

комплексом фундаментальних характеристик, що сприяють можливості досягнення високих значень добротності. Це, зокрема, багато долинний енергетичний спектр носіїв та їх малі ефективні маси, високі рухливості носіїв та відносно низькі значення коефіцієнта теплопровідності. Крім того, дані матеріали, зазвичай, можуть бути отримані і n, і p-типу провідності, а розчинність багатьох домішок у даних матеріалах є досить високою, що сприяє можливості оптимізації хімічного потенціалу носіїв у матеріалах та зменшенню коефіцієнта теплопровідності, особливо при створенні твердих розчинів. Ще однією важливою перевагою даних матеріалів є відносно нескладна, добре вивчена технологія отримання.

На сьогоднішній день найбільш відпрацьованою є методика отримання низькотемпературних термоелектричних матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  шляхом створення твердих розчинів  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  для отримання віток n-типу провідності та  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  для отримання віток p-типу провідності. Вказані склади розчинів забезпечують відносно низькі значення ґраткових складових коефіцієнта теплопровідності, а додатковим легуванням здійснюється оптимізація хімічного потенціалу носіїв для досягнення максимальних значень  $ZT$ . Зокрема, у роботі [6] продемонстровано можливість підвищення добротності твердого розчину  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  при легуванні йодом. Для синтезу хімічних

сполук  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7-x}\text{Se}_{0.3}\text{I}_x$  було використано високочисті компоненти Bi, Te, Se та I, які сплавлювались в попередньо очищених кварцових ампулах при температурі 1000 К. Ампули з шихтою вакуумувались за тиску  $10^{-4}$  мбар. Синтез проводили в коливальній печі, яка може змінювати кут в діапазоні  $\pm 30^\circ$  з періодом 15 с, що забезпечувало примусове змішування компонентів. При температурі 1000 К ампулу виймали з печі і гартували у холодній воді. Отриманий матеріал подрібнювали у планетарному кульовому млині. Після цього порошок спресовувався у захисній атмосфері при кімнатній температурі в таблетки діаметром 20 мм і товщиною 5 мм під тиском 1 ГПа. Потім ці таблетки були ущільнені методом іскрового плазмового спікання під осьовим тиском 60 МПа в атмосфері аргону. Температура спікання становила 673 К, процес тривав 20 хв. Швидкість нагрівання/охолодження становила 50 К/хв.

Коефіцієнт Зеебека досліджуваних у [6] матеріалів характеризується немонотонною температурною залежністю, з максимумом, координати якого залежали від вмісту йоду. Немонотонною також є температурна залежність коефіцієнта теплопровідності з мінімумом в околі 350–400 К. Питома електропровідність з ростом  $T$  зменшується. Залежності  $ZT(T)$  характеризуються максимумом в околі 400 К. Найбільш високі значення  $ZT \approx 1.2$  спостерігаються для складу  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.695}\text{Se}_{0.3}\text{I}_{0.005}$  при 415 К. Для матеріалу без домішки йоду максимальне значення  $ZT$  становить  $\approx 1.1$  при 380 К.

У роботі [7] досліджено можливість підвищення термоелектричної ефективності твердого розчину  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  при додаванні на етапі пресування до попередньо синтезованого та розмеленого матеріалу нанодисперсної добавки  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Матрицю  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  синтезували за допомогою методу сплавлювання з наступним гартуванням. Чисті елементи (Bi, Te, Se з чистотою 99.999%) змішували в потрібних пропорціях,

вакуумували та нагрівали до температури 1000 К протягом 6 годин. Після цього ампули швидко охолоджували у воді. Отримані злитки подрібнювали у кульовому млині до порошкоподібного стану. Наночастинки  $Cu_2Te$  синтезували окремо хімічним методом відновлення. Для цього телур розчиняли у водному розчині  $NaBH_4$ , після чого додавали водний розчин  $CuCl_2 \cdot H_2O$ . Після завершення реакції осад центрифугували та промивали етанолом. Отримані наночастинки мали розмір 20–50 нм. Далі порошок  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  змішували з наночастинками  $Cu_2Te$  в етанолі, висушували цю суміш у вакуумі та спікали методом іскрово-плазмового спікання (SPS) при температурі 773 К під тиском 60 МПа протягом 3 хвилин.

Згідно з отриманими у [7] результатами вимірювання термоелектричних параметрів, введення наночастинок  $Cu_2Te$  сприяє суттєвому зниженню граткової теплопровідності завдяки ефективному розсіянню фононів. Найкращий ефект спостерігався при введенні 0.4 %  $Cu_2Te$ . При вищих концентраціях частинки починають злипатися, що погіршує розсіювання фононів. Авторам [7] вдалося досягти максимальної добротності  $ZT \approx 0.75$  при температурі 374 К. Це на 15% краще, ніж у початкового матеріалу без додавання  $Cu_2Te$  ( $ZT \approx 0.65$  при 425 К) проте, значно менше, аніж у випадку легування йодом, описаного у [6].

Низькотемпературні матеріали р-типу провідності на основі  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  навіть без легування демонструють вищі значення  $ZT$  аніж матеріали n-типу. Так, згідно [6], для нелегованого твердого розчину складу  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  досягнуто максимальне значення 0.95 при 330 К. Методика отримання аналогічна вище описаній для матеріалу n-типу провідності  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  з цієї ж роботи. Характер температурних залежностей  $S$ ,  $\sigma$  та  $k$  також аналогічний до матеріалів n-типу.

Додавання у розчин домішки свинцю не призводить до значного покращення величини  $ZT$  [6]. Натомість, при додаванні міді величина  $ZT$  може бути збільшена до значень  $\approx 1.2$  [8]. Автори даної роботи використали оригінальну методику диспергування синтезованого твердого розчину  $Cu_{0.07}Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  з використанням струменя води на етапі кристалізації. Отримані порошки спікалися методом гарячого пресування при 490 °С протягом 30 хвилин під тиском 50 МПа. Характер температурних залежностей  $S(T)$ ,  $\sigma(T)$  та  $k(T)$  також аналогічний до інших вищеописаних матеріалів.

Найбільш ефективні середньо температурні термоелектричні матеріали n-типу провідності отримують, зазвичай, на основі твердих розчинів  $A^4B^6$  з переважаючим вмістом  $PbTe$ , а р-типу – з переважаючим вмістом  $GeTe$ .

Для отримання твердих розчинів на основі телуриду свинцю n-типу провідності та оптимізації концентрації носіїв найчастіше здійснюється легування домішкою йоду. З її використанням вдається досягти значень  $ZT$ , що відповідають оцінкам максимальної добротності для n- $PbTe$  [9], якщо не впливати додатково на фононну підсистему. Так у [10] та [11] було досягнуто практично однакових максимальних значень  $ZT \approx 1.4$  для  $PbTe:I$ . В обох роботах матеріал отримували сплавленням компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводили при 1273 К протягом 6 годин, після чого злитки різко охолоджували у воді. Після синтезу додатково проводили відпал при

973 К протягом 48 годин. Після відпалу злитки подрібнювали вручну. Отриманий порошок ущільнювали методом індукційного гарячого пресування при температурі 823 К протягом 1 години під тиском 44 МПа.

При відносно високих концентраціях йоду у  $PbTe$  (згідно [5] – від 0.0007 ат. часток) залежності  $S(T)$  є монотонно зростаючими, а  $\sigma(T)$  – монотонно спадними функціями. Залежності  $k(T)$  є монотонно спадними функціями починаючи від концентрації 0.002 ат. часток, тоді як за нижчих концентрацій, внаслідок прояву біполярної провідності, дана залежність характеризується мінімумом в околі 600–700 К. Найбільш висока термоелектрична добротність  $ZT$  у [5] досягнута для складу 0.0028 ат. часток., хоча  $ZT_{avg}$  таким же високим є і для складів з дещо меншим вмістом йоду (0.0007, 0.0012 та 0.0020 ат. часток.). Автори роботи [5] підкреслюють, що матеріал  $PbTe_{0.9993}I_{0.0007}$  має дуже стабільні та відтворювані властивості.

У [12] наведено переваги одночасного легування йодом та індієм, що пов'язується зі створенням домішкою In енергетичної підзони та особливостями її заповнення електронами завдяки присутності у кристалі домішки йоду. Проте, значення  $ZT$  авторами отримано приблизно такі ж як і у роботі [10].

Для матеріалів р-типу провідності на основі сполук  $A^4B^6$  одні з найбільш високих значення  $ZT$  отримано для твердих розчинів  $Ge_{1-x-y}Pb_xBi_yTe$ . Зокрема, позитивний вплив Bi та Pb на властивості  $GeTe$  продемонстровано у роботі [13]. Для синтезу матеріалу використовували чисті (99.999 %) елементи Ge, Te та Bi. Стехіометрично правильні кількості вихідних елементів завантажували у кварцову ампулу, яка герметично запаювалась при тиску  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  мбар. Ампули розміщували у плавильній печі та повільно нагрівали до 1223 К протягом 8 годин, потім утримували цю температуру 10 годин і поступово охолоджували до кімнатної температури протягом приблизно 6 годин. Отримані сплави вручну подрібнювали і консолідували методом іскрового плазмового спікання при температурі 750 К протягом 5 хв та осьовому тиску близько 60 МПа. Швидкість нагріву становила  $\sim 80$  К/хв. Отримані зразки, що характеризувались густиною  $> 98$  %, різали та шліфували для проведення термоелектричних вимірювань.

Дослідження показали, що завдяки заміщенню Ge атомами Bi відбувається зменшення концентрації дірок, що наближає положення рівня Фермі до оптимального. Це дозволяє матеріалу демонструвати високу безрозмірну термоелектричну добротність  $ZT$ , яка досягає  $ZT \approx 2$  при 800 К. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека характеризувалась максимумом при 750 К. Тоді як питома електропровідність та коефіцієнт теплопровідності в діапазоні 300–800 К є монотонно спадними функціями.

У роботі [14] при одночасному введенні і вісмуту, і свинцю вдалось досягти значень  $ZT > 2$ . Для синтезу термоелектричних сплавів  $Ge_{0.87}Pb_{0.13}Bi_{0.1}Te_{1.15}$  використовували чисті елементи Ge, Pb, Bi та Te. Компоненти завантажували у кварцові ампули, які герметично запаювали за тиску приблизно  $10^{-5}$  тор. Плавлення проводилося у коливальній печі при температурі 1273 К протягом години, що забезпечувало ефективне перемішування розплаву та однорідність рідкої фази. Після завершення плавлення ампули швидко охолоджували у воді, щоб зберегти сформовану кристалічну

структуру та знизити ризик утворення небажаних фаз. Отриманий злиток вручну подрібнювали до порошку з використанням агатової ступки та товкачика, забезпечуючи однорідний розмір частинок. Далі порошок ущільнювали методом іскрового плазмового спікання при температурі 823 К під тиском 25 МПа протягом 60 хв.

У отриманих зразках спостерігається значне зменшення граткової теплопровідності (до 50 %). Поєднання низької теплопровідності та оптимальної концентрації носіїв забезпечує високу термоелектричну добротність  $ZT$ , яка досягає значень  $\approx 2.1$  для складу  $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Bi}_{0.1}\text{Te}_{1.15}$ .

Серед інших матеріалів р-типу провідності на основі сполук  $A^4B^6$  слід, зокрема, згадати про тверді розчини  $\text{PbTe-PbSe-PbS}$  [15], [16] та  $\text{PbTe-SrTe}$  [17] додатково леговані Na. Зокрема, у роботі [16] для складу  $\text{PbTe}_{0.75}\text{PbSe}_{0.20}\text{PbS}_{0.05}$  800 К отримано  $ZT = 2.24$ . Для синтезу цього розчину автори використали попередньо отримані  $\text{PbSe}$  та  $\text{PbS}$ , що дозволило уникнути значних втрат селену та сірки під час плавлення. До них додавалися високочисті елементи Pb (99.999%), Te (99.999%) та Na (99.99%). Усі компоненти завантажувалися в кварцові ампули з внутрішнім вуглецевим покриттям, вакуумувалися ( $\sim 10^{-4}$  тор) і герметично запаювалися. Після цього ампули нагрівали до температури 1100 °С, витримували протягом 10 годин і швидко загартовували у холодній воді. Отримані злитки піддавалися відпалу при 500 °С упродовж 72 годин, після чого їх подрібнювали вручну та консолидували методом гарячого пресування. Пресування здійснювали в графітовій формі діаметром 12.7 мм при тиску 40 МПа, температурі 500 °С і вакуумному середовищі протягом 1 години.

Для зазначеного складу коефіцієнт Зеебека майже лінійно зростає зі збільшенням температури. Така поведінка пояснена авторами посиленням енергетичної селективності переносу носіїв заряду, що пов'язано із збіжністю валентних зон при високих температурах. Електропровідність сплаву зменшується з підвищенням температури, що є типовим для вироджених напівпровідників. Теплопровідність матеріалу також демонструє зниження зі збільшенням температури, що зумовлено ефективним розсіюванням фононів, зокрема за рахунок значного розупорядкування при одночасному заміщенні телуру і селеном, і сіркою.

## Розрахунок $ZT_{avg}$ та $T(x)$

На рисунку 1 наведено залежності  $ZT(T)$  для вище обговорених матеріалів n- та р-типу провідності, які, зокрема, наочно демонструють температурні діапазони ефективної роботи різних матеріалів. З усіх залежностей варто звернути увагу на нетипову залежність добротності від температури для твердого розчину р- $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Bi}_{0.1}\text{Te}_{1.15}$  досліджуваного у роботі [14]. Досягнення  $ZT \approx 2$  вже при 600 К та наявність плато при вищих температурах визначає перспективність даного складу для практичного застосування. Інші матеріали характеризуються типовими для цих сполук залежностями  $ZT(T)$ .

На основі наведених на рис. 1 залежностей проведено розрахунок  $ZT_{avg}$ . Для цього наведені у літературі залежності  $ZT(T)$  були оцифровані з кроком 5 К, а середні значення

знаходили як  $ZT_{avg} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ZT(T_i)$ . Нижні  $T_c$  та верхні  $T_h$  межі температурних діапазонів, разом із отриманими середніми значеннями  $ZT_{avg}$  для матеріалів n- та p-типів, подано у таблиці 1. Також в таблиці наведено максимальний коефіцієнт корисної дії матеріалу  $\eta$  при перетворенні теплової енергії в електричну розрахований на основі рівняння (2).

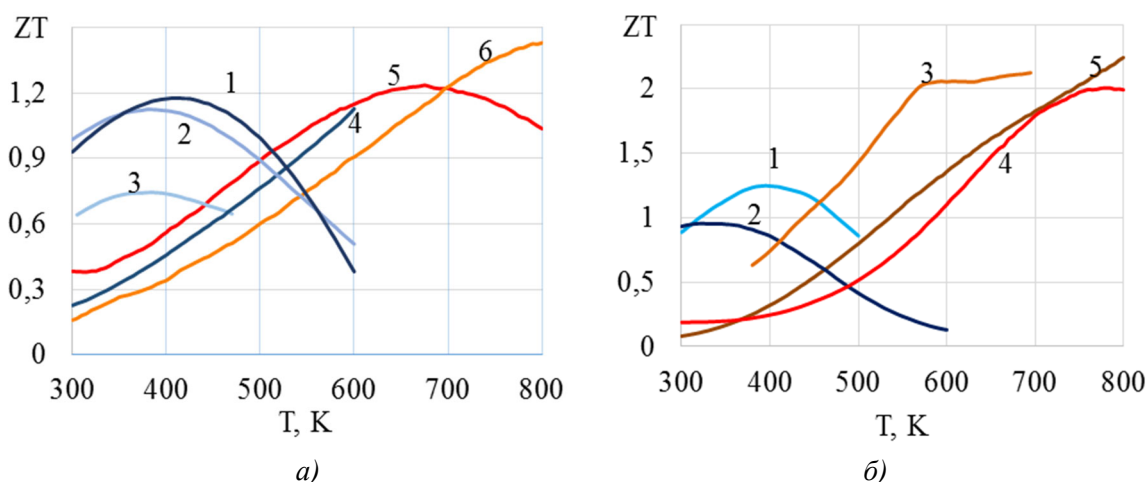


Рис. 1. Температурна залежність безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  для деяких матеріалів n-типу (а) та p-типу (б) провідності.

- а: 1 –  $Bi_2Te_{2.695}Se_{0.3}I_{0.005}$  [6], 2 –  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  [6], 3 –  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3} + nano\ Cu_2Te$  [7],  
 4 –  $PbTe:I (n = 1.8 \times 10^{19})$  [11], 5 –  $PbTe_{0.998}I_{0.002}$  [10], 6 –  $PbTe_{0.9993}I_{0.0007}$  [10];  
 б: 1 –  $Cu_{0.07}Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  [8], 2 –  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  [6], 3 –  $Ge_{0.87}Pb_{0.13}Bi_{0.1}Te_{1.15}$  [14],  
 4 –  $Ge_{0.96}Bi_{0.04}Te$  [13], 5 –  $PbTe_{0.75}PbSe_{0.20}PbS_{0.05}$  [16]

Таблиця 1

Розраховані значення  $ZT_{avg}$  та ККД  $\eta$  для матеріалів n- та p-типів провідності

	$T_h$ , К	$T_c$ , К	$ZT_{avg}$	$\eta$ , %
$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	600	300	0.94	10.3
$Bi_2Te_{2.695}Se_{0.3}I_{0.005}$	600	300	0.97	10.6
$PbTe_{0.9993}I_{0.0007}$	800	300	0.91	13.6
$PbTe_{0.998}I_{0.002}$	800	300	0.78	12.2
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	600	300	0.61	7.57
$Cu_{0.07}Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	500	300	1.11	8.8
$Ge_{0.87}Pb_{0.13}Bi_{0.1}Te_{1.15}$	695	380	1.59	12.8
$Ge_{0.96}Bi_{0.04}Te$	800	300	0.95	14
$PbTe_{0.75}PbSe_{0.20}PbS_{0.05}$	800	300	1.09	15.3

Тут варто звернути увагу на суттєвому впливі температури  $T_h$  та, особливо,  $T_c$  на результат розрахунку  $\eta$ . Верхня межа роботи матеріалу  $T_h$  визначається або значенням термоелектричної ефективності або термічною стабільністю його властивостей. В той же час нижня межа  $T_c$  зазвичай визначається практичними способами охолодження холодного кінця термоелемента. Зазвичай вона оціночно приймається не вищою за

100 °С, хоча теоретично може бути і нижчою за 0 °С. І тут важливо, що при однаковому  $ZT_{avg}$  і  $\Delta T$  ККД буде зростати зі зменшенням  $T_c$  (рис. 2).

Більш коректного результату при оцінці  $ZT_{avg}$ , а тоді й ККД, можна досягти якщо проводити усереднення не по діапазону температур, а по реальному розподілу температур вздовж термоелемента. Відомо, що такий розподіл дещо відрізняється від лінійного, особливо при протіканні в ньому струму, внаслідок виділення тепла Джоуля та виділення (якщо напрям струму співпадає з напрямком теплового потоку) або поглинання (якщо вони протилежні) тепла Томсона. На рис. 3 наведено розраховані розподіли температур вздовж термоелемента у формі прямокутного паралелепіпеда при фіксованих значеннях температур на його кінцях для деяких матеріалів з таблиці 1. Розрахунок проводили на основі рівняння [18]:

$$\frac{d}{dx} \left( k \frac{dT}{dx} \right) + \frac{j^2}{\sigma} - jT \frac{dS}{dT} \frac{dT}{dx} = 0 \quad (5)$$

з граничними умовами  $T(0) = T_h$ ,  $T(L) = T_c$ , а  $j = I \cdot L/A$ , де  $I$  – сила струму у зразку,  $L$  – довжина зразка,  $A$  – площа поперечного перерізу зразка. Тут другий доданок враховує тепло Джоуля, а третій – тепло Томсона. Втрати тепла через бічні грані вважали відсутніми. Враховано, що напрям струму через зразок співпадає з напрямком теплового потоку. Розмір термоелемента:  $L = 1$  см для середньотемпературних матеріалів та  $L = 0.4$  см для низькотемпературних,  $A = 0.5 \cdot 0.5$  см<sup>2</sup>.

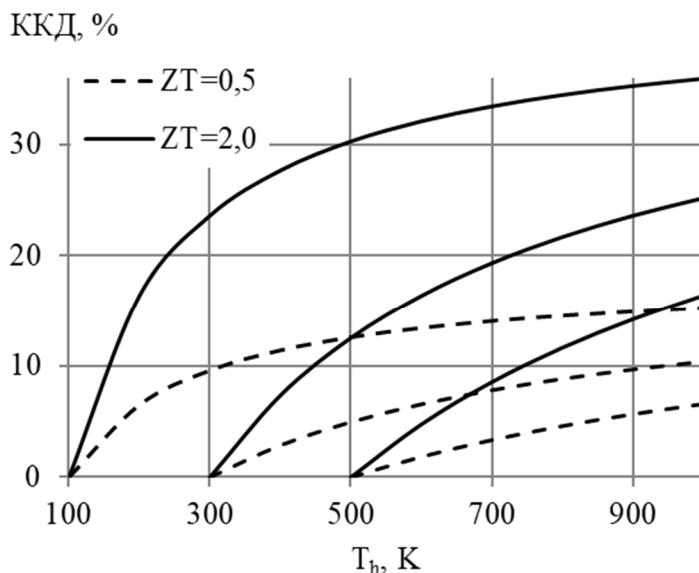


Рис. 2. Залежність коефіцієнта корисної дії від температури гарячого кінця за температур холодного 100 К, 300 К і 500 К для  $ZT_{avg} = 0.5$  (штрихована крива) та  $ZT_{avg} = 2.0$  (суцільна крива)

Штриховою лінією на рис. 3 наведено залежність  $T(x)$  для випадку коли коефіцієнт теплопровідності строго визначається залежністю  $k = B/T$  при струм  $I = 0$  А. Важливо, що у цьому випадку  $T(x)$  не залежить від величини  $B$ :

$$T = T_h \left( \frac{T_h}{T_c} \right)^{-x/L} \quad (6)$$

На рис. 4 наведені експериментальні залежності термоелектричних параметрів з робіт [6–17]. Видно, що для n- та р-типу провідності матеріалів на основі РbТе лише в області 700–800 К, внаслідок впливу біполярної складової, залежність  $k(T)$  відрізняється від близької до  $1/T$ . Тому для сполук на основі РbТе залежності  $T(x)$  отримані з (6) практично співпадають з реальними, отриманими на основі формули (5). В той же час, для сполук ВіТеSe та ВіSbТе спостерігається суттєва відмінність.

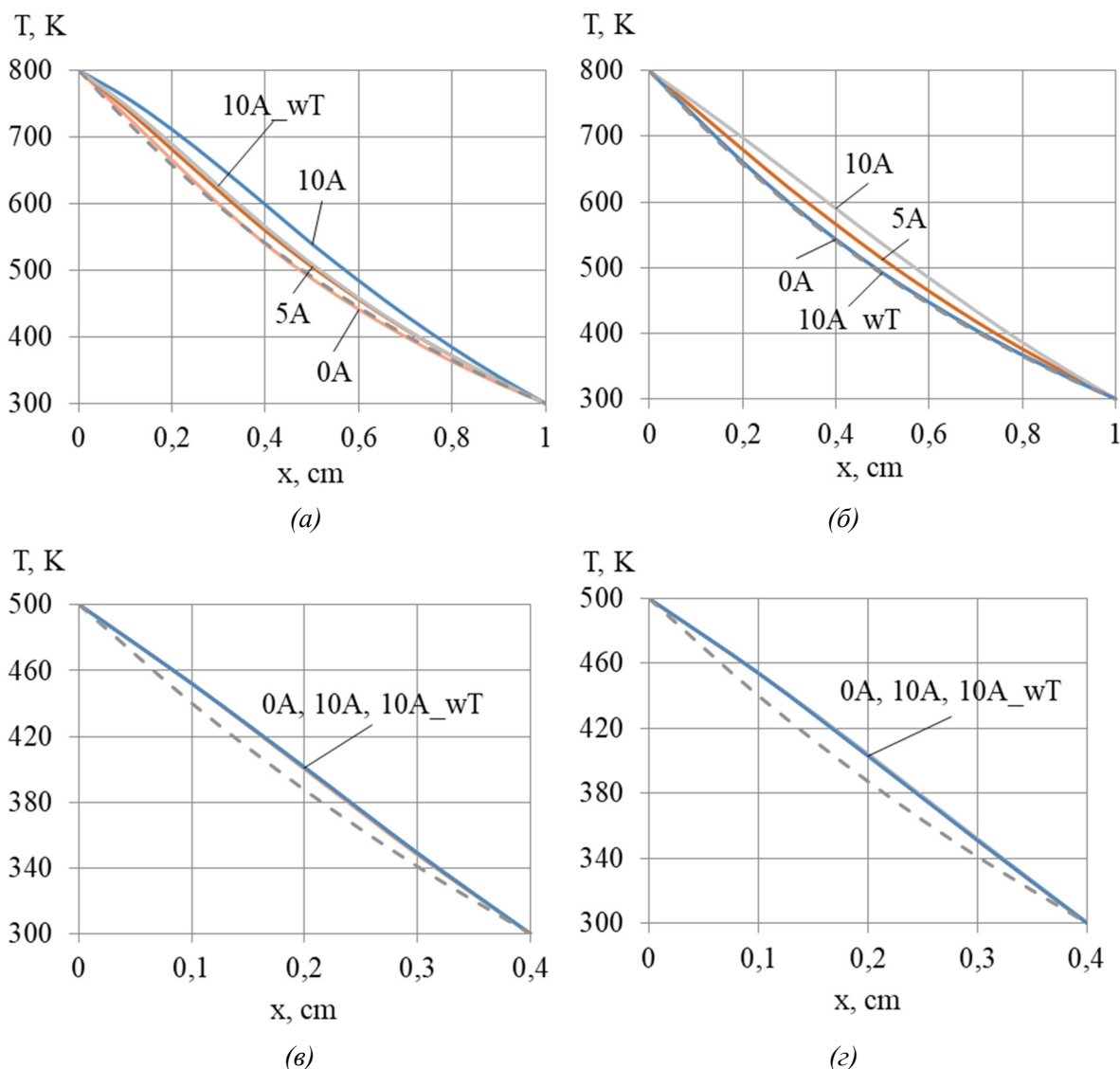


Рис. 3. Розподіл температури вздовж зразків  $PbTe_{0.9997}I_{0.0007}$  (а),  $PbTe-PbSe-PbS:Na$  (б),  $Bi_2Te_{2.695}Se_{0.3}I_{0.005}$  (в),  $Si_{0.07}Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  (г) при фіксованих температурах гарячого (800 К або 500 К) та холодного (300 К) кінців

Проходження струму призводить до зміни температури вдовж зразка. Згідно з літературними даними, оптимальні значення струму у термоелементах, при яких досягається максимальні ККД, зазвичай не перевищують 5 А. Згідно з результатами проведеного розрахунку, за такого струму температура на середині зразка для

аналізованих матеріалів на основі сполук  $A^4B^6$  підвищується приблизно на 20 К. За 10 А ця величина становить близько 40 К для р-PbTe-PbSe-PbS:Na та близько 50 К для n-PbTe:I. При цьому, для матеріалу n-типу провідності внесок тепла Томсона є співмірний з теплом Джоуля, а для р-типу значно більший за нього. Очевидно, що це пов'язано з більш різким ростом коефіцієнта Зеебека з підвищенням  $T$  (рис. 4, а), оскільки коефіцієнт Томсона пропорційний  $dS/dT$  ( $\tau = T \cdot dS/dT$  [19]).

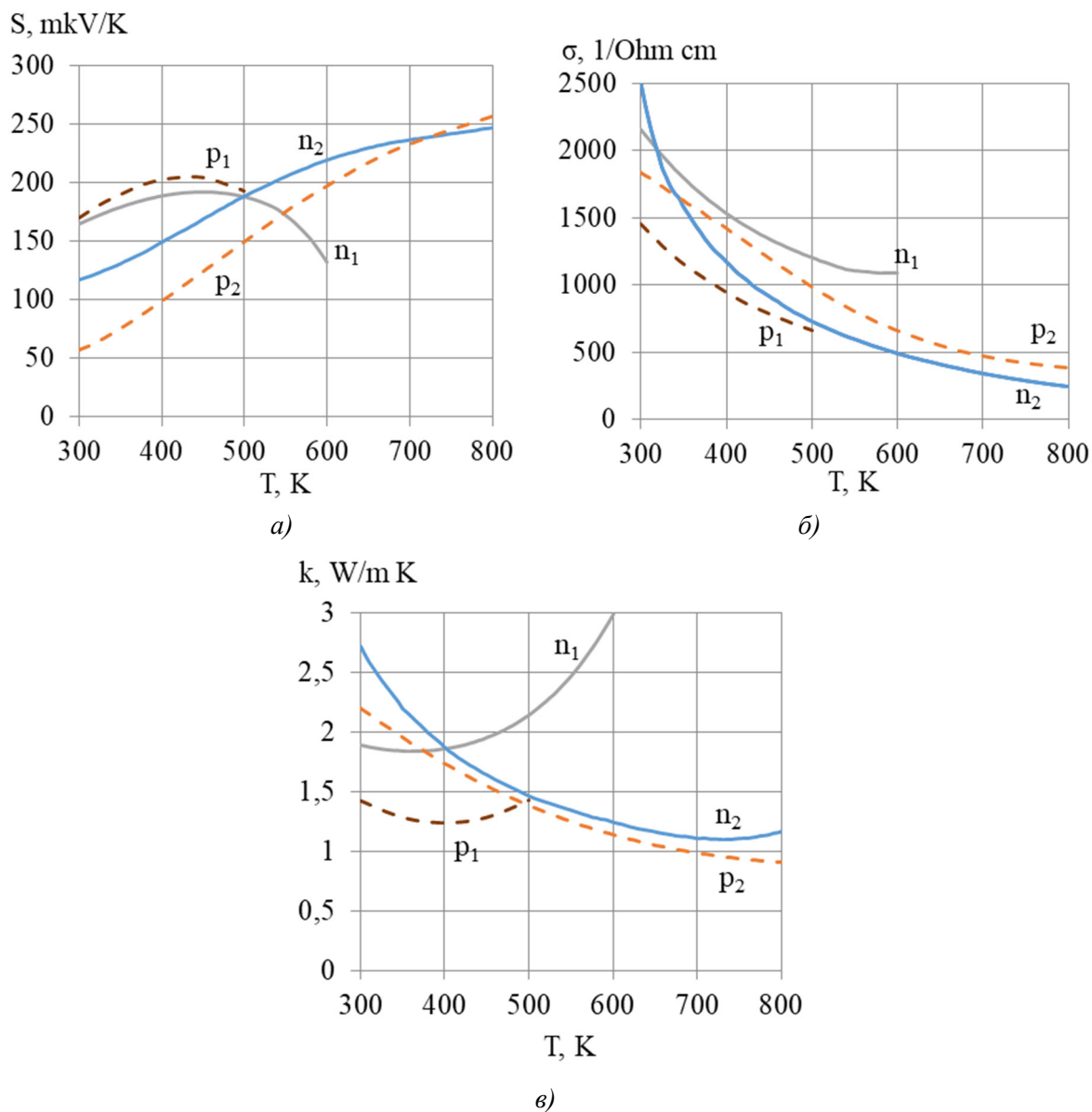


Рис. 4. Температурні залежності основних термоелектричних параметрів (а – коефіцієнт Зеебека  $S$ , б – питома електропровідність  $\sigma$ , в – коефіцієнт теплопровідності  $k$ ) для матеріалів  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.695}\text{Se}_{0.310.005}$  ( $n_1$ ) [6],  $\text{PbTe}_{0.9997}\text{I}_{0.0007}$  ( $n_2$ ) [10],  $\text{Cu}_{0.07}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  ( $p_1$ ) [8],  $\text{PbTe-PbSe-PbS:Na}$  ( $p_2$ ) [16]

У випадку низькотемпературних матеріалів зміна  $T(x)$  внаслідок виділення тепла Джоуля і Томсона становить лише кілька десятків Кельвіна. В першу чергу це зумовлено меншою різницею робочих температур на кінцях, а, по друге, меншим вибраним

розміром (довжиною) зразка. Визначена різниця температур вибрана виходячи з стандартного робочого діапазону для цих матеріалів, а менший розмір зразка для низькотемпературних матеріалів вибрано виходячи з бажання витримати однакову різницю температур на одиницю довжини для середньотемпературних і низькотемпературних матеріалів – 500 К/см. Якщо спробувати порахувати для низькотемпературних матеріалів розподіл  $T(x)$  в діапазоні 300–800 К, то внесок теплот значно зростає, в першу чергу тепло Джоуля, оскільки за високих  $T$  питома електропровідність матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  менша за відповідну величину для матеріалів на основі  $PbTe$  і залежності  $T(x)$  будуть аналогічними до отриманих для середньотемпературних матеріалів. Але, зрозуміло, що такий діапазон не відповідає реальним робочим можливостям матеріалу.

У таблиці 2 наведено значення ККД, розраховані як середні по розподілу температур для термоелементів  $n$ - і  $p$ -типу провідності на основі  $PbTe$ . Бачимо, що зміни числових значень ККД при зміні способу розрахунку  $ZT_{avg}$  становлять до 2 відсотків. Якщо аналізувати відносні зміни, то це становитиме в околі 10 %. Для низькотемпературних матеріалів якісно ефекти будуть аналогічні, але числові значення змін не перевищуватимуть кількох десятих відсотка.

*Таблиця 2*

*Розраховані значення  $ZT_{avg}$  та ККД  $\eta$  з врахуванням розподілу температури вздовж зразка  $T(x)$  для двох матеріалів  $n$ - і  $p$ -типу провідності при  $T_c = 300$  К,  $T_h = 800$  К*

Характер залежності $T(x)$	n-PbTe <sub>0.9993</sub> І <sub>0.0007</sub>		p-PbTe <sub>0.75</sub> PbSe <sub>0.20</sub> PbS <sub>0.05</sub>	
	$ZT_{avg}$	$\eta$ , %	$ZT_{avg}$	$\eta$ , %
Лінійна	0.91	13.6	1.10	15.4
Згідно виразу (6)	0.83	12.8	0.93	13.8
Розраховано з виразу (5) при $I = 5$ А	0.85	13.0	1.00	14.4

### Оцінка $\eta$ для сегментних термоелементів на основі матеріалів $A^4B^6$ та $A^5_2B^6_3$

Використання сегментних термоелементів, тобто послідовно з'єднаних двох матеріалів одного типу провідності один з яких проявляє вищу термоелектричну добротність при нижчих температурах, а інший при вищих, сприяє підвищенню середнього значення  $ZT_{avg}$  на всьому робочому інтервалі 300–800 К, що призводить до зростання ККД. Таким чином, сегментація дозволяє компенсувати падіння добротності

поза температурою, що відповідає піковим значенням  $ZT$  окремих матеріалів і забезпечує ефективніше використання температурного градієнта. Тверді розчини на основі сполук  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та  $\text{PbTe}$  часто досліджуються в якості матеріалів для низькотемпературного та високотемпературного сегменту термоелемента, відповідно. Наведені у літературі приклади створення модулів на основі сегментних термоелементів з використанням вищезгаданих матеріалів підтверджують їх технологічну сумісність та відсутність критичних проблем при поєднанні у межах однієї вітки за умови правильного вибору температури контакту і технології з'єднання [4, 20–25].

Серед наведених на рис. 1 залежностей  $ZT(T)$  для оцінки ККД сегментної вітки вибрано матеріали n-  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.695}\text{Se}_{0.3}\text{I}_{0.005}$  та n-  $\text{PbTe}_{0.9997}\text{I}_{0.0007}$  для вітки n-типу і p- $\text{Cu}_{0.07}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  та p-  $\text{PbTe}_{0.75}\text{PbSe}_{0.20}\text{PbS}_{0.05}\text{Na}$  для вітки p-типу. Температура при якій залежності  $ZT(T)$  для кожної з цих пар перетинаються можна використати для визначення розмірів віток, використовуючи при цьому розраховані вище залежності  $T(x)$ . Більш коректне значення цієї температури, що враховує умову мінімізації втрат потужності на секціях з високим опором і малою термо-е.р.с. [4], визначається точкою перетину залежностей

$$s(T) = \frac{Z(T)}{(1+\sqrt{1+Z(T)\cdot T})\cdot s(T)} \quad (7)$$

для кожної з пар матеріалів n- та p-типу провідності. Визначена таким чином температура контакту низькотемпературного та високотемпературного сегменту становить 525 К для матеріалів n-типу, та 475 К для матеріалів p-типу. Ці значення дещо відрізняються від отриманих з перетину  $ZT(T)$  на рис. 1: 510 К для матеріалів n-типу та 505 К для матеріалів p-типу.

Використовуючи ці значення температур,  $ZT_{avg}$  для сегментної вітки розраховувалась як середнє арифметичне в інтервалі температур 300–800 К:

$$ZT_{avg} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ZT_{segm}(T_i). \quad (8)$$

Тут

$$ZT_{segm}(T) = \begin{cases} ZT_L(T), & \text{при } T \leq T_{cont} \\ ZT_H(T), & \text{при } T > T_{cont} \end{cases}. \quad (9)$$

Для сегментної вітки n-типу провідності отримано середнє значення добротності  $ZT_{avg}^n = 1.12$ , а відповідне значення ККД становить 15.55 %. Для сегментної вітки p-типу провідності отримано  $ZT_{avg}^p = 1.12$ , а ККД становить 17.77 %. Приріст ККД сегментованих віток, порівняно з віткою лише з матеріалу на основі  $\text{PbTe}$ , становить близько 2 %. У відносних одиницях це близько 15 %. Оскільки проведений розрахунок не враховує опори контактів та перехідних шарів, то отримані значення є дещо завищеними. Порівнюючи з літературними даними, отриманими на основі послідовного розрахунку на основі рівнянь теплового потоку та заряду, можна зробити висновок, що завищення становить 3–5 %. Проте, відносна оцінка приросту величини  $\eta$  цілком

відповідає літературним даним. Якщо врахувати реальний розподіл температури при розрахунках за виразами (8–9), то можна досягнути кращого узгодження і абсолютних значень  $\eta$  для сегментної вітки.

Щодо оцінки відносного розміру секцій, то з аналізу рис. 3 бачимо, що температура 500 К для термоелементів на основі РbТе досягається на відстані 0.5–0.6 мм від гарячого кінця. Звісно така оцінка розміру гарячої секції є неточною, оскільки не враховує збурення теплового потоку в околі контакту двох секцій. Але враховуючи, що термоелемент не завжди працює за оптимальних умов, то такого наближення може бути достатньо для попередньої напівкількісної оцінки.

Варто зазначити, що для досягнення максимальної ефективності роботи термоелектричних модулів площа поперечного перерізу віток n- і p-типу повинні задовольняти умову [14]

$$\frac{A_n}{A_p} = \sqrt{\frac{\sigma_p \cdot \kappa_p}{\sigma_n \cdot \kappa_n}}. \quad (10)$$

У нашому випадку дане відношення було розраховане як

$$\frac{A_n}{A_p} = \left( \sum_{T_c}^{T_h} \sqrt{\frac{\sigma_p(T) \cdot \kappa_p(T)}{\sigma_n(T) \cdot \kappa_n(T)}} \Delta T \right) / (T_h - T_c). \quad (11)$$

Для вибраної комбінації матеріалів отримане оптимальне співвідношення площ поперечного перерізу віток становить  $A_n/A_p \approx 0.92$ , що узгоджується з літературними даними для аналогічних матеріалів.

## Висновки

Розраховано профіль температури вздовж термоелементів на основі матеріалів  $A^4B^6$  та  $A^5_2B^6_3$  при фіксованих температурах його кінців та досліджено вплив нелінійності  $T(x)$  на середнє значення безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT_{avg}$  та коефіцієнту корисної дії визначеного на його основі.

Встановлено, що при розрахунку  $ZT_{avg}$  шляхом усереднення  $ZT$  не в заданому температурному діапазоні, а з врахуванням реального температурного розподілу вздовж зразка, отримані значення відрізняться до 10 %, а розраховані на їх основі значення ККД – до 2 %.

Показано, що використовуючи формулу для максимального ККД термоелемента можна коректно оцінити приріст даної величини для сегментного термоелемента, тоді як абсолютні значення виходять завищеними на кілька відсотків.

## Інформація про авторів

Кулик О.Г. – аспірант кафедри фізики та астрономії, Карпатський національний університет імені Василя Стефаника.

Шмигельський Я.В. – аспірант кафедри фізики та астрономії, Карпатський національний університет імені Василя Стефаника.

Павлюк М.Ф. – к.ф.-м.н, доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки, Карпатський національний університет імені Василя Стефаника.

Горічок І.В. – д.ф.-м.н, професор, професор кафедри фізики та астрономії, Карпатський національний університет імені Василя Стефаника.

## Література

1. Zoui M.A., Bentouba S., Stocholm J.G., Bourouis M. (2020). A review on thermoelectric generators: Progress and applications. *Energies*, 13, 3606. <https://doi.org/10.3390/EN13143606>
2. Chen L., Liu R., Shi X. (2021) Thermoelectric Materials and Devices. *Amsterdam: Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/c2018-0-02472-x>
3. Petsagkourakis I., Tybrandt K., Crispin X., Ohkubo I., Satoh N., Mori T. (2018). Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation. *Science and Technology of Advanced Materials*. 19, 836–862. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1530938>
4. Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2014). Calculation of segmented modules based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  /  $\text{PbTe}$  for thermoelectric generators. *Physics and Chemistry of the Solid State*, 15, 2, 413–417.
5. Goldsmid H.J. (2010). Introduction to Thermoelectricity. *Heidelberg: Springer*, 2010.
6. Maksymuk M., Dzundza B., Matkivsky O., Horichok I., Shneck R., Dashevsky Z. (2022). Development of the high performance thermoelectric uncouple based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compounds. *Journal of Power Sources*, 530, 231301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231301>
7. Jung Y.-J., Kim H.-S., Won J.H., Kim M., Kang M., Jang E.Y., Binh N.V., Kim S.-I., Moon K.-S., Roh J.W., Nam W.H., Koo S.-M., Oh J.-M., Cho, J.Y., Shin W.H. (2022). Thermoelectric properties of  $\text{Cu}_2\text{Te}$  nanoparticle incorporated n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . *Materials*, 15, 6, 2284. <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/6/2284>
8. Madavali B., Sharief P., Park K.-T., Song G., Back S.-Y., Rhyee J.-S., Hong S.-J. (2021). Development of high-performance thermoelectric materials by microstructure control of p-type  $\text{BiSbTe}$  based alloys fabricated by water atomization. *Materials*, 14, 17, 4870.
9. Khshanovska O., Parashchuk T., Horichok I. (2023). Estimating the upper limit of the thermoelectric figure of merit in n- and p-type  $\text{PbTe}$ . *Materials Science in Semiconductor Processing*, 160, 107428. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107428>
10. LaLonde A.D., Pei Y., Snyder G.J. (2011). Reevaluation of  $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$  as high-performance n-type thermoelectric material. *Energy & Environmental Science*, 4, 6, 2090. <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee01314a>
11. Pei Y., LaLonde A.D., Wang H., Snyder G.J. (2012). Low effective mass leading to high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 7, 7963. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee21536e>

12. Parashchuk T. Defect state engineering in chalcogenide materials for efficient energy conversion // XX International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Materials. Ivano-Frankivsk, October 06-10, 2025. p.131.
13. Dashevsky Z., Horichok I., Maksymuk M., Muchtar A.R., Srinivasan B., Mori T. (2022). Feasibility of high performance in p-type  $Ge_{1-x}Bi_xTe$  materials for thermoelectric modules. *Journal of the American Ceramic Society*, 105, 6, 4500–4511. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.18371>.
14. Gelbstein Y., Davidow J. (2014) Highly efficient functional  $Ge_xPb_{1-x}Te$  based thermoelectric alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 37, 20120–20126. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp02399d>
15. Qin B., Hu X., Zhang Y., Wu H., Pennycook J.St., and Zhao L.-D. (2019). Comprehensive Investigation on the Thermoelectric Properties of p-Type PbTe-PbSe-PbS Alloys. *Advanced Electronic Materials*, 5, 12, 1900609. <http://dx.doi.org/10.1002/aelm.201900609>
16. Ginting D., Lin C.-C., Rhyee J.-S. (2019). Synergetic approach for superior thermoelectric performance in PbTe–PbSe–PbS quaternary alloys and composites. *Energies*, 13, 1, 72. <http://dx.doi.org/10.3390/en13010072>
17. Biswas K., He J., Blum I.D., Wu C.-I., Hogan T.P., Seidman D.N., Druvid V.P., Kanatzidis M.G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489, 7416, 414–418. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11439>
18. Pei J., Li L.L., Liu D.W., Zhang B.P., Xiao Y. & Li J.F. (2019). Development of integrated two-stage thermoelectric generators for large temperature difference. *Sci China Tech Sci*, 2019, 62, 1596–1604. <https://doi.org/10.1007/s11431-019-9498-y>
19. Anatyshuk L.I. (1979). *Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook*. Kyiv: Naukova Dumka, 676.
20. Ouyang Z., Li D. (2016). Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances. *Scientific Reports*, 6, 1, 24123. <http://dx.doi.org/10.1038/srep24123>
21. Vikhor L.N., Anatyshuk L.I. (2009). Generator modules of segmented thermoelements. *Energy Conversion and Management*, 50, 9, 2366–2372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.020>
22. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Strutynska L.T., Termena I.S. (2011). Segmented generator modules using  $Bi_2Te_3$ -based materials. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40, 5, 957–961. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1468-x>
23. Shu G., Ma X., Tian H., Yang H., Chen T., Li X. (2018). Configuration optimization of the segmented modules in an exhaust-based thermoelectric generator for engine waste heat recovery. *Energy*, 160, 612–624. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.175>
24. Hong M., Zheng K., Lyv W., Li M., Qu X., Sun Q., Xu S., Zou J., Chen Z.-G. (2020). Computer-aided design of high-efficiency GeTe-based thermoelectric devices. *Energy & Environmental Science*, 13, 6, 1856–1864. <http://dx.doi.org/10.1039/d0ee01004a>
25. Hung L.T., Nong N.V., Han L., Bjork R., Ngan P.H., Holgate T.C., Balke B., Snyder G.J.,

Linderoth S., Pryds N. (2015). Segmented thermoelectric oxide-based module for high-temperature waste heat harvesting. *Energy Technology*, 2015, 3, 11, 1143–1151. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201500176>

**O.H. Kulyk** (<https://orcid.org/0009-0001-2499-6813>),  
**Y.V. Shmyhelskyi** (<https://orcid.org/0009-0004-3577-6877>),  
**M.F. Pavlyuk** (<https://orcid.org/0000-0002-5663-2918>),  
**I.V. Horichok** (<https://orcid.org/0000-0001-9748-3288>)

Vasyl Stefanyk Carpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

### **Calculation of the Average Figure of Merit $ZT_{avg}$ of Thermoelement Material Taking into Account its Temperature Profile**

*The paper analyzes the differences in the average values of the dimensionless thermoelectric figure of merit  $ZT_{avg}$  when averaging over the operating temperature range with and without taking into account the real temperature distribution along the legs. The temperature distribution along the thermoelements is calculated based on some low-temperature (based on  $Bi_2Te_3$ ) and medium-temperature (based on  $PbTe$ ) materials. The maximum efficiency  $\eta$  is estimated based on the dependence  $\eta = f(ZT_{avg})$  for the considered materials and their series-connected combinations, as the basis for segment thermoelements.*

**Keywords:** thermoelectric materials, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit, efficiency.