

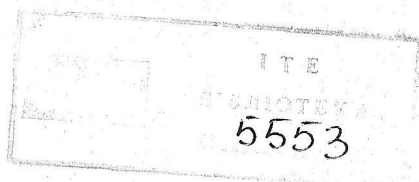
А. А. БУРЯК
Н. Б. КАРПОВА

ОЧЕРКИ РАЗВИТИЯ
ТЕРМО-
ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

А. А. БУРЯК
Н. Б. КАРПОВА

ОЧЕРКИ РАЗВИТИЯ ТЕРМО- ЭЛЕКТРИЧЕСТВА



КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1988

УДК 537.32

Очерки развития термоэлектричества / Буряк А. А., Карпова Н. Б.; Отв. ред. Анатычук Л. И.; АН УССР. Ин-т физики.— Киев : Наук. думка, 1988.— 280 с.— ISBN 5-12-009286-1.

В монографии рассматриваются история открытия термоэлектрических эффектов, основные направления практического применения термоэлектричества, а также перспектива развития термоэлектрического метода преобразования энергии.

Для специалистов в области термоэлектрического преобразования энергии, а также всех интересующихся историей науки.

Ил. 84. Табл. 7. Библиогр.: с. 234—275.

Ответственный редактор *Л. И. Анатычук*

Утверждено к печати ученым советом
Института физики АН УССР

Редакция физико-математической литературы

Редакторы *Б. В. Хитровская, А. Я. Бельдий*

Б $\frac{1402000000-492}{M221(04)-88}$ КУ-4-596-88

ISBN 5-12-009286-1

© Издательство «Наукова думка», 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

История термоэлектричества насчитывает почти 200 лет. Изучению термоэлектрических явлений посвятили свои исследования тысячи людей. Имена многих из них незаслуженно забыты, однако их деятельность была не напрасной. Они провели огромное число экспериментов и выдвинули множество теорий для их объяснения, обеспечили необходимую полноту наблюдений и вычислений, сконструировали многочисленные приборы и установки. Обобщение результатов, полученных экспериментаторами, теоретиками и инженерами, позволило раскрыть большие возможности, заложенные в термоэлектрическом методе преобразования энергии, и пробудило интерес к дальнейшим изысканиям в этой области.

Важную роль в развитии термоэлектричества сыграли отечественные ученые (М. П. Авенариус, П. Н. Лебедев, Н. А. Гезехус и др.), которым принадлежит приоритет открытий и изобретений во многих направлениях термоэлектричества.

Следует отметить, что, несмотря на широкие исследования по термоэлектричеству, выполненные учеными XIX — первой половины XX в., долгое время оно, по образному выражению А. Ф. Иоффе, находилось «на задворках физики, рядом с флуоресценцией, пьезоэлектричеством и другими мелкими фактами, украшающими курс физики эффектными лекционными опытами» (Иоффе А. Ф. Избранные труды. — Л.: Наука, 1975. — Т. 2. — С. 305). Лишь в 50-е годы благодаря достижениям советских физиков термоэлектрический метод преобразования энергии оказался на переднем плане науки и техники. Именно в нашей стране была разработана теория полупроводниковых термоэлементов и созданы первые образцы полупроводниковых термогенераторов и термоохладителей, получивших широкое использование.

До настоящего времени в литературе еще недостаточно освещен вопрос о возникновении и развитии термоэлектричества. Отсутствуют публикации, посвященные его истории. Трудно оценить влияние истории науки на развитие всей системы знаний. Ее сущность хорошо определил М. В. Келдыш в речи на XIII Международном конгрессе по истории науки: «... Для правильного понимания процесса развития науки, стимулирования развития ее важнейших направлений громадное значение имеет изучение истории науки, ее генезиса, тенденций ее развития, ее связей со всей историей общества. Вместе с тем история науки воскрешает перед нами захватывающую картину проникновения человеческого гения в глубочайшие тайны мироздания, величайшие проявления

человеческого интеллекта и примеры борьбы во имя истины» (Вопросы истории естествознания и техники.— 1980.— № 1.— С. 133).

Поэтому исследования основных этапов развития термоэлектричества остаются актуальными со времени его открытия до наших дней. Изучение особенностей развития данного научно-технического направления в прошлом, его современного состояния может дать важную информацию, необходимую для достаточно обоснованного прогноза путей дальнейшего развития термоэлектричества, определения места и значимости рассматриваемого направления в будущем. Кроме того, исторический анализ термоэлектричества, ход развития которого представляет собой сложный, многогранный процесс человеческого познания, позволяет раскрыть важные его детали, проследить механизм открытия новых закономерностей, а также оградить исследователей и разработчиков от повторения ошибок их предшественников. Известно, что многие идеи или научные данные находят практическое применение только тогда, когда технический прогресс достигает уровня, при котором возможна их реализация. Изучение тех или иных конкретных ситуаций в термоэлектричестве, анализ теоретических представлений и технических решений прошлого является основой для их переосмысления, выявления их применений в современных условиях.

Настоящая монография посвящена истории термоэлектричества — описанию процесса его становления и развития, открытию основных термоэлектрических эффектов. Кратко описана их физическая сущность. Рассмотрены основные направления термоэлектричества и показано их взаимное влияние, а также их связь с иными научно-техническими направлениями. Каждое направление охарактеризовано не только в историческом аспекте, но и с точки зрения современного состояния и перспектив дальнейшего развития.

При написании использован большой фактический материал, охватывающий период с 1794 г. до начала 80-х годов нашего столетия. Авторы сочли необходимым сохранить условные обозначения, единицы измерения и терминологию, принятые в оригинальных работах, чтобы не вносить ошибки в приводимые данные.

Авторы выражают искреннюю признательность Л. И. Анатычуку, Л. С. Кременчугскому и А. Р. Роголю за ценные рекомендации и полезные замечания, которые учтены при подготовке рукописи к печати, а также В. И. Боднаруку, Л. П. Булату, Б. Н. Демчуку, Л. А. Иоффе, О. Я. Лусте, А. П. Мельнику и В. В. Разинькову за помощь в подборе материала. Авторы с благодарностью примут критические замечания и пожелания читателей.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ
РАЗВИТИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

1.1. Открытие основных термоэлектрических эффектов

Общепринято связывать начало исследований по термоэлектричеству с именем немецкого физика Т. Зеебека, изучавшего воздействия разности температур на цепь из двух различных металлов. Однако первые непосредственные наблюдения термоэлектрического эффекта были осуществлены профессором Павийского университета А. Вольтой в 1794 г. и описаны им в письмах к профессору физики Туринского университета А. Вассали [26]. Эти письма, под названием «Новая статья о животном электричестве», послужили основой развития науки об электрических явлениях и поставили А. Вольту в ряд выдающихся физиков XVIII в.

В начале своей научной деятельности Вольта был приверженцем физиологической теории электричества, выдвинутой его соотечественником Л. Гальвани. Позднее он осознал, что первоначальной причиной электрического тока являются сами металлы вследствие их различия. Его опыты были чрезвычайно просты. Как и Гальвани, Вольта использовал лягушку, но у него она служила в качестве прибора, «намного превосходящего по чувствительности наиболее тонкие электрометры с золотым листочком» [12, с. 381]. «Согнув дугу из толстой железной проволоки, грубой и гибкой, — пишет Вольта, — и погрузив оба ее конца в два стакана с водою, в которую была помещена только что тщательно препарированная лягушка, таким образом, что ее задние лапки находились в одном стакане, а спина или позвоночник... в другом стакане, мне удавалось заставлять ее сокращаться и подпрыгивать» [12, с. 351].

В ходе исследований Вольта заинтересовался тем, каким образом можно получить сокращение мышц лягушки, если предположить, что дуга будет из достаточно однородного металла и не будет оказывать воздействия на лягушку. «...Я опускал на какие-нибудь полминуты конец такой дуги в кипящую воду, — описывает свои действия Вольта, — извлекал его оттуда и, не давая ему времени остыть, возвращался к опыту с двумя стаканами холодной воды. И вот тогда-то лягушка в воде и начинала сокращаться, и это происходило даже два, три, четыре раза при повторении опыта до тех пор, пока конец железа, погружавшийся раньше в горячую воду не остывал ... и дуга становилась вновь совершенно неспособной возбуждать у животного судороги» [12, с. 352].

Возбуждение электричества при нагреве проводника явилось первым наблюдением термоэлектрического эффекта. Аналогичные термоэлектрические явления в цепях, состоящих из электролита и металлического электрода, обнаружили немецкие физики И. Риттер (1798) и И. Швейггер (1810) [61]. Их исследования так же, как и исследования Вольты, не имели большого научного значения, однако с них начинается отсчет истории термоэлектричества.

Т. Зеебек, очевидно не знакомый с работами своих предшественников, в августе 1821 г. на заседании Берлинской академии наук сообщил об открытии нового эффекта, который первоначально назывался термомагнетизмом и заключался, по его словам, в магнитной поляризации металлов, вызванной разностью температур. Зеебек не скрывал, что это явление он обнаружил случайно. Зеебек, как известно, был ярким противником утверждавшегося в то время в физике электромагнетизма. Опыты Х. Эрстеда, демонстрировавшие магнитное действие проводника с током, казалось бы, убедительно свидетельствовали о том, что между электрическими и магнитными явлениями существует тесная взаимосвязь. Но Зеебек, отстаивавший свою точку зрения на различную природу этих явлений, не хотел принимать во внимание очевидные факты. Он пытался обнаружить другие закономерности, противоречащие опытам Эрстеда. Зеебек понимал, что не сможет полностью опровергнуть экспериментальные результаты Эрстеда. Доказать, что магнитное действие тока не носит универсальный, обязательный характер, а является просто частным случаем из множества наблюдаемых в природе явлений, на которые не могут опираться солидные физические теории, — это было, по мнению Зеебека, в его силах. Для подтверждения своей гипотезы он провел довольно простые опыты (рис. 1.4). Висмутовый стержень, концы которого соединялись медной проволокой, и магнитная стрелка, помещенная внутри этого замкнутого контура, — вот все, что потребовалось Зеебеку для открытия нового явления, принесшего впоследствии ему всемирную известность. Предметом изучения в данном опыте явились места контакта висмута с медью, так как в них, согласно Зеебеку, должны были проявиться магнитные свойства. Магнитный эффект в контуре просто при контакте двух материалов не был обнаружен. Когда Зеебек, намереваясь улучшить контакт, прижал медную проволоку к висмуту пальцами, магнитная стрелка отклонилась. Проанализировав результаты опытов, Зеебек сделал вывод о том, что «разность температур в местах соприкосновения металлической цепи является источником освобождающегося магнетизма, причиной магнитных действий» [62, с. 11]. При этом величина и направление воздействия на магнитную стрелку зависели от степени нагрева и от материалов, из которых изготовлен исследуемый контур.

Зеебек полагал, что явление термомагнетизма само по себе подтверждает правильность его представлений о различной природе электрических и магнитных сил. Кроме того, Зеебек считал, что это явление как нельзя лучше объясняет возникновение земного магнетизма: магнитные свойства Земли он связывал с воздействием разности температур между полюсами и экватором на различные участки

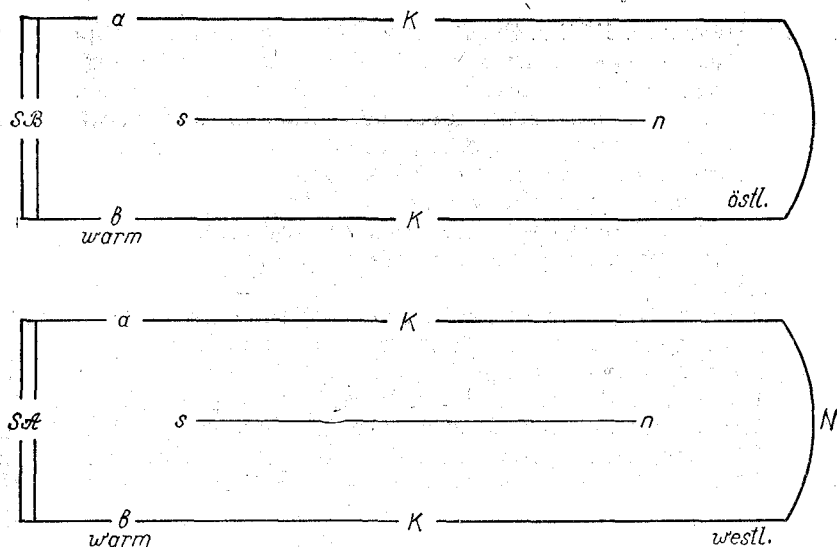


Рис. 1.1. Схема опытов Т. Зеебека [62]:

B, A — соответственно висмутовая и сурьмянистая пластины; *K* — медная проволока
sn — магнитная стрелка; *warm* — тепло; *östl.* — восток; *westl.* — запад.

земной коры. И в более поздний период подобной точки зрения придерживались некоторые физики: Т. Трэйл (1824), С. Кристи (1827), А. де ля Рив (1849) [52].

Подробный отчет об исследованиях Зеебека был опубликован лишь в 1825 г. в трудах Берлинской академии наук. Однако физики многих стран были ознакомлены с новым эффектом еще в 1823 г., чему способствовало краткое сообщение об эффекте, помещенное Х. Эрстедом в журнале французских физиков и химиков, откуда оно было перепечатано и немецким научным сборником «Анналы физики и химии» [53, 59]. Кроме того, в том же году Эрстед на заседании Французской академии наук по результатам проведенных им совместно с Ж. Фурье подробных исследований прочитал доклад, начав его словами: «Я имею честь продемонстрировать ассамблее замечательные опыты, благодаря которым Зеебек доказал, что можно получить электрический ток в цепи, сформированной исключительно из твердых проводников, нарушая только равновесие температуры» [53, с. 375]. Эрстед показал, что явление, обнаруженное Зеебеком, имеет не магнитную, а электрическую природу, и заключается в возникновении электрического тока в замкнутом контуре из разнородных проводящих материалов, когда места контактов обладают разными температурами. Отсюда следовало и предложенное Эрстедом другое, более точное название эффекта — «термоэлектричество», которое и закрепилось в физике, несмотря на упорные возражения Зеебека [30].

В первое время эффект Зеебека изучался достаточно интенсивно и всесторонне. Особое внимание уделялось исследованию различных действий тока, генерируемого термопарой. Тепловое действие тока

было обнаружено в 1823 г. Эрстедом и Фурье, в опытах которых ток, вырабатываемый термоэлектрической цепью из 13 элементов висмут — сурьма, накалял платиновую проволоку. Выделение тепла в проводнике при прохождении через него тока наблюдал также английский физик Ф. Уоткинс (1838) [66]. В своих опытах он использовал массивную термобатарейку из 18 пар висмутовых и сурьмянистых стержней. Термоэлектрический ток Уоткинс пропускал через спираль термометра Брэкета — де ля Рива и тонкую проволоку чувствительного термометра Гарриса, которые и регистрировали повышение температуры.

Физиологическое действие тока впервые было замечено Х. Эрстедом и Ж. Фурье. Они показали, что термоэлектрические токи могут вызвать сокращение мышц препарированной лягушки (позднее этот опыт был повторен Л. Нобили [37]). Эрстеду и Фурье удалось также термоэлектрическим способом восстановить медь из сульфата меди; подобный эксперимент был проведен французским физиком А. С. Беккерелем [47]. Химическое разложение воды, кислотных и щелочных растворов было осуществлено в 1833 г. итальянским физиком Г. Ботто с помощью термобатареи из 120 платиновых и железных проволок. Разложение воды термоэлектрическим током осуществили также А. де ля Рив, С. Линари и Ф. Уоткинс (1836—1838) [30, 52, 67]. Электрическую искру посредством термоэлектрической батареи впервые удалось получить К. Антинори и С. Линари (1836) [30, 56]. Аналогичный эффект наблюдали независимо друг от друга К. Витстоун и Ф. Уоткинс (1837) [52, 65]. В 1823 г. профессор Кембриджского университета Дж. Камминг [51] на полюсе постоянного полосового магнита (рис. 1.2) установил небольшую опору, к которой прикрепил рамку, составленную из платиновой и железной проволок, один спай которой подогревался спиртовкой. При этом в рамке возникал термоэлектрический ток, и она начинала поворачиваться вокруг оси, проходящей через точку опоры. Впечатляющий эксперимент с магнитным действием термоэлектрического тока провел Уоткинс (1836). Ему удалось термоэлектромангнитом поднять груз массой более 40 кг [52]. Таким образом, если у некоторых единомышленников Зеебека, в частности Р. Иелина и А. ван Бека, еще оставались сомнения относительно электрической природы нового эффекта, то все эти опыты доказали справедливость воззрений Эрстеда [30, 49, 69].

Второй термоэлектрический эффект — выделение или поглощение тепла на границе двух разнородных проводников с током — был открыт французским исследователем Ж. Пельтье (1834). Как и явление Зеебека, эффект термоэлектрического охлаждения обнаружен Пельтье случайно — термоэлектричество не являлось предметом его научных изысканий. Одним из объектов исследовательской деятельности Пельтье было изучение теплового действия тока. Он искал ответ на ряд вопросов, в частности является ли повышение температуры проводника обязательным следствием прохождения через него электрического тока и равномерно ли это повышение по всей длине проводника. Экспериментальная установка Пельтье была достаточно проста. Она состояла из цепи с термоэлектрическим источником тока

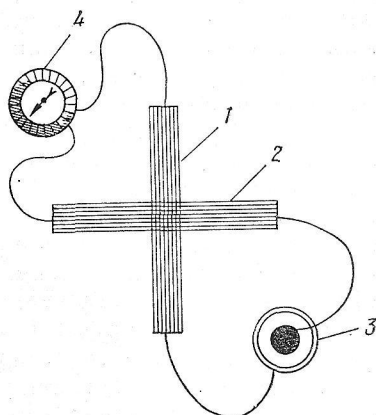
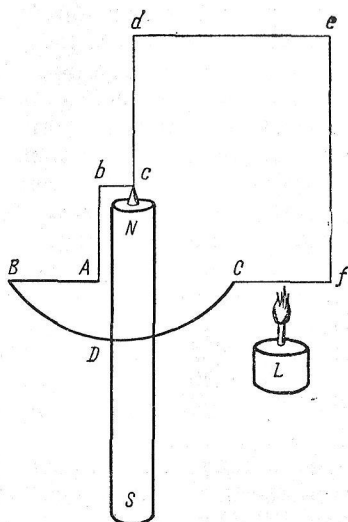


Рис. 1.2. Схема опытов Дж. Камминга [51]:

ABDC, abcdefC — соответственно платиновая и серебряная проволоки; *CN* — держатель; *L* — спиртовка; *NS* — магнит.

Рис. 1.3. Термокрест Пельтье [39]:

1, 2 — соответственно висмутовый и сурьмянистый стержни; *3* — источник тока; *4* — гальванометр.

и исследуемым проводником, температура которого измерялась термометром из двух термопар, причем их спай могли свободно перемещаться вдоль проводника. Как показали опыты, тепловое действие тока было одинаково во всех точках проводника, за исключением его концов, находящихся в контакте с соединительными проволоками. В местах контактов возникали температурные аномалии: температура одного контакта была выше, а другого — ниже температуры центрального участка проводника. Следовательно, Пельтье обнаружил, что при прохождении тока имел место не только нагрев, как это следовало из наблюдений других физиков, но и охлаждение; знак теплового эффекта определялся направлением тока в термоэлектрической цепи, а количество теплоты, выделенное или поглощенное в этом процессе, зависело от силы тока и материалов, составляющих цепь.

Для дальнейших экспериментов французский исследователь сконструировал еще одно устройство, получившее в дальнейшем название термокреста Пельтье (рис. 1.3). Оно состояло из висмутового и сурьмянистого стержней равной длины, спаянных в виде креста. Одна пара смежных концов соединялась с источником тока, другая — с гальванометром, образуя два независимых электрических контура. В начале опыта цепь с гальванометром была разомкнута и ток проходил только по первому контуру, вызывая тепловой эффект в спаяе висмут — сурьма. При отключении источника тока и замыкании цепи второго контура гальванометр регистрировал появление кратковременного вторичного тока, направление которого соответствовало нагреву или охлаждению области спая [39, 60].

Факт существования нового эффекта не сразу был признан физиками, поскольку повторные попытки опытов Пельтье были безрезультатными. Только в 1838 г. русскому физiku Э. Х. Ленцу удалось подтвердить эффект термоэлектрического охлаждения. Для этого он использовал цепь из висмутового и сурьмянистого стержней, спаянных встык. В области этого спая было сделано углубление, заполненное водой, температура которой измерялась термометром. Первоначально стержни покрывались тающим льдом и поддерживались таким образом при температуре 0°C . Когда ток протекал от висмута к сурьме, вода в углублении замерзала, а термометр регистрировал понижение температуры спая на $4,5^{\circ}$. Результаты опыта Ленца были опубликованы в «Известиях Императорской академии наук», в некоторых иностранных физических изданиях, а также в научно-популярном журнале «Библиотека для чтения», в котором было отмечено, что Ленцу «без сомнения, принадлежит честь первого образования льда с помощью вольтова электричества» [43, с. 48].

Третий термоэлектрический эффект — дополнительное выделение или поглощение тепла в однородном проводнике, концы которого имеют разную температуру, — был предсказан (1851) и подтвержден термодинамической теорией термоэлектричества, разработанной известным английским ученым У. Томсоном и в дальнейшем получил его имя. Томсон показал, что выделенное количество теплоты за единицу времени пропорционально перепаду температур и силе тока и зависит от материала проводника. Параметр материала, определяющий эту зависимость, получил у Томсона название удельной теплоты электричества. Однако в физику эта величина вошла под названием коэффициента Томсона [15, 52, 64].

Экспериментально правильность своих теоретических воззрений Томсон проверял несколько лет. Он понимал, что в случае, если не удастся обнаружить предсказанный эффект, он поставит под сомнение не только реальность самого явления, но и справедливость термодинамических законов, используемых им для вывода третьего термоэлектрического эффекта. Первый опыт Томсона по обнаружению удельной теплоты электричества заключался в следующем. Электрический ток, проходя через проволоку, раскаливал ее докрасна. В то же самое время проволока находилась под воздействием температурного градиента. По идее Томсона, предполагаемый им эффект должен был вызвать в цепи обратный ток, который можно обнаружить по изменению свечения проволоки. Однако этот эксперимент не дал желаемых результатов. В последующем опыте Томсон использовал железный U-образно изогнутый стержень, нижняя часть которого погружалась в горячее масло, а концы охлаждались водой. Температуры концов стержня, измеряемые термометрами, в начальный момент были равны. Томсон ожидал, что после прохождения тока через стержень сначала в одном направлении, затем в другом термометры зафиксируют в различных частях стержня разность температуры, обусловленную появлением в нем обратного тока. Имеющие место изменения температуры объяснялись скорее неравномерным нагревом стержня.

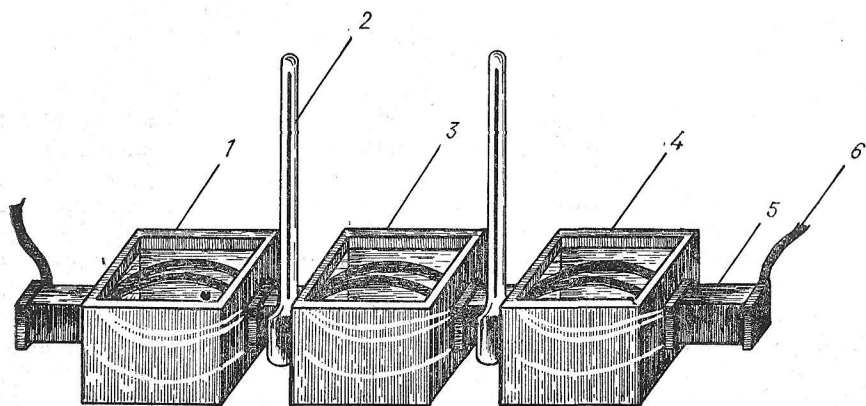


Рис. 1.4. Схема опытов У. Томсона [39]:

1, 4 — ящики с холодной водой; 3 — ящик с горячей водой; 2 — термометры; 5 — металлические полосы; 6 — токовыводы.

Следующим шагом в экспериментах Томсона была замена U-образного стержня прямым образцом, центральная часть которого нагревалась кипящей водой, а проточная вода охлаждала его концы. Он изготовил специальный низкоомный коммутатор, состоящий из медных полос и чаши с ртутью. И этот опыт окончился неудачей — ожидаемый им эффект не проявился. Однако Томсон не терял веру в успех. Он продолжал повышать чувствительность измерительной цепи различными способами, исключая всевозможные помехи, которые могли исказить результаты эксперимента. И вот в конце октября 1853 г. Томсон добился желаемой цели и обнаружил предсказанный эффект в двух металлах — меди и железе. Схема этого опыта приведена на рис. 1.4. Вместо сплошных стержней Томсон использовал слоистые образцы из металлических полос, проходящих через три ящика с водой. Центральный ящик содержал горячую воду, через крайние протекала холодная вода. Температура регистрировалась термометрами. Когда ток проходил в двух противоположных направлениях, термометры фиксировали изменения температуры в зависимости от направления тока точно в соответствии с предсказанными свойствами эффекта Томсона [39, 52].

Долгое время исследователям не удавалось проверить результаты Томсона, так как его измерительный метод обладал рядом существенных недостатков, приводящих к большим погрешностям. Только в 1867 г. французский физик Ф. Леру усовершенствовал метод Томсона и получил неопровержимые доказательства существования этого эффекта. Вероятно поэтому заслуга экспериментального обнаружения эффекта Томсона ошибочно приписывается Леру. Интересно отметить, что наиболее существенным изменением в схеме Томсона, которое ввел Леру, была замена газовых термометров термопарами. Трудно объяснить, почему Томсон не использовал термоэлектрический метод измерения температур [55].

1.2. Основные направления термоэлектричества и этапы их развития

Термоэлектричество развивалось по отдельным взаимосвязанным направлениям. Одни среди них получили широкое развитие, другие — ограниченное, третьи оказались тупиковыми, т. е. представляли интерес лишь на определенном этапе научно-технического прогресса.

Из совокупности теоретических и прикладных исследований условно можно выделить ряд основных направлений развития термоэлектричества, которые представлены в виде диаграммы (рис. 1.5). К настоящему времени сформировались такие направления, как термоэлектрическая энергетика, термоэлектрическое охлаждение, термоэлектрическая термометрия, термоэлектрическая теплотометрия, микрокалориметрия; два направления представляют термоэлектрические приемники излучения и преобразователи для электроизмерительной техники; в одно направление можно объединить термоэлектротромеханические преобразователи и различного рода датчики (тер-

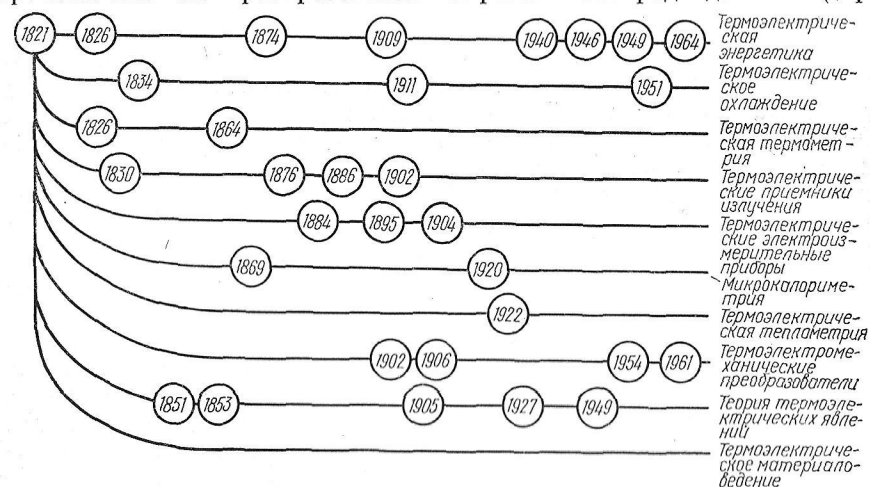


Рис. 1.5. Диаграмма развития термоэлектричества:

1821 — открытие эффекта Зеебека, 1826 — первое практическое применение термоэлектрического источника в опытах Г. Ома, 1826 — первый термоэлектрический термометр Беккереля, 1830 — первый термоэлектрический приемник излучения Нобили и Меллони, 1834 — открытие эффекта термоэлектрического охлаждения Пельтье, 1851 — термодинамическая теория термоэлектричества Томсона, 1853 — обнаружение эффекта Томсона, 1864 — формула Авенариуса для ЭДС термопар, 1869 — первый термоэлектрический калориметр Пфаундлера, 1874 — первый солнечный термодатчик Монктона, 1876 — первый термоэлектрический пирелиометр Фрелиха, 1884 — первый термоэлектрический амперметр Гезехуса, 1886 — терморезистор Д'Арсонваля, 1895 — первый вакуумный электроизмерительный термодатчик Лебедева, 1902 — первый вакуумный радиационный термоэлемент Лебедева, 1902 — первый термоэлектрический анемометр Каллендера, 1904 — термогальванометр Дудделя, 1905 — микроскопическая теория термоэлектричества Лоренца, 1906 — первый термоэлектрический манометр Фойтта, 1909 — теория расчета термодатчиков Альтенкирха, 1911 — теория термоэлектрического охлаждения Альтенкирха, 1920 — микрокалориметр Тиана, 1922 — первый термоэлектрический датчик Шмидта, 1927 — квантовая теория термоэлектричества Зоммерфельда и Франка, 1940 — первый полупроводниковый термодатчик (СССР), 1946 — первый радиоизотопный термодатчик Ллойда, 1949 — теория полупроводниковых термоэлементов Иоффе, 1951 — первый полупроводниковый термоэлектрический холодильник (СССР), 1954 — первый термоэлектрический насос (США), 1961 — первые космические термоэлектротромеханические преобразователи (СССР, США), 1964 — первый реакторный термодатчик «Ромашка» (СССР).

моэлектрические манометры, вакуумметры, расходомеры, анемометры). Прогресс в области практического применения термоэлектричества определяется уровнем развития термоэлектрического материаловедения, а также неразрывно связан с развитием теории термоэлектрических явлений [7].

Термоэлектрическая энергетика берет начало в работах Г. Ома (1826). Открытию его знаменитого закона предшествовала серия опытов, в которых он заменил обычно использовавшиеся гальванические элементы термоэлектрическими источниками тока. Это позволило исключить из результатов измерений существенную погрешность, обусловленную высокой степенью нестабильности тока, вырабатываемого гальваническими элементами [26]. Дальнейшее развитие термоэлектрической энергетики шло по пути изготовления термобатарей разнообразных конструкций, подбора материалов, совершенствования систем теплоподвода и отвода тепла.

Следует отметить, что и Зеебек, и Пельтье жили в эпоху промышленного переворота, когда наука начала превращаться в производительную силу общества. Подъем и развитие промышленности были тесно связаны с ростом потребления энергии, вырабатываемой с помощью паровой машины — «универсального двигателя крупной промышленности и транспорта», по определению К. Маркса [1]. Почти все прошлое столетие господствующее положение в энергетике занимали паровые машины.

Разработка основ электродинамики и электромагнетизма явилась крупным научным достижением физики середины XIX в. Открытие законов А. Ампером и М. Фарадеем не только опровергло бытующие в то время представления об отсутствии связи между механическими и электрическими явлениями природы, но и показало возможность превращения электрической энергии в механическую и наоборот. Естественно, в этот период к электрическим двигателям проявлялся достаточно большой интерес. Практическая ценность электромеханических преобразователей впервые была продемонстрирована русским физиком Б. С. Якоби, который в 1838 г. электромотором собственной конструкции привел в движение лодку с 12 пассажирами. В этом же году Э. Х. Ленц открыл принцип обратимости генераторного и двигательного режимов электрических машин, важный для электротехники. Однако первые установки такого типа не выходили за пределы научных лабораторий. Согласно опытам, проведенным на Парижской выставке в 1855 г., стоимость производимой электродвигателями работы была примерно в 20 раз выше стоимости работы, производимой паровыми машинами [26]. Таким образом, получение механической работы при затрате электрической энергии долгое время не рассматривалось в качестве реального пути энергообеспечения промышленности. Отсутствие настоящей потребности в электрической энергии также не стимулировало развитие метода преобразования тепловой энергии в электрическую, что существенно сдерживало прогресс термоэлектрической энергетики.

Конец прошлого века ознаменовался новым подходом к решению энергетических проблем, а именно применением электричества в ка-

честве основы энергетики больших мощностей. Как указывал В. И. Ленин, «электрическая промышленность — самая типичная для новейших успехов техники, для капитализма конца XIX и начала XX века» [2, с. 365]. В этот период паровые машины, мощность которых достигала 4 МВт, стали выступать в новой для них роли первичного двигателя, приводящего в действие электрогенератор [11]. Крупномасштабная электрическая энергетика начала базироваться на принципе преобразования тепла в электричество через промежуточную стадию превращения тепловой энергии в механическую. По этой схеме построена работа всех тепловых электростанций, на долю которых в настоящее время приходится производство 80% электроэнергии.

Хотя электричество завоевало прочное и главенствующее место в энергетике, термоэлектрическое преобразование, представляющее собой гораздо более простую возможность генерирования электрической энергии, не оказало влияния на развитие данного направления. Вот как оценивали специалисты того времени состояние дел в области термоэлектричества: «...следует признать большим шагом вперед переход от первоначальных приспособлений Зеебека к последним образцам батарей Кламаона или Ноэ. Но несмотря на все сделанные усовершенствования, достигнутые при этом результаты ничтожны и окончательное полезное действие не превосходит сотых долей» [28, с. 172]. Расчеты показали, что стоимость электроэнергии, вырабатываемой в высокоразвитых странах Европы в начале нашего столетия, была почти в 40 раз ниже стоимости количества газа, которое необходимо было сжечь для получения такого же количества энергии термоэлектрическим методом [40].

Нерентабельность термоэлектрических источников тока прежде всего объяснялась неудачным выбором материалов. Как показали исследования, металлы, считавшиеся единственно пригодными для этих целей, ни при каких обстоятельствах не могли обеспечить КПД, приемлемый для практического применения. Заключение о неперспективности термоэлектрических генераторов с металлическими ветвями, в частности, обосновано в теоретической работе немецкого физика Э. Альтенкирха (1909), которая, став широко известной, сыграла негативную роль в развитии термоэлектричества [45].

Принципиально новый этап развития термоэлектрической энергетики обусловлен успехами советской науки. В начале 30-х годов А. Ф. Иоффе выдвинул идею о замене металлов полупроводниками как основополагающем пути повышения КПД термоэлементов [19]. Условия для ее воплощения определялись высоким уровнем развития физики твердого тела, привлечением к термоэлектричеству квантовых представлений о процессах переноса тепла и электричества. Это позволило разработать теоретический подход к рациональному выбору наиболее эффективных веществ для термоэлектрического преобразования энергии. Благодаря ему КПД термогенераторов начал неуклонно возрастать, достигая к настоящему времени для некоторых экспериментальных образцов 20% [44]. Доведение до этого уровня массового производства термоэлектрических агрегатов обес-

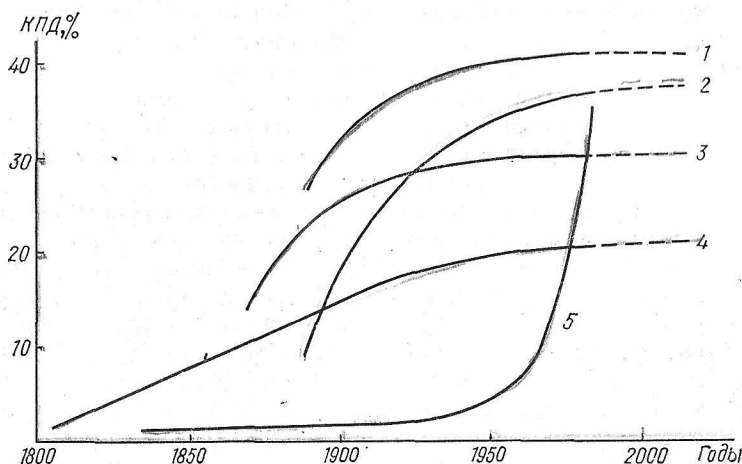


Рис. 1.6. Сравнительная характеристика развития КПД различных тепловых двигателей и термогенераторов [4, 5, 13, 18, 20, 23, 34, 36, 44]:

1 — двигатель внутреннего сгорания на дизельном топливе; 2 — паровая турбина; 3 — двигатель внутреннего сгорания на бензиновом топливе; 4 — паровая машина; 5 — термоэлектрический генератор.

печивает реальную почву для превращения термогенераторов из вспомогательных в основные источники энергии [18]. Исследователи полагают, что в области термоэлектрического преобразования существуют большие резервы, использование которых позволит повысить КПД термоэлементов до 35—45 % [4, 13]. Из рис. 1.6 видно, что эффективность термогенераторов сравнима с эффективностью самых совершенных паровых машин и приближается к эффективности наиболее экономичных теплоэнергетических установок.

Большие возможности термоэлектрической энергетики были вскрыты при разработке первого термогенератора на радиоизотопном топливе (Э. Ллойд, 1946) и демонстрации работы первого советского реакторного преобразователя «Ромашка» (1964) [27, 57].

Благодаря привлекательным чертам термоэлектрического преобразования термогенераторы имеют многообразное применение. Они функционируют в любых климатических условиях, на Земле и в космосе, на воде и под водой, причем длительное время могут обходиться без обслуживания или с минимальным периодическим обслуживанием. Термогенераторы питают обширный класс устройств радиоэлектронной техники, начиная от отдельных элементов микросхем, кончая автономными радиорелейными станциями, ретрансляторами, телеметрической аппаратурой. Они обеспечивают энергоснабжение метеорологических и сейсмических станций наземного и морского назначения, высокогорных станций по исследованию космических лучей, систем оповещения о цунами, автоматических радиомаяков и других навигационных средств (сигнальных буйев, огней, знаков, световых и акустических маяков, подводных радиолокаторов). Широко используются в нефтегазовой промышленности для катодной защиты хранилищ и трубопроводов, для питания размещенной вдоль

трубопроводов контрольно-регулирующей аппаратуры. Они применяются в космических экспериментах по изучению Луны, Юпитера, Сатурна, Меркурия и Венеры, снабжали энергией телепередатчики, посредством которых на Земле были получены первые панорамы Марса. Наземные гелиосистемы с термоэлектрическими преобразователями служат для зарядки аккумуляторов, энергоснабжения водонапорных установок, а также в военной технике [5].

Много лет прошло с тех пор, как Эрстед назвал эффект Зеебека самым красивым открытием, с которым он когда-либо встречался [52]. Высокую оценку термоэлектрическому методу преобразования энергии дал Ф. Жолио-Кюри в письме к А. Ф. Иоффе: «Я, как и Вы, убежден, что наиболее значительный сдвиг в энергетике будет создан широким применением полупроводниковых термоэлементов» [48, с. 167].

Термоэлектрическое охлаждение. В отличие от открытия Зеебека, которое повлекло за собой многочисленные опыты практического применения, к явлению Пельтье физики длительное время относились не более как к любопытному факту, не заслуживающему серьезного внимания. Открытие Пельтье оказалось преждевременным, а следовательно, на какой-то период времени бесполезным. Действительно, на уровне техники, соответствовавшем первой половине XIX в., не было и не могло быть потребности в термоэлектрическом способе охлаждения, несмотря на все его преимущества, которые, впрочем, не осознавались исследователями [6].

Попытки использования термоэлектрического охлаждения, принятые в начале XX в., не увенчались существенными успехами. Из разработанной Э. Альтенкирхом теории термоэлектрических охлаждающих устройств [46] следовал вывод о нецелесообразности применения термоэлектрического охлаждения. И только в 1949 г. А. Ф. Иоффе убедительно доказал, что первостепенным условием приближения технико-экономических характеристик термоэлектрических холодильников к параметрам компрессионных и абсорбционных установок является использование в качестве термоэлектрического материала полупроводников. Первые полупроводниковые термохолодильники, как и первые термоэлектрические источники тока, были созданы советскими специалистами, и наша страна по праву считается родиной полупроводникового термоэлектричества [21, 25].

Современное термоэлектрическое охлаждение представляет собой одно из важных и перспективных направлений холодильной техники — полупроводниковой криогеники. Термоэлектрические охлаждающие устройства имеют более широкую область применения по сравнению с другими типами холодильных установок благодаря таким особенностям термоэлектрического охлаждения, как конструктивная пластичность, бесплунность работы, легкость перехода из режима охлаждения в режим подогрева, возможность создания микроминиатюрных устройств с большим ресурсом и надежностью. Среди потребителей термоэлектрического охлаждения — источники ионов в ускорителях заряженных частиц и масс-спектрометрах; термоэлектрические микрохолодильники используются для локального охлаждения электронных компонентов, матричных блоков, монтаж-

ных панелей ЭВМ. Термоэлектрическое охлаждение явилось основной качественно нового класса приборов — самоохлаждаемых и термостабилизированных элементов электронной техники [5, 6].

Термоэлектрическая термометрия. Она начала развиваться одновременно с термоэлектрической энергетикой. Впервые для измерения температур термопару использовал А. С. Беккерель [48]. Термоэлектрические термометры отличались более высокой чувствительностью и технологичностью по сравнению с другими термометрическими приборами того времени, благодаря чему широко применялись на практике и явились первыми термоэлектрическими устройствами, получившими промышленное освоение.

Большое влияние на выделение этого направления в отдельное оказали работы М. П. Авенариуса, который вывел аналитическое выражение, однозначно определяющее термоЭДС данной пары материалов как функцию разности температур между горячим и холодным концами пары. С 1864 г. эта формула используется для градуировки термопар по электродвижущей силе, что позволило устранить трудности применявшейся с времен А. С. Беккереля градуировки по току, которая верна лишь для конкретной системы гальванометр — термопара — подводящие проводники [3].

Возможность измерения температуры малых объемов с помощью термопар, их широкий температурный диапазон способствовали тому, что термоэлектрическая термометрия стала наиболее распространенной областью применения термоэлектричества. Для изготовления термопар используется широкий класс материалов; конструктивные варианты термоэлектрических датчиков и вспомогательная аппаратура для термопар защищены огромным числом патентов и авторских свидетельств.

В нашей стране широкое распространение получили промышленные стандартные термопары с хромель-копелевыми, хромель-алюмелевыми и платинородий-платинородиевыми электродами. Большим достижением в области термометрии явилось создание промышленных термопар на основе вольфрамрениевых сплавов, которые характеризуются высокой стабильностью и точностью. Этим типом термопар существенно расширен диапазон измеряемых температур (до 2500 °C). Разработанные в СССР, они нашли широкое применение в странах СЭВ в различных областях деятельности человека [5].

Термоэлектрические приемники излучения. Первый прибор для обнаружения и измерения лучистой энергии был создан итальянскими исследователями Л. Нобили и М. Меллони (1830). Основными элементами их устройства, получившего название «термомультипликатор», были термобатарея из висмутовых и сурьмянистых ветвей и гальванометр, специально разработанный для этих целей Нобили. О высокой чувствительности термомультипликатора можно судить по тому факту, что этот прибор улавливал тепло, излучаемое телом человека, на расстоянии 9—10 м [26, 58].

Новым шагом в развитии термоэлектрических приемников излучения явился терморациометр — устройство, в котором подвизным

контуром гальванометра служила рамка, изготовленная из двух металлов. Такой конструктивный подход, разработанный французским физиком Ж. Д'Арсонвалем (1886), позволил уменьшить сопротивление прибора в целом и тем самым значительно повысить его чувствительность [29].

Особая заслуга в технике радиационных измерений принадлежит известному русскому физiku П. Н. Лебедеву. В 1902 г. он опубликовал небольшую, но имевшую важное значение статью «Термоэлементы в пустоте, как прибор для измерения лучистой энергии», которой положил начало развитию вакуумных радиационных термоэлектрических датчиков [24].

По мере совершенствования термоэлектрических приемников излучения расширялась и область их применения. В 1876 г. русский исследователь О. Фрелих разработал пиргелиометр с приемником радиации в виде термоэлектрической батареи. По-видимому, это был первый опыт применения термоэлектрических устройств в актинометрии [40]. Следует отметить, что интенсивное развитие термоэлектрическая актинометрия получила в 20—30-е годы нашего столетия, причем разработанные в тот период конструкции многочисленных разнообразных приборов не потеряли своего значения и в настоящее время. Существенный вклад был внесен советскими учеными С. С. Савиновым, Ю. Д. Янишевским, Н. Н. Калитиным, благодаря чему наша страна вышла в число ведущих в области актинометрического приборостроения.

К преимуществам термоэлектрических приемников излучения относятся высокая надежность, неселективность в широком диапазоне длин волн, стабильность параметров во времени, технологичность. Поэтому они нашли широкое применение в радиометрах, радиационных пирометрах, пиранометрах, пиргелиометрах, спектрометрической аппаратуре, лазерной технике и др. [5].

Термоэлектрические преобразователи для электроизмерительной техники. Впервые они были созданы известным русским физиком Н. А. Гезехусом (1884). Он предложил использовать для измерения силы электрического тока термосток Пельтье [14]. Работа Гезехуса является первым практическим применением эффекта Пельтье. Кроме того, она остается неоспоримым историческим свидетельством приоритета русской науки в области термоэлектрических электроизмерительных устройств.

Позднее для измерения электрических величин на основе эффекта Зеебека были разработаны термоэлектрические приборы. Для этого в конструкцию термосток добавили нагреватель. Величина измеряемого тока определялась по термоЭДС, возбуждаемой в термоэлектрической цепи теплом, выделяемым в нагревателе при прохождении через него измеряемого тока. Развитию вакуумных термоэлектрических преобразователей повышенной чувствительности положили начало опыты П. Н. Лебедева по электромагнитному излучению. В 1895 г. для измерения возбуждаемых резонатором электрических колебаний он изготовил вакуумный термоэлемент из железной и константановой проволоки [24]. Микрорадиометр, первоначально сконструированный

как приемник излучения, оказался удобным и точным прибором для измерения электрических токов, что было обнаружено в 1904 г. В. Дудделем [35]. Достаточно длительный период (до начала 40-х годов) термогальванометры Дудделя широко использовались в электроизмерительной технике.

Значительное улучшение характеристик термоэлектрических преобразователей было достигнуто благодаря применению в их конструкции полупроводниковых термопар. Для этого на основе специально разработанных термоэлектрических полупроводниковых материалов, стабильных в рабочем интервале температур, в СССР созданы термопреобразователи, чувствительность которых в десятки раз выше, чем лучших зарубежных аналогов [5].

Микрокалориметрия. В 1869 г. австрийский исследователь Л. Пфаундлер, по-видимому, впервые использовал термопару в качестве чувствительного элемента калориметра [68]. В 20-х годах нашего века появились основополагающие труды польского ученого В. Свентославского и французских исследователей А. Тиана и Э. Кальве по применению термоэлектрических датчиков для измерения малых тепловых эффектов [22]. Ими были определены требования к термоэлектрическим батареям для достижения максимальной чувствительности. Работы этих исследователей заложили научные основы конструирования микрокалориметров. Создание оптимизированных термобатарей позволило значительно увеличить чувствительность микрокалориметров, а промышленное производство этих приборов обеспечило их широкое применение для решения разнообразных задач биологии, химии, физики, медицины. Дальнейшим шагом на пути совершенствования микрокалориметров было создание информационно-энергетической теории термоэлектрических измерительных устройств, применение которой позволило разработать особо чувствительные микрокалориметры, регистрирующие тепловые потоки на уровне 10^{-7} — 10^{-9} Вт [9].

Термоэлектрическая теплотрия. Один из первых термоэлектрических тепломеров был создан немецким исследователем Э. Шмидтом в 1922 г. Простота конструкции, надежность, достаточно высокая точность обеспечили термоэлектрическим тепломерам широкое распространение в практике тепловых измерений.

Существенную роль в формировании термоэлектрической теплотрии как отдельного научно-технического направления сыграла разработанная в нашей стране теория тепломеров на основе модели одиночного датчика и металлических термобатарей. Применение этой теории позволило создать ряд теплотрических устройств с пределами измерений от 10^2 до 10^6 Вт/м² [16]. Дальнейшее повышение чувствительности до 30 В/Вт достигнуто при использовании изготовленных из высокоэффективных полупроводниковых материалов термобатарей, при их плотности 2—5 тыс. термопар на квадратный сантиметр [8].

Современные термоэлектрические тепломеры используются для измерения и контроля тепловых режимов различных приборов и механизмов, определения тепловых потерь, коэффициента тепло-

проводности, получения информации о характере тепловыделений биологических объектов, дозиметрии, контроля и автоматизации технологических процессов и т. п.

Термоэлектромеханические преобразователи. Устройства для перекачки электропроводящих жидкостей начали применяться сравнительно недавно. Первая установка такого типа, получившая название термоэлектрического насоса, была создана в США (1954). Она использовалась в качестве теплообменника в реакторной установке. В 1964 г. в нашей стране и США были разработаны термоэлектрические насосы для космических атомно-реакторных установок с жидкометаллическим теплоносителем. Об их практическом использовании сообщалось на 3-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964) [41, 63].

Основные достоинства термоэлектрических насосов — простота конструкции, высокая надежность и непосредственное использование тепловой энергии для работы — позволяют применить их в системах автономного энергоснабжения, для интенсификации теплообмена, в различных устройствах, перемещения контактной среды в сильноточных реле, охлаждения радиоаппаратуры. В производственных процессах термоэлектрические насосы могут применяться для перекачки жидких металлов, агрессивных или токсичных сред, электромагнитной обработки расплавов, очистки от окислов и газовых включений.

К специфическим областям практического использования термоэлектричества следует отнести метод измерения скоростей аэродинамических потоков и газа термоэлектрическими анемометрами, разработанный в 1902 г. американским физиком Г. Каллендером, и способ регистрации малых давлений газа термоэлектрическими манометрами, впервые созданный немецким исследователем В. Фойгтом (1906) [17, 50]. В настоящее время термоэлектрические анемометры, расходомеры, вакуумметры и манометры находят все более широкое применение благодаря высоким эксплуатационным качествам.

Как уже отмечалось, практические направления термоэлектричества развивались в неразрывной связи с теорией термоэлектрических явлений. Прогресс в том или ином направлении термоэлектричества обусловлен развитием теоретических представлений в этой области, а достижения в теории, в свою очередь, способствуют успешному решению прикладных задач в области термоэлектрического преобразования энергии.

Феноменологическое описание термоэлектрических явлений положило начало теории термоэлектричества, которая сначала развивалась по пути применения к этим явлениям термодинамических начал.

Классическая электронная теория, появившаяся в конце XIX в., в 1905 г. была применена к описанию термоэлектрических явлений Х. Лоренцом [38]. Статистику Ферми при вычислении термоэлектрических эффектов использовали А. Зоммерфельд и Н. Франк в 1927—1928 гг. [54]. В 1945 г. советский физик Л. Э. Гуревич

теоретически предсказал эффект увлечения электронов потоками фононов, созданных градиентом температуры. Экспериментально этот эффект был обнаружен в 1953 г. Х. Фредериксом и Т. Гебалле при измерении термоЭДС германия в области низких температур [32].

Современная теория полупроводникового термоэлектрического преобразования на основе энергетических представлений о спектре носителей тока, определяющем свойства термоэлектрических материалов, была создана А. Ф. Иоффе [19]. В отличие от теоретических построений других исследователей теория Иоффе не только правильно объясняла физическую сущность процессов, происходящих при термоэлектрическом преобразовании, но и явилась первой теорией, послужившей основой разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов и оптимального конструирования полупроводниковых установок.

Термоэлектрическое материаловедение. Оно представляет одно из самых важных направлений термоэлектричества, так как достижения в этой области в целом определяют возможности и многообразие практических применений термоэлектрического метода преобразования энергии. Первым исследователем обширного класса термоэлектрических материалов, несомненно, явился Т. Зеебек. Он изучил термоэлектрические свойства различных твердых и жидких проводников, минералов, полупроводников и составил термоэлектрический ряд материалов [62].

Материалы для термоэлектрических устройств долгое время создавались путем эмпирического подбора компонентов. Основные требования к ним впервые были сформулированы Дж. Рэлеем [31]. По его мнению, эффективные для практического применения материалы должны обладать как можно более высокими коэффициентами термоЭДС и электропроводимости и по возможности малым коэффициентом теплопроводности. В работах А. Ф. Иоффе и его учеников эти требования, объединенные в понятие термоэлектрической добротности, получили математическую интерпретацию и детальный анализ с точки зрения достижения оптимальных параметров путем воздействия на различные микроскопические характеристики материала — подвижность, эффективную массу, концентрацию носителей заряда и пр. [5]. Для повышения термоэлектрической добротности использовались методы, ставшие в настоящее время классическими, — оптимизация концентрации носителей тока, создание условий для дополнительного рассеяния фононов путем введения изовалентных примесей. Последним определился переход к исследованию сложных многокомпонентных полупроводниковых систем.

1.3. Связь термоэлектричества с другими научно-техническими направлениями

Прогресс в области термоэлектричества с самого начала неразрывно связан с развитием различных направлений науки и техники и определяется достижениями научно-технической мысли.

Так, значительные успехи в термоэлектрической энергетике и охлаждении стали возможными благодаря высокому уровню развития физики и техники полупроводников. Разработке радиоизотопных и реакторных термоэлектрических генераторов предшествовала огромная работа по изучению физики атома и ядра. Конструктивное и технологическое совершенствование термоэлектрических устройств сочетает в себе рациональные решения, полученные в разработках по многим передовым направлениям техники. Создание высокоэффективных веществ для термоэлектрического преобразования энергии предопределяется уровнем развития химии, кристаллофизики, порошковой металлургии, новейшими методами получения и обработки материалов.

В то же время успехи в термоэлектрическом преобразовании оказывали и оказывают существенное влияние на другие области практической деятельности человека. Изучение термоэлектрического тока «этой прекрасной формы электричества, открытой Зеебеком», по словам М. Фарадея, явилось важным звеном в цепи его доказательств тождественности электричества, получаемого от различных источников [37]. Благодаря применению высокостабильного термоэлектрического источника тока Г. Ому удалось найти количественное описание электрических цепей, названное впоследствии законом Ома [26]. С помощью радиационных термоэлементов, внесших существенный вклад в этап революционных изменений в физике, было проведено изучение абсолютно черного тела [42]. Термоэлектрические приемники излучения сыграли также значительную роль в становлении и формировании инфракрасной спектроскопии и актинометрии. Биология, физика, химия и медицина многими своими открытиями обязаны микрокалориметрии. Любопытным фактом, связывающим термоэлектричество с медициной, является попытка некоторых исследователей конца прошлого века привлечь термоэлектрические представления для объяснения механизма деятельности центральной нервной системы. Как отмечалось в одном из журналов английских естествоиспытателей, «источник нервной силы заключается в различии температуры внутренности и внешней поверхности тела организма... По этой гипотезе окончания нервов в коже соответствуют холодным концам термоэлектрической батареи, а головной мозг сравниваем с нагретым концом батареи... Нервная сила развивается вследствие превращения теплоты в электрический ток» [33, с. 47]. В медицинской практике того периода термоэлектрические источники тока достаточно часто использовались для проведения электропроцедур. В современной медицине успешно применяются разнообразные термоэлектрические приборы: микротермогенераторы для аппаратов «искусственное сердце», криохирургическое и криотерапевтическое оборудование, основанное на термоэлектрическом охлаждении, устройства для температурных измерений и температурного контроля. Термоэлектрические термометры и термоэлектрические тепловые вносили огромный вклад в совершенствование техники тепловых измерений. В электроизмерительной технике термоэлектрические устройства слу-

жат образцовой аппаратурой для поверки широкого класса приборов. Изучение термоэлектрических свойств практически всех веществ и разработка для этих целей многочисленных методов измерения параметров обогатили не только технику эксперимента, но и материаловедение в целом. Изучение термоэлектрических эффектов на современном уровне дает возможность получить новые сведения о процессах взаимодействия электронов с фононами, примесями, дефектами кристаллов, форме и строении энергетических зон вещества, механизмах рассеяния, времени релаксации, эффективной массе электрона и других микроскопических параметров материальных систем.

Примерами интенсивного внедрения термоэлектрических устройств в разнообразные области науки и техники могут служить термоэлектрические преобразователи, первоначально предназначенные для измерения основных величин постоянного тока. В настоящее время они используются в качестве образцовых мер, эталонов, компараторов и калибраторов в метрологии, в аналоговых и цифровых приборах, в информационно-измерительных системах, являются эффективными устройствами гальванической развязки, трансформаторами постоянного тока. Применяются в радиотехнике, в частности для измерения распределения электромагнитного излучения, служат детекторами и фильтрами частот; в вычислительной технике используются как функциональные элементы, сумматоры, делители и т. п. [5]. Устройствам, основанным на термоэлектрическом методе преобразования энергии, в настоящее время уделяется большое внимание во всех высокоразвитых странах.

ТЕОРИЯ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ2.1. История развития теоретических представлений
термоэлектричества

Феноменологическая теория. Первые попытки создания теории термоэлектрических эффектов, позволяющие раскрыть их физическую сущность, были предприняты в начале 50-х годов XIX в. и обусловлены успехами механической теории теплоты. Термодинамические представления, разработанные в этот период, заложили основу феноменологического описания термоэлектрических явлений, в то же время теория термоэлектричества оказала сильное влияние на развитие классической термодинамики в целом.

Между временем открытия термоэлектричества и началом теоретических построений в этой области существовал длительный разрыв, который А. Ф. Иоффе объяснял так: «Термоэлектрические явления не привлекли к себе большого внимания физиков. В то время последние были заняты главным образом изучением электромагнетизма, приведшим Фарадея к открытию электромагнитной индукции. Физика шла к обобщающим законам максвелловской теории, техника — к электромагнитным машинам. Прошло 30 лет с момента открытия Зеебека, пока, с появлением термодинамики, возник интерес ко всем видам превращения энергии, в том числе и к превращениям тепловой и электрической энергий в эффектах Зеебека и Пельтье» [51, с. 11].

К разработке теории термоэлектричества почти одновременно и с достаточно общих позиций приступили наиболее выдающиеся деятели в области термодинамики Р. Клаузиус и У. Томсон. Первым исследованием явилась работа У. Томсона «О механической теории термоэлектричества», опубликованная в трудах Эдинбургского общества содействия успехам естествознания в декабре 1851 г. [179]. Томсоном были рассмотрены процессы, происходящие в цепи из двух металлических проводов, при протекании в ней электрического тока. Общее количество теплоты, образующееся в цепи, в этом случае являлось суммой, пропорциональной квадрату тока теплоты Джоуля и линейно зависящей от силы тока теплоты Пельтье, выделяемой или поглощаемой на спаях. В результате несложных математических преобразований Томсон получил уравнение, связывающее количество тепла в термоэлектрической цепи с устанавливаемой при прохождении тока между спаями разностью температур, механическим эквивалентом теплоты и функцией Карно. Из уравнения следовало, что количество

теплоты не зависит от направления тока в цепи и составляет одну и ту же величину для данного перепада температур и данного сочетания металлов. Этот результат противоречил известным фактам, поэтому Томсон пришел к выводу, что электрический ток создает различные тепловые эффекты в зависимости от того, протекает ли он от горячего конца к холодному или от холодного к горячему в том же металле. Другими словами, тепловой эффект, проявляющийся наряду с эффектом Джоуля, не равен нулю даже в однородных частях цепи [24, 125, 179].

В дальнейших исследованиях (1852) Томсон использовал несколько иной подход, в основе которого лежал первый принцип термодинамики. (Предположение о том, что в термоэлектрической цепи должен соблюдаться закон сохранения энергии, было выдвинуто в 1847 г. Г. Гельмгольцем [125].) Из закона сохранения вытекало, что в контуре из двух различных материалов, помимо тепла Джоуля и Пельтье должен существовать еще один тепловой эффект — выделение или поглощение тепла в однородном проводнике с током, находящемся в неизотермических условиях. Как отмечалось в гл. 1, этот эффект наблюдался экспериментально и получил название эффекта Томсона. В 1854 г. У. Томсон опубликовал VI часть своего труда «Динамическая теория теплоты», посвященную термоэлектрическим процессам. В этой работе он установил важные феноменологические соотношения между величинами, определяющими тепловые эффекты в термоэлектрической цепи. Согласно его теории коэффициент Пельтье Π связан с абсолютной температурой T и термоЭДС E уравнением

$$\Pi = TE. \quad (2.1)$$

Количество выделенного или поглощенного тепла в единицу времени при эффекте Пельтье Q_{Π} пропорционально силе тока I , причем коэффициентом пропорциональности является коэффициент Пельтье

$$Q_{\Pi} = \Pi I. \quad (2.2)$$

Количество теплоты Q_T , выделяемой или поглощаемой в эффекте Томсона, пропорционально перепаду температур и силе тока:

$$Q_T = \sigma (T_1 - T_2) I. \quad (2.3)$$

В дальнейшем коэффициент пропорциональности σ получил название коэффициента Томсона.

Связь коэффициентов термоЭДС и Томсона определяется соотношением

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\sigma}{T}. \quad (2.4)$$

Обоснованием применения Томсоном термодинамических представлений к термоэлектрическим явлениям служила гипотеза, которую он сформулировал следующим образом: «Электродвижущие силы, возникающие при неравенствах температур в цепи, состоящей из разнородных металлов, и являющиеся причиной тепловых

эффектов электрического тока в ней, могут служить объектом применения законов, вытекающих из общих принципов динамической теории тепла, если даже в этой цепи происходит процесс теплопроводности» [24, с. 189].

Поскольку Томсон не видел путей доказательства своей гипотезы теоретическими методами, то решающую роль в этом вопросе отводил эксперименту: «Принимая эту гипотезу, необходимо помнить, что это только гипотеза и что ее достоверность должна быть проверена опытом и что она высказана специально для термоэлектрических явлений» [24, с. 190].

В 1888 г. гипотезу Томсона об обратимости термоэлектрических явлений подверг резкой критике Л. Больцман. Он показал, что при малых токах можно пренебречь необратимостью, связанной с выделением джоулева тепла, но необратимый процесс теплопроводности имеет существенное значение [105].

Описание термоэлектрических эффектов на основе феноменологических представлений явилось одним из направлений развития «механической теории теплоты» Р. Клаузиуса (1853), использовавшего для иллюстрации применимости принципа Карно термоэлектричество. Он прежде всего пытался разобраться в механизме термоэлектрических явлений, понять причины возникновения термоЭДС. Он не принял предположения Томсона о проявлении в термоэлектрическом контуре наряду с эффектом Пельтье на спаях дополнительного теплового эффекта на однородных участках цепи. Клаузиус воспользовался гипотезой Гельмгольца о том, что разным химическим телам соответствует различное притяжение частиц, поток которых через спай имеет место до тех пор, пока не будет создан заряд, который противодействовал бы разнице в силах притяжения. Согласно Клаузиусу дополнительный тепловой эффект (известный в настоящее время как эффект Томсона) в термоэлектрической цепи является результатом большого числа «контактов» между частями провода, ставшими неоднородными вследствие действия температурного градиента. Тепловое движение частиц проводника приводит к возникновению разности потенциалов, обусловленной разъединением разноименных электрических зарядов. При этом в термоэлектрической цепи образуется двойной электрический слой, который уравнивает действие теплового движения [24, 125].

В 80-х годах XIX в. Г. Хаг опроверг вывод Клаузиуса о контактной природе третьего термоэлектрического эффекта. При справедливости этого допущения эффект Томсона в ртути был бы незначителен, так как изменения внутренней структуры ртути под воздействием температуры практически не наблюдаются. Однако измеренный коэффициент Томсона для ртути оказался всего в три раза меньше, чем для висмута, в котором эффект Томсона наибольший [125].

Важным следствием термодинамической теории термоэлектричества Клаузиуса, как указывал М. П. Авенариус, явилось его предположение о том, что ЭДС, возникающая в контуре из двух

разнородных материалов, является функцией температуры. Это предположение Авенариус использовал при выводе своей знаменитой формулы, которая легла в основу градуировки термопар по развиваемой ими электродвижущей силе [3].

Теория термоэлектрических явлений достаточно долгий период разрабатывалась на основе термодинамики. В этом направлении в конце XIX — начала XX в. работали Э. Будде (1874, 1884), В. Вебер (1875), Ч. Пенроуз и Дж. Трубридж (1883), В. Эйртон и Дж. Перри (1885), Хопкинсон (1885), О. Лодж (1886), П. Дюгем (1887), Г. Лорберг, Паркер (1888), Х. Лоренц (1885, 1889), М. Планк (1889, 1891), А. Пуанкаре (1892), К. Либеков (1899), В. Фойгт (1899), Х. Диссельхорст (1900), С. Сано (1907), П. Чермак (1911) [24, 63, 90, 118, 119, 125, 135, 148, 149, 164]. Так, Будде развил идею Клаузиуса о контактной природе термоэлектрических явлений; Сано представил математическую интерпретацию теории термоэлектричества, выдвинутой Больцманом. Лоренц рассчитал термодинамический цикл термоэлектрического процесса, при котором электрический ток протекает в двух противоположных направлениях через два контакта, а перенос тепла происходит посредством конвекции. Полученные Лоренцом соотношения совпали с результатами Томсона, но используемый им термодинамический подход вызвал возражения Дюгема, Лорберга, Паркера. Эйртон и Перри рассматривали эффект Зеебека как простое изменение эффекта Вольта с температурой. На ошибочность таких взглядов указали Лодж и Хопкинсон. Либеков исследовал возможность преобразования тепла, выделяемого при джоулевым нагреве, снова в электрическую энергию. Сделанные им выводы подтвердили эксперименты Х. Диссельхорста и Э. Еггера, проведенные в 1899 г., Фойгт рассчитал распределение температур в проводнике при учете совместного действия эффектов Джоуля и Томсона. Эта задача была исследована также Диссельхорстом; полученное им уравнение позднее использовалось при расчете термопар с зависящими от температуры свойствами. Существенный вклад в феноменологическую теорию термоэлектричества внес М. Планк, проанализировавший термоэлектрические явления на основе закона возрастания энтропии [71].

Для доказательства взаимосвязи между различными физическими процессами, происходящими в термоэлектрической цепи, использовались термодинамические представления. Так, В. Фойгт и Ж. Моруа независимо друг от друга вывели соотношение между коэффициентом Томсона, удельным сопротивлением и параметрами, характеризующими гальванотермомагнитные эффекты в металлах. Э. ван Аубель (1902) посвятил свои исследования поиску взаимосвязи между эффектом Холла и термоэлектричеством. Г. Твинг (1905) вывел соотношения между термоЭДС и коэффициентом расширения материалов [125, 181, 182, 187].

Поскольку дальнейшие исследования показали несостоятельность многих теоретических результатов, то большинство работ, использовавших принципы термодинамики при описании термо-

электрических эффектов, представляют лишь исторический интерес.

Электронная теория термоэлектричества. Одной из предпосылок создания электронной теории термоэлектричества явилась работа Ф. Кольрауша. В 1874 г. он высказал предположение о том, что электрический ток переносит тепло, причем его количество прямо пропорционально величине тока. Электрический заряд, в свою очередь, может переноситься тепловым потоком. Коэффициенты пропорциональности, предполагаемые в каждом случае, зависят только от материала. Согласно этой теории эффект Пельтье, например, обуславливался изменением способности переносить тепло при пересечении границы двух материалов электрическим током, в результате чего тепло должно либо поглощаться, либо излучаться; эффект Томсона не представлял собой самостоятельное явление и объяснялся изменениями в электрическом потоке при его протекании через участки с различной температурой [118, 125].

Теория Кольрауша, названная им теорией переноса, была проверена в 1875 г. В. Вебером. Последний пришел к выводу, что она применима только для металлов, в которых электрические заряды могут переносить тепло. Для диэлектриков, где невозможен процесс переноса электричества, эта теория не справедлива [125].

Идеи Кольрауша и Вебера о существовании положительно и отрицательно заряженных частиц, движение которых определяет перенос тепла и электричества, получили развитие в трудах основоположников электронной теории металлов К. Рикке (1898) и П. Друде (1900) [88, 125]. Сущность электронной теории Рикке и Друде подробно рассмотрена в обзоре русского физика А. Шапошникова «Электронная теория электрического тока в металлах», опубликованном в 1908 г. [93].

По мнению Рикке, в единичном объеме вещества при данной температуре существует определенное количество двух типов носителей электричества, обладающих одинаковым зарядом и разными массами, которые необходимо учитывать при расчетах. В отличие от Рикке, Друде считал, что массой отрицательно заряженных частиц можно пренебречь. Возникновение термоЭДС в замкнутой цепи Рикке и Друде объясняли двумя факторами: соприкосновением двух металлов при различных температурах точек соприкосновения и наличием в проводнике теплового потока, переносящего электрический заряд.

Формула для термоЭДС, полученная Друде, имеет вид

$$E = \frac{k}{e} \int_{T'}^{T''} \lg \frac{N_1}{N_2} dT, \quad (2.5)$$

где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; T' и T'' — температура холодного и горячего спаев соответственно; N_1 и N_2 — концентрации электронов в металлах, составляющих термоэлектрическую цепь. Для малой разности температур это выражение сводилось к формуле Авенариуса для зависимости ЭДС от температур спаев.

Приложение основных представлений классической электронной теории к анализу термоэлектрических явлений осуществил Х. Лоренц в 1905 г. [17, 49, 118]. Так, развиваемую в контуре термоЭДС он определил уравнением

$$E = \frac{2}{3} \frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} \log \frac{N_1}{N_2} dT. \quad (2.6)$$

Противоречия классической электронной теории не могли не привести к ошибкам в понимании термоэлектрических явлений. Например, расчет коэффициента термоЭДС для $N_1/N_2 = 2,7$ (достаточно типичный случай для комбинаций металлов) дает значение $E = 86$ мкВ/К, что существенно больше величин E , действительно наблюдаемых при таком соотношении концентраций [51].

Вычисленный коэффициент Томсона для металлов в первом приближении составлял -130 мкВ/К, тогда как экспериментальные значения не превышали нескольких мкВ/К, причем согласно измерениям коэффициент Томсона мог быть как отрицательным, так и положительным [17].

Указав на несоответствие между величинами, рассчитанными по методике Лоренца, и опытными данными, в 1908 г. Дж. Дж. Томсон развил электронную теорию термоэлектричества с учетом температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда и ввел в формулы Лоренца число N , пропорциональное $T^{3/2}$ [17, 118].

В первой четверти XX в. разработкой электронной теории термоэлектричества занимались Г. Грейнагер (1905), П. Грунер (1907), Р. Шенк (1910), А. Бернулли (1910), Ф. Крюгер (1910), К. Бедекер (1910), И. Кенигсберг и И. Вейсс (1911), О. Ричардсон (1912), Н. Бор (1912), Г. Борелиус (1918).

Грунер пытался учесть вклад ионизированных атомов в термоэлектрические процессы [118]. Подобную задачу решал в своем теоретическом анализе Борелиус [106]. Шенк и Бернулли рассматривали теорию термоэлектрических эффектов не в чистых металлах, а в сплавах [99]. Кенигсберг и Вейсс исследовали полуметаллы и полупроводники. Они поставили перед собой цель объяснить экспериментальные данные с помощью представлений электронной теории термоэлектричества, однако эта работа успехом не увенчалась [88, 139]. Крюгер и Бедекер дали термодинамическую трактовку электронной теории термоэлектричества, заменив тем самым не поддающиеся в то время экспериментальной проверке понятия о состоянии электронов внутри металла термодинамическими представлениями (давление электронов и пр.) [88, 99, 143].

Аналогичный подход применен при изучении термоэлектрических явлений известным английским физиком О. Ричардсоном. Он рассматривал прохождение электрического тока через металл как процесс «конденсации» свободных электронов из окружающего пространства на одном из концов проводника и дальнейшего их «испарения» из металла — на другом конце. Эффекты Пельтье и Томсона рассчитывались по разности между полным количеством теплоты,

выделившейся в металле за время процесса, и тем количеством теплоты, которое выделилось на концах проводника при конденсации и испарении электронов, причем эта величина, в свою очередь, вычислялась по разности потенциальной энергии электрона внутри и вне металла.

Теоретический анализ термоэлектрических явлений проводил Н. Бор, докторская диссертация которого была посвящена исследованиям электронной теории металлов. Бор отметил, что в выведенных Ричардсоном выражениях «для эффекта Пельтье... учитывалась только часть эффекта, обусловленная возможной разностью потенциалов между двумя металлами; другая же часть, возникающая вследствие возможного различия кинетической энергии, переносимой электрическим током в двух металлах, не принималась во внимание» [16, с. 62].

Бор также показал, что основой второго соотношения Томсона являлась микроскопическая обратимость, а первое соотношение Томсона представляло простое следствие первого закона термодинамики. Позднее (1932) этот вывод был подтвержден Э. Элингом [30].

Привлечение основных представлений электронной теории к описанию термоэлектрических явлений, естественно, не могло дать полного объяснения всех аспектов термоэлектричества. Как отмечал Н. А. Гезехус, «явление термоэлектричества не настолько просто, чтобы можно было сразу же решить поставленную задачу для всех отдельных случаев» [23, с. 10]. Но потребность в теоретическом осмыслении этих эффектов была так велика, что даже резкие расхождения теории с экспериментом не затормозили развития микроскопических представлений в области термоэлектрических эффектов.

Квантовая теория термоэлектрических явлений в металлах и полупроводниках. Противоречия между выводами классической электронной теории и опытными данными привели к тому, что на смену теории, основанной на законах статистики Максвелла — Больцмана и механики Ньютона, пришла квантовая теория металлов, о первых успехах которой было доложено в 1927 г. Я. И. Френкелем и А. Зоммерфельдом на конгрессе, посвященном памяти Вольты и Комо [89].

Применив новую теорию электронного газа к термоэлектрическим явлениям, Зоммерфельд для коэффициента термоЭДС получил следующее выражение:

$$E = \frac{\pi^2}{3} \frac{m}{e} \frac{k^2}{h^2} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) (T_2^2 - T_1^2), \quad (2.7)$$

где $\lambda = \left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{1/2}$ — эффективная дебройлевская длина волны. Коэффициенты термоЭДС для металлов, вычисленные по этой формуле, совпадали по порядку величины с экспериментальными данными [48, 49]. Коэффициент Томсона, рассчитанный по формуле Зоммерфельда, по порядку величины и по характеру температурной зависимости согласовывался с измерениями этого коэффициента для меди, серебра и золота, проведенными в 1921 г. Г. Борелиусом и Ф. Гуннесоном [12].

Классическая электронная теория, как известно, противоречила тепловой теореме Нернста, согласно которой при температурах, близких к абсолютному нулю, коэффициенты термоЭДС, Томсона и Пельтье должны обращаться в нуль. Теоретические результаты Зоммерфельда согласовались с этой теоремой: в первом приближении (полное вырождение) все рассматриваемые коэффициенты равны нулю [12, 49]. Несколькими годами позднее Зоммерфельд совместно с Н. Франком провел теоретический анализ термоэлектричества, используя подход, развитый в работах Кольрауша, Будде и Планка, согласно которому для понимания термоэлектрических явлений измеряемые величины необходимо соотносить с явлением переноса тепла электрическим током и разностью напряжений между различными металлами и точками одного металла, находящимися при различных температурах. В выводах Зоммерфельда и Франка эти величины играли роль связующего звена между статистическими интегралами и измеряемыми эффектами. Но по этой теории коэффициенты термоЭДС и Томсона всегда имели отрицательный знак, что противоречило опытным данным [17, 126].

Еще один недостаток первоначальной теории Зоммерфельда заключается в упрощенности используемой модели свободного электронного газа в проводнике, вследствие чего она была справедлива лишь для металлов с сильно вырожденным электронным газом [171]. Зоммерфельд сам отмечал, что его теория правильно описывает термоэлектрические свойства только щелочных металлов и «настоятельно нуждается в улучшении, соответствующем требованиям волновой механики» [49, с. 93].

Квантовомеханический анализ термоэлектрических явлений впервые провел Х. Бете. Он показал, что учет потенциальных полей металла и введение понятия термоэлектрического поля позволяют получить выражения для коэффициентов термоЭДС и Томсона, правильно оценивающих знак эффектов для любого металла.

Разработку теории термоэлектричества с привлечением понятий волновой механики осуществили также В. Кроль (1932), Д. И. Блохинцев и Л. Нордгейм (1933). Кроль получил ошибочный результат, определив функцию распределения при действии температурного градиента только в первом приближении. Блохинцев и Нордгейм рассмотрели двухвалентные металлы на основе модели, в которой электропроводность считалась обусловленной и электронами, и дырками; энергетические поверхности в верхней зоне были представлены в виде эллипсоидов. Эта модель позволила объяснить температурные зависимости и знак термоэлектрических эффектов [12, 21, 66]. Кроме того, Л. Нордгейм, посвятивший теоретическим исследованиям термоэлектричества ряд работ, пришел к выводу о возможности применения термоэлектрических эффектов в качестве индикаторов изменения длины свободного пробега электронов в металле [159, 160].

Квантовая теория термоэлектрических явлений в металлах, являющаяся составной частью квантовой теории металлов в целом, в 30-х годах получила развитие в трудах многих выдающихся физиков,

в частности А. Вильсона, Л. Бриллюэна, В. Мейсснера, Р. Пайерлса, Ф. Зейтца, Н. Мотта и Х. Джонса [21, 68, 87, 112, 156]. В них детально рассматривались термоэлектрические эффекты в различных модельных приближениях, что явилось предпосылкой формирования квантовой теории обширного класса веществ — полупроводников.

Стимулом развития теории термоэлектрических эффектов в полупроводниках стало экспериментальное обнаружение более высоких значений величин, характеризующих эти эффекты в полупроводниках, чем в металлах. Проанализировав данные о физической природе полупроводников, в 1930 г. А. Ф. Иоффе возглавил работу советских исследователей в направлении применения полупроводников, причем успехи, достигнутые советской наукой за короткий срок, оказали решающее влияние на развитие теории и практики термоэлектрического преобразования [51, 65].

Правильное соотношение для коэффициента термоЭДС полупроводников с помощью метода квантовой механики было впервые получено в 1932 г. советским физиком М. П. Бронштейном [18, 85]. Л. Д. Ландау и И. Я. Померанчук рассчитали термоэлектрические коэффициенты в металлах и полупроводниках с учетом взаимодействия электронов между собой [12, 32]. В 1938 г. Н. Л. Писаренко вывел простую формулу для полной термоЭДС полупроводника, учитывающую как внутреннюю, так и контактную термоЭДС [37, 62]. Детальное исследование механизмов возникновения термоЭДС в полупроводниках было проведено Б. И. Давыдовым и И. М. Шмушкевичем в 1940 г. [37].

Теория термоэлектрических явлений в полупроводниках в 30—40-х годах получила развитие также в работах Б. М. Гохберга, О. Г. Кваши, Ю. П. Маслаковца, К. С. Шифрина и др. [57, 74]. За рубежом эти вопросы изучали Р. Фаулер, К. Вагнер, Г. Менх [21, 85, 157, 188].

Существенный вклад в разработку теоретических представлений в этой области внес Л. Э. Гуревич. В 1944 г. он теоретически предсказал существование нового, ранее не изученного механизма возникновения термоЭДС [32], подвергнув критике утверждение Мейсснера о том, что термоэлектрические явления в проводниках не подчиняются никаким общим закономерностям. На такой вывод его натолкнули следующие экспериментальные факты: термоЭДС спая золото — платина монотонно возрастала с температурой, причем $d^2E/dT^2 > 0$; термоЭДС спая железо — платина тоже увеличивалась, но ее вторая производная по температуре сначала была меньше нуля, а начиная с некоторой температуры становилась больше; для спая железо — медь термоЭДС сначала возрастала, достигая максимума, потом падала, проходила через нуль и изменяла знак, причем во всем диапазоне температур $d^2E/dT^2 < 0$. Гуревич проанализировал причины этих аномалий и сделал предположение о том, что при разных температурах термоЭДС создается различными механизмами. Одним из таких механизмов, по его мнению, является увлечение электронов потоком волн решетки или фононов, созданным градиентом температуры [32].

Теоретическому исследованию эффекта увлечения электронов фононами были посвящены работы Ф. Г. Серовой, А. И. Ансельма, Г. Е. Пикуса и др. Экспериментально этот эффект был обнаружен Х. Фредериксом, Т. Гебалле и Г. Хуллом в 50-х годах при низкотемпературных измерениях термоЭДС германия и кремния [69, 83].

Обобщение многочисленных теоретических и экспериментальных данных позволило А. Ф. Иоффе в 1949 г. создать теорию полупроводникового термоэлектрического преобразования энергии. Она определила прогресс в развитии термоэлектрического приборостроения и легла в основу теории разнообразных полупроводниковых термоэлектрических устройств [51].

Гальванотермомангнитные эффекты. К гальванотермомангнитным эффектам относятся процессы, возникающие в неизотермической проводящей цепи, помещенной в магнитное поле.

Первый эффект — появление электрического поля в образце, находящемся под воздействием градиента температур и магнитного поля, — обнаружили в 1886 г. А. Эттингсгаузен и В. Нернст. Изучая эффект Холла в висмуте, они провели следующий опыт. Прямоугольную пластину висмута, снабженную двумя электродами на концах, поместили в поле электромагнита таким образом, что магнитные силовые линии были перпендикулярны плоскости пластины. Вдоль пластины создавался перепад температуры, при этом гальванометр, соединенный с электродами, регистрировал возникновение электрического тока. Направление тока совпадало с направлением теплового потока, а его величина была пропорциональна напряженности «поперечного» магнитного поля и зависела от продольного размера пластины. Этот эффект получил название продольного эффекта Нернста — Эттингсгаузена. Кроме того, Нернст и Эттингсгаузен наблюдали поперечный термомангнитный эффект, сущность которого заключалась в возникновении электрического тока, перпендикулярного приложенным к образцу градиенту температуры и магнитному полю, направленных нормально друг к другу [17, 90, 124].

Годом позже Нернст показал, что в пластине висмута, помещенной в «поперечное» магнитное поле, продольный электрический ток создает продольный градиент температур. Эттингсгаузен обнаружил эффект, обратный поперечному эффекту Нернста — Эттингсгаузена, при котором направления создаваемого градиента температур, первичного электрического тока и магнитного поля взаимно перпендикулярны.

В этом же году А. Риги и А. Ледюк независимо друг от друга наблюдали в образце висмута эффект возникновения дополнительного поперечного перепада температур, перпендикулярного первичному температурному градиенту и магнитному полю. Эксперименты двух исследователей отличались разным подходом к измерению температур трех параллельных точек на висмутовой пластине. Риги и Ледюк также установили уменьшение коэффициента теплопроводности в поперечном магнитном поле вдоль направления температурного градиента [17, 90, 145, 167].

Исследовав свойства образцов круглой формы, помещенных в магнитное поле, О. Корбино в 1911 г. обнаружил, что радиальный температурный градиент приводит к возникновению круговых электрических токов. Однако это явление, получившее название эффекта Корбино — Нернста, не является самостоятельным новым эффектом и может быть сведено к эффектам Холла и Нернста [17].

В конце XIX — начале XX в. изучением новых гальванотермомангнитных явлений занимались Э. ван Аубель, Г. Гримальди, Г. Цан, Э. ван Эвердинген, Р. Дефрегер, Э. Ямагучи, Э. Холл, А. Смит, М. Ллойд, П. Уолд, О. Бакли, Г. Готштейн, Н. Литтл и др. [17, 90, 92, 151].

Связь между термомагнитными эффектами поперечного и продольного типов экспериментально наблюдали П. Ленард (1890) и Г. Гейпель (1912). Теоретический анализ этого вопроса провел Т. Гейрлингер (1916) [17].

В разработке термодинамической теории гальванотермомангнитных эффектов участвовали Ф. Доннан, О. Видебург, В. Фойгт, Л. Лаундс, Г. Барлоу, Г. Моро, Л. Кэмпбелл, П. Бриджмен [17, 90, 109, 116, 151, 187].

Микроскопическая теория термомагнитных эффектов была развита Л. Больцманом, Р. Гансом, Тюлли, Э. Адамсом [90, 117, 129].

Применение квантовых представлений к термомагнитным эффектам осуществили в 20—30-х годах А. Казвелл, А. Зоммерфельд, Н. Франк, В. Герлах, В. Мейснер и др. [117, 126, 131, 156]. В частности, Зоммерфельд и Франк рассчитали поперечные эффекты как для статистики Максвелла — Больцмана, так и для статистики Ферми — Дирака. Их теория позволила объяснить лишь положительный знак эффекта Нернста — Эттингсгаузена, но не позволила выяснить причины часто наблюдаемого эффекта с отрицательным знаком [92].

В 1932 г. М. П. Бронштейн вывел формулу поперечного изотермического эффекта Нернста — Эттингсгаузена для примесного полупроводника с анизотропной эффективной массой электронов проводимости. При выводе формул для адиабатических эффектов Бронштейн, в отличие от других исследователей, наряду с электронной теплопроводностью учел теплопроводность решетки.

Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич в 1940 г. рассчитали поперечный изотермический эффект Нернста — Эттингсгаузена для атомных и ионных полупроводников со смещенной проводимостью. Этот же эффект детально изучал Н. Л. Писаренко [37, 70, 92].

Более точные теоретические результаты по сравнению с моделью свободных электронов Зоммерфельда были получены при использовании модели двух перекрывающихся полос проводимости (двухзонной модели). Такой подход к объяснению гальванотермомангнитных явлений был развит в 30—40-е годы в работах Д. И. Блохинцева и Л. Нордгейма, Я. И. Френкеля и Т. А. Конторовой, М. Коллера, К. Аришимы, Э. Сондхеймера и А. Вильсона и др. [22].

Термоэлектрические явления в анизотропных средах. В анизотропных кристаллах металлов термоэлектрические явления проявляются по-разному в зависимости от выбранного кристаллографиче-

ского направления. Экспериментально этот факт впервые наблюдам в 1850 г. А. Сванберг [174]. По аналогии с электропроводностью он предположил, что коэффициент термоЭДС в кристалле вдоль разных кристаллографических осей также будет иметь различное значение. Опыты на висмуте и сурьме, проведенные Сванбергом и годом позже Р. Францем [127], подтвердили справедливость этого предположения.

Термоэлектрические эффекты в анизотропных кристаллах стали объектом детальных исследований У. Томсона, распространившего термодинамическую теорию термоэлектричества на случай анизотропных сред [17, 179]. Он представил математическую трактовку термоэлектрических явлений для образца, вырезанного из кристалла так, что его ось составляла угол α с направлением главной оси кристалла. Коэффициент термоЭДС в продольном направлении согласно Томсону

$$e_l = e_{\parallel} \cos^2 \alpha + e_{\perp} \sin^2 \alpha, \quad (2.8)$$

где e_{\parallel} и e_{\perp} — коэффициенты термоЭДС параллельно и перпендикулярно к направлению главной кристаллографической оси.

Продольная электродвижущая сила, возникающая в образце при воздействии «поперечного» перепада температур, была выражена уравнением

$$E = \frac{l}{b} (T_2 - T_1) (e_{\parallel} - e_{\perp}) \sin \alpha \cos \alpha, \quad (2.9)$$

где l — длина; b — ширина образца [17].

В этом соотношении впервые нашла отражение зависимость термоЭДС от геометрических размеров образца, которая не наблюдается в случае обычных термопар. Принцип управления величиной термоЭДС путем варьирования размеров термоэлектрического преобразователя реализован на практике только в настоящее время.

Экспериментально соотношение (2.8) было проверено Х. Бакстремом (1888) на железном блеске и Ф. Перо (1898) на висмуте. Определение коэффициентов термоЭДС параллельно и перпендикулярно к направлению главной кристаллографической оси проводили также Ф. Джордан (1911), Г. Борелиус и А. Линде (1916), В. Кей и Дж. Робертс (1923), Э. Грюнейзен и Э. Генс (1926), Э. Линдер (1927), Р. Бойдстон (1927), А. Фаган и Т. Коллинз (1930), Р. Хоуэм (1931). Ими были исследованы монокристаллы цинка, кадмия, олова, сурьмы и висмута. Данные экспериментов подтвердили справедливость формулы Томсона для продольной термоЭДС [17, 98, 108].

Термоэлектрические явления в анизотропных средах изучали также Ш. Бриджмен, Т. Терада и Т. Тсуцусуи [110, 111, 176]. Японские исследователи провели сопоставление опытных данных термоэлектрических свойств с результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов, что позволило дать более точную оценку зависимости величины термоэлектрических эффектов от кристаллографического направления.

П. Бриджмен, рассмотрев несколько модификаций термоэлектрических цепей из анизотропных материалов (рис. 2.1, $a-g$), обнару-

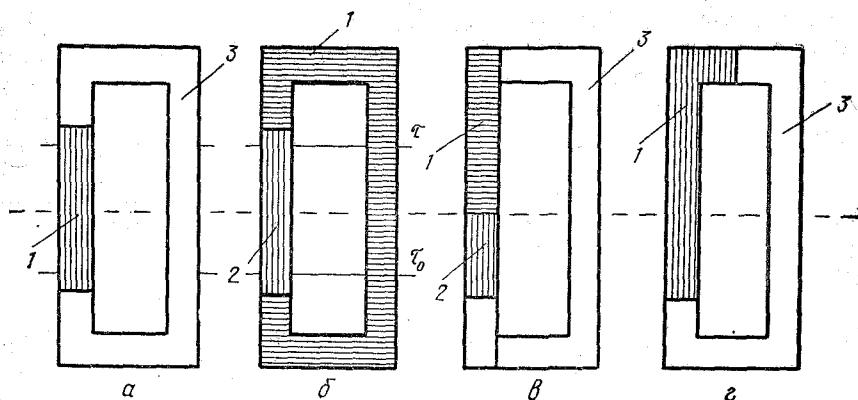


Рис. 2.1. Схема опытов Бриджмена (а—г) [110]:

1, 2 — анизотропные металлы; 3 — изотропный проводник.

жил явление, по своей физической сущности являющееся аналогом эффекта Пельтье в анизотропной среде. Оно заключалось в выделении или поглощении тепла в области изгиба Г-образного элемента, одна из составляющих сторон которого совпадала с главной осью кристалла (рис. 2.1, г), при пропускании через элемент электрического тока. Это явление получило название эффекта Бриджмена. Как отмечал Борелиус, «эксперимент Бриджмена, вследствие своей наглядности, много способствовал тому, чтобы теоретики обратили свое внимание на термоэлектрические явления в кристалле, которые обходились ими в течение долгого времени» [17, с. 346].

Следует отметить, что эффект Бриджмена не мог быть предсказан исходя из термодинамической теории термоэлектричества в кристаллах. Термодинамический подход к объяснению эффекта Бриджмена и других термоэлектрических явлений в анизотропных средах был развит в работе П. Эренфеста и А. Рутгерса (1929) [10, 123]. Кроме того, эти ученые исследовали зависимость термоэлектрических величин от кристаллографических направлений с точки зрения электронной теории. Метод описания термоэлектричества в анизотропных средах был раскрыт в работах В. Хаустона (1928), Х. Стэблера (1934), В. Мейсснера (1935), Г. Борелиуса (1935), М. Колера (1936, 1944), Х. Реддемана (1937) [123, 140].

Термоэлектрические явления в анизотропных средах при наложении магнитного поля изучены в циклах работ (1901—1903) Л. Лоундса, М. Ллойда (1902), А. Смита (1913), А. Линде (1917), Х. Банта (1932) [17, 90, 150]. Теория термомагнитных эффектов в кристаллах разработана немецким физиком М. Колером в 1942 г. [141].

С термоэлектрическими явлениями в анизотропных средах тесно связан так называемый эффект переменного-постоянного тока, впервые обнаруженный П. Ленардом (1890), и электрическое последствие в крупнокристаллических образцах металлов некубических систем, которое впервые обнаружил П. Пальме-Кениг (1908). Эффект переменного-постоянного тока заключается в том, что сопротивление об-

разца в случае прохождения через него постоянного тока кажется большим по значению, чем в случае переменного тока.

Явление последействия заключается в возникновении кратковременной вторичной ЭДС после включения первичного тока в крупнозернистом образце, причем направления ЭДС и первичного тока взаимно противоположны. Явление последействия было изучено Р. Зейдлером на висмуте (1910) и Х. Гейпелем на сурьме и теллуре (1912). На термоэлектрическую природу последействия впервые указал Т. Гейрлингер в 1917 г. Объяснение этого эффекта представили в этом же году Г. Борелиус и А. Линде. Они показали, что это явление вытекает как следствие из теории Томсона. Прохождение постоянного тока через образец, ось которого не совпадает с главной кристаллографической осью, создает «поперечную» разность температур, которая, в свою очередь, приводит к возникновению продольной электродвижущей силы. ЭДС во время прохождения тока обуславливает кажущееся повышение сопротивления и после размыкания цепи проявляется в виде электрического последействия, исчезающего с выравниванием температуры [17].

Эффект Бенедикса. В основу феноменологического и микроскопического описаний термоэлектрических явлений с самого начала было положено представление о том, что ЭДС термоэлектрической цепи, состоящей из однородных проводников, зависит от температур их контактов, но не зависит от величины температурного градиента dT/dx . В противном случае соответствующая зависимости от dT/dx ЭДС должна была бы возрастать пропорционально третьей степени (или более высокой нечетной степени) dT/dx .

Некоторые исследователи (Г. Зеебек, 1821, А. С. Беккерель, 1823, Л. Нобили, 1828, Генричи, 1850, Р. Франц, 1852) пытались обнаружить термоэлектрический эффект, определяемый градиентом температур в однородной цепи, однако наблюдаемые ими в этом случае ЭДС, как следовало из дальнейших опытов, были вызваны неоднородностями вещества, из которого изготавливались проводники. Существовавшие в то время технологические методы, как известно, не позволяли получить материалы с высокой степенью однородности [17, 189].

Изучение термоэлектричества в однородной цепи проводили также К. Маттеучи (1858) и Г. Магнус (1851). Их результаты показали, что термоэлектрический эффект не может быть получен только за счет асимметрии температурного градиента. Вывод о независимости термоЭДС от величины температурного градиента представляет собой один из законов термоэлектрической цепи — закон Магнуса [155]. Однако расширенные экспериментальные исследования К. Бенедикса, выполненные с 1916 г. до начала 40-х годов, показали, что закон Магнуса выполняется не всегда. В ряде случаев, по утверждению Бенедикса, можно измерять ЭДС, возникающие в проводнике, только вследствие асимметрии температурного градиента [102—104].

Один из опытов Бенедикса заключался в следующем. Две проволоки из одного материала, но имеющие разную температуру, накладывались крест-накрест. При этом в одной из проволок, соединенной

с гальванометром, возбуждалась ЭДС довольно значительной величины. Согласно данным Бенедикса, эффект асимметрии обладал обратимостью, а его знак совпадал со знаком эффекта Томсона.

Существование эффекта Бенедикса долгое время не признавалось учеными, в частности Г. Борелиусом (1919) и Л. Пехингером (1922), которые сводили свои результаты к погрешности на неоднородность. Описанный выше опыт Бенедикса объяснялся различием свойств внешней и внутренней частей проволок. Наблюдаемый Бенедиксом эффект Борелиус называл термоэлектрическим явлением в мнимо однородной проводящей цепи [17].

2.2. Современное состояние теории термоэлектрических явлений

Феноменологическая теория. Непрерывное расширение и углубление теоретического описания термоэлектрических явлений тесно связано с развитием многих научных направлений — физики твердого тела, квантовой механики, термодинамики, статистической физики и др. Особую роль в формировании современной теории термоэлектричества сыграла термодинамика необратимых процессов, основы которой разработал в 1931 г. норвежский физико-химик Л. Онсагер [10, 24].

Одной из задач Онсагера при создании новой теории было обоснование предположения Томсона о разделении необратимых и обратимых процессов. Онсагер писал: «Гипотеза Томсона не была основана на общих принципах молекулярной динамики, поэтому необходимо дать обоснование более общему классу соотношений взаимности путем рассмотрения микроскопической обратимости» [24, с. 195]. Для этого он предложил использовать в «квазирмодинамике» (так он назвал свою новую теорию) принцип динамики частиц, включающий представления о силе и скорости. Для описания причины, вызывающей необратимое явление (температурный градиент, градиент концентрации и пр.), Онсагер ввел понятие термодинамической силы. Эта величина описывала степень отклонения системы от ее термодинамического равновесного состояния. Термодинамическая сила вызывала необратимое явление, характеризуемое термодинамической скоростью (позднее этот термин был заменен другим — «термодинамическим потоком»).

Между термодинамическим потоком I_i^* , вызываемым термодинамическими силами X_k , и этими силами существует линейная связь:

$$I_i^* = \sum L_{ik} X_k, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2.10)$$

где L_{ik} — кинетические коэффициенты.

При выборе термодинамических потоков и сил таким образом, что скорость производства энтропии S^* можно выразить как

$$S^* = \sum_i I_i X_i, \quad (2.11)$$

кинетические коэффициенты подчиняются принципу симметрии Онсагера

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (2.12)$$

Основные соотношения термодинамики необратимых процессов по своей сущности являются макроскопическими, хотя для их вывода использовались микроскопические, обратимые во времени основные уравнения механики. Таким образом, Онсагеру удалось связать посредством представлений статистической механики микро- и макроскопические свойства системы, находящейся в состоянии термостатического равновесия вследствие достаточно долгой изоляции от других сред и систем.

Первоначально положения термодинамики необратимых процессов применялись для подтверждения справедливости соотношения Томсона в рамках новой теории. Такие исследования проводили Н. Мотт (1939), Г. Менх (1939), В. Мейсснер (1941), М. Колер (1941, 1942) [85]. Одним из первых, кто использовал соотношение Онсагера для детального рассмотрения термоэлектрических явлений, был Л. Э. Гуревич (1940) [31].

Применению термодинамики необратимых процессов для описания термоэлектрических явлений были посвящены также работы Г. Каллена (1948), Р. Толмена и П. Файна (1948), Ж. Вершафелта (1950, 1951), Ч. Доменикали (1953, 1954) и др. [30, 39, 85, 115, 120]. Рассмотрение термоэлектричества в рамках дальнейшего развития термодинамики Онсагера осуществлялось И. Пригожиным (1947) и С. де Гроотом (1951) [75, 30].

Сравнение результатов расчета термоэлектрических величин на основе термодинамики необратимых процессов и кинетической теории провел Дж. Лич (1959) [146]. Исследование термоэлектрических явлений методами классической термодинамики и термодинамики необратимых процессов, сравнительный анализ полученных результатов выполнили Р. Хейкес и Р. Юр (1961) [133].

Детальная трактовка термоэлектрических явлений на основе термодинамической теории необратимых процессов представлена в монографиях известных советских физиков А. Г. Самойловича «Термодинамика и статистическая физика», Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Электродинамика сплошных сред» [77, 60]. Результаты, полученные ими, и в настоящее время не утратили своей актуальности благодаря простоте выбранных исходных уравнений и используемого математического аппарата.

Применив соотношения Онсагера к процессам распространения потоков тепла и электричества, А. Г. Самойлович для термоэлектрических, термомагнитных и гальванотермомагнитных явлений [6] вывел следующие основные формулы:

$$\begin{aligned} E_i &= \rho_{ijk} + \alpha_{im} \frac{\partial T}{\partial x_m} \\ q_l &= T \alpha_{klj} - \kappa_{lm} \frac{\partial T}{\partial x_m} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Здесь $E_i = -\frac{1}{e} \nabla_i \bar{\mu}$ — компонент напряженности электрического поля; ρ_{ik} — компонент тензора удельного электросопротивления; α_{hi} , α_{im} — компоненты тензора термоЭДС; q_i , j_h — компоненты вектора плотности теплового и электрического потока соответственно; κ_{lm} — компонент тензора теплопроводности; $\bar{\mu}$ — электрохимический потенциал носителей тока; e — их заряд; x_m — декартовы координаты. Индексы i, k, l, m пробегает значения 1, 2, 3, причем по дважды встречающимся индексам ведется суммирование.

Принцип Онсагера приводит к следующим свойствам тензора $\hat{\rho}$, $\hat{\kappa}$, $\hat{\alpha}$ и $\hat{\sigma}$:

$$\sigma_{ih}(\mathbf{B}) = \sigma_{hi}(-\mathbf{B}), \quad \rho_{ih}(\mathbf{B}) = \rho_{hi}(-\mathbf{B}), \quad \kappa_{lm}(\mathbf{B}) = \kappa_{ml}(-\mathbf{B}), \quad (2.14)$$

$$\alpha_{hm}(\mathbf{B}) = \frac{1}{T} \Pi_{mh}(-\mathbf{B}).$$

(Здесь \mathbf{B} — вектор магнитной индукции; Π_{mh} — компоненты тензора коэффициента Пельтье.)

Структуру тензоров $\hat{\kappa}$, $\hat{\rho}$ и $\hat{\alpha}$ при $\mathbf{B} = 0$ для кристаллов всех классов в середине 60-х годов определил Дж. Най [64].

Термодинамическая теория термоэлектричества совершенствуется по мере развития термодинамики необратимых процессов, введения в ее арсенал новых методов и представлений, позволяющих расширить задачи и возможности термодинамики как методологической основы естествознания и техники. В настоящее время неравновесная термодинамика сформировалась в отдельное научное направление со своими принципами, математическим формализмом и кругом проблем. Развитие общей теории неравновесных систем, анализ реакции линейной системы на внешнее возмущение, создание специальных методов решения конкретных вопросов неравновесной статистической механики и термодинамики необратимых процессов — все это представляет новые возможности для углубления как феноменологической, так и микроскопической теории термоэлектричества.

Так, создание в конце 50—начале 60-х годов метода термодинамических квантовых функций Грина, представляющего синтез некоторых идей статистической физики и квантовой теории поля, легло в основу квантовой теории кинетических коэффициентов К. Баумана (1963), который рассмотрел систему взаимодействующих электронов и фононов с учетом рассеяния электронов на хаотически распределенных примесях и электрон-электронного взаимодействия [101]. Теоретический анализ термоэлектрических явлений в примесной зоне с использованием функций Грина для разупорядоченных систем и упрощенной модели сильнолегированных полупроводников представили в 1972 г. Х. Ван Конг и Г. Меснард [185].

Р. Кубо, осуществивший квантовомеханический подход к изучению неравновесных процессов, разработал метод получения точных формул для кинетических коэффициентов (в том числе и термоэлектрических) на основе гипотезы Онсагера, согласно кото-

рой релаксация случайной флуктуации микроскопической величины протекает в среднем в соответствии с макроскопическими физическими законами [24, 59]. Метод Кубо для вычисления термоЭДС поляронов малого радиуса использовал в 1966 г. К. Шоттке [170]. На основе этого метода румынский физик Л. Георгеску рассчитал термоЭДС фононного увлечения в полупроводниках (1971) [130].

В 1962 г. П. Риссельберг предложил ввести в формализм необратимой термодинамики константы пропорциональности из линейных законов для обеспечения постоянства феноменологических коэффициентов системы при изменении локальных параметров. Возможность применения условия Риссельберга для описания термоэлектрических явлений доказали теоретически и экспериментально индийские физики М. Такур, М. Сах, К. Джа и М. Закариа в серии работ 1976—1978 годов [177].

Введение в термодинамическую теорию термоэлектричества принципа Кюри, согласно которому в изотропной среде тензоры различного тензорного порядка не взаимодействуют друг с другом, осуществили в 1980 г. О. Арнас и Д. Миллер [96].

Значительная роль в теории термоэлектричества принадлежит вариационному методу в его термодинамической формулировке, впервые использованному для решения кинетических уравнений М. Колером (1948, 1949) и развитому в работах Э. Сондхеймера (1950, 1956), Дж. Займана (1956), Х. Накано (1967) [40, 45, 158, 172].

Важным аспектом термодинамической теории термоэлектричества является ее применение к исследованию эффективности термоэлектрического преобразования энергии и расчету конкретных термоэлектрических устройств и установок. Такой подход, реализованный в теории полупроводниковых термоэлементов А. Ф. Иоффе (1949), является научной и методологической основой всех практических направлений термоэлектричества, сформированных к настоящему времени. Кроме того, этот путь играет существенную роль в определении перспектив термоэлектрического метода, в составлении прогноза его дальнейшего развития. Примером этого может служить теоретический анализ термоэлектрического преобразования энергии, проведенный Э. Шмидтом (1967). Используя термодинамические соотношения, он доказал, что КПД термоэлектрического генератора на базе полупроводниковых термоэлементов может достичь 20 % [169]. Последние достижения в области термоэлектрического материаловедения [84, 94] подтвердили справедливость этого прогноза.

Представляет интерес изучение практических возможностей процесса, в котором энергия флуктуаций от средней энергии системы преобразуется в полезный вид энергии или используется в цикле охлаждения. Как известно, при работе современных электронных схем полупроводниковых приборов и других устройств происходят большие потери тепловой и электрической энергии, поэтому постановка такого рода исследований является перспективной для повышения эффективности приборов электронной техники, создания нового класса термоэлектрических преобразователей, так называемых воспроизводимых цепей с более высоким КПД, чем у традиционных

установок, изготовленных из тех же материалов. О первых результатах термодинамического обоснования такого подхода к термоэлектрическим процессам сообщалось на 2-й Международной конференции по термоэлектрическому преобразованию энергии (Арлингтон, США, 1978) [190].

В успешном развитии термодинамической теории термоэлектричества не менее важную роль, чем разработка фундаментальных представлений этой области, играет расширение круга явлений, которые можно описать феноменологическими уравнениями. В рамках этого подхода можно объяснить вопросы, ранее рассматриваемые только с точки зрения микроскопической теории (термоэлектрические эффекты в металлах, полупроводниках, электролитах, сверхпроводниках). Таким образом, термодинамическая теория термоэлектричества вносит существенный вклад в теорию кинетических явлений, физику твердого и жидкого состояний. Иллюстрацией может служить приложение термодинамики необратимых процессов к изучению термоэлектрических свойств полупроводников. Первыми работами в этой области были работы П. Клеменса по вычислению фононной составляющей коэффициента Томсона, Дж. Паррота по определению влияния теплового потока на коэффициент термоЭДС [138, 163]. П. Прайс (1956) показал, что применение принципа Онсагера позволяет получить связь между двумя феноменологическими параметрами явлений переноса, один из которых представляет отношение коэффициента термодиффузии к подвижности носителей, другой определяет тепловую энергию носителей, вызванную электрическим полем тока. Это соотношение использовалось при расчете термоЭДС [166].

Э. Хага (1959) в своей термодинамической теории двухзонных полупроводников вывел выражение для термоЭДС с учетом зависимости ширины запрещенной зоны от температуры. Аналогичную работу провел известный чешский физик Я. Тауц, однако он опроверг результаты, которые получил Хага, и показал, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны не влияет на величину коэффициента термоЭДС [175].

Из последних исследований термоэлектрических явлений в полупроводниках на основе термодинамического подхода можно упомянуть работу Д. Райдена (1971) по сравнению свойств переноса в моно-, поликристаллических и порошковых анизотропных полупроводниках. Она дала возможность правильно оценить величины термоЭДС для различных структур одного из наиболее распространенных термоэлектрических материалов — теллурида висмута и его сплавов [168].

Использование соотношений термодинамики необратимых процессов в физике полупроводников в настоящее время уже можно считать классическим методом. На этой основе раскрыт материал таких известных монографий, как «Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках» П. С. Зырянова и М. И. Клингера и «Физика полупроводников» К. Зеегера [50, 47].

Применение феноменологической теории позволило реализовать обобщенный подход к описанию процессов термоэлектрического преобразования энергии. На основе изучения обобщенной модели термоэлемента Л. И. Анатычук провел классификацию сред и воздействий (полей), приводящих к термоэлектрическому преобразованию энергии (табл. 2. 1) [5, 6]. Из таблицы видно, что существует 124 комбинации свойств сред и внешних воздействий, при которых может иметь место термоэлектрическое преобразование. Как следует из нее, в настоящее время исследуется только 18 вариантов термоэлектрических эффектов, пять из которых нашли практическое применение. Перспективы термоэлектрического метода преобразования во многом будут определяться дальнейшим изучением традиционных термоэлектрических эффектов и постановкой исследований термоэлектричества в сложных средах при воздействии на вещество комплекса факторов.

С помощью представлений о вихревом характере термоэлектрического поля были сформулированы условия для возникновения термоэлектрического тока

$$\hat{R}_i T(\mathbf{r}) = \left\{ \Omega_{ihl} \alpha_{lm} \frac{\partial^2}{\partial x_h \partial x_m} + \Omega_{ihl} \left(\frac{\partial \alpha_{lm}}{\partial x_h} \right)_{T=\text{const}} \frac{\partial}{\partial x_m} + \right. \\ \left. + \Omega_{ihl} \left(\frac{\partial \alpha_{lm}}{\partial T} \right)_{x_h=\text{const}} \frac{\partial^2}{\partial x_h \partial x_m} \right\} T(\mathbf{r}) \neq 0, \quad \mathbf{r} \in V, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.15)$$

Первое слагаемое в левой части выражения соответствует вихревому термоэлектрическому полю, обусловленному анизотропией термоЭДС, второе — обусловлено неоднородностью коэффициента термоЭДС, третье — анизотропией коэффициента Томсона. Следовательно, для возникновения вихревого термоэлектрического тока и осуществления термоэлектрического преобразования необходимо, чтобы термоэлектрическая среда обладала либо неоднородностью, либо анизотропией термоэлектрических свойств. Кроме того, условие (2.15) указывает на возможность разделения на два класса любых распределений температур в среде: активные температурные поля, которые удовлетворяют условию (2.15) и описываются функциями $T_a(\mathbf{r})$, и пассивные температурные поля, для которых функции $T_p(\mathbf{r})$ представляют решения системы уравнений $\hat{R}_i T_p(\mathbf{r}) = 0$. Таким образом, анализ общего условия (2.15) показывает, что в однородной изотропной среде вихревые термоэлектрические токи не возникают и термоэлектрическое преобразование энергии невозможно вследствие пассивности распределения температур в таких средах. Однако однородную изотропную среду можно преобразовать в среду с анизотропной или неоднородной термоЭДС, если подвергнуть ее внешнему воздействию, например, деформирующему усилию, магнитному полю, звуковому потоку и пр. Этот вывод теории подтвержден рядом экспериментов. В частности, в работе [8] представлены сведения об измерении вихревого термоэлектрического тока, возникающего в рамке из монокристаллического германия при ее дефор-

Таблица 2.1. Термоэлектрические среды и внешние воздействия, приводящие

Внешнее воздействие	Свойство						
	σ	$\sigma(x, y, z)$	σ	$\sigma(x, y, z)$	σ_{ih}	σ	σ_{ih}
	α	α	$\alpha(x, y, z)$	$\alpha(x, y, z)$	α	α_{ih}	α_{ih}
ΔT	0	0	+	*	0	+	*
$\Delta T, H$	*	+	+	*			+
$\Delta T, P$	+						+
$\Delta T, E$				*			
$\Delta T, H, P$	+						
$\Delta T, H, E$							
$\Delta T, H, P, E$							
∇T	+						

Примечание. 0 — преобразование невозможно; + — исследуется; * — используется; ΔT — ная деформация; E — электрическое поле; ∇T — условия большого градиента температуры; и анизотропные электропроводность и термоЭДС; $\sigma(x, y, z)$, $\alpha(x, y, z)$ — неоднородные и зотропные электропроводность и термоЭДС.

мации, причем значение тока соответствовало теоретически вычисленному по порядку величины и температурной зависимости.

Вихревые токи в однородной изотропной среде, помещенной в магнитное поле, описаны Л. Э. Гуревичем и Е. Ф. Шендером (1969). В этом случае активными являются такие распределения температур, при которых градиент температуры по направлению отличен от вектора напряженности магнитного поля. К аналогичным качественным результатам, как показали эти исследователи, приводит замена магнитного поля потоком звуковых волн [6, 35].

Деформационный термомагнитный эффект, обусловленный вихревыми термоэлектрическими токами, рассмотрен Н. В. Заварицким и В. В. Лебедевым [44, 61].

В однородной среде, характеризующейся анизотропной термоЭДС, активные тепловые поля определяются градиентом температуры, не совпадающим по направлению с главными кристаллографическими осями. Таким образом, в данной среде существуют условия для возникновения вихревого термоэлектрического тока. Возникновение последнего в изотропной неоднородной среде возможно в том случае, когда градиент температуры не совпадает с направлением изменения коэффициента термоЭДС. В зонально-неоднородной двухслойной среде, характеризующейся разрывом коэффициента термоЭДС, вихревой термоэлектрический ток создается, когда направление температурного градиента отличается от направления нормали к поверхности разрыва. Как показал А. Хиросэ [91], важным следствием изучения этого вопроса в изотропной среде явилась

среды								
$\sigma_{ik}(x, y, z)$	$\sigma_{ik}(x, y, z)$	$\sigma(x, y, z)$	σ_{ik}	σ	$\sigma(x, y, z)$	$\sigma_{ik}(x, y, z)$	$\sigma(x, y, z)$	$\sigma_{ik}(x, y, z)$
α	α_{ik}	α_{ik}	$\alpha(x, y, z)$	$\alpha_{ik}(x, y, z)$	$\alpha_{ik}(x, y, z)$	$\alpha(x, y, z)$	$\alpha_{ik}(x, y, z)$	$\alpha_{ik}(x, y, z)$
0	+	+	+					

воздействие, приводящее к перепаду температуры в среде; H — магнитное поле; P — одноос-
 σ , α — однородные и изотропные электропроводность и термоЭДС; σ_{ik} , α_{ik} — однородные
 изотропные электропроводность и термоЭДС; $\sigma_{ik}(x, y, z)$; $\alpha_{ik}(x, y, z)$ — неоднородные и ани-

демонстрация возможности использования вихревых термоэлектрических токов для определения толщины слоев, сопротивления би-металлических лент и пластин, а также термопар с гальваническим покрытием. Вихревые токи в тонких пленках изучали Н. В. Коломоец, Э. М. Скок, М. Д. Блох и др. [15, 55].

Условия, сформулированные в выражении (2.15), позволяют с единой позиции описать известные типы термоэлементов и изыскать новые нетрадиционные конструктивные варианты термоэлектрических преобразователей. Для каждого из известных вариантов термоэлементов можно представить соответствующую определенную картину вихревых токов в анизотропной и неоднородной среде. В то же время любой картине вихревого термоэлектрического тока можно поставить в соответствие определенный тип термоэлемента.

Векторные поля вихревых термоэлектрических токов в анизотропных и неоднородных средах отличаются большим разнообразием, что порождает множество вариантов термоэлементов и позволяет определить пути их оптимального конструирования.

Обобщенный подход к описанию термоэлектрических преобразователей позволил установить широкие возможности термоэлектричества и создать методологию разработки принципиально новых типов термоэлементов [6]. Для их оптимизации Л. П. Булатом и О. Я. Лусте введено понятие производящей функции [18].

2.3. Микроскопическая теория термоэлектрических явлений

В настоящее время не существует общей универсальной теории термоэлектричества, опирающейся на основные положения физики твердого тела. Это обусловлено тем, что результаты микроскопического подхода в большей мере зависят от тех или иных выбранных модельных представлений о строении вещества и взаимодействии его частиц между собой. Тем не менее этот подход имеет большое значение для исследования различных механизмов возникновения термоЭДС в проводящих средах, а также для объяснения аномалий термоэлектрических свойств металлов и полупроводников.

Термоэлектрические явления в металлах и сплавах. Как известно, металл представляет собой сложную многокомпонентную систему, учитывающую кулоновское взаимодействие электронов с ионами кристаллической решетки и кулоновское обменное взаимодействие валентных электронов.

Упрощенная модель идеального монокристалла металла, в которой регулярно расположенные положительные ионы погружены в «газ» свободных электронов, позволяет рассмотреть термоэлектрические процессы в металлах в первом приближении. В рамках модели предполагается, что плотность электрических зарядов имеет такую величину, при которой в микроскопическом объеме обеспечивается электронейтральность. Электронный газ считается совокупностью невзаимодействующих заряженных частиц со спином $1/2$, для которых справедлива статистика Ферми — Дирака. Основные свойства решетки положительных ионов — это пространственная периодичность и точечная симметрия. Ионы колеблются около своих положений равновесия; для описания этого процесса вводят понятие фононов — квазичастиц, которым соответствуют плоские волны. Колебание ионов, обусловленное взаимодействием заряженных частиц, зависящим от времени, приводит к рассеянию электронов вследствие испускания или поглощения ими фононов. Кроме того, взаимодействие частиц характеризуется пространственной периодичностью потенциала решетки и приводит к образованию зон Бриллюэна и возникновению энергетических полос для электронов в твердых телах.

Общие вопросы расчета термоэлектрических свойств металлов детально рассмотрены в работах Дж. Займана, Ф. Дж. Блатта, Р. Бернара, Н. Косака, Ч. Киттеля и др. [45, 13, 76].

Одним из основных механизмов возникновения термоЭДС в металлах и металлических сплавах при создании в них градиента температуры является отклонение электронной системы от равновесия. Эта ЭДС называется диффузионной и ее можно рассматривать как результат диффузии заряженных частиц в поле температурного градиента. На диффузионную термоЭДС влияет рассеяние носителей тока на фононах, дефектах решетки, примесных атомах, границах зерен и некоторых других микроскопических объектах, а также геометрия поверхности Ферми, температура и другие факторы, определяющие электронный спектр вещества.

Для идеального металла или сплава с изотропным электронным спектром в случае упругого рассеяния электронов с учетом таких микроскопических параметров, как время релаксации и групповая скорость носителей тока, коэффициент термоЭДС можно выразить уравнением

$$\alpha_{\text{диф}} = -\frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T \left[\frac{\partial \ln \tau(\epsilon)}{\partial \epsilon} + \frac{\partial \ln v^2}{\partial \epsilon} + \frac{\partial \ln N(\epsilon)}{\partial \ln(\epsilon)} \right]_{\epsilon=\epsilon_F}, \quad (2.16)$$

где ϵ , τ и v — энергия, время релаксации и групповая скорость электронов; ϵ_F — энергия Ферми; $N(\epsilon)$ — плотность состояний.

Из уравнения видно, что в случае действия одного механизма рассеяния $\alpha_{\text{диф}}$ не зависит от концентрации рассеивающих центров. Диффузионная термоЭДС является линейной функцией температуры и доминирует при высоких ($T > \theta_D$, где θ_D — температура Дебая) и промежуточных температурах.

Изучению диффузионной термоЭДС в металлах посвящено большое количество исследований. Среди них можно отметить вычисления термоЭДС для случая простой сферической поверхности Ферми и с учетом различной степени примесного рассеяния Ф. Аттия и И. Ханна в 1964 г. [97]; работу Я. Полака, рассмотревшего в этом же году влияние на величину термоЭДС дефектов решетки кристалла [165]. Введение в формулу для диффузионной термоЭДС производной по энергии от интеграла по поверхности Ферми было осуществлено Дж. Яном (1968) [137].

Связь температурного и объемного коэффициентов электросопротивления металлов и диффузионной термоЭДС в рамках модели свободных электронов и дебаевского спектра была выведена Р. Барнардом (1971). Его исследования указали на важность учета изменения энергии Ферми при применении постоянной электрон-фононного взаимодействия [100].

Выражение для дифференциальной термоЭДС металлов с квадратичным законом дисперсии в кубической решетке получено А. М. Ермолаевым (1972). Он определил, что при температурах, значительно больших или значительно меньших температур Дебая, термоЭДС не зависит от изотопического состава, им было также найдено соотношение подобия, связывающее термоЭДС идеального металла и металла с произвольным изотопическим составом [42]. Диффузионная термоЭДС чистых благородных и щелочных металлов определяется при высоких температурах ($T \gg \theta_D$) электрон-фононным взаимодействием. В этом случае для модели квазисвободных электронов уравнение для термоЭДС имеет вид

$$\alpha_{\text{диф}} = \frac{\pi^2 k^2}{e} \frac{T}{\epsilon_F}. \quad (2.17)$$

Эта формула, несмотря на то что ее вывод основывается на приближенной модели, позволяет правильно оценить порядок величины термоЭДС непроводящих металлов при высоких температурах, а также с достаточной степенью точности описать ее температурную зависимость. В частности, об этом свидетельствуют данные В. Роуа и П. Шредера (1970) [13]. Однако выражение (2.17) определяет отрица-

тельный знак диффузионной термоЭДС для непреходных металлов со сферической поверхностью Ферми. Экспериментальные значения для меди, золота, серебра, лития, кальция, цинка, кадмия имеют положительный знак. Современная теория связывает эти несоответствия теории и эксперимента с несферичностью поверхности Ферми, а также с изотропией электронного рассеяния и электрон-электронным взаимодействием.

Подробный анализ причин расхождения между теоретическими представлениями и реально наблюдаемыми значениями термоЭДС в этой группе металлов представлен в работах, выполненных М. Цудзи (1958), П. Клеменсом (1960), Дж. Робинсоном (1967), А. Хасега-вой и Т. Касуя (1968), В. Леонардом (1976), Р. Боурассой, С. Вангом и Б. Ленгелером (1978) и др. [13, 107, 147, 183].

Одно из объяснений аномальной положительной термоЭДС металлов первой группы было представлено советскими физиками под руководством М. В. Ведерникова на 1-й Международной конференции по термоэлектрическим свойствам металлических проводников (Ист Лэнсинг, США, 1977). Было показано, что аномалия частично обуславливается неквадратичностью электронного спектра в окрестности поверхности Ферми [186].

Термоэлектрические свойства переходных металлов детально рассмотрены в цикле работ П. Нильсена и П. Тейлора, проведенных в 60—70-е годы. Большое внимание этим вопросам было уделено в исследованиях, выполненных под руководством Блатта [13].

Ряд важных изысканий по термоэлектрическим явлениям в магнитоупорядоченных (ферромагнитных и антиферромагнитных) переходных металлах провели советские физики. Так, в 1963 г. Л. Э. Гуревичем и И. Я. Коренблитом установлено, что в металлах этого типа проявляется еще один механизм термоЭДС — термоЭДС магнного увлечения, связанного с рассеянием электронов на спиновых волнах. Установлено, что при низких температурах величина $\alpha_{\text{магн}}$ должна изменяться пропорционально $T^{3/2}$ в ферромагнетиках и T^3 в антиферромагнетиках. Основной вклад в термоЭДС железа при низких температурах вносит $\alpha_{\text{магн}}$. Кроме того, эффект магнного увлечения, играющий существенную роль в термоЭДС лантаноидов, является одной из причин немонотонной зависимости термоЭДС от температуры в области низких температур [34].

Ш. Ш. Абельским и И. Я. Коренблитом (1979) была вычислена термоЭДС в магнитном поле с учетом анизотропной щели, возникающей в спектре энергии электронов проводимости в области антиферромагнитного упорядочения. Полученный результат показал, что появление щели уменьшает термоЭДС. Воздействие магнитного поля сначала приводит к минимальному значению термоЭДС, после чего дальнейшее возрастание напряженности повышает коэффициент термоЭДС [41].

Большое количество работ было посвящено расчету термоЭДС сплавов. В частности, Ж. Фридель (1953) вычислил термоЭДС в сплавах в зависимости от концентрации составляющих. У сплавов на основе алюминия и сплавов переходных металлов изменение термоЭДС

пропорционально разности валентностей основной составляющей и примеси [128].

Теоретический анализ термоЭДС сплавов у Ч. Доменикали (1960) основывался на предложенной им модели резонансного рассеяния электронов на атомах примесей в кристаллической решетке. Эта модель предполагает существование достаточно узкой области температур, в которой в зависимости от сорта примесей наблюдается либо резонансное возрастание, либо резонансное уменьшение времени релаксации электронов проводимости [121].

Изучение переходных металлов как растворителей и примесей было проведено Д. Мак-Дональдом, В. Пирсоном и И. Темплетоном (1962). В рамках приближения почти свободных электронов при низких температурах помимо упругого рассеяния электронов на примеси существенное значение имеет неупругое, возникающее за счет $s-d$ взаимодействия [154].

Д. Торнтон, В. Янг и А. Мейер (1968) рассчитали диффузионную термоЭДС сплавов щелочных металлов друг с другом при низких температурах на основе теории псевдоатомного экранирования. Впервые знаки экспериментальных и теоретических термоЭДС совпали [180].

ТермоЭДС разбавленных магнитных сплавов с помощью теории возмущений вычисляли Б. Хорватич и В. Златич (1979). Рассмотрев систему, описываемую одноорбитальной моделью Андерсена без предположения об электрон-дырочной симметрии, они установили, что в линейном члене разложения по температуре усиление термоЭДС, обусловленное кулоновскими корреляциями, совпадает с аналогичным вкладом в теплоемкость [136].

Термоэлектрические явления в полупроводниках. Основы современной микроскопической теории термоэлектрических эффектов в полупроводниках, как уже отмечалось, были заложены в 30-х годах. Однако следует признать, что единый общий подход к описанию термоэлектрических свойств полупроводниковых систем с учетом различных условий пока не разработан. Подробное рассмотрение отдельных вопросов микроскопической теории термоэлектричества в чистых полупроводниках и полупроводниковых сплавах представлено в ряде обзоров и монографий Л. С. Стильбанса, А. И. Ансельма, Б. И. Аскерова, Дж. Ная, Я. Тауца, А. Ф. Иоффе, В. А. Джонсона, К. Ларк-Горовитца, Ч. Киттеля, Д. А. Райта, Р. Смита, М. С. Соминского, Дж. Драббла, Г. Голдсмитта, В. Шокли, К. Зелера, П. С. Зырянова, Г. И. Гусевой [6, 36, 43].

Основные положения теории термоЭДС в полупроводниках можно описать на примере последовательного изложения этого вопроса, представленного Л. С. Стильбансом [83]. Коэффициент термоЭДС полупроводника с произвольной степенью вырождения в случае одного сорта носителей, параболической зонной структуры, степенной зависимости длины свободного пробега от энергии выражается уравнением вида

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (2.18)$$

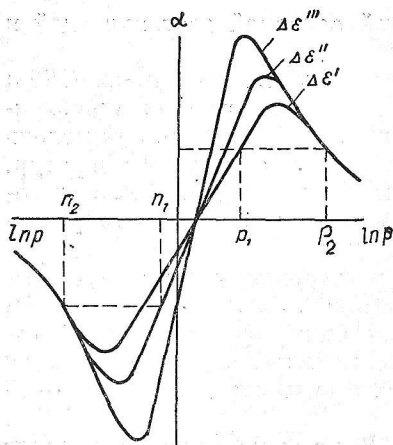


Рис. 2.2. Зависимость термоЭДС от концентрации носителей в области смешанной проводимости для полупроводников с различной шириной запрещенной зоны ($\Delta \epsilon'_0 < \Delta \epsilon''_0 < \Delta \epsilon'''_0$) [83].

где $\mu^* = \mu/kT$ — приведенный химический потенциал; r — показатель степени, характеризующий зависимость длины свободного пробега электрона от его энергии; $F_r(\mu^*)$; $F_{r+1}(\mu^*)$ — интегралы Ферми

$$F_r(\mu^*) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{e^{x-\mu^*} + 1}. \quad (2.19)$$

Приведенный химический потенциал μ^* связан с концентрацией носителей соотношением

$$n = \frac{4\pi (2mkT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\mu^*). \quad (2.20)$$

Зависимость термоЭДС от температуры и концентрации носителей определяется с учетом выражения (2.20) формулой

$$\alpha_{p,n} = \pm \frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right]. \quad (2.24)$$

Это выражение справедливо для невырожденных полупроводников, для которых $n \rightarrow 2$.

Характер кривых на рис. 2.2 определяется соотношением подвижностей и эффективных масс электронов и дырок, может также зависеть от механизмов рассеяния электронов и дырок. Максимальные значения термоЭДС обратно пропорциональны ширине запрещенной зоны. Величина термоэлектродвижущей силы зависит от вида энергетического спектра электронов и дырок.

Разнообразие полупроводниковых систем, их микроскопических параметров и внешних воздействий объясняет то огромное количество работ, которое посвящено исследованию термоэлектрических эффектов в полупроводниках. Элементарный вывод точного выражения для термоЭДС в невырожденном полупроводнике приведен в работах С. Херринга (1953) [134], П. Прайса (1955—1956) [166], И. Аппеля (1957) [95], О. Маделунга (1958), С. Аоки (1960) [43]. Вопросы температурной зависимости термоЭДС примесных полупроводников исследовались Т. А. Конторовой. Теорию термоэлектричества двухзонных полупроводников развил Э. Хага (1959). М. Цудзи (1959) исследовал термоэлектрические свойства полупроводников на основе модели локализованных электронов. Влияние областей пространственного заряда на величину термоЭДС в полупроводниках рассмотрел Т. Ота (1960). Р. Миллер, Р. Хейкес и Р. Мазельский (1961) проанализировали термоэлектрические явления в полупроводниках со смешанной проводимостью [43]. Применение метода дрейфовой скорости к изучению термоэлектрических явлений в полупроводниках было осуществлено Ф. Ф. Серовой (1962) [82]. Теорию термоЭДС в полупро-

водниках с малой подвижностью, в которых носители локализованы из-за поляризации решетки, разработали М. Чадда и А. Синха (1963). ТермоЭДС в полупроводниках с учетом экранированных кулоновских полей примесных ионов вычислил М. Ереженев (1964). Он показал, что введение заряженных примесей увеличивает термоЭДС. Л. Эйзенберг (1965) рассчитал модуляцию термоЭДС в электрическом поле тонкопленочного полупроводника. Л. Фишер и Р. Вагнер (1966) изучили термоэлектрический циклотронный резонанс. С. Шарма (1967) посвятил свои исследования вычислению абсолютной термоЭДС в вырожденном полупроводнике [36]. Н. В. Коломеец рассчитал термоэлектрические свойства вещества с учетом влияния межзонных переходов (1966) [54]. Влияние размерного эффекта на термоэлектрические явления в полупроводниковых пленках рассмотрел Ю. Кремпарский (1969) [142]. Термоэлектрические свойства тонких слоев полупроводника исследовались также В. Г. Полниковым (1973) [73]. ТермоЭДС слаболегированных полупроводников в области прыжковой проводимости была рассчитана О. А. Голиковой и В. В. Косаревым (1974) [28, 58]. Теоретическое рассмотрение термоЭДС бесщелевых полупроводников в условиях резонансного рассеяния электронов на акцепторном уровне провели В. К. Дугаев и П. П. Петров (1979) [41].

Учет эффектов увлечения. Как известно, на кинетические свойства твердых тел заметное влияние оказывают так называемые эффекты увлечения: взаимное увлечение электронов и фононов, увлечение одноименных по знаку заряда носителей в греющих электрических полях, увлечение электронов потоками дефектов и др. Наиболее изученным из них является электрон-фононное увлечение, представляющее значительный интерес для исследования термоэлектрических свойств твердых тел при низких температурах.

Эффект увлечения электронов потоком фононов, создаваемым градиентом температур, открытый Л. Э. Гуревичем, обусловлен асимметричным рассеянием потока электронов на колебаниях решетки при наличии температурного градиента, в результате электроны проталкиваются фононами к холодному концу образца. Согласно экспериментальным данным термоЭДС при температурах ниже 200 К существенно превышает значения, рассчитанные по формулам для термоЭДС полупроводника, полученным М. П. Бронштейном и Р. Фаулсром в 30-х годах [40]. Теоретический анализ отношения между электронной составляющей термоЭДС α_e и компонентой, возникающей вследствие увлечения электронов фононами α_ϕ , провели Х. Фредерикс (1953), К. Херринг (1953), Д. Терхаар и А. Нивз (1954, 1955). Кроме того, Херринг (1954) установил зависимость длины свободного пробега фононов от температуры и импульса, при этом величина α_ϕ оказалась пропорциональной $T^{-7/2}$. Экспериментальные данные достаточно хорошо согласовывались с этим результатом. При очень низких температурах время релаксации, связанное с рассеянием фононов на границе образца, становится меньше по сравнению со временем релаксации при взаимном рассеянии фононов. Это приводит к резкому падению величины α_ϕ , которая при приближении к

абсолютному нулю температуры асимптотически стремится к нулю [134].

Теория Херринга обладала рядом существенных недостатков, что накладывало определенные ограничения на ее применение. В ней не выполнялся принцип симметрии Онсагера, что привело к ошибкам в решении кинетических уравнений для электронной и фононной функций распределения. В эффекте увлечения проявляется неравно-весный характер электронной и фононной подсистем, поэтому их опи-сание необходимо проводить с привлечением основных принципов термодинамики необратимых процессов, как это было впервые осу-ществлено в 1956 г. Э. Сондхеймером [40].

Многочисленные исследования электрон-фононного увлечения шли по двум направлениям: первое изучало этот процесс в металлах, второе — в полупроводниках. Наиболее полно влияние фононного увлечения на термоэлектрические свойства в металлах раскрыто в монографии Ф. Дж. Блатта, П. А. Шредера, К. Л. Фойлза и Д. Грей-ча «Термоэлектродвижущая сила металлов» [13], в которой авторы обобщили теоретические и экспериментальные исследования, прове-денные разными физиками, за период с конца 50-х до начала 70-х го-дов. Общие соотношения, описывающие термоЭДС фононного увле-чения, были получены в серии работ М. Байлина. Полученные им выражения оказались сложны для вычисления, так как для этого не-обходимо знание закона дисперсии, вероятностей переходов электрона из одного состояния в другое, различных процессов рассеяния фоно-нов, скоростей электронов на известной поверхности Ферми. Более удобное уравнение для расчета термоЭДС фононного увлечения пред-ложено авторами упомянутой выше монографии. Анализ влияния эффекта увлечения на термоЭДС при высоких температурах, когда преобладает фонов-фононное взаимодействие, проведен Клемен-сом (1958) и Блаттом (1964, 1968), установившими, что $\alpha_{\text{ф}} \sim T^3$. При низких температурах величина термоЭДС фононного увлечения пропорциональна решеточной теплоемкости, что приводит к зависи-мости $\alpha_{\text{ф}} \sim T^3$.

В наиболее чистом виде пропорциональность термоЭДС фононно-го увлечения T^3 проявляется в щелочных металлах, широкие иссле-дования которых были предприняты в 1958—1963 гг. Д. Мак-Дональд-ом, А. Гено, В. Пирсоном, И. Темплстоном.

Измерения термоЭДС фононного увлечения в других металлах не подтвердили строгого выполнения закона T^3 . Из экспериментальных работ в этой области можно упомянуть исследования В. Пирсона (1960); В. ван Баарле, К. Роуста, Ф. Гортера (1966), А. Гено (1967) на серебре, В. Воробья, П. Линденфелда и В. Б. Серина (1965) на зо-лоте; Де Фроомена, В. ван Баарле и А. Кьюлине (1960), Г. Боато и Дж. Вига (1967), Р. Авербака, С. Стефана и Дж. Басса (1973) на спла-вах алюминия; И. Пембертона и Гено (1971) — на сплавах меди, А. Голде и В. Пирсона (1963) — на свинце. В. Роув и П. Шредер (1970) исследовали термоЭДС магния, кадмия и цинка, А. Каплин, С. Чи-анг, П. Шредер и Дж. Трейси (1971) — индия; С. Махаян, Дж. Даунт, Р. Боингтон и М. Якуб (1973) — галлия. Как отмечал Блатт, рас-

хождения экспериментальных данных с теорией в первую очередь связаны с тем, что в этих металлах при низких температурах на величины термоЭДС влияют процессы переброса, которые обычно не учитывались в теоретической модели (первые попытки расчета термоЭДС с учетом процессов переброса были осуществлены И. Байлиным (1958), Дж. Займаном (1959) и П. Клеменсом (1960) [13, 76].

В современной теории термоЭДС в металлах большую полемику вызывает вопрос о так называемом ложном фононном увлечении. Обычное фононное увлечение определяется процессами рассеяния первого порядка, при которых фононы поглощаются или испускаются. Кроме них, существуют процессы второго порядка с промежуточными фононными или электронными состояниями, в которых могут находиться частицы или дырки. Как показали исследования П. Нильсена и П. Тейлора (1968—1974), члены второго порядка существенно зависят от энергии, вследствие чего они должны быть учтены при расчете термоЭДС. На простой модели рассеяния электронов на фононах и примесях Нильсон и Тейлор вычислили для этих процессов поправки второго порядка к вероятности рассеяния для чистых металлов и разбавленных твердых растворов. По теореме советского физика А. Б. Мигдала (1958) эти поправки составляют очень малое значение и изменяют вероятность рассеяния на величину порядка $(1 + m/M)$, где m — масса электрона, а M — масса фонона. Однако вблизи уровня Ферми поправки второго порядка зависят от энергии и при определении термоЭДС, по мнению Нильсена и Тейлора, учет характера изменения зависимости вероятности рассеяния от энергии является очень важным. Функциональная форма этой зависимости изменяется с температурой; при низких температурах вклад этих процессов в термоЭДС пропорционален T^3 , при высоких — T^{-1} . Такая температурная зависимость присуща термоЭДС, обусловленной фононным увлечением, поэтому этот эффект получил название ложного фононного увлечения, или эффекта Нильсена — Тейлора. Экспериментальное наблюдение этого эффекта чрезвычайно затруднено, так как трудно установить различие между истинным и ложным фононным увлечениями из-за одинаковой температурной зависимости. В настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, чтобы считать эффект Нильсена — Тейлора либо доказанным, либо опровергнутым. Лишь более точные расчеты термоЭДС фононного и ложного увлечения с учетом всех видов взаимодействия в системе могут привести к правильному толкованию опытных данных [13].

В полупроводнике эффект увлечения электронов фононами оказывает более значительное влияние на термоЭДС, чем в металле.

Работы по расчету термоЭДС, обусловленной взаимодействием электронов и фононов, в зависимости от использовавшегося подхода при вычислении этой величины можно разделить на две группы. Первый, получивший название α -подхода, основан на определении электрического тока, возникающего при увлечении носителей тока потоком фононов. Этот подход использовался в первых работах Л. Э. Гуревича, Х. Фредерикса, Дж. Паррота, Д. Мак-Дональда. Второй

(π -подход) подход связан с вычислением теплового потока фононов, вызываемого электрическим током. Впервые такой метод расчета был предложен в 1953 г. С. Херрингом и уточнен в 1954 г. П. Клеменсом [83].

Теория термоэлектрических явлений в полупроводниках с учетом эффекта увлечения постоянно развивается. Изучение термоэлектрических явлений при низких температурах, когда существенную роль играют эффекты увлечения, привлекает к себе постоянное внимание физиков не только тем, что позволяет глубже исследовать природу термоэлектричества, но и тем, что анализ термоэлектрических свойств с учетом эффекта увлечения наряду с опытами по поглощению ультразвука и измерением теплопроводности представляет эффективный метод определения времени релаксации различных частей фононного спектра. Расширяется также класс материалов, на которых экспериментально исследуется эффект увлечения. Так, Р. Мэнсфилд и С. Салам в 1953 г. обнаружили термоЭДС увлечения на MoSi_2 p -типа; Х. Фредерикс и Э. Милзарек измерили этот эффект в InSb p -типа, в 1955 г. Я. Н. Тимошенко и С. С. Шалыт наблюдали эффект на теллуре, а Г. Голдсмит и Д. Райт — на алмазе в 1959 г. В этом же году термоЭДС фононного увлечения была обнаружена в экспериментах А. Хатсона на ZnO и CdS в измерениях К. Морикавы [85, 113].

В разработке теории термоЭДС полупроводников с учетом эффекта увлечения участвовали многие физики. Особо следует выделить работы таких советских исследователей: Е. Джакасимова, В. Л. Гуревича и Ю. А. Фирсова, Е. Н. Агафоновой и Н. И. Лычагина, А. А. Натадзе и А. Л. Эфроса, В. С. Сардаряна, И. С. Буды и А. Г. Самойловича и др. [36, 43, 78, 79].

В настоящее время в теории термоэлектричества различают два эффекта фононного увлечения в полупроводниках — обычный, или нормальный, эффект увлечения электронов фононами и двухступенчатое увлечение электронов фононами. Второй тип эффекта впервые описан в работах советских физиков В. А. Козлова, Н. С. Лидоренко и Э. Л. Нагаева в 1971—1972 гг. [52, 53]. Согласно разработанной ими теории двухступенчатое увлечение электронов фононами возникает в условиях гидродинамического течения тепловых фононов. Электроны проводимости в полупроводниках увлекаются, как известно, длинноволновыми фононами, которые в свою очередь увлекаются тепловыми фононами. Это приводит к двухступенчатому характеру увлечения, причем неравновесная часть электронной функции распределения главным образом определяется тепловыми фононами. Вследствие этого термоЭДС увлечения в толстых образцах экспоненциально возрастает при понижении температуры. В тонких образцах рассеяние электронов и фононов на их поверхности обуславливает падение термоЭДС с уменьшением температуры, однако характер зависимости термоЭДС от температуры и толщины образца отличается от характера этой же зависимости при обычном эффекте увлечения. Опыты авторов на висмуте, а также экспериментальные данные по графиту, полученные в 1977 г. О. Сугихарой, Х. Охшимой, К. Кавамурой и Т. Цузуку, подтвердили существование нового механизма

увлечения и его влияния на термоэлектрические свойства полупроводников [173].

ТермоЭДС металлов и полупроводников в магнитном поле. Изучение зависимости термоЭДС металлов от напряженности магнитного поля имеет прикладное и фундаментальное значение. Исследование этого вопроса очень важно при разработке термопар, предназначенных для измерения температур в магнитных полях. Кроме того, теоретический и экспериментальный анализ поведения термоЭДС металлов в магнитных полях представляет широкие возможности для исследования структуры металлов, их свойств и параметров.

Первые широкие исследования в этой области предприняты Д. Мак-Дональдом и В. Пирсоном (1957). Они определили изменение термоЭДС меди и натрия под действием магнитного поля. Следует отметить, что это выполнялось тогда, когда сверхпроводники второго рода (широко применяющиеся в настоящее время в сверхпроводящих соленоидах для получения сверхмощных магнитных полей) еще не были известны. Индукция магнитных полей, использовавшихся в экспериментах Мак-Дональда и Пирсона, не превышала 1,2 Тл. По этой причине, а также вследствие невысокого уровня измерительной техники того времени не была достигнута необходимая точность измерений, и их результаты в основном сводились к порядку величин и знаку наблюдаемых эффектов. По заключению исследователей, влияние магнитного поля на одновалентные металлы независимо от знака проявляется в возрастании термоЭДС по абсолютной величине [13].

Исследование влияния поперечного магнитного поля на термоЭДС алюминия провели Р. Авербак и Дж. Басс, С. Стефан (1971). В этих экспериментах вторую ветвь термопары представлял сверхпроводник второго рода, что при температурах ниже критической обеспечивало возможность определения абсолютной термоЭДС алюминия. В этом случае термоЭДС представляла собой сумму двух слагаемых, одно из которых зависело от температуры по линейному закону, другое было пропорционально T^3 . Первое слагаемое соответствовало диффузионному вкладу в термоЭДС, второе определялось фононным увлечением. Обе указанные величины зависели от величины магнитного поля, причем наиболее сильная зависимость свойственна диффузионной термоЭДС, которая в сильных полях изменяла знак и обнаруживала насыщение.

С. Стефан и Дж. Басс измерили также термоЭДС разбавленных твердых растворов на основе алюминия с добавкой меди, титана, олова и кадмия. Несмотря на то что диффузионная термоЭДС в отсутствие поля $\alpha_d(0, T)$ очень чувствительна к концентрации примеси, разность $\Delta\alpha_d(H, T) = \alpha_d(H, T) - \alpha_d(0, T)$ при $H \rightarrow \infty$ имела практически одно и то же значение для всех сплавов. Теоретическое толкование этого явления на основе полуклассического подхода было представлено Р. Авербаком и Д. Вагнером (1972). Их теория носила качественный характер и предсказанное ими значение величины $\Delta\alpha_d$ было примерно в два раза меньше экспериментального. Позднее Ф. Блатт с сотрудниками вывели формулу для $\Delta\alpha_d(H, T)$, справедливую для всех значений напряженности магнитного поля.

Изучение термоэлектрических свойств полупроводников в магнитном поле тесно связано с исследованием механизмов рассеяния в твердых телах и определением времени релаксации носителей заряда. Одной из первых работ в этом направлении явилось исследование И. Аппеля (1959). Он теоретически рассмотрел вопрос об определении времени релаксации для взаимодействия фононов, причем в его выражение входила константа, которая могла быть рассчитана по данным измерений температурной зависимости термоЭДС в магнитном поле [95].

В собственном полупроводнике, как показал П. Прайс (1956), воздействие магнитного поля изменяет отношение подвижностей носителей тока, что приводит к изменению соотношения электронной и дырочной электрических проводимостей и, следовательно, к изменению термоЭДС. В случае несобственного полупроводника термоЭДС зависит от средних значений кинетической энергии, переносимой электронами и дырками. В сильных магнитных полях изменение термоЭДС происходит также за счет изменения химических потенциалов электронов и дырок [85].

Теория термоЭДС полупроводников в магнитном поле была разработана С. Херрингом, Т. Гебалле и Дж. Канзлером (1958). Они установили, что для слабых магнитных полей изменение термоЭДС всегда пропорционально квадрату магнитной индукции, в сильных полях оно достигает насыщения. Измерения, проведенные М. Стилом (1957) на германии, подтвердили этот вывод [85].

В ходе исследований, проведенных М. Родо (1960), И. В. Мочаном, Ю. Н. Образцовым и Т. В. Смирновой (1962), установлено, что в сильном магнитном поле термоЭДС не зависит от механизма рассеяния. Это позволяет измерять эффективную массу носителей тока с точностью большей, чем в случае определения эффективной массы по термоЭДС без магнитного поля [9].

Термоэлектрические явления в квантующем магнитном поле. Движение заряженной частицы (электрона) в магнитном поле с точки зрения квантовой механики впервые исследовал Л. Д. Ландау в 1930 г. [9]. Он установил, что спектр электрона в однородном магнитном поле носит дискретный характер, т. е. круговое движение электрона в плоскости, перпендикулярной вектору напряженности магнитного поля, квантуется. Квантование электронных орбит в магнитном поле обуславливает осцилляцию всех электронных свойств металлов при выполнении условий $\omega t > 1$ и $kT < \beta H$ (здесь $\beta = eh/m^*c$).

В реальных кристаллах β и ω зависят от ориентации магнитных силовых линий относительно кристаллографических осей, поэтому квантовые эффекты могут проявляться только в монокристаллах. Кинетические свойства металлических монокристаллов также отчетливо проявляют выраженную анизотропию, тесно связанную с особенностями топологии поверхности Ферми.

Термоэлектрические свойства металлов, находящихся в квантующем магнитном поле, характеризуются некоторыми особенностями по сравнению с другими явлениями переноса. Осцилляции электрон-

ных свойств связаны с тем, что по мере изменения напряженности магнитного поля квантованные уровни Ландау последовательно проходят через уровни Ферми, что обуславливает изменение плотности состояний вблизи энергии Ферми с периодичностью, пропорциональной $1/H$. Эта периодичность, в свою очередь, отражается на физических свойствах металлов, зависящих от плотности состояний $N(\eta)$, таких, как удельная теплоемкость, магнитная восприимчивость, электросопротивление.

Согласно теории квантовых осцилляций термоэлектрических эффектов, впервые разработанной советским исследователем Г. Е. Зильберманом в 1955 г., термоэлектрические параметры в отличие от других физических свойств определяются не $N(\eta)$, а производной $N(\epsilon)$ по энергии, взятой при $\epsilon = \eta$. Таким образом, в то время как, например, осцилляции электропроводности (эффект Шубникова — де Гааза) накладываются на большой фон магнетосопротивления, осцилляции термоЭДС и коэффициента Пельтье, обусловленные квантованием уровня Ландау, происходят между положительным и отрицательным экстремальными значениями. Благодаря этому амплитуды осцилляции значительно превышают среднюю термоЭДС и средний коэффициент Пельтье.

Осцилляционные термоэлектрические эффекты впервые экспериментально обнаружены на висмуте М. Стиллом и Дж. Бабискиным (1955), а также С. Греньером, Дж. Рейнольдсом и Дж. Сиббертом (1963). Вторая группа исследователей совместно с Дж. Лонгом (1965) изучала осцилляции термоЭДС в сурьме. Подобные исследования на олове провел Дж. Вуллман (1969), на алюминии — В. Вестернич и С. Папастейкуемдис (1974). Осцилляции коэффициента Пельтье были обнаружены Х. Тродалом и Ф. Блаттом (1969) на цинке [13].

Изменение термоЭДС полупроводников в квантующих магнитных полях явилось предметом многочисленных исследований в 60-х годах. Особое внимание этому вопросу было уделено советскими физиками. Первые исследования термоЭДС в поперечном квантующем поле выполнили А. И. Ансельм и Б. М. Аскеров (1960, 1961), Л. Э. Гуревич и Г. М. Недлин (1961), М. И. Клинтгер (1961) [9]. Их результаты противоречили соотношению Эйнштейна и положениям термодинамики. Эти противоречия были устранены теорией Ю. Н. Образцова (1964, 1965), установившей, что при расчете термоэлектрических свойств в квантующих магнитных полях необходимо учитывать эффекты, связанные с магнитным моментом, вызванным квантованием движения электронов, т. е. следует ввести в описание диамагнетизм Ландау [67]. В дальнейшем данные результаты использовались в работе А. И. Ансельма, Ю. Н. Образцова и Р. Г. Тарханяна (1964) по вычислению термоЭДС в полупроводниках с непараболической зоной, в работе В. С. Воробьева (1965), в которой рассматривались многоэллипсоидные полупроводники, а также в исследованиях К. Д. Цандина и А. Л. Эфроса (1966) по теории термоЭДС в квантующем магнитном поле в модели Кейна [9, 36].

Важную особенность термоэлектрических явлений в квантующем магнитном поле представляют собой проявляющиеся в них многочас-

тичные эффекты, т. е. в отличие от других явлений переноса для термоЭДС существенны поправки на увеличение эффективной массы электрона, обусловленные его взаимодействием с фононом. Как установлено работами Дж. Опсала, Дж. Басса и В. Талера (1976, 1978), С. Лайоу (1977, 1978), А. Виленкина, И. Оно, Р. Тейлора (1978, 1980), многочастичные эффекты и связанное с ними увеличение массы электрона, а также перенормировка скорости, энергии, времени релаксации квазичастиц занимают важное место среди других механизмов возникновения термоЭДС. Детальное исследование этих процессов и их влияние на термоэлектрические свойства твердых тел определяют дальнейшее развитие этого направления теории термоэлектричества [13, 95, 153, 161, 162].

Другие направления теории термоэлектричества. Теория термоэлектричества не ограничивается рассмотренными выше вопросами, а охватывает широкий круг проблем, исследование которых имеет большое фундаментальное и прикладное значение.

Одну из важных областей теории термоэлектричества представляют термомагнитные явления в металлах и полупроводниках, анализ которых является эффективным методом исследования энергетического спектра носителей тока и фононов, характера их взаимодействия, особенностей различных микропроцессов, протекающих в твердом теле, а также определения важнейших параметров полупроводников: концентрации, эффективной массы, длины свободного пробега носителей тока и т. п.

Теория термомагнитных эффектов включает вопросы поведения неизотермических металлов, полуметаллов и полупроводников в слабых, сильных классических полях и квантуемых магнитных полях, рассматривает особенности эффектов в зависимости от свойств объемных и пленочных структур, преобладания того или иного механизма рассеяния, учета эффектов увлечения, анизотропии и др. Актуальными стали проблемы прохождения через неизотермическую среду электромагнитных волн, исследуемые в нашей стране под руководством Л. Э. Гуревича (1965, 1980) [33]. Новый термомагнитный размерный эффект обнаружили советские физики Б. В. Авдеев, Н. И. Варич, Ю. П. Крашенинни, М. А. Маркман и Э. Л. Нагаев (1970). Этот эффект возникает в неравномерно нагретом образце, помещенном в переменное магнитное поле, и связан с деформацией вихревых токов, наведенных переменным полем. Тот факт, что величина эффекта пропорциональна производной от проводимости образца по температуре, делает его приемлемым для исследования электрических свойств проводников вблизи точки фазового перехода [2].

Как отмечалось выше, термомагнитные эффекты лежат в основе работы ряда термоэлементов, перспективных для получения глубокого охлаждения, использования в качестве источников тока и приемников излучения. Определяющую роль в формировании этого направления развития теории термоэлектричества сыграли работы советских физиков И. М. Цидильковского, Ф. Г. Басса, Ю. Н. Образцова, Б. М. Аскерова, А. И. Ансельма, П. С. Зырянова, К. Б. Тол-

пыго, Г. Е. Пикуса, М. И. Клингера, Ш. Ш. Абельского, Я. Агаева, О. Мосанова, М. Д. Блоха, Е. Джаксимова и др. [4, 6, 14, 22, 36, 43, 92]. Среди зарубежных исследователей следует выделить Д. Райта, П. Прайса, Г. Голдсмита, Дж. Паррота, Л. Сосновского, Т. Хармана, Дж. Хонига, И. Оно, Р. Фиески [36, 43, 132].

Отдельное направление теории термоэлектричества представляет пьезотермоэлектричество, т. е. термоэлектрические явления, возникающие при механическом воздействии на неизотермическую среду. К первым исследованиям в этой области относятся работы, выполненные Дж. Драбблом (1958), С. Д. Герцрикеном, Н. Н. Новиковым и В. С. Копанем (1959) [25, 122]. В теории пьезотермоэлектричества важное место занимают работы советских физиков Л. И. Анатychука, В. Д. Искры, П. И. Баранского, И. С. Буды, А. Г. Самойловича, В. В. Лебедева и др. [6]. За рубежом этой проблемой занимались Р. Тиндер и К. Кунду [144].

Особое место среди исследований в области теории термоэлектричества занимают термоэлектрические явления в сверхпроводниках, начатые в 1935—1938 гг. Первые наблюдения эффекта Зеебека в цепи из сверхпроводника и нормального металла были проведены К. Стейнером, П. Грассманом, Дж. Коком, В. Кеезом и С. Маттисом [80]. Ряд фундаментальных исследований провел В. Л. Гинзбург [26, 27]. Особо интенсивные исследования в этом направлении проводились в 70—80-е годы. Неслучайно на 1-й Международной конференции по термоэлектрическим свойствам металлических проводников (Ист Лэнсинг, США, 1977) сверхпроводникам были посвящены шесть докладов, два из которых представлены Г. Ф. Жарковым, А. М. Гуляном и П. Н. Лебедевым [178].

Большой интерес у физиков вызывают термоэлектрические явления в проводящих средах с неравновесной концентрацией носителей. Эта область теории термоэлектричества включает исследование эффектов в p — n -переходах, в условиях больших градиентов температур и разогрева носителей полем сверхвысокой частоты и т. п. Исследования в этом направлении не только углубляют современные знания в области физики твердого тела, но и расширяют представления о термоэлектрическом методе преобразования энергии, определяют новые пути конструирования эффективных преобразователей.

Термоэлектрические явления в присутствии потенциального барьера изучали Дж. Гренвилл и А. Хогарт (1951), Я. Тауц и З. Троусил (1953, 1957), Р. Холл (1958, 1961), М. Катлер (1964), Р. Юр (1962), М. Мелехи (1962), В. Буллис (1963) [85, 114, 185]. Среди последних работ этому вопросу посвящены исследования Г. Дадамираева (1973), А. И. Вейнгера и Э. А. Аюпьяна (1975) и др. [19, 38].

Фундаментальные исследования термоэлектрических эффектов при больших градиентах температур выполнили Я. Тауц с сотрудниками в 50 — начале 60-х годов [85]. В созданной ими теории исследовались явления, вызванные диффузией неосновных носителей тока в низкотемпературную область образца, которые при достаточно больших градиентах температуры оказались неравновесными. Подобные условия реализуются в полупроводниках типа германия и

кремния при $\Delta T \sim 10^2 \sim 10^3$ К/см. Результаты теории были экспериментально подтверждены З. Троусилом [85].

Советскими физиками Л. И. Анатычуком, Л. П. Булатом, Е. Н. Комоловым и другими (1977, 1978) был рассмотрен второй возможный механизм влияния большого градиента на кинетические явления в полупроводниках. Они доказали, что при более высоких градиентах, при которых еще выполняется неравенство $L_T^2 \gg L_0^2$ (L_0 — длина остывания электрона, $L_T = T/|\nabla T|$ — характерная длина изменения температуры) коэффициент термоЭДС становится функцией градиента температуры [7]. В работах этих авторов исследуется разогрев электронного газа за счет теплового потока. Заметим, что разогрев носителей может осуществляться также СВЧ полем. Термоэлектрические эффекты, возникающие в таких условиях, детально изучаются в основном советскими физиками. В частности, С. Ашмоктасом, Г. Дадамирзаевым, А. Тешабаевым, А. И. Вейнгером, М. П. Саргсяном, Ю. К. Пожелой [20, 72, 86 и др.]. Прикладные аспекты термоэлектрических эффектов в среде с «горячими» электронами рассмотрены в работе В. М. Светличного, В. Т. Плаксия, О. А. Пересушко [81].

В самостоятельное направление теории термоэлектричества можно объединить работы по термоэлектрическим и термомагнитным эффектам в ограниченных полупроводниках Ф. Г. Басса, М. И. Каганова, В. С. Бочкова, Ю. Г. Гуревича, М. Я. Грановского, З. С. Грибникова, А. М. Конины и др. [11, 29, 56]. Учет конечности размеров образца позволяет получить более точные оценки термоэлектрических и термомагнитных свойств полупроводников, что является существенным для совершенствования теории расчета термоэлектрических приборов различного назначения.

Актуальную область теории представляет также анализ термоэлектрических свойств неупорядоченных систем. Это связано с более широким практическим применением жидких и аморфных полупроводников, сильнолегированных полупроводников, жидких металлов. Сюда примыкают исследования полупроводников, подвергнутых действию облучения, так как вещество в этом случае становится в определенной мере разупорядоченным. Теоретическим аспектам термоэлектричества в неупорядоченных системах, а также экспериментальным исследованиям по термоЭДС в неупорядоченных полупроводниках посвящены многочисленные работы советских и зарубежных физиков, однако к настоящему времени еще не создана теория, объясняющая все опытные данные по термоэлектрическим свойствам таких структур. Наиболее полное теоретическое описание термоэлектрических явлений в неупорядоченных средах представлено в монографии И. П. Звягина [46].

Использование достижений теории термоэлектричества дает реальную возможность для получения оптимизированных термоэлектрических материалов с заранее заданными свойствами, позволяет совершенствовать принципы конструирования и методику расчета многочисленных термоэлектрических приборов и устройств.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ****3.1. История развития**

Первое систематическое исследование термоэлектрических свойств материалов, как отмечалось выше, принадлежит Т. Зеебеку. Он изучил разнообразные твердые и жидкие металлы, их сплавы, минералы и полупроводники и на их основе составил так называемый термоэлектрический ряд — последовательность материалов, которая определялась величиной воздействия термоэлектрической цепи на магнитную стрелку. Зеебек обнаружил, что относительное расположение веществ в ряду зависит от степени чистоты металла и процентного содержания различных компонентов в сплаве. Так, в его ряду, состоящем из 25 металлов, латунь и сталь, платина и медь встречаются по четыре раза, золото дважды, т. е. металлы в зависимости от их чистоты и некоторых других факторов (закалки, отжига и др.), могли быть как электроположительными, так и электроотрицательными. Кроме того, с увеличением до определенного предела разности температур между спаями величина воздействия на магнитную стрелку повышалась, причем направление отклонения стрелки оставалось неизменным. Однако при более высоких температурах в некоторых случаях стрелка отклонялась в противоположном направлении, что свидетельствовало о перемещении вещества из одного конца термоэлектрического ряда в другой [82].

Практическую ценность своего явления Зеебек видел в использовании факта, что на термоэлектрические свойства материала оказывают сильное влияние малейшие примеси и условия обработки. Зеебек предложил реализовать эту особенность для определения химической чистоты металлов, количества углерода в сталях и относительных количеств составляющих компонентов в сплавах. Однако из-за отсутствия в тот период высокоточной измерительной аппаратуры такой способ не мог быть освоен, и только в начале XX в. с возникновением физико-химического анализа, основоположником которого явился известный русский исследователь Н. С. Курнаков, термоэлектрические явления были приложены к анализу металлических систем сплавов Н. Н. Тутуриновым, вскрывшим все многообразие явлений для разных случаев химического взаимодействия [52].

Несмотря на несовершенство измерительной схемы Зеебека, полученные им качественные результаты оказались достаточно точными.

Таблица 3.1. Сравнение термоэлектрических рядов Зеебека и Мейсснера [67]

Зеебек	Мейс- снер	Зеебек	Мейс- снер
Bi	Bi	Pt № 3	Ag
Ni	Ni	Cr	Rh
Co	Co	Mo	Cu
Pd	Pd	Cu № 2	Au
Pt № 1	Pt	Rh	Cd
U	—	Cr	Zn
Cu № 0	—	Au № 2	Mo
Mn	—	Ag	—
Латунь № 1	—	Zn	—
Au	—	Cu № 3	—
Ti	—	W	—
Cu № 1	—	Pt № 4	—
Латунь № 2	—	Cd	Fe
Pt № 2	—	Сталь	—
Hg	Hg	Fe	—
Pb	Pb	Sn	Sn
Sn	Sn	Te	Te

Как видно из табл. 3.1 расположение первых пяти и последних двух металлов в термоэлектрическом ряду у Зеебека и Мейсснера полностью совпадает.

В термоэлектрическом ряду, составленном Зеебеком для сплавов и минералов, крайне электроотрицательное положение занимал галенит (сернистый свинец), наиболее электроположительным был сплав сурьмы с цинком. Тот факт, что предельными членами термоэлектрического ряда являлись PbS и ZnSb, был подтвержден данными исследований М. Теллес, проведенных через 125 лет [35].

Среди многочисленных природных минералов, изученных

Зеебеком, был висмутин, в состав которого входили соединения висмут — теллур и висмут — селен. Зеебек отметил высокую термоэлектрическую активность этого минерала. Его результаты не противоречат современным данным: как известно, сплавы на основе Bi_2Te_3 , PbS, ZnSb и BiSb в настоящее время относятся к наиболее распространенным термоэлектрическим материалам.

Интересным следствием опытов Зеебека явилась зависимость величины и направления воздействия на магнитную стрелку от ориентации монокристаллических образцов в измерительной схеме, как это вытекало из исследований висмута, сурьмы, сплавов из этих элементов, железа. Таким образом, в опытах Зеебека впервые была продемонстрирована связь термоэлектрических свойств вещества с его кристаллической структурой.

Термоэлектрический ряд, определяющий последовательность металлов в зависимости от их термоэлектрических свойств по отношению к меди, был составлен также Дж. Каммингом в 1823 г. [62]. Как и у Зеебека, крайним отрицательным членом в этом ряду металлов являлся висмут, самым положительным — сурьма. Камминг сравнил свои результаты как с гальваническим рядом Вольты, так и с порядком расположения металлов по их электропроводности. Отличие этих рядов от термоэлектрического, по мнению Камминга, свидетельствовало о разной природе термоэлектрического эффекта и других физических явлений.

Среди первых исследователей термоэлектрических свойств материалов следует упомянуть А. С. Беккереля (1827), Л. Нобили (1828), К. Маттеучи и А. де ля Рива (1838), У. Стерджена (1831), Т. Эндрюса (1837), Дрейпера (1840), Эммета, В. Ханкеля (1844), А. Реньо (1847) и др. [58, 59, 70, 71, 75, 79, 89]. В частности, Беккерель иссле-

давал термоэлектрические свойства полусернистой меди и показал, что это вещество является более отрицательным, чем висмут. Термопара полусернистая медь — медь при перепаде температур 100° вырабатывала термоЭДС в десять раз более высокую, чем термопара висмут — медь в этих же условиях. Нобили впервые изучил термоэлектрическое поведение контакта металл — жидкость. Известный ирландский физико-химик Эндрюс детально исследовал термопары платина — расплавленные соли. Стерджен пытался определить зависимость между термоэлектрическими свойствами образца и его формой. Дрейпер и Реньо в своих опытах показали отсутствие строгой пропорциональности между термоЭДС и разностью температур в широком температурном интервале. Одним из результатов исследования Маттеучи и де ля Рива явилось опровержение мнения некоторых физиков (к которым относился и Ж. Пельтье) о том, что между нагретой и холодной ртутью возникает термоэлектрический ток. К аналогичному выводу пришли в результате своих опытов Г. Магнус (1851) и Э. Беккерель (1866) [74, 75, 89].

К наиболее фундаментальным исследованиям термоэлектрических свойств, выполненным в первой половине XIX в., следует отнести труды известного немецкого физика В. Ханкеля [70, 71]. Изучив большое количество металлов и металлических минералов, он составил свой термоэлектрический ряд. К исследованиям в этом направлении его побудили опыты Эммета по возникновению термоэлектрического тока при контакте холодного и горячего проводников. Направление тока в опытах Эммета не зависело от того, какой из двух проводников нагрет, однако в некоторых случаях, рассматривая комбинацию одних и тех же металлов, он получал токи противоположных направлений. Эммет не смог объяснить эти результаты. Ханкель, повторив опыт Эммета, обнаружил, что обратимость тока связана с температурой нагретого проводника. Для ряда сочетаний металлов, например, цинк — железо, медь — железо, цинк — серебро, золото — латунь существует такая температура нагретого проводника, при которой ток в термоэлектрической цепи изменяет свое направление на противоположное. Заметим, что случаи обратимости термоэлектрического тока наблюдали Зеебек, Камминг и А. С. Беккерель, но только Ханкель провел целенаправленные исследования этого вопроса.

Термоэлектрический ряд Ханкеля содержал 19 металлов и два металлических сплава — латунь и нейзильбер. ТермоЭДС этих веществ по отношению к меди измерялись при постоянном перепаде температур 80° , что, по его мнению, давало возможность более точно сравнивать термоэлектрические свойства различных материалов. Ханкель считал, что щелочные металлы натрий и калий более электроотрицательны, чем висмут. Наиболее положительным веществом в его ряду была сурьма. Опыты на минералах показали, что в природных металлических соединениях термоэлектрический эффект проявляется в большей мере, чем в чистых металлах и их сплавах. Его термоэлектрический ряд, в который он свел все полученные результаты по термоЭДС, открывают медный колчедан, галенит, пиролюзит и др.

Кроме Зеебека, Камминга и Ханкеля материалы в последовательные термоэлектрические ряды распределили В. Рольман (1854), У. Томсон (1856), Г. Гор (1856), Дж. Джоуль (1857), В. Флайт (1856), Э. Беккерель (1866), Маттиссен (1858), Гильбранд и Нортон (1875), А. Штрауэр и Э. Дана, Эргард (1881), Монкман (1888), П. И. Бахметев (1892), К. Нолль (1894), Г. Видеман, Дж. Дьюар и Дж. Флеминг (1895) [54, 79, 89].

Рольман значительное внимание уделил сплавам олово — висмут, висмут — сурьма, сурьма — олово, олово — свинец. Выяснилось, что в зависимости от соотношения компонентов один и тот же сплав может быть как электроотрицательным, так и электроположительным. Например, при содержании в сплаве олово — висмут 1 части висмута и 8 частей олова сплав по термоэлектрическим свойствам находится между оловом и железом; 1 части висмута и 2 частей олова — между цинком и железом; 2 частей висмута и 1 части олова — между железом и сурьмой; 8 частей висмута и 1 части олова — ниже сурьмы. Самым положительным является сплав из 14 частей висмута и 1 части олова. Дальнейшее повышение содержания висмута перемещает сплав в область электроотрицательных веществ [80].

Томсон исследовал термоэлектрическое поведение металлов по отношению к алюминию в узком температурном диапазоне (от 10 до 32°). Первым металлом в его термоэлектрическом ряду был висмут, наиболее электроположительным — цинк. Алюминий, по его измерениям, находился между платиной и оловом. По данным Г. Гора, этот металл должен был располагаться между свинцом и цинком [79, 89].

Джоуль определил термоэлектрический ряд различных видов железа, наиболее отрицательным в его ряде был чугунок, положительным — ковкое железо, промежуточное положение занимала сталь [89].

По сведениям Маттиссена, прессованная и кристаллическая сурьма занимала места в двух противоположных концах термоэлектрического ряда, причем прессованная сурьма имела значительно меньшую величину термоЭДС, чем кристаллическая [79].

В термоэлектрический ряд Флайта главным образом входили природные минералы, в том числе теллурид висмута [79]. После исследований Зеебека опыты Флайта были второй попыткой изучения этого вещества, широко используемого в настоящее время в качестве материала для термоэлектрических генераторов и холодильников.

Значительная экспериментальная работа по исследованию термоэлектрических свойств металлов и их сплавов была проведена Э. Беккерелем. К веществам с наибольшей положительной термоЭДС он относил теллур, сурьму и мышьяк; с большими отрицательными величинами термоЭДС — никель, кобальт и висмут. Беккерель тщательно исследовал сплавы на основе висмута и сурьмы. Самым отрицательным из них являлся сплав из 10 частей висмута и 1 части сурьмы, самыми положительными $\text{Sb} - \text{Cd}$ и $\text{Sb} - \text{Zn}$. Беккерель изучил влияние соотношений компонентов в сплаве, а также различных присадок на положение того или иного вещества в термоэлектри-

ческом ряду, представив многочисленные данные измерений в виде таблиц. Следует отметить, что его результаты легли в основу практических разработок, в частности эффективной термобатарей из сульфида меди и мельхиора [59, 79, 89].

Штрауэр и Дана классифицировали обширный ряд природных минералов, включавших соединения висмута, никеля, кобальта, свинца, благородных металлов, меди, железа. Термоэлектрические ряды Гильбранда и Нортон, Эргарда, Монкмана, Бахметева, резко отличающиеся друг от друга, охватывали небольшое количество металлов и характеризовались невысокой точностью. В настоящее время они представляют лишь исторический интерес.

Наиболее точные результаты измерений получил Нолль. Согласно его данным, термоЭДС металлов по отношению к ртути при перепаде температур 100° составляет, например, для висмута — 1664, никеля — 1664, кадмия — +875, сурьмы — +3379 мкВ [78].

Для термоэлектрического ряда Дьюара и Флеминга был характерен широкий температурный диапазон (от -200 до $+100^\circ\text{C}$), в котором проводились измерения термоЭДС многих металлов по отношению к свинцу [63].

Из работ по изучению термоэлектрических свойств различных материалов, проведенных во второй половине XIX в., следует упомянуть измерение термоЭДС бронзы А. Тенардом (1854); наблюдение обратимости термоэлектрического тока в паре палладий — платина в опытах Шинца (1856), детальные исследования сульфидов, выполненные Р. Бунзеном (1864) и Й. Стефаном (1865) [79, 89]. Методы определения ЭДС термопар были развиты Ф. Нейманом, И. Поггендорфом, Р. Кольраушем (1852), Г. Вильдом (1858). Мербах (1857) исследовал зависимость термоЭДС от формы кристаллов. П. Грот (1874) сравнил результаты измерений термоЭДС кристаллов скуттеридита, железного колчедана и кобальтина и обнаружил соответствие данных между ними, что позволило ему сделать заключение об аналогичности составов этих минералов. Американский физик С. Юнг (1880) изучил вопрос о влиянии вакуума на термоЭДС железа и платины [55, 59, 79, 89].

Ряд работ по термоэлектрическим свойствам материалов провели русские физики. Так, профессор Петербургского университета И. И. Боргман (1877) установил, что прохождение тока по железной проволоке изменяет ее положение в термоэлектрическом ряду. Известный физик и изобретатель Б. Л. Розинг (1898) исследовал случай возникновения термоЭДС при контакте одинаковых металлов, имеющих разную температуру [51]. Дальнейшее развитие этот вопрос получил в работе Эг-Зиберга [23, 54].

Г. Брукиетти (1894) исследовал влияние содержания водорода в сплаве на термоэлектрические свойства металлов; Б. Пейрс (1894) изучал термоэлектрические свойства платиноида и манганина. Э. Инглиш (1894) определил, что амальгамы одновалентных металлов отрицательны по отношению к ртути, причем в небольшом температурном диапазоне термоЭДС этих веществ пропорциональна добавленному количеству металла. В. Берни (1897) наблюдал изменение

направления термоэлектрической кривой вещества вблизи температуры плавления [65, 79].

Ф. Браун был одним из первых, кто попытался объяснить различия термоэлектрических свойств металлов (1893).⁴ По его мнению, молекулы металла можно разделить на две группы: на молекулы обладающие и молекулы не обладающие термоэлектрической активностью. Числовое соотношение активных и неактивных молекул у различных металлов неодинаково и изменяется в зависимости от температуры [79].

В начале XX в. над изучением термоэлектрических свойств материалов работали А. Абт (1900), Ф. Вейдерт (1905), Э. Лехер (1906), О. Берг (1910), Г. Витзель (1914). Абт сравнил термоЭДС минералов пирролизита, пирронита, халькопирита и пирита с ЭДС термоэлементов, состоящего из пары висмут — сурьма, приняв ее за единицу. По его данным, термоЭДС пар халькопирит — висмут и халькопирит — сурьма была в три раза выше эталонной, а термоЭДС пары пирит — халькопирит превышала эталонную ЭДС в семь раз. Вейдерт, исследовав влияние освещенности на термоэлектрические свойства селена, обнаружил, что термоЭДС селена уменьшается при увеличении интенсивности света [90]. Позднее (1925) это явление детально изучил Р. Холмс [54]. Лехер и Берг фундаментально исследовали эффект Томсона на ряде металлов; Витзель измерил термоЭДС металлов при низких температурах [60, 73, 91].

Русский исследователь Н. Н. Турин (1904) в своих опытах установил, что не все сплавы подчиняются правилу зависимости термоЭДС от соотношения компонентов. ЭДС сплавов олово — свинец, по его измерениям, имела постоянное значение при любом составе, для сплава свинец — висмут термоЭДС переставала проявлять такую зависимость, начиная от 65 %-ного содержания свинца, а у сплава медь — цинк постоянное значение термоЭДС наблюдалось в пределах 10—25 %-ного содержания цинка [79].

А. М. Ильев (1908) исследовал термоэлектрические токи в парах, составленных из металла и прессованных порошков окислов, сернистых металлов, сажи [33]. И. П. Лаценко, С. Ф. Быков и С. В. Ефремов (1916) изучали термоэлектрические свойства некоторых полиморфических кристаллов [39, 54].

Целый ряд исследований физиков второй половины XIX — начала XX в. был направлен на поиск взаимосвязи между термоэлектрическими и другими свойствами материалов. Осуществлялись попытки связать коэффициент термоЭДС и контактный потенциал Вольты для данной комбинации металлов. В частности, такую исследовательскую работу проводил шведский физик Э. Эдлунд (1870, 1876). Он полагал, что термоэлектрическая сила возникает вследствие зависимости контактной электродвижущей силы от температуры [67]. Проверку этого утверждения путем одновременного измерения потенциалов Пельтье и Вольты осуществил Ж. Пелла в 1880 г., однако его опыты свидетельствовали о резком различии между величинами контактных потенциалов всех исследуемых им пар и коэффициентов Пельтье, вычисленными Ф. Леру и измеренными Бател-

ли и Эдлундом. Аналогичные опыты проведены американским физиком К. Комптоном, однако и его результаты не подтвердили гипотезу Эдлунда [23, 67].

Гипотеза о связи между термоэлектричеством и контактным электричеством выдвигалась также Н. А. Гезехусом. Однако в отличие от Эдлунда, который сводил термоЭДС в целом к температурной зависимости контактной разности потенциалов, Гезехус показал, что электризация прикосновения разнородных металлов, зависящая от температуры, представляет собой слагаемое «явления термоэлектричества», т. е. является лишь одним из механизмов возникновения термоЭДС [23].

В 1897—1899 гг. Ш. Бидвелл искал связь между термоэлектрическими свойствами, теплоемкостью, сопротивлением и коэффициентом линейного расширения. Он обнаружил удивительное совпадение: при расположении металлов в порядке возрастания величины коэффициента Томсона такой же порядок сохранялся в величинах удельной теплоемкости, удельного сопротивления и коэффициента расширения. На связь между коэффициентом термоЭДС и удельной теплопроводностью указывали опыты А. Сванберга с висмутом и сурьмой (1850). Г. Хага (1885) на опытах с ртутью сравнил температурные зависимости коэффициента Томсона и удельной электропроводности, получив хорошее совпадение между ними. Идентичность форм кривых термоЭДС и удельного сопротивления с зависимостью от процентного содержания сплава меди и никеля для одной и той же температуры наблюдал Инглиш. Однако дальнейшие исследования показали, что такие результаты носят случайный характер и не могут быть справедливы для более широких диапазонов температур и материалов [65, 67].

Поиском взаимосвязи между термоэлектрическими и трибоэлектрическими токами занимались А. С. Беккерель (1828), П. Эрман (1845), Ж. Гоген (1865), Блит (1880), Р. Блондло (1880), Де Ген (1902). Достаточно большое сходство между трибоэлектрическим и термоэлектрическим рядами Гогену, а позднее Де Гену позволило сделать вывод о термоэлектрической природе токов, возникающих при трении. Эту же точку зрения отстаивал Н. А. Гезехус [23, 79]. В дальнейшем подобного рода исследования утратили свою актуальность и в настоящее время представляют интерес как иллюстрация процесса познания природы термоэлектричества.

Важное значение для термоэлектрического материаловедения имел цикл работ по исследованию механических воздействий, технологической обработки и магнитного поля на термоэлектрические свойства проводников. На зависимость положения металла в термоэлектрическом ряду от предварительной обработки указывал еще Зеебек. Сплав висмут — олово, по его данным, в твердом и расплавленном состояниях находился между платиной и медью, а после второго застывания — между медью и золотом. Магнус получал термоэлектрические токи в цепи из закаленного путем неоднократного протягивания латунного стержня, половина которого подвергалась в дальнейшем отжигу. Э. Беккерель показал, что термоэлектрические свой-

ства железа и стали после отпуска изменяются в сторону более положительных значений, а положения меди и серебра, наоборот, смещаются к более электроотрицательным значениям. Детальные исследования по этому вопросу были выполнены К. Барю (1879) [79, 89].

Изменение термоэлектродвижущих сил при наклепе изучал К. Нолль [78]. Влияние прокатки и волочения на термоэлектрические свойства проводников анализировали Г. Борелиус (1919), Ж. Тиле (1923), С. Вильсон (1924), В. Брандсма (1928), Г. Тамман и Г. Бандель (1933) [18].

Зависимость термоэлектрических свойств от механического воздействия на проводник впервые наблюдал Бабине и несколько позднее У. Томсон (1856), который определил, что изменение термоЭДС железа, вызванное растяжением проволоки, противоположно изменению вследствие остаточного постоянного растяжения после снятия механической нагрузки. Аналогичные опыты проводили Ф. Леру (1867), Тунцельман (1878), Э. Кон (1879), Дж. Эвинг (1881), С. Бидвелл (1884) [11, 18, 89]. Обширные исследования влияния механических нагрузок на термоэлектрические свойства веществ были выполнены болгарским физиком П. Бахметевым. В своих первых работах по этому вопросу он пытался связать термоэлектричество с магнитными свойствами вещества. При этом утверждал, что «изменение термоэлектровозбудительной силы под влиянием сжатия или растяжения стержней, составляющих термоэлемент, идет параллельно с изменением магнитности тех же металлов от того же влияния» [10, с. 48]. Такая аналогия давала ему основание связать термоэлектрические свойства веществ с атомным весом. Как известно, в то время физики успешно объясняли многие вопросы магнетизма на основе знаний о внутреннем строении элементов. Следует отметить, что, несмотря на ошибочность взглядов Бахметева, его заслугой явилось накопление большого числа эмпирических данных по этому вопросу [13, 14]. Кроме того, в 1889 г. Бахметев обнаружил явление термоэлектрического гистерезиса, заключающееся в различии между величинами термоЭДС в термоэлектрической цепи в процессе предварительного увеличения и последующего уменьшения механических нагрузок; подобное поведение термоЭДС он наблюдал в 1897 г., подвергая образец периодичному тепловому воздействию [15].

Изменение термоэлектрических свойств под действием механических нагрузок исследовали также Г. Томлинсон (1888), Т. де Кудр (1891), А. Баттели (1894), Г. Мейер (1896), М. Маклин (1889), Г. Агрикола (1902), Э. Вагнер (1908), Г. Гериг (1909), Маквен (1911), Э. Зигель (1912) [19, 54, 76, 77, 79, 88]. Важную роль в изучении этого вопроса сыграли исследования американского физика П. Бриджмена, проведенные в 1918 г. Результаты его многочисленных измерений оказались достаточно противоречивыми. Из них можно было сделать только один общий вывод: термоЭДС в металле возрастает с увеличением давления. Опыты Бриджмена еще раз показали, что влияние всякого рода неоднородностей механического характера на термоэлектрические явления очень значительно [30].

Влияние намагничивания на термоэлектрические свойства некоторых металлов было впервые продемонстрировано в 1856 г. У. Томсоном. Он наблюдал возникновение термоэлектрического тока в цепи из намагниченного и ненамагниченного железа [12]. Подобные опыты были проведены известным русским физиком Ф. Ф. Петрушевским, который пытался выяснить природу термоэлектрических токов. Результаты его первых опытов противоречили данным Томсона, но через восемь лет на выставке приборов и чертежей физического отделения Русского физико-химического общества были представлены два термоэлемента Петрушевского, один из которых состоял из намагниченного и ненамагниченного брусков железа, другой — из мягкого железа и электромагнита [49, 54].

Термоэлектрические свойства намагниченных и ненамагниченных металлов исследовали также Строугаль и К. Барю (1881), П. Бахметев (1891), М. Шассаньи (1893), М. Хоульвиг (1896), Дж. Троубридж и Ч. Пенроуз, Г. Гримальди [12, 43, 54, 72].

Изменение термоэлектрических свойств металла вблизи точки плавления явилось предметом изучения Л. Кэмпбелла, В. Бекит-Берри (1897), В. Педди и А. Шенда (1900), П. Чермака и Г. Шмидта (1908, 1911), И. Кенигсберга и И. Вейсса (1911), К. Зибеля (1914), Г. Борелиуса и А. Линде (1917), Г. Гельгофа и Ф. Ноймаера (1919), С. Бидвелла (1924), Р. Бойдстона (1927), Э. Линдера (1927), А. Сороса (1932) [18, 61, 83].

Изучение термоэлектрических свойств различных веществ, зависимостей этих свойств от ряда внешних факторов определило одно из фундаментальных направлений термоэлектрического материаловедения. Другим важным его аспектом явилось исследование материалов с наиболее благоприятными свойствами для практического применения. Такие вещества, представленные не очень широко, получили название термоэлектрических материалов. В зависимости от своего назначения они с самого начала разделялись на два основных класса: материалы для измерительных термопар и материалы для термоэлектрических генераторов и холодильников. Для термопар, применяемых в термометрии и других областях измерительной техники, основным требованием является линейная зависимость коэффициента термоЭДС от температуры в широком температурном интервале. Таким требованиям удовлетворяют большинство металлов и их сплавов. Следует отметить, что исследование материалов для термопар является составной частью термоэлектрической термометрии, поэтому этот вопрос подробно рассмотрен в гл. 6. Для энергетического применения термопар главным требованием является достижение максимальной эффективности термоэлектрического преобразования. Основные требования к термоэлектрическим материалам для термоэлектрической энергетики впервые сформулированы Дж. Рэлеем (1885). По его мнению, хороший термоэлектрический материал должен обладать как можно более высокими коэффициентами термоЭДС и электропроводности и как можно более низким коэффициентом теплопроводности [53].

Э. Альтенкирх в своей работе показал, что напряжение, разви-

ваемое термобатареей, прямо пропорционально квадрату коэффициента термоЭДС. Кроме того, он пришел к выводу, что наиболее эффективными для термоэлектрического преобразования материалами являются вещества, у которых отношение удельной электропроводности к удельной теплопроводности не подчиняется закону Видемана — Франца, т. е. полупроводниковые соединения [57].

Выводы Рэлея и Альтенкирха отражали результаты многочисленных практических разработок в области термоэлектрического преобразования энергии. Уже в 50-е годы XIX в. исследователям стало ясно, что создание эффективных термоэлектрических источников тока на основе металлических термопар нецелесообразно. В конструкциях термогенераторов, разработанных в XIX — начале XX в., чаще всего использовались полуметаллические и полупроводниковые сплавы, создаваемые методом тщательного подбора компонентов. Сплавы на основе антимонида цинка использовали С. Маркус (1865), Фармер (1868), С. Рей и Л. Рей (1877), Ш. Кламон и Сюндре (1879), К. Вудворд (1882), Дж. Ли и Г. Харвей (1884), Л. Лебиз и Р. Веркере (1887), Р. Гюльхер (1887), Ф. Ноэ (1888), Г. Местерн (1888). П. Жиро (1891) предложил сплав, содержащий помимо сурьмы (1450 частей) и цинка (900 частей), 50 частей кадмия, 80 частей меди, 40 частей олова и 3 части кремния. Этот сплав не кристаллизовался ни при затвердевании отливки, ни при нагреве термобатареи; добавка меди повышала механическую прочность и удельную электропроводность сплава, а также его температуру плавления; примесью олова достигалась однородность сплава, примесь кадмия способствовала увеличению коэффициента термоЭДС, а кремний придавал сплаву стойкость к излому. Сплав Жиро представлял собой, таким образом, одну из первых попыток создания оптимизированного термоэлектрического материала.

А. Хейль (1902) показал, что добавка к сплаву ZnSb кадмия и висмута увеличивает механическую прочность сплава, но одновременно ухудшает его эффективность и понижает температуру плавления. В то же время 7 %-ная примесь железа значительно улучшает сплав по сравнению с чистым антимонидом цинка. В этом случае механическая прочность повышается в четыре-пять раз, КПД увеличивается на 25 %, а температура плавления на 20 % [79].

Г. Ле Руа (1903) исследовал сплав ZnSb с присадкой алюминия или магния. Такая примесь позволяла увеличить электропроводность и коэффициент термоЭДС, а также повысить однородность сплава [79].

В своих разработках В. Рольман (1856), Э. Беккерель (1866), Ш. Кламон (1880) использовали сплавы на основе BiSb . Обширные исследования этого сплава, а также сплава висмут — олово были предприняты С. Гутчинсом (1894) [84]. По его мнению, наиболее эффективны составы $\text{Bi} + (2-5) \% \text{Sb}$ и $\text{Bi} + (5-10) \% \text{Sn}$. Использование этих сплавов в качестве ветвей термопары позволило получить термоЭДС, равную 120 мкВ/°С. В дальнейшем эти материалы получили широкую известность как сплавы Гутчинса [59, 79].

Сернистую медь использовали для ветвей термобатарей Р. Бун-

зен (1864), Й. Стефан (1865), Г. Румкорф, Э. Беккерель (1866), Р. Гюльхер (1892). Технологию изготовления этого материала детально разработали Э. Эрмит и Г. Купер (1901), а также Дж. Лайонс и Э. Брудвел (1903).

Л. Мур и Ш. Кламон (1868), К. Фор (1873) применяли в конструкции своих батарей сернистый свинец.

Термоэлектроды из кремния использовались в термогенераторах, выпускаемых фирмой «Дженерал электрик» (1905); угольные термоэлектроды применялись в разработках Ч. Гаррисона (1877) и А. Вундерлиха (1895) [79].

В 1905 г. Дж. Лайонс и Э. Брудвел предложили изготавливать термобатареи из соединений фосфидов, боридов, силицидов, сульфидов и теллуридов. Интересно отметить, что в настоящее время наиболее эффективным, позволяющим достичь 20 % КПД, считают тугоплавкий материал силицид бора [56].

Исследования термоэлектрических свойств сплавов провел в 1910 г. В. Хакен [69]. Особый интерес для современного термоэлектрического материаловедения представляют значения коэффициента термоЭДС сплава Bi_2Te_3 . При содержании теллура, равном 47,86 %, коэффициент термоЭДС этого сплава достигал 142 мкВ/К, но удельная электропроводность составляла достаточно низкую величину. Практическое использование этой, по оценке Хакена, «наиболее интересной для термоэлектричества известной до сих пор системы» было реализовано в 1933 г. Э. Шлегелем в конструкции термоэлектрического холодильника [81].

Изучение термоэлектрических свойств полупроводников до начала 30-х годов XX в. носило эпизодический характер. Это было связано с тем, что, несмотря на применение в термогенераторах материалов с высокими коэффициентами термоЭДС, КПД термоэлектрических установок оставался на крайне низком уровне и не превышал в лучшем случае 1 %. Разработка термоэлектрических генераторов, особенно после публикации результатов теоретической работы Э. Альтенкирха, была признана неперспективной и не побуждала физиков к дальнейшему исследованию полупроводников как возможных термоэлектрических материалов.

Исследование термоэлектрических свойств полупроводников было выдвинуто на передний план науки в 30-х годах. Стимулом для развития термоэлектрического материаловедения оказались идеи А. Ф. Иоффе о перспективности использования полупроводниковых термоэлементов в энергетике [37]. Из основных работ в области термоэлектрических свойств полупроводников, выполненных в 30—40-е годы в ЛФТИ, следует упомянуть исследования Б. М. Гохберга и О. Г. Квashi по термоэлектрическим явлениям в купроксе, а также детальное изучение термоэлектрического эффекта в сернистом свинце, проведенное к 1941 г. Е. Д. Девяtkовой, Ю. П. Маслаковцем и М. С. Соминским [26, 28, 40]. Позднее это исследование было продолжено Ю. А. Дунаевым (1946). Изучение термоэлектрической системы цинк — сурьма проводили Ю. П. Маслаковец, Е. Д. Девяtkова, а также И. В. Мочан (1948) [31, 42].

Термоэлектрические свойства полупроводников исследовались также в других научных центрах страны. В частности, в 1933 г. Б. Н. Вольфсон и В. Н. Рождественский детально изучили термоэлектрические свойства сплава кадмия и сурьмы с различным содержанием компонентов и признали этот материал непригодным для использования в термоэлектрических устройствах [22]. Предметом исследования А. В. Куртенера и Е. К. Малышева (1943) явились термоэлектрические сплавы Гутчинса [38].

Интенсивное развитие термоэлектрическое материаловедение получило в 50-е годы, причем его инициаторами являлись советские физики. Ведущую роль в достижениях термоэлектрического материаловедения сыграла созданная А. Ф. Иоффе в 1949 г. теория полупроводниковых термоэлементов, в которой на основе микроскопических представлений впервые детально были раскрыты и обобщены требования к термоэлектрическим материалам. Иоффе объединил три основных свойства, характеризующих эффективность термоэлектрического материала, в один параметр, который назван термоэлектрической добротностью. Этот параметр получил также широкую известность как критерий Иоффе. Термоэлектрическая добротность материала, по определению Иоффе, равна

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (3.1)$$

где α — коэффициент термоЭДС; σ — удельная электропроводность; κ — удельная теплопроводность [35].

В 1956 г. А. Ф. Иоффе совместно с сотрудниками Физико-технического института С. В. Айрапетянцем, А. В. Иоффе, Н. В. Коломойцем, Л. С. Стильбансом опубликовал работу [36], в которой были сформулированы три основные задачи, от решения которых зависело повышение эффективности термоэлектрических устройств:

- 1) поиск материалов с максимальным отношением подвижности носителей электричества к теплопроводности решетки;
- 2) создание в этих материалах концентрации носителей, обеспечивающей оптимальную термоэлектродвижущую силу ± 200 мВ/К;
- 3) разработка методов дальнейшего увеличения отношения подвижности носителей к теплопроводности решетки в этих материалах.

В этой работе также предложен метод уменьшения решеточной теплопроводности путем образования твердых растворов изоморфных соединений при легировании материала термпары веществом, имеющим приблизительно такую же постоянную решетки. Этот метод и в настоящее время широко применяется для получения высокоэффективных материалов.

3.2. Современное состояние термоэлектрического материаловедения

Термоэлектрическое материаловедение представляет собой наиболее широкое направление в термоэлектричестве, охватывающее такие аспекты, как разработка методов оптимизации параметров тер-

моэлектрических материалов, исследование термоэлектрических свойств полупроводников, традиционно применяющихся в термоэлектрическом преобразовании, поиск новых перспективных термоэлектрических материалов, совершенствование технологии изготовления материалов для термоэлектрических генераторов, холодильников и приборов измерительной техники, разработка высокоточных методов измерения и контроля параметров термоэлектрических материалов.

Одним из наиболее важных вопросов термоэлектрического материаловедения является оптимизация свойств термоэлектрических материалов. Как отмечалось выше, материалы должны удовлетворять ряду требований, нередко противоречащих друг другу: обладать высокими значениями добротности в широком интервале температур, т. е. иметь высокий коэффициент термоЭДС при низких значениях коэффициентов удельного сопротивления и теплопроводности, характеризоваться высокой механической прочностью и технологичностью, не сублимировать и не разлагаться при повышенных температурах, не подвергаться действию окисляющей среды. Для материалов, применяющихся, например, в радиоизотопных генераторах, важным является требование высокой радиационной стойкости. В термопарах для измерительной техники существенным является их пространственная однородность и температурная стабильность.

Достижение высоких значений термоэлектрической добротности представляет собой главное требование для термоэлектрического материала. Этой цели служат методы оптимизации термоэлектрических материалов, разработка которых стала возможной только в последние три десятилетия благодаря высокому уровню развития микроскопической теории термоэлектричества [27, 32]. Повышение добротности материала за счет выбора оптимальной концентрации носителей тока, оптимального интервала температур, изменения отношения подвижности носителей тока к решеточной теплопроводности, изменения механизма рассеяния было достигнуто в исследованиях Б. М. Гольцмана, А. Р. Регеля, Л. С. Сильбанса, Р. Симона, Р. Юра, Дж. Боррего, О. Боттгера, Т. Тестарди и др. [4].

Метод оптимизации добротности порошковых материалов, разработанный в 1951 г. В. И. Одеlevским [44, 45], получил развитие в работах Н. С. Лидоренко, Л. Д. Дудкина, А. Н. Воронина, М. Грина [4]. В частности, Н. С. Лидоренко с сотрудниками исследовали механизм увеличения добротности, обусловленного туннелированием на границах зерен. Они установили, что существенное увеличение отношения электропроводности к решеточной теплопроводности возможно в том случае, когда при наличии щели между зернами шириной в несколько постоянных решетки перенос тепла фононами исчезает, а электроны могут проходить через щель подбарьерно или за счет термоэлектронной эмиссии [41].

Дополнительное повышение Z при воздействии на термоэлектрический материал всестороннего сжатия, одноосной деформации, магнитного поля наблюдалось в исследованиях А. А. Аверкина, Б. М. Гольцмана, В. А. Кутасова, Дж. Драбла [4].

Пути увеличения термомагнитной добротности материалов, предназначенных для получения глубокого охлаждения, изучали Д. В. Гицу, Г. А. Иванов, Р. Делвес, Д. Райт, Г. Голдсמיד, Р. Юр, Т. Харман, Дж. Хониг [4, 9, 46, 87].

Как известно, критерий Иоффе широко применяют при выборе термоэлектрических материалов для устройств, работающих в стационарных режимах и рассчитанных на получение максимального КПД термогенераторов и максимального перепада температуры термоэлектрических охладителей.

В 1972 г. А. С. Охотин и А. С. Пушкарский показали, что для термогенератора, работающего в режиме максимальной электрической мощности при подводимой к нему постоянной тепловой мощности, следует использовать критерий эффективности, существенно отличающийся от термоэлектрической добротности [47]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa^2}. \quad (3.2)$$

Для описания динамических режимов работы термоэлектрических устройств Л. И. Анатычук и А. В. Михайленко в 1981 г. ввели новый критерий добротности в виде

$$Z_d = \frac{\alpha^2 \sigma}{\sqrt{\kappa}}. \quad (3.3)$$

Оптимальная концентрация носителей тока для сплавов на основе теллурида висмута при использовании этого критерия добротности составляет $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что определяет более высокую эффективность динамического режима работы термоэлектрических устройств по сравнению со стационарным [7].

Отдельное направление представляют собой работы по оптимизации термоэлектрических материалов, использующихся в приборах измерительной техники. Большое значение для развития этого направления имели работы, выполненные в конце 70-х годов Л. И. Анатычуком, В. И. Боднаруком, В. Т. Димитрашук и О. Я. Лусте [5, 17]. Установлено, что помимо высоких значений термоэлектрической добротности важным является требование температурной стабильности материала в рабочем интервале температур. Для описания температурной стабильности введен параметр

$$\xi = \left(\frac{\kappa}{\alpha} \right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha}{\kappa} \right), \quad (3.4)$$

оптимальная величина которого достигалась при легировании материала двумя примесями — донорной и акцепторной. Концентрация легирующих примесей выбиралась таким образом, чтобы в заданном интервале температур одновременно действовали два конкурирующих механизма рассеяния носителей тока, например, на ионизированной примеси и акустических фоновых. Один из этих механизмов определяет уменьшение ξ , другой обуславливает противоположную тенденцию. Применение термостабилизированных монокристаллов из антимонида кадмия и теллурида висмута в измерительных термоэлектрических преобразователях дало возможность снизить минимально обнаруживаемый ток в 20 раз, увеличить динамический

диапазон преобразования в 20—40 раз, существенно повысить выходной сигнал.

Разработка критериев оптимизации термоэлектрических материалов для новых типов термоэлементов (анизотропных, вихревых, короткозамкнутых и пр.), представляющая собой новое направление в области термоэлектрического материаловедения, осуществлена в [2—4]. Для термоэлементов, принцип работы которых основан на применении анизотропии термоЭДС, термоэлектрическая добротность определяется выражением

$$Z_a = \frac{\sigma_{11}\sigma_{22}(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{(\kappa_{11} \sin^2 \varphi + \kappa_{22} \cos^2 \varphi)(\sigma_{11} \sin^2 \varphi + \sigma_{22} \cos^2 \varphi)} \quad (3.5)$$

где σ_{11} , σ_{22} — компоненты тензора электропроводности; α_{11} , α_{22} — компоненты тензора термоЭДС; κ_{11} , κ_{22} — компоненты тензора теплопроводности; φ — угол кристаллографической ориентации.

Наиболее эффективный механизм возникновения анизотропии α обусловлен наличием нескольких сортов носителей тока и анизотропией их подвижностей. Максимальные величины Z_a и $(\alpha_{11} - \alpha_{22})$ достигаются при условии $u_p n_p = u_n n_n$, которое может быть реализовано в области смешанной проводимости путем легирования акцепторной примесью в случае $u_n > u_p$ и донорной, когда $u_n < u_p$. Таким образом удалось достичь возрастания $\alpha_{11} - \alpha_{22}$ для висмута от 40 до 80—90 мкВ/К, для CdSb — от 150 до 280 мкВ/К [2].

Разработан также метод оптимизации термоэлектрического материала для короткозамкнутых термоэлементов [6, 8]. Это позволило определить оптимальную концентрацию доноров $2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, которая почти на порядок превышает оптимальную концентрацию носителей, соответствующую максимальной термоэлектрической добротности классического термоэлемента. При оптимальном угле закорачивания добротность короткозамкнутого анизотропного термоэлемента достигает $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Методы оптимизации термоэлектрических материалов постоянно совершенствуются, и, очевидно, их развитие позволит окончательно решить проблему создания высокоэффективных термоэлектрических материалов с заранее заданными характеристиками.

Термоэлектрические материалы подразделяются на несколько классов в зависимости от рабочей области температур, типа используемого термоэлемента и его назначения. В первом следует выделить низко-, средне- и высокотемпературные термоэлектрические материалы. Ко второму классу относятся металлы и металлические сплавы для термоэлектрической термометрии и других областей измерительной техники. К третьему и четвертому классам принадлежат гальванотермомагнитные материалы для термомагнитных преобразователей и материалы с анизотропной термоЭДС, перспективные для использования в качестве термоэлектрических анизотропных, вихревых и короткозамкнутых датчиков [4].

Из низкотемпературных материалов, рабочий интервал температур для которых обычно ниже 300 °С, наиболее распространены сплавы на основе Bi—Sb и Bi₂Te₃. Первый широко применяется в термо-

электрическом охлаждении, особенно для достижения низких температур. В исследовании свойств этого термоэлектрического материала, совершенствовании его технологии в нашей стране принимали участие Н. Х. Абрикосов, В. С. Земсков, В. В. Рождественская, Г. А. Иванов, В. М. Грабов, Ю. А. Бубнов, Д. В. Гицу, В. Г. Бивол, С. П. Мунтян, С. И. Радауцан, Э. В. Осипов, Н. И. Варич, Л. И. Микитей и др. [1, 16, 20]. За рубежом его детально изучали Т. Аоно, К. Кафф, Р. Хорст, С. Хаукис, С. Куи, Д. Райт, Г. Голдсמיד, Г. Смит и Р. Вульф [27, 32, 68, 84].

На монокристаллах $\text{Bi} - \text{Sb}$ при воздействии магнитного поля были достигнуты рекордно высокие значения $Z \approx (10 \div 11) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [4]. В общем случае термоэлектрическая добротность сплавов $\text{Bi} - \text{Sb}$ составляет $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [86].

В настоящее время осуществляются попытки использования сплава $\text{Bi} - \text{Sb}$ в термоэлектрических генераторах, работающих на низкопотенциальных источниках тепла [86].

Важным термоэлектрическим материалом являются тройные сплавы на основе теллурида висмута. Применение чистого теллурида висмута несколько ограничено, так как его термоэлектрическая добротность невелика: при оптимальной концентрации носителей тока около $(0,8 - 7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ значение Z достигает $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [4]. К самым распространенным сплавам этой группы относятся $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Наибольшие значения $ZT \approx 0,9$ достигаются на сплавах $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с 2,5 ат. % избыточного теллура. Максимум ZT для $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ соответствует $x = 0,12 \div 0,3$. На материале $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6} + 0,75\% \text{ CuBr}$, полученном методом горячего прессования, ZT достигает 0,8.

Изучению сплавов на основе теллурида висмута посвящено огромное количество публикаций. Из обзорных работ по этому вопросу можно выделить исследования Дж. Драбла по физическим свойствам монокристаллов теллурида висмута (1963) [64], монографию Б. М. Гольцмана, В. А. Кудинова, И. А. Смирнова [25], обзор К. Стекера, Х. Зусмана и В. Эйлера по физике термоэлектрических полупроводниковых материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ (1978) [85].

Среднетемпературные материалы с рабочим интервалом температур $300 - 600^\circ \text{C}$ в основном представлены соединениями PbTe , PbSe и GeTe . Эффективность их использования в термоэлектрическом преобразовании была продемонстрирована С. В. Айрапетянцем, Б. А. Ефимовой, Т. С. Ста-

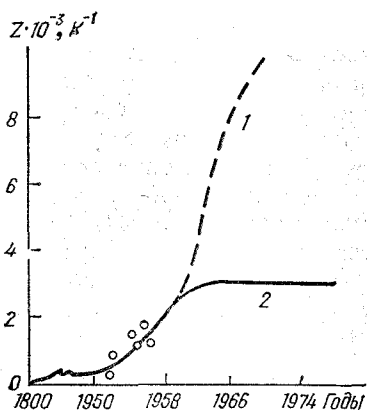


Рис. 3.1. Прогнозируемые (1) и реально достигнутые (2) [50] значения термоэлектрической добротности за период 1955—1975 гг.

вицкой и Л. С. Стилбансом (1957), Н. Х. Абрикосовым (1958), А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе (1960), Е. Д. Девятковой и И. А. Смирновым (1961) [21, 24, 29].

Кроме того, исследования термоэлектрических свойств теллурида и селенида свинца с различными примесями выполняли Р. Х. Баранова, Н. В. Колomoец, А. С. Пушкарский, А. С. Охотин и др. [4]. Влияние «резонансных» примесных состояний в халькогенидах свинца на их термоэлектрические свойства детально изучалось, в частности, Л. В. Прокофьевой, В. И. Кайдановым, М. Н. Виноградовой, Е. А. Гуриевой [48].

Из зарубежных исследователей подобными работами занимались Х. Бейтс и М. Вейнстейн, Р. Оллгейер, Д. Борд и Х. Албани, Г. Джонсон, Л. Роджер, И. Сато, М. Фуджимото, А. Страусс, В. Фано [4, 27, 32, 66].

Термоэлектрическая добротность сплавов на основе теллурида и селенида свинца превышает $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Перспективны тройные сплавы на основе $(\text{PbTe})_{0,8}(\text{PbSe})_{0,1}(\text{PbS})_{0,1}$. Высокоэффективные термоэлектрические материалы представляют собой сплавы $\text{GeTe} - 5\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3$ с $Z = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 90 мол. % $\text{GeTe} - 10 \text{ мол. \% AgSbTe}$.

В высокотемпературных термоэлектрических преобразователях с рабочей температурой выше 600°C в настоящее время в основном применяются сплавы германия с кремнием. Их термоэлектрическая добротность невелика и составляет $0,2 - 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Однако эти сплавы эффективны благодаря возможности работы с большими перепадами температур. Ведется обширная исследовательская работа по расширению класса высокотемпературных термоэлектрических материалов, в частности осуществляются попытки использования для этих целей дисилицида хрома и сульфида церия. Работы, проведенные под руководством А. Р. Регеля, показали, что большие потенциальные возможности получения высоких значений термоэффективности в высокотемпературной области заложены в жидких термоэлектрических материалах [34].

Несмотря на сделанные многими исследователями в 50-е годы оптимистические прогнозы о возможности достижения в последующие два десятилетия $Z = (10 \div 20) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, термоэлектрическая добротность не превысила к настоящему времени в общем случае значения $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3.1) [50]. Причиной такого замедленного возрастания добротности являются, очевидно, значительные технологические трудности процессов изготовления термоэлектрических материалов. Таким образом, развитие технологии является одной из первоочередных задач в области термоэлектрического материаловедения. Кроме того, назрела необходимость интенсифицировать исследования по улучшению характеристик уже известных материалов, а также поиску и синтезу принципиально новых высокоэффективных материалов. Одним из современных достижений в этом направлении является разработка материала на основе силицида бора с $Z = 3,75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, КПД преобразования 20 % [56].

4.1. История термоэлектрической энергетики

Первая термобатарея, созданная в 1823 г. Х. Эрстедом совместно с Ж. Фурье, содержала спаянные друг с другом в чередующемся порядке висмутовые и сурьмянистые пластины (рис. 4.1). Один ряд спаев нагревался пламенем свечи, другой охлаждался льдом, в результате во внешней цепи, подключенной к термобатарее, возникал электрический ток. Причем величина его воздействия на магнитную стрелку, определяемая по углу ее поворота, была пропорциональна количеству нагреваемых и охлаждаемых спаев [110, 113]. Вслед за Эрстедом и Фурье французский исследователь ля Борн повторил опыты с различным количеством элементов, последовательно включенных в термоэлектрическую батарею, и доказал, что каждый термоэлемент дает вклад в общий эффект термоэлектрической цепи [130]. В дальнейшем термобатарею с системой нагрева и охлаждения по аналогии с другими машинами, вырабатывающими электрический ток, стали называть термогенератором.

Термобатарея Эрстеда и Фурье использовалась для детального изучения самого термоэлектрического эффекта. Одним из первых исследователей, применивших термобатарею в качестве источника тока, был Г. Ом. В его опытах по определению относительных величин проводимости различных проводников (1826) источником тока сначала служили гальванические элементы, поляризация которых оказалась важнейшим источником ошибок измерений. По совету И. Поггендорфа Ом повторил опыты, собрав установку с термоэлектрической батареей из висмутового стержня с припаянными к его концам медными проводниками, один спай которой помещался в тающий лед, другой — в кипящую воду. Во внешнюю цепь были последовательно включены восемь медных проволок одинакового диаметра, но разной длины. Силу тока Ом измерял с помощью магнитной стрелки, подвешенной на металлической нити (рис. 4.2) [47]. Благодаря использованию термоэлектрического стабильного источника Ому удалось найти количественное описание параметров электрических цепей, названное впоследствии законом Ома [48, 62]. Кроме того, Ому, очевидно, принадлежит заслуга первой демонстрации практических возможностей батарей, которая положила начало термоэлектрической энергетике.

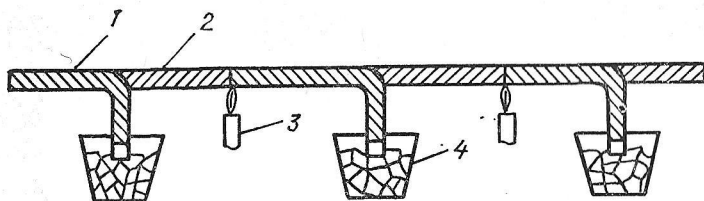


Рис. 4.1. Термобатарея Эрстеда и Фурье [59]:

1, 2 — пластины из висмута и сурьмы соответственно; 3 — свеча; 4 — сосуд со льдом.

Термоэлектрические источники тока достаточно быстро получили распространение в лабораторной практике. В частности, термоэлемент из цинка и меди использовал Ж. Пельтье в опытах, предшествующих открытию его эффекта термоэлектрического охлаждения и подогрева [151]. Больто в 1832 г. изготовил достаточно мощные термобатареи из железа и платины для электролитических целей [152]. В 1838 г. Х. Дове создал так называемый параллельный термостолбик, в котором горячие и холодные спаи располагались в одной горизонтальной плоскости (рис. 4.3) [106].

Первый термостолбик из железа и нейзильбера был изготовлен в 1840 г. И. Поггендорфом. Из железа и нейзильбера была также изготовлена термобатарея М. Пула, на конструкцию которой в 1843 г. был получен патент в Англии. Батарея состояла из ста пар вертикальных стержней, размещенных в железном ящике. Пространство между стержнями заполнялось гипсом или глиной. Нижняя площадка, на которой располагались горячие спаи, нагревалась почти до красного каления в песочной ванне, верхняя — с холодными спаями — охлаждалась струей воды [152].

Термогенераторы второй половины XIX — начала XX в. были очень разнообразны. Наибольшую известность получили термоэлектрические источники тока С. Маркуса, Э. Беккереля, Ф. Ноэ, Ш. Кламона, Р. Гюльхера и А. Хейля. Термогенератор Маркуса (1865),

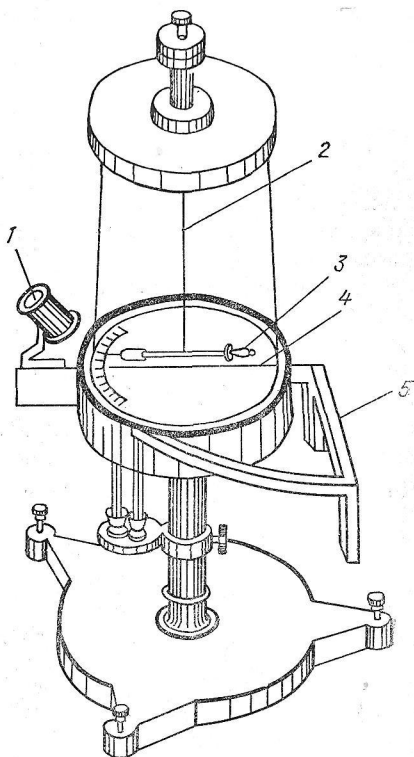


Рис. 4.2. Экспериментальная установка Ома [47]:

1 — микроскоп для наблюдения отклонений магнитной стрелки; 2 — торсионный полвес; 3 — магнитная стрелка; 4 — исследуемый проводник; 5 — термоэлектрический источник тока.

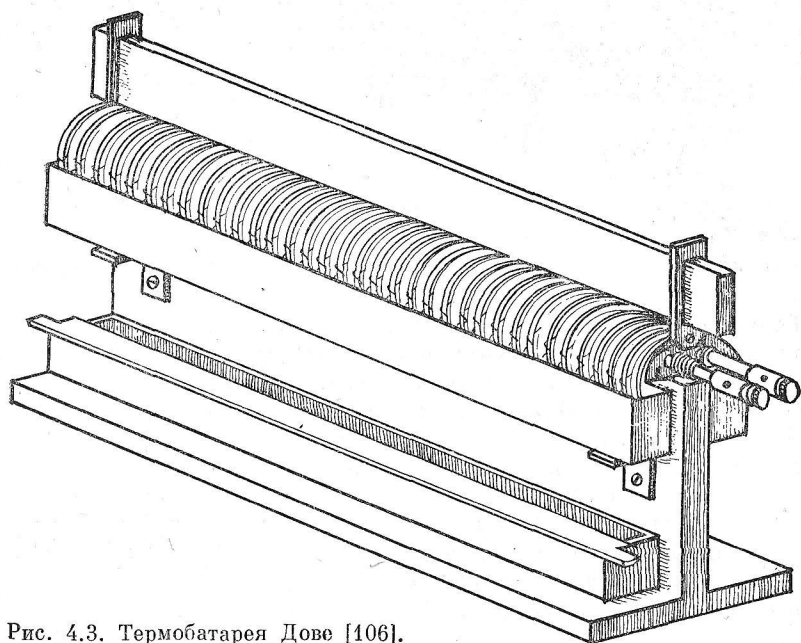


Рис. 4.3. Термобатарея Дове [106].

отмеченный золотой медалью Венской академии наук, представлял собой термобатарею в виде треугольной призмы (рис. 4.4). Две ее стороны были образованы полосками из сплава меди, цинка и никеля (нейзильбера) с небольшим содержанием кобальта и сплава сурьма — цинк с добавкой висмута. Полоски в чередующемся порядке через изоляционные прокладки привинчивались к железной пластине, по которой на горячие концы подавалось тепло. Нижние концы термопар, навинченные на каучуковые шины, охлаждались либо воздухом, либо водой в специальном корытце. Каждый элемент термобатареи развивал ЭДС, равную $1/20$ значения ЭДС, вырабатываемой элементом Даниэля (следует отметить, что в этот период элемент Даниэля с ЭДС 1,1

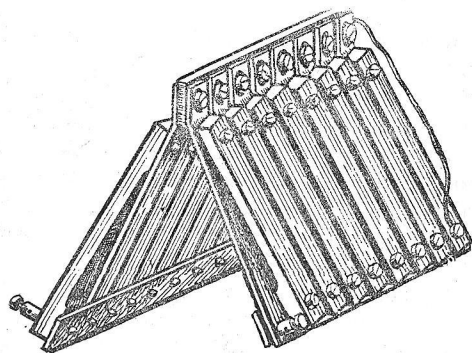


Рис. 4.4. Термобатарея Маркуса [152].

В часто служил эталонной мерой ЭДС термоэлектрических батарей). Внутреннее сопротивление столбика, состоящего из 20 термопар, как показали исследования И. Мюллера (1868), составляло 36 Ом; мощность термобатареи из 30 термопар, по определению Витстоуна, была равна мощности двух элементов Даниэля. Силу тока около 2,4 А давали 130 термопар. Испытания термостол-

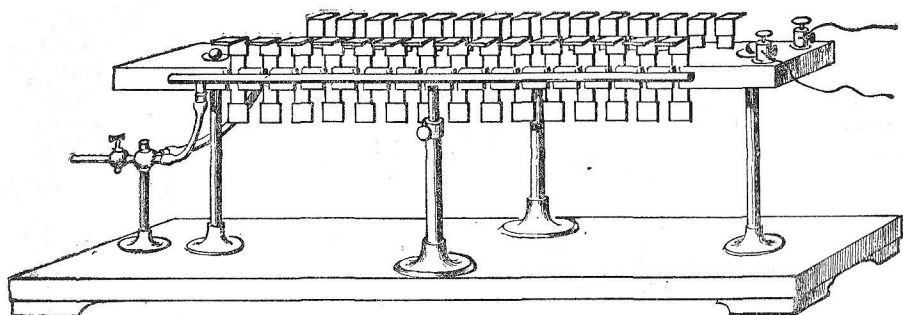


Рис. 4.5. Термобатарея Беккереля [89].

бика такой конструкции проводили также Лэдд и Й. Стефан. Термобатарея Маркуса характеризовалась низкой механической прочностью вследствие хрупкости сплава сурьма — цинк. Кроме того, спай термопар были подвержены сильному окислению, что со временем резко повышало внутреннее сопротивление источника [120, 152].

Термобатарея Беккереля (1866) (рис. 4.5) состоит из 30 элементов, причем каждый элемент представлял брусок сернистой меди, к одному (нагреваемому) концу которого прикреплялась пластина из нейзильбера. Концы бруска предохранялись от воздействия пламени горелки посредством нейзильберовых зажимов. При температуре горячих концов 360°C один элемент вырабатывал ЭДС $0,14\text{ В}$. Если нагрев до 450°C повышал ЭДС в два раза, то дальнейший нагрев

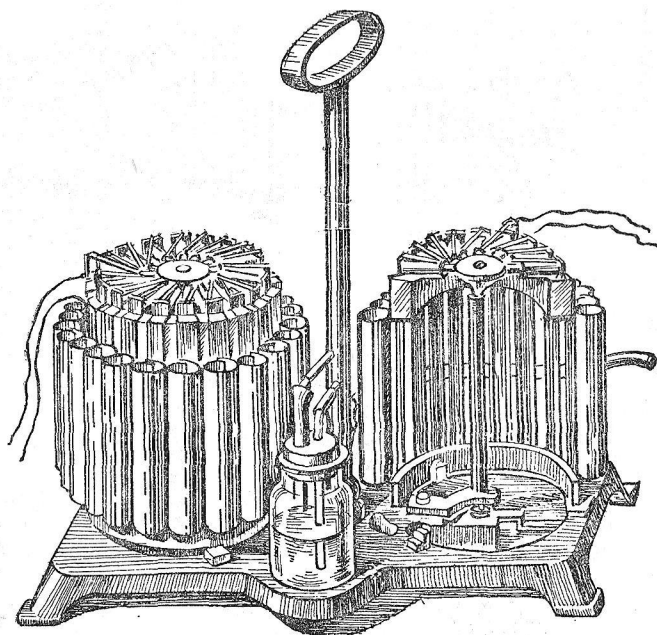


Рис. 4.6. Термогенератор Ноз [54].

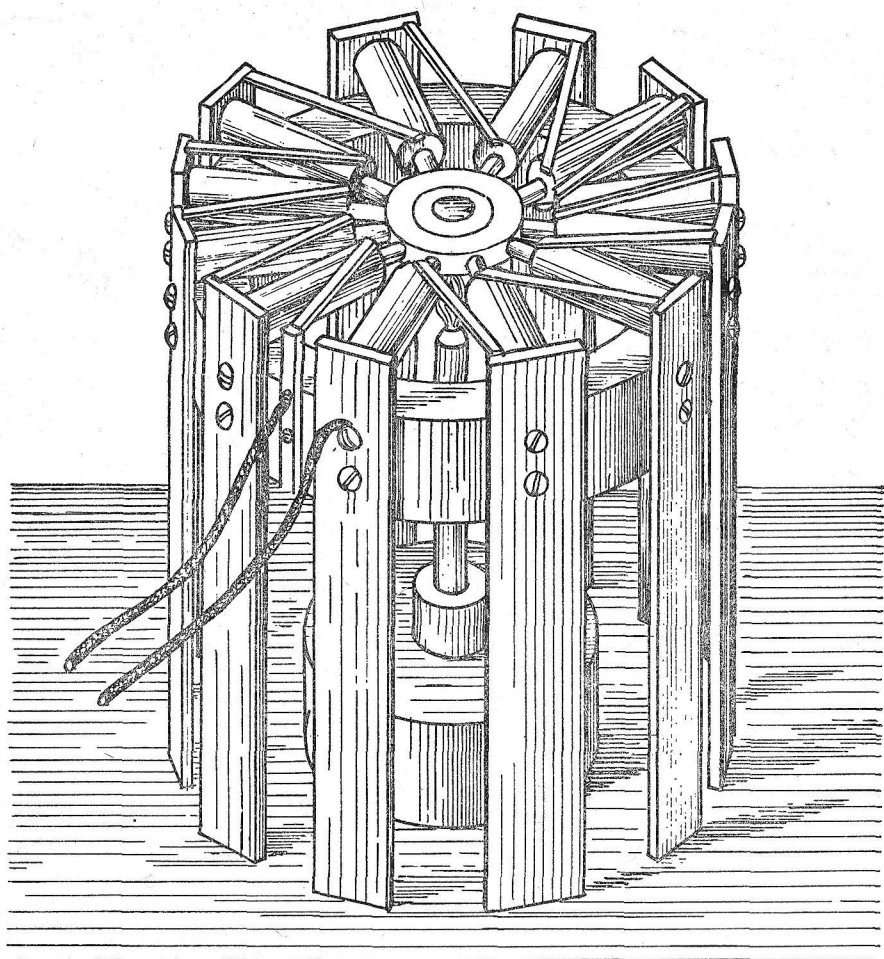


Рис. 4.7. Термогенератор Гаука [120].

не давал положительных результатов вследствие возрастания внутреннего сопротивления. Термогенератор оказался надежным источником тока для лабораторных исследований различных электрохимических реакций. Сам Беккерель, питая от термоэлектрического источника обмотку электромагнита, привел в действие телеграфный аппарат [89].

Одновременно с Беккерелем термоэлектроды из сернистой меди исследовали также Г. Румкорф и Р. Бунзен, причем последний в отличие от Беккереля и Румкорфа использовал природную сернистую медь в виде пирролизита и медного колчедана [120, 125].

Особенно широкое применение в Австрии и Германии получили термогенераторы Ноэ, работа над которыми продолжалась с 1871 по 1888 г. Они состояли из отдельных термобатарей по 20 элементов

в каждой и газовых горелок Бунзена, количество которых соответствовало термобатареям (рис. 4.6). Ветви термопар располагались вокруг горелки. Ноэ удалось достичь эффективного отвода тепла от холодных спаев, прикрепив к ним медные цилиндры, которые обеспечивали большую площадь рассеивания тепла, а также служили элементами крепления термобатарей к газовой горелке [54, 120, 152].

В. Гаук видоизменил термобатарею Ноэ, упростив конструкцию теплопроводящих медных пластин. Такой термогенератор (рис. 4.7), содержащий 30 элементов, вырабатывал ток, который мог раскалить платиновую проволоку длиной 3 см. Термогенератор Гаука применялся для демонстрации гальванического осаждения металлов [120].

Термобатареи, близкие по конструкции и материалам к устройству Ноэ, создали Г. Вальтенгофен (1871), Христиани (1878), Ребижек (1884), Г. Кайзер (1885), Г. Местерн (1888) [152]. Большую известность получил термостолбик Г. Б. Кокса (1890) (рис. 4.8), технология изготовления которого была запатентована в Англии, США и Германии. Кокс одним из первых предложил использовать для соединения электродов электрическую сварку, а в систему нагрева включить вентилятор, нагнетающий горячий воздух из топочного пространства на горячие спаи. В 1896 г. фирма «Кокс термоэлектрик» приступила к выпуску таких термогенераторов [152, 169].

Хороших по тому времени результатов добился французский изобретатель Ш. Кламон. В 1868 г. совместно с Л. Муром он сконструировал термоэлектрический столбик из галенита и листового железа. Термостолбик из 60 термопар давал напряжение около 3 В; термобатарея, содержащая 560 элементов, вырабатывала такую же мощность, как и батарея из 60 элементов Даниэля. В другом варианте термобатареи (1875), которая предлагалась для возбуждения элек-

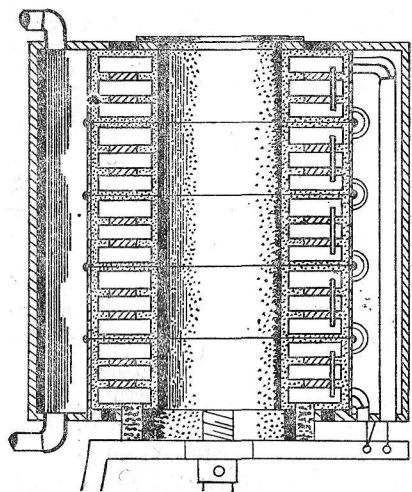


Рис. 4.8. "Термогенератор Кокса [152].

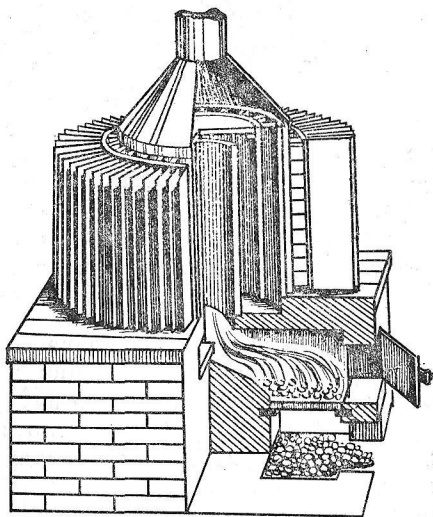


Рис. 4.9. Термоэлектрическая печь Кламона [71].

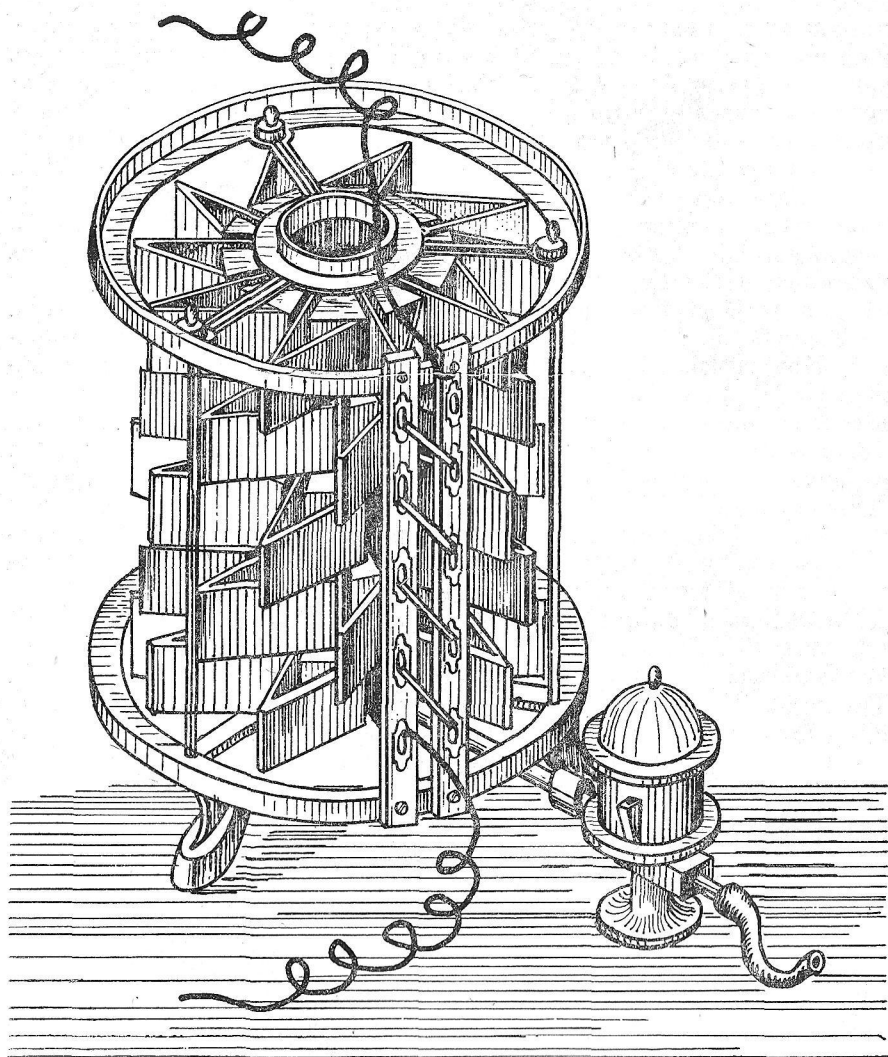


Рис. 4.10. Термобатарея Кламона и Шарпантье [152].

тромагнитных машин, Кламон заменил железо сплавом сурьма — цинк. Отлитые из этого сплава стержни собирались путем расстановки в радиальном направлении в цилиндр, в который вставлялась огнеупорная труба, имевшая внутренний источник тепла [152].

В 1879 г. Кламон совместно с Сюндре создал термобатарею, содержащую 300 кубиков из сплава цинк — сурьма, соединенных гибкими оловянными пластинами. ЭДС этой батареи была равна 218 В при внутреннем сопротивлении 310 Ом. В этом же году Кламон создал термогенератор в виде печи из трех тысяч термопар, собранных в 60 блоков по 50 элементов в каждом (рис. 4.9). Блоки выполнялись

путем заливки сплава цинк — сурьма в специальную форму с вмонтированной из железа арматурой, служащей одновременно положительной ветвью каждой термопары. Кламон предложил использовать этот генератор, вырабатывающий напряжение 109 В, для электрического освещения [36, 71, 120, 152].

В 1885—1888 гг. III. Кламон совместно с Ж. Шарпантье разработал еще один тип термогенератора на газообразном топливе с ветвями из никеля или луженого железа и сурьмянистого цинка (рис. 4.10). Он широко применялся в типографиях французских банков и в мастерских гелиографуры [19].

С термобатареей Кламона русских физиков познакомил известный петербургский физик-экспериментатор и популяризатор науки В. В. Лермантов на заседании Физического общества при Петербургском университете в 1874 г. [60]. Вскоре после этого в России был разработан автономный термоэлектрический источник питания для двух шестнадцатисвечных лампочек [15]. Термогенератор из кольцевых элементов, образующих в сборке трубу, был создан в конце XIX в. Я. Казаковым. Ветви батареи изготавливались из нейзильбера и сурьмянистого цинка, соединялись посредством металлических пластин, выступающие части которых представляли ребра воздушного охлаждения (рис. 4.11). Нагрев горячих концов по предложению Казакова осуществлялся жидким теплоносителем [59].

Из практически ценных разработок термогенераторов, появившихся к концу XIX в., нельзя не упомянуть термоэлектрические источники Р. Гюльхера, работа над которыми была начата в 1887 г. и продолжалась более десяти лет. Эти генераторы нагревались светильным газом — самым дешевым по тому времени топливом. В одной из моделей термобатарея состояла из термоэлементов, каждый из которых имел никелевую трубочку, являющуюся одновременно его отрицательной ветвью и горелкой. Положительная ветвь из сплава цинк — сурьма отливалась в виде «топора», внутрь которого вставляли медный цилиндр, соединенный металлическим держателем с верхним концом трубочки. Термоэлементы двумя параллельными рядами укреплялись на шиферной пластине, а их последовательное соединение осуществлялось широкими медными пластинами, которые в то же время отводили тепло от холодных спаев (рис. 4.12). Промышленное изготовление гюльхеровского термостолбика было начато в 1889 г. фирмой «Юлиус Пинч». Выпускались три типа этих термогенераторов: мощностью 2, 4,5 и 6 Вт; первая модель использовалась для демонстрационных целей и питания маленьких индукционных аппаратов, вторая — для электролитических и гальванопластических работ, третья — для зарядки аккумуляторов [26, 152]. КПД первых образцов термогенератора Гюльхера не превышал 0,35 %, а последней модели, демонстрировавшейся в 1891 г. на Электротехнической выставке во Франкфурте-на-Майне, достигал 1,08 %. В последующие десятилетия никому из исследователей не удалось добиться более высоких значений КПД [55, 173].

В начале нашего века наибольшее распространение получили термогенераторы А. Хейля (рис. 4.13), разработка которых продолжа-

лась с 1901 по 1906 г. Первоначально они изготавливались Дармштадтской технической мастерской, затем патенты Хейля были перекуплены фирмой «А. Вольф мл. энд компани» и получили торговую марку «Динафор». Его положительные ветви изготавливались из сурьмянистого цинка, в качестве отрицательного термоэлектрического материала использовался константан. При сгорании 1 кг кокса термогенератор Хейля вырабатывал энергию до 40 Вт · ч. При непрерывной работе термогенератора в течение 300 ч мощность в конце этого срока снижалась лишь на 5 %. Испытания термостолбика проводились фирмой «Гартман и Браун» и Физическим обществом Франкфурта-на-Майне. Если для выработки одного ватт-часа в небольшой динамомашине требовалось 83,3 кал тепла, то для выработки такого же количества электрической энергии термостолбику Хейля необходимо было только 70,2 кал [152].

Термогенераторам Хейля пророчили большое будущее, утверждая, что их КПД в два раза выше КПД термогенераторов Гюльхера. Они выгодны для электрического освещения и их мощность может быть увеличена до 100 Вт. Однако эти сообщения носили рекламный характер: этот генератор, как и многие другие типы термогенераторов, не оказал особого влияния на развитие термоэлектрического метода преобразования.

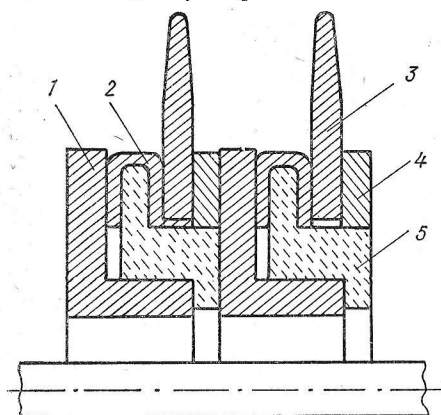


Рис. 4.11. Термогенератор Казакова [59]:

1, 3 — горячее и холодное ребра соответственно; 2, 4 — ветви из нейзильбера и сурьмянистого цинка; 5 — изоляция из асбеста.

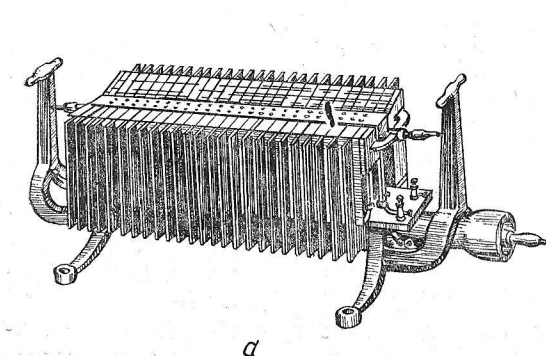
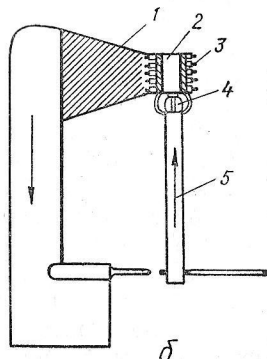


Рис. 4.12. Термогенератор Гюльхера [152]:

а — внешний вид; б — единственный термоэлемент: 1 — ребро охлаждения; 2 — медный цилиндр; 3 — положительный термоэлектрод; 4 — газовая горелка; 5 — никелевая труба.



Однако часто встречающиеся в литературе утверждения о том, что термогенераторы во второй половине XIX — начале XX в. не получили развития, не совсем справедливы. Только в обзоре Ф. Петерса (1908) содержатся сведения о 250 патентах, полученных изобретателями в области термоэлектричества за период с 1843 по 1906 гг., причем большинство из них относится к термоэлектрическим источникам тока [152]. Кроме того, о термоэлектрических генераторах было написано большое количество статей, опубликованных в ведущих физических и технических изданиях того времени. Из ранних конструкций термогенераторов можно упомянуть разработки Ч. Ватта (1852), Морре (1856), В. Рольмана (1856), Дж. Микла (1863), Дж. Бекера (1867), К. Фора (1872), Ч. Волластона (1875), Ж. Шауба (1876), С. Рея и Л. Рея (1877), Ч. Гаррисона (1877), Ж. Сюдра (1878), В. Скотта (1878), П. Хиггса (1881), Ч. Рэндела (1881), Э. Петерсона (1882), Л. Бурьори (1885). Из практически ценных разработок следует отметить генератор Г. Вудворда (1882), представляющий проволочную сетку из луженого железа, залитую сплавом цинк — сурьма; термогенератор Э. Ачесона (1883) с ветвями в форме дисков или клиньев, в конструкцию которого входил тепловой аккумулятор; термоэлектрический источник тока Ж. Леа и Дж. Гарвея (1884), использующий в качестве отрицательной ветви дельта-металл (сплав меди и цинка с добавкой железа, свинца или марганца); генератор Ю. Вальбрехта (1885), отличающийся большой равномерностью температуры вдоль горячих и холодных концов [81, 152, 174].

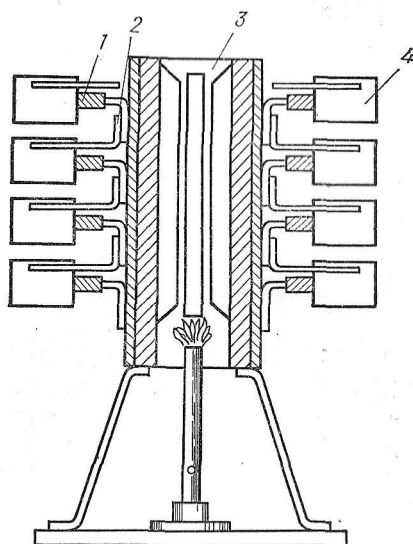


Рис. 4.13. «Динафор» Хейля [152]: 1, 2 — ветви из сурьмянистого цинка и константана соответственно; 3 — горячий цилиндр с ребром для теплопритока; 4 — ребро охлаждения.

Практическое применение получил термогенератор Шодрона (1885), содержащий 60 элементов из сурьмянистого цинка и железа, расположенных вокруг трубы топки и вырабатывающих при сгорании 200 л газа в час мощность 20 Вт, и термогенератор Рауба (1887) (рис. 4.14) также трубчатой формы с улучшенной системой теплоотвода, который при сгорании 900 л газа в час вырабатывал мощность до 120 Вт. К разработкам этого периода относятся также термоэлектрические источники Л. Лебизеа и П. Веркере (1887), Дж. Шедлока и Р. Местерна (1899), В. де Л. Робертса и Дж. Моллисона (1889), Ф. Бренстона (1891), Х. Вийемье (1891), Т. Холла (1893), Г. Майера (1894), Ф. Грюневальда (1895), Дж. Гаррисона (1896), Э. Энгрика (1897), П. Эмануэля (1899), И. Матиса (1899), Л. Готтшо (1899) [120, 152].

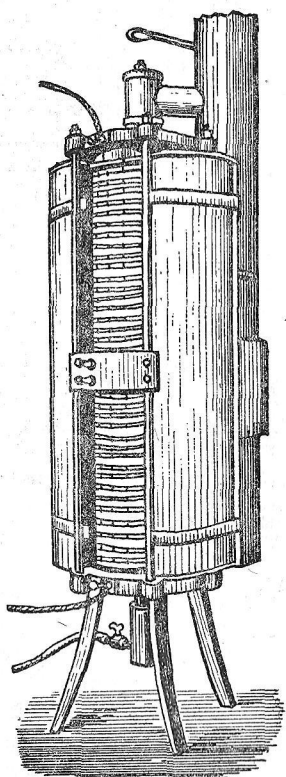


Рис. 4.14. Термогенератор Ра-
уба [120].

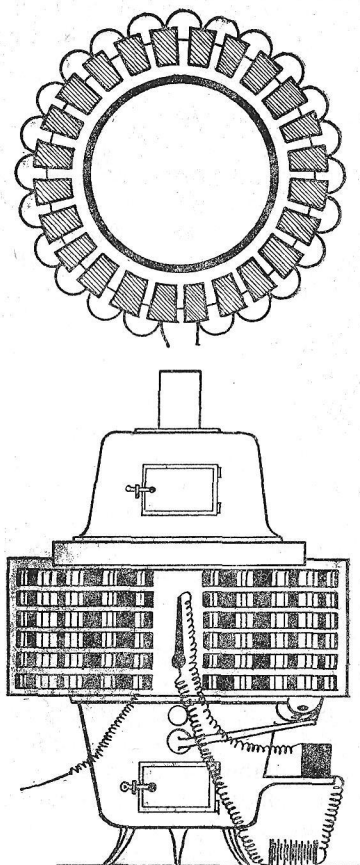


Рис. 4.15. Термогенератор Дио-
на [152].

Интересную конструкцию термогенератора предложил Г. Беэ (1888). Его устройство состояло из наборов термопар, каждый из которых был выполнен в виде колеса со спицами, из одного термоэлектрического материала, в пространство между которыми заливали другой термоэлектрический материал [92]. В 1893 г. К. Ноак создал генератор из железных и никелевых проволок; генератор охлаждался водой и нагревался паром. В 1893 г. Д. Дион разработал термогенератор из сурьмянистого цинка с добавкой арсенида кобальта, отличием которого явилось предусмотренное термостатирование печи, для чего в конструкцию был введен термометр, соединенный с горячими и холодными концами, образуя цепь с электромагнитом (рис. 4.15). В. Фукс (1894) добился хороших результатов, используя сплав 54 % меди и 46 % никеля. С. Гутчинс (1894) изготовил термогенератор из сплавов висмут — сурьма и висмут — олово. Термогенератор с угольными электродами, имеющими на концах медные колпачки, впервые был разработан А. Вундерлихом (1895). Б. Ионас (1899)

одним из первых предложил использовать для изготовления термобатарей метод гальванического покрытия одного металла слоем другого [152].

В начале века варианты термогенераторов создали А. Тисье, Э. Иост и В. Смит, Д. Оливер, И. Китзей (1900), Ч. Твинг (1901), Б. Холл (1902), А. Крайдлер (1901), Г. Леруа, Ф. Фридрих (1903), Х. Бремер (1902), В. Хаскель, Дж. Коув (1904), Л. Бенье, Ф. Битт (1905).

Впервые в качестве термоэлектрического материала кремний был применен в разработке фирмы «Дженерал электрик оф Скенектеди» Г. Хитом (1905). Г. Дроссбах (1902) установил, что элементы цериевой и циркониевой групп в соединении с медью, серебром или железом дают более высокий коэффициент термоЭДС по сравнению с никелевыми, висмутовыми и сурьмянистыми сплавами, являясь при этом более хорошими проводниками электричества. А. Марш (1904) использовал для термогенератора металлы хромовой группы и их сплавы с никелем. В его конструкции (рис. 4.16) на асбестовых кольцах располагались полосы из термоэлектрических материалов, а сами кольца укладывались в цилиндрический столбик, обогреваемый бунзеновской горелкой. Э. Эрмит и Т. Купер в своих разработках 1901—1905 гг. использовали комбинацию сернистая медь — латунь. Дж. Лайонс и Э. Бродуэл (1903) применяли твердые соли металлов — фосфиды, бориды, селениды, силициды, сульфиды и теллуриды [152].

Рассматривалась также возможность применения в качестве термоэлектрического материала электролита. В 1884 г. В. Риатти сконструировал термоэлемент, состоящий из сосуда с раствором медного купороса, в который помещались две медные трубки. Через одну пропускался водяной пар, через другую — холодная вода. Этот термоэлемент в начале своей работы генерировал высокостабильный ток, однако низкий ресурс устройства, связанный с процессами переноса вещества, не способствовал его применению [56].

По мере усовершенствования конструкций термогенераторов расширялась область их применения. Кламон предложил использовать термогенераторы своей конструкции для питания электроосветительных устройств. Впервые возможность использования термогенераторов Кламона для электрического освещения была продемонстрирована французским исследователем Клуэ в Париже. Эта модель представляла собой термобатарею цилиндрической формы из последовательно соединенных 6000 элементов; высота батареи составляла 2,5 м, диаметр — 1 м. Внутреннее сопротивление батареи было равно 31 Ом, развиваемое напряжение — 218 В, потребление кокса в час составляло 10 кг, и это устройство являлось источником питания для восьмидесяти лампочек конструкции П. Н. Яблочкова. Вторую модель Клуэ изготовил специально для выставки по электрическому освещению, которая проводилась в 1879 г. в одном из крупнейших выставочных залов Лондона Альберт-холле. Эта модель имела форму прямоугольной призмы высотой 1,5 м, стороной 1,08 м и состояла из четырех отдельных термогенераторов, каждый из которых был рассчитан на 25 лампочек [37]. В Париже было организовано акционерное

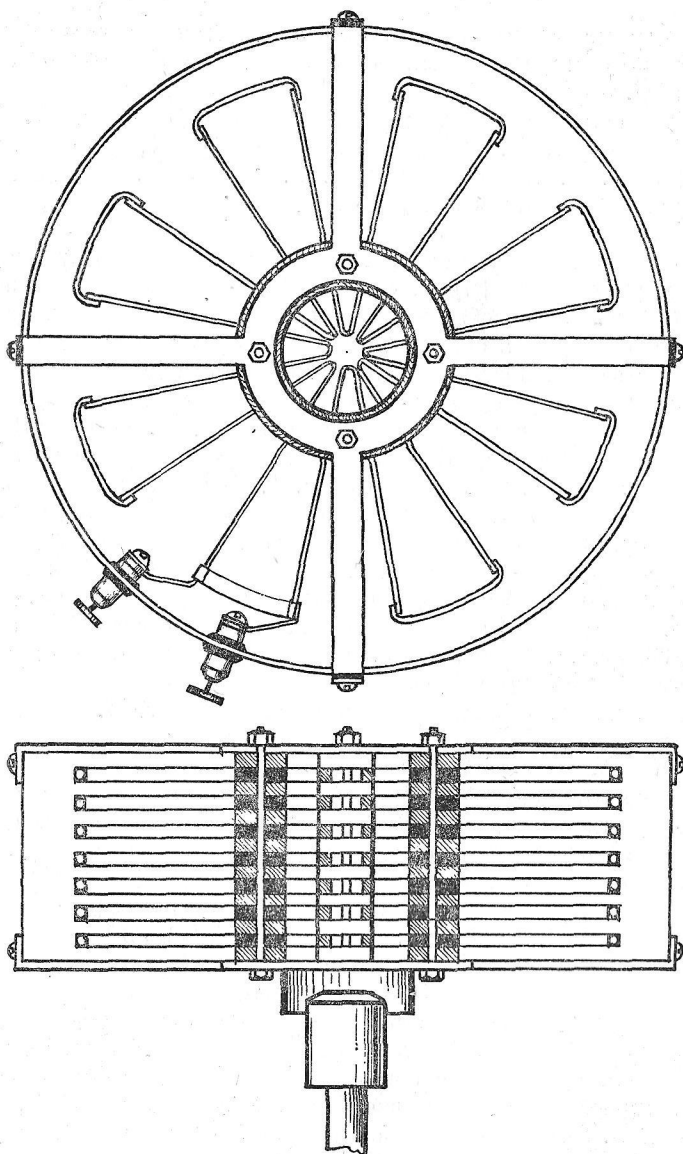


Рис. 4.16. Термогенератор Марша [152].

общество по производству термогенераторов для электрического освещения.

Неэкономичность термоэлектрического способа освещения вскоре стала очевидной. По данным советского исследователя А. А. Эйхенвальда, 1 кВт·ч электроэнергии, полученный термоэлектрическим способом, стоил 3 р., а стоимость электроэнергии в то время в Москве составляла 20 к/(кВт · ч) [59].

Французский изобретатель Жиро попытался повысить эффективность электрического освещения с питанием от термоэлектрических источников. Он предложил конструкцию термогенератора в виде печи, у которой основная часть тепловой энергии расходовалась на отопление помещения, а очень малая ее доля с помощью размещенных на поверхности печи термопар превращалась в электрическую, достаточную для освещения. Однако и это, на первый взгляд, заманчивое предложение успеха не имело [70].

Применение термогенераторов в конце XIX—начале XX в. не ограничивалось гальванотехникой и электроосвещением. Например, предлагалось использовать электрогенерирующие термостолбики в медицинских целях, в частности устройства медицинского назначения были описаны в патентах А. Коллингриджа (1888), Дж. Уэбба (1892), Г. Сейнча (1898), И. Каца (1904). В приборе Уэбба, выпускавшемся фирмой «Электролиберейшн», применялись металлические материалы: с одной стороны, алюминий или никель, с другой — медь или латунь. Сейнч в качестве электроотрицательного вещества использовал расплавленную серу. Интересно отметить, что Коллингридж утверждал, будто медицинские термостолбики возбуждаются даже от тепла руки [152].

Для выработки токов, питающих измерительные датчики на электродвигателях, С. Холден предложил термостолбики из толстых висмутовых и сурьмянистых стержней (1899). Их спай нагревались проволочными спиралями, через которые протекали измеряемые токи.

Использование термобатарей для возбуждения динамомашии было осуществлено Т. Эдисоном (1876) и Л. Булле (1887). Т. Эдисон в своей конструкции использовал кольца из двусернистого свинца и двусернистой меди, внутренние и внешние края которых были покрыты медью. Эти кольца были надеты на железные трубы поверхностного конденсатора паровой машины [152].

Э. Портер (1898) описал цилиндрический термоэлектрический столбик, обогреваемый кольцевой горелкой, для питания электрическим током приводного двигателя вентилятора.

В конструкции термоэлектродвигателя К. Майера (1899) (рис. 4.17) на вращающуюся ось насаживалась кольцеобразная термопара, с обеих сторон которой располагались электромагниты, питаемые током от двух небольших термобатарей.

Интересна также попытка применить термобатарею на автомобилях с бензиновым двигателем, осуществленная в 1905 г. фирмой «Термоэлектрик компани». Разработанный термоэлектрический столбик начинал действовать спустя 1—2 мин после пуска двигателя при нагреве горячих спаев выхлопными газами. Следует отметить, что впервые идея об использовании тепла выхлопных труб машин термобатареями была высказана еще в 1896 г. английским инженером У. Даузингом [152].

В 1906 г. П. Лукас предложил использовать излучаемое газовыми лампами накаливания тепло в термопарах, которые обеспечивали работу двигателя, подающего воздух в осветительный газ. Это предложение не имело успеха, так как газовое освещение в этот период

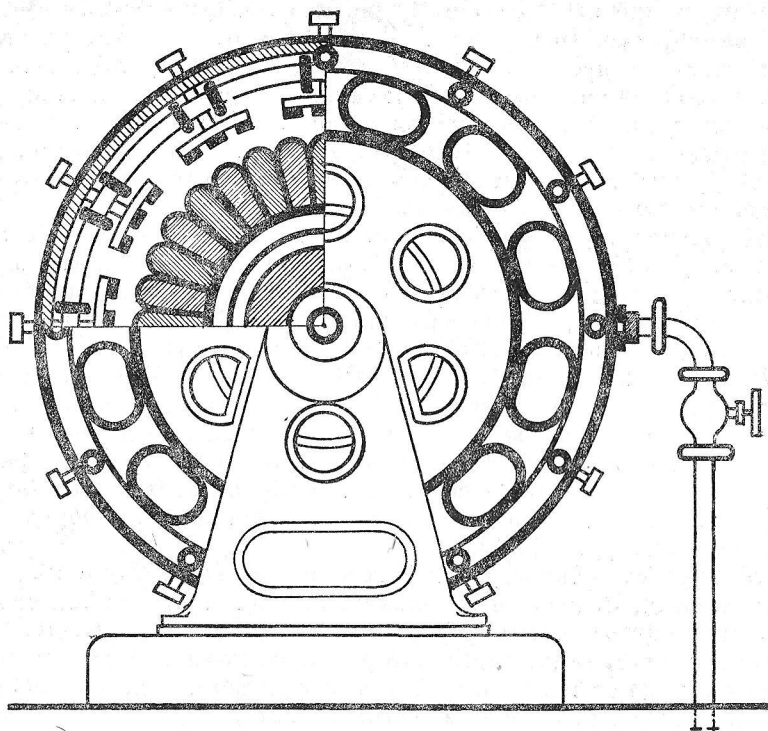


Рис. 4.17. Термоэлектродвигатель Майера [152].

было уже практически вытеснено электрическим. Не удалось также введение термогенераторов на телефонных станциях из-за небольшой отдачи энергии при больших затратах на топливо. Термоэлектрические батареи, по данным Петерса, расходовали в 30 раз больше газа, чем требуется газовому двигателю для производства этой же электрической энергии посредством электрогенераторов. КПД генераторов составлял в общем случае десятки доли процента [19, 152].

Ответом на вопрос, почему КПД термогенераторов оставались на столь низком уровне, послужили уже первые теоретические и экспериментальные исследования Дж. Рэлея. Он установил, что для каждой термоэлектрической пары существует теоретический предел КПД, который гораздо ниже предельного КПД паровой машины; например, для пары нейзильбер — железо, вычисленное Рэлеем значение КПД составляло 0,03 %. Эти весьма непривлекательные для термоэлектрического метода результаты Рэлей представил собранию Британской ассоциации наук в 1885 г. [23, 63].

В 1890—1893 гг. И. Коллерт исследовал КПД основных известных к тому времени конструкций термогенераторов. Рассчитав максимально возможные значения КПД для конкретных термоэлектрических устройств при условии равенства сопротивления внешней це-

пи и внутреннего сопротивления термобатарей, Коллерт нашел, что эта величина для термостолбика Гюльхера составляет 16, Кламона — 4,8, Гаука — 8, Ноэ — 6 %. Экспериментальное определение этих величин дало значения 0,66; 0,65; 0,71 и 0,21 % соответственно. Одной из причин такого резкого расхождения между теоретическими и экспериментальными данными, по мнению Коллерта, является низкий КПД систем нагрева [128, 152].

Следующим шагом в исследовании КПД термоэлектрического метода преобразования явилась работа Г. Гоффмана, результаты которой были опубликованы в 1898 г. Он определил КПД для различных комбинаций металлов и сплавов, исследовал соотношения между количеством теплоты, превращаемой в электрическую энергию, и тепловыми потерями на излучение и теплопроводность окружающей среды. Получив ничтожно малые значения КПД (порядка сотых и тысячных долей процента), Гоффман пришел к заключению, что использование термобатарей в качестве источника электрической энергии невозможно [122].

К. Либенов (1900) отметил, что если бы удалось скомбинировать неметалл с металлом, равным ему в термоэлектрическом отношении, то КПД преобразования для перепада температур 1000° при короткозамкнутой термопаре составил бы 77 %, при использовании полезного тока — 28—29 %. Петерс писал по этому поводу: «... даже если бы это значение при практическом использовании достигло бы половины указанного, то использование угля посредством термонар проявляло бы достаточно преимуществ, чтобы техническое решение этой проблемы являлось заманчивой целью» [152 с. 15].

Низкая эффективность термогенераторов не являлась единственной причиной свертывания работ в этой области. С начала 80-х годов XIX в. повсеместное применение получили вторичные химические источники — аккумуляторы, электрическая мощность которых была не меньше мощности термогенераторов, а КПД (50—70 %) значительно превосходил эффективность термоэлектрического метода преобразования. Кроме того, стоимость аккумуляторов была относительно низкой и термоэлектрические источники питания оказались практически вытесненными из электроэнергетики. Правда, привлекательной чертой термоэлектрического преобразования оставалось использование тепловых отходов и даровой природной энергии — энергии Солнца. Например, Х. Гантке (1889) предложил преобразовывать в электрическую энергию тепло, получаемое в трансформаторе при его работе, повышая тем самым КПД трансформатора. Для этого, по его мнению, надо было образовать одну обмотку трансформатора из двух термоэлектрически эффективных проводников и использовать эту часть трансформатора в качестве системы нагрева термоэлектрической цепи. Аналогичную идею выдвинул Л. Готтшо [117, 152].

Тепло, теряющееся в теплотехнических и химических установках, предлагали использовать в термогенераторах А. Хирингтон (1878), А. Дусе (1879), Л. Вулле (1887), А. Вундерлих (1895), Х. Рейган, И. Кац (1904) [152].

Мысль о возможности нагрева горячих сплавов термопар солнечным излучением была высказана еще Зеебеком. Впервые эту идею осуществил в 1874 г. английский инженер Э. Монктон [111]. Солнечные термогенераторы также создали Дж. Вильямс (1882), Джоберт, Х. Рейган, Севери, Э. Вестон (1888), Х. Коттл, Р. Данн и С. Бромхид (1899). В частности, Вильямс разработал солнечный термогенератор, снабженный тепловым аккумулятором. Джоберт считал целесообразным концентрацию солнечного тепла на горячих спаях с помощью вращаемого от электропривода рефлектора, аналогичного гелиостату. Подобный солнечный термогенератор, в котором термобатарея соединялась с зеркалом или линзой, был изготовлен Вестоном [68, 152].

Существенный вклад в разработку солнечной термоэнергетики внесла и отечественная наука. Солнечный термогенератор, простой по своему конструктивному оформлению, создал русский астроном В. К. Цераский. Термобатарея Цераского состояла из 25 идентичных элементов, один из которых представлен на рис. 4.18. Приемником солнечных лучей служила хорошо

закопченная пластина из красной меди, к которой припаивались стержень из сплава цинка и сурьмы и конец проволоки из нейзильбера. Батарею помещали в деревянную раму, промежутки между стенками рамы и элементами заполнялись ватой. Рама размещалась в стеклянном ящике таким образом, что горячие спаи термобатареи находились под стеклом, а холодные — на открытом воздухе. Разность температур между горячими и холодными спаями в такой конструкции достигала 50°. Развиваемая этим генератором мощность была, конечно, невелика, ее хватало только на приведение в действие электрического звонка. Но несмотря на это, Цераский утверждал, что «термоэлектрический столб при своей очень простой конструкции представляет собой именно самое лучшее средство утилизировать солнечную теплоту» [75, с. 3]. Цераский верил, что солнечный термогенератор займет достойное место среди источников

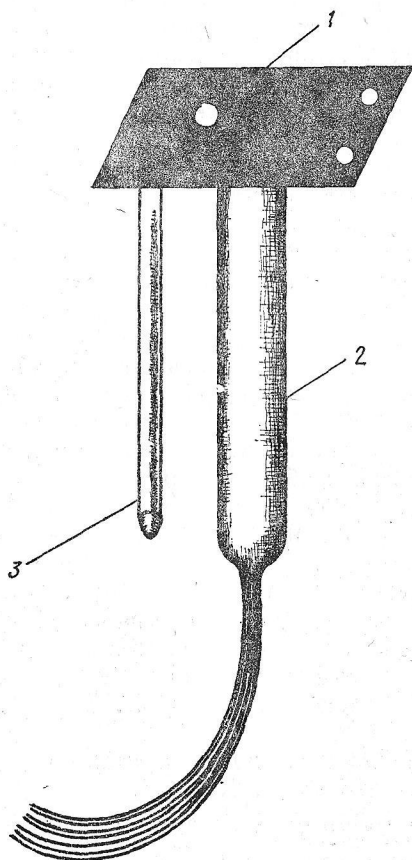


Рис. 4.18. Термоэлемент солнечного генератора Цераского [75]:

1 — приемник солнечных лучей; 2 — проволока из нейзильбера; 3 — стержень из сурьмянистого цинка,

электроэнергии. Однако решить проблему солнечной термозенгетики инженерам и физикам того времени было не под силу. Об этом свидетельствуют исследования В. Кобленца. В 1913 г. он изготовил солнечный термогенератор, содержащий 105 медь-константановых термопар, спаянных медной фольгой, которая зачернялась для лучшего поглощения солнечной энергии. Площадь поверхности термогенератора составляла 105 см², термопары были помещены в ящик, закрытый тремя стеклянными листами. Полученная электрическая энергия при равенстве внутреннего и внешнего сопротивлений достигала $0,61 \cdot 10^{-3}$ Вт, что соответствовало КПД устройства около 0,008 %. Естественно, такого рода устройства не могли служить в качестве энергетических преобразователей. При таком уровне КПД для получения мощности, например, 1 кВт термогенератор должен был получать солнечные лучи с площади не менее 15 000 м² [68]. Для решения проблемы солнечной термозенгетики нужен был высокий уровень развития науки и техники, поэтому идеи Цераского начинают воплощаться в жизнь только в настоящее время.

После 1909 г. интерес к термоэлектрическим источникам резко упал. Это было связано с теоретическим исследованием немецкого физика Э. Альтенкирха КПД термобатареи в режиме генерации тока. Согласно его вычислениям максимальный КПД термобатареи определялся температурами горячих и холодных спаев и суммарным коэффициентом термоЭДС материалов, составляющих пару. В первую очередь в своей теории Альтенкирх рассматривал материалы, для которых справедлив закон Видемана — Франца, т. е. металлы. Поэтому неудивительно, что расчеты показали крайне низкие значения КПД преобразования [85].

К концу первой четверти XX в. в связи с интенсивным развитием радиосвязи и радиовещания потребовались маломощные автономные источники электроэнергии, термогенераторы вновь привлекли к себе внимание. Был создан ряд устройств, предназначенных для питания радиоприемников и зарядки аккумуляторов, в частности за рубежом в этот период были разработаны установки с газовым нагревом Э. Коха (1922), Т. Волла (1927), Э. Андервуда (1932), Р. Матиаса (1934), Г. Милнза (1937), Ф. Хигли (1940) и др.

Волл изготовил термобатарею в виде кольца, содержащего 22 соединенных последовательно элемента из меди и константана. Максимальная мощность, развиваемая генератором, составляла 13,7 Вт при напряжении 1,12 В, КПД генератора был равен 0,04 % [175].

Андервуд использовал в своей установке никелехромовый и никелемедный сплавы. Термогенератор его конструкции был снабжен специальным стабилизатором нагрева, позволяющим регулировать выходное напряжение установки [172].

Матиас создал термогенератор в виде набора дисков, посаженных на общую трубу с теплоносителем, причем каждый диск представлял отдельную звездообразную термобатарею [141].

Термогенератор на основе сплавов медь — серебро, легированных селеном, разработал Милнз. Рабочая разность температур этого термоэлектрического преобразователя достигала 300 °С [143].

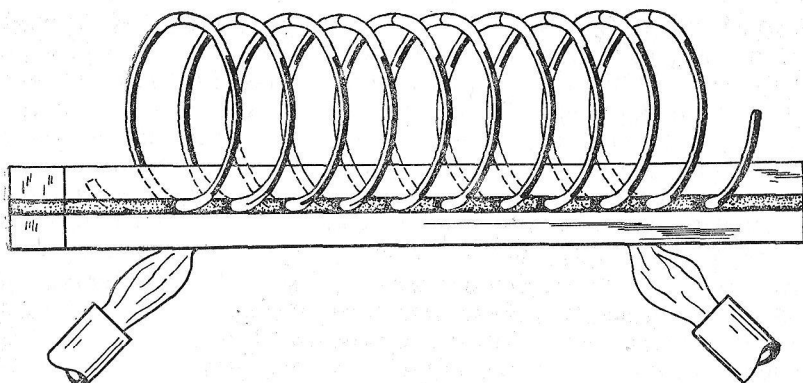


Рис. 4.19. Спиральный термогенератор Хигли [121].

Для изготовления своего термоэлектрического преобразователя Хигли использовал метод электролитического осаждения. Основным элементом установки служила спиральная термобатарея. В одной из конструкций (рис. 4.19) спираль в виде пружины закреплялась горячими спаями на теплопроводящей пластине, подогреваемой газовыми горелками. Модификацию термобатареи представляла собой спираль, свернутая в кольцо или полукольцо. В этом случае горячие спаи могли нагреваться непосредственно пламенем газовой горелки, проходящим через центр кольца [121].

Многочисленные конструктивные варианты термогенераторов на газовом топливе служили источниками электропитания контрольно-регулирующей аппаратуры запорных датчиков, пусковых клапанов для газовых горелок, паровых котлов, печей и т. п. К этому направлению применения относятся работы О. Лейнса, Л. Вассона, А. Рэя, Г. Олфери, Г. Манца; выпуск таких устройств освоен фирмой «Милвоки гэс спэшиэлти энд компани» [84, 139, 156, 176].

Термогенераторы, работающие на солнечном нагреве, изготовили П. Кирпатрик (1920), Ф. Пастер (1928), О. Мохр (1938) [68, 111, 150]. Пастер сообщил о создании двух опытных солнечных термогенераторов с параболическими концентраторами, один — мощностью 0,2 мВт — содержал 35 термопар, другой — мощностью 2,1 мВт — 140 термопар. Солнечная установка Мохра была предназначена для питания устройства разложения воды на кислород и водород.

Существенные успехи в области термоэлектрического преобразования были достигнуты в этот период в нашей стране. В 1928 г. Н. В. Никольским был

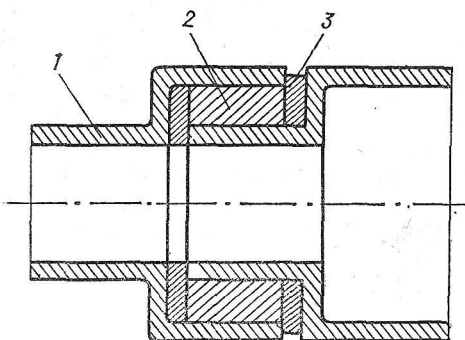


Рис. 4.20. Термогенератор Никольского [53]:

1, 2 — отрицательный и положительный электроды соответственно; 3 — изоляция.

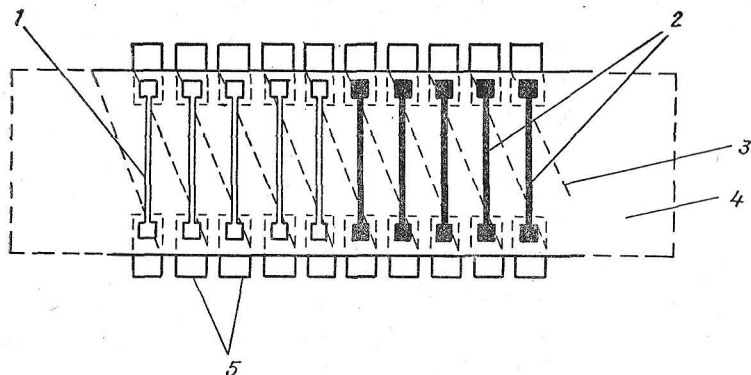


Рис. 4.21. Высоковольтный термогенератор Гусева [24]:

1 — прорези в ленте из асбестового картона; 2, 3 — электроды из сурьмянистого цинка и никелевой проволоки; 4 — гибкая лента-подложка; 5 — металлические скобы.

разработан генератор с кольцевой термобатареей (рис. 4.20). В этом же году З. М. Нахмановичем была предложена новая конструкция термогенератора с нагревом горячей жидкостью и воздушным охлаждением. Ветви термобатареи представляли Z-образно изогнутые проводниковые пластины, соединенные друг с другом верхними и нижними гранями. На горячих спаях располагались теплопроводящие каналы, по которым пропусклась горячая жидкость, холодные спаи были снабжены охлаждающими каналами [52, 53].

В 1928 г. в статье, помещенной в газете «Беднота», П. О. Чечик сообщил о работе собранного им термоэлектрического генератора с железо-никелевыми термоэлементами и керосиновой лампой в качестве источника тепла [15].

Вариант конструкции высоковольтного термогенератора предложил в 1929 г. А. М. Гусев (рис. 4.21). Батарея состояла из асбестовой ленты, на которую натягивали проволоки из разнородных материалов, удерживающиеся металлическими скобами по краям ленты. Эти скобы с одной стороны ленты служили для нагрева горячих спаев термоэлементов, а с другой — для охлаждения холодных. Вся асбестовая лента свертывалась в катушку. Термоэлемент, изготовленный из никеля и сурьмянистого цинка, давал сравнительно большую электродвижущую силу (0,1 В на пару) при разности температур 100—150° [24, 59]. Следует отметить, что аналогичная конструкция высоковольтного термогенератора была запатентована в США Г. Спэрроу и Дж. Вильсоном только в 1940 г. [163].

Термоэлектрический генератор, в котором тепло, отводимое от холодных спаев термоэлементов, используется для нагрева теплоносителя, вследствие чего повышается эффективность установки, был впервые разработан в 1932 г. Л. С. Старостиным [59].

В 1937 г. в журнале «Радиофронт» было помещено описание конструкции термогенератора для радиолюбителей, сконструированного А. Г. Ивахненко. Как и генератор Чечика, это устройство было рассчитано на использование тепла обычной керосиновой осветительной

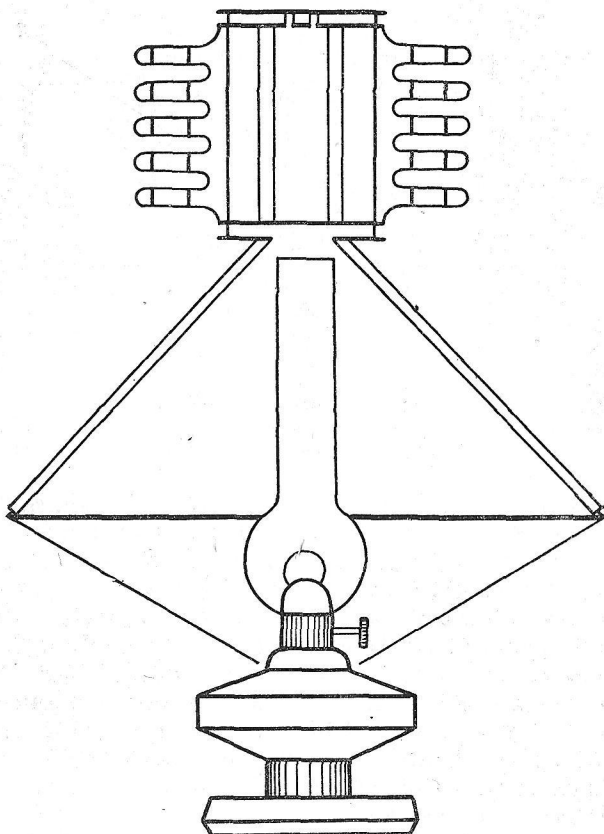


Рис. 4.22. Термогенератор Ивахненко [31].

лампы и предназначалось для питания цепи накала радиоприемника. Термобатарея Ивахненко была изготовлена в виде абажура (рис. 4.22), который надевался на лампу и содержал набор плоских асбестовых колец с вырезами для воздушного охлаждения. Разность температур между горячими и холодными спаями достигала 200° [31].

Эффективность рассмотренных выше термогенераторов была невысока, что ограничивало использование таких термогенераторов в широких масштабах, несмотря на то что спрос на них непрерывно возрастал. По оценкам сотрудника Смитсоновского института Х. Хоттела, КПД термогенераторов, разработанных в 30-е годы, не превышал 0,6 % [124].

Начало принципиально нового этапа развития термоэлектричества было ознаменовано успехами науки и в первую очередь связано с именем А. Ф. Иоффе. В 1931 г. он писал: «То, что невозможно было осуществить при помощи металлов, на которых сосредоточивалось все внимание научного исследования до последнего года и в области фотоэлектрической и в области термоэлектрической, становится доступным при применении новых материалов — полупроводников...

Может быть, сейчас эти вещества могут дать практическое решение задачи термоэлектричества» [33, с. 747].

В нашей стране первый полупроводниковый термоэлектрический генератор, как уже отмечалось, был создан в ЛФТИ. Вот как рассказывает об этом непосредственный участник разработки Е. Д. Девяткова: «В конце 1940 года в нашей лаборатории была собрана первая экспериментальная термобатарея из сернистого свинца с положительным и отрицательным типом проводимости. Она была плоская, состояла из 20 термоэлементов размерами $1 \times 1 \times 0,5 \text{ см}^2$ и была вставлена в дно металлического цилиндра. Нагревалась батарея снизу керосиновой горелкой «примус». Внутри цилиндра вода охлаждала вторые спаи термопар. Эта батарея преобразовывала тепло горелки в электрический ток, но эффективность преобразования, конечно, была еще низка. Кроме того, вскоре выяснилось, что из-за неустойчивости работы положительного сернистого свинца срок службы батареи всего несколько часов. И все же это была первая в мире полупроводниковая термобатарея, которая давала во внешней цепи ток в несколько ампер при мощности около двух ватт» [22, с. 79].

О создании первой полупроводниковой термоэлектрической батареи с КПД 3 % (рис. 4.23) было сообщено на 6-й юбилейной конференции по полупроводникам, проходившей в ноябре 1940 года, в докладе Е. Д. Девятковой, Ю. П. Маслаковца, М. С. Соминского [46].

В начале Великой Отечественной войны перед коллективом, возглавляемым А. Ф. Иоффе, была поставлена задача в кратчайший срок наладить производство полупроводниковых термоэлектрических источников тока для питания маломощных радиопередатчиков. Через месяц был создан опытный образец термогенератора типа ТГ-1, а через три — в части Красной Армии и в партизанские отряды начали поступать термоэлектрические источники питания, получившие название «партизанских котелков» (рис. 4.24). Они имели форму чугунок с двойным дном, внутри которого находился блок полупроводниковых термопар. В «котелок» наливали холодную воду и вешали его над костром. Огонь нагревал дно котелка и вместе с ним горячие спаи термоэлементов, второе дно и холодные спаи охлаждались водой, температура которой не превышала 100°C . Разность температур при этом достигала $200\text{--}250^\circ$, а электроэнергии, вырабатываемой в таких условиях, было достаточно для питания армейской радиостанции [17, 32, 59, 66].

В США во время второй мировой войны также были созданы термоэлектрические источники питания для радиоаппаратуры мощностью

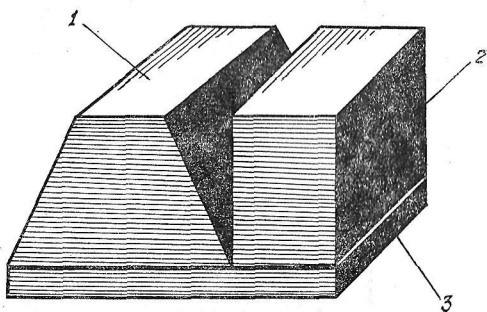


Рис. 4.23. Полупроводниковый термоэлемент [34]:

1, 2 — ветви из сернистого свинца и сурьмянистого цинка соответственно; 3 — коммутационная пластина из цинка.

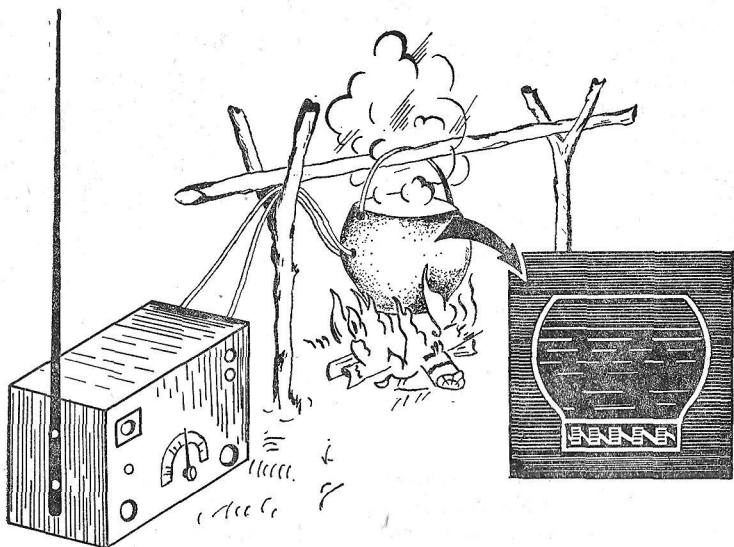


Рис. 4.24. Полупроводниковый термогенератор ТГ-1 «партизанский котелок» [59].

5 Вт. Ветви термогенераторов были выполнены из металлических сплавов, их КПД не превышал 0,1 % [26, 59].

После второй мировой войны во многих странах ученые приступили к разработке программ исследований по термоэлектрической энергетике, которые помимо работ по поиску подходящих термоэлектрических материалов и созданию конкретных конструкций включали также формирование теоретических представлений в этой области. В частности, в 1947 г. М.Теллес опубликовала работу по расчету КПД термоэлектрического генератора с учетом эффекта Томсона. Она ошибочно считала, что вывела формулу для максимального КПД, устраняющую погрешности формулы Альтенкирха. На самом деле, как показал в 1948 г. Р. Пайпет, выражение Теллес соответствует режиму максимальной мощности. Пайпет сделал попытку исправить теоретические выкладки Теллес, но он не смог сформулировать условие максимума КПД из-за допущенной ошибки [148, 166]. Анализ работы термогенераторов в режимах максимального КПД и максимальной мощности был также рассмотрен М. Гриффом [119]. Следует отметить, что работы этих авторов не оказали заметного влияния на развитие теории расчета термоэлектрических устройств.

В 1949 г. А. Ф. Иоффе в рамках своей теории полупроводниковых термоэлементов разработал методы расчета термоэлектрических энергетических устройств [34]. Формулы, выведенные Иоффе, ясно показали, что для достижения максимального КПД к материалу термоэлемента необходимо предъявлять только одно требование: получение максимально возможного значения Z , совместимого с наибольшей температурой горячего спая или, точнее, наибольшего доступ-

ного для данного материала произведения $Z \frac{T_1 + T_0}{2}$, где T_1 — температура горячего спая; T_0 — температура холодного спая.

Фундаментальные работы А. Ф. Иоффе получили широкое признание во всем мире и явились основой создания полупроводниковой термоэлектрической энергетики в нашей стране и за рубежом. В 1961 г. за теоретические и экспериментальные исследования свойств полупроводников и разработку теории термоэлектрических генераторов академику А. Ф. Иоффе (посмертно) была присуждена Ленинская премия.

Работу А. Ф. Иоффе по расчету термогенераторов продолжили его ученики А. И. Бурштейн, Б. Я. Мойжес, Е. К. Иорданишвили, Л. С. Стилбанс, А. Р. Регель, В. И. Бабин и др. Ими были рассмотрены вопросы влияния электрического сопротивления контактов и коммутации, температурной зависимости параметров материалов, формы и размеров ветвей, эффектов Томсона и Джоуля на эффективность термобатареи. Кроме того, они исследовали вопросы переходных режимов работы генераторов и каскадирования [6, 57].

За рубежом расчетом энергетических характеристик термогенераторов с учетом различных факторов занимались В. Клигман, Г. Голдсмит, Дж. Боррего, Р. Часмер, Р. Фриттс, П. Грей, Д. Райт, М. Родо и др. [25, 30].

В этот период, получивший название возрождения термоэлектричества, был опубликован ряд монографий, посвященных термоэлектричеству и в первую очередь расчету термоэлектрических батарей. Среди них, кроме основополагающего труда А. Ф. Иоффе «Полупроводниковые термоэлементы» [34], переизданного несколькими зарубежными издательствами, следует упомянуть книги А. И. Бурштейна «Физические основы расчета полупроводниковых термоэлектрических устройств», Р. Хейкеса и Р. Юра «Термоэлектричество: наука и техника», П. Грея «Динамический режим термоэлектрических устройств», а также сборник «Термоэлектрические материалы и преобразователи», изданный под редакцией И. Кадоффа и Э. Мюллера [6, 16, 30, 72, 118].

Разработка теоретических основ конструирования термоэлектрических электроэнергетических устройств, успешные испытания первых полупроводниковых генераторов, продемонстрировавшие их широкие возможности, — все это способствовало становлению в 50-х годах термоэлектрической энергетики как отдельного научно-технического направления.

4.2. Современное состояние термоэлектрической энергетики

Термогенераторы на химическом топливе. Термогенераторы, работающие на тепле сгорания органического топлива (твердого, жидкого и газообразного), относятся к одному из наиболее развитых направлений термоэлектрической энергетики. Особо интенсивное развитие термогенераторы на химическом топливе получили после

того, как за основу их конструкции были взяты полупроводниковые термобатареи.

Родиной полупроводниковой термоэлектрической энергетики по праву считается Советский Союз. В 1945 г. научно-исследовательские организации нашей страны начали разработки по созданию термогенераторов как автономных источников постоянного тока для питания радиоаппаратуры. В то время, как указывает один из участников работ А. Н. Воронин, были созданы термогенераторы, работающие на древесном угле и охлаждаемые водой или воздухом. Конструктивная схема одного из таких термогенераторов приведена на рис. 4.25. Мощность установок составляла 4 Вт, КПД генератора с воздушным охлаждением был равен 2,5, с водяным — 3,5 %.

Термогенератор с охлаждением холодных спаев кипящей водой содержал водяную рубашку, внешняя стенка которой служила внешним корпусом генератора. Термоэлементы из сернистого свинца

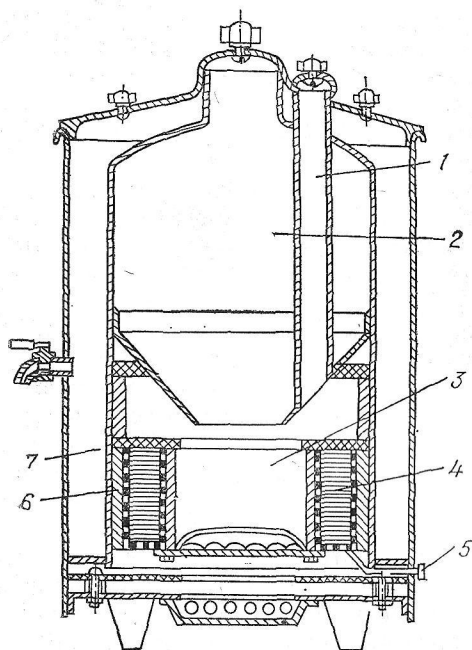


Рис. 4.25. Термогенератор на древесном угле с водяным охлаждением [59]:

1 — дымовая труба; 2 — бункер для топлива; 3 — топка; 4 — термобатарея; 5 — электрический вывод; 6 — чугунный коллектор охлаждения; 7 — кольцевая полость для воды.

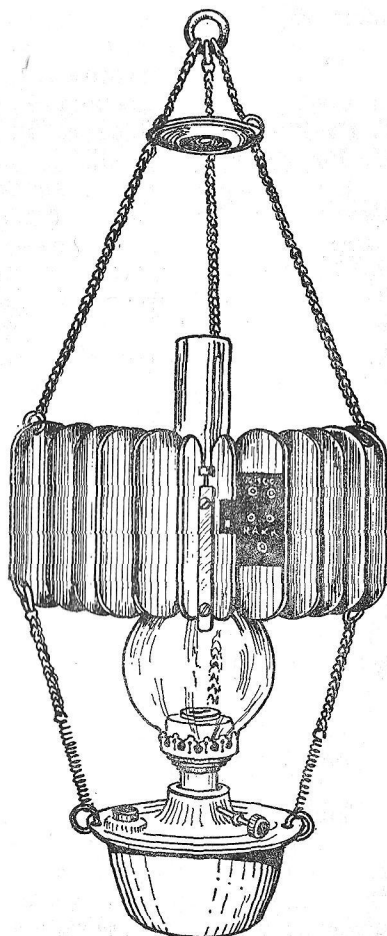


Рис. 4.26. Термогенератор ТГР-3 [59].

и сурьмянистого цинка размещались на боковой поверхности многогранной чугунной топки и электрически изолировались от нее слюдой. В генераторе монтировались две самостоятельные, изолированные термобатареи. Одна из них служила для непосредственного питания цепей накала приемника, а другая — для питания анодных и сеточных цепей. Неудобство в обращении из-за постоянного кипения воды обусловило разработку другого типа термогенератора, в котором водяное охлаждение было заменено воздушным. В термогенераторах этого типа термоэлементы изготавливались из сурьмянисто-цинкового сплава с небольшими примесями других металлов (положительная ветвь) и константана (отрицательная ветвь). Положительная ветвь выполнялась в виде параллелепипеда с заделанными константановыми проволоками у верхнего и нижнего его оснований, что облегчало сборку термоэлементов в батарее. Термогенераторы на древесном угле характеризовались недостаточным удобством обслуживания. По этим причинам дальнейшее развитие термоэлектрических генераторов пошло по пути использования жидкого топлива [19, 59].

За короткий срок в нашей стране был освоен серийный выпуск термогенераторов типа ТГК-1, ТГК-3, ТГК-2-2, источником тепла которых являлась керосиновая лампа; ТГК-9, ТГК-10, ТГУ-1, в которых осветительная лампа была заменена керогазом; ТГК-18, ТГК-36 и др. [19, 26, 27, 32, 59].

Термогенератор ТГК-1, работающий на десятилинейной керосиновой лампе, содержал термоэлементы из сурьмянисто-цинкового сплава и константана. Мощность, развиваемая термогенератором, составляла 1,6 Вт при напряжении одной батареи 1,2 В и второй 1,7 В. Термогенератор ТГК-1 обеспечивал питание приемников В-912, «Воронеж» и «Тула», причем цепи анода и накала питались через вибропреобразователь. Испытания небольшой выпущенной серии показали высокие эксплуатационные качества. Аналогичную конструкцию имел термогенератор марки ТГК-3 (рис. 4.26), предназначенный для питания радиоприемников «Родина-47», «Родина-52», «Искра», Б-2. Для исключения помех, вызываемых вибропреобразователем, завод, выпускавший ТГК-3, перешел на изготовление другого термогенератора — ТГК-2-2 с высоковольтной батареей из 2600 термоэлементов, служившей для непосредственного питания анодных цепей на напряжение 120 В при токе 8 мА. Срок службы составлял несколько тысяч часов, расход керосина около 40 г/ч, КПД — 0,2 % [26, 59].

Дальнейшее развитие термогенераторов на керосиновом топливе по пути повышения мощности привело к разработке в 1954—1955 гг. термогенераторов с источником тепла в виде керогаза. Термогенераторы ТГК-9, ТГК-10 и ТГУ-1 конструктивно мало отличались друг от друга. Термоэлементы были выполнены аналогично термоэлементам генератора ТГК-3, но имели другие размеры. Мощность, развиваемая термогенератором ТГК-9, составляла 9,6 Вт. Термогенератор ТГК-10 обеспечивал мощность не менее 10,8 Вт. Эти устройства предназначались для питания радиоузлов типа КРУ-2, широко

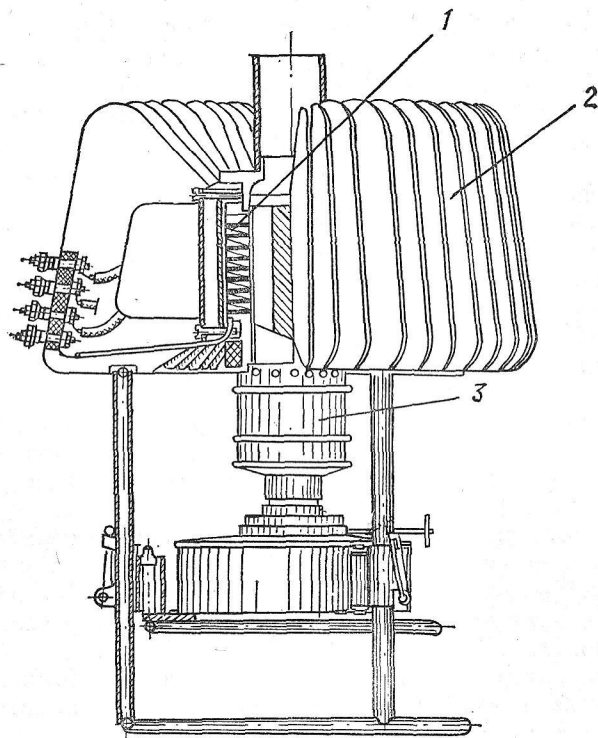


Рис. 4.27. Термогенератор ТГУ-1 [59]:

1 — термобатарея; 2 — охлаждающий радиатор; 3 — горелка керогаза.

распространенных в то время особенно в сельской местности. Термогенератор ТГУ-1 мощностью 14 Вт (рис. 4.27) предназначался для питания радиостанции «Урожай» типа У-2 [19, 26, 59].

В дальнейшем на основе идей, заложенных в термогенераторах типа ТГК и ТГУ, в нашей стране и за рубежом были разработаны новые конструкции термоэлектрических преобразователей, в которых в качестве источников тепла применялось жидкое топливо. В 1959 г. был разработан термогенератор типа ТГК-36 электрической мощностью 36 Вт для питания районных радиоузлов (рис. 4.28). Каждый из двух ТГК-18, входящих в состав термогенераторов, снабжался керогазовой горелкой типа «Саратов» [59].

Термогенераторы на газообразном топливе в первую очередь разрабатывались для катодной защиты трубопроводов различного назначения (в частности, магистральных газо- и нефтепроводов) от блуждающих токов и влияния агрессивных сред. Суть метода катодной защиты заключается в том, что на металлические трубы подается небольшой отрицательный потенциал (относительно земли), препятствующий реакции окисления железа. В нашей стране разработано и создано несколько типов термогенераторов для катодной

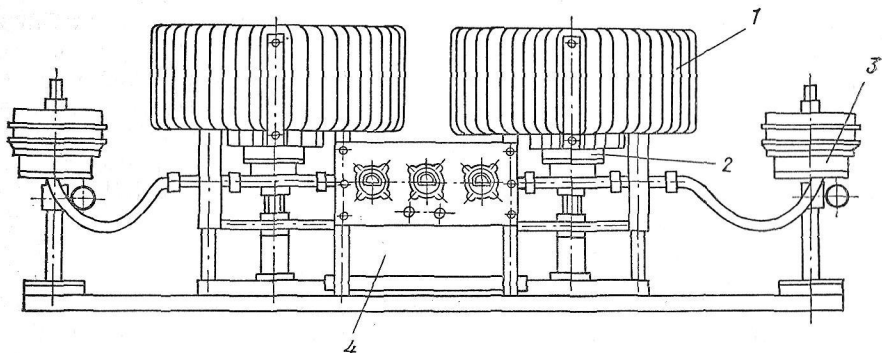


Рис. 4.28. Термогенератор ТГК-36 [59]:

1 — блок ТГК-18; 2 — керогаз; 3 — емкость для керосина; 4 — приборный щит.

защиты различной мощности от 10 до 1000 Вт. Первыми из них были термогенераторы типа ТГК-10 и ТГК-16, разработанные в 1958—1959 гг. для газопровода Дашава — Киев. Эти генераторы имели по одной батарее термоэлементов (ток 1 А при 10—12 В — для ТГК-10 и 16—18 для ТГК-16) и работали на газовом топливе. В термогенераторе ТГК-16 (рис. 4.29) был применен усовершенствованный способ отвода тепла от горячих газов с помощью перфорированных дисков. Низкий КПД в этих установках не являлся существенным фактором, так как расход топлива составлял малую величину [32, 44, 59].

Эффективным источником питания для катодной защиты явился генератор ТЭГ-50, созданный в 1964 г. А. Н. Ворониным и сотрудниками Института полупроводников АН СССР (Ленинград). Мощность установки составляла 50 Вт, рабочий перепад температур 220—270°. Другой, еще более мощной моделью явился термогенератор для катодной защиты ТЭГ-300, состоявший из четырех самостоятельных батарей по 384 термоэлемента в каждой, которые в зависимости от их переключения могли давать напряжение от 4 до 24 В. Термогенераторы ТЭГ-300 обеспечивали защиту до 40 км газопровода [32].

В США к серийному выпуску термоэлектрической аппаратуры приступили лишь в 1960 г. До этого времени термоэлектрические генераторы создавались главным образом по заказу военных сил США. Кроме того, если к началу 60-х годов в СССР уже

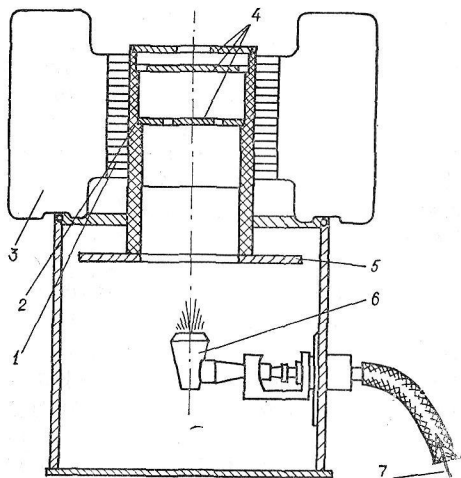


Рис. 4.29. Конструкция термогенератора ТГК-16 [59]:

1 — термобатарея; 2 — теплопередачик; 3 — охлаждающее ребро; 4 — диски теплопередачика; 5 — асбестовый фланец; 6 — газовая горелка; 7 — газопровод.

отказались от выпуска термогенераторов с керосиновыми лампами и керогазами в качестве источника нагрева, то в США термогенераторы такого типа только начали поступать к потребителю. Так, например, фирмой «Миннесота майнинг энд мэньюфакчуринг» (общепринятое сокращенное название этой фирмы ЗМ) в 1962 г. по заказу правительства Мексики были выпущены маломощные термогенераторы, потребляющие в сутки 0,47 л бензина [26, 59].

Фирмой ЗМ была также разработана и испытана серия термогенераторов, предназначенных для питания радиоустановок и освещения служебных железнодорожных вагонов [32]. Кроме того, она выпускала термоэлектрические генераторы в качестве источников энергии для привода вентилятора системы газового отопления. Топливом служил пропан. На основе опытной эксплуатации в течение трех зимних сезонов был сделан вывод, что термогенераторы экономически выгоднее химических источников тока при уровне мощности более 2,5 Вт и дизельных генераторов до 300 Вт [114, 153].

Фирмой «Вестингхауз» разрабатывались термогенераторы на основе теллуристого свинца, работавшие на газолине или пропане с принудительным конвективным теплообменом для охлаждения холодных спаев. КПД генератора составлял 1,4 % при удельной мощности 20 Вт/кг. Общая мощность генератора достигала 267 Вт [32]. В 1960 г. этой фирмой был создан экспериментальный 100-ваттный термогенератор по заказу военно-воздушных сил США. Термогенератор также работал на пропановом топливе и содержал около 140 термоэлементов с переменным составом вдоль ветвей. Положительная ветвь была составлена из теллурида германия и сурьмянистого цинка, отрицательная ветвь содержала арсенид индия, теллурид висмута и теллурид свинца. Эффективность термоэлемента достигала 6,5, КПД установки в целом составлял 2,4 % [103]. Следует отметить, что использование в термобатареях ветвей с переменным составом было впервые предложено в 1949 г. А. Ф. Иоффе. Он установил, что при комнатной температуре концентрация электронов должна составлять $(1-4) \cdot 10^{19}$ в см³; при 1000 °С абсолютная концентрация должна повышаться до $(10-15) \cdot 10^{19}$. При выполнении этих условий, по мнению А. Ф. Иоффе, термобатареи могут обладать КПД, превышающим 10 % [35].

На симпозиуме по термоэлектрическому преобразованию в Далласе сообщалось о создании фирмой «Вестингхауз» генератора для морского флота. В качестве термоэлектрического материала в нем использовались сплавы германия, висмута и теллура. Термогенератор состоял из двух блоков общей мощностью 5 кВт. Каждый блок состоял из 14 батарей по 85 термопар. Нагрев осуществлялся сгоранием керосина или другого вида жидкого топлива, охлаждение холодных спаев обеспечивалось водой [104]. Этот проект являлся первым шагом в решении проблемы постройки высокомоощных термоэлектрических станций. Предполагалось, что эффективность термогенератора при использовании многокаскадной схемы может достигать 35 %. Такого мнения придерживался один из ведущих специалистов США в области термоэлектрического преобразования

энергии — К. Зинер [100]. Другие исследователи также считали, что термоэлектрической энергетике принадлежит большое будущее.

Об интенсивном развитии термоэлектрических источников тока свидетельствует тот факт, что за период с 1958 по 1963 гг. из США, Франции, Англии и ФРГ во Всесоюзную патентно-техническую библиотеку поступило 270 описаний изобретений, связанных с термогенераторами, тогда как фотоэлектрические источники тока в этих же странах были защищены 107 патентами, топливные элементы — 181 патентом, а термоэмиссионные, магнитогидродинамические и другие виды источников тока — 150 патентами. В ходе анализа поступивших описаний установлено, что наибольшее внимание термоэлектрическому методу преобразования энергии среди высокоразвитых капиталистических стран уделялось в США и Франции [74]. Однако оптимистические прогнозы в области термоэлектричества не оправдались.

Для широкого распространения термоэлектрических источников тока большой мощности необходимо было достичь высокого уровня добротности термоэлектрических материалов до $10 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Несмотря на все усилия получить такие высокоэффективные материалы, этот параметр не превышал $3 \cdot 10^{-3}$ (см. гл. 3). Поэтому в середине 60-х годов исследователям стало ясно, что разработка высокомоощных термогенераторов на химическом топливе экономически невыгодна. Но создание термогенераторов для различных целей небольшого диапазона по мощности оставалось по-прежнему привлекательным. Так, в 1966 г. фирма «Вестингхауз» разработала две модификации термогенераторов мощностью 20 и 35 Вт, предназначенных для аварийного питания, электропитания микроволновых релейных станций, исследовательских станций, океанографических приборов, средств навигации, подводных линий связи, катодной защиты подземных сооружений, нефтепроводов [168]. Особенностью этих генераторов явилось их изготовление в модульном исполнении, что позволило упростить процесс сборки генератора и его ремонт.

Особое внимание термогенераторам на химическом топливе морского назначения уделялось в разработках фирмы «Дженерал инструмент». В 1962 г. был создан 10-ваттный термогенератор для питания маяков и буев, а также океанографических исследовательских установок [94]. Генератор работал на пропановом топливе и был рассчитан на эксплуатацию в условиях сильных волн. Этой же фирмой был изготовлен усовершенствованный термогенератор мощностью 30 Вт для энергоснабжения метеорологической плавучей станции НОМАД [87]. Кроме того, изготавливались термогенераторы типа «Темар» и «Телан», предназначенные для питания буев, которые содержали газовую горелку с каталитическим сжиганием топлива [160]. Однако термоэлектрические генераторы на химическом топливе не получили широкого распространения в качестве источников питания установок морского назначения, так как в этот период большие успехи были достигнуты в развитии радиоизотопных термоэлектрических генераторов, обладающих более высоким ресурсом работы.

Фирма «Дженерал инструмент» выпускала термогенераторы марки «Декап» наземного назначения на натуральном газовом топливе. Мощность термогенераторов составляла 18, 27, 36, 54 и 72 Вт, их особенностью явилось использование съемной беспламенной горелки, рассчитанной на пятилетний срок непрерывной работы. Термогенераторы предназначались для катодной защиты газопроводов или подземных сооружений [145]. В этой же фирме рассматривалась возможность использования термогенераторов в качестве источников питания для радиостанций метрового диапазона, расположенных в удаленной местности. Сравнение различных источников питания для приемно-передающих СВЧ станциях, таких, как аккумуляторные батареи, солнечные батареи, генераторы, приводимые в действие различного рода двигателями, и термогенераторы, показало, что для СВЧ станций мощностью более 4 Вт термоэлектрические преобразователи экономически более выгодны, чем любые другие источники питания [159].

Термогенераторы на химическом топливе получили развитие практически во всех высокоразвитых странах. Кроме США такие термоэлектрические установки были созданы в ФРГ, Франции, Великобритании, Японии. В ФРГ фирмой «Грюндиг» был выпущен термогенератор, предназначенный для питания переносной маломощной радиоаппаратуры, источником тепла для которого служил специальный малогабаритный примус, заправляемый керосином или бензином, емкостью 0,6 л, что обеспечивало работу генератора в течение 6 ч. Мощность установки составляла 3 Вт, ее масса — 1,6 кг [105].

В Голландии в 1956 г. был разработан термогенератор с нагревом от керосиновой лампы, аналогичный термогенераторам, созданным в нашей стране. Наиболее существенным их отличием от советских образцов являлось использование не полупроводниковых материалов, а металлических [26].

В 1968 г. голландский инженер И. Брункаус теоретически обосновал и разработал конструкцию термогенератора на химическом топливе, КПД которого был повышен за счет использования так называемого явления внутренней рекуперации, т. е. процесса весьма интенсивного теплообмена, возникающего при пропускании охлаждающего газа через продольные отверстия или каналы в стенке, между сторонами которой существует разность температур. Для реализации этого коммутационные шины холодной стороны изготавливались из электропроводящего пористого материала или из сплошной пластины с выполненными в них разрезами. Расчеты показали, что при охлаждении воздухом и последующем использовании нагретого воздуха для процесса горения можно увеличить КПД термогенератора до 23 % [97].

Во Франции к работам по созданию термогенераторов приступили в начале 50-х годов. В 1955 г. были выпущены промышленностью термогенераторы с газовыми горелками. Небольшой баллон с газом (бутан) весом 4 кг обеспечивал непрерывную работу термогенератора на полную мощность в течение 150 ч [77].

С 1961 г. разработку термоэлектрических генераторов начала

фирма «Алькатель» и через четыре года выпустила термогенератор мощностью 70 Вт массой 25 кг на углеводородном топливе [82]. Разработанный этой же фирмой термогенератор мощностью 40 Вт с термоэлементами на основе теллурида висмута был снабжен автоматической системой для повторного зажигания горелки непосредственно от термоэлектрических модулей в случае погашения пламени [149]. Здесь же выпускались термогенераторы серии «Газель» с бутановым или пропановым обогревом, предназначенные для питания объектов, потребляющих от 5 до 300 Вт [123].

В конце 60-х годов фирма «Томсон-ЦСФ» выпускала несколько типов стандартных моделей термогенераторов мощностью 25, 50 и 100 Вт. Был разработан и 200-ваттный термогенератор для длительной подводной эксплуатации. В генераторе использовались каскадные термоэлементы на основе сплавов германий — кремний, теллурид свинца и теллурид висмута. КПД установки достигал 10 %. С начала 70-х годов термогенераторы фирмы типа ТГ-50 и ТГ-100 применялись во Франции, Африке и Южной Америке для питания радио- и аэронавигационных маяков, а также радиорелейной многоканальной связи в области частот 406—470 МГц. В Ливии, например, с 1970 г. работали пять станций, каждая из которых состояла из двух генераторов мощностью 50 Вт, 23 станции этого типа были смонтированы в Заире из термогенераторов типа ТГ-100. Кроме того, термогенераторы такого типа использовались для катодной защиты газопровода в Сахаре [164].

Девять термогенераторов фирмы «Петбоу» мощностью по 188 Вт при напряжении 12 В установлены с интервалом 64 км для катодной защиты нефтепровода в Ливии [167].

В Норвегии, как сообщалось на 2-й Международной конференции по термоэлектрическому преобразованию энергии (Арлингтон, США, 1978), разработан термоэлектрический источник энергии, отличающийся высокой надежностью даже в зимних условиях и бесшумностью работы. Источником тепла служили брикеты прессованного угольного топлива [147].

Фирмой «Ниппон электрик» разработан термогенератор, работающий на жидком топливе. Устройство включает горелку с ультразвуковым распылителем и систему подачи топлива с электронной стабилизацией расхода. Термогенератор предназначен для питания систем радиосвязи в неэлектрифицированных районах. Предусмотрено автоматическое регулирование расхода при изменении нагрузки. Термогенератор работоспособен при температуре окружающего воздуха от -55 до $+55$ °C и на высоте до 3000 м над уровнем моря [146].

Наша страна по-прежнему удерживает первенство в области термоэлектрических генераторов на химическом топливе. Особенно большое внимание уделяется развитию термогенераторов для катодной защиты. Исследования показали, что газопровод без электрической защиты, например, в районе Москвы может выйти из строя через шесть месяцев, в Краснодаре срок действия электрически незащищенных трубопроводов не превышает трех лет, а замена

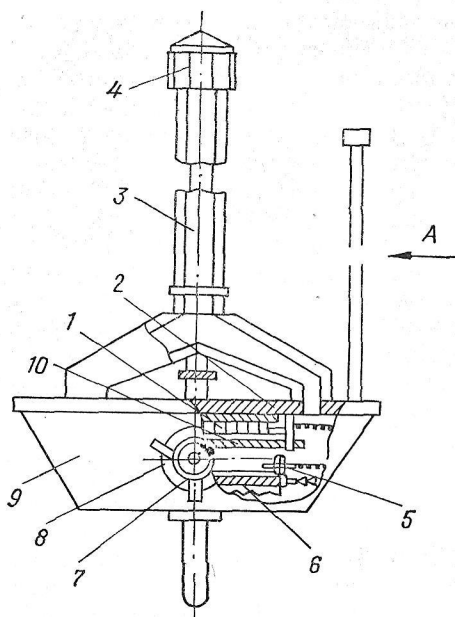


Рис. 4.30. Подводный термогенератор на газовом топливе ТЭГГ-ПВ [76]:

1 — термобатарея; 2 — холодная плита; 3 — вытяжная труба; 4 — ветро-дождезащитное устройство; 5 — запальные свечи; 6 — горелка инфракрасного излучения; 7 — плоское стекло; 8 — иллюминатор; 9 — металлический кожух; 10 — горячая плита.

одного километра труб в средней полосе Европейской части СССР стоит 20 тыс. р. Поскольку в нашей стране трассы нефте- и газопроводов расположены зачастую в труднодоступных областях (пустыни Средней Азии, заболоченные районы Сибири), то применение именно термогенераторов для катодной защиты в этих районах экономически целесообразно и перспективно [44, 59].

Азербайджанскими специалистами разработан подводный полупроводниковый термогенератор на газовом топливе для катодной защиты морских индивидуальных оснований. Опытная конструкция такого генератора ТЭГГ-ПВ (рис. 4.30) испытывалась на коррозионной станции института «Гипроморнефть» на южной эстакаде НПУ «Артемнефть». Генератор содержал четыре последовательно соединенные батареи размером 130×130 мм, зажатые между двумя

плитами (холодной и горячей). Горячая плита разогревается двумя беспламенными горелками инфракрасного излучения и благодаря большой теплопроводности обеспечивает равномерное распределение температуры по всей площади горячих спаев [76].

Термогенераторы из проникаемых термоэлементов серии ПМГ разработаны в Институте технической теплофизики АН УССР. Они изготавливаются из металлических термопар, помещенных в перфорированные пластины из высокотемпературной керамики [42].

Дальнейшее улучшение конструкций и эксплуатационных характеристик термоэлектрических генераторов на органическом топливе было достигнуто в нескольких сериях термоэлектрических универсальных газовых модулей ВНИИТа. Термообразователи первой серии УГМ-50 испытывались в районе Якутска. Результаты испытаний еще раз подтвердили перспективность эксплуатации такого рода автономных термоэлектрических установок в сложных климатических условиях. Следующей серией термогенераторов на газовом топливе являются установки УГМ-80. Из этих модулей собраны установки мощностью 480 Вт, используемые для питания радиорелейных станций, расположенных вдоль газопровода Таас — Тумус — Якутск. Кроме того, разработаны термогенераторы ГКЗ-1М мощностью 1,1 кВт, предназначенные для питания радио-

релейных станций на газопроводе Вуктыл — Ухта. Генераторы снабжены системами автоматики и стабилизации электрического напряжения. Установки, разработанные во ВНИИТе, успешно используются также в качестве автономных источников электроэнергии, работающих на баллонном, сжиженном топливе [6].

Повышение экономичности эксплуатации по сравнению с термогенераторами серии УГМ-80 было достигнуто при разработке установок УГМ-1, УГМ-10 и УГМ-200, которые относятся к термогенераторам второго поколения. Возросшая эффективность этих установок в основном обусловлена оптимальным выбором конструктивных решений [29].

В термогенераторе УГМ-100СХ, разработанном для электропитания сельскохозяйственных объектов, применен трубный термоэлектрический модуль, причем подвод к нему, а также отвод тепла осуществлен кипящим теплоносителем, циркулирующим в замкнутых контурах. Ресурс работы установки — пять лет, расход топлива — 3 г/(Вт · ч). Габаритные размеры $102 \times 540 \times 1400$ мм, масса установки 10 кг [29].

Эффективность термоэлектрических универсальных газовых модулей второго поколения повышена за счет интенсификации теплоотвода от холодных спаев. Дальнейшее снижение удельного расхода топлива и улучшение технико-экономических показателей термогенераторов возможно по пути повышения температуры на горячих спаеях до 450—550 °С. Этот способ реализуется в установках третьего поколения — в термоэлектрических преобразователях, в которых применимы каскадные термоэлементы. Автономная электростанция, составленная из таких модулей общей мощностью 3000 Вт, может обеспечить надежную катодную защиту газопровода практически любой мощности.

Советские специалисты предложили еще один путь повышения экономичности термоэлектрических установок на органическом топливе, а именно: применение комбинированных конструктивных схем термогенераторов. Эффективной является двухконтурная термоэлектрическая установка, в которой отбор тепла от топочных газов осуществляется последовательно. Сначала топочные газы охлаждаются в теплоприемнике с размещенными на нем каскадными термоэлементами, а затем — в дополнительном термоэлектрическом преобразователе с водяной тепловой трубкой и низкотемпературными термоэлектрическими элементами.

Как отмечалось на Всемирном электротехническом конгрессе (Москва, 1977), термоэлектрические универсальные газовые модули на выработку одного ватт-часа электрической энергии будут расходовать около 2,5—2 г топлива, что делает их более экономичными, чем любые другие типы автономных необслуживаемых станций малой энергетики мощностью от 1 Вт до 4 кВт [29].

Солнечные термогенераторы. Начало термоэлектрической гелиоэнергетике, рассматривающей вопросы непосредственного преобразования солнечного излучения в электрическую энергию с помощью термоэлектрических установок, в нашей стране положили работы

В. К. Цераского. С первых лет существования Советской власти большое внимание уделялось исследованиям в области гелиотехники, поискам путей эффективного использования солнечной энергии для нужд народного хозяйства. Энергия излучения Солнца рассматривалась как один из видов естественных производительных сил [11].

Согласно В. А. Бауму все солнечные энергоустановки можно разделить на две группы: с непосредственным использованием падающей солнечной энергии и с ее концентрацией [12].

К первому типу относится одна из первых разработок солнечных термогенераторов, выполненная советскими исследователями. В 1955 г. в ЭНИНе В. А. Баумом и А. С. Охотиным создан солнечный термогенератор, получивший маркировку СТГ-1. Установка испытывалась на экспериментальной базе института в Ташкенте. Генератор был смонтирован из стандартных термоэлементов, представляющих бруски из сурьмянистого цинка сечением 5 мм^2 , длиной 24 мм, в верхние и нижние концы которых запрессовывались проволоки сечением 1,8 мм. Мощность солнечного термогенератора составляла около 0,2 Вт, КПД термоэлементов был равен 0,1, суммарный КПД установки — 0,03 %. Конструкция генератора не позволяла получить КПД больше 0,5 % вследствие малого перепада температур, достигаемого между горячими и холодными спаями. При разработке следующей модели солнечного термогенератора для получения приемлемых характеристик использовались концентрированные солнечные лучи. Для этого в солнечном термогенераторе СТГ-2 вместо зачерненной медной плиты для нагрева горячих спаев использовалось параболическое зеркало с площадью поверхности $3,14 \text{ м}^2$. Термогенератор можно было передвигать вдоль главной оптической оси зеркала, изменяя таким образом плотность лучистого потока, падающего на горячие спаи. Разность температур при такой конструкции с увеличенным расходом охлаждающей воды достигала 400°C , во внешней цепи генератора вырабатывалась мощность около 19 Вт при силе тока 0,9 А и напряжении 21 В, что соответствовало КПД термоэлементов 3,45 %, а КПД всей установки составлял 0,8 % [14].

В 1959 г. в Ташкенте испытывался 10-ваттный термогенератор Г. А. Алатырцева с фасетным концентратором и водяным охлаждением, состоящий из 108 термоэлементов, отрицательная ветвь которых выполнялась из теллурида висмута, положительная — из теллурида висмута с добавкой теллурида сурьмы. Горячие спаи термоэлементов представляли открытую плоскую поверхность площадью $0,016 \text{ см}^2$, размеры концентратора $1,12 \text{ м}^2$. Недостатком этой конструкции являлся неравномерный нагрев спаев ($250\text{—}370^\circ\text{C}$) [5].

В этот же период велись работы по созданию термоэлектрических гелиоустановок в Институте полупроводников АН СССР. Солнечный термогенератор Воронина (рис. 4.31) содержал несколько алюминиевых рефлекторов, каждый размером с автомобильную фару. В фокусе рефлектора помещался один термоэлемент, установленный на металлической ножке, служащей тепло- и токопроводом и имеющий

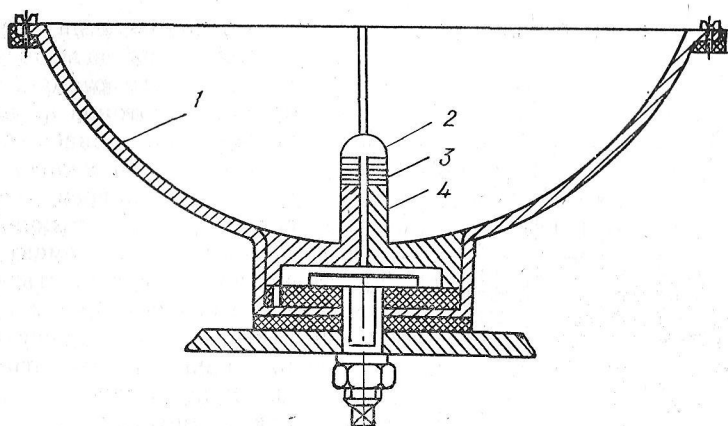


Рис. 4.31. Солнечный термогенератор Воронина [20]:

1 — параболический рефлектор; 2 — приемник солнечного тепла; 3 — термоэлемент; 4 — теплоотвод.

хороший тепловой контакт с рефлектором. В данной конструкции рефлектор выполнял две функции — концентратора солнечных лучей и рассеивателя тепла в окружающую среду. КПД этой установки составлял 4 %, ее мощность — несколько десятков ватт [20].

В середине 60-х годов в ЭНИНе была разработана и построена опытная водоподъемная установка СВ-1 с полупроводниковым термогенератором для подъема воды из колодцев. Термогенератор вырабатывал электрический ток напряжением 20 В и силой 25 А и служил источником питания двигателя постоянного тока, приводящего в движение насос. Установка испытывалась на опытной базе Физико-технического института АН ТССР [59].

Устройство, имитирующее часть однокиловаттного солнечного термогенератора и предназначенное для испытания конструкции термоэлементов (рис. 4.32), было создано в 1968 г. Г. А. Алатырцевым, В. А. Баумом, Ю. Н. Малевским и Н. Г. Милевской. Ветви p - и n -типа каждого термоэлемента жестко крепились по холодной стороне на торце цилиндра из алюминия. Такое конструктивное выполнение термоэлементов обеспечивало минимальное тепловое сопротивление при передаче тепла от холодных спаев к теплоносителю. Мощность экспериментального образца из сплавов на основе свинца и селена при рабочем перепаде температур 350° составляла 5,4 Вт, КПД достигал 2,5 % [4].

В Узбекистане разрабатывались солнечные термоэлектрические установки с цилиндрическими гелиоприемниками и водяным охлаждением. Здесь концентраторы представляли собой прожекторные стеклянные зеркала диаметром 1,5 м. Один из термогенераторов мощностью 35 Вт был снабжен алюминиевым гелиоприемником в виде двадцатигранной призмы с цилиндрической полостью [10, 59].

Исследования А. Н. Воронина, В. А. Баума, А. С. Охотина, Г. А. Алатырцева, Ю. Н. Малевского и др. показали, что КПД и выходная мощность термогенератора, обогреваемого концентрирован-

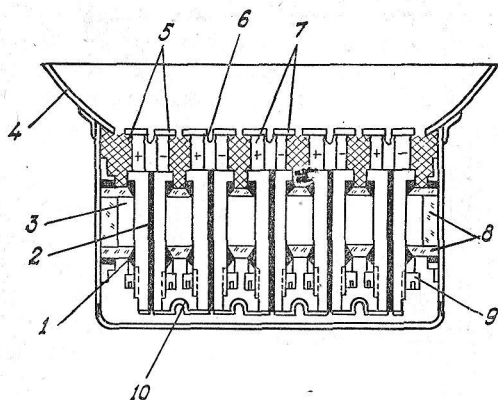


Рис. 4.32. Конструкция солнечного термогенератора с концентратором [4]:

1 — уплотняющее кольцо из вакуумной резины; 2 — цилиндры из алюминия; 3 — электроизолирующая прокладка; 4 — отражающий экран; 5 — коммутационные пластины; 6 — компенсатор расширения; 7 — ветви термоэлемента; 8 — пластмассовый корпус; 9 — уплотняющая гайка из электроизоляционного материала; 10 — коммутационная шина.

ваемого неравномерностью нагрева, без учета, однако, температурной зависимости термоэлектрических свойств материалов [2]. Ю. Н. Малевский и Н. Г. Милевская в 1968 г. рассмотрели вопрос влияния на КПД солнечного термогенератора линейного распределения теплового потока, принимая во внимание температурную зависимость свойств термоэлектрических материалов [49]. Оптимальный режим работы солнечного термогенератора с учетом влияния тепловых контактов был изучен в начале 60-х годов Б. Аразмедовым [9]. Он также исследовал вопросы влияния режимов охлаждения на энергетические характеристики солнечного термоэлектродгенератора и изучал работу солнечных термоэлектрических установок при различных плотностях лучистого потока [7, 8].

Разработка инженерных методов расчета режима работы и оптимизации весовых и энергетических характеристик солнечного термогенератора с естественным охлаждением была проведена в 1966 г. Х. Т. Акрамовым и Ю. Н. Малевским [3].

В 1966 г. А. И. Кулагин, Н. В. Маковым и Н. И. Эрзиным (Институт электроники АН УзССР) был предложен новый способ достижения равномерного нагрева горячих спаев термогенератора, который обеспечивал меньшие потери энергии и более полное выравнивание, чем другие применявшиеся в то время методы. Ими было показано, что более эффективно температуры можно выравнивать путем перераспределения тепловых потоков в самом гелиоприемнике, заполнив его полость газом и выполнив стенки в виде водяных прослоек. Кроме того, для выравнивания температуры на горячей стороне солнечного термогенератора, как показали исследования, можно применять двухслойную стенку, слои которой имеют разную толщину.

ными солнечными лучами, уменьшаются вследствие неравномерного распределения лучистых потоков на поверхности горячих спаев термогенератора. Кроме того, неравномерный нагрев горячих спаев приводит к появлению трещин в термоэлементах, что снижает надежность термоэлектрической цепи. Методы выравнивания лучистых потоков на поверхности горячих спаев включали, в частности, оптимизацию геометрии приемника, разработанную в 1960 г. Д. И. Тепляковым и Р. Р. Апариси [69]. В 1965 г. Х. Т. Акрамов провел аналитический анализ ухудшения технико-экономических характеристик, вызы-

ну и изготавливаются из материала с разной теплопроводностью. Такой метод выравнивания температур был испытан на термогенераторе мощностью 10 Вт, в котором гелиоприемник выполнен в виде двенадцатигранной призмы с цилиндрической полостью. Высота приемника составляла 50 мм, диаметр 60 мм и толщина стенки 15 мм. Термоэлементы изготавливались из тройных сплавов на основе теллурида висмута. Термогенератор был рассчитан на работу с длиннофокусным пленочным концентратором, разработанным Физико-техническим институтом АН УзССР [45].

Как показали исследования, проведенные в 1965—1968 гг. Г. Б. Абдуллаевым, А. З. Кулиевым, П. Р. Файзиевым и А. С. Охотным, неравномерность обогрева горячих спаев термоэлементов с точностью, приемлемой для практических целей, можно устранить использованием разноразмерных термоэлементов, работающих при больших концентрациях теплового потока [4].

Практически достигнутый к концу 60-х годов советскими специалистами КПД солнечных термогенераторов, изготовленных из известных среднетемпературных термоэлектрических материалов, как сообщалось на 7-й Мировой энергетической конференции В. А. Баумом и другими, составлял 5 %. При изготовлении каскадного солнечного термогенератора из материалов, разработанных в ЭНИНе, КПД экспериментальных образцов достигал 10 % [43].

За рубежом к исследованиям в области солнечной термоэнергетики приступили к середине 50-х годов. Одними из первых солнечных термогенераторов в США являлись установки, разработанные в 1954 г. М. Теллесом. В своих разработках она использовала полупроводниковые материалы различных составов. Наилучшие результаты были получены с термоэлементами из сурьмянистого цинка с примесями олова, серебра и висмута для положительных ветвей и сплава висмут — сурьма для отрицательных ветвей. Мощность устройства составляла 0,156 Вт [68].

В 1959 г. сотрудники фирм «Вестингхауз» и «Боунинг» Н. Шу и Р. Таллент разработали термогенератор в качестве концентратора солнечной энергии, в котором использовалось цилиндрическое зеркало. Термоэлементы помещались в оболочку, наполненную инертным газом. Однако ресурсные испытания этого термогенератора показали непригодность такой конструкции для энергообеспечения космических аппаратов [429].

Другим конструктивным подходом для создания солнечных космических термогенераторов явилась разработка плоских панельных термогенераторов. Начало этому положили исследования сотрудника фирмы «Дженерал атомик» М. Стерна в 1959 г. Годом позже на конференции по источникам энергии для космических установок (Санта-Моника, США, 1960) Р. Кампайна и Дж. Роусс сообщили о разработке солнечного термогенератора такого типа, предназначенного для энергообеспечения космических установок на орбитах Венеры и Марса [98].

Несмотря на относительно низкий КПД солнечных плоских термогенераторов (2—2,5 % при КПД термоэлементов 3,5—5,5 %),

они имели ряд преимуществ, а термоэлектрические панели характеризовались более подходящими показателями массы на единицу мощности, чем такие же по мощности фотоэлектрические преобразователи. Кроме того, разработанные термогенераторы имели более высокую надежность по сравнению с фотопреобразователями при повышенных температурах и радиационном воздействии на материалы.

Проблеме минимизации массы термогенератора, предназначенного для работы в космических условиях, были посвящены исследования сотрудников фирмы «Дженерал электрик» Д. Керра и Р. Геснера в конце 50-х годов [127].

Дальнейшее развитие плоские солнечные термогенераторы для космических целей получили в начатых в 1965 г. разработках сотрудников фирмы «Мелпар» и Годдардовского исследовательского центра военно-воздушных сил США Н. Фушилло, Р. Гибсона, Ф. Эгглестона, Дж. Эпстейна и др. Были исследованы методы оптимизации конструкции и материалов для применения термогенераторов в качестве вспомогательной энергетической системы в космических установках как на околоземных орбитах, так и при исследовании космического пространства на орбитах Венеры и Меркурия [115].

Для военно-воздушных сил США в этот же период фирмой «Дженерал инструмент» были изготовлены панели термоэлектрических генераторов космического назначения. Панель представляла многослойную структуру из теллурида висмута, слои которого чередовались со слоями алюминиевой фольги. Общая вырабатываемая электрическая мощность, по оценкам специалистов, могла достигать до 10 кВт. Для накопления энергии при орбитальных полетах предполагалось использовать теплоотдачу жидкого лития, расплавленного в солнечных лучах и охлаждающегося в теневой части полета. Применение теплового аккумулятора в конструкции солнечного термогенератора было осуществлено также в разработках фирмы «Райт» сотрудниками Р. Лэнгом и Б. Любиным и фирмы «Вестингхауз» сотрудниками П. Кьюзером, Дж. Мак-Кабрия и Д. Номером [59, 76, 129, 133].

Плоские солнечные термогенераторы получили развитие в разработках фирмы РКА. В 1968 г. сотрудниками этой фирмы В. Раагом, Р. Берлином, В. Бифано были разработаны математическая модель и методика расчетного анализа конструктивных характеристик (удельная мощность, вес, рабочие температуры) солнечного плоскопараллельного термоэлектрического генератора. На 3-й Межотраслевой конференции по преобразованию энергии (Боулдер, США, 1968) эти исследователи сообщили о разработке термогенераторов такого типа, предназначенных для приближения к Солнцу на расстояние 0,25 астрономических единиц. При расчетной мощности 150 Вт масса генератора из сплава германий — кремний составляла 5,4 кг [155].

Фирма «Юнайтед эйркрафт» изготовила для военно-воздушных сил США солнечный термогенератор мощностью 100 Вт, аналогичный

по конструкции термогенератору Воронина. Создание этой установки явилось первым этапом в дальнейшем изготовлении солнечного преобразователя мощностью 1500 Вт, для разработки которого потребовалось 7000 рефлекторов, занимающих площадь 1750 см² [79].

Существенные успехи в развитии солнечной термоэнергетики были достигнуты во Франции. В 1960 г. вблизи Тулона вступил в строй солнечный термогенератор площадью 17 м², разработанный и изготовленный ЦСФ. Термогенератор был выполнен из сплава теллур — висмут, его горячие спаи приваривались к зачерненной металлической пластинке и нагревались до 140 °С, холодные спаи были приварены к другой, теплоотводящей металлической пластинке с ребристой поверхностью, находящейся при температуре на 20—25 °С выше температуры окружающей среды. Предполагалось, что солнечные термогенераторы такого типа найдут широкое применение в электронно-передаточных системах, телесвязи в пустынных и полупустынных районах, в воздушной и морской навигации [131].

Исследователями всего мира ведется большая работа по рациональному конструированию солнечных термогенераторов как плоского типа, так и с применением различных концентраторов. Пути повышения эффективности солнечных термопреобразователей за счет оптимизации расхода термоэлектрического материала были изучены в 1978—1982 гг. румынскими физиками Х. Минти, Д. Морару и М. Фауром [144]. Влияние скорости ветра, искусственного обдува холодных спаев, ячеистых тепловых ловушек, различной высоты термоэлементов, применения различных типов остекления и других факторов на работу плоских солнечных термогенераторов было проанализировано советскими исследователями, сотрудниками ЭНИНа И. И. Коховой, А. И. Цветковым, Ч. Агабаевым [43] и др. Полный КПД солнечного термогенератора с линзой Френеля в качестве концентрирующей оптической системы был рассчитан и экспериментально проверен сотрудниками университета штата Нью-Мехико М. Кобблом, Н. Смитом, Э. Сэсером. Они показали, что КПД термоэлектрической солнечной энергоустановки в идеальном случае должен приблизиться к 15 % [102].

Большое количество исследовательских работ посвящено совершенствованию конструкций солнечных термогенераторов. Так, в 1978 г. итальянский специалист П. Каннели разработал конструкцию солнечного термогенератора с абсорбционным холодильником для отвода тепла от холодных спаев [99].

Для выработки тока высокого напряжения Х. Трибель и Н. Пиккель разработали солнечный термогенератор, используя термопары из тонких металлических полосок константана и никеля. В этом случае при перепаде температуры 150° с 1 м² поверхности устройства можно получить напряжение до 7000 В при токе 0,007 А [171].

Австралийский физик К. Ландекер изготовил эффективный солнечный термоэлектрический преобразователь с термоэлементами в виде дисков [132]. Термобатареи с коммутационными электродами клиновидного сечения для солнечных термогенераторов разработали

А. Брандстеттер и Г. Екутели. Такой подход к коммутации позволяет повысить плотность теплового потока на термоэлементах. Расчетный КПД для установки мощностью 35 Вт составлял 5,8 % [95].

Максимальный КПД современных солнечных термогенераторов, как сообщалось на Международном симпозиуме по преобразованию солнечной энергии (Каир, Египет, 1978), достигает 20 %, причем это значение получено на новом термоэлектрическом материале — бориде кремния [80]. Улучшение конструкций термобатарей, усовершенствование концентраторов солнечного излучения, использование новых эффективных материалов позволяет удешевить производство электроэнергии посредством термоэлектрических солнечных установок и расширить область их применения. В Институте по исследованию солнечной энергии (США) разработан проект солнечного термогенератора мощностью 400 МВт, собранного из модулей мощностью 30 кВт, работающих при перепаде температур между горячими и холодными спаями 20° с КПД, составляющим 20 % предельного КПД цикла Карно. Такой термогенератор, для которого должен быть сооружен специальный солнечный пруд, целесообразно использовать для питания ирригационных насосов, большая часть которых в настоящее время приводится в действие дизельными моторами [90].

В Японии проектируются солнечные термоэлектрические промышленные системы для получения водорода путем электролиза морской воды. Водород образуется в зоне катода электролизера, контактируемого с холодными спаями генератора, охлаждаемыми морской водой. Установка размерами 2×2 км, размещенная на поверхности океана в зоне экватора, будет производить около 350 млн. м^3 водорода в год [73].

Следует отметить, что в конце 60-х годов солнечные термогенераторы по своим технико-экономическим характеристикам уступали солнечным фотопреобразователям. Спустя десять лет на Всемирном электротехническом конгрессе (Москва, 1977) большой интерес вызвал доклад советских ученых Н. В. Коломойца, М. А. Маркмана, Ю. Н. Малевского и В. М. Ржевского о создании солнечного генератора удельной мощностью 35 Вт/м^2 с термобатареей трубчатого типа и параболическим концентратором, который более экономичен, чем солнечные батареи [39].

Радиоизотопные термогенераторы. Развитие физики атома и ядра обусловили появление радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РТЭГ), использующих тепло распада радиоактивных изотопов. Проект первой установки такого типа был разработан американским инженером Э. Ллойдом в 1946 г. [138]. Первый радиоизотопный термогенератор, созданный в 1954 г. в лаборатории «Моунд», работал на полонии-210, его мощность составляла 1,8 мВт. Дальнейшее развитие радиоизотопной термоэлектрической энергетики определялось долгосрочной программой «Система вспомогательной атомной энергии» (СНАП), разработанной Комиссией по атомной энергии США, по развитию компактных, высокомоощных и долговечных источников электроэнергии в целях освоения космического про-

странства с помощью ядерных источников тепла с полупроводниковыми термобатареями [40].

В 1956 г. фирмой «Мартин» были начаты работы по созданию радиоизотопного термоэлектрического генератора мощностью 135 Вт на цезии-144, получившего впоследствии маркировку СНАП-1А. В 1961 г. был осуществлен монтаж первого наземного РТЭГ на острове Акселя-Хейберга и пуск автоматической метеорологической станции мощностью 5 Вт. В этом же году осуществлен запуск спутников военно-морского флота США «Транзит-4А» и «Транзит-4В» с модифицированными генераторами СНАП-3В на плутонии. Интересно отметить, что этот термогенератор мощностью 2,7 Вт и массой 2 кг за пять лет выработал такое количество энергии, для получения которого потребовались бы химические батареи массой 3,2 т [59].

Военно-морской флот в основном использовал РТЭГ серии СНАП-7, в которых источником тепла являлся стронций-90. РТЭГ применялись в наземных и морских условиях на автономных автоматических сейсмических и метеорологических станциях, расположенных в отдаленных и труднодоступных районах, средствах навигации, сигнальных устройствах на дне океана и океанографическом оборудовании. Для обеспечения электрической энергией непосещаемой метеостанции в Антарктиде, установленной на Миина Блафф в 1100 км от Южного полюса, в феврале 1962 г. был использован СНАП-7С, проработавший более шести лет.

В 1963 г. Комиссия по атомной энергии США поручила фирмам «Галф дженерал атомик» и «ТРВ систем» разработку термоэлектрических панелей «Изотек», предназначенных для установки на спутнике ТРИАД-2 [40].

При осуществлении программы полета на Луну в 1964 г. фирма «Мартин» разработала систему СНАП-11, которая должна была служить дополнительным источником энергопитания во время лунной ночи, когда основной источник — солнечные батареи — были неприемлемы. В системе СНАП-11 использовались термоэлементы из теллурида свинца. Результаты испытаний системы в условиях, имитирующих запуск ракетной системы «Атлас» и работу космического аппарата «Сервейер», подтвердили высокую надежность системы, ее способность к непрерывной работе (независимо от ориентации генератора и температурных колебаний), сохранность топлива при любых условиях [40, 76, 93].

В 1964 г. в Мексиканском заливе начала работать метеорологическая станция НОМАД, использующая радиоизотопный термогенератор СНАП-7Д мощностью 50 Вт. Эта система служила для получения данных о цунами, представляющих большую опасность для этого района, а также для питания навигационного оборудования. Кроме того, в 60-х годах в США были разработаны РТЭГ для питания плавучих метеорологических, научно-исследовательских и сейсмографических станций, океанографических телеметрических систем и т. п.

В РТЭГ серии СНАП-15А, разработанных в 1966 г. фирмой «Дженерал атомик» и рассчитанных на низкие мощности (от 1 до

100 мВт) и многоцелевое использование в микроэлектронике, в качестве термоэлектрических преобразователей применялись металлические термопары с КПД от 0,12 до 0,47 % [40].

В нашей стране к разработке радиоизотопных термогенераторов приступили в начале 60-х годов. Первая радиоизотопная термоэлектрическая система на цезии-144 мощностью 5,3 Вт, получившая название «Бета-1» (рис. 4.33), была введена в эксплуатацию в 1963 г. и установлена на опытной метеорологической станции в Химках. Источник успешно проработал 8800 ч и выработал около 25 кВт · ч электроэнергии. В декабре 1964 г. был создан РТЭГ «Бета-2» на стронции-90 для автоматической метеорологической станции АРМС-Н мощностью 7,3 Вт (рис. 4.34) [38].

Высокое качество советских радиоизотопных генераторов типа «Бета», созданных в соответствии с программой разработки наземных изотопных термогенераторов ВНИИ радиационной техники совместно с другими организациями, было отмечено на Лейпцигской ярмарке 1965 г. большой золотой медалью [58].

В рамках программы создания высоконадежных и долговечных источников энергии для космических спутников в СССР было создано несколько радиоизотопных термоэлектрических установок на полонии-210. Разработан радиоизотопный термогенератор с тепловым блоком в виде плоского параллелепипеда, зажатого между горячими сторонами двух термобатарей, холодные концы которых упираются в корпус-излучатель (рис. 4.35). Термобатареи изготавливались из кремний-германиевого сплава, имеющего высокую рабочую

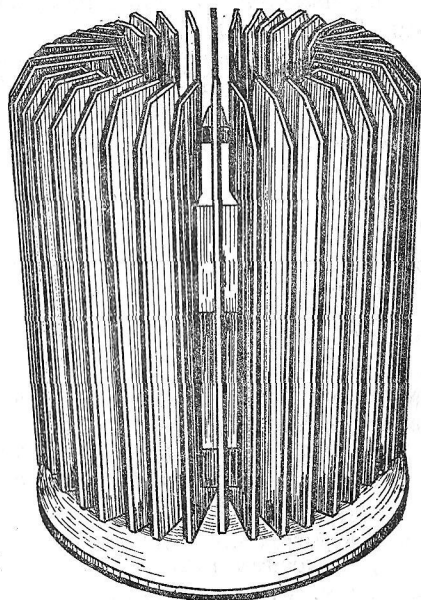
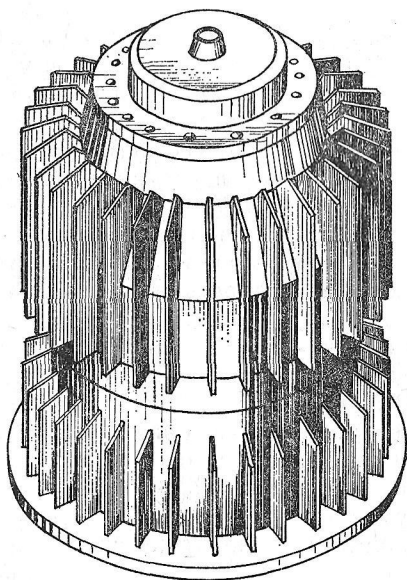


Рис. 4.33. Радиоизотопный термогенератор «Бета-1» [38].

Рис. 4.34. Радиоизотопный термогенератор «Бета-2» [59].

температуру, малый удельный вес и хорошие прочностные свойства. О разработке первых советских космических радиоизотопных термоэлектрических установок было сообщено на 3-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964) в докладе А. Н. Воронина, И. Г. Гвердцители, Р. З. Гринберга, В. М. Кодюкова, А. И. Рагозинского, Г. М. Фрадкина и др. [21]. Радиоизотопными термоэлектрическими генераторами был оснащен ряд советских искусственных спутников Земли серии «Космос» [59].

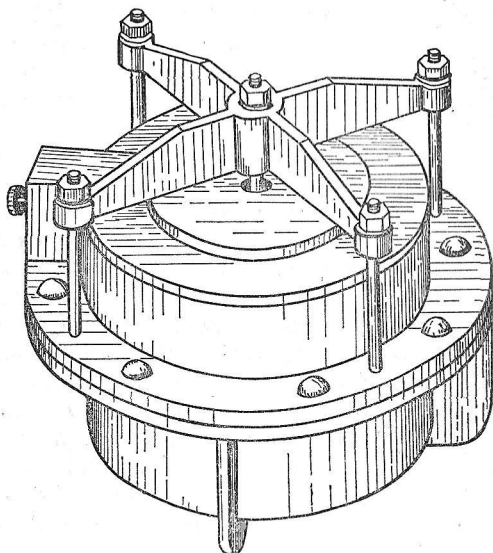


Рис. 4.35. Радиоизотопный термогенератор на полонии-210 [21].

Существенным шагом в развитии космических термоэлектрических источников тока явилась разработка термогенератора СНАП-19 для метеорологического спутника «Нимбус». Он обеспечивал 10 % мощности, потребляемой спутником, и снабжал энергией научную аппаратуру, в которую входили телевизионные камеры, инфракрасные радиометры для получения изображений облачного покрова в ночное время, инфракрасный спектрометр для исследования вертикального температурного профиля атмосферы и приборы, определяющие температуру поверхности Земли [134].

В 1969 г. при выполнении лунной программы экипаж космического корабля «Аполлон-12» установил на поверхности Луны в точке с координатами 3° южной широты и 23° западной долготы радиоизотопный термогенератор мощностью 63 Вт. Топливная камера для генератора доставлялась на Луну отдельно и монтировалась в термоэлектрический блок после прилунения. Термоэлектрический источник тока в течение года питал комплект приборов, включавший пассивный сейсмограф, спектрометр для изучения солнечного света, детекторы лунной атмосферы и ионосферы, магнитометр [41].

Первым космическим объектом, энергоснабжение которого полностью осуществлялось термоэлектрическими установками, стал американский аппарат «Пионер-10». Он был запущен в 1972 г. и после пяти лет полета его радиоизотопные термогенераторы еще развивали мощность, достаточную для проведения экспериментов вблизи Юпитера и трансляции данных на Землю. Следующий космический аппарат «Пионер-11» предназначался для изучения Юпитера и Сатурна. На расстоянии 24 млрд. км от Земли его термоэлектрический преобразователь обеспечивал бесперебойную теле- и радиосвязь

и функционирование бортовых приборов. Полеты этих двух космических кораблей дали ценную для науки информацию о распределении частиц в поясе астероидов, о межпланетных магнитных полях и их изменении вблизи Юпитера под влиянием его внутренних лун [116].

Энергоснабжение космических кораблей для исследования Марса первоначально шло по пути использования в них солнечных элементов. Такие источники были установлены на советских автоматических станциях серии «Марс» и американских космических аппаратах «Маринер». В следующей марсианской программе США «Викинг» предусматривалась замена солнечных элементов радиоизотопными термогенераторами. Это решение было обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, Марс получает в два раза меньше солнечной энергии, чем наша планета, поэтому использование солнечных преобразователей не совсем рационально. Во-вторых, по требованию космического эксперимента спускаемый отсек корабля «Викинг» ровно половину марсианских суток (т. е. 12,25 земных часов) должен был находиться в условиях низких температур. Радиоизотопные термогенераторы, разработанные для полетов «Викинг», находились в эксплуатации с 1975 г. и работали на Марсе более пяти лет, причем несколько лет — после окончания запланированной программы. Аппаратами «Викинг» на Землю были переданы цветные панорамы поверхности Марса в районах равнин Хриса и Утопии. Вслед за первыми панорамами поверхности Венеры, переданными в октябре 1975 г. советскими автоматическими станциями «Венера-9» и «Венера-10», американская астронавтика внесла весомый вклад в изучение космического пространства [65, 96].

КПД современных радиоизотопных термогенераторов составляет в общем случае 3—5 %. О создании РТЭГ с КПД 10 %, имеющего ветви сегментообразной формы, сообщалось на III Международной конференции по термоэлектрическому преобразованию энергии (Арлингтон, США, 1980) в докладе Дж. Басса и Н. Элснера. *p*-Ветви были изготовлены из $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$ и $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Se}, \text{Te})_3$, а *n*-ветви — из $\text{NdSe}_{1,5}$ и PbTe . Радиатор выполнен из смеси графита с эпоксидной смолой. Температура холодных спаев составляла 423, а горячих — 1023 К. Термоэлектрический преобразователь содержал 748 термоэлементов, каждая пара вырабатывала 0,156 В. В качестве источников тепла использовались 11 ячеек с окисью плутония. Масса РТЭГ 38,3 кг, диаметр 0,66 м, высота 0,76 м, мощность 275 Вт, удельная мощность 7,27 Вт/кг, напряжение 30,8 В, срок службы 5 лет [88].

РТЭГ получили развитие и в других странах. Во Франции с 1961 г. в научных лабораториях фирмы «Алькател» началась работа по созданию радиоизотопных термоэлектрических источников по программе «Жизет». О работе РТЭГ этой серии, предназначенных для питания океанографической аппаратуры, сообщалось на Международном коллоквиуме по океанографическим исследованиям в 1971 г. М. Але и И. Артуром [83].

В Японии фирмой «Хитачи» был создан РТЭГ на стронции-90

мощностью 3 Вт и ресурсом работы 10 лет. В Канаде разрабатывались РТЭГ серии «Маил» мощностью 5 Вт и ресурсом 5 лет, причем в качестве изотопного топлива был впервые использован кобальт-60 [135].

В Великобритании к разработке РТЭГ приступила группа прикладной физики Научно-исследовательского центра по атомной энергии в 1960 г. Программа РИППЛ, по которой проводились научные исследования, охватывала работы по созданию маломощных систем в отличие от аналогичной программы США СНАП [112]. Первый РТЭГ по этой программе был создан в 1963 г. В нем использовался изотопный источник тепла на стронции-90, термобатарея содержала 36 термоэлементов из теллурида висмута, выходная мощность установки была равна 76 мВт, КПД составлял 1,7 %. РИППЛ-1 предназначался для питания мигающего буя [170]. В начале 1968 г. в Лондоне состоялся colloquium, посвященный термогенераторам серии РИППЛ, организованный фирмами «Дж. В. Плэнер» и «Сабмарин кэблз», а также АЭРЭ. Термогенераторы мощностью 1 Вт служили источниками питания морских навигационных огней, указателей, наземных радиомаяков для воздушных линий. Один из генераторов предназначался для питания указателя уровня охлаждающей воды на одной из атомных электростанций [108].

С середины 60-х годов началась разработка радиоизотопных термогенераторов в ФРГ. Так, в исследовательском институте фирмы АЕГ была разработана экспериментальная установка, в которой преобразователем служила батарея с ветвями из германий-кремниевых сплавов. О создании этого РТЭГ было сообщено на Международном симпозиуме по промышленному применению изотопных генераторов, организованном АЭРЭ в 1966 г. [142].

Советские наземные радиоизотопные термопреобразователи получили дальнейшее развитие в серии установок «Бета-С» (рис. 4.36), в которых, как и в термогенераторах «Бета-2», использовались радиоизотопные источники тепла на стронции-90. К концу 70-х годов свыше 250 установок «Бета-С» мощностью 10 Вт входили в состав автоматических радиометеорологических, магнитных вариационных станций и различных навигационных средств. Модификацией энергосистемы серии «Бета» для работы в условиях Крайнего Севера и Антарктики является «Бета-3».

Помимо термогенераторов «Бета» в нашей стране функционирует ряд других наземных радиоизотоп-

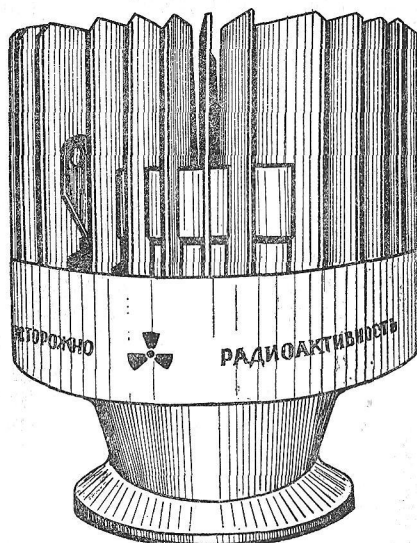


Рис. 4.36. Радиоизотопный термогенератор «Бета-С» [59].

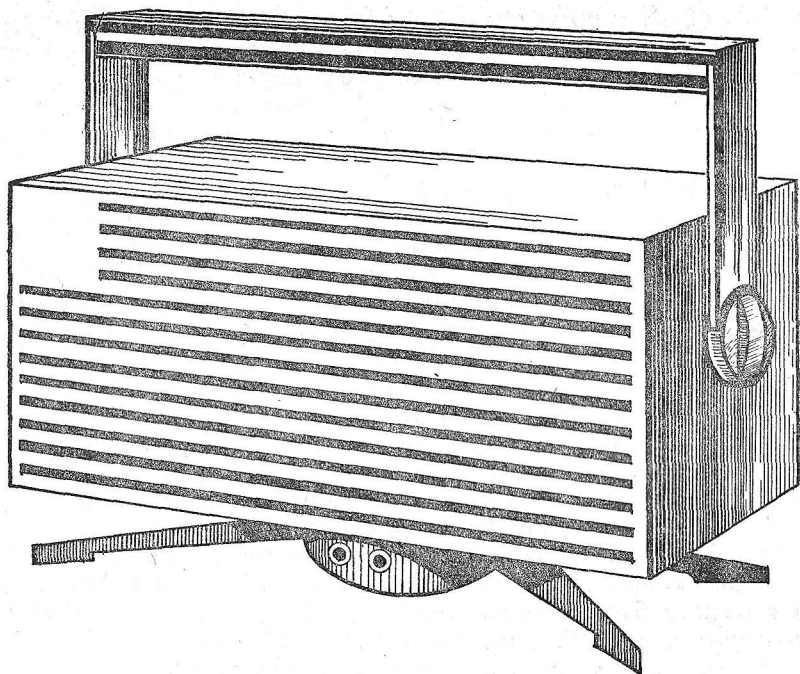


Рис. 4.37. Радиоизотопный термогенератор МИГ-67 [38].

ных термоэлектрических установок различного назначения «Эфир» — для питания автоматических радиомаяков с дальностью действия до 200 км; генераторы серии «Пингвин» — для энергоснабжения магнитных вариационных станций, а серии «Ангара», смонтированные в Саянах, — для питания высокогорной станции космических лучей. Эти источники энергии работают на стронции-90. К отечественным разработкам радиоизотопных термогенераторов, в которых в качестве теплового источника выступает кюрий-242, относятся каскадная энергетическая установка Г-242-50/40 и малогабаритный радиоизотопный термоэлектрический преобразователь МИГ-67 (рис. 4.37), масса которого вместе с системой теплоотвода составляет 5 кг. В термоэлектрической установке «Кобра» используется радиоактивный изотоп кобальт-60, а источник энергии «Прометей» содержит топливную капсулу с прометием-147. О высокой надежности советских радиоизотопных термоэлектрических преобразователей свидетельствует тот факт, что с 1964 г. по настоящее время функционирует подводная радиоизотопная энергосистема Г-137-10/7 на цепи-137 [6, 17, 38, 59].

Важной и перспективной областью применения радиоизотопных термогенераторов является медицина. Широкое распространение получили миниатюрные термоэлектрические преобразователи, питающие имплантированные электрокардиостимуляторы, первые образцы которых были созданы в США в 1967 г. [64]. К настоящему

таблица 4.1. Параметры РТЭГ для электрокардиостимуляторов

Страна	Масса, г	Мощность, мкВт	Напряжение, В	Срок службы, годы	Источник
Англия	28	200	2—7	10	[154]
Италия «Сорин»	50	120—300	11	10	[101]
США «Медтроник»	60	250—300	0,6	—	[18]
Франция «Алькатель»	30	205	—	10	[157]
ФРГ «Сименс»	—	120	5	10	[158]
ФРГ «Биотроник»	—	100	4,4	20	[161]
СССР «Ритм-МГ»	≤50	≥1000	≥0,5	≥10	[61]
СССР «Гемма-1»	≤15	≥300	≥0,5	≥15	[61]
СССР «Гемма-2»	≤16	≥500	≥0,5	≥15	[61]
СССР «Гемма-М»	≤16	≥500	≥5	≥15	[61]

времени термоэлектрические источники тока для медицинских целей разработаны фирмами «Медтроник» (США), «Алькатель» (Франция), «Сименс», «Биотроник» (ФРГ). Аналогичные устройства созданы в Италии и Великобритании.

Первый отечественный радиоизотопный термоэлектрический генератор медицинского назначения был создан в 1969 г. [38]. В кардиологических клиниках страны используются электрокардиостимуляторы на основе миниатюрных радиоизотопных термогенераторов типа «Ритм» и «Гемма» [61]. Одной из последних модификаций этой серии устройств является «Гемма-М». Благодаря его изготовлению по микромодульной технологии впервые была достигнута мощность 500 мкВт при напряжении 5 В, что более чем в два раза превышает мощности лучших зарубежных образцов, рассчитанных на такое же напряжение. Основные технические характеристики радиоизотопных термогенераторов для электрокардиостимуляторов, разработанных в нашей стране и за рубежом, представлены в табл. 4.1.

Реакторные термогенераторы. Мощности термоэлектрических генераторов на химическом топливе, радиоизотопах и солнечной энергии относительно невелики. Более высокие мощности можно получить в атомно-реакторных термоэлектрических энергосистемах. Первый в мире ядерный реактор с прямым получением электроэнергии с помощью полупроводниковых термоэлементов создан в 1964 г. в СССР учеными и инженерами Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. Эта установка получила название «Ромашка» (рис. 4.38), о ее разработке сообщалось на 3-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964). Мощность первой экспериментальной установки составляла 0,5 кВт, она проработала 15 тыс. ч. В термопреобразователе «Ромашка» генерируемое активной зоной реактора тепло передавалось термобатарее, расположенной на наружной поверхности реактора. Термобатарея содержала несколько тысяч высокотемпературных термоэлементов, разделенных на четыре блока с независимыми выводами, а каждый блок включал четыре параллельные цепочки

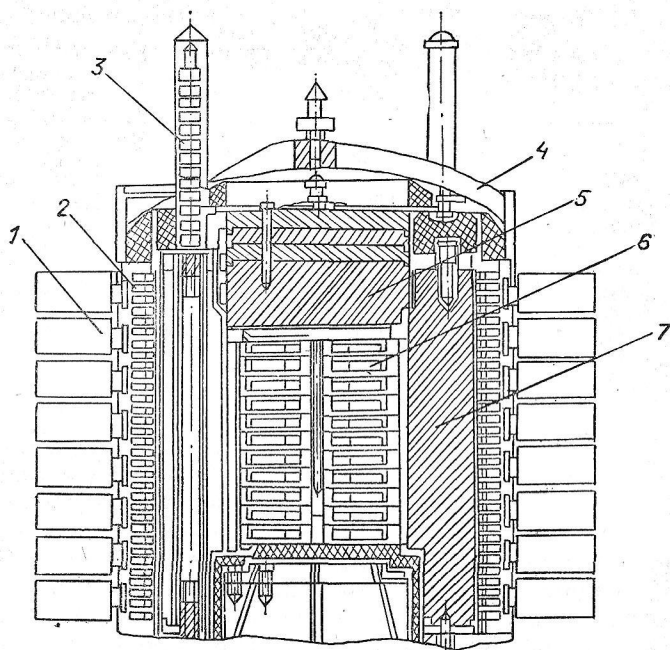


Рис. 4.38. Схема установки «Ромашка» [59]:

1 — ребра излучателя; 2 — термоэлементы; 3 — регулирующий стержень; 4 — корпус установки; 5 — верхний отражатель; 6 — активная зона; 7 — боковой отражатель.

термоэлементов, что давало возможность исследовать характеристики как каждого в отдельности блока, так и термобатареи в целом, и обеспечить более высокую надежность устройства [51].

В США ядернореакторная термоэлектрическая система СНАП-10А была изготовлена фирмой «Атомик интернейшенал» приблизительно в то же время, что и советская установка «Ромашка», и предназначалась для работы в космосе. На 3-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии о разработке установки СНАП-10А сообщалось в докладе Х. Дикампа, Р. Балента и Дж. Уэтча [28].

Испытания энергосистемы в космических условиях окончились неудачей, она проработала всего 43 дня при проектном сроке службы один год [165].

В 1968 г. Комиссией по атомной энергии США были начаты исследования по программе «Компакт конвертер», связанной с разработкой компактного термоэлектрического преобразователя, в котором источником тепловой энергии является ядерный реактор на гидриде циркония. Установка предназначалась для использования в энергетических системах спутников и космических станций. Вся система вырабатывала мощность 33 кВт [86].

Перспективно применение термоэлектрических энергоустановок с ядерными источниками тепла в глубоководных аппаратах, которые

подобно подводным лодкам могут передвигаться, всплывать и погружаться. Обеспечение условий автономности подводных лабораторий, их освещение и обогрев, получение пресной воды и кислорода из морской воды требуют значительных электрических мощностей. Уже созданы проекты термоэлектрических преобразователей на атомных реакторах мощностью 50 и 100 кВт (рис. 4.39). Первая установка рассчитана для работы под водой на глубине 750 м, вторая — на глубине до 5600 м [6, 59, 76].

Сверхмощные термоэлектрические преобразователи на основе атомных реакторов разрабатываются также для обеспечения энергетических нужд пилотируемых и непилотируемых межпланетных кораблей, обитаемых баз на Луне и других планетах.

Термогенераторы с другими источниками тепла. Для работы термоэлектрических преобразователей подходит любой источник тепла, поэтому в термогенераторах возможна утилизация тепловых отходов промышленных предприятий и электростанций, отработанных газов ракетных установок, двигателей внутреннего сгорания, тепла геотермальных вод, инфракрасного излучения поверхности Земли, человеческого тела и т. п. [59, 91]. Для питания миниатюрных радиоприемников можно использовать термоэлектрические источники, работающие от тепла руки. Один из таких генераторов создан в Японии. В нем термобатарея из сплава висмут — теллур поперечного сечения 48 см^2 с алюминиевым ребристым теплоотводом обеспечила около 7 мВт при разнице температур 10° . Подобный термогенератор из нескольких десятков миниатюрных термоэлементов, выполненный в виде гибкого, оребренного с холодной стороны браслета, надеваемого на запястье человека, был разработан чехословацкими специалистами. Некоторые швейцарские фирмы приступили к выпуску электронных часов с питанием от термобатареи, размеры которой не превышают 10 см^2 , а рабочий перепад температур составляет $5-7^\circ$. Это устройство вырабатывает мощность примерно 10 мВт, вполне достаточную для непрерывной работы наручных кварцевых часов [32, 59, 78, 140].

На 5-й Межотраслевой конференции по преобразованию энергии «Энергия-70» (Лас-Вегас, США, 1970) сообщалось о результатах

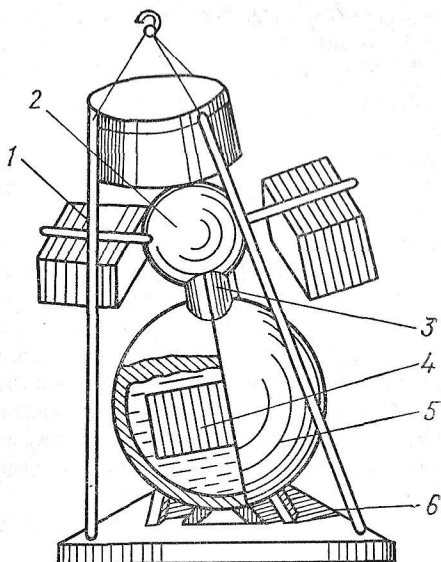


Рис. 4.39. Проект реакторного термогенератора подводного назначения [32]: 1 — термобатарея; 2 — верхний корпус давления; 3 — трубопровод теплоносителя; 4 — активная зона реактора; 5 — нижний корпус давления; 6 — опорная конструкция.

анализа возможности использования термогенераторов для преобразования отработанного тепла электростанции в электроэнергию. С этой целью можно осуществлять конденсацию пара низкого давления, выходящего из турбины в специальном «термоэлектрическом холодильнике», в стенках которого установлены термоэлементы. Другим источником тепловой энергии для ТЭГ могут служить горячие газы, выбрасываемые в атмосферу на электростанциях, использующих тепло сгорания традиционных топлив, а также отработанные газы в газовой турбине электростанции [162].

Разработке термоэлектрического источника энергии для элементов электрооборудования автомобилей, использующего тепло выхлопных газов двигателей, посвящены исследования советских и американских специалистов. Расчеты показали, что возможно создание термогенератора такого типа мощностью 500—1500 Вт без заметного влияния на сопротивление выпускной системы двигателя. Ожидаемая удельная масса термогенератора 44 Вт/кг, в то время как у современных автотракторных генераторов удельная масса 18—24 Вт/кг [50, 76, 109].

Возможность использования термогенераторов для преобразования отходящего тепла ракет в электричество была продемонстрирована в конце 50-х годов американскими специалистами [177].

По заказу военно-воздушных сил США исследовалась возможность применения миниатюрных пленочных термоэлектрических генераторов, работающих на аэродинамическом нагреве снаряда и предназначенных для питания интегральной схемы управления взрывателем в авиационных снарядах [107].

Разработан проект использования теплового излучения земной поверхности. В этом случае термоэлектрические преобразователи устанавливаются на долговременно летающем объекте. Горячие спаи, обращенные к Земле, могут быть нагреты до температуры 226 К (при самых неблагоприятных условиях), а холодные, обращенные в ночное небо, охлаждаются до 139 К. Согласно расчетам и предварительным испытаниям опытных образцов с площади $0,3 \times 0,3$ м можно получить выходную мощность около 400 мВт, при этом КПД превышает 2,5 %. Удельная мощность термогенератора, работающего на тепловом излучении Земли, составляет 2,7 Вт/кг, что сравнимо с характеристиками обычных космических солнечных и радиоизотопных термоэлектрических установок [137].

Интересен метод получения электрической энергии при термоэлектрическом преобразовании геотермальной энергии. Для этих целей разрабатываются также комбинированные энергосистемы, геотермальное тепло утилизируется посредством цикла Ранкина (1-я ступень) и термоэлектрического эффекта (2-я ступень) [125].

На 9-й Межотраслевой конференции по прямому преобразованию энергии (Сан-Франциско, США, 1974) обсуждалась возможность получения электроэнергии с помощью термоэлектрического преобразователя за счет разной температуры на различных глубинах.

Рассматривался проект термогенератора, работающего при перепаде температур 23° (глубина 2000 м) с КПД 1 %. Общая масса материала термогенератора для производства 1 МВт энергии составляет 6 т. Несмотря на низкий КПД, проект такой энергосистемы представляется экономически выгодным [91, 94].

Термоэлектрический генератор кратковременного действия с обогревом экзотермической смесью был создан в конце 60-х годов в ФРГ. Работа аналогичного преобразователя, функционирующего в условиях кратковременных экзотермических процессов, исследована в этот же период болгарскими специалистами [67, 126].

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ
ОХЛАЖДЕНИЕ

5.1. История развития

Первый термоэлектрический эффект — эффект генерации электрического тока в неоднородной неизотермической цепи — с самого начала привлек внимание физиков практическими возможностями, заложенными в этом физическом явлении. Второй термоэлектрический эффект, заключающийся в выделении или поглощении тепла на спае двух разнородных проводников с током, долгое время считался просто любопытным фактом, одним из множества, которыми изобилвала физика середины XIX столетия. Изучение нового эффекта, проводимое в этот период, охватывало широкий круг вопросов, однако ни один исследователь не ставил перед собой цели практической реализации термоэлектрического охлаждения или нагрева.

Опыты Ж. Пельтье, воспроизведенные сначала Э. Х. Ленцем и позднее И. Поггендорфом и Л. Пачинотти, легли в основу целого ряда работ, которые в дальнейшем позволили использовать эффект Пельтье как экспериментальный метод исследования различных материалов. В 1847 г. Э. Беккерель показал, что количество теплоты, выделяемое или поглощаемое спаем двух разнородных металлов, тем больше, чем дальше находятся друг от друга металлы в термоэлектрическом ряду. В 1851 г. У. Томсон предположил, что количество теплоты Пельтье прямо пропорционально силе тока, протекающего по термоэлектрической цепи. Такая зависимость первоначально наблюдалась в экспериментах Г. Квинтус-Исилиуса (1853 г.) и М. Франкенгейма (1854 г.), которые в качестве измерительной схемы использовали термокрест Пельтье. В 1867 г. Ф. Леру для измерения количества теплоты Пельтье применил два идентичных калориметра, в которые помещались два одинаковых термоэлемента, представляющих собой висмутовый стержень с припаянным к нему медным проводом. Аналогичную схему применил в 1870 г. Э. Эдлунд, сконструировавший для этих целей специальный дифференциальный калориметр. Прямая зависимость количества теплоты Пельтье от силы тока была подтверждена также Зенделем (1873 г.), А. Вальтенхофеном (1888 г.), Г. Яном (1888 г.), Э. Лехером (1906 г.) и Э. Бекком (1910 г.) [61, 77, 87, 100, 112, 128, 138].

Зависимость явления Пельтье от температуры впервые изучалась Ф. Леру. Он обнаружил, что для спае висмут — медь при температу-

ре 100 °С количество теплоты Пельтье в 1,28 раза больше, чем при температуре 25 °С. Позднее, на спаях железо — медь Ф. Леру определил существование температуры, при которой эффект Пельтье меняет знак. Измерение количества теплоты Пельтье для различных температур и комбинаций металлов также проводили итальянские физики А. Наккари и А. Беллати (1878 г.), английские исследователи Л. Кэмпбелл (1886 г.) и Г. Гор (1886 г.). Исчезновение явления Пельтье при температуре нейтральной точки в спаях свинца и сурьмянистого олова впервые наблюдал А. Баттелли в 1887 г. [87, 99].

Интересные результаты исследования температурной зависимости эффекта Пельтье были получены в 1887 г. русскими физиками В. Скобелевым и Д. Цинзерлингом. Для определения количества теплоты Пельтье они составили измерительную схему с дифференциальным термометром, колена которого соединялись с двумя идентичными полыми медными цилиндрами. Исследуемая термобатарея из железной и медной проволок была изготовлена таким образом, что все ее холодные спаи находились в одном цилиндре, а горячие — в другом. Цилиндры подвешивались в воздушной ванне, причем температура воздуха в ней могла изменяться от 0 до 100 °С. Пропуская через термобатарею постоянный по силе и направлению ток, Скобелев и Цинзерлинг измеряли количество теплоты Пельтье при различных температурах воздушной ванны. Оказалось, что зависимость тепла Пельтье от температуры выражается не параболической функцией, как это показывала теория, разработанная английским физиком П. Тэтом, а имеет более сложную форму [80].

В начале XX ст. характер зависимости количества теплоты Пельтье от температуры для различных материалов и температурных интервалов изучали Ла Роса (1904 г.), П. Чермак (1907 г.), Ржиха (1907 г.) и Ф. Иордан (1911 г.) [87].

Результаты исследования свойств эффекта Пельтье при различных температурах часто использовались для доказательства справедливости соотношения Томсона

$$\Pi = \alpha T. \quad (5.4)$$

Здесь Π — коэффициент Пельтье, α — коэффициент термоЭДС, T — абсолютная температура. Как указывал Томсон, экспериментальное подтверждение этого уравнения одновременно доказало бы применимость второго начала термодинамики к термоэлектрическим эффектам. Первой попыткой экспериментальной проверки соотношения Томсона явилась работа немецкого химика Г. Яна (1888 г.), который обнаружил, что этому закону подчиняются спаи меди с многими чистыми металлами — серебром, железом, платиной, цинком, кадмием и никелем. Аналогичные опыты проводились А. Баттелли (1893 г.), А. Казвеллом (1911 г.), Э. Оостергиусом (1912 г.) и другими. Наиболее точные данные были получены английским исследователем Г. Каллендером в 1910 г. Разрабатывая приборы для измерения лучистой энергии, Каллендер использовал метод тепловой компенсации тепла Пельтье джоулевым теплом. Этот же метод он применил для подтверждения соотношения Томсона, причем

расхождение теоретических и экспериментальных результатов находилось в пределах 0,1 % [87, 112].

Явление Пельтье наблюдалось не только в твердых веществах, но и на поверхности соприкосновения металлов с жидкостями или на контакте жидкостей. Такого рода исследования проводили Шульц-Зеллак (1870 г.), Э. Боути (1880 г.), Гоккель (1885 г.). В 1880 г. М. Хоульвиг впервые наблюдал явление Пельтье на границе двух электролитов, более подробно этот эффект был изучен М. Багардом (1892 г.), а также А. Наккари и А. Баттелли (1896 г.) [87].

Изменение эффекта Пельтье под воздействием магнитного поля было обнаружено в 1893 г. Баттелли. Его опыты показали, что в таких элементах как железо, медь, никель влияние магнитного поля усиливает эффект Пельтье. В этом направлении работали М. Хоульвиг (1896 г.), Поччетино (1899 г.) и Э. ван Аубель (1902 г.) [87].

Всестороннее экспериментальное исследование эффекта Пельтье, проводимое в течение более семидесяти лет после его открытия, не преследовало цели реализации термоэлектрического охлаждения и подогрева на практике. Первым применением эффекта Пельтье следует считать термоэлектрический прибор для измерения электрического тока, сконструированный в 1884 г. русским физиком Н. А. Гезехусом [30].

К попыткам применения термоэлектрического охлаждения можно отнести работу английского исследователя Дж. Мартина (1901 г.), который выдвинул идею достижения абсолютного нуля температуры путем использования двухступенчатого холодильника. На первой ступени достигалось глубокое охлаждение жидким гелием или азотом, вторая ступень представляла собой термоэлектрическую охлаждающую батарею. Такая низкотемпературная установка должна была, по мнению автора, обеспечить условия для изучения процессов на уровне атомов и молекул [133].

Термоэлектрический охлаждающий эффект предлагалось использовать для охлаждения железнодорожных вагонов, однако исследования немецкого физика Э. Альтенкирха, проведенные в 1911 г., показали неосуществимость такого рода проектов. Из теории термоэлектрического охлаждения и подогрева, разработанной Альтенкирхом, вытекал ряд практических рекомендаций по расчету термоэлектрических устройств. В 1912 г. Альтенкирх совместно с Г. Гельгофом разработал «электротермический холодильник-нагреватель» (рис. 5.1). Это устройство содержало кольцевые положительные и отрицательные элементы, собранные в чередующемся порядке в термобатарею в виде полого цилиндра. Предложенная Альтенкирхом и Гельгофом конструкция термоэлектрического устройства характеризовалась следующими особенностями: в термобатарее были использованы ветви клинообразной или конусообразной формы, что позволяло получить большую поверхность горячих спаев по сравнению с холодными и улучшить теплоотвод от горячих спаев при меньшем расходе термоэлектрического материала, чем в случае обычных ветвей прямоугольной формы. Термобатарея отличалась высокой технологичностью и надежностью даже при изготовлении

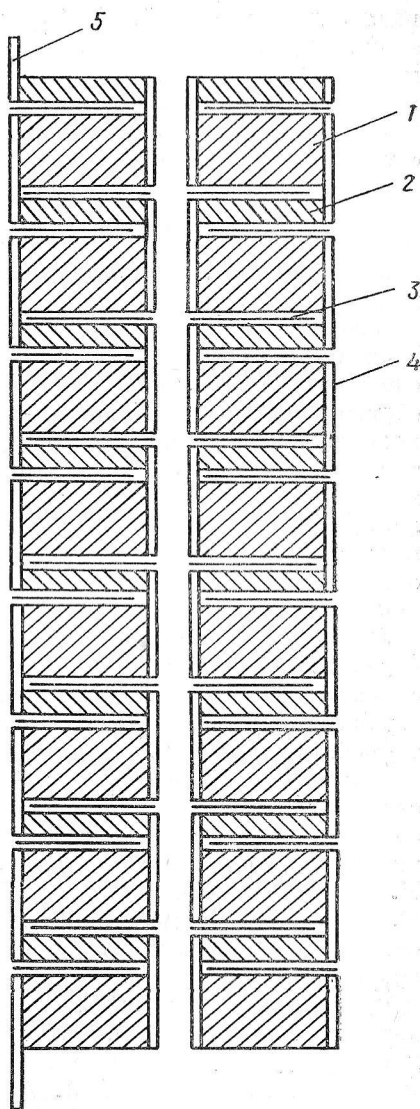
Рис. 5.1. Термоэлектрический охладитель-нагреватель Альтенкирха и Гельгофа [96]:

1 — положительные элементы; 2 — отрицательные элементы; 3 — изоляционные прокладки; 4 — медные полоски; 5 — токовые воды.

ее из ломких и хрупких материалов таких, как сурьма и висмут. Однако Альтенкирху и Гельгофу не удалось получить значительное понижение температуры, и термобатарея их конструкции не получила широкого распространения [95, 96].

Более тридцати лет после работы Альтенкирха термоэлектрическое охлаждение оставалось вне интересов физиков и инженеров. Одной из редких работ явилась небольшая статья Т. Волла, опубликованная в 1928 г., в которой описывался эксперимент, показывающий возможность поддержания температуры спая ниже температуры окружающей среды. На термопаре железо — константан Волл достиг холодопроизводительности 0,04 Вт при проходящем через спай токе 5—6 А. Годом позже итальянский физик Х. Турреттини провел экспериментальную проверку метода каскадирования, создав тепловой каскад из нескольких термопар и используя его для охлаждения жидкости. Турреттини достиг значительно большего охлаждения по сравнению с однокаскадным вариантом, но его устройство было неэффективно и неудобно в работе [135, 144].

В 1933 г. в немецком журнале по холодильной технике была опубликована статья Э. Шлегеля о перспективах термоэлектрического охлаждения с точки зрения эффективности используемых термоэлектрических материалов. Для своих выкладок Шлегель использовал теорию Альтенкирха, поэтому он также получил результаты, свидетельствующие о непригодности термоэлектрических охлаждающих устройств для практических целей. Для увеличения эффективности термоэлектрического охлаждения Шлегель предложил конструкцию составной термопары, т. е. термопары с переменным составом



вдоль длины ветвей. Кроме того, он предложил использовать в качестве материала для термоэлектрического охлаждения сплав висмута с теллуром, который и в настоящее время считается одним из лучших материалов для этих целей [139].

Из анализа работ Альтенкирха следовал пессимистический вывод о том, что термоэлектрическое охлаждение и подогрев не имеют будущего. В 1949 г. этот вывод был опровергнут А. Ф. Иоффе. Он разработал теорию, которая явилась основой дальнейших работ по проектированию термоэлектрических охлаждающих устройств как в нашей стране, так и за рубежом [38]. В 50-е гг. значительный вклад в теоретические исследования термоэлектрического охлаждения внесли советские физики, главным образом сотрудники Ленинградского физико-технического института АН СССР. Были исследованы коммутация полупроводниковых термоэлементов и выбор соотношения сечений термоэлементов, рассчитаны эффективности холодильных термоэлементов с учетом нелинейности распределения температуры вдоль ветвей и температурной зависимости параметров материала, а также регенеративная схема термоэлектрического охлаждения, в которой предусматривался улучшенный теплообмен между спаями за счет циркуляции жидкости. Разработана методика определения энергетических параметров термоэлектрических устройств с учетом условий теплообмена, теоретически проанализирована работа термоэлектрической установки в качестве теплового насоса. Изучались также вопросы контактных и коммутационных сопротивлений и влияния эффекта Томсона на работу термоэлектрических охладителей, разрабатывалась методика расчета каскадных термобатарей [3, 20].

Из работ зарубежных авторов, выполненных в 50 — 60-е годы, следует упомянуть фундаментальные исследования болгарского физика И. Ямакова, чешских физиков К. Шмироуса и Л. Штоурача, польского специалиста З. Полста, немецких физиков Э. Юсти, У. Бирхгольца, К. Загеля, К. Хамерака, Р. Планка, Г. Мюллера, В. Ханлейна. Большую роль в становлении термоэлектрического охлаждения как отдельного научно-технического направления сыграли работы американских и английских исследователей таких, как П. Эгли, Р. Эйхорн, Г. Голдсмит, Р. Хейкес, П. Клейн, Н. Линденблад, А. Ньютон, Д. Райт. Теория термоэлектрического охлаждения получила развитие в исследованиях французских физиков Р. Опоре, Г. Андреева, М. Але, японских специалистов И. Сугэ, М. Кетани, К. Кимуры, С. Аоки, К. Уэмуры и многих других [3, 33, 35].

К изучению нестационарного режима работы термоэлектрических охлаждающих устройств, позволяющего снизить инерционность термоохладителей, первыми приступили в 1958 г. советские физики Л. С. Стильбанс и Н. А. Федорович. Было показано, что в импульсном режиме термоэлемент может обеспечить на короткие промежутки времени охлаждение, значительно превышающее максимальное охлаждение в стационарных условиях. За рубежом теория термоэлектрического охлаждения получила развитие в работах Н. Аль-

фонсо, А. Милнеса, П. Грея, Дж. Паррота, А. Рейча, Т. Арая, Дж. Мадигана, К. Ландекера, А. Финдлея и др. [3, 81].

Теоретические исследования стимулировали обширную работу в области конструирования термоэлектрических холодильников. Конкретные варианты термоэлектрических охлаждающих устройств начали разрабатываться практически одновременно в СССР и США, причем первые положительные результаты были достигнуты советскими специалистами. В первоначальной модели, созданной группой исследователей Ленинградского физико-технического института в 1951 г., термоэлементы изготавливались из теллуристого свинца (отрицательная ветвь) и сурьмянистого цинка (положительная ветвь). Максимальное понижение температуры в устройстве составляло 18 °С. Следующая модель с положительной ветвью из теллуристого висмута обеспечивала охлаждение на 30 °С. Использование тройного сплава висмут — сурьма — теллур позволило достичь охлаждения на 40 °С [39].

К 1956 г. разработан промышленный вариант домашнего термоэлектрического холодильника с полезным объемом холодильной камеры 40 л. Созданная в этот же период в США фирмой «Радио корпорейшен оф Америка» лабораторная модель «электронного» холодильного шкафа значительно уступала по своим показателям советской установке [40].

Усилиями советских физиков были достигнуты большие успехи в опытах по глубокому охлаждению. В 1954 г. на трехкаскадной термобатарее из термоэлектрического материала, имеющего сравнительно низкую добротность ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), был получен перепад температур 73 °С, что на 13 °С превышало расчетное значение. Согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям немецкого физика Э. Юсти (1953 г.), значение наибольшего достижимого перепада температур в термоэлектрическом холодильнике не должно превышать 25 °С. Максимальное термоэлектрическое охлаждение, достигнутое в этот период за рубежом, составляло 37 °С [39].

Помимо домашнего холодильника в 50-е годы советскими специалистами был разработан целый ряд термоэлектрических охлаждающих приборов различного назначения, не имеющих в то время зарубежных аналогов: микротермостаты для устройств радиоэлектронной техники, термохолодильники для фотосопроотивлений и фотоумножителей (рис. 5.2), установки

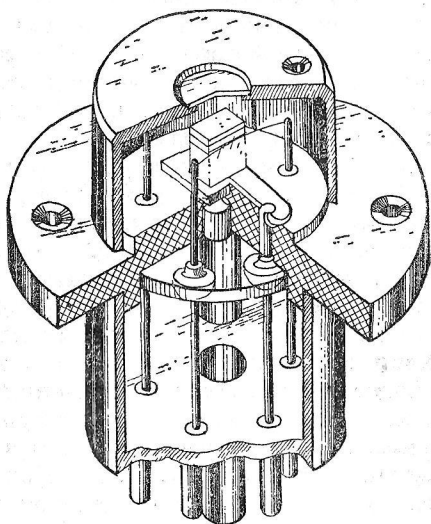


Рис. 5.2. Термоэлектрический охладитель для фотоприемников [47].

для градуировки термометров, приборы «искусственный нуль», ультра-термостаты для электронных стабилизаторов напряжения, охлаждаемые высоковакуумные ловушки, микроскопные столики, термоэлектрические гигрометры и т. п. Измерение влажности воздуха с помощью полупроводниковых термопар легло в основу исследований Н. В. Коломоеца, М. С. Старизаса, Л. С. Стилбанса, Н. П. Фатеева, А. А. Кмито и А. А. Ледоховича [46, 47, 48].

Два новых применения эффекта Пельтье предложил в 1956 г. А. Ф. Иоффе. Он показал, что этот эффект можно использовать в технологическом процессе получения полупроводниковых веществ методом зонной плавки, где пропускание электрического тока через границу твердой и жидкой фаз, вызывающее выделение или поглощение тепла Пельтье, может заменить движущую печь. Кроме того, как показал Иоффе, посредством эффекта Пельтье можно генерировать звуковые колебания [37].

Под руководством А. Ф. Чудновского и М. А. Каганова были разработаны термоэлектрические холодильники для животноводства и полупроводниковые агрегаты для охлаждения молока [14, 90].

Первые термоэлектрические охлаждающие устройства для медицинских целей появились также в нашей стране. В 1959 г. Институтом полупроводников АН СССР совместно с Институтом экспериментальной медицины АМН СССР был изготовлен прибор для температурных раздражений кожи «Термод», который при потреблении электрической мощности 24 Вт обеспечивал быстрое изменение температуры в пределах $-25 - +50^{\circ}\text{C}$ [42].

В Одесском технологическом институте холодильной промышленности В. С. Мартыновским и В. А. Наером выполнены исследования, которые показали возможность использования термоэлектрических батарей в качестве полупроводниковых вариаторов тепловых потоков, интенсификаторов теплопередачи и тепловых изоляторов. Здесь же была разработана высокоэффективная термоэлектрическая выпарная установка для получения дистиллированной воды. По сравнению с выпарными установками, работающими на прямом электрообогреве (электродистилляторами), термоэлектрический аппарат потреблял в пять раз меньше электроэнергии [62, 63, 67].

Возможность применения эффекта Пельтье в целях кондиционирования воздуха впервые была продемонстрирована японскими инженерами, которые в 1956 г. провели испытания полупроводникового кондиционера для легкового автомобиля. В начале 60-х годов в США были разработаны термоэлектрические кондиционирующие установки для автобусов и подводных лодок, изучалась возможность создания специальных костюмов с термоэлектрическим охлаждением и подогревом воздуха (для танкистов, пожарных, водолазов) [70, 94].

В СССР разработка и исследование полупроводниковых отопительно-охлаждающих агрегатов проводились с 1957 г. в Энергетическом институте им. Г. М. Кржижановского. Основное внимание было уделено созданию установок искусственного климата для жилых и общественных помещений. Первый агрегат такого типа установлен во Всесоюзной пионерской здравнице «Артек» в ноябре 1961 г.

Термоэлектрические кондиционеры, созданные в институте, прошли успешные испытания на транспорте. После того как была доказана экономическая целесообразность термоэлектрического кондиционирования транспортных средств, к работам в этой области приступили сотрудники НИИ автомобильного электрооборудования и автоприборов и другие организации [45, 60, 70, 94].

5.2. Современное состояние термоэлектрического охлаждения

Интенсивные исследования и первые обнадеживающие результаты по реализации термоэлектрического охлаждения позволили строить смелые прогнозы о будущем термоэлектрического метода. Это был период возрождения термоэлектричества, когда предполагалось, что в ближайшие десятилетия коэффициент добротности термоэлектрических материалов достигнет $(10-20) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и термоэлектрическое охлаждение не только станет конкурентноспособным по отношению ко всем другим способам охлаждения, но и вытеснит их из практики. Однако наиболее высокие значения термоэлектрической добротности, полученные к началу 60-х годов ($Z = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), и на современном уровне техники являются лучшими результатами для веществ, применяемых в термоэлектрических охлаждающих устройствах. Единственное исключение составляет висмут — сурьма, термоэлектрическая добротность которого при низких температурах (80 K) $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [3, 71, 75, 105].

Несмотря на незначительные успехи в улучшении качества термоэлектрического материала и низкую эффективность по сравнению с традиционными методами, современное термоэлектрическое охлаждение превратилось в одно из важных и перспективных направлений холодильной техники. Решающую роль в этом сыграли особенности термоэлектрического охлаждения, а именно: возможность создания миниатюрных охлаждающих устройств, практически неограниченный ресурс работы; отсутствие в охлаждающих устройствах рабочих жидкостей и газов; отсутствие движущихся, изнашивающихся частей и деталей; бесшумность работы; независимость работы от ориентации в пространстве и поле тяжести; возможность работы при воздействии статических и динамических перегрузок; легкость перехода из режима охлаждения в режим подогрева; возможность плавного и точного регулирования холодопроизводительности и температурного режима; малая инерционность и конструктивная пластичность.

Создание высокоэффективных термоэлектрических охлаждающих устройств в большой мере зависит от степени приближения расчетных условий к реальным условиям эксплуатации. Разработке методов расчета термоохладителей с учетом оптимальных режимов работы посвящена значительная часть исследований, проведенных в области термоэлектрического охлаждения как советскими, так и зарубежными физиками. Из этих работ следует отметить цикл

работ А. Л. Вайнера, Э. М. Лукишкера, В. Ю. Водолагина по оптимальному рассредоточению термоэлектрической батареи, оптимальной последовательности температур энергетически эффективной каскадной термобатареи, минимизации габаритных размеров и массы термоэлектрических охладителей [26, 28, 58, 59]. Обширные исследования по методике расчета термоэлектрических охлаждающих устройств выполнены А. А. Ефремовым, В. Ф. Лебедевым, В. С. Орловым, Г. Л. Серебряным, П. А. Крыловым и др. [85]. Разработаны методы расчета термохолодильников по термодинамическим параметрам и моделирования электрических и температурных полей в элементах термоэлектрических устройств.

Возможность повышения эффективности термоэлектрических холодильников за счет использования составных термопар продемонстрирована в работах В. А. Семенюка и О. Л. Нечипорука [78]. Детальная теория составного термоэлемента разработана А. Л. Вайнером, Н. В. Коломойцем, Э. М. Лукишкером и В. М. Ржевским [25].

Ряд оптимизационных задач в приложении к термоэлектрическому охлаждению решили специалисты Черновицкого университета. В частности, исследовался вопрос о предельных возможностях многокаскадного термоэлектрического охлаждения и было доказано, что оптимизация систем глубокого охлаждения по числу каскадов позволяет существенно повысить их экономичность. Рассматривалась задача о конструировании охладителей с ограниченным теплоотводом, что является особенно важным при создании микроминиатюрных термоэлектрических устройств. Разрабатывались аспекты оптимального управления динамическими процессами термоэлектрического охлаждения и подогрева [5, 8, 9].

Вопросу комплексной оптимизации термоэлектрических охлаждающих устройств с учетом разноречивых требований проектирования посвящена работа Н. С. Лидоренко, Н. В. Коломойца, Э. М. Лукишкера и А. Л. Вайнера [57].

Расчет режимов работы термоэлектрических охлаждающих устройств с кольцевыми термоэлементами, термоэлектрических нагревателей и охладителей потоков жидкости и газа, исследование работы влажностной термобатареи выполнены в Ленинградском технологическом институте холодильной промышленности [88, 89, 44].

Анализ работы холодильных термоэлементов с развитой поверхностью теплообмена, так называемых проницаемых термоэлементов, провели сотрудники Института технической теплофизики АН УССР В. Н. Козлюк, Г. М. Щеголев, Г. К. Котырло и др. [51]. Различные аспекты теории расчета термоэлектрических охладителей рассмотрели в своих работах В. А. Наер, Г. К. Лавренченко, И. Я. Хирич и др. [69].

Из работ зарубежных авторов следует отметить методики оптимизации многокаскадного термоэлектрического охладителя, разработанные В. Вейсманом и И. Габриэлли [115, 145], анализ Л. Паденом и К. Рао работы термоэлектрических устройств с учетом температурной зависимости параметров, расчет оптимизированных тепловых нагрузок термоэлектрических холодильников для минимизации

пии потребляемой мощности Р. Марлоу и П. Кликом, исследование оптимальных условий для обеспечения максимальной скорости охлаждения термобатарей, проведенное Т. Хендриком и Р. Буистом. Проектирование эффективных термоэлектроохлаждателей с радиальным потоком тока, что реализуется, например, в термобатареях, ветви которых представляют собой коаксиальные диски, осуществлено австралийскими физиками К. Ландекером и Т. Лундом [120, 126, 130, 132, 136].

Особое внимание уделяется вопросу нестационарных режимов работы термоэлектрических устройств. В этом направлении эффективно работали советские физики В. П. Бабин, Е. К. Иорданиявили, Ш. Малкович, Л. В. Венгеровский, М. А. Каганов, А. С. Ривкин, Ю. И. Агеев, Б. М. Гольцман, В. А. Наер и др. [3]. Они рассмотрели вопросы снижения инерционности охлаждающих термоэлементов при использовании ветвей переменного сечения, влияния формы импульсов тока на работу термохолодильников в нестационарном режиме, оптимального управления нестационарным процессом термоэлектрического охлаждения и т. д. Из работ, выполненных в этом направлении на рубежом, интересны исследования К. Этори, Р. Филда, Г. Блума, Р. Байвотерса, Г. Хойеса, К. Рао и Д. Джекера [109, 111, 121].

Благодаря своим привлекательным свойствам термоэлектрическое охлаждение имеет обширную область применения [3, 71, 94]. Оно широко используется в современной электронике, где главную роль играет его уникальное свойство — возможность изготовления миниатюрных и микроминиатюрных охлаждающих устройств. Для оптимальной работы электронных устройств следует создавать специальные условия. Обеспечить их можно тремя тепловыми режимами: охлаждением до оптимальных рабочих температур, термостатированием, а также интенсификацией отвода тепла, выделяемого полупроводниковыми элементами при их работе.

Среди многочисленных термоэлектрических охладителей для элементов электронных схем следует особо выделить термоэлектрические устройства, разработанные Л. И. Анатычуком, А. П. Мельником, Д. Д. Никирсой, П. Д. Микитюком, С. Н. Пархоменко. По сравнению с лучшими зарубежными образцами, представленными, в частности, фирмой «Марлоу» (США) [142], эти термоэлектрические холодильники характеризуются более высокими холодильными коэффициентами и рассчитаны на более низкие токи и потребляемые мощности для получения таких же перепадов температур (табл. 5.1).

В первых вариантах термоохладителей для электроники предусматривалось охлаждение всего корпуса с заключенным в него компонентом. Успехи советских специалистов в микроминиатюризации термоэлектрических модулей, высота термоэлементов которых составляет десятки доли миллиметра, обусловили разработку охлаждающих устройств, непосредственно встроенных в элементы без особых изменений их конструкции. Следовательно, появилась возможность создания качественно нового класса приборов — самоохлажда-

Таблица 5.1. Термоэлектрические охладители электронных схем [4, 6, 7, 65, 66, 142]

Страна, фирма или место разработки, тип	Число каскадов	Температура охлаждения при $T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$	Рабочий ток, А	Потребляемая мощность, Вт	Холодильный коэффициент
США, «Марлоу», ТЕ 500-1	1	250	1	1	0,05
СССР, Черновицкий университет	1	247	0,2	0,14	0,07
США, «Марлоу», ТЕ 500-2	2	220	4,5	5	0,01
СССР, Черновицкий университет	2	212	0,3	1,5	0,013
США, «Марлоу», ТЕ 500-3	3	196	3,9	16	0,003
СССР, Черновицкий университет	3	178	0,12	0,2	0,005
США, «Марлоу», ТЕ 500-4	4	196	1,16	7	0,011
СССР, Черновицкий университет	4	190—193	1	6	0,013

емых и термостабилизированных элементов электронной техники. Такой подход к решению задачи термостатирования в несколько раз уменьшает энергозатраты на достижение необходимого перепада температур или холодопроизводительности [2, 10, 71]. В этих же целях перспективно использование пленочных термоэлементов, на которых в настоящее время достигается перепад температур до 35°C . В частности, тонкопленочные охладители на основе серебра или сплава золото — германий — литий используются американскими специалистами для охлаждения p — n -переходов светоизлучающих диодов и лазеров, выполненных из арсенида галлия [118, 122].

Современные термоэлектрические холодильники все чаще входят в конструкцию ПЗС-матриц для оптоэлектронных преобразователей, телевизионной аппаратуры, формирователей инфракрасного изображения, линеек инжекционных полупроводниковых лазеров для голографических запоминающих устройств. Разработаны термоэлектрические микроохладители для гамма-спектрометрических Si (Li)-детекторов, кремниевых поверхностно-барьерных детекторов частиц, рентгенорадиометрических датчиков [2, 16, 49]. Для регистрации заряженных частиц в космосе создана система термоэлектрического охлаждения полупроводниковых детекторов «Спектерм-1» и «Спектерм-2». Перепад температур, получаемый в микрохолодильниках этого типа, составляет 55°C , что позволяет снизить энергетическое разрешение до 7 кэВ (при собственных шумах усилителя порядка 3—4 кэВ) и расширить диапазон рабочих напряжений до 300 В при потребляемой мощности 0,5 Вт [21, 79, 101, 116].

Кроме того, в нашей стране разработаны такие устройства, как термоэлектрический холодильник-термостат для пространственно-временного модулятора света, термостат для опорных источников, входящих в схему различных оптоэлектронных приборов, термоэлектрический термостат для прецизионного кварцевого резонатора и др. [13, 24, 91].

Интересным примером использования термоэлектрического ох-

лаждения за рубежом является разработанный американскими специалистами В. Чоу, Д. Филдсом, П. Хью и Дж. Лопезом в 1981 г. термоохлаждающий элемент для магнитной головки. Советским физиком В. Н. Пакулиным создана полупроводниковая термоэлектрическая система для охлаждения источников ионов в ускорителях заряженных частиц и масс-спектрометрах. Она может работать в течение определенного времени без использования внешних источников питания, поскольку содержит термогенератор, тепло для которого поступает за счет теплопередачи от стенок рабочей камеры [72, 103].

В 70-е годы из наиболее перспективных областей применения термоэлектрического охлаждения, по мнению разработчиков фирмы «Каррет» (США), стала лазерная техника. Фирма «Каррет» выполнила крупный заказ на разработку и изготовление 392 термоэлектрических систем охлаждения, устанавливаемых на вертолетах ВВС США [71].

Использование термоэлектрических холодильников позволяет значительно повысить излучаемую мощность полупроводникового лазера. Одним из способов реализации такого термоэлектрического охлаждения является случай, когда лазерный диод и термоэлектрический элемент размещаются таким образом, чтобы ток через $p-n$ -переход лазера одновременно питал элемент Пельтье. Подобное схемное решение дает возможность в импульсном режиме при токе 100 А удвоить мощность излучения полупроводникового лазера в инфракрасном диапазоне [71].

В СКБ Института физики АН АзССР в 1984 г. А. И. Грядуновым, В. А. Садыковым и Р. А. Петренко разработан термоэлектрический термостат для пленочного лазерного фототронного затвора [32].

В вычислительной технике термоэлектрические микроохладители используются для локального охлаждения не только отдельных электронных компонентов, но и матричных блоков памяти, кристаллодержателей, монтажных панелей. Более мощные термоэлектрические установки служат для охлаждения целых вычислительных комплексов. Во Франции разработаны индикаторы на жидких кристаллах, у которых запись и стирание информации основаны на термоэлектрическом термоциклировании [17, 71].

Термоэлектрические холодильники широко используются для охлаждения приемников инфракрасного излучения. Устройства такого типа служат датчиками аппаратуры слежения за звездами, обнаружения судов, тепловых головок самонаведения ракет, дистанционных взрывателей, приборов ночного видения, тепловизионных систем [71, 82, 131]. Они применяются также в приемниках лазерного излучения, эмиссионных спектро스코пах, устройствах бесконтактного измерения температур, датчиках пожаров, газоанализаторах, счетчиках продукции, детекторах уровня воды [107]. В частности, в приемнике лазерного излучения на основе теллурида кадмия с добавкой ртути, разработанном Ф. Капосси, А. Харкером, М. Вильсоном и др., термоэлектрическое охлаждение до 200 К обеспечивает обнаружительную способность устройства до $4,8 \cdot 10^8 \text{ см} \times \times \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$. В США в настоящее время в эмиссионной спектро-

скопии в ближней инфракрасной области широко применяются серийно выпускаемые фотоприемники на основе Ag—O—Cs , GaAs (Cs) , PbS с термоэлектрическим охлаждением [102, 114].

В СССР серийно выпускается микрохолодильник МТЭ-Ф, выполненный на основе термобатареи ТЭМО-6 и предназначенный для охлаждения фотоэлектронных умножителей ФЭУ-39, ФЭХ-79, ФЭХ-136 и др. Применением МТЭ-Ф достигается стократное снижение уровня шумов, что дает возможность использовать прибор для регистрации слабых световых потоков в физике, астрономии, медицине, химии [92].

Для сельского хозяйства разработаны измерители содержания протеина в зерне и сахара в фруктах и винограде. Термоэлектрически охлаждаемые датчики инфракрасного излучения являются составной частью аппаратуры службы погоды, с их помощью проводится исследование течений океана, составление тепловых карт и профилей температуры различных слоев атмосферы, поиск полезных ископаемых [107].

Интересным примером использования термоэлектрического охлаждения в инфракрасной технике является эталонное абсолютно черное тело, изменение рабочей температуры которого достигается эффектом Пельтье. Впервые такое устройство было разработано в середине 60-х годов в нашей стране, в его разработке принимали участие Ш. А. Безверхний, Л. П. Богданова и М. А. Брамсон. Устройство обеспечивало стабильную силу излучения в диапазоне температур $-20 \div +40$ °C и предназначалось для градуировки инфракрасных радиометров. В 1976 г. аналогичная система была создана сотрудником фирмы «Марлоу» (США) П. Кликком [15, 104].

Термоэлектрические устройства, основанные на эффекте Пельтье, успешно применяются в медицине. Они в немалой степени способствовали возникновению таких новых областей медицины, как криотерапия и криохирургия. В нейрохирургической практике термоэлектрическое охлаждение предотвращает гибель мозговой ткани от кислородного голодания при тяжелых травмах головы. Для этих целей служит криошлем с эластичной резиновой прокладкой, плотно прилегающей к голове больного. Внутри шлема находится термобатарея, обеспечивающая с достаточной точностью любую температуру от -20 до $+50$ °C. В офтальмологии для удаления помутневшего хрусталика глаза методом примораживания используются термоэлектрические криоэкстракторы с охлаждаемым наконечником. Операции на почках в нефрологии нередко сопровождаются обильным кровотечением, которое можно остановить, только пережав ножку почки. Обескровленная почка живет не более десяти минут, после чего из-за необратимых процессов отмирает. Продлить жизнь почки на время, необходимое хирургу на операцию, например, на два часа, позволяет охлаждение почки до $+15$ °C с помощью термоэлектрического зонда. Термоэлектрическими термодами охлаждают участки кожи при исследовании рефлекторных явлений и в дерматологии. Этот метод позволяет излечивать экзему.

Все большее распространение в криотерапии и криохирургии находят зондовые термоэлектрические охлаждающие приборы, обеспечивающие локальное дозированное криовоздействие на различные ткани и органы. Больших успехов в этом направлении добились специалисты Ленинградского отделения ВНИИТ. Здесь был разработан термоэлектрический криозонд, особенностью которого явилось размещение термобатареи не в зондовой активной части прибора, а в его корпусе. Ряд медицинских приборов разработан в СКБ Института физики АН АзССР. Среди них: термоэлектрический криошлем и аппарат «Гипотерм», предотвращающие гибель мозговой ткани от кислородного голодания при тяжелых травмах головы; полупроводниковый криотонзиллектотом, применяемый при операциях по удалению воспаленных миндалин. В Чехословакии создан термоэлектрический прибор для лечения гастритного кровотечения и язв — через желудок прокачивается жидкость, охлаждаемая термобатареями. При проведении пластических операций длительное хранение пересаживаемой ткани обеспечивается термоэлектрическими холодильниками. Тонкие срезы биологических тканей для гистологических, патологоанатомических, цитологических анализов выполняют на микротомных столиках, охлаждаемых с помощью эффекта Пельтье. Термоэлектрическое охлаждение используется в местной анестезии, сердечной диагностике (для предупреждения образования молочной кислоты), при операциях по удалению миндалин, для лечения желудочных болезней, в стоматологии. Широко распространены термоэлектрические криостаты для консервирования и транспортировки крови, физиологических растворов, хранения медикаментов. Высокую оценку специалистов получили термоэлектрические кислородные палатки и локальные кондиционеры для операционных и послеоперационных помещений, которые демонстрировались на международных выставках санитарной техники. Термоэлектрические микрохолодильники могут питаться от автомобильных аккумуляторов, поэтому с такими медицинскими аппаратами удобно работать как в клинических стационарных условиях, так и на передвижных медпунктах и машинах скорой помощи [3, 56, 71, 94].

Важной областью применения эффекта Пельтье является космическая техника. Особенности термоэлектрического охлаждения как нельзя лучше согласуются со сложными условиями работы различных космических аппаратов. Термоэлектрические холодильники используются в системах жизнеобеспечения, в контрольно-регулирующих и управляющих приборах, установках приема и передачи информации космических объектов [3, 71]. Американские специалисты считают перспективным использовать термоэлектрические установки для интенсификации теплоотвода в космических кораблях. Исследования Дж. Харпстера (фирма «Интек») показали, что применение термобатарей в качестве промежуточной ступени между двумя охлаждающими контурами с фреоном и водой позволяют повысить мощность теплоотвода от 15,9 до 26,5 кВт [119].

В начале 70-х годов во ВНИИТ были созданы три типа устройств: термостаты «Биотерм» различной модификации, биологическая

капсула «Биокат» и транспортный контейнер «Термоконт», причем два последних аппарата предназначались специально для выполнения биологических исследований по программе совместного советско-американского полета «Союз—Апполон». Биологическая капсула «Биокат» является первой попыткой создания нового вида подогревных термостатов на основе эффекта Пельтье. Применение таких термостатов в длительных экспериментах на борту космических летательных аппаратов сокращает энергопотребление от бортовых источников питания, так как термоэлектрический нагрев при невысоких перепадах (до 30 °C) экономичнее обычного резистивного нагрева. Результаты испытания термоэлектрических термостатирующих систем на космических кораблях «Союз», орбитальной станции «Салют» и спутниках серии «Космос» показали, что проведение исследований в термостатируемых условиях значительно повышает методологическую корректность, информативность и ценность научных данных [36].

Разнообразно применение современных термоэлектрических холодильников на транспорте. Первоначальные проекты создания крупногабаритных термоэлектрических рефрижераторных установок, аналогичных разработанному в 1960 г. в США продуктовому холодильнику для атомных подводных лодок емкостью 6 т, оказались экономически несостоятельными, однако автотранспортные термоохладители небольшой емкости получили широкое распространение. Холодильники для автомобилей, автобусов, дач-прицепов изготавливают в виде дорожных сумок, холодильников — подлокотников, переносных и стационарных холодильных камер. В нашей стране промышленностью выпускаются популярные среди автолюбителей термоэлектрические холодильники марки ТЭХ и ХАТЭ (рис. 5.3), миниатюрные термоэлектрические холодильники «Кроха» для автомобилей ВАЗ-21011, 2102, 2111 [52, 55, 85]. Для хранения и подогрева питания водителей и поездных бригад на городском и железно-

дорожном транспорте служат термоэлектрические холодильно-нагревательные боксы. Подобными установками оснащают самолеты и вертолеты. В пассажирских вагонах, на локомотивах, речных и океанских судах используются термоэлектрические охладители питьевой воды [3, 94].

Особое место среди транспортных термоэлектрических устройств занимают локальные воздухоохладители и кондиционеры, обеспечивающие хорошее самочувствие и высокую производительность труда водителей. Советскими специалистами разработаны термоэлектрические кондиционеры не только для автобусов и авто-

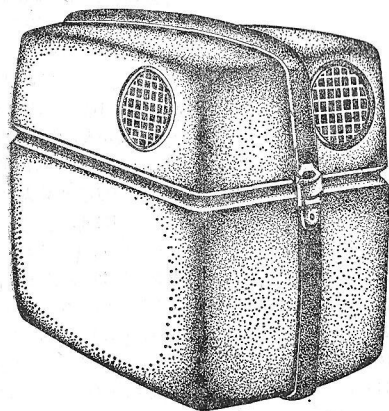


Рис. 5.3. Автомобильный термоэлектрический холодильник ХАТЭ-12 [85].

мобилей, но и для кабин тракторов, экскаваторов, валочно-трелевочных машин. ПО «Биофизприбор» (Львов) выпускает полупроводниковые воздухоохладители для самолетов и вертолетов, применяемые в сельскохозяйственной авиации. Круглогодичный полупроводниковый кондиционер для железнодорожных пассажирских вагонов был создан в 1965 г. в Институте энергетики АН ЛатвССР. На III Международной конференции по термоэлектрическому преобразованию энергии (Арлингтон, 1980) сообщалось о разработке термоэлектрического воздушного кондиционера для транспорта фирмой «Эйр индастри» (США). На этой же конференции отмечалась высокая экономичность современных термоэлектрических установок искусственного климата для жилых и административных помещений. В районе Дели, например, кондиционирование посредством термоэлектрических тепловых насосов обходится в пять раз дешевле, чем при помощи обычных компрессорных кондиционеров [3, 11, 50, 55, 76, 98, 141].

Большой интерес представляют многочисленные варианты термоэлектрических охлаждающих устройств, применяемых в лабораторной практике и измерительной технике. Для исследований при температуре ниже или выше комнатной используются термоэлектрические микроскопные столики, термоэлектрические охладители приборов и реакционных стаканов. Отвод тепла, возникающего при химических реакциях, ядерном распаде и других процессах, осуществляется посредством термоэлектрических плит со стабилизированной температурой. Универсальным прибором для изучения экзотермических и эндотермических реакций служит калориметр, в котором температура регулируется термоэлектрической батареей. Испытательные камеры, термостаты и криостаты с термоэлектрическим охлаждением предоставляют широкие возможности для изучения поведения образцов в различных температурных режимах. Заданные температуры в замкнутых объемах поддерживаются лабораторными микрохолодильниками. Биологические исследования, в частности изучение газообмена растений, проводят в микрокалориметрической установке, внутри которой термоэлектрическим модулем фиксируется необходимый тепловой режим. Установка содержит герметичный блок, где измеряется выделение паров воды и поглощение углекислого газа отдельными листьями или ветвями [3, 71, 94].

Для изучения микрофизики облаков и процесса градообразования в 1974 г. советские теплофизики создали термоэлектрическую диффузионную камеру. Несколько позже установка такого же назначения была разработана Центром исследований физики облаков университета шт. Миссури [86, 146].

Для автоматического статирования спаев измерительных термомпар на уровне 0°C предназначены термоэлектрические нуль-термостаты. Управление действием химических барботеров в ряде случаев осуществляется термоэлектрическим регулятором температуры [124].

Термоэлектрические батареи целесообразны для охлаждения диафрагм в контрольно-проверочной оптической аппаратуре; их также используют для управления температурой кювет спектрофотометров видимой и ультрафиолетовой области, в монохроматорах температур-

ных и спектральных характеристик фотоэлементов и фотоспротивлений, в термоэлектрических измерителях теплового потока [34, 53, 68, 137].

Термоэлектрические термостаты используются для измерения температурных зависимостей физических параметров, в хроматографии, газовых анализаторах, для стабилизации температуры встроенного в измерительный прибор нормального элемента, в устройствах для испытания низкотемпературных свойств красок и масел и т. д. Термоэлектрически охлаждаемые зонды применяются для определения типа проводимости полупроводников [123].

Термоэлектрические охлаждающие приборы начинают находить применение в метрологии. Так, в 1980 г. в Государственном физикотехническом институте ФРГ был разработан новый термоэлектрический термостат для хранения единицы емкости [117].

Созданы термоэлектрические охладители, устанавливаемые в устройствах для поиска течей. Термоэлектрические кристаллизаторы широко применяются для осветления жидкостей, опреснения растворов. Термоэлектрические системы, работающие на эффекте Пельтье, устанавливаются в устройствах для закрепления деталей методом припояживания, в автоматических осушителях воздуха, предназначенных для защиты бумагомасляной изоляции мощных трансформаторов и реакторов от увлажнения. Для осушения сжатого воздуха в системах пневмоавтоматики также используются термоэлектрические устройства [3, 18, 19, 23, 29, 71, 83, 94, 97, 127].

Термоэлектрические холодильники применяются в выставочных залах и музеях для поддержания необходимого влагостатированного режима хранения экспонатов [3, 93]. Все более широкое распространение получают костюмы с термоэлектрическим кондиционированием воздуха, разработанные для рабочих горячих цехов, пожарных, пилотов, танкистов, водолазов. Интересно применение термоэлектрического охлаждения в сигнализаторах обледенения для самолетов, для охлаждения авиационного оборудования [3, 94, 129].

Растет спрос на термоэлектрические бытовые устройства, такие как охладители напитков, приборы для охлаждения и подогрева детского питания (рис. 5.4), передвижные бары, портативные холодильники. На основе термоэлектрических модулей разработаны домашние аптечки, сифоны для охлаждения и газирования питьевой

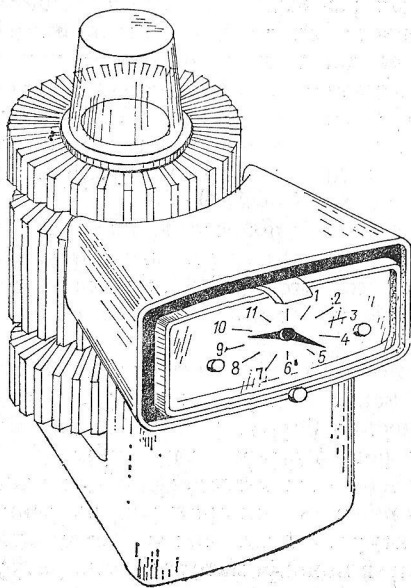


Рис. 5.4. Термоэлектрический охладитель-подогреватель для детского питания [3].

воды, мороженицы, охладители шампанского, автоматические устройства для хранения и разогрева приготовленной пищи, термосы, продуктовые тележки, ледогенераторы, мебель со встроенными холодильниками-камерами.

Ведется работа по созданию многофункциональных бытовых термоэлектрических холодильников, содержащих несколько температурно-влажностных зон для обеспечения оптимального хранения продуктов. Дефростатор замороженных продуктов обеспечивает нужный режим оттаивания определенного вида продуктов. Кроме того, этот термоэлектрический комплекс будет оснащен устройством для приготовления мороженого, бактерицидной лампой и фильтром очистки воздуха. Первые результаты по осуществлению такого проекта в нашей стране были представлены на Международном электротехническом конгрессе (Москва, 1977) в докладе Л. Н. Вайна, И. Н. Коломийцова и В. С. Орлова [22].

Динамику роста исследований и разработок в этом направлении можно проиллюстрировать на примере США, где, по данным работы [71], в 1961 г. насчитывалось около 20 фирм, проектирующих и изготавливающих термоэлектрические устройства, в 1963 г. их было более 50, а в 1972 г. — 300. В конце 70-х годов появилась тенденция к снижению этого количества, однако она вызвана не свертыванием работ по термоэлектрическому методу преобразования энергии, а концентрацией всех исследований в этой области на крупных специализированных фирмах и предприятиях.

На современном уровне развития техники термоэлектрический способ обеспечивает охлаждение почти на 200 °С (от комнатной температуры). Снижена стоимость термоэлектрических охлаждающих устройств [43, 147].

Технико-экономические исследования, проведенные английской фирмой «Де ла ру фригистор» в конце 60-х годов, показали, что для достижимой в тот период термоэлектрической добротности реализация термоэлектрического охлаждения целесообразна в устройствах с холодопроизводительностью, не превышающей 50—60 Вт. В настоящее время, согласно данным американской фирмы «Эйр индастри», считаются осуществимыми и перспективными проекты крупномасштабных термоэлектрических систем, таких как охладители газовых потоков холодопроизводительностью 3 кВт [71, 140].

В области конструирования одним из перспективных путей развития термоэлектрического охлаждения является создание комбинированных систем, а именно, соединение термоэлектрического холодильника с вихревой трубой, абсорбционной камерой, компрессионной холодильной установкой. Следует отметить, что принцип совмещения в холодильнике термоэлектрической батареи и компрессора был предложен советскими физиками еще в 1956 г. На этой основе, в частности, в СКБ Института физики АН АзССР сконструирована лабораторная испытательная термокамера «Союз», а Львовским ПО «Биофизприбор» разработана термокамера «Синтез» [54, 84]. Работа низкотемпературных охлаждающих устройств с термобатареями и вихревой трубой впервые исследована в 1969 г. В. С. Мартыновским,

Э. Г. Шаленым и И. Я. Хиричем. Подобная установка была создана австралийским физиком К. Ландекером [64, 125].

Перспективны установки, в которых электрическая энергия для питания термоэлектрического холодильника вырабатывается термоэлектрическим генератором. Работы в этом направлении были начаты советскими исследователями И. Н. Помазановым и П. Л. Тихомировым и продолжены Г. Б. Абдуллаевым, А. З. Кулиевым, Ю. Н. Малевским и П. Р. Файзиевым. В настоящее время работа совмещенного термоэлемента исследуется в работах В. П. Бабина, Е. К. Иорданишвили, Г. А. Иванова и др. За рубежом этот вопрос изучался, в частности, А. Мумони, А. Фостером, А. Ямамурой [1, 12, 73, 74, 113, 134]. Способ совместного использования термоэлектрических эффектов служит основой охлаждающих устройств, действующих за счет новых низкотемпературных источников тепла (тепловых отходов, бросовых горячих вод, геотермальных источников, солнечной энергии). На этом принципе работает термоэлектрический холодильник для охлаждения источников ионов. О работе солнечного термоэлектрического холодильника с общим КПД 0,5 % сообщается в статье Г. Велла, Л. Харриса и Г. Голдсмида [72, 73, 143].

Разрабатываются термоэлектрические холодильники с питанием от солнечных батарей. Например, такой холодильник, предназначенный для хранения лекарств и перспективный для использования в развивающихся странах, создан в 1980 г. Р. Филдом [110].

Существенное значение для конструктивного развития термоэлектрических охладителей имеет изучение термоэлектрических пленочных структур, термоэлементов с переменным составом вдоль ветвей и переменным сечением ветвей, трубчатых термобатарей. В термоэлектрических устройствах для интенсификации теплообмена эффективно использование испарительных тепловых сифонов. Об этом свидетельствуют исследования Е. А. Коленко и М. Г. Вердиева, проведенные в 70-е годы [27].

Важнейшей задачей является стандартизация и унификация термоэлектрических модулей. Построение параметрических рядов позволяет автоматизировать производство термоэлектрических модулей, а также оперативно применять их для различных практических целей, производить быстрый ремонт и установку и, в конечном итоге, значительно снизить себестоимость термоэлектрических приборов. В качестве примера таких унифицированных рядов термоэлектрических модулей следует отметить приборы, выпускаемые в ГДР предприятием ДКК, в ФРГ фирмами «Вальво» и «Сименс», в Канаде фирмой «Фриджистер», во Франции фирмами СИСЭ и «Филипс», в США фирмами «Джепсон термоэлектрикс», НСИ и «Асарко интерметаллик», в ЧССР, где производство модулей сосредоточено в НИИ порошковой металлургии. В нашей стране широко распространены ряды термоэлектрических модулей типа «Селен», ТЭМО, ТБМ, КР [3, 41, 94, 106, 108].

Большие перспективы для получения низких температур открывают гальванотермомангнитные охладители, добротность которых при низких температурах значительно выше, чем у термоэлектриче-

ских холодильников. Нижний предел гальванотермомангнитного охлаждения, как показывают предварительные исследования, составляет 2—10 К. Достижение таких криогенных температур позволит широко применять гальванотермомангнитные охладители в физике и технике сверхпроводников, в частности в сверхпроводящих кабелях [3, 31, 74].

Инициаторами работ в области нетрадиционного термоэлектрического охлаждения являются советские физики, которые не только предсказали перспективность новых методов, но и доказали это конкретными практическими разработками. Новые термоэлементы обеспечивают бесспайную коммутацию и характеризуются малой инерционностью, благодаря чему находят все более широкое применение в термоохлаждающих приборах с рекордно высокой надежностью и большим быстродействием [3].

Развитие термоэлектрического способа охлаждения, его широкое внедрение в практику неразрывно связано с успешным решением всего комплекса проблем, стоящих перед этим научно-техническим направлением.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ТЕРМОМЕТРИЯ

6.1. История развития

Термоэлектрические термометры относятся к одному из наиболее распространенных типов приборов для измерения температуры. Первый термоэлектрический термометр был создан в 1826 г. А. С. Беккерелем, которому в ходе исследований по термоэлектричеству необходимо было измерить температуру пламени спиртовой лампы [100, 107].

Использование термоэлектрического тока для количественного определения степени нагрева тела осуществил в 1834 г. Ж. Пельтье. В описании опытов, предшествующих открытию его знаменитого эффекта, указывается на тот факт, что одна из задач Пельтье состояла в определении изменения температуры в термоэлектрической цепи, каким бы малым не было это изменение. После многочисленных опытов Пельтье остановился на термобатарее из двух термопар с висмутовыми и сурьмянистыми ветвями, подсоединенной к гальванометру. Термобатарея была изготовлена таким образом, что ее спаи могли свободно перемещаться вдоль электрической цепи, а о значении температуры судил по отклонению стрелки гальванометра [123].

В 1836 г. французский физик К. Пуье для измерения температуры использовал термопару железо — платина. Прибор был изготовлен в виде железного стакана, к середине дна которого припаивалась платиновая проволока, идущая вдоль оси стакана, наполненного электроизолирующим материалом — магнезией или асбестом. Второй конец платиновой проволоки, а также сам стакан присоединялись к измерительной цепи при помощи клеммной колодки [90].

Термоэлектрические термометры аналогичной конструкции в этот период разработали Д. Джолли (термопара медь — платина), А. Реньо и Розетти (термопара железо — платина), И. Поггендорф (термопара железо — нейзильбер) [90, 124].

В 1855 г. Г. Магнус провел ряд опытов, доказавших, что у термопар, ветви которых изготовлены из однородного материала, развиваемая ЭДС зависит только от температуры спаев и независимо от распределения температуры в ветвях. Этот закон, получивший название закона Магнуса, явился важным принципом конструирования термопар для термометрии [119].

Градуировка термопар. В 1863 г. А. С. Беккерель исследовал пару платина — палладий, содержащую две тонкие фарфоровые

трубки, одна из которых помещалась в другую. Через внутреннюю трубку вводилась палладиевая проволока, между стенками двух трубок — платиновая проволока. Концы проволок скручивались, два других конца через подводящие проводники соединялись с гальванометром. Свободные концы термопары помещались в стеклянные трубки, находящиеся в тающем льду. Градуировка термопары производилась по току, протекающему через гальванометр [90]. Беккерелем была установлена эмпирическая формула:

$$\lg I = A + B \lg t + \frac{C}{t},$$

где I — сила тока, протекающего через гальванометр, t — температура, A , B , C — эмпирические постоянные.

Способ градуировки, предложенный Беккерелем, обладал существенным недостатком, так как ток, протекающий в термоэлектрической цепи, определялся сопротивлением всех входящих в нее элементов и, таким образом, его можно было применить только для конкретной системы гальванометр — термопара — подводящие проводники.

В 1863—1864 гг. русский физик М. П. Авенариус провел в Берлине в лаборатории Магнуса экспериментальные исследования в области термоэлектричества [69, 79]. Авенариус вывел аналитическое выражение, однозначно определяющее термоЭДС данной пары материалов как функцию разности температур между горячими и холодными спаями.

Авенариус показал, что для большого числа пар термоЭДС описывается формулой

$$E = (t_2 - t_1) [a + c(t_1 + t_2)],$$

где a и c — постоянные, t_2 и t_1 — соответственно температуры горячего и холодного спаев [4].

Экспериментальная проверка формулы Авенариуса проведена Ф. Кольраушем, К. Ноллем, Э. Егером и Х. Диссельхорстом, Л. Холборном, А. Деем и др. Формула Авенариуса легла в основу нового метода градуировки термопар. Благодаря своей простоте и точности этот метод сразу распространился в термоэлектрической термометрии.

Через несколько лет после выхода в свет первых работ Авенариуса стало известно об исследованиях английского физика П. Тэта, который также определил зависимость развиваемой термопарой электродвижущей силы от температуры и сообщил об этом в декабре 1870 г. на заседании Лондонского физического общества. Присутствовавший на этом заседании У. Томсон заметил, что подобная формула, правда, в несколько ином виде была получена Авенариусом. Тэт ознакомился с исследованиями Авенариуса и в 1873 г. опубликовал статью, в которой дал сравнительный анализ своей работы и результатов Авенариуса [129]. Он писал, что Авенариус не обратил внимания на некоторые важные факты, вытекающие из его формулы, а именно: не учел параболический характер зависимости

термоЭДС от температуры, а также не сделал попытки применить свою формулу к эффектам Пельтье и Томсона. Обширная исследовательская работа, проведенная Тэтом в этом направлении, получила признание в научных кругах, особенно в Англии, поэтому до сих пор некоторые физики называют выражение, описывающее электродвижущую силу термопар как функцию температуры, формулой Тэта. Однако приоритет русского ученого М. П. Авенариуса в этом вопросе бесспорен [69, 79], а его формула и в наши дни не утратила своей актуальности: по ней осуществляется градуировка современных термоэлектрических термометров.

Для определения градуировочных характеристик термопар создавались специальные установки, позволяющие производить калибровку термоэлектрических термометров методом сличения с эталонными термометрами или по так называемым реперным (постоянным) точкам. В частности, один из первых приборов для градуировки термопар по температурам кипения некоторых веществ был изготовлен в 1892 г. американским исследователем К. Барю [98]. В начале XX ст. вопросу градуировки термопар и определению реперных точек были посвящены работы Ж. Виоля, К. Арндта, О. Берга [67, 124].

Благодаря простоте конструкции и удобству в эксплуатации, малым размерам, низким требованиям к электрической изоляции от объекта термопары стали широко применяться для измерения температуры различных объектов в лабораторной и производственной практике. Следует отметить, что введение термопар вместо газовых термометров в измерительную схему Томсона, осуществленное Ф. Леру, явилось одним из решающих факторов получения неопровержимых доказательств существования третьего термоэлектрического эффекта [117].

Возможность применения термопар для дистанционного измерения температур впервые продемонстрирована в 1883 г. Р. Э. Ленцем. Он провел опыт с двумя проволоками — железной и серебряной — длиной 1 м со спаянными концами. Один из спаев соединялся с телефоном, который звучал при наличии разности температур между спаями до тех пор, пока температуры спаев каким-либо способом не уравнивались. Ленц считал целесообразным применение этого метода, погрешность которого составляла $0,01^{\circ}\text{C}$, для измерения температур между двумя пунктами, находящимися на расстоянии до 5 км [36]. В настоящее время аналогичный метод с использованием термопарного кабеля применяется, например, для измерения температур в глубоких шахтах.

Термопары для измерения температур были освоены промышленностью раньше других термоэлектрических приборов. В начале 80-х годов XIX ст. промышленные образцы термоэлектрических устройств, измеряющих температуру до 600°C , стала выпускать германская фирма «Сименс унд Гальске» [84].

Термопары для измерения высоких температур. Термопара, позволяющая измерять температуры до 1200°C с погрешностью до 10°C , что превышало точность широко использовавшихся в то время воздушных термометров, была создана А. Ле Шателле в 1887 г. и дол-

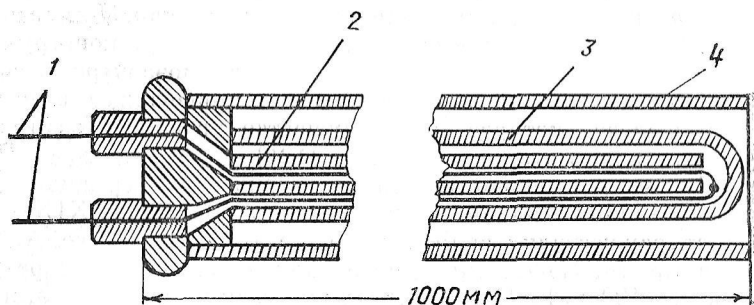


Рис. 6.1. Высокотемпературная термопара Ле Шателье [90]:

1 — проволоочные ветви термопар; 2 — внутренняя фарфоровая трубка; 3 — внешняя фарфоровая трубка; 4 — корпус.

гое время считалась лучшим термоэлектрическим термометром [17]. Ле Шателье предложил термопару из платины и сплава платины с 10 % родия, которая характеризовалась высокой воспроизводимостью результатов. Исследование термопары платина — платинородий продолжили Л. Холборн и В. Вин, разработавшие промышленную технологию изготовления высокотемпературных термопар. В конце XIX ст. фирмы «Кайзер унд Шмидт» и «Гереус» освоили серийный выпуск термопар Ле Шателье (рис. 6.1). Одна из проволоочных ветвей проходила через капиллярную фарфоровую трубку, которая вместе со второй проволоочной ветвью размещалась в корпусе в виде фарфоровой трубки большего диаметра. В комплект устройства входил гальванометр Д'Арсонваля со шкалой, проградуированной до 1500 °C [35, 90].

В 1890—1892 гг. К. Барю показал, что замена в термопаре Ле Шателье платинородиевого термоэлектрода иридиевым позволяет существенно (на 23 %) повысить термоЭДС [98, 124]. Работу термоэлектрического термометра Ле Шателье при температурах выше 1500 °C изучал И. Бронн (1905 г.), который установил, что в интервале температур 1500—2000 °C целесообразно применять термопару из иридия в сплаве с рутением. Аналогичные материалы использовались в термопарах Ф. Г. Гофмана (1909 г.).

Некоторые исследователи предлагали отказаться от дорогостоящих благородных металлов и использовать для измерения высоких температур графит или уголь. В частности, С. Кокоски изготавливал из угля определенных видов и графита термопары путем запрессовки порошка из этих материалов в U-образные трубки из огнеупорного вещества. Развиваемые такими термопарами ЭДС имели достаточно большие значения, чтобы их можно было измерить гальванометром. Дешевизна материалов позволяла изготавливать термометры из множества соединенных последовательно термопар, поэтому вместо гальванометров использовались менее чувствительные измерители напряжения [124].

Хорошо зарекомендовали себя термопары из угля в сочетании с тугоплавкими металлами (никель, платина). Однако эти металлы в накаливаемом состоянии легко вступают в соединение с углеродом,

что приводит к постепенному разрушению термопар. Для защиты металлов от какого-либо соприкосновения с углем в конструкции, разработанной в фирме «Пауль Браун», два термоэлектрода соединялись друг с другом через промежуточное проводящее вещество, например, железо, которое не разрушается углем и не взаимодействует с материалом второго электрода [124].

Разработка промышленных термоэлектрических термометров из недорогих металлов (никель, сталь, медь и т. п.) в конце XIX — начале XX ст. осуществлялась Ф. Шютцем, Х. Пэше, Ж. Россе, А. Маршем. В частности, Пэше рекомендовал для измерения температур в диапазоне от -100 до $+600$ °C термопару из меди и константана, железа и константана; Россе предлагал для измерения температур неагрессивных сред использовать термопару из железных и нейзильберовых проволок; Марш применял термопару из кобальта и хрома. Фирмой «Кромптон» изготавливались термоэлектрические термометры для измерения температур до 1100 °C в виде стальной трубки с никелевым и стальным термоэлектродами внутри ее [124].

Существенную роль в развитии термоэлектрической термометрии сыграли исследования американского физика В. Бристоля. Он изучил свойства термопар, в которых в качестве положительного термоэлектрода использовалась дешевая сталь с 5—25 % вольфрама, а в качестве отрицательного металла — чистый никель или сплав с преобладающим содержанием никеля. Кроме того, Бристоль изготавливал термопары из марганцевой или хромистой стали и никеля, платины и железа, платины и никеля [124].

Термопары для измерения низких температур разрабатывали Дж. Дьюар, Г. Камерлинг-Оннес, Я. Клей, Л. Холборн, В. Вин. В частности, Холборн и Вин с помощью термопары железо — константан измеряли температуру до -190 °C. Измерения до температуры жидкого водорода Дьюар производил термопарами золото — нейзильбер и платина — нейзильбер. В первых опытах (1897 г.) Камерлинг-Оннес применял термоэлектрический термометр из меди и нейзильбера, а в 1903 г. он изготовил термопару константан — сталь, которая давала возможность измерять температуру до -210 °C. В исследованиях, проведенных совместно с Клеем, термопара из сплавов золото — кобальт и золото — серебро обеспечивала измерения при температуре жидкого гелия (-268 °C) [10, 90].

В первой четверти XX ст. обширные исследования в области термоэлектрической термометрии проводили Л. Холборн, Л. Артур, А. Палмер, Э. Рос, В. Уайт, Э. Мюллер, Х. Дикинсон.

Уайт показал, что главным источником ошибок в термоэлементах является их негомогенность: чем однороднее ветви термопары, тем выше точность измерения термоэлектрическим термометром. Уайт изучил работу термопар медь — константан и платина — родий в зависимости от степени однородности их состава и разработал технологические методы получения высококачественных материалов для термоэлектрических термометров. Он определил, что термоэлементы из данных составов при использовании их с соответствующими предосторожностями дают погрешность не более чем 0,005 % [131]. Способ

повышения точности измерений температуры, заключающийся в параллельном соединении одноименных термоэлектродов для шунтирования паразитной термоЭДС, которая обусловлена термоэлектрической неоднородностью термоэлектродов, предложили Уайт, Мюллер и Дикинсон. Как показали эксперименты, применение в медь — константановой термопаре дополнительного константанового электрода позволило производить измерения температуры в лабораторных условиях с абсолютной погрешностью 10^{-4} °[131].

Термопары из благородных металлов. В 20—40-е годы термоэлектрические термометры разрабатывали О. Фейснер, М. Пирани и Вангенхейм, В. Гедеке, С. Моругина, А. Шульц, В. Рон, В. Розер, Э. Грунесен и др. Для температур выше 1200° Фейснер предложил термопару, получившую условное название 32/40, выпуск которой был осуществлен фирмой «Гереус». Сплав 32 содержал золото, палладий и добавку платины, сплав 40 — платину с родием. ТермоЭДС этой термопары примерно в 5 раз была выше, чем у стандартной термопары Ле Шателье. Аналогичная термопара создана советским исследователем Г. Кульбушем. Проведенные в 1946 г. в Институте общей и неорганической химии АН СССР исследования В. А. Немилова, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкого и М. М. Пуцкиной показали, что наличие платины в отрицательном электроде такой термопары является излишним, так как она снижает термоЭДС сплава в целом. Термопара такого состава благодаря высокой термоЭДС и коррозионной устойчивости очень удобна при работе с расплавленными солями и органическими веществами. Она выполнялась конструктивно без защитных колпачков, что давало возможность повысить ее чувствительность и быстродействие. Для температуры 1800 °С Гедеке предложил термопару родий — (платина + 8 % рения). Однако сплав платины с рением при 1300° приобретал хрупкость. Более устойчивой оказалась термопара родий — (родий + 8 % рения). Эту термопару Гедеке рекомендовал для температурных измерений до 1900 °С. Шульц выполнял высокотемпературные термопары из сплавов иридия с рутением и иридия с родием [10, 67, 68].

Термопары из неблагородных металлов. Сплавы никеля и хрома для изготовления термопар использовали Шульц, Рон и Гофман. Термоэлектрические термометры на этой основе выпускались японской фирмой «Госкинс» [10]. Старение термопар из сплавов на основе никеля и хрома исследовали немецкие физики Г. Лент и Ф. Кофлер [116].

Большое распространение получила термопара вольфрам—молибден, свойства которой изучали С. Моругина, М. Пирани и Г. Вангенхейм, Б. Осанна и Э. Шредер. Однако исследования Р. Петтера и Н. Гранга, проведенные в 40-х годах, показали неустойчивость термоЭДС такой пары, так как при температуре около 1250° она имеет точку инверсии [10, 68].

Использование в высокотемпературных термопарах комбинации термоэлектродов из неблагородных металлов с благородными впервые предложил Ж. ван Лимт (1929 г.). Им были изготовлены и отградуированы термопары: вольфрам — платинородий (10 % родия) и

молибден — платинородий (10 % родия). Ж. ван Лимт считал наиболее целесообразным использовать такие термопары для измерения температур до 1820 °C [68].

Высокотемпературную термопару на основе графит — уголь и графит — вольфрам разработал Л. Лозана [118]. Для измерения температур различных участков мартеновских печей предназначалась термопара Г. А. Фильдера, изготовленная из стержней карбида титана, карбида кремния или карбида бора [88].

Большая исследовательская работа по созданию термопар, изучению их свойств и градуировок проведена в Национальном бюро стандартов США В. Розером, А. Далем, Х. Вензелем и др. В частности, они изучили работу термопар железо — константан, хромель — алюминель, платина — платинородий. Впоследствии их разработки легли в основу создания стандартных термопар в США [76].

Исследования С. Стефенсона и В. Джажью показали, что при тщательном подборе термоэлектродов можно получить достаточно высокую точность измерений с помощью медь-константановых термопар, обычно применяемых в практике средне- и низкотемпературных измерений. Этот вывод подтвердили лабораторные испытания стабильности медь-константановых термопар, проведенные в 1947 г. во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева Б. И. Пилипчуком [21]. Термопары на основе константана и манганина для измерения температур ниже 0 °C разработали в 1934—1937 гг. Э. Грунейсон, Г. Роддеман и Х. Аденстед. Термопара давала приблизительно такую же по значению термоЭДС, как пара медь — константан, но была более эффективной вследствие того, что манганин имеет значительно меньшую теплопроводность, чем медь. Для очень точных измерений температуры в интервале —75°—90° применялась термопара платина — теллур, созданная Б. Ланге и В. Геллером (1929 г.). Ее термоЭДС в 10 раз превышала ЭДС пары платина — платинородий, но вследствие хрупкости теллура изготовление такой термопары представляло значительную сложность. Термопары для низкотемпературных измерений в этот период создавались Г. Борелиусом, В. Кеезом, К. Иогансенем и Дж. Линде [10, 67].

Области применения термопар. Подбор наиболее подходящих материалов термоэлектродов для различных температурных диапазонов (от сверхнизких до сверхвысоких температур) явился одним из основных направлений развития термоэлектрической термометрии. Не менее важной тенденцией разработки термопреобразователей были поиски конструктивных усовершенствований защитных чехлов, арматуры, удлинительных проводов, компенсационных схем, накопечников и др. На рис. 6.2—6.5 показаны конструктивные схемы термопар для различных практических целей: для определения температуры расплавленного металла, контроля температуры вращающихся деталей и объектов, тепловых двигателей, измерения температуры жидкости и газа под высоким давлением.

Термопара оказалась удобным прибором для измерения температуры внутри и на поверхности обмоток трансформаторов и электрических машин. Для этой цели в нашей стране была разработана

гибкая термопара из медного и константанового проводов, которые наматывались на специальную розетку (рис. 6.6).

Для измерения температуры кожи служила разработанная американскими исследователями термобатарея в виде спирали из константановой проволоки, намотанной на изоляционную основу, на половину каждого витка которой методом электроосаждения наносилось

Рис. 6.2. Термопара конструкции Воллрата для расплавленных металлов [130]: 1 — токовыводы; 2 — рукоятка; 3 — средство для крепления головки термопары к рукоятке; 4 — защитный кожух; 5 — термопарные провода; 6 — головка термопары; 7 — открытые концы.

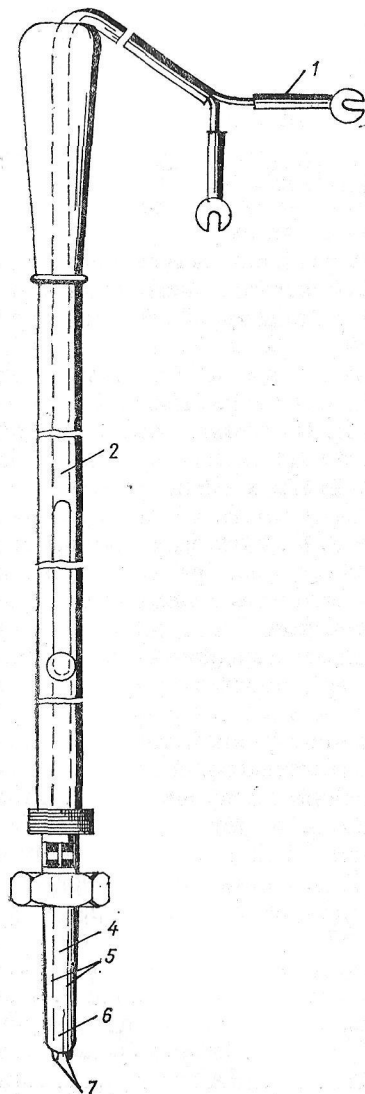
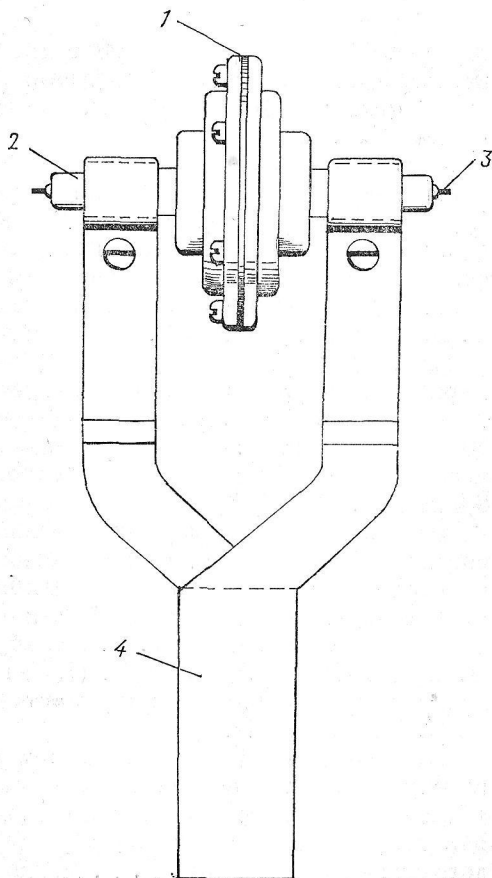


Рис. 6.3. Термопара конструкции Босомворта для измерения температур вращающихся деталей [101]:

1 — металлический корпус с термопарой; 2 — ось вращения; 3 — токовыводы; 4 — держатель.



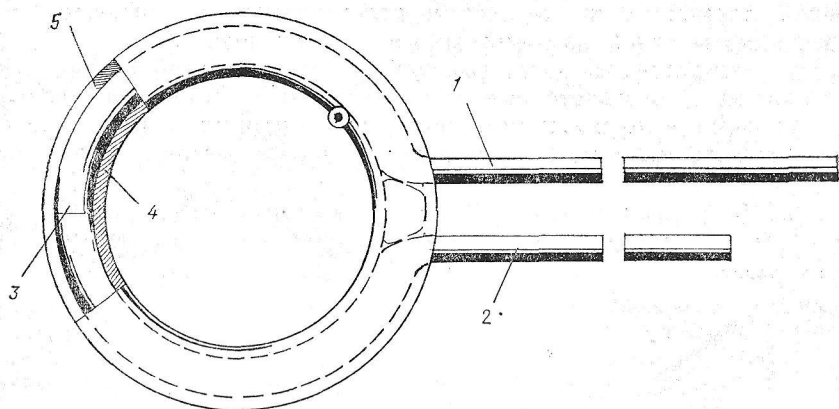


Рис. 6.4. Термопара Ледерера для измерения температуры двигателя [115]: 1, 2 — термоэлектроды; 3 — спай; 4 — полая заклепка; 5 — оболочка.

серебро. Термобатарея из 200 витков развивала достаточное для регистрации напряжение даже при относительно небольшой разнице между температурой кожи и температурой окружающей среды [108].

Термоэлектрические термометры для проведения биофизических и агрономических исследований разрабатывали Э. Шреве, Э. Мюллер и А. Сандерс, О. Куртис, Г. Гаузен, В. Нуссельт. Теоретический анализ работы термопар для этих целей, особенностью которых была возможность измерения температуры в объектах очень малых объемов, был проведен советскими исследователями А. П. Володиным, Е. В. Половниковой, Л. С. Эйгенсоном и В. П. Кисловым. На основе разработанной расчетной модели создана термопара, получившая маркировку «термоигла Т-Ш», которая отличалась от обычных медь-константановых термопар тем, что ее рабочий конец длиной 10—20 мм состоял не из двух проволок, а только из одной — константановой. Погрешность измерений такой термопарой составляла 0,2—0,5 % [40].

Параллельно с усовершенствованием конструкций термопар развивались технологические методы их изготовления. Наиболее распространенными способами создания надежных и прочных контактов проволоочных ветвей была пайка и сварка. Метод сварки тонких термоэлектродов описан Г. П. Кульбушем (1932 г.), О. Здралеком и И. Врана (1935 г.), Л. Бруне (1938 г.) [21]. Установка для изготовления термоэлектрических термометров методом сварки разработана Н. П. Куриным [47].

Метрологическое обеспечение температурных измерений широкого круга объектов осуществлялось стандартными термопарами. Наиболее интенсивное развитие стандартизации и унификация термопар получила в нашей стране в конце 40-х годов. Работа была сосредоточена во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. В США это направление

явилось одним из аспектов деятельности Национального бюро стандартов США [125].

Термопара платина — платинородий — одна из первых стандартных термопар, которая градуировалась по международной температурной шкале, принятой в СССР в 1929 г. Уточненные интерполяционные формулы платинородий-платиновой термопары получены в 1949 г. Б. И. Филиппуком [62]. В лаборатории высоких температур ВНИИМ им. Д. И. Менделеева в 1954 г. были изготовлены и отградуированы более пятидесяти образцовых термопар 1-го разряда, которые эксплуатировались в течение трех лет. Оказалось, что изменение их градуировочных характеристик находилось в пределах нормы и составляло при температуре порядка 1000°C не более 6 мкВ. Таким образом, исследования показали, что платинородий-платиновые термопары, как правило, могут использоваться в качестве термопар 1-го разряда в диапазоне температур $300\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ в течение трех лет [94].

Разработка стандартных термопар была одним из основополагающих направлений развития термоэлектрической термометрии. Большая работа по расширению советского класса стандартных термопар была проведена в Институте металлургии им. А. А. Байкова и Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Здесь под руководством А. А. Рудницкого изучалась возможность создания стандартных термопар из благородных металлов [67]. В то же время широкое распространение в практике температурных измерений получили и термопары из неблагородных металлов и сплавов: хромель — алюминий, хромель — копель, медь — константан, железо — константан.

Значительное внимание уделялось развитию нестандартных термопар. Это направление термоэлектрической

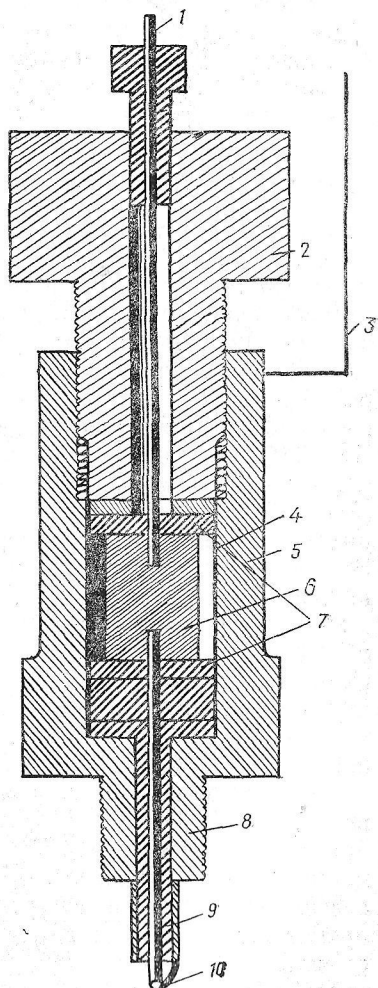


Рис. 6.5. Термопара конструкции Клейпула для измерения температуры жидкости, находящейся под воздействием высокого давления [102]:

1 — токовывод в виде константанового провода; 2 — штепсельный разъем; 3 — токовывод от железной проволоки; 4 — продольный паз; 5 — металлический корпус; 6 — стальной блок; 7 — стеклянная прокладка; 8 — резьбовой выступ; 9 — канавка; 10 — спай константановой и железной проволоки.

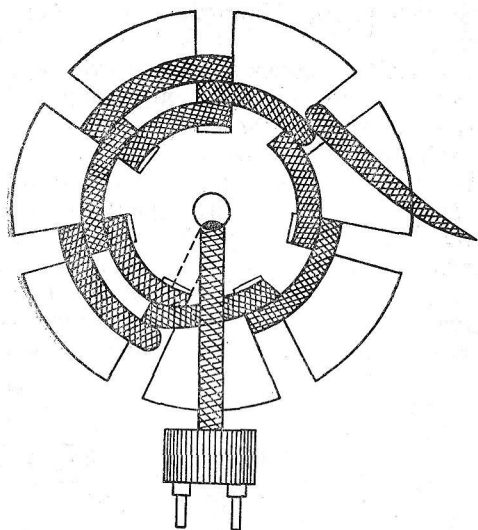


Рис. 6.6. Термопара для измерения температуры в электрических машинах [85].

ЭДС таких пар достигали $6 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [122].

В 50-х годах в Институте физической химии АН СССР разработана новая конструкция термопары из вольфрам — графита. Применяющиеся ранее термопары из этих материалов обладали двумя существенными недостатками: быстрым выгоранием рабочего конца и узким температурным диапазоном измерения (1500°C) вследствие фарфоровой изоляции. В новой конструкции применялся сменный графитовый наконечник и изоляция из порошкообразной окиси алюминия. До 1650°C термопара градуировалась сличением с платино-платинородиевой термопарой, а выше — по точкам плавления платины (1773°C) и родия (1966°C) [86]. Термопара вольфрам — графит применялась для измерения температуры в плавильной криптоловой печи. Испытания показали, что термопара такой конструкции может использоваться для продолжительных измерений температур до 2000°C .

Для изготовления высокотемпературных термопар П. С. Кислый и Г. В. Самсонов в 1959 г. предложили использовать полупроводниковые сплавы. Они показали, что сплавы карбида бора и силицида хрома с металлоподобными соединениями (карбидами, боридами) обладают линейной температурной зависимостью ЭДС в диапазоне температур от 300 до 2200°C [41].

Ряд работ советских и зарубежных физиков посвящен разработке теории термопар. В частности, расчет инерционности термопар проведен Р. Моффатом [121]; динамические характеристики малоинерционных термопар вычислены Ю. И. Ситницким [75]; точный анализ систематических погрешностей термопар в динамическом режиме, предназначенный для градуировки термопар путем сличения одноименных термоэлектродов, проведен В. Паком [60]; анализ погрешностей погружаемых термопар определялся Дж. Бауэрлем [99].

термометрии подразумевает широкий поиск конструктивных решений и материалов термопар для тех случаев, где применение стандартных термопар нецелесообразно либо по точности измерения, либо вследствие сложности условий, при которых проводятся эти измерения.

Для измерения низких температур (в диапазоне $2—30 \text{ K}$) предлагались термопары из чистой меди и меди с примесью $0,005\%$ олова. Можно было также использовать термопары из чистой меди и сплавов меди с индием, галлием, кремнием, германием, свинцом, висмутом, кобальтом и железом. Термо-

В ЭНИНе им. Г. М. Кржижановского разработана теория термоэлектрических измерений температуры потока газа большой скорости и предложены конструкции датчиков, созданных по этой методике: трубчато-угловой датчик, датчик продольного обтекания, датчик температуры полного торможения и т. п. [46]. Г. А. Семенов на основе теории индукционного метода нагрева доказал возможность применения термопар для измерения температур газов и твердых тел в переменном магнитном поле [71].

6.2. Современное развитие термоэлектрической термометрии

Технические возможности термопар. Термоэлектрические преобразователи по своим характеристикам удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к преобразователям для измерения температур. Широкий выбор современных материалов для термоэлектродов позволяет измерять температуры от 2 до 3000 К, обеспечивает высокую точность (до 0,01 К) и чувствительность преобразования (до $100 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$). Термоэлектрические преобразователи являются эффективными приборами для измерения разностей температур, которые в отдельных случаях могут составлять 10^{-7} К , их можно использовать для измерения температур малых объемов (до 10^{-3} мм^3). Термопары хорошо совместимы с высокоточными электроизмерительными приборами, а также самопишущими установками, позволяющими вести автоматическую регистрацию. Обширные теоретические и экспериментальные сведения о термопарах приведены в монографиях О. А. Геращенко и В. Г. Федорова «Тепловые температурные измерения» (1965 г.), А. Н. Гордова «Основы пирометрии» (1971 г.), И. Л. Рогельберга и В. М. Бейлина «Сплавы для термопар» (1983 г.), Р. В. Бочковского «Контактные датчики температуры» (1978 г.) в справочнике «Температурные измерения» (1984 г.) [11, 18, 19, 22, 64].

Неоднородность термоэлектрических материалов. Большую погрешность в измерения температур посредством термопар могут вносить разного рода неоднородности термоэлектрических материалов: наличие примесей, структурные дефекты, непостоянство химического состава по объему термоэлектрода и пр. [22].

Влияние термоэлектрической неоднородности на работу термопар рассматривалось, в частности, в работах Н. Н. Эргардт (1961 г.), Д. Ф. Тартаковского (1969 г.), А. М. Сироты (1972 г.), В. М. Бейлина (1976 г.). Н. Н. Эргардт разработала способ определения паразитной термоЭДС, вызванной неоднородностью термопар [95]. Д. Ф. Тартаковский провел расчет погрешности термопар, обусловленной термоэлектрической неоднородностью [83]. Позднее Д. Ф. Тартаковский совместно с А. Г. Ивановой и И. В. Шокиной изучал возможность применения вероятностно-статистических методов к исследованию такого рода погрешности термопар. Оказалось, что знание спектрального состава может упростить оценку погрешности измерений [33]. В. М. Бейлин провел теоретический анализ влияния

температурной зависимости термоэлектрической неоднородности на градуировочную характеристику термопар [6]. А. М. Сирота и А. Я. Гришков вывели формулу термоЭДС с учетом неоднородности каждого электрода. Они дали краткий анализ для случаев протяженных и единичных неоднородностей, что позволило разработать рекомендации по уменьшению влияния неоднородностей на показания термопар [23].

Обширные исследования этого вопроса проведены в Свердловском филиале ВНИИМ им. Д. И. Менделеева под руководством Б. К. Брагина. В его исследованиях была сделана первая попытка сравнительной оценки термоэлектрической однородности проволок отечественного производства из хромеля, копеля, алюминия и меди при температуре, близкой к 200 °С. Результаты анализа свидетельствовали о том, что для низкотемпературных термопар повышенной точности и надежности наиболее подходящим материалом является медь и копель [15]. Б. К. Брагин и Б. П. Павлов на основе обобщения экспериментальных и теоретических работ многих исследований рассмотрели вопрос о количественной оценке и технически обоснованном нормировании термоэлектрической неоднородности по длине стандартных проволок, выпускаемых в настоящее время [13]. Они также исследовали влияние термоэлектрической неоднородности электрода дифференциальной термопары на ее показания и пришли к выводу, что для обеспечения достаточной точности термопар при измерениях малых разностей температуры необходимо их индивидуальное градуирование и тщательный отбор термоэлектрических материалов по неоднородности [14]. Б. П. Павлов детально разработал вопрос о максимальной информационной способности контактного термодатчика. Формулы, полученные Павловым, легли в основу вычисления информационного КПД реальных термоэлектрических термометров [58].

Методы определения неоднородности термодатчиков разработаны И. И. Киренковым в 1958 г. В 1975 г. он рассмотрел вопросы термоэлектрической неоднородности, главным образом связанные с износом термодатчика при их эксплуатации [38, 39].

В Японии в 60-х годах создан метод расчета термоЭДС неоднородной термодатчика на основе преобразований Фурье. Эта теория была проверена на платинородий-платиновой термодатчике, причем погрешность расчетных данных, как отмечали Н. Такаи и С. Хатанака, составляет около 0,5 мкВ [81].

В 1969 г. американский исследователь А. Фентон сообщил о результатах исследования различных термоэлектродных материалов, применяемых для изготовления промышленных термодатчиков. Теоретический анализ позволил вывести соотношения для определения изменения характеристики термодатчика после ее эксплуатации в течение некоторого времени при определенных условиях [106].

Искажения, вносимые термодатчиками в температурное поле измеряемого объекта. В процессе измерения температуры термодатчиком между спаем термодатчика и поверхностью образца возникает тепловой поток, который при температуре выше комнатной направлен от об-

Результаты исследования погрешности измерений, появляющейся вследствие неравномерности нагрева спаев термопар, представлены в 1971 г. Г. Е. Лондоном (Ленинградский университет). Эти исследования показали, что влиянием внутренних электрических процессов (эффектов Пельтье, Томсона и Джоуля—Ленца) на температуру спаев практически можно пренебречь [51].

Влияние внешних магнитных полей. Большое значение имеет изучение погрешностей термопар при измерении температуры объектов, находящихся в магнитном поле, например, исследовании термомагнитных эффектов (Нернста—Эттингсгаузена, Риги—Ледюка и др.). В последние годы популярны сверхпроводящие соленоиды, позволяющие проводить низкотемпературные эксперименты в сильных магнитных полях, что также требует высокоточных измерений температуры с учетом влияния магнитного поля на работу термометров. Следует отметить, что еще не создана общая теория расчета такого рода погрешности, но целый ряд экспериментальных работ (К. Лоско и Г. Метте [52], Г. Сэмпл, Л. Нейрингер и Л. Рубин [127], Д. МакДональд [120], Т. Колли [114] и др.) дает общую информацию для минимизации погрешности, обусловленной влиянием магнитного поля при температурных измерениях.

Влияние электрохимического эффекта, связанного с наличием водного раствора электролита между термоэлектродами, на точность измерения температуры изучалось А. В. Голубевым (1962 г.), который продолжил исследования Б. И. Филипчака (1947 г.) и М. Элнера (1954 г.). Он также исследовал погрешности, возникающие при изменении омического сопротивления элементов измерительной цепи [24].

Определение погрешности от проводимости межэлектродной изоляции термоэлектрических термометров проведено в конце 70-х годов Н. Г. Ковальчуком. Анализ влияния шунтирующего действия межэлектродной изоляции из оксида бериллия — лучшего изолятора при температурах до 2500 °С — показал, что точность измерений при этом составляет около 100 °С [45].

Влияние реакторного облучения. Термопары, применяемые для измерения температур в условиях повышенной радиации, воздействия потока быстрых нейтронов и других факторов, связанных с радиоактивным излучением, должны обладать радиационной стойкостью, а их конструктивное выполнение должно соответствовать всем требованиям радиационной безопасности. В СССР к разработке термопар для измерения температур в реакторах приступили в 50-х годах. Один из первых термоэлектрических термометров такого рода — хромель-алюмелевый преобразователь создан под руководством В. И. Субботина. Испытания термоэлектрического прибора подтвердили пригодность термоэлементов из хромоникелевых сплавов для технических измерений с погрешностью ± 5 °С [80].

Работы, выполненные в этом направлении зарубежными исследователями, обнаружили возможность применения платинородий-платиновых, иридий-родий-иридиевых, вольфрам-ренийевых и некоторых других высокотемпературных термопар [37]. Однако наи-

более предпочтительными термоэлектродными материалами для работы в условиях ядерного облучения являются хромель и алюмель [93].

Проблема увеличения надежности термоэлектрических датчиков для специальных измерений температуры являлась предметом изучения при разработках термоэлектрических термометров в ПО «Термоприбор». Исследования советских специалистов показали, что наилучшим гермовводом для термоэлектрического термометра, работающего в условиях воздействия γ -излучений, нейтронных потоков, высоких температур, вибрации и контакта с водяным или газовым теплоносителем контура атомных энергетических установок, следует считать металлический гермоввод. Схема термоэлектрического преобразователя с металлическим гермовводом показана на рис. 6.8.

Термоэлектрическая нестабильность термопар. В процессе работы термоэлектрические характеристики термопар изменяются, вследствие чего они перестают соответствовать стандартной градуировочной характеристике. Нестабильность термопары (изменение ее выходной ЭДС со временем) является так называемой прогрессирующей погрешностью и в большинстве случаев служит главной причиной снижения точности измерений [18, 22, 64]. В зависимости от источника нестабильности

предлагаются различные методы для создания термопар, обладающих повышенной стабильностью. В частности, для повышения стабильности платинородий-платинородиевой термопары, предназначенной для непрерывного контроля температуры расплавленных и газовых сред в плавильных агрегатах, в ПО «Термоприбор» разработали защитные наконечники из карбида кремния, которые при температурах 900—1100 °С не оказывают влияния на свойства термопар [42]. Способ управления старением хромель-алюмелевых термопар предложен японскими специалистами. Он заключается в легировании хромелевых электродов примесями, снижающими погрешности термоЭДС в диапазоне от 200 до 500 °С; повышению точности способствуют термообработки термоэлектродов и повторное градуирование термопар в условиях их использования [30]. В Институте металловедения и технологии металлов

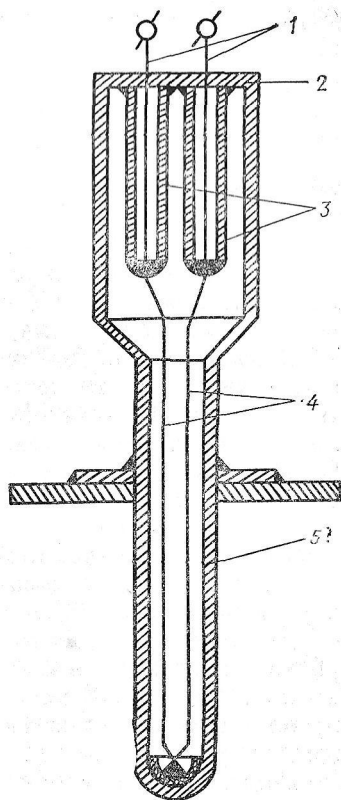


Рис. 6.8. Термоэлектрический термометр для измерений в атомных энергетических установках [43]:

1 — токовывод; 2 — основание; 3 — металлическая трубка; 4 — термоэлектрод; 5 — чехол.

(НРБ) одним из основных методов увеличения срока службы термопар считается создание подходящей атмосферы (окислительной, восстановительной — в зависимости от материала ветвей) [26].

Стандартные термопары. Особое значение вопрос временной стабильности материалов термоэлектродов имеет в случае использования для температурных измерений унифицированных стандартных термопар, отличающихся высокой воспроизводимостью результатов [18, 56].

В СССР используются пять типов стандартных термопар, а именно, термопары с хромель-алюмелевыми (тип ТХА), платинородий-платинородиевыми (тип ТПР) и вольфрам-ренийевыми (тип ТБР) хромель-копелевыми (тип ТХК) и платино-родий-платиновыми (тип ТПП) электродами. Свойства термопар хромель—алюмель и хромель—копель детально изучены группой исследователей под руководством И. Л. Рогельберга [65]. Изучение термоэлектрической нестабильности хромель-копелевых и хромель-алюмелевых термопар в течение 15—18 тыс. ч нагрева при температурах 450—900°С, а также разработка на этой основе методики прогнозирования термоЭДС на десятки тысяч часов позволили создать технологию производства термоэлектродной проволоки. Метрологические характеристики термопар из этих сплавов исследовались В. И. Лахом, А. И. Кичем, В. П. Преображенским [27, 63] и др.

Детальное исследование термопар на основе платины и платинородия проводились в 60-х годах А. А. Рудницким, Б. К. Брагиным и Ф. З. Алиевой. В настоящее время созданию термоэлектрических преобразователей типа ТПП и ТПР посвящен ряд работ, выполненных под руководством И. П. Куритныка [3, 12, 48].

Большим достижением в области термоэлектрической термометрии явилось создание промышленных термопар на основе вольфрам-ренийевых сплавов. К интенсивным исследованиям этого материала приступили в начале 60-х годов. Большой вклад в разработку и стандартизацию этих термопар, благодаря которым существенно расширился диапазон измеряемых температур (до 3000 °С), внесли работы С. К. Данишевского, Г. Б. Лаппа и Д. И. Поповой, Л. Д. Олейниковой, Б. И. Стадныка, В. И. Лаха и других исследователей. Термопары из сплавов вольфрам — рений широко используются для измерения высоких температур контактным методом в водороде, вакууме, нейтральных и окислительных средах; термоэлектрические термометры этого типа отличаются высокой стабильностью и точностью [24, 25, 49, 57, 78].

За рубежом в качестве стандартных применяются разные комбинации термоэлектродных материалов, во многих случаях совпадающие по составу с термопарами советского производства. Помимо таких термопар наиболее распространенными являются термопары железо — константан, медь — константан, нихром — никель, вольфрам — молибден. В связи с тем, что стандартные термопары различаются как материалами, так и интервалами измеряемых температур, и, кроме того, существуют некоторые различия в градуировке термопар, изготовленных из электродных материалов одинаково-

го состава, Международной электротехнической комиссией в 1975 г. предложены усредненные градуировки для основных типов термопар [4].

Особое значение унификации и стандартизации термопар придается в странах — членах СЭВ, поскольку обеспечение взаимозаменяемости, установление требований, показателей и характеристик, необходимы при широком товарообмене и специализации производства термопар.

Классификация термопар. В зависимости от диапазона измеряемых температур термопары делятся на три класса: низкотемпературные (для измерений температуры ниже 0°C), среднетемпературные (для измерения температур, не превышающих 1200°C) и высокотемпературные (для измерения температуры до 3000°C). Каждый диапазон температур налагает особые требования на тот или иной класс термопар. Кроме того, термопары подразделяются: по назначению и условиям эксплуатации — на погружаемые и поверхностные (и те, и другие могут быть стационарными или переносными); по числу зон, в которых должна контролироваться температура, — на однозонные и многозонные; по материалу термоэлектродов — на выполненные из благородных и неблагородных металлов и сплавов. Назначение термопары определяет ее конструктивные особенности. В зависимости от назначения термопары бывают с защитным чехлом или без него; герметичными или негерметичными; защищенными и незащищенными от воздействия окружающей и измеряемой сред. По устойчивости к механическим нагрузкам термопары подразделяются на виброустойчивые, ударопрочные и обыкновенные; по инерционности — на термопары большой инерционности (до 3,5 мин), средней инерционности (до 1 мин), малоинерционные (до 4 с) и ненормированной инерционности [18].

Низкотемпературные термопары. От материалов термоэлектродов для низкотемпературных термопар требуется прежде всего высокая термоЭДС. Выполнение этого требования затруднено тем, что при низких температурах этот параметр для всех металлов и сплавов существенно ниже, чем при высоких температурах. Кроме того, материалы низкотемпературной термопары должны обладать высокой пластичностью для получения тонкой проволоки диаметром 0,2—0,05 мм, поскольку толстая проволока не может быть использована при низких температурах из-за большой теплопроводности. Для измерения низких температур в основном используются железо-константан, медь-константан, медь-копель, хромель-алюмель.

Термопара из меди и константана пригодна для температурных измерений до 40 К, когда ее чувствительность еще достаточно высока и составляет $10\text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$. При понижении температуры чувствительность падает: при 10 К — $2,5\text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$, а при 4,2 К — $1,2\text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [5]. Термопарами железо-константан и хромель-константан можно измерять температуры до 20 К [9]. Хромель-константановая термопара рекомендована Национальным бюро стандартов

США для технического применения в диапазоне 75—280 К. Оба ее электрода имеют малую теплоемкость и достаточно высокую термоэлектрическую неоднородность [128].

Н. Н. Сирота, В. В. Петрашко и Ю. А. Семененко (Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР) изучили температурные зависимости медь-константановых, медь-хромелевых, хромель-копелевых, медь-копелевых и хромель-алюмелевых термопар в интервале 4—273 К. Ими установлено, что лучшими метрологическими характеристиками обладают термопары, содержащие копелевую проволоку, поэтому термопары медь — копель и хромель — копель могут быть рекомендованы для проведения низкотемпературных измерений [74].

Для измерений в диапазоне 1—80 К рекомендуются термоэлектрические термометры, у которых электроды изготовлены из серебра с добавкой золота и золота с примесью железа. Особенностью этих материалов является повышение чувствительности при понижении температуры. Л. А. Медведева, М. П. Орлова и А. Г. Рабинькин исследовали термопару на основе сплава золото-железо в качестве одного электрода и меди или хромеля в качестве другого в диапазоне температур от 2 до 273 К. Чувствительность термопары при 4 К составляла $15 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ [55].

Для температурных измерений в диапазоне 2—20 К эффективны сплавы Кондо, представляющие собой твердые растворы, в которых в обыкновенном металле в очень небольших количествах растворены переходные или редкоземельные металлы. Для таких сплавов характерна большая по сравнению со всеми остальными металлами и сплавами термоЭДС (некоторые исследователи называют ее «гигантской»). В частности, для низкотемпературных измерений В. М. Бейлиным, И. Я. Левиным, Л. А. Медведевой, М. П. Орловой и И. Л. Рогельбергом была создана термопара из сплава меди с 0,1—0,15 % железа, которая в сочетании с чистой медью или хромелем в диапазоне температур 10—273 К имела чувствительность, превосходящую по величине чувствительность широко распространенных для низкотемпературных измерений термопар с электродом из золота с добавкой железа [7]. «Гигантской» термоЭДС обладают также сплавы палладия с хромом. На основе этих сплавов создана высокочувствительная термопара для измерений в широкой области криогенных температур [8].

В настоящее время в нашей стране наиболее точным средством (погрешность $\pm 0,3 \text{ К}$) для измерения температуры в диапазоне от 70 до 273 К является термопара, составленная из стандартных образцов низкотемпературного копеля и меди. Во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева разработана образцовая медь-копелевая термопара, предназначенная для метрологического обеспечения низкотемпературных измерений с абсолютной погрешностью 0,1 К во всем температурном диапазоне [59].

Среднетемпературные измерения. Для измерений температур до 1200°С наиболее широкое распространение получили стандартные термопары хромель — копель и хромель — алюмель. Однако они

недостаточно стабильны, так как при нагреве до 500 °С в термоэлектродах из этих материалов происходят внутренние изменения, а при более высоких температурах — их окисление. Обусловленные этими причинами погрешности при измерениях на уровне 1000 °С могут достигать 10 °С в случае непрерывной работы в течение 1000 ч [18, 64, 103]. Поэтому во многих странах мира ведется исследовательская работа по расширению класса термоэлектродных материалов для среднетемпературных измерений. В Индии для измерения температур 0—250 °С употребляются термопары медь — адванс и медь — молибденит [97, 105]. В США широко используются термопары никросил-нисил, представляющие собой сплавы на основе никеля с добавками хрома и кремния (никросил) и никеля с примесью кремния и марганца (нисил). На аналогичной основе в нашей стране разработана термопара силх — силин; по сравнению с зарубежным аналогом она имеет более высокую чувствительность [64, 66, 103].

Для измерений до температур 1200—1300 °С часто используют термоэлектрические преобразователи платина-платинородий, платинородий — платинородий. Усиленные поиски в области термопарных материалов вызвали стремление заменить термопару такого типа другой, эквивалентной ей по свойствам, но более низкой по стоимости. Исследования показали, что разработать термопару-заменитель на основе благородных материалов невозможно. В связи с этим были предприняты попытки создать высокочувствительную и высокостабильную термопару из сплавов палладия — аналога платины. Следует отметить, что исследования палладия в качестве термоэлектродного материала проводились еще в начале века; в 30-х годах в СССР выпускали термопары типа паллапат (сплав палладия с золотом), однако этот сплав не обладал достаточной стабильностью. В начале 60-х годов термопары с термоэлектродами из палладиевых сплавов производили фирмы «Бейкер платинум» и «Джонсон, Матзи энд компани» (Великобритания), фирмы «Гереус» (ФРГ), «Эндельгард индастриез» и «Дженерал электрик» (США). Основным недостатком всех разработок являлась недостаточно высокая стабильность в широком интервале температур. Улучшенной стабильностью обладали термопары с термоэлектродами из платинеля (сплава палладия с платиной и золотом), а также термопары платиноиридий — палладий и серебро-палладий, однако все эти сплавы и комбинации материалов не позволяли создать термопару, которая конкурировала бы с платинородий — платиновой [82]. В настоящее время в нашей стране в результате систематического изучения термоэлектрических свойств двойных и тройных композиций на основе палладия создана термопара палладий — хром (положительный электрод) и палладий — алюминий — никель (отрицательный электрод). Эта термопара обладает удовлетворительной стабильностью, достаточной чувствительностью и большим сроком службы при температуре 1200 °С [20].

Высокотемпературные термопары. Измерение высоких температур связано с большими трудностями, которые обусловлены более высокой интенсивностью процессов диффузии, окисления, изменения

кристаллической структуры термоэлектродного вещества в этих условиях.

Термопары платинородий — платина и платинородий — платинородий являются наиболее хорошо изученными термоэлектрическими преобразователями и, как уже отмечалось, в настоящее время во многих странах их номинальные статистические характеристики стандартизованы. Термопары на этой основе широко применяются, в частности, в металлургической промышленности [18, 29, 64].

Термопары платина — платинородий и платинородий — платинородий пригодны для измерений температур до 1800 °С. Самую высокую температуру плавления среди медленно окисляющихся металлов платиновой группы имеет иридий [18]. Это позволяет изготовить термоэлектрические преобразователи для измерения температур до 2200 °С в окислительных средах. По результатам проведенных советскими специалистами исследований для промышленного использования была рекомендована термопара с электродами из сплава иридия с 50 % родия и сплава иридия с 10 % родия. Эта термопара обладает достаточной стабильностью термоЭДС и термостойкостью при высоких температурах [2].

Значительное распространение для высокотемпературных измерений получили термопары на основе сплавов вольфрам — рений и вольфрам — молибден [18].

Для температур до 2800 °С советские исследователи Г. В. Самсонов, П. С. Кислый, А. Д. Панасюк разработали ряд термопар с тугоплавкими твердыми электродами: карбид циркония — борид циркония, карбид ниобия — графит, карбид ниобия — карбид циркония [61, 70].

Пределом длительной стабильной работы металлических термопар считается 1800—1900 °С. Это связано с процессами рекристаллизации и роста зерен, неодинаковым испарением компонентов и некоторыми другими процессами, приводящими к изменению термоЭДС и снижению механической прочности термоэлектродов. Одним из перспективных направлений дальнейшего развития термоэлектрической термометрии в области высокотемпературных измерений считается использование монокристаллов тугоплавких металлов и их сплавов, что предложили в 1963 г. Б. И. Стадник, В. И. Лах и И. Ф. Паляница [77]. Чистые монокристаллы металлов и сплавов имеют, как известно, ряд уникальных физических свойств, таких как стабильность структуры, отсутствие рекристаллизации, которые не характерны для поликристаллов. Кроме того, монокристаллы молибдена и вольфрама обладают гораздо более высокой пластичностью, чем в поликристаллическом состоянии. Монокристаллы тугоплавких металлов устойчивы при работе в плазме цезия и других щелочных металлов, что важно для многих деталей электровакуумных и газонаполненных установок. Детальные исследования, проведенные в ПО «Термоприбор», показали, что применение монокристаллов в термоэлектрических термометрах обеспечивает значительное повышение их чувствительности, точности и надежности [50].

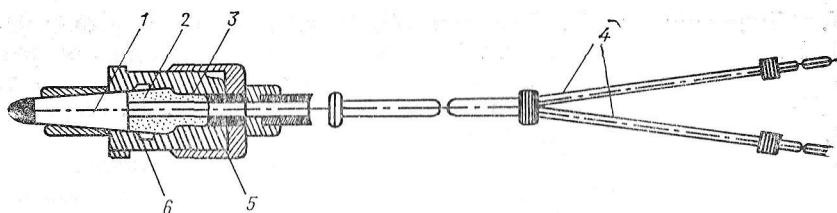


Рис. 6.9. Малоинерционная термопара [44]:

1 — конический изолятор; 2 — гайка; 3 — корпус термопары; 4 — вывод термопары; 5 — слой стекла; 6 — высокотемпературная замазка.

Инерционность термопар. Для практического использования термопар важным параметром является их тепловая инерция. Детальному изучению инерционности термопар посвящены исследования Н. А. Ярышева при разработке им теоретических основ измерения нестационарных температур [96]. Однако для теоретических построений применяют идеализированные модели, которые существенно отличаются от реальных термопар. Поэтому численные значения динамических характеристик термопар в настоящее время в основном определяются экспериментально. Для экспериментального определения динамических характеристик термопары используют несколько приемов: а) скачкообразное изменение температуры среды (регулярный режим 1-го рода); б) линейное изменение температуры (регулярный режим 2-го рода); в) периодическое изменение температуры среды по гармоническому закону. Первый и третий методы на практике осуществляют, перемещая спай термопары из среды с одной температурой в среду с другой температурой, как это было предложено В. П. Бобковым и Е. В. Номофиловым (1966 г.). Развитие экспериментальной техники позволило значительно усовершенствовать методику измерения динамических характеристик микротермопар. Так, югославские исследователи В. Пислар, Н. Афган, М. Стефанович (1969 г.) для нагрева спая микротермопары, размещенной в потоке жидкости, использовали прерывистый пучок света. Ж. Дели, Р. Сэмерия и Ж. Фламан, сотрудники французской фирмы СЕА (1972 г.), применяли для скачкообразного нагрева спая рубиновый лазер, время нарастания мощности которого не превышало 1 мкс [72].

Микротермопары. Снижение инерционности термопар — важное направление конструктивного развития термоэлектрических преобразователей. Одним из путей создания малоинерционной термопары является их изготовление без защитного чехла. Примером служит разработанная в ПО «Термоприбор» малогабаритная малоинерционная термопара с открытым горячим спаем (рис. 6.9) для измерения быстроменяющихся температур горячих газов [44]. Микротермопары являются эффективными приборами для получения информации о структуре неравновесных двухфазных потоков. С помощью микротермопар можно получить средние по времени и наиболее вероятные значения температуры обеих фаз. Г. Г. Трещев одним из первых (1957 г.) использовал микротермопару для измерения распределения температуры в потоке. Аналогичные измерения проведены

П. Джирджи и В. Кларком (1964 г.), Г. Г. Бартоломеем и В. М. Чантуриным (1970 г.). Ряд работ, посвященных термопарному методу исследования неравновесных двухфазных потоков, выполнен в 70-х годах в Физико-энергетическом институте В. В. Сергеевым, В. А. Ремизовым, И. С. Бухтеевым и др. [72].

При проведении научных исследований часто возникает потребность в миниатюрных термопарах, характеризующихся низкой инерционностью и высокой надежностью. Такие датчики используются для изучения тепловых явлений при литье изделий из резиновых смесей, при определении температурных режимов гидроприводов различных механизмов, рабочая среда которых находится под высоким давлением, при исследовании нестационарного конвективного теплообмена в замкнутых объемах и т. п. Работы по проектированию

таких датчиков, в частности, велись в Красноярском политехническом институте А. К. Федюковичем и Ю. В. Видиным. Они создали термоэлектрический термометр из хромеля-копеля с термоэлектродами переменного сечения для изучения быстропротекающих тепловых процессов при температуре, не превышающей 500 °С. В качестве оболочки термометра служили медицинские инъекционные иглы [87].

Миниатюрная гибкая термопара для измерения температуры стенки со сложной геометрией разработана А. А. Фрактовниковым, Г. И. Гушиным, И. П. Масловым. Термопара обладает высокой гибкостью, что позволяет накручивать ее на стержень диаметром 1—1,5 мм [89].

Тонкопленочные термопары. Отдельное направление создания малоинерционных термопар представляет разработка тонкопленочных термоэлектрических термометров. Ряд исследований, в этой области провели в начале 70-х годов в Харьковском авиационном институте Д. Ф. Симбирский, Л. С. Григорьев и А. В. Олейник. Созданные здесь тонкопленочные термопары применяются для исследования температурных полей, измере-

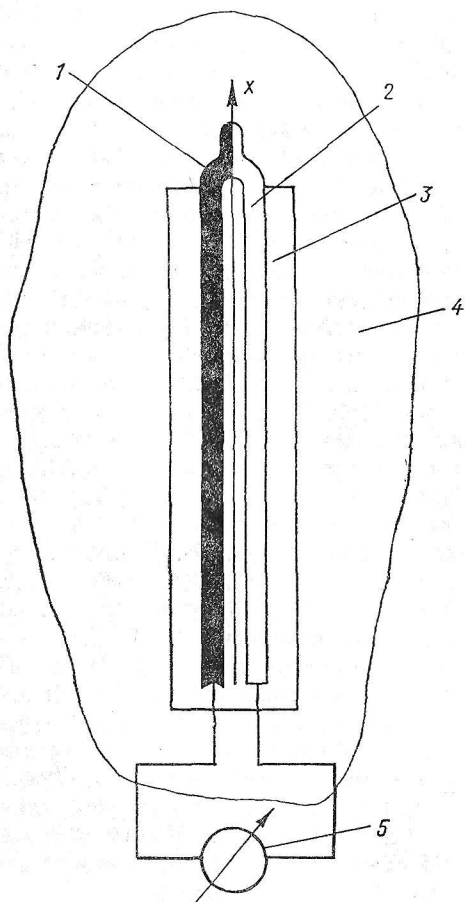


Рис. 6.10. Тонкопленочный термоэлектрический приемник [73]:

1, 2 — пленочные термоэлектроды; 3 — подложка-изолятор; 4 — деталь; 5 — измеритель термоЭДС.

ния температур на поверхности деталей, обтекаемых высокотемпературным нестационарным газовым потоком. Разработана полупроводниковая термопара, одним из электродов которой является материал детали (рис. 6.10). На поверхность детали наносится пленка изолятора, размеры которой определяются расстоянием от точки измерения температуры (спая термопары) до места съема сигнала. На изоляционную пленку наносится металлический пленочный электрод [73].

Пленочная термопара железо — никель, используемая при измерениях стационарных и нестационарных температурных полей, а также контроле температур во время напыления, отжига или исследования тепловых процессов в тонких магнитных пленках, разработана в 1976 г. в Институте химической физики АН СССР М. Г. Мальбиным, О. П. Павлюченко, В. Ю. Яковчуком [54]. Удобный температурный датчик для изучения сверхпроводимости представляет собой низкотемпературную тонкопленочную термопару (медь — сплав меди с железом), созданную О. М. Игнатьевым, М. Ф. Степко, В. Ю. Таренковым. В диапазоне температур 4,2—11 К чувствительность термопары постоянна и составляет $9 \text{ мВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [34].

Тонкопленочные термопары для дифференциального термического анализа разработаны В. Кингом, С. Камилли, А. Финдейсом. Термопары изготавливались катодным распылением на пластинку из кварца тонкого слоя золота, на который гальваническим путем наносился слой никеля. Применение таких термопар давало возможность исследовать образцы массой (5—10) 10^{-6} кг [112].

Одним из перспективных методов повышения чувствительности термоэлектрических термометров является их конструктивное объединение с другими типами температурных датчиков. Дифференциальная термопара, измерительный спай которой представляет собой бусиновый термистор, создана в Софийском университете (БНР) С. Ивановым и Л. Вацкичевым (1967 г.). Подбор внутреннего сопротивления измерительного спая, осуществляемый таким образом, чтобы оно изменялось с температурой по экспоненциальному закону, обусловил высокую чувствительность термопары в диапазоне 300—450 К [31]. Японские специалисты создали термоэлектрический термометр сопротивления и термоэлектрический транзисторный преобразователь [91, 92].

Примеры применения термоэлектрических термометров. Термопары служат эффективным средством для диагностики низкотемпературной неравновесной плазмы. Возможности термопарного метода для этих целей, а также его погрешности были детально проанализированы в работе Ю. А. Иванова, Ю. А. Лебедева и В. Н. Трофимова (1979 г.) [32].

Термопары входят в комплекс аппаратуры по изучению физических свойств земной коры. Точные термоэлектрические датчики для геокриологических исследований разработаны в начале 60-х годов А. В. Голубевым. К этим приборам относятся грунтовая термопарная установка для круглогодичной регистрации температуры в грунте на глубине до трех метров и термопарный комплект для измерения температуры снежного покрова.

Для измерения средней температуры почво-грунта разработана установка, получившая название «термопаук». Она представляет собой термобатарею, измерительные спаи которой устанавливаются на поверхности грунта, а спаи сравнения погружены в среду с постоянной температурой. В данной конструкции используется предложенная А. В. Голубевым (1960 г.) методика дистанционного измерения без предварительной градуировки измерительного спаи, что возможно при наличии двух термоспаев сравнения, которыми задаются два определенных значения температуры [21].

Работа термонары как датчика температуры в системе автоматического регулирования режимов резания исследована Е. В. Дудкиным и А. Л. Плотниковым. Опыты проводились на универсальном токарно-винторезном станке, оснащенном бесступенчатыми приводами главного движения и подачи. При обработке стали резцами с твердосплавными пластинами температура регистрировалась непрерывно с помощью осциллографа [28]. Аналогичные экспериментальные исследования естественных термонар, образованных поверхностью, на которую воздействует резец, и проволокой, выполнили японские специалисты Т. Китагава и Т. Сиракаси [113].

Применение термонар для регулировки высокочастотного нагрева изучено американским исследователем А. Раффом [126].

Термонара хромель — алюмель была выбрана в качестве датчика температуры при испытаниях искусственных спутников, производимых в камере СИМЛЕС, находящейся во Французском космическом центре в Тулузе и представляющей самую большую в Западной Европе камеру имитации космических условий [104].

Широко применяются термоэлектрические преобразователи в медицинских целях. В частности, разработаны быстродействующие термоэлектрические приборы для измерения температуры барабанной перепонки; термоэлектрический зонд для измерения температуры различных органов, в котором чувствительный элемент с помощью штепсельного разъема подключается к рукоятке, соединенной кабелем с приборами питания, обработки сигнала и индикации [109, 111].

Перечисленные примеры не ограничивают область применения термоэлектрических термометров, которые на современном уровне техники определяют развитие термометрии в целом.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРИЕМНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

7.1. История развития

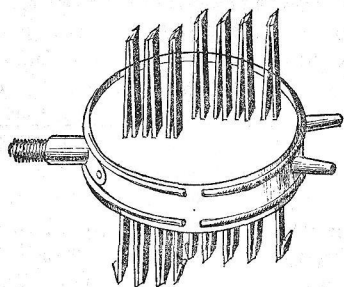
Стимулом для создания термоэлектрических приемников излучения послужили работы по исследованию инфракрасных лучей, обнаруженных в 1800 г. немецким ученым В. Гершелем. Первый термоэлектрический прибор для выявления невидимых тепловых лучей изготовлен в 1830 г. итальянскими физиками Л. Нобили и М. Меллони. Основными элементами прибора (рис. 7.1), получившего название термомультипликатор, явились видоизмененная термобатарея Х. Эрстеда и Ж. Фурье и гальванометр, который специально разработал для этих целей Нобили. О высокой чувствительности термомультипликатора свидетельствует тот факт, что прибор с термобатареей из 38 элементов висмут — сурьма реагировал на тепло тела человека, находящегося на расстоянии 9—40 м [28, 70].

Термомультипликатор Нобили и Меллони использовался для исследования источников теплового излучения, законов распространения лучистого тепла в различных средах.

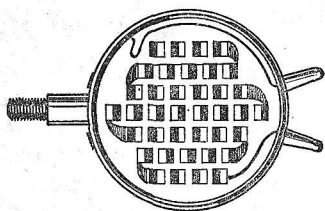
Область применения термоэлектрических приемников излучения расширялась по мере их совершенствования. В частности, в 1869 г. в Англии лорд Росс, сын известного изготовителя телескопов В. Парсона, использовал термоэлектрический инфракрасный датчик для астрономических наблюдений [72]. В 1876 г. русский исследователь О. Фрелих разработал пиргелиометр, в котором приемником радиации служила термоэлектрическая батарея. По-видимому, это был первый опыт применения термоэлектрических устройств в актинометрии [38].

Новым шагом в развитии термоэлектрических приемников излучения явился «терморadiометр». Его работа впервые продемонстрирована в 1886 г. на заседании Французского физического общества исследователем Ж. Д'Арсонвалем. Устройство представляло собой аperiодический гальванометр, в котором проволочным передвижным контуром служила рамка, составленная из двух металлов. Измеряемое излучение попадало на один из спаев и вызывало в цепи рамки термоэлектрический ток, отклоняющий рамку от положения равновесия. Терморadiометр Д'Арсонваля характеризовался высокой чувствительностью благодаря низкому общему сопротивлению прибора [31].

В 1888 г. устройство на аналогичном принципе действия сконструировал английский физик-экспериментатор Ч. Бойс. Его



а



б

Рис. 7.1. Термомультипликатор Нобили и Меллони [70]:

а — общий вид; б — схема соединения термопар в термобатарею.

«микрорадиометр» при использовании зеркального рефлектора с фокусным расстоянием 40 см регистрировал лучистую энергию в 150 000 раз слабее потока, доходящего от Луны до поверхности Земли во время полнолуния [6, 37].

Усовершенствование микрорадиометра явилось одним из конструктивных направлений развития термоэлектрических приемников излучения, сформировавшихся в конце XIX — начале XX ст. К данному направлению относятся разработки Ф. Пашена (1893 г.), У. Кобленца (1906, 1921 гг.), Г. Шмидта (1909 г.), Г. Рубенса и Г. Холльнагеля (1910 г.), А. Фунда (1912 г.), Г. Геттнера (1918 г.), Г. Витта (1920 г.). Микрорадиометры этих исследователей отличались различным сочетанием металлов для термопар, конфигурацией и размерами термоэлектрических контуров [40]. Широкому распространению термоэлектрических приемников такого типа препятствовали конструктивные трудности изготовления гальванометра с термоэлектрической рамкой.

Более удобным и универсальным оказался метод измерения лучистых потоков, предложенный первоначально Меллони и Нобили, в котором радиационный термоэлемент или термостолбик объединялся в систему со стандартным, отработанным, хорошо зарекомендовавшим себя на практике электроизмерительным прибором. Этот метод лег в основу отдельного направления развития термоэлектрических приемников излучения.

При изготовлении термостолбиков из металлических веществ высокая чувствительность достигалась за счет уменьшения толщины проволок, составляющих пару. Этот способ разработан немецким физиком Г. Рубенсом в 1898 г. (рис. 7.2). Дальнейшее развитие тонкопроволочные термостолбики получили в работах У. Кобленца (1907, 1908, 1912—1914, 1922, 1932 гг.), Ф. Пашена (1910 г.), Э. Иогансена (1910 г., 1913 г.), О. Рейнкобера (1911 г.), А. Фунда (1912 г.), Г. Витта (1924 г.), Г. Кефера (1928 г.), (1929 г.), Б. Ланге и В. Геллера (1929 г.), К. Картрайта (1937 г.) [10, 37, 40, 48, 51, 63, 64].

Технологию изготовления проволочных радиационных термоэлементов в этот период разрабатывали также М. А. Лукомская, М. А. Ле-

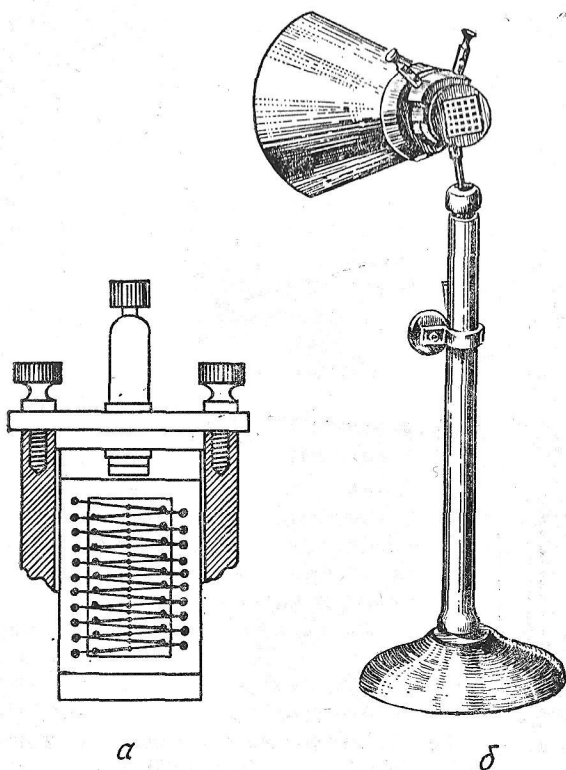


Рис. 7.2. Приемник излучения Рубенса [37]:
 а — конструкция термобатареи; б — общий вид.

витская, Ф. Файерстоун, Ч. Брэккет, Э. Мак-Алистер, Дж. Стронг [26, 34]. Сотрудники Ленинградского физико-технического института М. А. Левитская и М. А. Лукомская нашли удачный способ изготовления низкоомного термостолбика из висмута и теллура. Для уменьшения сопротивления теллуристой ветви была придана форма конуса, к вершине которого подносилась нагретая тонкая стеклянная трубка с висмутом. В месте соединения металлов образовывалась капелюшка сплава теллура с висмутом диаметром около 0,2 мм. Чувствительность такого радиационного термоэлемента почти в семь раз превышала чувствительность широко использовавшихся термостолбиков из железа и константана [27].

Повышение чувствительности термоэлектрических приемников излучения являлось одной из главных задач. Особая заслуга в развитии техники измерения лучистой энергии принадлежит П. Н. Лебедеву (1902 г.), который поместил радиационный элемент в вакуум (рис. 7.3) [25]. Работа Лебедева легла в основу изготовления вакуумных термоэлементов, которые не потеряли свое значение и в настоящее время.

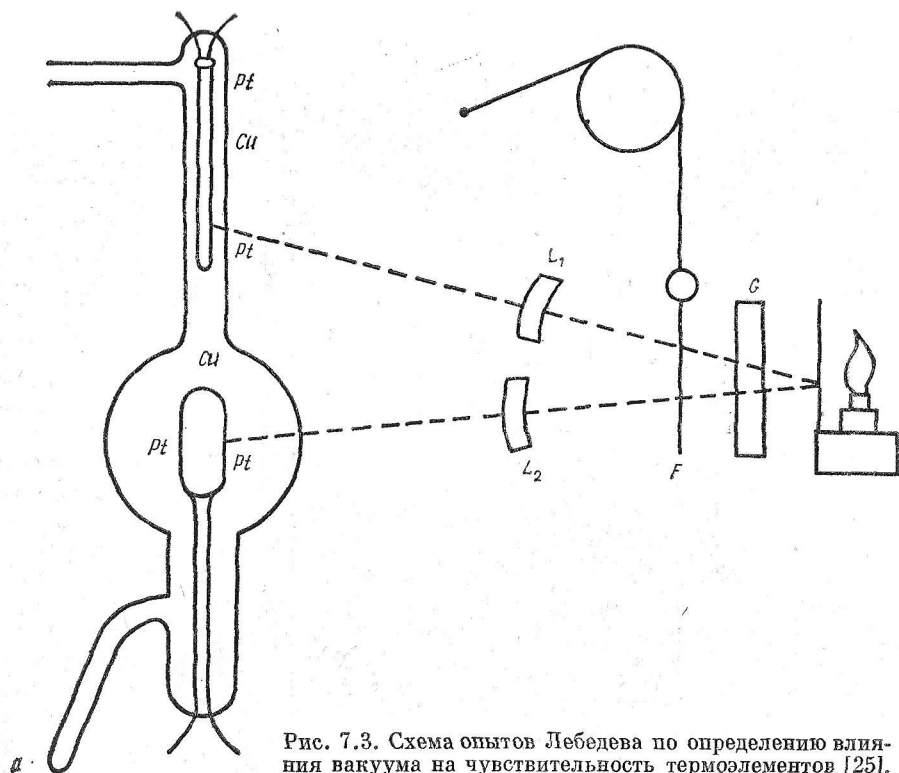


Рис. 7.3. Схема опытов Лебедева по определению влияния вакуума на чувствительность термоэлементов [25].

Увеличение чувствительности радиационных термоэлементов шло по пути улучшения теплоотвода с холодных спаев. Принцип использования массивных холодных спаев впервые описан В. Моллем (1908 г.) [40]. Э. Иогансен использовал этот принцип в термоэлементе собственной конструкции, прикрепляя к холодным спаям массивные медные колодки. Дальнейшее развитие этот метод получил при изготовлении термостолбиков из тонких полос металлов. Первый термоэлемент из тонких железных и константановых полос толщиной 2 мкм изготовлен в 1910 г. Ф. Пашеном. Полоски манганина и константана, спаянные серебром и провальцованные до толщины 1 мкм, использовали в своих работах В. Молль и Г. Бургер (1923, 1925 гг.). Быстродействие термостолбиков Молля и Бургера составило 2—3 с. В течение длительного времени эти устройства, выпускаемые фирмой «Киш энд Зонен», считались наиболее чувствительными термоэлектрическими приемниками излучения [10, 69].

Развитие технологии изготовления быстродействующих термоэлектрических приборов для измерения излучения привело к созданию тонкопленочных радиационных элементов. Электролитический метод получения термоэлементов такого типа был детально разработан в 1920 г. английскими исследователями В. Вильсоном и Т. Элпс. Этот метод использован в работах Г. Мюллера (1931 г.), Х. Керсте-

на (1932 г.) и Р. Шаффера (1932 г.), А. Гройса и Дж. Тоумса (1942 г.) [10, 57, 65, 81]. Одним из первых, кто применил для изготовления радиационных термоэлементов катодное распыление, были Э. Клеменсевич и З. Вансевич (1931 г.). Метод испарения элементов в вакууме применили в тонкопленочных термоэлектрических детекторах Г. Бургер и П. Ван Ситтер (1930 г.), М. С. Зельцер (1936 г.) [10, 66]. Этот же метод с использованием масочной технологии был положен в основу тонкопленочных термостолбиков Э. Джонсона и Л. Харриса (1934 г.), Л. Роусса и Э. Дакуса (1945 г.) [56, 60, 74].

В 1941 г. английский исследователь Э. Шварц предложил в качестве материала для радиационных термоэлементов использовать полупроводниковый материал, характеризующийся высоким коэффициентом термоЭДС, низкими коэффициентами сопротивления и теплопроводности [75].

Чувствительность игольчатой термопары Шварца, ветви которой представляли металлические электроды с полупроводниковыми наконечниками, составляла $60 \text{ мкВ} \cdot \text{мкВт}^{-1}$, что почти на порядок превышало чувствительность известных к тому времени радиационных термоэлементов. В 1952 г. английская фирма «Хильгер-Ваттс» приступила к промышленному выпуску термостолбиков такого типа, причем эти устройства, имеющие торговую марку «Хильгер-Шварц», широко применяются и в современных спектрометрах видимого и инфракрасного излучения [1, 47].

Повышение чувствительности термоэлектрических приемников излучения может быть также достигнуто за счет усиления напряжения, полученного на спаях термоэлемента, или увеличения отклонения стрелки гальванометра, вызванного термотоками. Первый метод, дающий усиление от десятков тысяч до миллиона раз, применяли, в частности, Г. дю Прел (1923 г.), Э. Вурлих (1931 г.). Этот метод заключается в том, что быстро прерываемый ток от термопары после прохождения через повышающий трансформатор подается на сетку электронной лампы и после усиления и выпрямления измеряется гальванометром.

Метод увеличения отклонения стрелки гальванометра, который использовали Ф. Матосси (1931 г.), Л. Бергман (1932 г.), состоит в перемещении зайчика от зеркальца гальванометра по поверхности фотоэлемента. Уменьшение или увеличение освещаемой поверхности фотоэлемента соответственно влияет на величину фотоэлектрического тока, измеряемого вторым гальванометром. При использовании гальванометра чувствительностью 10^{-8} А сигнал радиационного термоэлемента может усиливаться в 10^4 раз [10].

В некоторых случаях фотоэлемент замещался дифференциальным термоэлементом (термореле), у которого оба спая близко расположены. Одна из первых конструкций термореле была создана Моллем и Бургером. Термореле для усилителей разрабатывали также Цернике (1927 г.) и К. Картрайт (1931 г.) [40, 49, 68].

В начале 30-х годов в США приступили к разработке так называемых резонансных радиометров, состоящих из двух чувствительных

гальванометров с идентичными термоэлементами и маятниками. В этом направлении работали Дж. Гарди, А. Фунд, Ф. Файерстоун [40, 55, 71]. По данным Гарди, чувствительность резонансного радиометра в 90 раз превышает чувствительность термоэлемента Молля. Однако широкое распространение резонансные радиометры не получили вследствие того, что изготовление термоэлементов с идентичными параметрами являлось трудной задачей. Кроме того, успехи в разработке электронных усилителей переменного тока позволили упростить конструкции высокочувствительных термоэлектрических приемников излучения и оказали заметное влияние на развитие техники измерения лучистых потоков в целом [40].

Разработка и совершенствование конструкций термоэлектрических приемников излучения происходили параллельно с развитием теории. В 1910 г. датский физик Э. Иогансен опубликовал работу, в которой была представлена теория приближенного расчета радиационного термоэлемента и его основных параметров [62]. Иогансен ввел понятие чувствительности приемника излучения и доказал, что ее величина зависит от трех факторов: от чувствительности гальванометра, размера и качества спаев, а также от выбора параметров материала проволоки. Формулы Иогансена получены в предположении, что чувствительность гальванометра пропорциональна корню квадратному из его сопротивления и градиент температуры по всей длине проволоки один и тот же, т. е. он не учитывал потери тепла на излучение, конвекцию и теплопроводность. Согласно Иогансену, чувствительность приемника прямо пропорциональна корню квадратному из площади приемной площадки и коэффициенту термоЭДС и обратно пропорциональна корню квадратному из произведения излучательной способности материала приемной площадки на абсолютную температуру спаев в кубе и корню квадратному из отношения удельной теплопроводности к удельной электропроводности материала термопары. Формулы для сопротивления гальванометра и для радиуса проволок в настоящее время известны как условия Иогансена для рационально сконструированного приемника излучения [10, 19].

До 1926 г. считалось, что исключение возмущений, от которых зависит минимальная обнаружительная способность прибора, является просто вопросом точности экспериментальной техники. Г. Исинг первым отметил, что экспериментальная техника зашла так далеко, что во многих случаях минимальная обнаружительная способность определяется флуктуациями неизбежного броуновского движения [26].

Вопрос о естественном пределе чувствительности рассмотрен в работах М. Черни (1932 г.), В. Л. Грабовского (1933 г.), К. Картрайта (1931, 1934 гг.), Цернике (1933 г.) [10]. Черни вывел формулу для расчета КПД радиационного элемента. Он отмечал, что в системе радиационный термоэлемент — гальванометр чрезвычайно малая часть энергии излучения подвергается преобразованию в процессе измерения [52].

Интересной явилась работа К. Картрайта (1934 г.), содержащая расчеты чувствительности термоэлектрического приемника излучения. В отличие от других исследователей, К. Картрайт произво-

дил расчет термоэлемента в сочетании с гальванометром, что имело особенно важное практическое значение [10, 50]. Расчет тонкопленочного радиационного термоэлемента представлен в 1934 г. Л. Гаррисом [59].

В 30-х годах теория Иогансена получила дальнейшее развитие в исследованиях Ф. Файерстоуна, Э. Мак-Алистера, Ч. Брэккета, Дж. Стронга, Г. Фишера [10, 54, 78].

Большое значение для теории расчета приемников излучения имела работа В. Ф. Коваленко (1938 г.) [17]. Воспользовавшись математической теорией термодинамики, разработанной в 1935 г. А. Тихоновым, и результатами исследований инерции термоэлементов, проведенными П. В. Черпаковым и Г. И. Франкфуртом в 1937 г., Коваленко показал, что основные параметры радиационного термоэлемента, а именно его чувствительность и инерционность, с большой точностью определяются через температуру спаивания, причем температура спаивания, время установления которой определяет инерционность, должна считаться функцией времени.

Теория термоэлектрических приемников излучения получила отражение также в работах Дж. Милоша и Х. Ван дер Велдена (1943 г.), Х. Даунта (1945 г.), М. Голея, Р. Джонса, В. Левиса, Д. Хорнига и В. О'Кифа (1947 г.), П. Феллджета (1949 г.) и др. [53, 61]. Актинометрия явилась одной из первых областей широкого применения термоэлектрических приемников излучения.

Как уже отмечалось, первый актинометрический прибор сконструирован русским исследователем О. Фрелихом, однако его работа не получила большой известности. В 1896 г. термоэлектрический пиргелиометр (рис. 7.4), представляющий собой абсолютный прибор компенсационного типа с термоэлементом из константана и меди, изготовил К. Ангстрем. В 1905 г. Международная метрологическая организация рекомендовала повсеместное использование пиргелиометра Ангстрема как эталона при измерении солнечной радиации [6, 29, 43].

Первый термоэлектрический балансометр был создан в 1910 г. Г. Каллендером. В 1914—1915 гг. У. Кобленц на сконструированном им актинометре произвел измерения светлых и темных пятен на поверхности Юпитера, двух спутников Юпитера, колец Сатурна и одной из планетарных туманностей [37].

Особо интенсивное развитие термоэлектрическая актинометрия получила в 20—30 годы, причем разработанные в этот период конструкции многочисленных и разнообразных актинометрических приборов не потеряли своего значения и в настоящее время. Большая заслуга в этом принадлежит советским исследователям С. С. Савинову, Ю. Д. Янишевскому, Н. Н. Калитину и др., работы которых выдвинули Советский Союз в число ведущих стран в области актинометрического приборостроения [14, 35, 43].

Использование радиационных термоэлементов в инфракрасных спектрометрах впервые осуществлено в конце XIX в. Г. Рубенсом. К концу 20-х годов инфракрасная спектрометрия стала широко применяться. В призменных спектрометрах для измерений в корот-

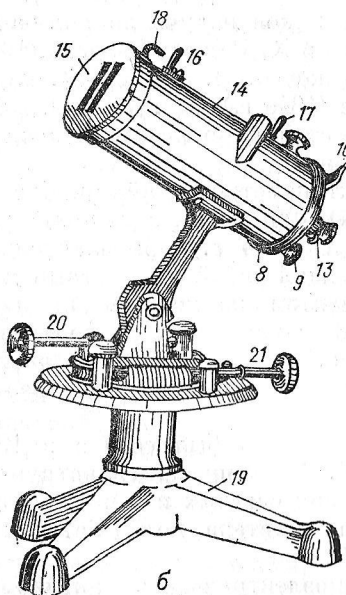
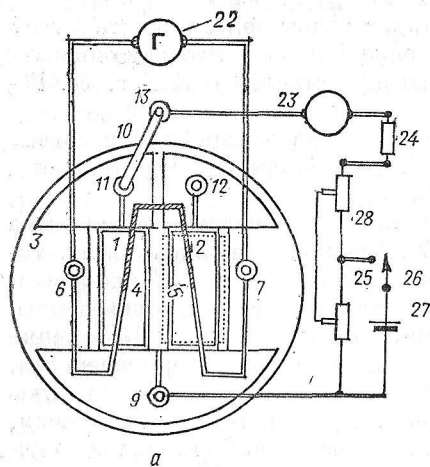


Рис. 7.4. Пиргелиометр Ангстрема [6]:

a — схема; *b* — общий вид; 1, 2 — приемная манганиновая пластинка; 3 — эбонитовая рамка; 4, 5 — спай дифференциальной термопары; 6, 7 — клемма цепи дифференциальной термопары; 8 — эбонитовый корпус; 9 — общая силовая клемма; 10 — переключатель; 11—13 — ламели переключателя; 14 — трубчатый кожух; 15 — щиток; 16, 17 — прицельное устройство прибора; 18 — крючок затвора щитка; 19 — штатив; 20, 21 — установочный механизм; 22 — гальванометр; 23 — амперметр; 24 — балластное сопротивление; 25, 26 — выключатель; 27 — батарея; 28 — регулировочный реостат.

коволновой части спектра инфракрасного излучения использовались термоэлементы Хильгера и Молля (в спектрометрах фирм «Эллис» и «Молль»). Спектрометры с термостолбиками Молля выпускала также фирма «Кипп энд Зонен». Эти приборы являлись приборами с автоматической регистрацией. Дифракционный спектрометр с решеткой, очень удобный для изучения длинноволновой части спектра, разработан в 1927 г. американским исследователем Р. Беджером. Спектрометр по схеме Фунда сконструировал М. Черни, усовершенствованная конструкция появилась двумя годами позже. Этот спектрометр с микрорадиометром был предназначен для области 40—100 мкм. Ряд конструкций спектрометров с автоматической регистрацией разработан А. Фундом (1927 г.), Ч. Брэккетом и Э. Мак-Алистером (1930 г.), М. Черни, А. Турнером, В. Плеттигом (1930 г.), Дж. Гарди (1931 г.), Х. Рэндаллом и Дж. Стронгом (1932 г.), Дж. Бар-

сом и Т. Боулингом (1932 г.) [40, 80]. Следует упомянуть о спектрометрах Р. Барнеса (1934 г.), Х. Рэндалла и Ф. Файерстоуна (1938 г.), К. Фьюзона, Х. Рэндалла и Д. Деннисона (1939 г.) [67]. В 30-е годы термоэлектрические вакуумные термостолбики получили такое широкое распространение, что, по свидетельству Дж. Стронга, «они применяются в инфракрасной спектроскопии чаще, чем все радиометрические приборы других типов, вместе взятые» [34, с. 225].

Как известно, излучение может служить мерой температуры тел. Возможность использования радиационных термоэлементов для дистанционных измерений температуры была продемонстрирована в ис-

следованиях О. Луммера и Э. Прингсгейма (1899, 1901 гг.), Э. Бенедикта (1915 г.), К. Шефера (1916 г.). За рубежом конструкции пирометров с термостолбиками разрабатывали Дж. Кюри (1931 г.), Дж. Гарди (1934—1937 гг.), Р. Сордал (1936 г.), П. Дайк (1938 г.), Дж. Стронг (1939 г.). Наибольшее распространение получили радиационные пирометры Т. Гаррисона, выпускаемые с начала 40-х годов фирмой «Браун инструмент» (США). Эти радиационные пирометры отличались высоким быстродействием и стабильностью показаний [5].

В нашей стране в начале 30-х годов освоено производство термоэлектрических пирометров [13]. Для исследования лучистого теплообмена в точном производстве в 1936 г. разработан радиационный пирометр на основе гипертермопары медь-константан. Чувствительность устройства составляла 32 мВ на 100 °С, быстродействие — 15 с, точность — 0,1 °С [13].

Патентная литература 1910—1920 гг. содержит предложения по созданию ИК-приборов обнаружения кораблей, самолетов и людей, а также систем секретной связи, активных систем обнаружения, устройств для наведения авиаторпед и дистанционного измерения температуры [36].

Во время первой мировой войны исследования в области военного применения ИК-техники привели к разработке и испытанию в полевых условиях нескольких экспериментальных образцов систем связи. Поисковые системы, разработанные в этот период, могли обнаружить самолеты на расстоянии до 1,5 км, а живую силу противника — 300 м [36].

В первых тепловизорах использовались термоэлементы и болометры. Эти приемники с высокой обнаружительной способностью, не селективностью, что очень важно в использовании тепловизионных устройств, не требовали охлаждения и имели простую конструкцию. Но их применение в современных тепловизорах ограничено большой постоянной времени 10—100 мс [33].

Термоэлектрический приемник излучения для обнаружения айсбергов разработан в 1914 г. американским исследователем Р. Паркером. В 1915 году Л. Беллингхэм создал термоэлектрическое устройство для обнаружения айсбергов, пароходов и других горячих и холодных объектов. В статье С. Хоффмана («Физикал Ревью», 1919 г.) «Обнаружение невидимых объектов по тепловому излучению» указывалось на возможность обнаружения самолета на расстоянии 1600 м.

В патенте США за 1949 г. описывается тепловой детектор для обнаружения кораблей, устанавливаемый на подводных лодках, у которого приемником радиации служит термостолбик (Э. Мартин, Дж. Скотт). В 1941 г. в Англии также проводились опыты по обнаружению кораблей термоэлектрическим методом [36].

В военных целях невидимые тепловые лучи применялись, в частности, для разведки — перед окопом вблизи своих проволочных заграждений располагали весьма чувствительные термоэлементы медь-никелин, висмут-сурьма (1936 г.) [4].

Впервые тепловизионная с использованием термоэлектрических датчиков была применена в первой мировой войне 1914—1918 гг. Не-

мелкие наблюдательные установки в Остенде позволяли обнаружить британские миноносцы на расстоянии до 10 км в ночных условиях. Пеленгация кораблей облегчалась тем, что на полном ходу их трубы раскалялись докрасна [23].

7.2. Современное состояние в области термоэлектрических приемников излучения

Термоэлектрические приемники излучения не потеряли своей актуальности, несмотря на то, что за последние пятьдесят лет появилось достаточно большое число других типов приборов для измерений лучистых потоков, превосходящих термоэлектрические детекторы по ряду параметров, например, по чувствительности и быстродействию.

Современные термоэлектрические приемники излучения классифицируют по таким основным признакам: используемый тип термоэлемента (термопарный, анизотропный, вихревой, короткозамкнутый, слоистый); материал термоэлемента (металл, полуметалл, полупроводник); конструкция термоэлемента (проволочная, ленточная, штыревая, пленочная, спиральная и т. п.); количество термоэлементов (одиночный, дифференциальный, батарейный, матричный). Кроме того, приемники излучения отличаются по количеству, конструкции и материалу коллекторов, по взаимодействию с окружающей средой, по областям применения.

При расчете термоэлектрический приемник излучения рассматривают как устройство, имеющее приемную площадку и термопару с термостатируемыми холодными спаями; свойства приемника описываются соотношениями между его выходными и входными характеристиками. К наиболее важным параметрам термоэлектрических приемников излучения, которые определяют качество устройства, относятся интегральная чувствительность, обнаружительная способность и постоянная времени [1, 41].

Вольт-ваттная чувствительность S_U равна отношению электрического напряжения на выходе U к мощности излучения на входе W :

$$S_U = \frac{U}{W}.$$

Постоянная времени τ является параметром, характеризующим тепловую реакцию приемника на изменение мощности потока излучения. Для простейших моделей приемников постоянная времени определяется как отношение теплоемкости C термоэлемента к его теплопроводности κ_0 , причем и теплоемкость, и теплопроводность являются сложными функциями частоты:

$$\tau = \frac{C}{\kappa_0}.$$

Обнаружительная способность D^* представляет собой величину, обратную эквивалентной мощности шумов (порогу чувствительности) P_0 , нормированную по площади приемника s и полосе пропускания Δf , в которой измеряются шумы:

$$D^* = \frac{\sqrt{s \Delta f}}{P_0}.$$

Для одноэлементного термопарного приемника эта величина определяется выражением:

$$D^* = \frac{\varepsilon_0^{1/2}}{4(k_0\sigma_B)^{1/2} T^{5/2} \left[1 + \frac{2}{Z_0 T} + \frac{2}{Z_0 T} (1 + Z_0 T)^{1/2} \right]^{1/2}}.$$

Здесь ε_0 — коэффициент поглощения приемной площадки, k_0 — постоянная Больцмана, σ_B — постоянная Стефана—Больцмана, T — абсолютная температура, Z_0 — термоэлектрическая добротность термоэлемента. Обнаружительная способность идеального теплового приемника при 300 К составляет $D_0 = 1,8 \cdot 10^{10}$ см · Гц^{1/2} · Вт⁻¹. Эта величина определяет предельные возможности приемников излучения. В настоящее время термоэлектрические приемники по обнаружительной способности в 1,5—2 раза превосходят другие типы тепловых приемников излучения.

В качестве датчика термоэлектрического приемника излучения используются металлические, полуметаллические и полупроводниковые термопары. Теория их расчета приведена в ряде обзорных работ и монографий советских и зарубежных авторов, в частности Б. П. Козырева, Б. В. Васильева, В. Н. Гулькина, М. Н. Маркова, Х. Кортума, Р. Смита, Ф. Джонса и Р. Чесмера, Ж. Шоля, И. Марфана, М. Мюнша и др. [4].

Максимальной чувствительностью обладают радиационные термоэлементы и термостолбики, выполненные из полупроводниковых материалов. Например, в разработке вакуумных приемников с ветвями из полупроводникового сплава на основе теллурида висмута, осуществленной японским исследователем Э. Андо (1974 г.), была достигнута пороговая чувствительность $5 \cdot 10^{-11}$ Вт [44].

Полупроводниковым термобатареям свойствен ряд недостатков, таких как недостаточно высокая механическая прочность, влияние на результаты измерения температурной зависимости параметров полупроводникового вещества и др. Поэтому, несмотря на низкую (порядка 0,1—0,4 В · Вт⁻¹) чувствительность, широко применяются металлические термоэлектрические датчики, обычно выполняемые в многоэлементном (батарейном) варианте. Примером могут служить разнообразные тепловые приемники с проволочными и ленточными термобатареями, созданные в Ленинградском электротехническом институте им. В. И. Ульянова (Ленина). Они предназначались для работы в качестве пирометров, балансомеров для метеорологической сети, спутниковых пиргелиометров, приемников лазерного излучения, измерителей рентгеновской и гамма-радиации [20].

Ряд унифицированных проволочных термобатарей, используемых для измерения излучений и тепловых потоков, разработан в Институте технической теплофизики АН УССР под руководством О. А. Геращенко. Эти батареи изготовлены осаждением меди или никеля на половину константановой или хромелевой спирали. Плотность упаковки, достигаемая при этом, составляет 2000 термопар на

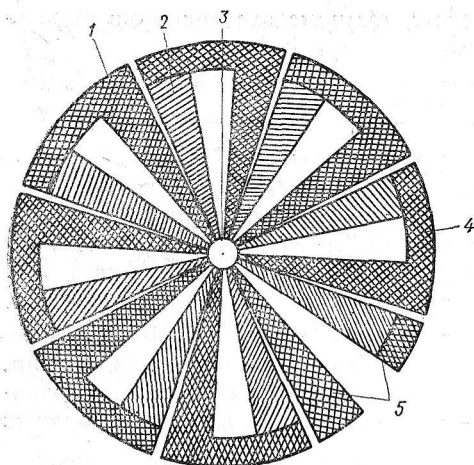


Рис. 7.5. Конструкция пленочного Bi-Sb -приемника [1]:

1, 2 — ветви термопар; 3 — рабочий спай; 4 — коммутационная висмутовая пленка; 5 — контактная площадка.

1 см^2 . Чувствительность серийного датчика размерами $17 \times 17 \times 1 \text{ мм}$ $0,07 \text{ В} \cdot \text{Вт}^{-1}$ [1, 6].

Термоэлектрические датчики с проволочными термобатареями разрабатываются также во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Здесь под руководством В. Е. Карташевской созданы термобатареи висмут-сурьма, висмут-олово, хромель-копель, которые используются для определения светового эквивалента лучистой мощности и других световых измерений [16].

Среди термоэлектрических приемников излучения особое место занимают датчики с пленочными термобатареями. Помимо достаточно высокой

чувствительности, до $280 \text{ В} \cdot \text{Вт}^{-1}$, обусловленной использованием для этих целей полупроводниковых сплавов, тонкопленочные датчики характеризуются большим быстродействием ($10\text{--}100 \text{ мкс}$). Из зарубежных разработок наибольшую известность приобрели тонкопленочные приемники исследовательского центра «Санта Барбара». На их основе созданы радиометры, установленные на космических кораблях «Маринер» в 1969 г. [45, 77]. В космических кораблях используются также тонкопленочные радиационные термоэлементы, выпускаемые американской фирмой «Барнс энжиниринг» и французской фирмой РТС. Пленочные термобатареи для радиометрии и дистанционной термометрии созданы фирмой «Хориба» [32, 46, 58, 79].

В нашей стране широко применяются термоэлектрические тонкопленочные приемники (рис. 7.5), разрабатываемые во ВНИИТ, Институте космических исследований АН СССР, Черновицком университете и ряде других организаций. В разработках принимали участие З. М. Дашевский, Н. В. Колomoец, Б. М. Гольцман, В. И. Кайданов, Ю. В. Тимофеев, А. В. Кондратов, А. Ф. Чудновский, Е. А. Малыгин, М. П. Козорезов, А. П. Иванюк, А. С. Охотин, О. И. Купчинский, П. А. Богомолов, В. В. Разиньков, Н. К. Цыпко и др. [1, 3, 7, 11, 39, 42]. Параметры воздушных пленочных термоэлектрических приемников излучения представлены в табл. 7.1 [11, 39, 42, 79]. Следует отметить, что устройства, разработанные на кафедре термоэлектричества Черновицкого университета, при заданной величине приемной площадки превосходят по вольт-ваттной чувствительности и быстродействию пленочные приемники излучения, выпускаемые за рубежом. Кроме того, в Черновицком университете созданы пленочные термоэлектрические приемники излучения с большой

Таблица 7.1. Параметры воздушных пленочных термоэлектрических приемников

Страна, тип	Площадь приемной площадки, мм ²	Постоянная времени, мс	Обнаружительная способность, Вт ⁻¹ ·см × Гц ^{1/2}	Чувствительность, В·Вт ⁻¹	Внутреннее сопротивление, Ом · 10 ³
США («Хориба»)					
ТР 101	0,8	32	3·10 ⁸	7,8	3
ТР 201	4	58	2,6·10 ⁸	3,8	13
ТР 301	2,4	55	6·10 ⁸	5,5	5,5
СССР (ВНИИТ)	3,14	500	—	1	—
СССР (ИКИ)	—	10	0,12·10 ⁹	2	—
СССР (ЧГУ)	1	10—15	2,4·10 ⁹	15	1,8
	5	15—20	1,9·10 ⁹	12	2,5
	10	20—25	1,4·10 ⁹	10	3

Примечание. ИКИ — Институт космических исследований АН СССР, ЧГУ — Черновицкий государственный университет, ВНИИТ — см. с. 233.

приемной площадкой (до 10 мм²), которые при достаточно низкой постоянной времени характеризуются высокими значениями чувствительности и обнаружительной способности [39].

Приемники в виде миниатюрной многоспайной пленочной термобатареи находят применение в различных системах для предупреждения экзогенных пожаров, поиска и обнаружения эндогенных очагов загорания, в частности, в шахтах. Современные планарные приемники используются для измерения потоков нейтральных частиц в диапазоне энергий от 300 эВ до 3 кэВ; в интегральных датчиках излучения, предназначенных для контроля радиации от ТОКОМАКОВ; в юстировочных устройствах для экспериментов по термоядерному синтезу [18, 76]. Выпускаются радиационные пирометры с пленочными термобатареями, быстродействие которых составляет 1—2 с. Интересный способ повышения быстродействия пленочных термобатарей предложен Б. М. Гольцманом, С. Ф. Синенко, В. И. Смысловым и др. (1979 г.). Они показали, что при пропускании через термоэлектрический приемник тока можно достигнуть равенства поглощения тепла Пельтье на горячих спаях падающему потоку. В этом случае сигнал на выходе приемника равен нулю, и измеряемый поток определяется значением проходящего в термоэлектрической цепи тока [7, 8].

В спектрометрии и актинометрии и в настоящее время широко используются термоэлектрические датчики, разработанные и внедренные в производство в 30—40-х годах. Во многих обсерваториях мира среди актинометрического оборудования часто встречаются компенсационные пиргелиометры Ангстрема, актинометры Савинова, Янишевского и др. [73].

Из современных разработок актинометров следует упомянуть термоэлектрический приемник излучения, в тело которого вмонтирован электрический нагреватель, позволяющий проводить градуи-

ровку абсолютным методом. Этот прибор разработан в Институте технической теплофизики АН УССР, его чувствительность составляет $30 \text{ мВ} \cdot \text{Вт}^{-1}$, инерционность 20 с [15].

Для точных спектральных измерений предназначен ряд радиационных компенсированных вакуумных термоэлементов типа ТК-3 $\times \times 1,5$, ТК-1 $\times 1,5$ и ТКБ-3 $\times 1,5$, разработанных О. И. Купчинским и П. А. Богомоловым [24].

Неселективность термоэлектрических приемников излучения нашла отражение в многочисленных вариантах радиационных пирометров. Широко известны радиационные пирометры марок «Рейтьюб» (фирма «Лид энд ЛНИ», США), «АРДОНОКС» и «АРДОМЕТР» («Сименс», ФРГ), «ИНФРАРИП» (ВТИ, ГДР) [1]. В нашей стране освоен серийный выпуск пирометрических комплексов АПИР, ТЕРА, ПИРС с интервалом измеряемых температур 20—2500 °С, разработанных в ПО «Термоприбор». В ЛЭТИ созданы пирометры типа ИКТЭРЛ, отличающиеся высокой чувствительностью и быстродействием. Для дистанционных измерений температуры электрических контактов и кабелей предназначен термоэлектрический прибор БИТ-8, созданный в Институте технической теплофизики АН УССР [1, 9].

Термоэлектрические приемники излучения начинают играть важную роль в метрологии. Для аттестации тепловых и других типов приемников лучистой энергии в диапазоне от 0,25 до 30 мкм служат полостные приемники излучения ПП-1 и ПП-3. По метрологическим и техническим характеристикам они являются лучшими из аналогичных приемников излучения [1].

Первые термоэлектрические приемники лазерного излучения появились в начале 60-х годов в СССР, Франции и США. Из разработок этого периода следует упомянуть калориметрические устройства В. С. Зуева и П. Г. Крюкова, Д. Симмса и П. Хинкли, Дж. Эккермана, Ф. Дове, Ж. Макьерона, А. Ноухема и Х. Тэче [1].

Детальный расчет термоэлектрических приемников лазерного излучения калориметрического типа проведен в середине 60-х годов группой советских исследователей Харьковского университета под руководством Р. А. Валитова [2]. Ряд фундаментальных работ по теории термоэлектрических приемников лазерного излучения выполнен в начале 70-х годов в ЛЭТИ под руководством Б. П. Козырева [21, 22].

Важные результаты по созданию многоэлементных термоэлектрических преобразователей средств измерения пространственно-энергетических характеристик лазерного излучения получены в 80-е годы Л. А. Иоффе, Н. Д. Подильчуком и др. Особенностью разработанных ими преобразователей является применение полупроводниковых материалов с высокой термоэлектрической добротностью, что позволяет увеличить коэффициент преобразования в 20—100 раз, расширить динамический диапазон в сторону малых значений энергии, использовать конструктивные и технологические решения, упрощающие процессы изготовления многоэлементных датчиков, повысить их пространственное разрешение [12].

Заметное увеличение обнаружительной способности относительно достигнутого уровня для современных термоэлектрических приемников в ближайшее время не реально. Расчеты показывают, что даже при трехкратном возрастании добротности термоэлектрического материала, используемого в современных приемниках, их обнаружительная способность может возрасти не более чем на несколько процентов.

Резкое возрастание быстродействия и вольт-ваттной чувствительности термоэлектрических приемников связано, в первую очередь, с применением для их производства современной технологии, используемой в микроэлектронике. Например, применение прецизионной фотолитографии, сверхтонких органических подложек и современной технологии напылительных процессов позволяют в ближайшее время решить задачу получения пленочного термоэлектрического приемника излучения на основе теллурида висмута с вольт-ваттной чувствительностью более $10^3 \text{ В} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и постоянной времени порядка 10 мс.

Успехи в создании термоэлектрических материалов с заранее заданными свойствами, в том числе получение материалов с независимыми от температуры параметрами [1], позволяют рассчитывать на значительное повышение метрологических параметров термоэлектрических приемников излучения.

Одним из путей конструктивного развития термоэлектрических приемников излучения является использование в качестве термоэлектрического датчика анизотропных, вихревых и короткозамкнутых элементов. Перспективна также разработка тепловых приемников на основе термомагнитного эффекта Нернста — Эттингсгаузена [1, 30].

Для расширения области применения термоэлектрических приемников излучения большое значение имеет работа по созданию унифицированных нормализованных рядов радиационных термодатчиков.

В развитии лазерной калориметрии наиболее перспективное направление представляет разработка многоэлементных (мозаичных) приемников излучения. Этот конструктивный подход дает возможность использовать в термоэлектрическом датчике пленочные металлические термопары, обеспечивающие достаточно высокие значения чувствительности и быстродействия при максимальной надежности и большом ресурсе работы [1, 2, 7].

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

8.1. История развития

Пробразом термопреобразователя послужил созданный Пельтье термокрест. В 1884 г. Н. А. Гезехус предложил использовать этот термокрест в качестве прибора для измерения силы тока в цепи (рис. 8.1). Устройство Гезехуса содержало две шестипарные термобатареи из железной и нейзильберовой проволок, два свободных конца которых соединялись в последовательную или параллельную цепь. Два других конца служили электродами для соединения с испытуемым источником тока. Спаенные концы железных и нейзильберовых проволок вставлялись в резервуары воздушного дифференциального термометра. При пропускании электрического тока через термобатареи термометр регистрировал понижение температуры в одном ряду спаев и повышение ее в другом, причем изменение температуры было пропорционально силе тока в цепи.

Работу «амперметра, основанного на электротермическом явлении Пельтье», Гезехус продемонстрировал на заседаниях Санкт-Петербургского физического общества и опубликовал описание его конструкции и принципа действия в журнале «Электричество» [9]. Несмотря на то, что эта публикация осталась практически неизвестной в научно-технических кругах, работа Гезехуса представляет собой неоспоримое историческое свидетельство приоритета русской науки в области термоэлектрических электроизмерительных устройств.

Позднее были разработаны термоэлектрические приборы для измерения электрических величин с использованием эффекта Зеебека. Для этого в конструкцию термопреобразователя был добавлен нагреватель. Сила измеряемого тока определялась по термоЭДС, возбуждаемой в термоэлектрической цепи теплотой, которая выделялась в нагревателе при прохождении через него измеряемого тока. Один из первых создателей такого типа устройства — немецкий физик И. Клеменчич (1891 г.) [13]. В конце XIX в. термоэлектрические преобразователи разрабатывали также П. Чермак, В. Фукс, А. Клейнер, Э. ван Аубель и Р. Пайе, В. Вин, Л. Троост [42]. Первые термоэлектрические электроизмерительные приборы в основном изготавливались из железа и константана. Для увеличения выходного сигнала, попадающего на электроизмерительный прибор электродинамической или магнитоэлектрической системы, С. Холден (1899 г.) предложил использовать термоэлектрические столбики из

толстых висмутовых и сурьмянистых стержней, спаи которых нагревались измеряемым током, проходящим через проволочные спирали. Устройства такой конструкции выпускались фирмой «Чемберлен энд Хукхэм» [42].

Большой вклад в развитие термоэлектрических электроизмерительных приборов внес П. Н. Лебедев. Он изготовил ряд миниатюрных и точных приборов, предназначенных для исследования свойств электромагнитного излучения. В частности, для измерений электрических колебаний, возбуждаемых резонатором, он использовал оригинальный по конструкции термоэлемент в виде двух проходящих друг в друга петелек из очень тонких железной и константановой проволоки (рис. 8.2). Надежный металлический контакт петелек обеспечивался натяжением упругих проволок, укрепленных в эбонитовой пластинке, посредством которых термоэлемент соединялся с высокочувствительным гальванометром. Опыты с резонаторами различных типов позволили Лебедеву получить электромагнитные волны в 100 раз более короткие (6 мм), чем это было достигнуто другими исследователями того времени. Кроме того, Лебедев установил, что электромагнитные волны, как и оптические, дают явление двойного лучепреломления при прохождении через двоякопреломляющий кристалл. Таким образом, работа Лебедева послужила веским подтверждением молодой в то время электромагнитной теории света. Но главной заслугой Лебедева в области термоэлектричества явилась выдвинутая им в 1895 г. идея о повышении чувствительности термоэлектрических приборов в вакууме, которая положила начало

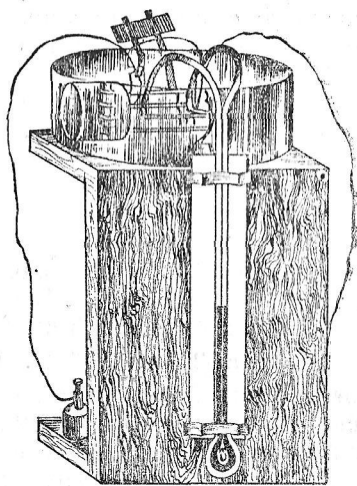


Рис. 8.1. Термоэлектрический амперметр Гезехуса [9].

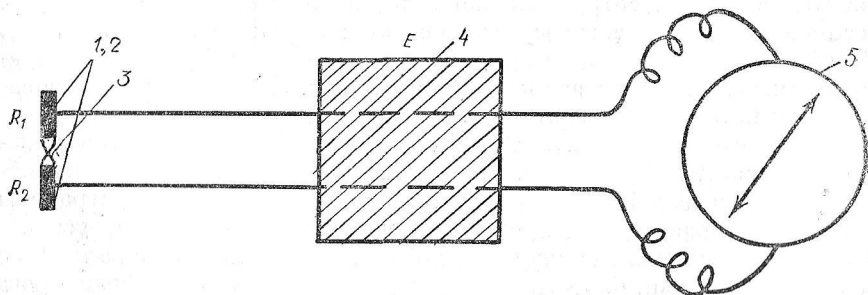


Рис. 8.2. Термоэлектрический прибор для измерения электрических колебаний Лебедева [13]:

1 2 — резонаторы; 3 — термоэлемент; 4 — эбонитовая пластинка; 5 — гальванометр.

развитию отдельного направления в термоэлектрическом приборостроении — вакуумных термоэлементов [13].

В начале XX в., когда бурное развитие электротехники сделало актуальной проблему точных измерений переменного тока, появилось большое число работ, посвященных термоэлектрическим преобразователям. Х. Брандес (1905, 1906 гг.) разработал термоэлектрическое измерительное устройство, в котором в качестве нагревателя применялись стеклянные трубочки, заполненные ртутью. Брандес показал, что чувствительность прибора, выполненного в вакуумном варианте, в 18 раз выше значения этого параметра для невакуумированной термопары [42]. Используя железо-константановые термопары с ветвями толщиной 0,02 мм, Брандес достиг точности измерения тока $2,1 \times 10^{-3}$ К. Шмидт в 1909 г. сообщил о возможности дальнейшего повышения чувствительности до 10^{-6} А при использовании более тонких проволок и помещении термопар в тщательно вакуумированный объем [43].

Большую исследовательскую работу в области термоэлектрических преобразователей провел О. Кнопп. Он разработал теорию расчета чувствительности термопреобразователя, проанализировал обширный класс металлов, пригодных для этих целей, а также рассмотрел различные конструктивные особенности термопар [36].

Гартман, основатель широко известной фирмы по выпуску электроизмерительной аппаратуры «Гартман и Браун», изучил вопрос чувствительности термопреобразователя с проволочными ветвями в зависимости от толщины проволок и пришел к выводу, что величина порядка 10^{-6} А является предельной для такого типа приборов [43].

На порядок большей чувствительностью характеризовались термогальванометры В. Дудделя. Для измерения силы тока высокой частоты он предложил использовать микрорадиометр Бойса, т. е. зеркальный гальванометр, рамка которого, размещенная между полюсами магнита, образовывала термопару [24].

Термопреобразователь для измерения высокочастотных токов разработал в 1909 г. сотрудник лаборатории по созданию аппаратуры беспроводного телеграфа военно-морских сил США Л. Остин. По своим конструктивным особенностям он принадлежал к преобразователям с непосредственным подогревом, т. е. к термопреобразователям, у которых нагреватель и термопара совмещены [27].

Трудности последовательного соединения термоэлементов с непосредственным подогревом, обусловленные наличием большого общего участка цепей измеряемого тока и термотока, были устранены в термопреобразователе, предложенном Шерингом. В этом устройстве одна из половин каждого термоэлемента имела две параллельно соединенные ветви, благодаря чему при симметричности образуемого этими ветвями четырехугольника сопротивления термоток не попадал во внешнюю цепь, а измеряемый ток не проникал в измеритель. Усовершенствование термопреобразователей с непосредственным на-

гревом было осуществлено также И. Вертгейм-Саломсоном. Его мостовая схема обеспечивала возможность последовательного соединения любого числа термоэлементов, кратного четырем [23].

Следует отметить, что способ взаимосвязи входных и выходных цепей является одним из важных конструктивных признаков термопреобразователей. Помимо устройств с непосредственным подогревом существуют еще два обширных класса термопреобразователей, а именно, контактные и бесконтактные. К контактным термопреобразователям, в которых термопара имеет электрический контакт с нагревателем, можно отнести приборы американских исследователей А. Германа (1928 г.), С. Стека (1937 г.), Дж. Веста (1938 г.), О. Доу (1938 г.), Л. Негарда (1938 г.), Н. Кормана (1940 г.), Ф. Моулза (1942 г.), Х. Бэнифора (1945 г.), В. Даунинга, Д. Эгглестона и Дж. Вандерлека (1948 г.) [30, 41, 44]. В частности, Негард разработал вакуумную термопару для измерения мощности сверхвысокой частоты. Преобразователь содержал вакуумный баллон, в котором находился нагреватель в виде спирали, причем для предотвращения потерь измеряемой мощности нагреватель помещался в металлическую трубку с хорошей теплопроводностью. Трубка снабжена направленным вниз фланцем, к которому подсоединялись проводники термопары.

В Германии в этот период созданию контактных термопреобразователей были посвящены работы Х. Брукмана (1928 г.), И. Фишера (1931 г.), В. Бадера (1935 г.) [29]. В СССР интересные технические решения термоэлектрических преобразователей для электроизмерительной техники предложены М. Я. Рапопортом (1934 г.) и С. М. Мошковым (1935 г.). Рапопорт разработал чувствительный термоэлемент для массового выпуска электроизмерительных приборов на основе легкодоступных и недорогих материалов. Для изготовления термоэлементов использовались две серебряные нити, на определенные участки которых наносились металлы, входящие в состав пары, например, висмут и сурьма [48].

В термопреобразователе Мошковича достигнуто хорошее приближение характеристики термоэлемента к прямолинейной, что позволило уменьшить неравномерность чувствительности прибора. С этой целью на место контакта термопары с нитью нагревателя наносилось вещество с повышенной излучательной способностью, например, сажа или тушь, что существенно увеличивало отвод тепла от горячего спая [45].

Бесконтактными термопреобразователями, в которых термоэлектрический датчик электроизолирован от нагревателя, являлись устройства В. Гудвина (1920 г.), Э. Масса (1935 г.), Л. Роде и Г. Шварца (1936 г.), К. Пьера (1938 г.), Х. Томпсона (1938 г.), Г. Брауна и Дж. Эпстейна (1940 г.) [1, 31]. Интересное конструктивное решение бесконтактного термопреобразователя, обеспечивающее высокую чувствительность устройства, предложил В. И. Кудрявцев (1931 г.). Особенностью его прибора явилось применение дополнительного независимого нагревателя, которым производился предварительный разогрев термопары. Таким образом достигалась

большая равномерность шкалы, а также перевод преобразователя в режим, где вольтамперная характеристика ближе к линейной [12]. Эта идея получила развитие в устройстве И. Г. Черноморского (1939 г.) [26].

Термопреобразователи с многоэлементными датчиками также принадлежат к бесконтактным устройствам, причем они не могут быть выполнены по типу контактного, так как в этом случае все термодпары батареи оказались бы накоротко замкнутыми нагревателем термопреобразователя. Многоэлементные термопреобразователи были разработаны В. Вильсоном и Т. Эппс (1920 г.), Дж. Гордоном (1925 г.), В. Моллем (1926 г.), В. Бредли и Г. Дейли (1943 г.) [40, 48]. Вильсон и Эппс не только детально разработали способ электроосаждения в применении к термоэлектрическим устройствам, но и впервые использовали его для изготовления многоэлементного термопреобразователя в виде моста Уитстоуна, плечи которого уравновешивались сопротивлением, а термоЭДС компенсировалась внешним источником питания.

Советский исследователь Р. Ф. Найхович (1949 г.) достиг повышения чувствительности за счет исключения необходимости применения электроизоляции между нагревателем и горячими спаями многоэлементной термодпары. Он использовал трансформатор с первичной обмоткой, питаемой измеряемым током, и вторичными обмотками (по числу, равному количеству термодпар), питающими нагревательные элементы отдельных термодпар, соединенных в батарею [16].

Компенсационный способ измерения основных параметров постоянного и переменного токов, позволяющий уменьшить погрешности термоэлектрического преобразователя, предложен в 1915 г. сотрудником электротехнической лаборатории Екатеринославского горного института Г. Евреиновым [10]. В частности, Евреинов считал целесообразным использовать для этих целей дифференциальную схему — комбинацию из двух термогальванометров Дудделя или из двух термоэлементов (термобатарей), которые нагреваются двумя независимыми электрическими цепями.

Более детально компенсационные схемы для термопреобразователей разработаны в 1922—1936 гг. американским инженером В. Гудвином [32]. Он представил теорию расчета компенсационных термопреобразователей, а также рассмотрел несколько конкретных вариантов устройств такого типа.

Идеи Гудвина легли в основу разработки целого ряда термоэлектрических электроизмерительных устройств, выпускаемых известной американской фирмой «Вестон электрикал инструмент». В высокочастотных контактных термопреобразователях этой фирмы использовался нагреватель трубчатой формы, как это было предложено Дж. Миллером [39]. Такая конструкция позволяла существенно снизить погрешность, обусловленную изменением действующего сопротивления нагревателя термодпары под влиянием скин-эффекта. Однако термопреобразователи типа Вестона характеризовались высокой погрешностью вследствие дополнительного нагрева горячего

спая высокочастотным током, попадающим в термоэлектрическую цепь через контакт между нагревателем и термопарой [1].

Конструктивное развитие термоэлектрических преобразователей неразрывно связано с разработкой теоретических представлений. Особая заслуга в формировании теории расчета термоэлектрических устройств для электроизмерительной техники принадлежит советским исследователям Я. С. Авербуху, Р. Э. Альбрандту, В. Ф. Коваленко, Н. Н. Пономареву. Коваленко всесторонне изучил вопрос влияния вакуума на параметры термоэлемента [41]. Пономарев представил теорию расчета перегрузочной способности и коэффициента добротности электроизмерительных приборов термоэлектрической системы с учетом максимально допустимой температуры нагревателя и наиболее соответствующих термоэлектрических материалов для этих целей [23].

Альбрандт и Авербух подробно проанализировали основные причины, вызывающие погрешности термопар, использующихся на высоких частотах. Следует отметить, что попытка определения расчетным путем полной погрешности, обусловленной любыми причинами при использовании термоамперметра на радиочастотах, принята И. Станеком (1934 г.). Однако проведенная Альбрандтом годом позже проверка показаний термоприборов на различных частотах, а также расчетные данные Авербуха свидетельствовали о том, что данные, указанные Станеком, несколько преувеличены [1].

Опираясь на основные теоретические представления и методику расчета, советские инженеры разработали целый ряд электроизмерительных приборов термоэлектрической системы, которые в кратчайшие сроки получили промышленное освоение и стали широко применяться во многих отраслях народного хозяйства.

8.2. Современное состояние в области термоэлектрических преобразователей для электроизмерительной техники

В настоящее время термоэлектрические преобразователи для измерения электрических величин представляют собой самостоятельное направление практического применения термоэлектричества.

Для рациональной и экономичной эксплуатации высокочастотного энергооборудования, для разработки установок широкодиапазонного диапазона (от нескольких герц до нескольких мегагерц), предназначенных для различных технических целей и научно-исследовательских работ, были необходимы приборы, позволяющие производить точные измерения основных электрических величин переменного тока в пределах от долей микроампер до нескольких тысяч ампер. Таким образом, конец 40-х годов можно считать началом нового периода развития электроизмерительной техники, причем в отличие от первых этапов ее развития, когда наиболее высокая точность требовалась только для целей поверки различных электроизмерительных приборов, в это время высокоточные электроизмери-

тельные приборы стали интенсивно внедряться в промышленную практику.

Наиболее точными электроизмерительными приборами переменного тока (класса 0,1—0,2), как известно, являются приборы электродинамической и электромагнитной систем, однако они могут быть использованы только в узком диапазоне частот. Но те приборы, которые могут обеспечить измерения до частот порядка мегагерц, а именно, электростатические, ламповые и термоэлектрические, чаще всего имеют класс точности 1,0, так как характеризуются нестабильностью, приводящей к изменению их градуировки. Таким образом, перед специалистами в области электроизмерительной техники встала задача создания устройств, в которых широкий частотный диапазон органически бы сочетался с высокой точностью измерений.

Как показал анализ различных электроизмерительных систем, эти требования можно удовлетворить на базе термоэлектрических преобразователей, полувековой опыт эксплуатации которых также подтверждал реальность создания такого рода приборов. Работа в этом направлении легла в основу обширных исследований, проводимых с 1948 г. лабораторией электрических измерений ВНИИМ им. Д. И. Менделеева [19]. Их инициатором явился К. П. Широков. Большая заслуга в создании методов и комплексов уникальных и универсальных установок и приборов высокой точности для измерения силы тока, напряжения и мощности переменного тока и для проверок амперметров, вольтметров, ваттметров и трансформаторов тока при частотах от 50 Гц до 2 МГц принадлежит также А. Я. Безикович, Д. И. Зорину, М. С. Каяндер, Т. Б. Рождественской, А. М. Теплинскому и др. Они детально разработали теорию компараторов, методику расчета структурных узлов и определения погрешности измерений при различных условиях эксплуатации. Широков провел экспериментальное исследование влияния эффектов Пельтье и Томсона на характеристики термопреобразователя при различных полярностях постоянного тока и при переменном токе. Он определил, что эти эффекты вызывают асимметрию распределения температур вдоль нагревателя, и отмечал, что снижение обусловленной этим эффектом погрешности можно обеспечить только при рациональном выборе материалов нагревателя и колодок термопреобразователя [19, 22].

Эксплуатационные характеристики термопреобразователей, изготовленных во ВНИИМ, подтвердили правильность теоретических воззрений Широкова. Оказалось, что у некоторых образцов вакуумных преобразователей для малых токов типов ТВБ-1, 2, 3 (рис. 8.3), имеющих чугунный нагреватель, изменение термоЭДС из-за полярности доходит до 1 %. У преобразователей ТВБ (типы от 4 до 9) с нихромовыми нагревателями изменение полярности вызывает меньшую погрешность. В воздушных преобразователях типа Т-110 (рис. 8.4), нагреватели которых выполнены из сплава золото—палладий—платина, погрешность асимметрии составляет не более 0,01 % [19].

Следует отметить, что если в 30—40-е годы многоэлементные термоэлектрические датчики вследствие конструктивных трудностей

и высокой инерционности редко применялись в термопреобразователях, то исследования специалистов ВНИИМ, проведенные в 50-е годы, доказали целесообразность создания многоэлементных термоэлектрических преобразователей для практических целей, например, получение квадратичной характеристики преобразования в случае компарирования мощности. При компарировании тока или напряжения применение многоэлементных преобразователей может повысить их чувствительность.

В начале 60-х годов многоэлементные термопреобразователи типа ТЭМ-1, рассчитанные на номинальный ток 30 мА, стали выпускаться серийно. Отклонение вольтамперной характеристики от квадратичной составляло 0,03 %, а погрешность из-за асимметрии при постоянном токе — 0,02 %.

Улучшение характеристик воздушных многоэлементных термопреобразователей достигнуто в начале 70-х годов при изготовлении нагревателя и термобатареи из микропровода в стеклянной изоляции. В нашей стране разработаны преобразователи Т-200 с одним нагревателем и Т-201 с двумя нагревателями. Преобразователи рассчитаны на номинальный ток 30 мА, диапазон частот 40 Гц—20 кГц. Выходной сигнал составляет 15 мВ, квадратичность преобразования 0,03 % [3].

Как показали работы советских специалистов, влияние отклонения вольтамперной характеристики термопреобразователя от квадратичного закона может быть уменьшено не только использованием многоэлементных термопреобразователей, но и искусственными приемами, устраняющими необходимость строгой квадратичности преобразователей.

Один из таких приемов, предложенный М. И. Левиным, заключается в уравнивании при компарировании не разностей термоЭДС, а термоЭДС каждого из преобразователей в отдельности, при этом необходимость в квадратичности вольтамперной характеристики отпадает. Дальнейшим развитием этого вопро-

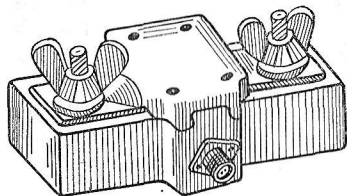


Рис. 8.3. Внешний вид термопреобразователя типа ТВБ [49].

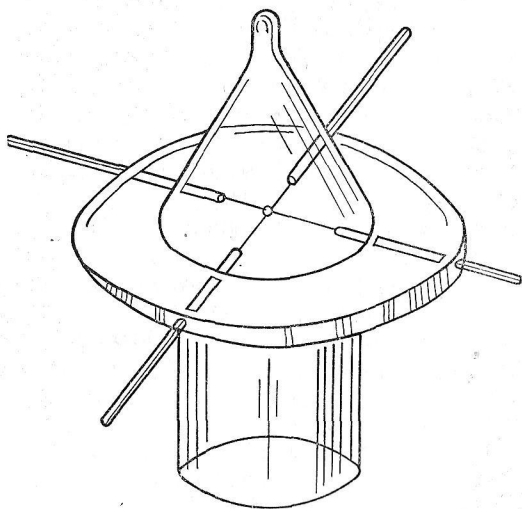


Рис. 8.4. Внешний вид воздушного термопреобразователя Т-110 [49].

са является «метод равных температур», предложенный В. С. Поповым (1958 г.) для измерения мощности и разработанный применительно к термоэлектрическому компаратору мощности А. Я. Безикович. Основное преимущество этого метода — независимость показаний от вида характеристик термопреобразователя и подогревного сопротивления [17].

С целью применения метода равных температур для поверки ваттметров, кроме многоэлементных термопреобразователей ТЭМ-1 с одним нагревателем, во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева были созданы аналогичные специальные термопреобразователи типа ТЭМ-2 с двумя нагревателями.

В разработках ВНИИМ особое внимание уделялось расширению пределов измерения термоэлектрических компараторов в сторону как больших, так и малых значений измеряемых величин. При необходимости компарирования больших значений тока и напряжения в качестве масштабных преобразователей применялись измерительные трансформаторы тока и напряжения, причем наиболее точные результаты достигались в схемах, в которых отсутствовал приемный преобразователь (набор шунтов, добавочные сопротивления), вторичный ток трансформатора тока или вторичное напряжение трансформатора напряжения были близки по значениям к номинальному току и напряжению применяемого преобразователя. Для переменных токов частоты 50 Гц этот способ давал погрешность измерения порядка нескольких сотых долей процента [21].

Известно, что термоэлектрические компараторы, предназначенные для различных целей, имеют много общих элементов, следовательно, их можно объединить в один универсальный компаратор, обеспечивающий точное измерение тока, напряжения и мощности. Впервые такие универсальные компараторы типа ТЭК для частот до 20 кГц созданы во ВНИИМ в 1954 г. под руководством К. П. Широкова. Следующей разработкой этого типа явилось создание термоэлектрического компаратора типа ТЭКМ А. Я. Безикович и Д. И. Зориным, что позволило выполнить комплексную установку для поверки амперметров, вольтметров и ваттметров. Пределы измерения установки по току 0,05—10 А, по напряжению 0,5—300 В, диапазону частот 50 Гц—20 кГц. Погрешности сравнения значений переменного и постоянного тока находятся в пределах $\pm (0,05—0,2) \%$ во всем диапазоне частот [19].

Большая работа во ВНИИМ проводилась в направлении расширения области применения термоэлектрических преобразователей. Одной из таких разработок, выполненных в конце 60-х годов, явилось применение термопреобразователя в статических умножающих цепях — устройствах, основанных на использовании суммо-разностного метода с последующим квадратичным преобразованием. Эти установки легли в основу высокоточных термоэлектрических компараторов измерения мощности и устройств для измерения коэффициента мощности [8].

Бесконтактные термопреобразователи типа ТВБ используются в качестве простых и точных измерителей напряженности электро-

магнитного поля. Этот принцип реализуется, к примеру, в измерительной антенне с запоминающим устройством, разработанной в середине 70-х годов М. Е. Мелеховым [14].

Электрическое напряжение переменного тока является одной из важных физических величин, от точности измерения которой в значительной мере зависят результаты исследований в различных областях науки и техники, правильность ведения технологических процессов и качество продукции, выпускаемой предприятиями многих отраслей народного хозяйства. По мере развития научно-технического прогресса расширяется диапазон частот электрического напряжения и повышаются требования к точности и единообразию средств его измерения. В 1975 г. Госстандарт СССР утвердил разработанный во ВНИИМ Государственный специальный эталон напряжения переменного тока в диапазоне частот $20 - 3 \cdot 10^7$ Гц, который включает комплекс средств, в частности, набор из четырех эталонных низкочастотных термопреобразователей на номинальные напряжения 0,3, 1,3 и 10 В (20 Гц — 100 кГц); четыре эталонных высокочастотных термопреобразователя на эти же номинальные напряжения (100 кГц — 30 МГц). Термопреобразователи изготовлены на базе многоэлементных преобразователей [20]. В этом же году Госстандарт утвердил Государственный специальный эталон единицы напряженности электрического поля в диапазоне частот 30—4000 МГц (электрическая составляющая электромагнитного поля). Эталон разработан во ВНИИФТРИ (Всесоюзный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений). Комплекс служит для метрологического обеспечения измерительной техники, предназначенной для определения параметров электромагнитного поля антенно-фидерных устройств и рассеивающих объектов, электромагнитной совместимости различных радиоэлектронных устройств. Основным элементом структурной схемы является эталонный измеритель напряженности, включающий термопреобразователь [4].

В США работа в области термоэлектрических электроизмерительных термопреобразователей с начала 50-х годов сосредоточена главным образом в НБС США. Большая роль в создании основ расчета и конструирования термоэлектрических электроизмерительных приборов принадлежит Ф. Хермачу [33]. Для приборов, разработанных в НБС до начала 70-х годов, характерно использование одноэлементных преобразователей с выходным сигналом, не превышающим 10 мВ [45]. В середине 70-х годов эти преобразователи стали заменяться более точными многоотводными преобразователями, состоящими из бифилярно намотанного провода нагревателя и 50—500 последовательно соединенных термопар. Средняя погрешность преобразования этой группы устройств не превышает $3 \cdot 10^{-7}$ на частоте 160 Гц и $5 \cdot 10^{-7}$ для частот 30 Гц и 10 кГц [34].

Помимо НБС в США разработкой и выпуском термоэлектрических электроизмерительных термопреобразователей занимается большое число фирм и исследовательских организаций. Так, фирмой «Хьюлетт-Паккард» выпускаются термоэлектрические измерители

радиочастотной мощности типа НР 435А с набором чувствительных сменных головок на диапазон частот от 100 кГц до 18 Гц и мощностей от 3 мВт до 3,5 Вт [37]. В фирме «Дженерал микровейв» разработан прибор для измерения мощности микроволнового электромагнитного поля в пределах 0,2—200 мВт · см⁻² и в диапазоне частот 0,3—18 Гц. Приемный элемент зонда-головки выполнен в виде двух прямоугольных, расположенных один против другого, тонкопленочных термопарных элементов, которые нагреваются высокочастотными токами, возникающими в головке под воздействием эффективной электрической компоненты поля [28].

Важное место в термоэлектрической электроизмерительной технике занимает обширный ряд приборов, выпускаемых серийно в ФРГ фирмами «Гартман унд Браун», «Сименс унд Гальске», «Филлипс» и в Австрии фирмой «Пауль Герц» [25]. В Японии получили распространение вакуумные термопреобразователи. Они содержат прямолинейный нагреватель и хромель-константановую термопару с выходным сигналом 8 мВ, рабочий спай которой изолирован от нагревателя стеклянной бусиной. Термопреобразователь служит для сравнения токов или напряжений [35].

В Великобритании к созданию многоэлементных термопреобразователей приступили раньше, чем в США. В 1965 г. в Национальной физической лаборатории Ф. Вилкинс разработал многоэлементный преобразователь с термобатареей, изготовленной путем осаждения меди на константановые проводники. В середине 70-х годов усовершенствованные термопреобразователи аналогичной конструкции позволяли производить высокоточные измерения на частотах до 50 кГц [46, 47].

Следует отметить, что многоэлементные преобразователи по ряду параметров превосходят одноэлементные термопреобразователи, однако наряду с усложненной конструкцией многоэлементные термопреобразователи обладают существенным недостатком, а именно невозможностью их применения при измерениях на высоких частотах вследствие больших емкостей, возникающих между нагревателем и термобатареей.

Исследования показали, что применение полупроводниковых термоэлементов при сохранении достоинств одноэлементных преобразователей позволяет использовать малые перепады температуры и совместить их с преимуществами многоэлементных термопреобразователей [38]. Однако большинству полупроводниковых материалов свойственна резкая зависимость параметров от температуры, а это недопустимо при измерениях электрических величин. Одним из путей устранения указанного недостатка, как отмечалось в гл. 3, является управление температурной зависимостью свойств полупроводников. На основе термостабилизированных полупроводниковых материалов Л. И. Анатychуком, С. А. Андрусiaком, В. И. Боднаруком, С. А. Харитонюк и др. создан ряд дифференциальных термопреобразователей, чувствительность которых, как видно из табл. 8.1 [2], существенно выше, чем у лучших зарубежных приборов такого типа, но с другими материалами термопар. Более того, на некоторых

Таблица 8.1. Параметры полупроводниковых термопреобразователей

Тип термопреобразователя, изготовитель	Номинальный ток, мА	Значение ЭДС при номинальном токе, мВ	Чувствительность, В · Вт ⁻¹	Допустимая перегрузка, % значения номинального тока
Опытные термопреобразователи, ВНИИМ	0,1	0,38	2,3	—
Полупроводниковый термопреобразователь, ЧГУ	0,1	2,5	100	500
Полупроводниковый термопреобразователь, ЧГУ	0,5	10	50	450
Полупроводниковый термопреобразователь, США	0,72	10	0,806	450
ТВБ-1, Московский электроламповый завод	1	2,5	4,1	150
«Гартман и Браун»	1	7	0,38	150
Полупроводниковый термопреобразователь, ЧГУ	1	15	50	450
ТВБ-2, Московский электроламповый завод	3	5	2,8	150
ТВБ-3, Московский электроламповый завод	5	10	2,6	150
Полупроводниковый термопреобразователь, ЧГУ	3	20	30	450
«Сименс»	5	10	2,6	200
Полупроводниковый термопреобразователь, США	4,39	10	0,96	450
Полупроводниковый термопреобразователь, ЧГУ	5	25	10	400

Примечание. ЧГУ — Черновицкий государственный университет.

экспериментальных образцах достигнута рекордная чувствительность 300 В · Вт⁻¹, в то время как у полупроводниковых термопреобразователей, выпускаемых в США, она составляет 2,0—4,0 В · Вт⁻¹ [2, 5, 6].

Высокочувствительные полупроводниковые термопреобразователи нашли свое применение не только в цифровых вольтметрах, амперметрах и мультиметрах переменного тока, но и в вычислительной технике, устройствах автоматики, информационно-измерительных системах. Особенно перспективно их использование при создании эталонных и образцовых средств метрологического обеспечения, а также средств передачи единиц хранения от государственных эталонов рабочим эталонам и мерам переменного тока.

В термопреобразователях, предназначенных для электроизмерительной техники, начинают находить применение анизотропные полупроводниковые терморезисторы. В частности, в Кишиневском научно-исследовательском институте электроприборостроения в 1972 г. был разработан термопреобразователь, в котором термоэлектроды выполнены в форме остеклованных нитей из материала с анизотропной магнитотермоЭДС и размещены в зазоре постоянных магнитов, встроенных в корпус. Чувствительность повышается вследствие возрастания термоЭДС в магнитном поле [7].

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ****9.1. История развития**

Различные физические, химические и биологические процессы сопровождаются во многих случаях выделением или поглощением определенных количеств теплоты, для измерения которых служат специальные приборы — калориметры. Первый прибор такого типа, предназначенный для измерения удельной теплоемкости веществ, сконструировали французские ученые А. Лавуазье и П. Лаплас в 1780 г. Они назвали свой прибор калориметром [25].

Долгое время в качестве чувствительного элемента калориметра использовались воздушные и газовые термометры, чувствительность которых была невелика. Значительно повысить чувствительность калориметрического прибора удалось в 1869 г. австрийскому физику Л. Пфаундлеру, который применил в калориметрии термоэлектрический метод измерения температур [64].

Особо интенсивное развитие термоэлектрическая калориметрия получила в начале XX в. К этому периоду относятся, например, работы П. Кюри и А. Лаборда (1903 г.), Л. Холборна, Л. Остина (1905 г.), В. Атвотера и Ф. Бенедикта (1905 г.), Э. Лехера (1906 г.), Геннинга (1907 г.), Тибаута (1910 г.) [23, 40, 50, 59]. Кюри и Лаборд, в частности, сконструировали так называемый двойной калориметр с двумя калориметрическими сосудами, исследуемый тепловой эффект в одном из которых уравнивался электронагревом в другом. Лехер использовал термоэлектрический калориметр для измерения коэффициента Пельтье. В 1910 г. немецкие физики В. Нернст и Ф. Линдемман сконструировали калориметр, предназначенный для измерения удельной теплоемкости в области низких температур. Он был выполнен в виде небольшого теплоизолированного медного блока, температура внутренней оболочки которого контролировалась батареей из 10 железо-константановых термопар. В 1913 г. это устройство было усовершенствовано А. Магнусом. Калориметрическая установка Магнуса содержала массивный медный блок, заключенный в сосуд Дьюара, который, в свою очередь, был подвешен в цинковом сосуде со свинцовым дном. Емкость калориметра Магнуса в 50 раз превышала емкость прибора Нернста—Линдемана, причем конструкция, предложенная Магнусом, обеспечивала значительное снижение тепловых потерь, что повышало точность измерений удельной теплоемкости [57].

Следует отметить, что совершенствование калориметрического метода Нернста по определению удельной теплоемкости осуществили также в конце 20-х годов советские физики С. Амосов, Н. Добронравов и И. Нелидов. Они использовали два идентичных калориметра Нернста, на внешних стенках которых были прорезаны двухходовые винтовые канавки. По этим канавкам прокладывалась изолированная бисером константановая проволока, пропускание тока через которую обеспечивало равномерный нагрев калориметрических камер [11].

Цикл работ по термоэлектрическим калориметрам выполнили В. Уайт (1914 г.), Г. Люск (1915 г.), Э. Гукер, Х. Пикард и Р. Планк (1916 г.) [23, 40, 59, 63]. Уайт, в частности, довел точность измерения температуры термоэлектрическим методом до $0,0003^{\circ}\text{C}$, а погрешность всего калориметрического способа достигала $0,01\%$. Калориметрическое исследование ряда дигалоидозамещенных бензола явилось темой научной работы русского физика И. И. Нарбута. Все измерения теплоемкости и теплоты плавления данного вида веществ он провел с помощью сконструированного им термоэлектрического калориметра [29].

К началу 20-х годов развитие естественных наук достигло такого уровня, когда стала необходимой регистрация очень малых тепловых эффектов, возникающих как при быстро, так и при медленно протекающих процессах. Одним из первых, кто приступил к разработке аппаратуры для изучения медленно протекающих явлений со слабым выделением тепла, был профессор общей химии факультета естественных наук в Марселе А. Тиан. В 1922 г. совместно с Ж. Котте он опубликовал работу об использовании микрокалориметра-интегратора в биологии, а в 1924 г. представил во Французскую академию наук записку, в которой изложил принципы микрокалориметра с компенсацией эффектами Пельтье и Джоуля [23, 62]. Первоначально этот прибор был предназначен для совместного использования с изучавшимися Тианом многооболочными термостатами. Разместив свои приборы в грунт подвала на глубину 7 м (рис. 9.1), где обеспечивалась постоянная температура окружающей среды на уровне 17°C , Тиан в течение около десяти лет проводил многочисленные биохимические исследования, одним из которых явилось, в частности, изучение теплот растворения и теплот неполных реакций [47].

Микрокалориметрический элемент в устройстве Тиана включал две термобатареи, одна из которых содержала 7, а другая — 42 термопары железо — константан. Горячие спаи этих термобатарей располагались на внешней поверхности реакционной камеры, холодные — на внутренней поверхности всего калориметрического блока. Реакционная камера в микрокалориметре Тиана имела сечение 1 см^2 и высоту 7 см, термостатированная оболочка калориметрического блока представляла собой медный сосуд с двойными стенками, промежуток между которыми заполнялся водой [23].

Приборы Тиана в течение почти десяти лет использовались без существенных изменений в конструкции. Микрокалориметры такого типа применялись в 1924—1926 гг. в термохимических измерениях,

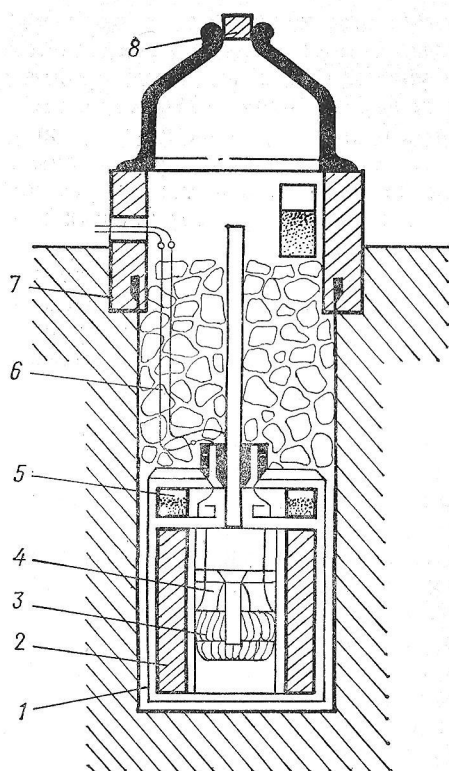


Рис. 9.1. Микрокалориметр Тиана [6]:
1 — реакционная камера; 2 — термостат; 3 — холодные спаи термобатарей; 4 — спаи термобатарей у реакционной камеры; 5 — поглотитель влаги; 6 — теплоизолятор; 7 — грунт; 8 — пробка.

В. Свентославского по термохимии и микрокалориметрии [60] явились основой для возникновения микрокалориметрии как особой области измерительной техники.

Микрокалориметрический метод развивался также в работах В. Молля и Г. Бургера (1925 г.), Варда (1930 г.), Лэнга и Робинсона (1931 г.), А. Хилла (1932 г.), Б. Виппа (1934 г.). Микрокалориметр Виппа отличался наибольшей чувствительностью по сравнению с другими приборами, созданными в этот период, причем этот результат был достигнут при использовании термобатарей с наименьшим количеством спаев. Так, калориметр Варда с тепловой компенсацией эффектом Пельтье и термобатарей из 31 элемента обладал температурной чувствительностью $4 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мм}^{-1}$, калориметр Хилла с термобатарей из 150 элементов давал возможность измерения с чувствительностью $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мм}^{-1}$, калориметр Лэнга и Робинсона с 1100-парной термобатарей характеризовался чувствительностью $0,6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мм}^{-1}$. Випп, используя двойной калориметр с термоба-

выполненных Беранже — Кальве. Аппаратуру Тиана использовал Э. Кальве при работе над докторской диссертацией, опубликованной в 1932 г. [23].

Из работ в области калориметрии и микрокалориметрии, проведенных в конце 20 — начале 30-х годов, можно упомянуть исследования по двойным калориметрам Э. Ланге и Г. Месснера (1927 г.), С. Бейнс-Джонса (1929 г.), Дж. Кона, Г. Кистяковского и П. Робертса (1940 г.) [23]. Измерению выделяющихся в процессе распада теплот с помощью термоэлектрического калориметра посвящены исследования С. Эллиса и В. Вустера (1925 г.), а также И. Зотовского (1934, 1935, 1941 гг.), который для проведения своих измерений воспользовался микрокалориметром В. Свентославского и А. Дорабяльской (1931 г.), специально предназначенным для исследования поглощения γ -лучей [23, 66].

Следует отметить, что, как и работы Тиана, труды известного польского физико-химика

тарейми из 5 медь-константановых элементов каждая, достиг чувствительности $3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мм}^{-1}$ из-за оптимизации конструкции и тщательного изготовления спаяв. Виши разработал теорию микрокалориметрических измерений, важным следствием которой явился закон выбора материалов для термопар, а также соотношения поперечных сечений ветвей термопар для достижения максимальной чувствительности микрокалориметра. Это была одна из первых решенных задач оптимального проектирования микрокалориметрических приборов [23, 63].

Принципиальные изменения в конструкцию микрокалориметра Тиана внесены французским исследователем Э. Кальве. В результате его почти двадцатилетней работы в этом направлении были созданы чувствительные, очень точные и удобные в обращении микрокалориметры, которые и в настоящее время широко используются при проведении разнообразных физико-химических и биологических исследований и на выпуске которых специализируется французская фирма «Сетарам» [27]. Общий вид усовершенствованного микрокалориметра Кальве представлен на рис. 9.2. Отличия прибора этого типа от микрокалориметра Тиана заключались в следующем. Во-первых, Кальве более простым способом решил задачу термостатирования калориметрического блока, исключив необходимость погружения калориметра в грунт. С этой целью он использовал точные термостаты с несколькими оболочками, которые обеспечивали постоянство температуры до $0,001 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в металлическом блоке с микрокалориметрическими элементами. Термостаты имели внутреннюю алюминиевую оболочку толщиной 3 см, предназначавшуюся для выравнивания температур центрального блока. Этой же цели служила серия из 5—10 концентрических проводящих оболочек, между которыми имелись прослойки воздуха или теплового изолятора. Кроме того, термостат был снабжен системой ртутного терморегулирования с электронным реле. Во-вторых, Кальве показал, что в длительных опытах один изолированный микрокалориметрический элемент не может обеспечить надежные результаты вследствие нестабильности «экспериментального нуля», т. е. положения зайчика гальванометра, когда мощность в реакционной камере равна нулю. Исследования Кальве свидетельствовали о том, что устойчивый «экспериментальный нуль» может быть достигнут только при использовании дифференциального метода.

В микрокалориметре Кальве было увеличено количество термопар в детекторной и компенсационной термобатареях. В первоначальных моделях он использовал термобатареи из 16 и 128 термопар хромель-константан; в калориметрах-осциллографах, созданных в начале 50-х годов, термобатареи состояли из 200 и 800 пар хромель-константан. Специальный коммутатор позволял менять роли детекторной и компенсационной термобатарей для регулировки чувствительности, а также соединять обе термобатареи последовательно.

Большое внимание в работах Кальве уделялось теоретическим аспектам микрокалориметрии, причем многие положения его теории являются актуальными и в настоящее время [6].

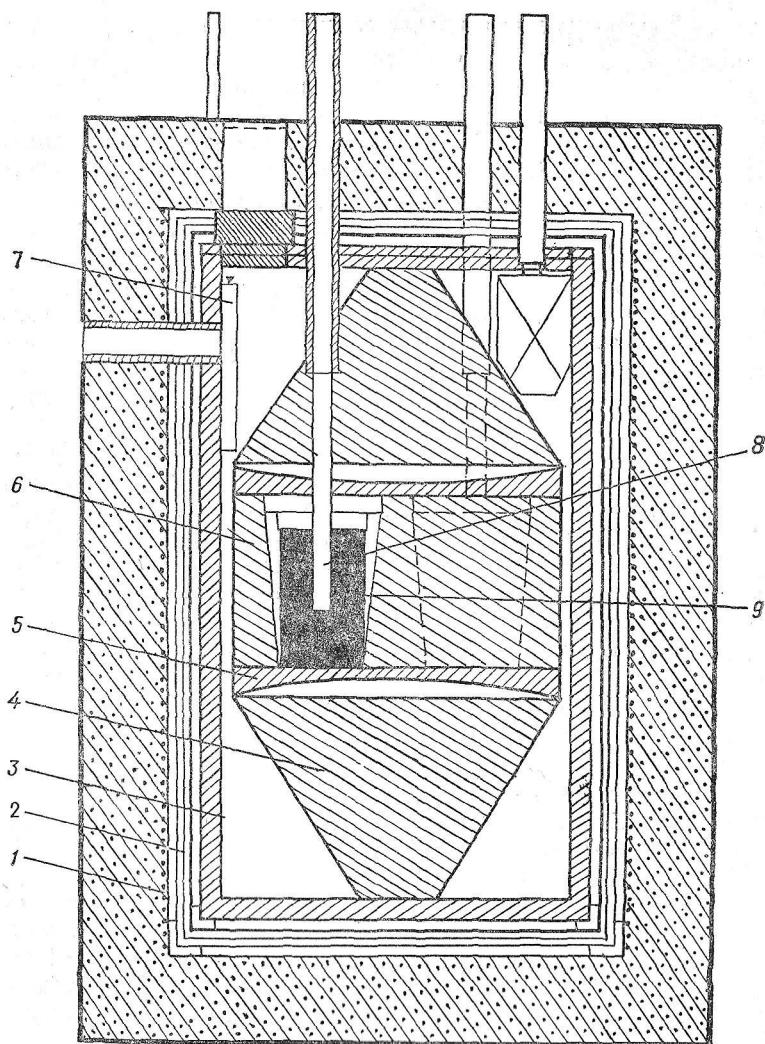


Рис. 9.2. Микрокалориметр Кальве [48]:

1 — электрический нагреватель; 2 — радиационный экран; 3 — выравнивающий толсто-стенный экран; 4 — конический теплопровод; 5 — выравнивающая тепловая линза; 6 — термостатированный блок; 7 — гальванометр; 8 — реакционный патрон; 9 — термобате-
рея.

С помощью микрокалориметров своей конструкции Кальве совместно с профессором Монреальского университета А. Пратом провел обширный ряд исследований в различных областях физической химии и биологии. Ими были изучены медленно протекающие процессы адсорбции, растворения, желатинизации высокомолекулярных веществ; проведены термокинетические исследования медленных аллотропических превращений; изучена кинетика таких органических реакций,

как реакции этерификации, гидролиза амидов. Кальве и Прат ввели в практику физико-химических и биологических исследований новый метод изучения явлений, которому они дали название термокинетики [23].

9.2. Современное состояние микрокалориметрии

В настоящее время микрокалориметрия является высокоэффективным и универсальным методом исследования широкого круга явлений. Ее применения в исследовательской практике позволяют получить энергетические характеристики структур и процессов, относящихся к различным уровням — от атома до высокоорганизованной биологической системы. Микрокалориметрические методы дают возможность успешно решать многочисленные технические задачи в метрологии и измерительной технике, химической и микробиологической промышленности, медицине и материаловедении.

Современные микрокалориметры по тепловым условиям измерений и взаимодействию реакционной камеры с внешней средой делятся на адиабатические, кондуктивные (диатермические), изотермические и проточные. Адиабатические микрокалориметры характеризуются минимальным теплообменом с окружающей средой. В кондуктивных микрокалориметрах между реакционной камерой и термостатом находится вещество с известным коэффициентом теплопроводности или датчики, равномерно расположенные вокруг реакционной камеры. Мощность теплового эффекта в таких калориметрах определяется перепадом температуры между реакционной камерой и термостатом. В изотермических микрокалориметрах температура реакционной камеры поддерживается на постоянном уровне независимо от мощности воздействующего теплового эффекта. В большинстве случаев это достигается термоэлектрической батареей, работающей в зависимости от направления теплового эффекта в режиме охлаждения или в режиме нагрева. В проточных микрокалориметрах имеет место теплообмен между реакционной камерой и жидким или газообразным теплоносителем. Тепловая мощность исследуемого эффекта определяется массой жидкости или газа, участвующих в этом теплообмене, удельной теплоемкостью вещества теплоносителя и разностью температур между входящим потоком теплоносителя и выходящим.

Современная теория расчета микрокалориметров содержит несколько аспектов. Теория тепловых процессов в микрокалориметре развита, в частности, в работах А. М. Шавандрина, В. Г. Хлюстова, В. Т. Соломатина, Е. Н. Блудилина, Л. Н. Ларикова, Ю. Ф. Юрченко, С. Домена, Р. Ламперти, И. Мадейского, Х. Волленбергера и других [6, 10, 42]. Динамические процессы в микрокалориметрии детально рассмотрели Г. Н. Дульнев, В. А. Буркальцев, М. Д. Туманов, Я. В. Васильев и Н. И. Мацкевич, В. П. Слипушенко, А. М. Урженко, А. В. Ушеров-Маршак, Н. М. Френкель и О. А. Сергеев, Б. Г. Маврицкий, Ф. Камия, В. Зеленкевич, Е. Маргас, Ж. Наварро, Э. Роджерс. В работах этих исследователей описаны три динамических режима работы микрокалориметров: регулярный, периодический и баллисти-

ческий. Тепловая инерция микрокалориметров и быстроедействие регистрирующей аппаратуры, характеризующие динамические погрешности приборов, исследованы в работах А. А. Иконникова, В. П. Васильева, Л. И. Анатычука, А. В. Михайленко, Ю. Ф. Редько, О. Я. Лусте, Б. Н. Демчука, Дж. Бокховена, Дж. Медема, С. Танаки [8, 20, 21, 34].

Большое внимание исследователей уделяется вопросу о предельных возможностях микрокалориметров, который, как известно, представляет одну из главных проблем измерительной техники. Попытки решения задачи о предельных возможностях микрокалориметров предприняли А. А. Вичутинский, А. Г. Голиков, И. Чавет [11, 51].

Более детально вопрос о минимально обнаруживаемой мощности микрокалориметра представлен в работе Л. И. Анатычука и О. Я. Лусте [5]. Они показали, что описание характеристик микрокалориметров целесообразно проводить исходя из представлений информационно-энергетической теории. На основе модели, содержащей реакционную камеру, где выделяется изменяющаяся во времени измеряемая тепловая мощность $W(t)$, преобразователь тепловой энергии в регистрируемый сигнал, термобатареи, размещенные в термостате при температуре T , регистратор сигнала микрокалориметра с входным сопротивлением R , и с учетом некоторых ограничений был получен ряд информационно-энергетических соотношений, позволяющих определить минимально обнаруживаемые мощности микрокалориметров, их быстроедействие, а также рассчитать предельные возможности микрокалориметра.

Минимально обнаруживаемая мощность ω_0 , соответствующая среднему квадрату шума на выходе датчика, определяется выражением

$$\omega_0^2 = 4k_0 T^2 \kappa_B \Delta f, \quad (9.1)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, κ_B — теплопроводность термоэлектрической батареи, Δf — полоса пропускания системы, измеряющей ΔT . Формула (9.1) соответствует модели идеального калориметра и является пределом, к которому следует стремиться при построении высокочувствительных калориметров. Для описания приближения к идеальной модели используют коэффициент добротности микрокалориметра M_D , равный отношению минимально обнаруживаемой мощности микрокалориметра ω_0 к минимально обнаруживаемой мощности ω_p изготовленного прибора:

$$M_D = \omega_0 / \omega_p.$$

Анализ многочисленных вариантов конструкций микрокалориметров показывает, что коэффициент добротности M_D не превышает 10^{-4} , т. е. конструкции микрокалориметров по разрешающей способности далеки от совершенства [6].

Быстроедействие микрокалориметра определяется постоянной времени:

$$\tau = \frac{C}{\kappa_6 (1 + \kappa_K / \kappa_6 - \kappa_6 / \kappa_H)} \left(1 + \frac{C_{\text{кон}}}{C} \right),$$

где κ_b и $\kappa_{\text{и}}$ — теплопроводимость термобатарей и изоляции, $\kappa_{\text{к}}$ определена переносом тепла по элементам конструкции, конвективным теплообменом и излучением, C — теплоемкость измеряемого объекта, а $C_{\text{кон}}$ — теплоемкость контейнера.

Основные параметры микрокалориметра — точность, минимально обнаруживаемая мощность и быстродействие — взаимосвязаны и зависят от всех его конструктивных элементов. Такая взаимосвязь, естественно, приводит к задаче оптимизации конструкций микрокалориметра, являющейся, в свою очередь, задачей оптимального управления микрокалориметром как единой системой. Постановка и решение многих частных задач оптимизации микрокалориметра, которые сводятся к задачам оптимального управления, представлены в ряде работ советских и зарубежных исследователей: Б. Н. Олейника, А. А. Раскина, Б. Баркалова, А. Кука, Л. Роуза, Ф. Лонга, Е. Маргаса, В. Зеленкевича и др. [31, 45, 65]. Разработке единого подхода к решению задач оптимизации, основанного на обобщенной математической модели микрокалориметра, реализация которой осуществляется в виде сопряженных электроаналоговых схем с сосредоточенными параметрами, посвящен ряд исследований, выполненных в Черновицком университете [7]. Применение новой оптимизационной методики в созданных здесь микрокалориметрах привело к существенному упрощению конструкции и уменьшению габаритов, а также к повышению обнаружительной способности на один-два порядка [6].

Главным элементом микрокалориметра является датчик. Чаще всего он выполняется в виде термопары или термопарной батареи. Для минимизации тепловых потерь наиболее эффективно использование бескаркасных датчиков, первые варианты которых созданы Тианом и Кальве. Монтаж этих датчиков в микрокалориметрах Кальве осуществляется с помощью обжимных колец и пластин, к которым приваривают термопары. В Институте химической физики АН СССР под руководством О. С. Галюка созданы более совершенные бескаркасные термобатареи, в которых необходимую жесткость конструкции обеспечивают алюминиевыми полосами, обжимающими спаи термопар [19].

Существенное возрастание чувствительности микрокалориметра с бескаркасными термобатареями достигнуто при увеличении площади контакта между реакционными камерами и термобатареями. Такое конструктивное решение предложил П. Барбери. В его микрокалориметре термобатарея имеет тепловой контакт с поверхностью реакционной камеры не только в области спаев, но и на участках ветвей термопар [46].

Помимо бескаркасных термобатарей в микрокалориметрах применяют термоэлектрические датчики с каркасами из электро- и теплоизоляционных материалов. Такие датчики имеют микрокалориметры Э. Энсли и Х. Шольца, И. Чарноты и В. Зеленкевича, Ж. Перита и др. [3, 6].

Эффективность применения в микрокалориметрах тонкопленочных термобатарей продемонстрирована в разработках И. Чавета [51].

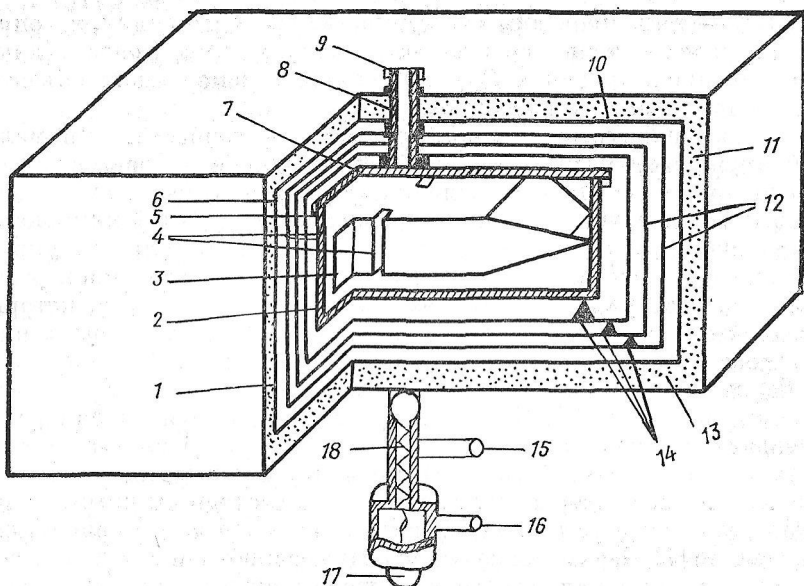


Рис. 9.3. Микрокалориметр с вихревыми датчиками [6]:

1 — жидкостный наружный термостат; 2 — внутренний термостат; 3 — медный термостатирующий блок; 4 — вихревой термoeлемент; 5 — крышка внутреннего термостата; 6 — двухстенная крышка наружного термостата; 7, 10, 13 — штуцера ввода и вывода термостатирующей жидкости; 8 — загрузочная трубка; 9 — защитный колпак загрузочных трубок; 11 — тепловая изоляция; 12 — алюминиевый радиационный экран; 14 — фторопластовая подставка; 15 — вакуумный штуцер; 16 — штуцер ввода инертного газа; 17 — клеммная коробка; 18 — вакуумный шланг.

Для исследования тепловых процессов в неагрессивных средах в области комнатных температур служат микрокалориметры, содержащие кольцевые каркасы со встроенными в них термопарами, спаи которых имеют прямой контакт с исследуемым веществом. Так, в устройстве Л. В. Юревича и В. С. Солдатова из кольцевых каркасов монтируется цилиндр, внутренний объем которого представляет реакционную камеру [43].

В ряде случаев конфигурация каркасов термобатареи отличается от традиционной (прямоугольной или кольцевой). Более сложная форма каркаса термобатареи характерна, например, для микрокалориметрической установки для исследования биологических объектов М. А. Розенфельда, А. А. Пирузяна [35]. В целях исследования аэробных и анаэробных процессов в небольших объемах жидкости разработан ряд микрокалориметров, конструктивно выполненных в виде стеклянной кюветы и введенной в нее термопары.

Дистанционные калориметрические измерения тепловых эффектов проводят с помощью микрокалориметров, у которых датчиками служат термоэлектрические приемники излучения с невыделенной площадкой. В микрокалориметре такого типа, разработанном Б. Баркаловым и К. Болдвиним, используется датчик теплового потока чувствительностью 10^{-3} В · Вт⁻¹, содержащий 2246 спаев [44].

В Институте технической теплофизики АН УССР созданы микрокалориметрические датчики на основе гальванической гипербатареи. Эти датчики представляют стопу, набранную из слюдяных пластинок, которые являются каркасом спиральных термобатарей из константовой проволоки; участки проволоки гальваническим способом покрыты слоем меди. Датчик площадью 17×17 мм может содержать до $3,5 \cdot 10^3$ термопар. Такие датчики имеют низкое тепловое сопротивление, что позволяет создать на их основе быстродействующие микрокалориметры [18].

Микрокалориметры с повышенным быстродействием представляют собой устройства, в которых увеличена поверхность контакта реакционных камер и батарей. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов и др. предложили для этих целей конструкцию микрокалориметра, у которого датчики располагаются не только на наружной, но и на внутренней поверхности реакционной камеры [15].

Батареи, изготовленные из металлических веществ, характеризуются высокой механической прочностью, однако низкая термоэлектрическая добротность этих материалов не позволяет получать микрокалориметрические датчики высокой чувствительности. Применение в этих целях полупроводниковых веществ, как указывал в 1965 г. Э. Кальве, дает возможность повысить чувствительность микрокалориметрического метода до $0,8 \text{ В} \cdot \text{Вт}^{-1}$ [49]. В. Эванс, Э. Мак Коутни и В. Карни при изготовлении микрокалориметра использовали термоэлектрические модули из теллурида висмута, обычно применяемые в термоэлектрических охладителях [54]. Б. П. Мананников и В. Н. Панкратов разработали быстродействующий микрокалориметр со специально созданной для этих целей кольцевой термобатареи из сурьмянистого цинка и меди [26].

Более чем на порядок по сравнению с микрокалориметрами на основе традиционных термопарных датчиков повышено быстродействие микрокалориметрических установок, содер-

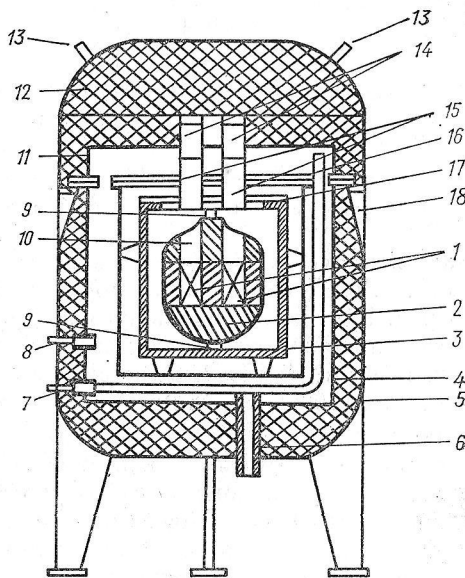


Рис. 9.4. Микрокалориметр с анизотропными датчиками [6]:

1 — термодетектор; 2, 10 — верхняя и нижняя полусферы блока-рассеивателя; 3 — внутренний термостатирующий жидкостный двухстенный термостат; 4 — внутренний корпус; 5 — наружный корпус из полированной нержавеющей стали; 6 — труба вывода проводов от детекторов и термопары контроля температуры блока; 7, 8 — штуцер ввода термостатирующей жидкости; 9 — теплопереход; 11 — крышка внутреннего термостата; 12 — крышка микрокалориметра; 13 — монтажная планка; 14 — теплоизолирующая пробка; 15 — труба для прохода загрузочных шахт; 16 — труба циркуляции термостатирующей жидкости; 17 — крыша внутреннего термостатирующего цилиндра; 18 — упор наружного корпуса.

Т а б л и ц а 9.1. Параметры микрокалориметров

Микрокалориметр	Термоэлемент	Объем камеры, см ³	Расчетные данные		
			S_{ω}^i , А/Вт	τ , с	ω_0 , Вт
Дифференциальный кондуктивный	Анизотропный	38	$0,93 \cdot 10^{-4}$	3,1	$0,85 \cdot 10^{-8}$
		7	$1,55 \cdot 10^{-4}$	1,8	$0,67 \cdot 10^{-8}$
		7	$0,15 \cdot 10^{-4}$	1,5	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Кондуктивный четырехкамерный	Кольцевой спиральный	9	$6,6 \cdot 10^{-3}$	18	$0,7 \cdot 10^{-9}$
		12	$2,6 \cdot 10^{-3}$	17	$0,9 \cdot 10^{-9}$
Кондуктивный четырехкамерный	Прямоугольный спиральный для режима продольного градиента температуры	1	$5,25 \cdot 10^{-3}$	6	$0,80 \cdot 10^{-9}$
Дифференциальный кондуктивный	Прямоугольный спиральный вихревой для режима поперечного градиента температуры	5,4	$3,1 \cdot 10^{-4}$	2	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Дифференциальный кондуктивный	Кольцевая короткозамкнутая спираль	25	$1,1 \cdot 10^{-2}$	5	$0,2 \cdot 10^{-2}$

Примечание. S_{ω}^i — токовая чувствительность.

жащих анизотропные, вихревые и короткозамкнутые термоэлементы [2, 4, 9]. Такие микрокалориметры, варианты которых показаны на рис. 9.3 и 9.4, созданы на кафедре термоэлектричества Черновицкого университета, их параметры представлены в табл. 9.1 [33]. В частности, минимально обнаруживаемая мощность микрокалориметра с вихревым датчиком из монокристаллов висмута или сплава висмут-сурьма составляет 10^{-7} Вт, постоянная времени 0,1—1,5 с. Отсутствие коммутационных спаев в спиральном датчике, изготовленном методом электроискровой обработки, обуславливает повышенную стабильность и механическую прочность прибора. Рабочий температурный интервал такого микрокалориметра (—50) — (+150) °С.

Использование короткозамкнутых датчиков из теллурида висмута позволяет достичь значений минимально обнаруживаемой мощности $3 \cdot 10^{-8}$ Вт и расширить температурный диапазон в пределах (—150) — (+250) °С [33].

Наиболее широкое применение получили микрокалориметры, содержащие не менее двух измерительных ячеек, причем каждая ячейка содержит реакционную камеру и окружающую ее термобатарею. К подобным микрокалориметрам относятся, например, устройство О. П. Мчелова-Петросяна, А. В. Ушерева-Маршака, В. П. Слипушенко, А. М. Урженко, предназначенное для исследования мелкодисперсных веществ; установка Е. К. Завадовской, А. В. Кузьминой и Е. М. Головчанского для определения теплот образования твердых растворов; микрокалориметр И. Г. Гу-

Экспериментальные данные		
S_{ω}^i , А/Вт	τ , с	ω_0 , Вт
$0,85 \cdot 10^{-4}$	3,41	$0,91 \cdot 10^{-8}$
$1,41 \cdot 10^{-4}$	2,0	$0,69 \cdot 10^{-8}$
$0,14 \cdot 10^{-4}$	1,7	$2,21 \cdot 10^{-8}$
$6,1 \cdot 10^{-3}$	19,2	$0,75 \cdot 10^{-9}$
$2,2 \cdot 10^{-3}$	18,5	$0,96 \cdot 10^{-9}$
$4,9 \cdot 10^{-3}$	6,5	$0,89 \cdot 10^{-9}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,2	$5,3 \cdot 10^{-9}$
$0,5 \cdot 10^{-2}$	4,5	$0,2 \cdot 10^{-9}$

саковской для исследования кинетики полимеризации; прибор Б. М. Могутинова и Н. Г. Шапошникова для изучения медленных тепловых явлений в металлах; калориметр О. С. Галюка, Ю. Н. Рубцова, Г. Ф. Малиновской и Г. В. Мамелис для исследования кинетики химических реакций. Из зарубежных разработок в этом направлении помимо микрокалориметров фирм «Сетарам» и ЛКБ интересны также микрокалориметры О. Клеппа для определения теплоты смешивания жидких натрий-калиевых сплавов, Х. Брауна, В. Эванса и А. Альтшуля для наблюдения движения глюкозы вдоль биологической мембраны [3, 6, 24, 27].

Высокими эксплуатационными параметрами, полной автоматизацией процессов измерения, регистрацией аналоговыми или цифровыми приборами, терморегулированием в требуемых режимах характеризуются отечественные микрокалориметры серии

ДАК. Их чувствительность в зависимости от типа микрокалориметра колеблется в пределах от 0,02 до 0,4 В · Вт⁻¹, постоянная времени достигает 12 с. В микрокалориметрах этой серии, созданных в Институте химической физики АН СССР Л. Н. Гальпериным, Ю. Р. Колесовым, Л. Б. Машкиновым, А. С. Негановым и др., используются схемы, уменьшающие погрешности, обусловленные компенсацией эффектом Пельтье, а также погрешности, вызываемые влиянием джоулева тепла в компенсирующих термобатареях. Такие схемы позволяют улучшить линейность между тепловой мощностью в реакционной камере и током компенсации. Кроме того, в этих устройствах используются схемы с автоматической импульсной и непрерывной компенсацией, широтно-импульсной и частотно-импульсной модуляцией [16].

Среди адиабатических микрокалориметров следует отметить микрокалориметры В. Е. Горбунова и В. А. Палкина, Г. И. Березина, А. В. Кисилева и В. А. Синицина, предназначенные для измерений теплоемкости; установку К. С. Суховея, В. Ф. Анишина и И. Е. Паукова для термодинамических исследований веществ в диапазоне 12—320 К [3, 6]. Адиабатический микрокалориметр, разработанный И. М. Френкелем и О. А. Сергеевым, используется в качестве Государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости [39].

Адиабатический микрокалориметр Т. Клема, Р. Бергера и П. Росса предназначен для определения теплот переходов в растворах. Измерение теплот превращений полимеров осуществляется в микрокалориметре С. Джилла и К. Бека [53, 56].

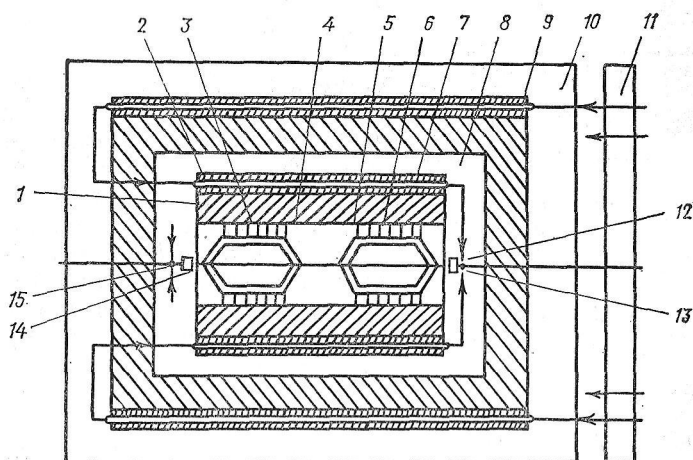


Рис. 9.5. Схема проточного микрокалориметра повышенной точности [3]:

1 — выравнивающий блок; 2 — теплообменник; 3, 6 — термобатарея; 4, 5 — коаксиальная реакционная камера; 7 — выравнивающий цилиндр; 8, 10 — теплоизоляция; 9 — شعлевой теплообменник; 11 — теплообменник в термостате; 12, 14 — калибровочный нагреватель; 13, 15 — смеситель.

Проточные микрокалориметры служат для изучения тепловых процессов в жидкостях и газах. Созданию микрокалориметрических установок такого типа (рис. 9.5) посвящены работы В. В. Корягина, И. М. Чиркова и Ю. Г. Черепенина, В. Ф. Яковлева и Н. С. Кириллова, А. А. Вичутинского и Н. А. Садовского, П. Акланда, В. Причарда и А. Джеймса, Б. Балко, Р. Бергера, А. Бидера и Х. Туррела, П. Монка и И. Вадзо и др. Широко применяются проточные микрокалориметры, выпускаемые фирмами ЛКБ, «Сетарам», «Бекман» [3, 6, 24, 27].

Измерения в режиме непрерывного нагрева или охлаждения осуществляются с помощью сканирующих калориметров. Такие калориметры позволяют с высокой точностью определять теплоемкость, энтальпию жидких, твердых и порошкообразных образцов, температуры фазовых переходов. В нашей стране получили распространение сканирующие микрокалориметры типа ДАСМ и ДСМ, за рубежом — микрокалориметры типа ДСК фирм «Сетарам» и «Ригаку» [3, 6, 36, 37].

Микрокалориметры входят в арсенал исследовательской аппаратуры физики твердого тела. Ими осуществляется большая часть измерений различных тепловых и термодинамических характеристик металлов, полуметаллов, полупроводников и их сплавов, причем конструктивные особенности микрокалориметров обеспечивают возможность измерений в любых температурных диапазонах, при высоких давлениях, в условиях невесомости и т. п. Для этих целей служат, в частности, приборы, которые разработали Д. А. Тайц, Г. С. Петров, В. Г. Карпов и др. [6, 32].

Микрокалориметрическое исследование твердых тел дает информацию об энергии образования и кинетике релаксации структурных

дефектов, что, в свою очередь, позволяет характеризовать такие свойства веществ, как радиационная прочность, подвижность носителей тока, кинетические коэффициенты кристаллов. Изучение термических дефектов микрокалориметрическим способом провели Г. Мо, В. Де Сорбо, Л. Лагард. Дефекты, образующиеся в результате пластических деформаций, исследовали Р. Вильямс, Р. Вилхойт. Радиационные дефекты, связанные с воздействием ионизирующих излучений, измерялись в работах А. Оверхаузера, С. Мичена и А. Сосина. Процессы дефектообразования в металлических сплавах и стеклах были предметом микрокалориметрических исследований Н. М. Аристова, Л. А. Кучеренко и В. А. Трошкина, Е. К. Завадовской и В. Г. Вахромеева, В. П. Иткина и Б. М. Могутова. Сравнение данных по структурным дефектам, полученных микрокалориметрическим методом, с результатами, определенными другими методами исследовательской практики, в частности, электронной микроскопией, свидетельствуют о высокой эффективности применения микрокалориметрии в этой области физики [6, 22].

Большое число микрокалориметрических разработок связано с изучением фазовых превращений. Как известно, эти процессы в твердых телах характеризуются слабыми по мощности тепловыми эффектами и низкими скоростями реакций, поэтому микрокалориметры благодаря своим особенностям являются единственно возможными приборами для проведения такого рода исследований.

Микрокалориметрический анализ фазовых превращений в закаленной стали проведен в работах Б. М. Могутова, В. М. Половова и др. Мартенситное превращение в никель-железных сплавах исследовали А. Джери, Г. Синики, М. Лорент и Дж. Маквероп. Энтальпия упорядочения, кинетика превращений, влияние деформаций и термическая обработки на процессы упорядочения сплавов меди с алюминием, германием и золотом определялись в исследованиях Ж. Деневиля, Ж. Матью, Г. Гурины [3, 6, 22].

Микрокалориметрические методы широко используются при изучении процессов плавления и кристаллизации. Так, микрокалориметрическими измерениями, проведенными А. М. Гнатьюком на некоторых полупроводниковых веществах, была установлена закономерность процесса, а именно, две стадии протекания плавления, для первой из которых характерно разрушение дальнего порядка при сохранении ближнего, а в течение второй стадии нарушается ближний порядок и происходит переход к жидкому изотропному расплаву [6, 17].

Микрокалориметрическое исследование жидкостей проведено в работах Е. М. Скублевского, Дж. Дарби, Р. Клеба; в работе У. Говенина и М. Бониема микрокалориметрическим методом выполнены измерения теплот Пельтье на контакте твердая фаза — жидкий электролит.

Изучению физических процессов на поверхности твердых тел с помощью микрокалориметров посвящены работы Г. Б. Демидовича, А. Л. Склянкина, М. М. Дубинина, А. А. Исирикяна, А. И. Саракова, В. В. Серпинской, Э. Шлейгера, Н. Голдстейна.

В ядерной и радиационной физике микрокалориметры нашли широкое применение в качестве точных приборов для измерений доз ионизирующих излучений, активности радиоактивных препаратов, энергии, запасенной материалами при облучении. Радиоактивные препараты, которые являются наиболее точными, стабильными и надежными источниками эталонного тепловыделения, успешно используются для калибровки микрокалориметров.

Микрокалориметрические датчики благодаря своей неселективности широко используются для измерения электромагнитного излучения в диапазоне от жесткого γ -излучения до микроволнового. Интенсивность лазерного излучения микрокалориметрическим методом определяли Л. М. Видавский, В. В. Мумладзе, Г. А. Гольдштейн, А. С. Демирханова, Д. М. Цхевададзе, Ф. Дэво, М. Тахо, Ж. Макверон, А. Ноилхет [3, 6].

Микрокалориметрические методы начинают находить применение в термодинамике фотоэлектрических явлений в полупроводниках, в исследовании фотолюминесценции и т. п. Расширение области применения микрокалориметрии в физике связано с дальнейшим усовершенствованием микрокалориметрических датчиков, повышением их точности и быстросействия.

Микрокалориметрия как метод термического анализа является одним из наиболее эффективных методов исследования отдельной отрасли химической науки — термохимии. Особое место среди микрокалориметрического оборудования, предназначенного для исследования химических и физико-химических процессов, занимают дифференциальные сканирующие микрокалориметры (ДСК). Детальная теория метода ДСК разработана У. Уэндландом [38].

Термограммы, полученные методом ДСК, предоставляют информацию о температуре, при которой происходит процесс, а также позволяют вычислить энтальпию процесса. Обширные работы, проведенные в этом направлении, обусловили формирование нового метода научных исследований, который по предложению М. Гамбино, получил название дифференциального энтальпийного анализа [55]. Термохимические параметры, включающие энтальпии реакций растворения, смешения, образования комплексов, каталитических процессов, служат для определения условий устойчивости химических связей, направления хода реакций и т. п. [3, 6, 13, 14].

В настоящее время на высоком уровне находятся микрокалориметрические исследования в уже ставших традиционными областях, таких, как определение теплот растворения, смешения, разведения, желатинизации и адсорбции; измерения энтальпий образования, этерификации и гидролиза, изучение термодинамических свойств природных и синтезированных органических соединений. Из работ в этом направлении следует отметить работы О. А. Девиной, И. Л. Ходаковского, М. Е. Ефимова и В. А. Медведева, В. Д. Ефимова и И. М. Мигунова, И. Д. Зенкова, А. А. Исирикяна, В. М. Лазарева и Ю. Л. Супоницкого, Е. А. Мирошниченко и В. П. Воробьевой, А. В. Семина и В. М. Клопова. Из работ зарубежных исследователей представляют интерес микрокалориметрические измерения С. Пеннинг-

тона, Х. Брауна, Р. Бергера, В. Эванса, Х. Скинера, Дж. Стертеванта и др. [6].

Число физико-химических процессов, исследуемых с помощью микрокалориметра, непрерывно возрастает. В частности, А. Тахо исследует методом микрокалориметрии фотохимические реакции [61]. С конца 70-х годов В. П. Воробьева, Е. А. Мирошниченко, А. Б. Воробьев, В. В. Чиронов, Ю. Л. Лебедев микрокалориметрическим методом провели детальное исследование сублимации углеводорода и полиазотистых соединений [12, 41]. Энтальпию сублимации бензойной кислоты и антрацена измерили Л. Маласпина, Р. Гигли и Г. Барди. По результатам измерений была определена свободная энергия Гиббса этих веществ [58].

Микрокалориметрический метод интенсивно используется для исследования каталитических процессов, установления их закономерностей для поверхностей катализаторов, применяемых в промышленном синтезе ряда соединений. Работу в этом направлении проводили Е. Л. Аптекарь, Е. А. Мирошниченко, В. А. Халиф, Е. Г. Игранава, В. Е. Островский и другие [3, 6].

Для вычисления термодинамических функций и определения структуры и химической связи органических и элементоорганических соединений служат микрокалориметрические измерения теплот сгорания этих веществ. Для этих целей была сконструирована установка с вращающейся бомбой В. П. Колесова, Э. М. Томарева, С. М. Скуратова и С. П. Алехина [6]. Кроме того, создан ряд микрокалориметров сгорания для метрологических целей. Работа в этом направлении проводится во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева под руководством Б. Н. Олейника [30].

Микрокалориметрические приборы начинают использоваться в калориметрической титриметрии. Для работы с образцами малой массы Дж. Кристенсен, Дж. Гарднер, Д. Ито и Р. Айзатт разработали изотермический титрационный микрокалориметр, применение которого дает возможность определять энтальпию, энтропию и свободную энергию в изучаемых системах по изменению тепловыделения при добавлении титранта [52].

Микрокалориметрия представляет собой один из наиболее важных методов исследования в биологии. Основные направления таких исследований включают термодинамику биологических процессов, термохимию и кинетику биохимических реакций, изучение биополимеров и биологических микромолекул. Первое направление в настоящее время является перспективным для развития нелинейной термодинамики необратимых процессов и теории самоорганизации. Второе из этих направлений охватывает практически все разделы биохимии и тесно связано с изучением биополимеров, их термодинамических параметров, констант равновесия, молекулярных масс, теплоемкостей, активности ферментов и т. п. Из работ в этом направлении следует упомянуть исследования А. А. Великова, А. А. Вичутинского, К. Гонды, И. Вадзо, В. Эванса и В. Карни, Дж. Стертеванта [3, 6].

Актуальную область биологической микрокалориметрии представляет изучение внутримолекулярных превращений биополимеров,

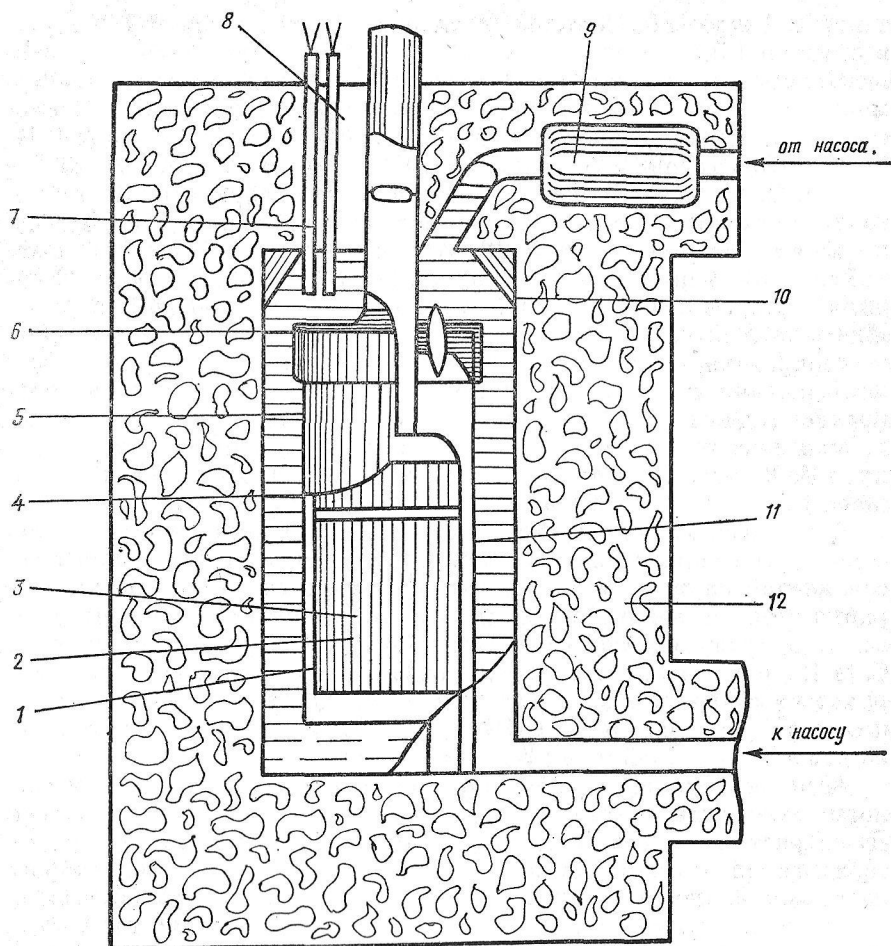


Рис. 9.6. Схема адиабатического калориметра для исследования структурных переходов в макромолекулах [3]:

1, 2 — адиабатический экран; 3 — реакционная камера; 4 — тепловой экран; 5 — вакуумный кожух; 6 — водяной кожух; 7, 8 — терморезистор; 9 — нагреватель воды; 10 — термодатчик; 11 — серебряный ободок; 12 — пенопласт.

которое дает ценную информацию о структуре макромолекул, условиях стабильности структуры, механизмах и функциях макромолекул в биологических процессах. Одна из конструкций микрокалориметри для этих целей представлена на рис. 9.6. Цикл исследований, выполненных по данному вопросу Э. Л. Андроникашвили, П. Л. Приваловым, В. В. Плотниковым, был удостоен Государственной премии СССР. Важным аспектом изучения биополимеров является низкотемпературная калориметрия биологических макромолекул, которая получила детальное освещение в работах под руководством Г. М. Мревлишвили [28].

К направлениям биологической микрокалориметрии относятся

также теоретические и прикладные исследования в микробиологии, изучение теплопродукции и терморегуляции животных и их органов, физиологии растений и др.

Микрокалориметрия нашла применение в промышленной микробиологии и пищевом производстве, где микрокалориметры служат для определения тепловыделения в процессе ферментации, кинетики процессов культивирования, активности продуцентов антибиотиков, для контроля бактериального заражения. Микрокалориметрические методы эффективно используются в медицине для диагностики, выбора индивидуальных методов лечения, исследования лекарственных препаратов [3, 6].

Анализ современного состояния микрокалориметрии показывает, что прогресс в этом направлении применения термоэлектричества во многом будет определяться тремя факторами: использованием новых физических принципов построения датчиков, оптимальным проектированием микрокалориметрических устройств и совершенствованием теории на основе информационно-энергетических соотношений.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ТЕПЛОМЕТРИЯ**

Необходимость измерения плотности теплового потока при контроле тепловых режимов различных приборов и механизмов привела к созданию специальных приборов — тепломеров, предназначенных для измерения тепловых потоков при наличии контакта с поверхностями, излучающими или поглощающими тепло. Чувствительным элементом таких приборов служит термопара или термобатарея.

Наиболее широко используются тепломеры, в которых применен метод вспомогательной стенки: на пути измеряемого теплового потока располагается «стенка» — образец с известным коэффициентом теплопроводности. Величина теплового потока определяется по перепаду температур в образце.

Одним из первых теплотметрических приборов, основанных на принципе использования вспомогательной стенки и доведенных до серийного производства, является разработанный в 1923 г. Э. Шмидтом ленточный тепломер [2]. Этот тепломер используется и в настоящее время для измерения теплопотерь через теплоизоляцию. Тепломер конструкции Шмидта представляет собой резиновую ленту, на обеих поверхностях которых размещены спай батареи дифференциальных термопар. На ленте длиной 600—650 мм и шириной 60—70 мм располагается обычно около 200 спаев. Ленту с термопарами покрывают миллиметровым слоем сырой резины, в которую также заделывают клеммы для вывода токосъемных проводников, и вулканизируют. Недостатком этих тепломеров является большая инерционность. Кроме того, из-за своей громоздкости они неудобны в работе.

К первым тепломерам, появившимся в нашей стране, относится прибор, разработанный в 1926 г. М. П. Стаценко и служащий для определения коэффициента теплопроводности по методу одной пластинки с охранным кольцом [8]. Этот тепломер лег в основу многочисленных кондуктиметров, более тридцати лет применявшихся в практике тепловых измерений.

Усовершенствование ленточного тепломера было осуществлено в разработках Ленинградского технологического института холодильной промышленности, «Теплопроект» ВНИПИ, зарубежных фирм «Бекман энд Вайтли», «Джойс энд Лэбл». Тепломер ЛТИХП, в частности, содержит резиновый диск радиусом

50 мм, на котором закреплены 600—900 пар спаев. Чувствительность этого тепломера в 2—3 раза превышает чувствительность «поясов» Шмидта. Теплометрический прибор «Теплопроект» ВНИПИ, предназначенный для измерения потоков до $1000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$, выполнен в виде диска, однако его размеры существенно уменьшены по сравнению с устройством ленинградских специалистов. Тепломер содержал набор паронитовых брусков с намотанной на них константановой проволокой, на половину каждого витка которой гальваническим способом наносилась медь. Набор брусков вклеивался между двумя тонкими паронитовыми дисками. Датчики теплового потока фирмы «Бекман энд Вайтгли» отличались малой (1,5 мм) толщиной, термобатарея изготавливалась из константана и серебра, чувствительность прибора составляла $19 \text{ В} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мВ}^{-1}$.

С 1956 г. производится выпуск тепломеров диаметром 50 и 100 мм фирмой «Джойс энд Лэбл». В этих тепломерах каркас медь-константановой термобатареи и оболочка датчика выполнены из полиэтилена, что ограничивает рабочую температуру датчика величиной до 70°C . Прибор аналогичной конструкции диаметром 300 мм использовался для определения теплопроводности в разработке Х. Джесперсена (1953 г.) [2].

В 1954 г. американские исследователи Р. Лоутон, Л. Проути и Дж. Гарди создали тканый тепломер (рис. 10.1), характеризующийся высокой чувствительностью при малой инерционности. Он использовался в конструкции калориметра, предназначенного для определения теплоотдачи и теплопродукции животных. Этот тепломер представлял собой стеклотканевую ленту с биметаллической разрезанной полоской из меди и константана с линией спая. Толщина стеклотканевых лент составляла 0,4 мм, суммарная толщина теплометрической оболочки около 1 мм.

Тканый тепломер из полосок асбестового картона разработали в 1962 г. С. Пеллан и С. Брэдли. Он применялся в качестве кондуктиметра. Датчик из 200 спаев этого тепломера изготавливался из биметаллической медь-константановой полоски, подрезанной в чередующемся порядке со стороны меди и константана.

Первые биоклиматические исследования почвы с помощью термоэлектрического тепломера выполнены в 1950 г. Э. Диконом. В 1953 г. для этих целей Г. Шекке разработал тепломер со вспомогательной стенкой из стекла. Этот же материал для вспомогательной стенки использовали М. Франзилла и С. Гувилла (1957 г.). Чувствительность тепломеров со стеклянной вспомогательной стенкой составляла около $3 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$.

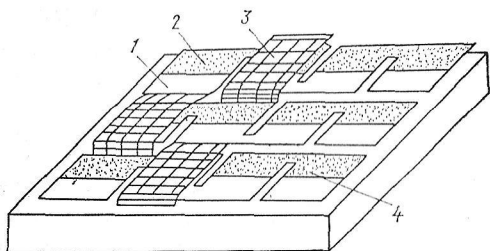


Рис. 10.1. Тканый тепломер Лоутона [12]: 1 — медь; 2 — константан; 3 — стеклотканевая лента; 4 — линия спая меди с константаном.

В конструкции тепломера В. Вармбта (1961, 1963 гг.) подушечка из стеклоткани служила каркасом для батареи из частично омедненного константана. Эту подушечку обертывали алюминиевой фольгой, предварительно пропитав стеклоткань аралдитом, что позволяло приблизить теплопроводность стеклоткани к теплопроводности почвы.

Для измерения тепловых потоков в ледяном и снежном покрове, в почвах, грунтах, а также в водоемах А. Г. Колесников и А. А. Сперанская создали тепломер со вспомогательной стенкой из плексигласа, теплопроводность которого близка к теплопроводности льда. Такой датчик успешно использовался Н. С. Ивановым для измерения тепловых потоков в районах вечной мерзлоты и Б. Г. Поляком в районах повышенной вулканической активности [2, 7]. Тепломер Колесникова и Сперанской содержал батарею из 1000 термопар медь—константан, равномерно «прошивающую» пластину из плексигласа. Колесников и Сперанская не только создали конкретную конструкцию тепломера, но и разработали теорию теплотрического метода, которая явилась одной из первых фундаментальных работ в этой области [7].

Для устранения возмущений, вносимых присутствием тепломера, В. В. Шабанов и Е. П. Галимин (1962 г.) предложили подбирать материал для вспомогательной стенки таким образом, чтобы его свойства (дисперсность, пористость, теплопроводность) были сравнимы с характеристиками исследуемой почвы. Другой путь предложен Ю. Г. Розенштоком и М. А. Кагановым (1964 г.). Они разработали конструкцию тепломера, теплопроводность вспомогательной стенки которого была близка к теплопроводности окружающей среды. Это достигалось слоистой структурой стенки.

В тепломерах, предназначенных для измерений больших плотностей потока, вспомогательная стенка выполнялась из металла. В частности, такой тепломер был разработан в 1949 г. А. И. Черноголовым. Тепломер содержал медный или стальной блок цилиндрической формы, по оси которого через боковые сверления были заложены термопары.

Одним из направлений конструктивного развития тепломеров явилось изготовление вспомогательной стенки из термоэлектродного материала, что давало возможность объединить функцию вспомогательной стенки с функцией термоэлектрода дифференциальной термопары. Э. Дикон, в частности, для измерения тепловых потоков в почве изготовил средний слой вспомогательной стенки из литого висмута. Г. Фалькенберг (1930 г.) вместо висмута использовал сплав Вуда. Х. Хэтвилд и Ф. Вилкин (1950 г.) изготавливали промежуточную стенку из сплавов теллура с медью и серебром. Теплотрические датчики, в которых в качестве материала вспомогательной стенки использовался сплав теллура и серебра, выпускали фирмы «Джойс энд Лэбл» и «Неннл инструмент лабораториз».

Широкому применению тепломеров с полупроводниковыми компонентами препятствует резкая зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры. Более широкое распространение получили

теплометрические датчики, изготовленные из материалов для стандартных термопар, которые менее чувствительны, но обладают достаточно высокой стабильностью. К таким тепломерам, в частности, принадлежат устройства А. А. Пискунова и И. Н. Эльке (1964 г.) в виде одинарного хромелевого стержня и копелевых токосъемных проводов и устройство И. Вролика (1966 г.), предназначенное для измерения тепловых потоков в ракетных двигателях и содержащее медный блок с константановыми токосъемными пластинами.

Отдельное направление представляют тепломеры с поперечной составляющей потока. В этих датчиках воспринятый поток полностью или частично проходит через вспомогательный элемент, изменяя при этом свое первоначальное направление. К таким тепломерам относятся, например, устройства Р. Гардона (1952, 1960 гг.), А. С. Сергеева (1960, 1966 г.), Ф. Стенпела и Д. Ролла (1964 г.).

Прибор Гардона содержит медный блок с отверстием, закрытым константановой пластиной, припаянной по периферии к блоку. Тепло, воспринимаемое пластиной, частично растекается в радиальном направлении к медному блоку и частично теряется в окружающей среде.

Измерению подлежит разность температур между центральным участком константановой пластины и медным блоком, оно осуществляется дифференциальной термопарой, образованной центральной медной проволокой-токовыводом, константановой пластиной и медным блоком. С помощью датчиков своей конструкции Гардон измерял потоки мощностью $(0,02-4) \times 10^6$ Вт/м² [2, 5].

Прибор поперечного типа для измерения сравнительно малых лучистых потоков разработал Б. Танмор (1962 г.) (рис. 10.2). Он содержал два медных полудиска, в углубления которых помещали спиральную батарею с каркасом из пернексовой пластины [2].

С середины 50-х годов началось интенсивное развитие термоэлектрической теплотерии в Институте технической теплофизики АН УССР. Работу в этом направлении возглавил О. А. Геращенко, активное участие в разработках принимали В. Г. Федоров, С. А. Сажипа, В. П. Карпенко, А. Д. Лебедев и другие. В институте были созданы многочисленные варианты как одиночных, так и батарейных датчиков теплового потока.

Одиночные датчики (рис. 10.3) представляют собой дифференциальные термопары, в которых один плоский электрод выполняет роль вспомогательной стенки, два других плоских тонкостенных электрода вместе с токосъемными проводниками образуют термоэлектрическую цепь. Первый вариант такого датчика создан

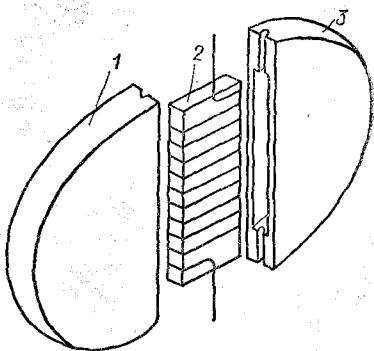


Рис. 10.2. Радиометр Танмора:
1, 3 — полудиски корпуса; 2 — термобатарея.

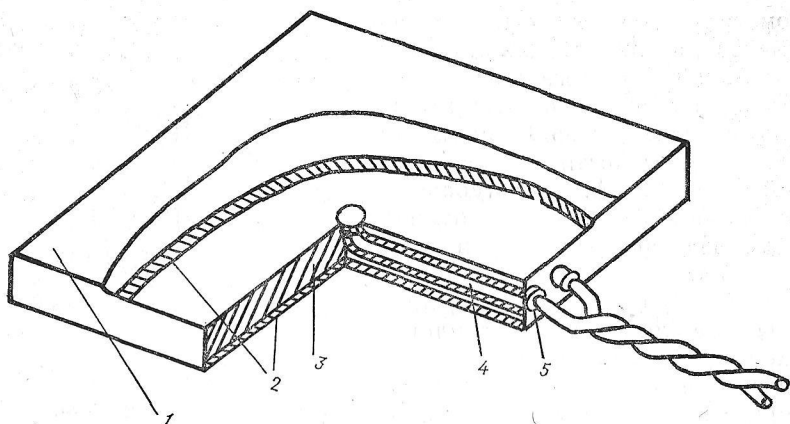


Рис.10.3. Одиночный датчик теплового потока:

1 — никелевое покрытие; 2 — медный термоэлектрод; 3 — промежуточный термоэлектрод; 4 — токосъемные провода; 5 — изоляционная втулка.

О. А. Геращенко и В. Г. Федоровым в 1958 г. [4]. На основе модели одиночного датчика разработана теория расчета тепломеров.

Одиночные тепломеры используются для измерения плотности теплового потока в интервале 10^3 — 10^6 Вт · м⁻². Развиваемая датчиком ЭДС изменяется от 2 до $2 \cdot 10^3$ мкВ, перепад температуры на стенке при этом составляет от 0,05 до 50 К. При создании одиночных термоэлектрических тепломеров большое значение имеет однородность стандартных термоэлектродных материалов, так как неоднородность вдоль проводников может стать источником значительных погрешностей при измерениях.

Существенным недостатком одиночных датчиков является их низкая чувствительность — около $500 \cdot 10^6$ Вт · м⁻² · В⁻¹, поэтому их целесообразно использовать для измерения достаточно интенсивных тепловых потоков. Для измерения более слабых потоков (до $0,03$ Вт × м⁻²), какими, в частности, являются потоки геотермального тепла, тепловые утечки и т. п., необходимы датчики с чувствительностью, на несколько порядков превышающей чувствительность одиночного датчика. Это достигается использованием батарейных датчиков. В Институте технической теплофизики АН УССР разработан ряд многоэлементных тепломеров, одним из которых является галетный датчик теплового потока (рис. 10.4), представляющий собой большое число одиночных датчиков, соединенных последовательно в одном устройстве. Его чувствительность на два порядка выше чувствительности одиночного датчика [5]. Другой тип многоэлементного датчика получил название слоистого. Такие датчики изготавливаются навивкой константановой проволоки-основы на растворимую целлулоидную ленту с дальнейшим омеднением участков проволоки. Большая работа в институте проводится по унификации теплотметрических элементов, что позволяет упростить измерения и обеспечить их надежность и точность. На основе унифицированных серийно выпускаемых

датчиков созданы, например, измерители теплопотерь ИТП-3, ИТП-4, ИТП-4А, приборы для определения теплопроводности, устройства для диагностики в стоматологии и т. п. [2, 9].

В настоящее время термоэлектрическая теплотометрия представляет собой отдельное научно-техническое направление в термоэлектричестве, объединяющее методы и средства получения экспериментальной информации о плотности тепловых потоков, которое используется во многих областях науки и техники, от медицинских и биологических исследований до космических и энергетических. Одной из главных задач дальнейшего развития термоэлектрической теплотометрии является уменьшение инерционности устройств, что позволило бы снизить общую погрешность измерения переменного входного воздействия и расширить сферу применения приборов в сторону изучения быстроменяющихся процессов. Инерционность батарейных теплометров, характеризуемая временем установления показаний, изменяется в пределах от 1 до 30 с. Уменьшение инерционности обеспечивается уменьшением толщины чувствительного элемента теплометров, однако этот способ связан не только с большими технологическими трудностями, но и с недопустимым уменьшением чувствительности. Одним из наиболее перспективных общих подходов к решению проб-

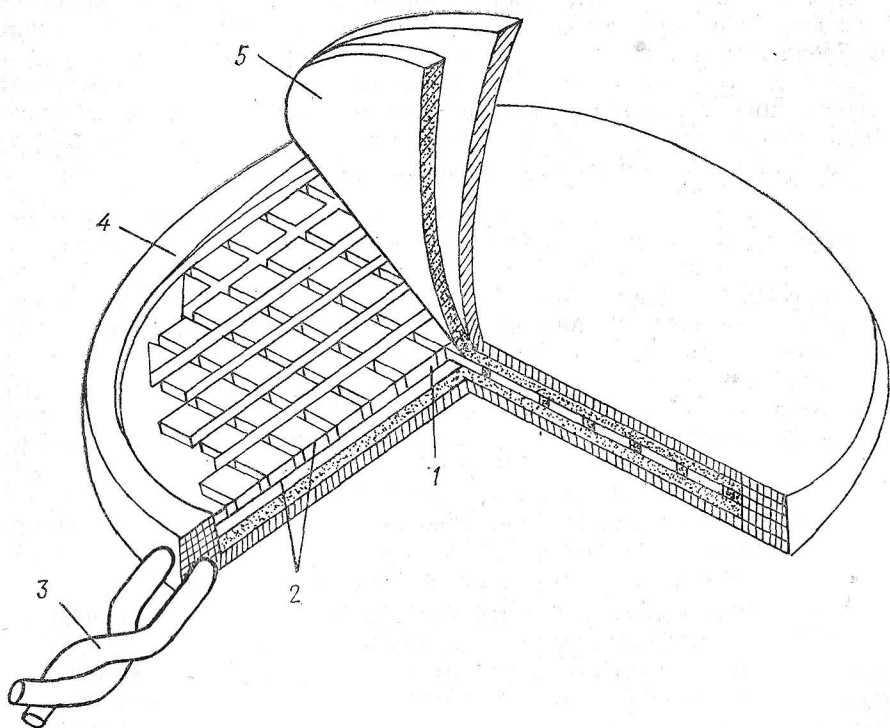


Рис. 10.4. Галетный датчик теплового потока:

1 — константовый термоэлектрод; 2 — медный термоэлектрод; 3 — токосъемные провода; 4 — кожа; 5 — изоляция.

лемы, по-видимому, является применение анизотропных чувствительных элементов, так называемых косослойных датчиков теплового потока, впервые предложенных Л. Гайлингом в 1951 г. и детально разработанных О. А. Геращенко, Е. К. Иорданишвили, Т. С. Гудкиным и др. Работа косослойных датчиков основана на использовании эффектов искусственной анизотропии тепловых и электрических свойств материалов [3, 11].

Существенное повышение чувствительности достигнуто при использовании термобатарей, изготовленных из высокоэффективных полупроводниковых материалов. В частности, Л. И. Анатычуком, П. Д. Микитюком и Ю. Ю. Розвером были созданы термоэлектрические полупроводниковые тепломеры с плотностью упаковки термопар $2 - 5 \text{ тыс.} \cdot \text{см}^{-2}$, которые характеризуются чувствительностью до $30 \text{ В} \cdot \text{Вт}^{-1}$ [4].

Улучшение инерционности характеристик тепломеров можно также достичь совершенствованием методики обработки экспериментальных данных [10]. Для измерения нестационарных тепловых потоков перспективно применение комбинированных тепломеров [6].

Для развития термоэлектрической теплотрии характерно дальнейшее усовершенствование пленочных тепломеров, обладающих высоким быстродействием, чувствительностью и хорошей технологичностью. В настоящее время их применение ограничивается низкой метрологической надежностью, повысить которую можно только при обеспечении целого комплекса охранных мероприятий, таких, как ограждение или вакуумирование чувствительного элемента, модуляция измеряемого теплового потока, обеспечение жесткого температурного режима эксплуатации и хранения приборов.

ТЕРМОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ И ДРУГИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Термоэлектромеханические преобразователи, чаще всего выполненные в виде термоэлектрических насосов, представляют собой устройства для перекачки электропроводящих жидкостей и являются органическим сочетанием в едином агрегате электромагнитного насоса и термоэлектрического источника тока. В отличие от электромагнитных насосов, работающих от внешних источников тока, термоэлектромагнитный насос не требует дополнительного электропитания: этот насос действует за счет температурных градиентов.

Стимулом для создания термоэлектромагнитных насосов явилась разработка атомнореакторных энергетических систем. Так, в 1954 г. в США была разработана реакторная установка с теплообменником в виде термоэлектрического насоса. Дальнейшее развитие термоэлектромеханических преобразователей связано с использованием их в атомнореакторных установках с жидкометаллическим теплоносителем, применяющихся в качестве энергосистем для питания космической техники и других объектов [29].

Термоэлектрические насосы для этих целей впервые предложены в 1961 г. почти одновременно в СССР А. Х. Черкасским и Н. А. Козловым, в США М. Роклином. На III Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве в 1964 г., сообщено об их практическом применении в космических атомнореакторных энергосистемах. В 1965 г. автономная космическая энергосистема СНАП-10А (США) с термоэлектрическим насосом для перекачки жидкометаллического носителя была запущена на орбиту искусственного спутника Земли [20].

Термоэлектрический насос энергосистемы СНАП-10А питался постоянным током (700 А) от двух параллельных термопар из теллурида свинца. Требуемое магнитное поле (2400 Гс) обеспечивалось постоянным магнитом. Вес установки составлял примерно 9,1 кг, и она создавала перепад давления 0,05 атм при мощности $0,82 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Общая эффективность термоэлектрического насоса достигала 1 % [9].

Работа термоэлектрического насоса основана на взаимодействии короткозамкнутых термоэлектрических токов, генерируемых в прокачиваемой среде с магнитным полем. Схема устройства термоэлектрического насоса представлена на рис. 11.1. Основными его узлами являются рабочий канал, заполненный перекачиваемой электропро-

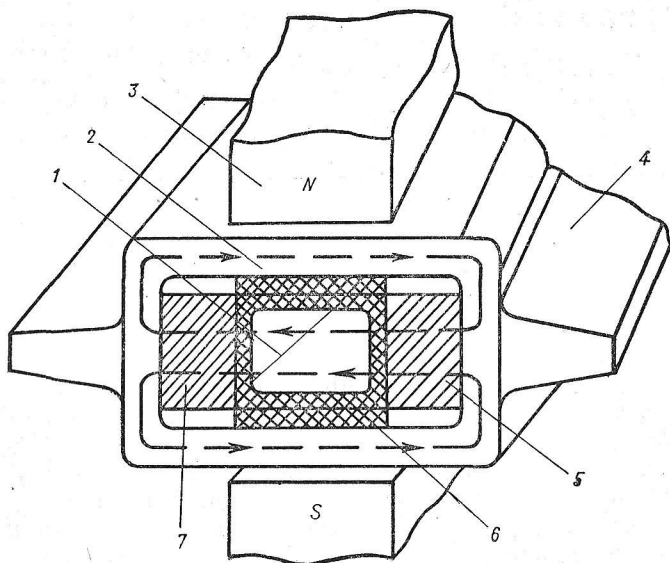


Рис. 11.1. Схема термоэлектрического насоса:

1 — канал с прокачиваемой жидкостью; 2 — замыкающая термоэлементы шина; 3 — постоянный магнит; 4 — теплоотводящее ребро; 5, 7 — термоэлемент; 6 — тепловая и электрическая изоляция.

водящей средой, термоэлементы с замыкающей шиной, постоянный магнит, ребристый теплоотвод и тепловая и электрическая изоляция. Поле магнита ориентировано перпендикулярно горизонтальной плоскости симметрии насоса.

По мере совершенствования термоэлектромеханических преобразователей основные достоинства термоэлектрических насосов — автономность действия при отсутствии источника электропитания, отсутствие деталей, размещенных в потоке с электропроводящей рабочей средой, возможность использования естественных температурных градиентов для создания принудительной циркуляции проводящих сред, обратимость, возможность пуска от тепловых источников или стоков, возможность прокачки проводящей среды, состоящей из смеси твердой и жидкой фаз, — нашли широкое применение не только в автономных энергетических установках, но и в качестве интенсификаторов теплообмена различных устройств, автономных теплопроводов для вывода тепла из полностью герметичных тепловыделяющих зон. О работе термоэлектромагнитной трубы в качестве теплопередающего устройства сообщалось, в частности, в докладе А. Т. Белевцева, В. Ф. Лебедева, В. С. Макарова и др. на совещании по электромагнитным расходомерам и электротехнике жидких проводников (Таллин, 1971) [4]. Использование термоэлектромагнитных насосов в термоэлектрических охладителях позволяет значительно увеличить их мощность. Такой комбинированный термоэлектрический холодильник разработан советскими специалистами в 1967 г. [21]. Термоэлектрические насосы также применяются в системах защиты

от замерзания различной аппаратуры автоматических метеостанций, радиомаяков в арктических и антарктических районах, космических спутников.

В настоящее время ведутся работы по использованию термоэлектромеханических преобразователей в качестве различных пусковых устройств, запорных клапанов, переключателей, гидромагнитных реле и других элементов контрольно-управляющей аппаратуры. Перспективным является применение термоэлектромагнитных насосов в промышленной металлургии для электромагнитной обработки расплавов и очистки их от окислов и газовых включений. Возможно применение термоэлектрических преобразователей в медицинской аппаратуре и автономных системах жизнеобеспечения [20].

К специфическим термоэлектрическим устройствам можно отнести термоэлектрические манометры и вакуумметры — приборы, использующиеся для измерений в области низких давлений. Эти устройства издавна привлекали к себе внимание физиков и техников простотой своей конструкции, надежностью, высокой точностью.

Применение термоэлементов для регистрации малых давлений газа впервые предложено немецким физиком Фойгом (1906 г.). Этот метод получил развитие в работах Рона, Э. Румфа (1926 г.) и Гордона (1930 г.) [8].

Термоэлектрический манометр Гордона (рис. 11.2) состоял из нагревателя в виде платино-иридиевой ленты, к центру которой была приварена хромо-никелевая ленточная термопара, смонтированная на ножке с четырьмя вводными проволоками в трубчатой колбе. Через платино-иридиевую ленту пропускают постоянный ток, по мере понижения давления температура горячего спая возрастает (вследствие уменьшения теплообмена нагревателя и электродов термопары с окружающей средой) и повышается генерируемая термопарой термоЭДС, по значению которой определяется давление.

В 1936 г. создан вакуумметр с использованием железо-константанового радиационного термоэлемента, в 1937 г. в ЛЭТИ Б. П. Козырев и В. С. Машков разработали термоэлектрический компенсационный манометр с термофольгой из манганина и константана. Радиационные термоэлементы использовали также в разработках вакуумметров Данлэп и Тремп (1937 г.), В. Молль и Г. Бургер (1940 г.), Робинзон и Франежек (1946 г.) и др. [11].

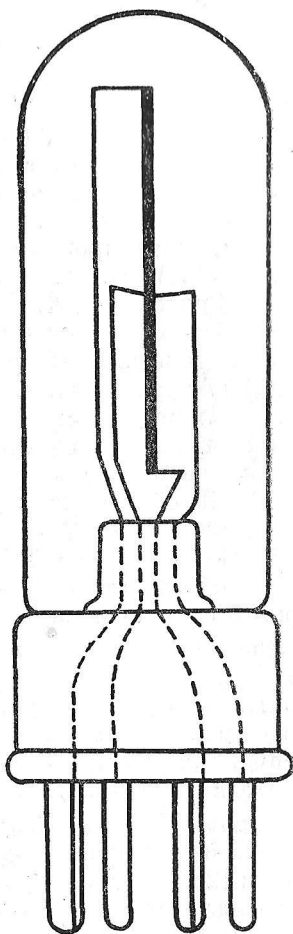


Рис. 11.2. Термоэлектрический манометр Гордона [8].

Низкая чувствительность термоэлектрических манометров и вакуумметров того времени ограничивала их применение областью давлений $10^{-1} - 10^{-3}$ мм рт. ст. Один из путей увеличения чувствительности предложен в 1956 г. Б. П. Козыревым. Он провел экспериментальные исследования термовакуумметра с пределами измерений от 10^{-4} до 10^{-6} мм рт. ст., что было достигнуто вследствие понижения температуры окружающей среды [11].

Усовершенствованию термопарных манометров, разработке методов их градуировки посвящены работы В. Смили (1946 г.), Х. Убisha (1947 г.), Б. А. Миртова (1955 г.), Л. П. Хавкина (1955 г.), А. Л. Григорьева, Л. П. Хавкина и Н. В. Цыбина (1958 г.) [14].

Измерение повышенных давлений (вплоть до атмосферного) термоэлектрическими манометрами осуществлено В. М. Костылевым (1964 г.) при улучшении теплоизоляции термоэлемента и нагревателя с помощью экранов из алюминиевой фольги или заполнения объема датчика дисперсными и теплоизолирующими материалами на основе двуоксида кремния [14].

Тепловой расчет термопарных манометрических преобразователей выполнен Р. С. Прасоловым, Г. Н. Кравченко и И. Л. Финагиной. На основе серийно выпускаемого термопарного манометрического преобразователя ЛТ-2 под руководством Р. С. Прасолова создан многоточечный записывающий термоэлектрический вакуумметр, предназначенный для измерения давлений в диапазоне $10^3 - 10^{-3}$ мм рт. ст. [16, 17].

Из разработок термоэлектрических манометрических датчиков, выполненных зарубежными исследователями, следует упомянуть термопарный вакуумный манометр Э. Роджерса, созданный в Брукхейвенской национальной лаборатории, а также многослойный термопарный датчик для измерения давлений в диапазоне от 10^{-3} до 1 атм, изготовленный сотрудником фирмы «Термо-электрон» В. Тиганом [28, 30]. Использование термопарного вакуумметра в качестве газоанализатора предложили в 1978 г. К. Ш. Агабабян, А. А. Ароян и Р. Т. Мина. Они показали, что точность измерения концентраций компонентов в смеси гелия и воздуха с помощью промышленного термоэлектрического вакуумметра ВТ-3 составляет 1—2 % [1].

Важной областью применения термоэлектрических приборов является техника измерений скоростей аэродинамических потоков, потоков жидкости и газа, а также расхода и количества различных веществ при проведении научных исследований, для управления технологическими процессами почти во всех отраслях промышленности, для контроля стационарных установок.

Достоинствами термоэлектрических анемометров и расходомеров является невысокая инерционность, малые погрешности, широкий измерительный диапазон, однако их применение пока ограничивается невысокой механической прочностью.

Основы термоанемометрического метода разработаны в 1902 г. Г. Каллендером и использованы при создании термоанемометров С. Томаса (1911 г.) и Г. Мосса (1924 г.) [23]. Большой цикл работ по раз-

работке и исследованию термоэлектрических анемометров для измерения малых скоростей воздушного потока проведен в аэрогидрометрической лаборатории при ВНИИМ в 30-х годах К. Н. Васильевым [6, 7]. Термоанемометр его конструкции отличался простотой и удобством эксплуатации. Это устройство (рис. 11.3) содержало термопару, образованную тонкими металлическими нитями, горячий спай которой был укреплен на нагреваемой электрическим током тонкой проволоке; температурный коэффициент сопротивления проволоки близок к нулю. Свободные концы термопары

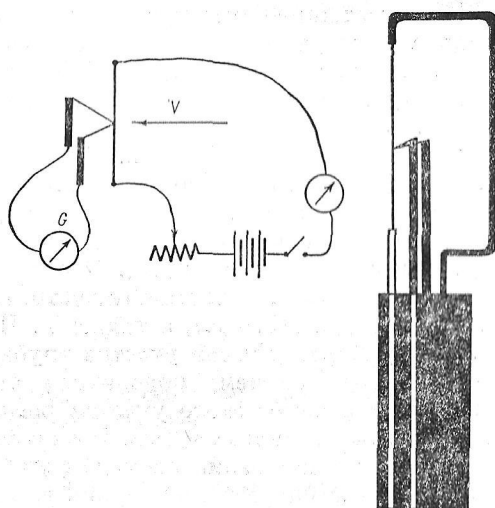


Рис. 11.3. Термоэлектрический анемометр Васильева.

имели тепловой контакт с массивной колодкой, через которую проходили выводы нагревателя и термопары. Анемометр Васильева отличался постоянством градуировочной кривой во времени.

В настоящее время измерения при помощи термоэлектрических анемометров охватывают широкий диапазон скоростей от $0,001$ до $20 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. В Институте технической теплофизики АН УССР А. И. Банников, В. А. Христин и Г. Н. Любчик разработали термоэлектрический метод измерения пульсаций скорости, позволяющий производить исследования в высокотемпературных газовых потоках [3].

Термоэлектрические анемометры легли в основу приборов для измерения массового расхода жидкости или газа. В частности, в 1955 г. Д. И. Васильев и А. И. Шальников создали расходомер для малых расходов газа с дифференциальной термопарой в качестве чувствительного элемента [5]. Измерения массового расхода газа с помощью термоэлектрических датчиков, нагреваемых переменным током, осуществили в 1965 г. В. М. Кос и Ю. И. Ситницкий [13].

Расходомер для измерения малых потоков воды (до $10 \cdot 10^{-6} \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$), предназначенный для исследования геотермальных источников, разработан новозеландским физиком Р. Бенсеманом; детальная теория такого расходомера создана И. Доналдсоном [22, 25]. Конструкция расходомера включала дифференциальный термостолбик из медно-константановых полосок.

Широкое распространение в 60-х годах получили расходомеры на основе нагреваемого термостолбика из благородных металлов, разработанного фирмой «Хейстингс-рейдист» [26]. Для измерения в нестационарных потоках жидкости предназначался термоэлектрический расходомер, разработанный английскими исследователями П. Бентли и Д. Доусоном [24].

Помимо термоанемометрических расходомеров широкое распространение получили калориметрические расходомеры, в основе работы которых лежит принцип отбора или передачи тепла движущемуся потоку и измерения физических параметров, связанных с этим процессом. Метод непрерывного калориметрического измерения расхода жидкости развит в работах С. Томаса (1911 г.), Х. Мосса (1924 г.), П. Капицы и Дж. Кокрофта (1932 г.) [19].

Калориметрические расходомеры отличаются по способу нагрева, а также по расположению нагревателей и термопреобразователей внутри и снаружи трубы [15]. К расходомерам с наружным нагревом принадлежат, в частности, устройства Дж. Бенсона, В. Бейнера и Э. Истера (1970 г.), а также Т. Нииникоски (1977 г.) [15, 27]. В этих приборах прямой участок трубки с потоком газа нагревается пропускаемым по нему переменным током, а разность температур в начале и в конце этого участка регистрируется термопарами, укрепленными снаружи трубки. В расходомере Нииникоски, предназначенном для измерения расхода гелия в рефрижераторах растворения, по длине нагреваемой трубки установлены четыре термомпары на равных расстояниях друг от друга. Большая работа по созданию калориметрических расходомеров проводится в нашей стране [12, 15, 19].

Термоэлектрические анемометры и расходомеры в силу ряда причин не являются еще конкурентоспособными по сравнению с устройствами, основанными на других физических и технических принципах.

Новое и перспективное направление термоэлектрического приборостроения представляют собой устройства, в работе которых используются термоэлектрические свойства полупроводниковых элементов электронной техники (резисторов, диодов, транзисторов и др.). Подобные устройства применяют в качестве различных преобразователей температуры для приборов контроля тепловых режимов радиоэлектронной аппаратуры и систем регулирования и управления [10].

Углубление теоретических и экспериментальных исследований в области термоэлектричества, основанных на всестороннем анализе микроскопических и термодинамических свойств и особенностей термоэлектрических преобразователей, позволили М. М. Акперову, Г. А. Смоленскому, Л. С. Стильбансу, К. З. Кобахидзе, Н. Е. Тимошенко, Т. Т. Токарбаеву, Э. М. Шеру (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе) и др. за последнее время разработать и создать новые типы приборов на основе управления фазовыми переходами при помощи эффекта Пельтье. На этом принципе созданы различные приборы: усилители и выпрямители малых сигналов, преобразователи электрических сигналов в оптические, элементы памяти, инверторы, модуляторы и пр., требующие незначительных мощностей для управления большими сигналами. По сравнению с существующими ранее аналогами эти приборы имеют такие преимущества как большой диапазон рабочих температур (от температуры жидкого азота до 1500 °C), высокий (более 1000) коэффициент усиления, возможность выпрямления малых сигналов (практически до уровня шумов) и работы в экстремальных условиях [2, 18].

СПИСОК ПРИНЯТЫХ В ТЕКСТЕ СОКРАЩЕННЫХ НАЗВАНИЙ ИНСТИТУТОВ

- ВНИИМ — Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева
ВНИИТ — Всесоюзный научно-исследовательский институт источников тока
ЛФТИ — Ленинградский физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР
ЛТИХП — Ленинградский технологический институт холодильной промышленности
ЭНИН — Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *

К главе 1

1. Маркс К. Капитал. Критика политической экономии.— М. : Госполитиздат, 1955.— Т. 1.— 794 с.
2. Ленин В. И. Империализм как высшая стадия капитализма // Полн. собр. соч.— Т. 27.— С. 299—426.
3. Авенариус М. П. О термоэлектричестве.— Спб. : Б. и., 1864.— 23 с.
4. Алексеев Г. Н. Прогнозное ориентирование развития энергоустановок.— М. : Наука, 1978.— 200 с.
5. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев : Наук. думка, 1979.— 768 с.
6. Анатычук Л. И., Буряк А. А., Карпова Н. Б. История термоэлектрического охлаждения // Из истории математического естествознания.— Киев : Наук. думка, 1984.— С. 141—162.
7. Анатычук Л. И., Карпова Н. Б., Буряк А. А. Основные направления развития термоэлектричества // Вопр. истории естествознания и техники.— 1986.— № 2.— С. 81—95.
8. Анатычук Л. И., Лозинский Н. Г., Микитюк П. Д., Розвер Ю. Ю. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер // ПТЭ.— 1983.— № 5/6.— С. 238—239.
9. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия.— Львов : Вища шк., 1981.— 160 с.
10. Бернштейн А. С. Термоэлектрические генераторы.— М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1956.— 48 с.
11. Виргинский В. С. Техника и естествознание в условиях перерастания домонополистического капитализма в империализм и в период монополистического капитализма (70-е гг. XIX в.— 1917 г.).— М. : Изд. Моск. пед. ин-та им. В. И. Ленина, 1978.— 92 с.
12. Вольта А. Новая статья о животном электричестве // Гальвани А., Вольта А. Избранные работы о животном электричестве.— М. ; Л. : ОГИЗ, 1937.— С. 345—414.
13. Гарднер Дж. Электричество без динамомашин.— М. : Мир, 1965.— 175 с.
14. Гезехус Н. Амперметр, основанный на электротермическом явлении Пельтье // Электричество.— 1884.— № 19.— С. 153—155.
15. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики.— М. : Высш. шк., 1973.— Т. 2.— 280 с.
16. Геращенко О. А. Основы теплотрии.— Киев : Наук. думка, 1971.— 191 с.

* В списке литературы приняты следующие сокращения: ДАН СССР — Доклады АН СССР, ЖРФХО — Журнал Русского физико-химического общества, ЖТФ — Журнал технической физики, ЖЭТФ — Журнал экспериментальной и теоретической физики, ИФЖ — Инженерно-физический журнал, ПТЭ — Приборы и техника эксперимента, УФЖ — Украинский физический журнал, УФН — Успехи физических наук, ФТП — Физика и техника полупроводников, ФТТ — Физика твердого тела, ХТТ — Холодильная техника и технология.

17. Дешман С. Новейшие успехи в области получения и измерения высокого вакуума // УФН.— 1931.— 11, № 5.— С. 668—725.
18. Иорданишвили Е. К. Термоэлектрические источники питания.— М. : Сов. радио, 1968.— 183 с.
19. Иоффе А. Ф. Термоэлектричество в полупроводниках // ЖТФ.— 1953.— 23, № 8.— С. 1452—1459.
20. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы.— М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1960.— 188 с.
21. Иоффе А. Ф., Стильбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Станицкая Т. С. Термоэлектрическое охлаждение.— М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1956.— 110 с.
22. Калыев Э., Ират А. Микрокалориметрия.— М. : Изд-во иностр. лит., 1963.— 477 с.
23. Кудряцев П. С., Конфедератов И. Я. История физики и техники.— М. : Просвещение, 1965.— 571 с.
24. Лебедев П. Н. Избранные сочинения.— М. ; Л. : Гостехтеориздат, 1949.— 243 с.
25. Лифшиц Е. 6-я конференция по полупроводникам // ЖТФ.— 1941.— 11, № 3.— С. 266—274.
26. Льюис М. История физики.— М. : Мир, 1970.— 464 с.
27. Миллиончиков М. Д., Гервцители И. Г., Абрамов А. С. и др. Высокотемпературный реактор-преобразователь «Ромашка» // Атом. энерг.— 1964.— 17, № 5.— С. 329—335.
28. Непосредственное преобразование тепловой энергии в электрическую и новые машины Эдисона // Электричество.— 1887.— № 17/18.— С. 172—174.
29. Протоколы заседаний Французского физического общества. 5 февр. 1886 г. // ЖРФХО.— 1886.— 18, № 3.— С. 23—25.
30. Розенбергер Ф. История физики.— М. ; Л. : ОНТИ, 1936.— Ч. 3.— Вып. 2.— 448 с.
31. Рэлей Дж. О термодинамическом полезном действии термобатареи // ЖРФХО.— 1886.— 18, ч. 2, № 1.— С. 3.
32. Стильбанс Л. С. Термоэлектрические явления // Полупроводники в науке и технике.— М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1957.— Т. 1.— С. 113—132.
33. Сто лет назад // Наука и человечество.— М. : Наука, 1973.— С. 47.
34. Тельдеши Ю., Лесны Ю. Мир ищет энергию.— М. : Мир, 1981.— 439 с.
35. Термо-гальванометр Дудделя // Электричество.— 1915.— 36, № 17/18.— С. 11.
36. Техника в ее историческом развитии.— М. : Наука, 1979.— 412 с.
37. Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству.— Б. м. : Изд-во АН СССР, 1947.— Т. 1.— 848 с.
38. Франкфурт У. И. Учение о термоэлектричестве с момента возникновения электронной теории металлов (1900—1926) // Вопр. истории естествознания и техники.— 1962.— № 13.— С. 69—73.
39. Хвольсон О. Д. Курс физики.— Берлин : Гос. изд-во, 1923.— Т. 4.— 834 с.
40. Хргиан А. Х. Очерки развития метеорологии.— Л. : Гидрометеоздат, 1969.— Т. 1.— 428 с.
41. Черкасский А. Х. Термоэлектрический насос.— М. : Машиностроение, 1971.— 216 с.
42. Шефер К., Матосси Ф. Инфракрасные спектры.— Л. ; М. : ОНТИ, 1935.— 342 с.
43. Электрический опыт г. академика Ленца. Замораживание воды посредством гальванической струи // Библиотека для чтения.— 1838.— 28.— С. 44—48.
44. Abdalla S., Dusseau J. M., Roche F., Darolles J. M. New possibilities of solar energy conversion by means of refractory thermoelements // Solar Energy Int. Progr.: Proc. Int. Symp.— Workshop on Solar Energy (Cairo, 1978).— New York et al., 1980.— Vol. 3.— P. 1184—1191.
45. Altenkirch E. Über den Nutzeffekt der Thermosäule // Phys. Z.— 1909.— 10, N 16.— S. 560—568.
46. Altenkirch E. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung // Ibid.— 1911.— 12, N 21.— S. 920—924.

47. *Becquerel A. C.* Développement de l'électricité par le contact de deux portions d'un même métal, dans un état suffisamment inégal de température // *Ann. Chim. Phys.*— 1823.— 23.— P. 135—154.

48. *Becquerel A. C.* Recherches sur les effets électriques de contact produits dans les changements de température, et application qu'on peut en faire à la détermination des hautes températures // *Ibid.*— 1826.— 31.— P. 371—392.

49. *Beek A.* Neue thermo-elektrisch-magnetische Wirkungen // *Ann. Phys. Chem.*— 1823.— 73 (13), N 4.— S. 433—440.

50. *Benseman R. F., Hart H. R.* A thermocouple anemometer // *J. Sci. Instrum.*— 1955.— 12, N 4.— P. 145—147.

51. *Cumming J.* A list of substances arranged according to their thermoelectric relations, with a description of instruments for exhibiting rotation by thermoelectricity // *Phil. Mag.*— 1823.— 6.— P. 321—323.

52. *Finn B. S.* Thermoelectricity // *Adv. Electron and Electron Phys.*— 1980.— 50.— P. 176—240.

53. *Fourier J., Oersted H.* Sur quelques nouvelles expériences thermoelectriques // *Ann. Chim. Phys.*— 1823.— 24.— P. 375—389.

54. *Frank N. H., Sommerfeld A.* The statistical theory of thermoelectric, galvanic and thermomagnetic phenomena in metals // *Rev. Mod. Phys.*— 1931.— 3, N 1.— P. 1—42.

55. *Le Roux F. P.* Recherches sur les courants thermo-électriques // *Ann. Chim. Phys.*— 1867.— 10.— P. 201—291.

56. *Linari S.* Elektrische Funken, erhalten mittelst des zitterrochens und mittelst der thermo-elektrischen Kettle // *Ann. Phys.*— 1837.— 40, N 4.— S. 642—644.

57. *Pat 2811568, USA.* Thermopile / *E. C. Lloyd.*— Publ. 29.10.57.

58. *Nobili L., Melloni M.* Recherches sur plusieurs phénomènes calorifiques entreprises au moyen du thermo-multiplicateur // *Ann. Chim. Phys.*— 1831.— 48.— P. 198—218.

59. *Oersted H.* Notiz von neuen elektrisch-magnetischen Verfuchen // *Ann. Phys. Chem.*— 1823.— 73 (13), N 4.— S. 430—432.

60. *Peltier J.* Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques // *Ann. Chim. Phys.*— 1834.— 56.— P. 371—386.

61. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosäulen.— Halle : Knapp, 1908.— 184 S.

62. *Seebeck T. J.* Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz.— Leipzig : Engelmann, 1895.— 120 S.

63. *Shercliff J. A.* Thermoelectric magnetohydrodynamics // *J. Fluid Mech.*— 1979.— 91, N 2.— P. 231—251.

64. *Thomson W.* Mathematical and physical papers.— Cambridge, 1882.— Vol. 1.— 558 p.; Vol. 2.— 306 p.

65. *Watkins F.* On thermo-electricity // *Phil. Mag.*— 1837.— 11, N 67.— P. 304—307.

66. *Watkins F.* On the evolution of heat by thermo-electricity // *Ibid.*— 1838.— 11.— P. 82—83.

67. *Watkins F.* On the decomposition of water by thermo-electricity // *Ibid.*— 12.— P. 541.

68. *White W. P.* Thermal technic // *Rev. Sci. Instrum.*— 1933.— 4, N3.— P. 142—146.

69. *Yelin R.* Der Thermo-Magnetismus der Metalle // *Ann. Phys. Chem.*— 1823.— 73(13), N 4.— S. 415—419.

К главе 2

1. *Абельский Ш. Ш., Коренблит И. Я.* Термоэдс антиферромагнитных металлов в магнитном поле // *ФТТ.*— 1979.— 21, № 10.— С. 3021—3023.

2. *Аедеев Б. В., Варич Н. И., Крашенинни Ю. П. и др.* Размерный термоэлектрический эффект в переменном магнитном поле и его использование для изучения фазовых переходов // *Письма в ЖЭТФ.*— 1970.— 11, № 5.— С. 241—244.

3. *Авенариус М.* О термоэлектричестве.— Спб. : Б. и., 1864.— 23 с.

4. Агаев Я., Мосанов О., Исмаилов О., Егемазаров Е. Об исключении влияния неоднородностей и биополярной проводимости на эффект Нернста — Эттингсгаузена // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук.— 1975.— № 5.— С. 17—21.

5. Анатычук Л. И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.— Львов, 1973.— 28 с.

6. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев : Наук. думка, 1979.— 768 с.

7. Анатычук Л. И., Булат Л. П. Влияние градиента температуры на кинетические коэффициенты в полупроводниках. Эффекты Бенедикса, Пельтье, Томсона, теплопроводность // ФТП.— 1981.— 15, № 8.— С. 1664—1665.

8. Анатычук Л. И., Искра В. Д., Лусте О. Я. Вихревые термоэлектрические токи в Ge // Изв. вузов. Физика.— 1968.— № 2.— С. 127—128.

9. Аскеров Б. М. Кинетические коэффициенты в полупроводниках.— Л. : Наука, 1970.— 303 с.

10. Баранский П. И., Буда И. С., Даховский И. В. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках.— Киев : Наук. думка, 1987.— 272 с.

11. Басс Ф. Г., Бочков В. С., Гуревич Ю. Г. Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках.— М. : Наука, 1984.— 288 с.

12. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов.— Л. ; М. : ОНТИ, 1938.— 316 с.

13. Блаут Ф. Дж., Шредер П. А., Фойлз К. Л., Грейч Д. Термоэлектродвижущая сила металлов.— М. : Metallurgia, 1980.— 248 с.

14. Блох М. Д. Теория квантовых термомагнитных явлений в очень тонких проволоках // ФТТ.— 1975.— 17, № 3.— С. 896—903.

15. Блох М. Д., Скок Э. М. Вихревые термоэлектрические токи в неоднородных пленках // ФТТ.— 1970.— 12, № 3.— С. 920—922.

16. Бор Н. Замечание об электронной теории термоэлектрических явлений // Бор Н. Избранные научные труды.— М. : Наука, 1970.— Т. 1.— С. 60—62.

17. Борелиус Г. Физические свойства металлов и сплавов // Энциклопедия металлофизики.— Л. ; М. : ОНТИ, 1937.— Т. 1.— С. 176—416.

18. Булат В. П., Лусте О. Я. Производящая функция термоэлектрического поля // Изв. вузов. Физика.— 1986.— № 5.— С. 21—24.

19. Вейнгер А. И., Аюпан Э. А. Отрицательное сопротивление в цепи, содержащей $p-n$ -переход с горячими носителями тока // ФТП.— 1975.— 9, № 6.— С. 1076—1079.

20. Вейнгер А. И., Саргсян М. П. Кинетика термоЭДС на $p-n$ -переходе с горячими носителями заряда при сильном смещении // ФТП.— 1980.— 14, № 12.— С. 2366—2370.

21. Вильсон А. Квантовая теория металлов.— М. ; Л. : ОГИЗ, 1941.— 275 с.

22. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М. : Наука, 1971.— 1032 с.

23. Гезехус Н. А. Термоэлектричество и электризация прикосновением // ЖРФХО.— 1907.— 39, № 1.— С. 1—10.

24. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики.— М. : Высш. шк., 1973.— Т. 2.— 280 с.

25. Герцрикен С. Д., Новиков М. М., Копань В. Г. Про природу термо-ерс, що виникає в результаті деформування металу // УФЖ.— 1959.— 4, № 3.— С. 293—299.

26. Гинзбург В. Л. О термоэлектрических эффектах в сверхпроводниках // ЖЭТФ.— 1944.— 14, № 6.— С. 177—183.

27. Гинзбург В. Л., Жарков Г. Ф. Термоэлектрические эффекты в сверхпроводниках // УФН.— 1978.— 125, № 1.— С. 19—56.

28. Голикова О. А. Термоэлектрические свойства материалов с нестандартным механизмом проводимости // ФТП.— 1974.— 8, № 12.— С. 2367—2371.

29. Грибников З. С. Термоэлектрическое перераспределение носителей тока в биополярном полупроводнике // ФТП.— 1980.— 14, № 3.— С. 483—489.

30. Гроот С. Р. де. Термодинамика необратимых процессов.— М. : Гос-техтеориздат, 1956.— 280 с.

31. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики.— М.; Л.: Гостехтеориздат, 1940.— 243 с.

32. Гуревич Л. Э. Термоэлектрические свойства проводников. 1 // ЖЭТФ.— 1946.— 16, № 3.— С. 193—227.

33. Гуревич Л. Э., Зеера Г. Г. Термоэлектромагнитные волны в проводниках при наличии сильного магнитного поля // ЖЭТФ.— 1980.— 78, № 1.— С. 123—131.

34. Гуревич Л. Э., Коренблит И. Я. ТермоЭДС в ферромагнитных металлах при низких температурах и увлечение электронов магнонами // ФТТ.— 1964.— 6, № 8.— С. 2471—2477.

35. Гуревич Л. Э., Шендор Е. Ф. Вихревые токи в термомагнитном и акустомагнитном эффектах // ЖЭТФ.— 1969.— 57, № 5.— С. 1699—1702.

36. Гусенкова Е. И., Круглова И. Е., Никитина Н. З., Фунт Л. А. Библиография по термоэлектричеству за 1961—1968 гг.— Л.: Наука, 1971.— 292 с.

37. Давыдов Б. И., Шмушкевич И. М. Теория электронных полупроводников // УФН.— 1940.— 24, № 1.— С. 21—67.

38. Дадамирзаев Г. Термофотоэлектрические явления на $p-n$ -переходе с горячими носителями заряда // ФТП.— 1973.— 12, № 11.— С. 2259—2263.

39. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.— 119 с.

40. Джонсон В. А., Ларк-Горовиц К. Полупроводники при низких температурах // Полупроводники в науке и технике.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958.— Т. 2.— С. 626—658.

41. Дукаев В. К., Петров П. П. ТермоЭДС и коэффициент Холла бесщелевых полупроводников при низких температурах // ФТП.— 1979.— 13, № 8.— С. 1563—1567.

42. Ермолаев А. М. Влияние изотопического рассеяния на термоЭДС металлов // ФТТ.— 1972.— 14, № 11.— С. 3440—3441.

43. Жузе В. П., Гусенкова Е. И. Библиография по термоэлектричеству (Термоэлектрогенераторы и охлаждающие устройства).— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963.— 249 с.

44. Заварицкий Н. В. Деформационный термомагнитный эффект у олова // ЖЭТФ.— 1974.— 67, № 3.— С. 1210—1217.

45. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 488 с.

46. Зелягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984.— 192 с.

47. Зеегер К. Физика полупроводников.— М.: Мир, 1977.— 615 с.

48. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика.— М.: Изд-во иностр. лит., 1955.— 479 с.

49. Зоммерфельд А. К электронной теории металлов // Зоммерфельд А. Пути познания в физике.— М.: Наука, 1973.— С. 92—103.

50. Зырянов П. С., Клингер М. И. Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках.— М.: Наука, 1976.— 480 с.

51. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.— 188 с.

52. Козлов В. А., Лидеренко Н. С., Нагаев Э. Л. Двухступенчатое увлечение электронов фононами и экспоненциально большие термоЭДС // ФТТ.— 1973.— 15, № 5.— С. 1458—1467.

53. Козлов В. А., Нагаев Э. Л. Аномалии термоЭДС при фонон-фононном увлечении // Письма в ЖЭТФ.— 1971.— 13, № 11.— С. 639—642.

54. Коломоец Н. В. Влияние межзонных переходов на термоэлектрические свойства вещества // ФТТ.— 1966.— 8, № 4.— С. 997—1003.

55. Коломоец Н. В., Гибошапко В. А., Полников В. Г. Вихревые термоэлектрические токи в тонких пленках // ФТП.— 1974.— 8, № 10.— С. 1999—2001.

56. Конин А. М. ТермоЭДС в ограниченных полупроводниках при увлечении электронов фононами // ФТП.— 1982.— 16, № 10.— С. 1877—1880.

57. Конторова Т. А. О пределах практической применимости формулы Писаренко // ЖТФ.— 1954.— 24, № 7.— С. 1291—1297.

58. Косарев В. В. ТермоЭДС слабо легированных полупроводников в области прыжковой проводимости // ФТП.— 1974.— 8, № 7.— С. 1378—1382.
59. Кубо Р., Икота М., Накажима С. Статистическая механика необратимых процессов // Вопросы квантовой теории необратимых процессов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— С. 71—88.
60. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехтеориздат, 1957.— 532 с.
61. Лебедев В. В. Деформационный термомагнитный эффект // ЖЭТФ.— 1974.— 67, № 3.— С. 1161—1167.
62. Лифшиц Е. 6-я конференция по полупроводникам // ЖТФ.— 1941.— 11, № 3.— С. 266—274.
63. Лоренц Г. А. Старые и новые проблемы физики.— М.: Наука, 1970.— 370 с.
64. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц.— М.: Мир, 1967.— 385 с.
65. Научно-организационная деятельность академика А. Ф. Иоффе: Сб. докл.— Л.: Наука, 1980.— 365 с.
66. Нордгейм Л. Теория металлического состояния. III. Кинетическая трактовка статистики. Теория Лоренца и Зоммерфельда // УФН.— 1935.— 15, № 7.— С. 779—813.
67. Образцов Ю. Н. К теории термомагнитных явлений в металлах и полупроводниках в квантовых магнитных полях // ФТТ.— 1964.— 6, № 2.— С. 414—421.
68. Пайерлс Р. Электронная теория металлов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1947.— 95 с.
69. Пикус Г. Е. О термоэлектрических свойствах полупроводников // ЖЭТФ.— 1951.— 21, № 7.— С. 852—853.
70. Писаренко Н. Л. Термомагнитный эффект Нернста в полупроводниках и металлах // Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та им. А. И. Герцена.— 1940.— 31.— С. 5—17.
71. Планк М. О принципе возрастания энтропии // Планк М. Избранные труды.— М.: Наука, 1975.— С. 69—101.
72. Пожсела Ю. К. ТермоЭДС, обусловленная разогреванием носителей тока // Актуальные вопросы физики полупроводников и полупроводниковых приборов.— Вильнюс, 1969.— С. 87—97.
73. Полников В. Г. ТермоЭДС тонкого слоя полупроводника при сильном изгибе зон у поверхности // ФТП.— 1973.— 7, № 8.— С. 1657—1659.
74. Полупроводники / Под ред. В. М. Тучкевича.— Л.: Наука, 1979.— 152 с.
75. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.— 127 с.
76. Рогельберг И. Л., Бейлин В. М. Сплавы для термонар.— М.: Металлургия, 1983.— 360 с.
77. Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика.— М.: Гостехиздат, 1953.— 439 с.
78. Самойлович А. Г., Буда И. С. Теория эффекта увлечения электронов фононами // ФТП.— 1975.— 9, № 8.— С. 1478—1484.
79. Сардарян В. С. Электрон-фононное увлечение в тонких полупроводниковых пленках // ФТП.— 1969.— 3, № 8.— С. 1246—1248.
80. Совершенство. Библиографический указатель. 1911—1970 гг.— М.: Наука, 1975.— 336 с.
81. Светличный В. М., Плаксий В. Т., Пересунько О. А. О некоторых характеристиках термоэлектрических СВЧ-детекторов // Радиотехника.— 1967.— Вып. 12.— С. 116—123.
82. Серова Ф. Г. Применение метода дрейфовой скорости к изучению термоэлектрических и термомагнитных явлений в металлах и полупроводниках // Изв. вузов. Физика.— 1962.— № 4.— С. 3—5.
83. Стильбанс Л. С. Физика полупроводников.— М.: Сов. радио, 1967.— 452 с.
84. Стильбанс Л. С. Термоэлектричество в ФТИ: прошлое, настоящее, будущее // Физика. Проблемы, история, люди.— Л.: Наука, 1986.— С. 27—52.

85. *Тауц Я.* Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— 253 с.
86. *Тешабаев А., Дадамирзаев Г.* Термоэлектрическое явление в присутствии потенциального барьера на горячих электронах // Науч. тр. Ташкент. ун-та им. В. И. Ленина.— 1973.— Вып. 447.— С. 60—66.
87. *Физика металлов. Электроны* / Под ред. Дж. Займана.— М. : Мир, 1972.— Т. 1.— 464 с.
88. *Франкфурт У. И.* Учение о термоэлектричестве с момента возникновения электронной теории металлов (1900—1925 гг.) // Вопр. истории естествознания и техники.— 1962.— № 13.— С. 69—73.
89. *Френкель Я. И.* Теория металлов.— Л. : Изд-во АН СССР, 1933.— 18 с.
90. *Хвольсон О. Д.* Курс физики.— Берлин : Гос. изд-во, 1923.— Т. 4.— 834 с.
91. *Хироэ А.* Математическая теория многомерных термоэлектрических явлений и ее экспериментальная проверка // Дэнки таккай дзасси.— 1954.— 74, № 9.— С. 1056—1962.
92. *Цидильковский И. М.* Термомангнитные явления в полупроводниках.— М. : Физматгиз, 1960.— 396 с.
93. *Шапошников А.* Электронная теория электрического тока в металлах // Вопр. физики.— 1908.— № 2.— С. 37—52; № 4.— С. 135—148.
94. *Abdalla S., Dusseau J. M., Roche F., Darolles J. M.* New possibilities of solar energy conversion by means of refractory thermoelements // Solar Energy Int. Progr.: Proc. Int. Symp.— Workshop on Solar Energy (Cairo, 1978).— New York et al., 1980.— Vol. 3.— P. 1184—1191.
95. *Appel J.* Phononen-Relaxationszeit und magnetische Thermokraftänderung von Halbleitern // Z. Naturforsch. A.— 1959.— 14a, N 9.— S. 838—840.
96. *Arnas O. A., Miller D. L.* On irreversible thermodynamic analysis of thermoelectric devices // 2nd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1978): Proc.— New York, 1978.— P. 36—40.
97. *Attia F., Hanna I.* On the thermoelectric power of metals // Proc. Math. and Phys. Soc.— 1964 (1966).— P. 113—123.
98. *Bäckström H.* Beiträge zur Kenntnis der Thermoelektrizität der Krystalle // Förk. Vetensk. Acad. Stockholm.— 1888.— N 8.— S. 553—559.
99. *Baedeker K.* Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität // Ann. Phys.— 1911.— 35.— S. 75—89.
100. *Barnard R. D.* The temperature, pressure and concentration coefficients of resistivity of metals and their relation to the diffusion thermopower // Phys. status solidi B.— 1971.— 46, N 1.— P. 369—375.
101. *Baumann K.* Quantum theory of transport coefficients // Ann. Phys.— 1963.— 23, N 2.— P. 221—232.
102. *Benedicks C.* Un effet nouveau, relatif à la thermo-électricité et à la conductibilité thermique des métaux // C. r. Acad. Sci.— 1916.— 163.— P. 751—753.
103. *Benedicks C.* Sur l'effet thermoélectrique par étrangement dans le cas du mercure // Ibid.— 1917.— 165.— P. 126—128.
104. *Benedicks C.* Nouveaux résultats expérimentaux sur l'effet électro-thermique homogène.— Paris : Hermann, 1931.— 30 p.
105. *Boltzmann L.* Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen // Wien. Acad. Sitzungsber.— 1888.— 96, N 5.— S. 1258—1297.
106. *Borelius G.* Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität // Ann. Phys.— 1918.— 57, N 19.— S. 231—242.
107. *Bourassa R. R., Wang S. J., Langelier B.* Energy dependence of the Fermi surface and thermoelectric power of the noble metals // Phys. Rev. B.— 1978.— 18, N 1.— P. 1533—1536.
108. *Boydston R. W.* Thermo-electric effect in single-crystal bismuth // Ibid.— 1927.— 30, N 6.— P. 911—921.
109. *Bridgman P. W.* The connections between the four transverse galvanomagnetic and thermomagnetic phenomena // Ibid.— 1924.— 24, N 6.— P. 611—691.
110. *Bridgman P. W.* The transverse thermoelectric effect in metal crystals // Proc. Nat. Acad. Sci.— 1927.— 13, N 2.— P. 16—50.

111. *Bridgman P. W.* Thermoelectric phenomena in crystals and general electrical concepts // *Phys. Rev.*— 1928.— 31, N 2.— P. 224—235.
112. *Brillouin L.* Conductibilité électrique et thermique des métaux.— Paris : Hermann, 1934.— 76 p.
113. *Bulat L. P.* The phonon drag in wurtzite-type semiconductors // *Phys. status solidi B.*— 1973.— 60, N 2.— P. 451—459.
114. *Bullis W. M.* Minority carrier thermoelectric cooling // *J. Appl. Phys.*— 1963.— 34, N 6.— P. 1648—1649.
115. *Callen H. B.* The application of Onsager's reciprocal relations to thermoelectric, thermomagnetic and galvanomagnetic effects // *Phys. Rev.*— 1948.— 73, N 11.— P. 1349—1358.
116. *Campbell L. L.* Galvanomagnetic and thermomagnetic effect: the Hall and allied phenomena.— New York : Longmans, Green, 1923.— 341 p.
117. *Caswell A. E.* An electron-quantum theory of galvanomagnetism and thermomagnetism // *Phys. Rev.*— 1927.— 30, N 2.— P. 364.
118. *Cermak P.* Über die Theorien der Thermoelektrizität und ihre Erfüllung durch neuere experimentelle Ergebnisse // *Jahrb. Radioaktivität Elektronik.*— 1911.— 8.— S. 241—275.
119. *Dieselhorst H.* Ueber das Problem eines elektrisch erwärmten Heizers // *Ann. Phys.*— 1900.— 1, N 2.— S. 312—325.
120. *Domenicali C. A.* Irreversible thermodynamics of thermoelectricity // *Rev. Mod. Phys.*— 1954.— 26, N 2.— P. 237—275.
121. *Domenicali C. A.* Thermoelectricity and resistivity in metal alloys at low temperatures // *Phys. Rev.*— 1960.— 117, N 4.— P. 984—992.
122. *Drable J. R.* The effect of strain on the thermoelectric properties of a many-valley semiconductor // *J. Electron. and Control.*— 1958.— 5, N 4.— P. 362—372.
123. *Ehrenfest R., Rutgers A. J.* Zur Thermodynamic und Kinetik der thermoelektrischen Erscheinungen in Krystallen, insbesondere des Bridgman-Effektes. I // *Proc. Acad. Amsterdam.*— 1929.— 32, N 6/10.— S. 698—706.
124. *Ettingshausen A., Nernst W.* Ueber des Auftreten electromotorischer in Metallplatten, welche von einem Wärmestrome durchflossen werden und sich in magnetischen Felde befinden // *Ann. Phys. Chem.*— 1886.— 29.— S. 343—347.
125. *Finn B. S.* Thermoelectricity // *Adv. Electron. Electron Phys.*— 1980.— 50.— P. 176—240.
126. *Frank N. H., Sommerfeld A.* The statistical theory of thermoelectric, galvanic and thermomagnetic phenomena in metals // *Rev. Mod. Phys.*— 1931.— 3, N 1.— P. 1—42.
127. *Franz R.* Untersuchungen über thermo-elektrische Ströme // *Ann. Phys. Chem.*— 1851.— 82, N 6.— S. 375—385.
128. *Friedel J.* Pouvoir thermoelectrique des alliages // *J. phys. et radium.*— 1953.— 14, N 11.— P. 561—565.
129. *Gans R.* Zur Elektronenbewegung in Metallen // *Ann. Phys.*— 1906.— 20, N 7.— S. 293—326.
130. *Georgescu L.* Drag effect contribution to the general quantum expression of the thermoelectric coefficients in semiconductors // *Rev. roum. phys.*— 1971.— 16, N 2.— P. 157—163.
131. *Gerlach W.* Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in Elektronenleitern // *Handbuch der Physik*, 1928.— 13.— S. 228—262.
132. *Harman T. C., Honig J. M.* Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications.— New York : Mc Graw Hill, 1967.— 377 p.
133. *Heikes R. R., Ure R. W.* Classical and irreversible thermodynamic treatment of thermoelectricity // *Thermoelectricity: science and engineering.*— New York, London : Interscience Publ., 1961.— P. 7—18.
134. *Herring C.* Theory of thermoelectric power of semiconductors // *Phys. Rev.*— 1954.— 96, N 5.— P. 1163—1187.
135. *Hoffmann H.* Experimentelle studien über die Nutzeffekte von Thermoketten.— Rostoc : Bold'sche, 1898.— 50 S.
136. *Horvatic B., Zlatić V.* Perturbation calculation of the thermoelectric power in the asymmetric single-orbital Anderson model // *Phys. Lett. A.*— 1979.— 73, N 3.— P. 196—199.

137. *Jan J. P.* The energy derivative of an integral over the Fermi surface, and its application to Mott's formula for the diffusion thermoelectric power // *Can. J. Phys.*—1968.—46, N 14.—P. 1371—1372.
138. *Klemens P. G.* The contributions of phonons to the Thomson coefficient // *Austral. J. Phys.*—1954.—7, N 3.—P. 520—522.
139. *Koenigsberger J., Weiss J.* Über die thermoelektrischen Effekte (Thermokräfte, Thomsonwärme) und die Wärmeleitung in einigen Elementen und Verbindungen und über die experimentelle Prüfung der Elektronentheorien // *Ann. Phys.*—1911.—35, N 6.—S. 1—46.
140. *Kohler M.* Abhängigkeit der thermoelektrischen Erscheinungen in Metallein-Kristallen von der kristallographischen Orientierung // *Ibid.*—1941.—40, N 5.—S. 196—203.
141. *Kohler M.* Die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Metallen im Magnetfeld // *Ibid.*—1942.—42, N 5.—S. 112—164.
142. *Krempaský J.* Thermoelectric figure of merit of thin plates and thin films // *Fyz. čas.*—1969.—19, N 1.—P. 13—20.
143. *Krüger F.* Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität // *Phys. Z.*—1910.—11, N 12.—S. 800—808; 1911.—12, N 9.—S. 360—367.
144. *Kundu K. K.* On a problem of thermo-piezoelectricity // *Rev. roum. phys.*—1979.—24, N 6.—P. 617—625.
145. *Leduc A.* Sur la conductibilité calorifique du bismuth dans un champ magnétique et la déviation des lignes isothermes // *C. r. Acad. sci.*—1887.—104, N 23.—P. 1783—1785.
146. *Leech J. W.* Irreversible thermodynamics and kinetic theory in the deviation of thermoelectric relations // *Can. J. Phys.*—1959.—37, N 4.—P. 1044—1054.
147. *Leonard W. F.* Thermoelectric power of noble metals // *Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers.* (Arlington, Tex., 1976): *Proc.*—New York, 1976.—P. 50—53.
148. *Liebenow C.* Zur Thermodynamik der Thermoketten // *Ann. Phys.*—1899.—68, N 6.—S. 316—324.
149. *Lodge O.* On the seat of the electromotive force in voltaic and thermoelectric piles. Reply to prof. Ayrton and Perry // *Phil. Mag.*—1886.—21.—P. 263—276.
150. *Lounds L.* Über das thermomagnetische und thermoelektrische Verhalten des kristallischen Wismuts // *Ann. Phys.*—1901.—6, N 9.—S. 146—162.
151. *Lounds L.* Beiträge zur Kenntnis des thermomagnetischen Longitudinaleffektes // *Ibid.*—4, N 4.—S. 776—787.
152. *Lukosz W.* Geschlossene elektrische Ströme in thermoelektrisch-anisotropen Kristallen // *Z. Naturforsch. A.*—1964.—19, N 13.—S. 1599—1610.
153. *Lyo S. K.* Many-body effect of the electron-phonon interaction on the thermoelectricity in metals // *Thermoelectricity in Metallic Conductors: Proc. 1st Int. Conf.* (East Lansing, Mich., 1977).—New York; London: Plenum press, 1978.—P. 223—231.
154. *MacDonald D. K. C., Pearson W. B., Templeton I. M.* Thermoelectricity at low temperatures. IX. The transition metals as solute and solvent // *Proc. Roy. Soc. A.*—1962.—266, N 1325.—P. 161—184.
155. *Magnus G.* Ueber thermoelektrische Ströme // *Ann. Phys. Chem.*—1851.—83, N 8.—S. 769—795.
156. *Meissner W.* Elektronenleitung. Galvanomagnetische, thermoelektrische und verwandte Effekte // *Handb. exp.*—1935.—11.—Teil 2.—S. 491—544.
157. *Mönch G.* Zur theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metal auf Grund der Fermischen Statistik // *Z. Phys.*—1933.—83, N 3/4.—S. 247—252.
158. *Nakano H.* Relation between the quantum and classical variation principles on thermoelectricity in the electron-phonon system // *Progr. Theor. Phys.*—1967.—37, N 1.—P. 52—59.
159. *Nordheim L.* Theorie der thermoelektrischen Effekte. Legierungen. unvollständige Ketten, Benedickseffekt.—Paris: Hermann, 1934.—23 S.

160. *Nordheim L. W.* Free path and thermoelectric effects // *Phys. Rev.* 1935.— 47, N 10.— P. 794—795.
161. *Ono J. A., Taylor P. L.* Electron-phonon enhancement of the Seebeck coefficient in dilute alloys // *J. Phys. F.* — 1980.— 10, N 1.— P. L121—L132.
162. *Opsal J. L., Bass J.* Observed and predicted many-body effects in thermoelectricity in metals // *J. Phys. (France).*— 1978.— 39, N 8.— Colloq.— N 6/2.— P. 1031—1032.
163. *Parrott J. E.* The effect of heat flow on thermoelectric power in semiconductors // *Proc. Phys. Soc. E.*— 1954.— 67, N 7.— P. 587—588.
164. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosäulen.— Halle : Knapp, 1908.— 184 S.
165. *Polák J.* Vliv Poruch Krystalové mřížky na transportní koeficienty kovů // *Ceskosl. časop. fys. A.*— 1964.— 14, N 5.— S. 443—466.
166. *Price P. J.* Theory on transport effects in semiconductors: thermoelectricity // *Phys. Rev.*— 1956.— 104, N 5.— P. 1223—1239.
167. *Righi A.* Sur la conductibilité calorifique du bismuth dans un champ magnétique // *C. r. Acad. Sci.*— 1887.— 105, N 2.— P. 168—169.
168. *Ryden D. J.* A comparison between the transport properties of single crystal, polycrystal and powder anisotropic semiconductors // *J. Phys. C.*— 1971.— 4, N 9.— P. 1193—1206.
169. *Schmidt F. F.* Thermodynamische Betrachtung der thermoelektrischen Energie-Wandlung // *Brenns-Wärme-Kraft.*— 1967.— 19, N 6.— S. 302—309.
170. *Schottke K. D.* The thermoelectric properties of the small polaron // *Z. Phys.*— 1966.— 196, N 4.— P. 393—414.
171. *Sommerfeld A.* Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der fermischen Statistik. II. Teil: Thermo-elektrische, galvanomagnetische und thermomagnetische Vorgänge // *Ibid.*— 1928.— 47, N 42.— S. 43—60.
172. *Sonheimer E. H.* The Kelvin-relations in thermoelectricity // *Proc. Roy. Soc. A.*— 1956.— 234, N 1198.— P. 391—397.
173. *Sugihara O., Ohshima H., Kawamura K., Tsuzuku T.* Anomalous phonon drag effect in graphite // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1977.— 43, N 5.— P. 1664—1671.
174. *Svanberg A.* Expériences sur le pouvoir thermo-electrique du bismuth et de l'antimoine cristallisés // *C. r. Acad. sci.*— 1850.— 31.— P. 250—252.
175. *Tauc J.* On the theory of thermoelectricity // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1959.— 14, N 9.— P. 1174—1175.
176. *Terada T., Tsutsui T.* On thermoelectric and electrothermal properties of bismuth single crystal // *Proc. Acad. Tokyo.*— 1927.— 3, N 3.— P. 132—135.
177. *Thakur M. L., Sah M. P.* Validity of Rysselberghe's contention in thermoelectric phenomena // *Indian. J. Pure and Appl. Phys.*— 1978.— 16, N 12.— P. 1026—1029.
178. *Thermoelectricity in metallic conductors* : *Proc. 1st Int. conf. (East Lansing, Mich., 1977).*— New York ; London : Plenum press, 1978.— 422 p.
179. *Thomson W.* Mathematical and physical papers.— Cambridge, 1882.— Vol. 1.— 558 p.; 1884.— Vol. 2.— 306 p.
180. *Thornton D. E., Young W. H., Meyer A.* Thermoelectric powers of alloys of alkalis in alkalis // *Phys. Rev.*— 1968.— 166, N 3.— P. 745—750.
181. *Thwing C. B.* On the nature of thermo-electromotive force // *Ibid.*— 1904.— 19, N 4.— P. 299—300.
182. *Thwing C. B.* Contribution to the theory of thermoelectromotive force // *Ibid.*— 1905.— 20, N 2.— P. 124—125.
183. *Tsuji M.* Transport phenomena in monovalent metals // *Mém. Fac. Sci. Kyushu Univ. B.*— 1958.— 2, N 4.— P. 119—128.
184. *Ure R. W. Yr.* Thermoelectric effects in nonlinear junctions // *J. Appl. Phys.*— 1962.— 33, N 5.— P. 1902—1903.
185. *Van Cong H., Mesnard G.* Thermoelectric effects of heavily doped semiconductors at low temperatures // *Phys. status solidi B.*— 1972.— 50, N 1.— P. 53—58.
186. *Vedernikov M. V., Abarenkov I. V., Korobova I. L., Marton J.* On calculation of thermopower of group I metals // *Thermoelectricity in metallic con-*

ductors: Proc. 1st Int. conf. (East Lansing, Mich., 1977).— New York ; London : Plenum press, 1978.— P. 145—148.

187. Voigt W. Thermodynamisches zu den Wechselbeziehungen zwischen Galvanismus und Wärme // Ann. Phys. Chem.— 1899.— 67, N 4.— S. 717—740.

188. Wagner C. Theorie der Thermoketten von Halbleiterkombinationen // Z. Phys. Chem. B.— 1933.— 22, N 3.— S. 195—198.

189. Weidemann G. Die Lehre von der Elektrizität.— Braunschweig, 1894.— Vol. 2.— 562 S.

190. Yater J. C. Reversible thermoelectric power conversion of energy fluctuations // 2nd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1978): Proc.— New York, 1978.— P. 107—114.

К главе 3

1. Абрикосов Н. Х., Земсков В. С., Новикова С. И. и др. Получение сплавов висмут — сурьма и исследование эффекта термомагнитного охлаждения // Низкотемпературные термоэлектрические материалы.— Кишинев : Штиинца, 1970.— С. 88—93.

2. Анятычук Л. И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.— Львов, 1973.— 28 с.

3. Анятычук Л. И. Про перспективи розвитку термоелектрики // Вісн. АН УРСР.— 1975.— № 9.— С. 30—44.

4. Анятычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев : Наук. думка, 1979.— 768 с.

5. Анятычук Л. И., Боднарчук В. И., Димитрашук В. Т., Лусте О. Я. О возможности управления температурной зависимостью параметров термоэлектрических преобразователей // ИФЖ.— 1976.— 31, № 2.— С. 300—305.

6. Анятычук Л. И., Димитрашук В. Т. Влияние примесей на термоэффективность короткозамкнутого генератора // Изв. вузов. Физика. 1970.— № 8.— С. 7—11.

7. Анятычук Л. И., Михайленко А. В. Оптимальне керування динамічними процесами в термоелектричних пристроях // Вісн. АН УРСР.— 1981.— № 3.— С. 14—20.

8. Анятычук Л. И., Разиньков В. В. Термоэлементы с поперечными термоэлектроразличиями силами // Там же.— 1978.— № 11.— С. 50—59.

9. Баранский П. И., Буда И. С., Даховский И. В., Коломоец В. В. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках.— Киев : Наук. думка, 1977.— 270 с.

10. Бахметев П. Термоэлектрические исследования // ЖРФХО.— 1886.— 18, № 1.— С. 47—50.

11. Бахметев П. Термоэлектрические исследования // ЖРФХО.— 1889.— 21, N 5.— С. 264—287.

12. Бахметев П. Причина влияния намагничивания на термоэлектрические свойства железа и никеля // ЖРФХО.— 1891.— 23, № 6.— С. 301—323.

13. Бахметев П. Влияние ливейного сжатия проволок на их термоэлектрические свойства // Там же, № 8.— С. 430—441.

14. Бахметев П. Термоэлектрические свойства палладия // ЖРФХО.— 1893.— 25, № 5.— С. 256—263.

15. Бахметев П. Явление гистерезиса у термоэлементов // ЖРФХО.— 1897.— 29, № 4.— С. 108—115.

16. Бивол В. Г., Гицу Д. В. Термоэлектрические и термомагнитные свойства сплавов сурьма — висмут // Низкотемпературные термоэлектрические материалы.— Кишинев : Штиинца, 1970.— С. 93—98.

17. Боднарчук В. И. О температурной стабильности свойств полупроводниковых термоэлектрических материалов // ФТП.— 1978.— 12, № 15.— С. 977—979.

18. Борелиус Г. Физические свойства металлов и сплавов // Энциклопедия металлофизики.— М. ; Л., ОНТИ, 1937.— Т. 1.— С. 176—416.

19. Бриджмен П. Физика высоких давлений.— М. ; Л. : ОНТИ, 1935.— 402 с.

20. Бубнов Ю. А., Грабов В. М., Иванов Г. А. Явления переноса в сплаве $\text{Bi}_{31}\text{Sb}_{69}$, чистом и легированном теллуром и оловом // Полуметаллы и сегнетоэлектрики.— Л.: Изд. Ленингр. пед. ин-та им. А. И. Герцена, 1976.— С. 22—27.
21. Бурак А. А. К истории исследований термоЭДС и термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук.— 1981.— № 1.— С. 53—57.
22. Вольфсон Б. Н., Рождественский В. Н. К вопросу о термоэлектродвижущей силе и электропроводности сплавов сурьмы и кадмия // ЖЭТФ.— 1933.— 3, № 5.— С. 447—453.
23. Гезехус Н. А. Термоэлектричество и электризация прикосновением // ЖРФХО.— 1907.— 39, № 1.— С. 1—10.
24. Герштейн Э. З., Ставицкая Т. С., Стильбанс Л. С. Исследование термоэлектрических свойств теллуристого свинца // ЖТФ.— 1957.— 27, № 11.— С. 2472—2483.
25. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 .— М.: Наука, 1972.— 320 с.
26. Гозберг Б. М., Кваша О. Г. Термоэлектрические явления в купроксе // ЖЭТФ.— 1935.— 5, № 1.— С. 46—53.
27. Гусенкова Е. И., Круглова И. Е., Никитина Н. З., Фунт Л. А. Библиография по термоэлектричеству за 1961—1968 гг.— Л.: Наука, 1971.— 292 с.
28. Девяткова Е. Д., Маслаковец Ю. П., Соминский М. С. Термоэлектрический эффект сернистого свинца // Изв. АН СССР. Сер. физ.— 1941.— 5, № 4.— С. 409—416.
29. Девяткова Е. Д., Смирнов И. А. Влияние примесей галогенов на теплопроводность теллуристого свинца // ФТТ.— 1961.— 3, № 8.— С. 2298—2309.
30. Дорфман Я. Г., Кикоин Ч. К. Физика металлов.— Л.; М.: Гостехтеориздат, 1933.— 551 с.
31. Дунаев Ю. А. Измерение теплопроводности сернистого свинца // ЖТФ.— 1946.— 16, № 10.— С. 1102—1104.
32. Жузе В. П., Гусенкова Е. И. Библиография по термоэлектричеству (Термоэлектрогенераторы и охлаждающие устройства).— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963.— 249 с.
33. Ильев А. М. Об электродвижущих силах термотоков в порошкообразных проводниках 2-го рода // ЖРФХО.— 1908.— 40, ч. 1, № 5.— С. 220—227.
34. Иорданишвили Е. К. Термоэлектрические источники питания.— М.: Сов. радио, 1968.— 183 с.
35. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.— 188 с.
36. Иоффе А. Ф., Айрапетянц С. В., Иоффе А. В. и др. О повышении эффективности полупроводниковых термопар // ДАН СССР.— 1956.— 106, № 6.— С. 981.
37. Коновалов В. М., Дубчак В. А. Очерки по истории физики полупроводников // История физико-математических наук.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— С. 73—102.
38. Куртнерер А. В., Малышев Е. К. О теплопроводности селена и сплавов Гутчинса // ЖТФ.— 1943.— 13, № 11/12.— С. 641—644.
39. Лашенко П. Н., Быков С. Ф., Ефремов С. В. О термоэлектрических свойствах некоторых полиморфических кристаллов // ЖРФХО.— 1916.— 48, ч. хим., № 2.— С. 279.
40. Лифшиц Е. 6-я конференция по полупроводникам // ЖТФ.— 1941.— 11, № 3.— С. 266—274.
41. Лидоренко Н. С., Андрияко В. А., Дудкин Л. Д. и др. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств // ДАН СССР.— 1969.— 186, № 6.— С. 1295—1297.
42. Мочан И. В. Электропроводность системы цинк — сурьма // ЖТФ.— 1948.— 18, № 12.— С. 1485—1493.
43. О влиянии намагничивания на термоэлектрические свойства железа и никеля // Электричество.— 1891.— № 24.— С. 350—351.

44. *Оделевский В. И.* Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. I. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями // ЖТФ.— 1951.— 21, № 6.— С. 667—677.
45. *Оделевский В. И.* Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. 3. Полликристалл // Там же, № 11.— С. 1379—1382.
46. *Осипов Э. В.* Твердотельная криогеника.— Киев : Наук. думка, 1977.— 234 с.
47. *Охотин А. С., Пушкарский А. С.* О новом критерии эффективности термоэлектрических материалов // ДАН СССР.— 1972.— 203, № 2.— С. 336—339.
48. *Прокофьева Л. В., Гуриева Е. А., Гарцман К. Г. и др.* Влияние примесей различной химической природы на энергетический спектр носителей селенида свинца.— Л., 1986.— 60 с.— (Препр./ АН СССР. ФТИ им. А. Ф. Иоффе; № 1049).
49. *Протокол 16-го очередного собрания Физического общества при Императорском С.-Петербургском университете.* 5 февр. 1874 г. // ЖРФХО.— 1874.— 6, ч. 1, № 3.— С. 53—56.
50. *Пустовалов Ю. В.* Реальные показатели термоэлектрических полупроводниковых тепловых насосов // Холод. техн.— 1978.— № 4.— С. 33—39.
51. *Розинг Б.* О термоэлектрическом токе в цепи из одного металла // ЖРФХО.— 1898.— 30, ч. 1, № 7.— С. 151—158.
52. *Рудницкий А. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов.— М.: Изд-во АН СССР, 1956.— 148 с.
53. *Рэлей Дж.* О термодинамическом полезном действии термобатареи // ЖРФХО.— 1886.— 18, ч. 2, № 1.— С. 3.
54. *Хвольсон О. Д.* Курс физики.— Берлин : Гос. изд-во, 1923.— Т. 4.
55. *Юнг С.* О термоэлектрической электровозбудительной силе железа и платины в безвоздушном пространстве // ЖРФХО.— 1881.— 13.— ч. физ., N 1.— С. 26.
56. *Abdalla S., Dusseau J. M., Roche F., Darolles J. M.* New possibilities of solar energy conversion by means of refractory thermoelements // Solar Energy Int. Progr.: Proc. Int. Symp.— Workshop on Solar Energy (Cairo, 1978).— New York et al., 1980.— Vol. 3.— P. 1184—1191.
57. *Attenkirch E.* Über den Nutzeffekt der Thermosäule // Phys. Z.— 1909.— 10, N 16.— S. 560—568.
58. *Andrews T.* On the thermoelectric currents developed between metals and fused salts // Phil. Mag.— 1837.— 10, N 63.— P. 433—440.
59. *Becquerel E.* Mémoire sur les pouvoirs thermo-electriques des corps et sur les piles thermoélectriques // Ann. Chim. Phys.— 1866.— 8.— P. 389—496.
60. *Berg O.* Über den Thomseffekt in Kupfer, Eisen und Platin // Ann. Phys.— 1910.— 32, N 2.— S. 477—519.
61. *Bidwell C. C.* Electrical resistance and thermo-electric power of the alkali metals // Phys. Rev.— 1924.— 23, N 3.— P. 357—376.
62. *Cumming J.* A list of substances arranged according to their thermoelectric relations, with a description of instruments for exhibiting rotation by thermoelectricity // Phil. Mag.— 1823.— 6.— P. 177—180.
63. *Dewar J., Fleming J.* Thermoelectric powers of metals and alloys between the temperatures of the boiling-point of water and the boiling-point of liquid air // Ibid.— 1895.— 40.— P. 95—119.
64. *Drabble J. R.* The physical properties of single crystal bismuth telluride // Progress in semiconductors.— London : Heywood, 1963.— Vol. 7.— P. 45—98.
65. *English E.* Thermoelektrische untersuchungen // Ann. Phys.— 1893.— 50, N 1.— S. 88—110.
66. *Fano V.* Non-homogeneity in IV—VI semiconductor thermoelectric materials // 2nd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1978) : Proc.— New York, 1978.— P. 11—17.
67. *Finn B. S.* Thermoelectricity // Adv. Electron. and Electron. Phys.— 1980.— 50.— P. 175—240.
68. *Goldsmid H. J.* Bismuth-antimony alloys // Phys. status solidi A,— 1970.— 1, N 1.— P. 7—28.

69. *Haken W.* Beitrag zur Kenntniss der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen // Ann. Phys.— 1910.— 32, N 2.— S. 291—336.
70. *Hankel W.* Ueber die Thermoelektricität der Metalle und metallischen Mineralien // Ibid.— 1844.— 62.— S. 197—207.
71. *Hankel W.* Ueber die Stärke der thermoelektrischen Ströme zwischen Metallen // Ibid.— S. 479—493.
72. *Houllévigie M. L.* De l'influence de l'aimantation sur les phénomènes thermoélectriques // Ann. Chim. Phys.— 1896.— 7.— P. 495—567.
73. *Lecher E.* Thomseffekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan // Ann. Phys.— 1906.— 19, N 4.— S. 853—867.
74. *Magnus G.* Über thermoelektrische Ströme // Ibid.— 1851.— 83, N 8.— S. 469—504.
75. *Matteucci C.* Versuche über die thermo-elektrischen Ströme // Ann. Phys. Chem.— 1838.— 44, N 8.— S. 629—631.
76. *Meyer G. S.* Ueber den Einfluss von Zug- und Druckkräften auf die thermoelektrischen und magnetischen Eigenschaften der Metalle // Ann. Phys.— 1896.— 59, N 9.— S. 134—154.
77. *Mr. Tomlinson's* experiments on the thermoelectric properties of iron // Electrician.— 1887.— 20, N 499.— P. 97.
78. *Noll K.* Thermoelektricität chemisch reiner Metalle // Ann. Phys.— 1894.— 53, N 5.— S. 874—911.
79. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosäulen.— Halle : Knapp, 1908.— 184 S.
80. *Rollmann W.* Ueber die Stellung von Legierungen und Amalgamen in der thermoelektrischen Reihe // Ann. Phys. Chem.— 1851.— 83, N 5.— S. 77—86.
81. *Schlegel E.* Die Aussichten der elektrischen Kälteerzeugung // Z. i. ges. Kälte-Ind.— 1933.— 40, N 1.— S. 1—5.
82. *Seebeck T. J.* Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz.— Leipzig : Engelmann, 1895.— 120 S.
83. *Siebel K.* Das thermoelektrische Verhalten einiger Metalle und Legierungen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand // Ann. Phys.— 1914.— 45, N 22.— S. 839—860.
84. *Smith G. E., Wolfe R.* Thermoelectric properties of bismuth — antimony alloys // J. Appl. Phys.— 1962.— 33, N 3.— P. 841—846.
85. *Stecker K., Süßmann H., Eichler W. et al.* Zur Physik thermoelektrischer Halbleiterwerkstoffe auf der Basis von $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ // Wiss. Z. M.-Luther-Univ. Halle Wittenberg. Math.-naturwiss. R.— 1978.— 27, N 5.— S. 5—63.
86. *Treffny J., Jayadev T. S.* Thermoelectric properties of bismuth-antimony thin films // 15th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.: Energy 21st century. (Seattle, Wash., 1980) : Proc.— New York, 1980.— Vol. 2.— P. 1610—1612.
87. *Ure R. W., Jr.* Theory of materials for thermoelectric and thermomagnetic devices // Proc. IEEE.— 1963.— 51, N 5.— P. 699—713.
88. *Wagner E.* Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe // Ann. Phys.— 1908.— 27, N 15.— S. 915—1001.
89. *Wiedemann G.* Die Lehre von der Elektrizität.— Braunschweig, 1894.— Vol. 2.— 562 S.
90. *Weidert F.* Über den Einfluß der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens // Ann. Phys.— 1905.— 18, N 3.— S. 811—849.
91. *Wietzel G.* Das thermoelektrische Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen // Ann. Phys.— 1914.— 43, N 5.— S. 605—622.

К главе 4

1. *Абдуллаев Г. Б., Кулиев А. З., Файзиев П. Р., Охотин А. С.* Полупроводниковый солнечный термоэлектрогенератор с разновысокими термоэлементами // Гелиотехника.— 1968.— № 5.— С. 3—7.
2. *Акрамов Х. Т.* Коэффициент полезного действия термогенератора при неравномерном нагреве // Использование солнечной энергии в народном хозяйстве СССР.— М.: Наука, 1965.— С. 5—10.

3. Акрамов Х. Т., Малевский Ю. Н. Оптимизация весовых и энергетических характеристик солнечного термогенератора с естественным охлаждением // Гелиотехника.— 1966.— № 3.— С. 6—10.
4. Алатырцев Г. А., Баум В. А., Малевский Ю. Н., Милевская Н. Г. Экспериментальный солнечный термоэлектродгенератор // Преобразователи солнечной энергии на полупроводниках.— М.: Изд. Энерг. ин-та им. Г. М. Кржижановского, 1968.— С. 7—12.
5. Алатырцев Г. А., Баум В. А., Малевский Ю. Н., Охотин А. С. Солнечный термогенератор мощностью 10 Вт // Теплоэнергетика.— 1961.— № 3.— С. 73—81.
6. Анатыхчук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев: Наук. думка, 1979.— 768 с.
7. Аразмедов Б. Изучение работы солнечного термоэлектродгенератора при различных плотностях лучистого потока // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук.— 1962.— № 2.— С. 19—25.
8. Аразмедов Б. Влияние режимов охлаждения на энергетические характеристики солнечного термоэлектродгенератора // Там же.— 1964.— № 2.— С. 122—124.
9. Аразмедов Б. Оптимальный режим работы солнечного термоэлектродгенератора при наличии тепловых контактов // Гелиотехника.— 1969.— № 2.— С. 3—8.
10. Арифов У. А., Акрамов Х. Т. Солнечный термогенератор с цилиндрическим гелиоприемником // Там же.— 1967.— № 3.— С. 3—6.
11. Арифов У. А., Кулагин А. И. Некоторые вопросы гелиоэнергетики в СССР // Там же.— 1968.— № 3.— С. 5—14.
12. Баум В. А. Возможность использования солнечной энергии // Использование солнечной энергии.— 1957.— Вып. 1.— С. 7—23.
13. Баум В. А., Байрамов Р. Б., Гарф Б. А., Малевский Ю. Н. Возможности использования солнечной энергии в районах с благоприятным климатом на примере Туркменской ССР // 7-я Мировая энергет. конф.: Тр. М., 1968.— Т. 13.— Докл. 71/С4.— С. 149—164.
14. Баум В. А., Охотин А. С. Результаты испытаний двух опытных солнечных термоэлектродгенераторов // Теплоэнергетика.— 1957.— № 8.— С. 8—70.
15. Бернштейн А. С. Термоэлектрические генераторы.— М.; Л.: Госэнергоиздат, 1956.— 48 с.
16. Бурштейн А. И. Физические основы расчета полупроводниковых термоэлектрических устройств.— М.: Физматгиз, 1962.— 135 с.
17. Бурак А. А. Развитие исследований по термоэлектричеству в СССР.— Киев: Наук. думка, 1978.— 136 с.
18. Фирма «Медтроник». Вживляемый с изотопным питанием биполярный генератор импульсов типа «Деманд».— Б. м., 1973.— 2 с. Проспект.
19. Воронин А. Н. Полупроводниковые термоэлектродгенераторы.— Л.: ЛДНТП, 1957.— 46 с.
20. А. с. 123378, СССР. Солнечный термоэлектродгенератор / А. Н. Воронин.— Оpubл. 30.06.59, Бюл. № 20.
21. Воронин А. Н., Гердцители И. Г., Гринберг Р. З. и др. Термоэлектрические генераторы с изотопным источником тепла // Докл. р/318 СССР, представл. на 3-й Междунар. конф. по мирн. использ. атом. энергии.— Женева, 1964.— С. 18.
22. Воспоминания об А. Ф. Иоффе.— Л.: Наука, 1972.— 252 с.
23. Госпиталье Е. О коэффициенте полезного действия термоэлектрических батарей // Электричество.— 1885.— № 19/20.— С. 165.
24. А. с. 22765, СССР. Электрическая термобатарея / А. М. Гусев.— Оpubл. 30.09.30, Бюл. № 9.
25. Гусенкова Е. И., Круглова И. Е., Никитина Н. З., Фунт Л. А. Библиография по термоэлектричеству за 1961—1968 гг.— Л.: Наука, 1971.— 292 с.
26. Даниель-Бек В. С., Рогинская Н. С. Термогенераторы.— М.: Связьиздат, 1961.— 52 с.
27. Даниель-Бек В. С., Воронин А. Н., Рогинская Н. С. Термоэлектродгенератор ТГК-3 // Радио.— 1954.— № 2.— С. 24—26.
28. Дикамп Х. М., Балент Р., Уэтч Дж. Р. Непосредственные реакторные

конвертеры // Докл. р/218, представл. на 3-й Междунар. конф. по мирн. использ. атом. энергии.— Женева, 1964.— 37 с.

29. Дудкин Л. Д., Коломовец Н. В., Проценко В. П. и др. Серия термоэлектрических генераторов на органическом топливе.— Докл. 24/5А, представл. на Всемирн. электротехн. конгр.— М., 1977.— 12 с.

30. Жузе В. П., Гусенкова Е. И. Библиография по термоэлектричеству (Термоэлектрогенераторы и охлаждающие устройства).— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963.— 249 с.

31. Иващенко А. Г. Термоэлементы // Радиофронт.— 1937.— № 13.— С. 45—50.

32. Иорданишвили Е. А. Термоэлектрические источники питания.— М.: Сов. радио, 1968.— 183 с.

33. Иоффе А. Ф. Энергетические проблемы, выдвигаемые современной наукой // Электричество.— 1931.— № 14.— С. 745—749.

34. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.— 188 с.

35. А. с. 126158, СССР. Термоэлектрическая батарея / А. Ф. Иоффе.— Оpubл. 01.02.60, Бюл. № 4.

36. Кламон К. Новая термоэлектрическая батарея // ЖРФХО.— 1875.— 7, ч. 2, N 2.— С. 28—29.

37. Клау. О производстве электрического света при помощи термо-электрических аппаратов Кламона // ЖРФХО.— 1879.— 11, ч. 2, № 8.— С. 95.

38. Кодюков В. М., Разогинский А. И., Пустовалов А. А. и др. Радионизотопные источники электрической энергии.— М.: Атомиздат, 1978.— 304 с.

39. Коломовец Н. В., Маркман М. А., Малевский Ю. Н., Ржевский В. М. Солнечный термоэлектрический генератор с трубчатым модулем // Докл. 30/5А, представл. на Всемирн. электротехн. конгр.— М., 1977.— 8 с.

40. Корлисс У., Харви Д. Источники энергии на радиоактивных изотопах.— М.: Мир, 1967.— 413 с.

41. Космонавтика. Маленькая энциклопедия / Под ред. В. П. Глушко.— М.: Сов. энциклопедия, 1970.— 592 с.

42. Котырло Г. К., Лобунец Ю. Н. Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов.— Киев: Наук. думка, 1980.— 327 с.

43. Кохова И. И., Цветков А. И., Агабаев Ч. Некоторые результаты натурных испытаний плоского солнечного термогенератора // Сб. тр. Энергет. ин-та им. Г. М. Кржижановского.— 1973.— Вып. 6.— С. 27—35.

44. Крошко А. Н. Источники тока в системах связи магистральных трубопроводов.— М.: Недра, 1974.— 47 с.

45. Кулагин А. И., Маков Н. В., Эрзин Н. И. Солнечный термоэлектрический генератор с цилиндрическим гелиоприемником // Гелиотехника.— 1966.— № 3.— С. 3—5.

46. Лифшиц Е. 6-я конференция по полупроводникам // ЖТФ.— 1941.— 11, № 3.— С. 266—274.

47. Липсон Г. Великие эксперименты в физике.— М.: Мир, 1972.— 215 с.

48. Льюис М. История физики.— М.: Мир, 1970.— 464 с.

49. Малевский Ю. Н., Милевская Н. Г. Влияние линейного распределения теплового потока на эффективность термоэлектродгенератора // Преобразователи солнечной энергии на полупроводниках.— М.: Изд. Энерг. ин-та им. Г. М. Кржижановского, 1968.— С. 18—25.

50. Матвеев Г. А., Дробкин Л. М. Расчет к. п. д. и экспериментальное исследование термогенератора на выхлопных газах двигателя внутреннего сгорания // Тр. Всесоюз. заочн. ин-та инж. ж.-д. трансп.— 1969.— Вып. 39.— С. 27—44.

51. Миллиончиков М. Д., Гвердцители И. Г., Абрамов А. С. и др. Высокотемпературный реактор-преобразователь «Ромашка» // Атом. энерг.— 1964.— 17, № 5.— С. 329—335.

52. Пат. 11602, СССР. Термоэлектрическая батарея / З. М. Нахманович.— Оpubл. 30.09.29, Бюл. № 8—9.

53. А. с. 22764, СССР. Термоэлектрическая батарея / Н. В. Никольский.— Оpubл. 30.09.31, Бюл. № 9.

54. Ниоде А. Термо-электрические батареи Ноэ // Электричество.— 1880.— № 5.— С. 83—84.
55. Новая термоэлектрическая батарея // Там же.— 1891.— № 8.— С. 123—124.
56. Новый термо-электрический элемент // Там же.— 1884.— № 22/23.— С. 190.
57. Охотин А. С., Ефремов А. А., Охотин В. С., Пушкарский А. С. Термоэлектрические генераторы.— М.: Атомиздат, 1976.— 320 с.
58. Петросьянц А. М. Ядерная энергетика и мирное применение атомной энергии // Развитие физики в СССР.— М.: Наука, 1967.— Кн. 2.— С. 300—326.
59. Поздняков Б. С., Коптелов Е. А. Термоэлектрическая энергетика.— М.: Атомиздат, 1974.— 264 с.
60. Протокол 23-го очередного собрания Физического об-ва при Императорском С.-Петербургском университете 3 дек. 1874 г. // ЖРФХО.— 1875.— Т. 7.— Ч. 2.— № 1.— С. 4.
61. Пустовалов А. А., Шаповалов В. П., Бовин А. В., Федорев В. И. Радионуклонные термоэлектрические генераторы для имплантируемых электрокардиостимуляторов // Атом. энерг.— 1986.— 60, № 2.— С. 125—129.
62. Розенбергер Ф. История физики. Ч. 3. История физики за последнее (XIX) столетие.— М.; Л.: ОНТИ, 1936.— Вып. 2.— 448 с.
63. Рэлей Дж. О термодинамическом полезном действии термобатарей // ЖРФХО.— 1886.— 18, ч. 2, № 1.— С. 3.
64. Сиборг Г., Корлисс У. Человек и атом.— М.: Мир, 1973.— 366 с.
65. Сидоренко А. В., Маров М. Я., Соколов С. С. и др. Поверхность Марса.— М.: Наука, 1980.— 238 с.
66. Соминский М. С. Солнечная электроэнергия.— М.; Л.: Наука, 1965.— 210 с.
67. Сотиров Ст., Гухман Г., Костова М., Николова Ст. Термоэлектрическая батарея за импульсно топливно наговарване // Тр. науч.-исслед. техн. ин-та металлокерамики, 1969—1970.— Вып. 3.— С. 125—131.
68. Теллес М. Солнечные термоэлектрические генераторы // Полупроводниковые преобразователи энергии излучения.— М.: Изд-во иностр. лит., 1959.— С. 336—363.
69. Тепляков Д. И., Апариси Р. Р. Оптимальная геометрия солнечных полупроводниковых термобатарей // Теплоэнергетика.— 1960.— № 2.— С. 88—98.
70. Термоэлектрическая печь Жиро // Электричество.— 1891.— № 11/12.— С. 171—172.
71. Термо-электрическая печь Кламона // Там же.— 1880.— № 1.— С. 7—9.
72. Термоэлектрические материалы и преобразователи.— М.: Мир, 1964.— 352 с.
73. Уэмура К., Ямагучи М., Охта Т. Электролиз с применением солнечных термоэлектрических систем // Буссэй.— 1974.— 15, № 11.— С. 556—566.
74. Фридолин Г. Г. Новые источники электрического питания радиоэлектронного оборудования.— М.: ЦНИИПИТЭИ, 1964.— 37 с.
75. Цераский В. Об утилизации солнечной теплоты // Русский астрономический календарь на 1909 г.— Нижний Новгород: Нижегород. кружок любителей физики и астрономии, 1908.— С. 1—3.
76. Черкасский А. Х., Силин Л. Л. Термоэлектрические генераторы // Общие и теоретические вопросы электротехники. Новые источники тока.— М.: Б. и., 1972.— Т. 5.— С. 7—177.
77. Чечик П. О. Новые источники питания радиоаппаратуры.— М.; Л.: Госэнергоиздат, 1959.— 48 с.
78. Пат 1274, Япония. Генератор на основе термоэлемента / М. Яmano. Опубл. 20.02.1963.
79. A 2500-watt thermoelectric power plant // Sun Work.— 1962.— 7, N 4.— P. 12.
80. Abdalla S., Dusseau J. M., Roche F., Darolles J. M. New possibilities of solar energy conversion by means of refractory thermoelements // Solar Energy

Int. Progr. : Proc., Int. symp.— Workshop on Solar Energy (Cairo, 1978).— New York et al., 1980.— Vol. 3.— P. 1184—1191.

81. *Pat. 27143, Deutschland.* Gestalt der Leiter bei thermo-elektrischen Batterien / E. G. Acheson.— Publ. 31.05. 1884.

82. *Alais M.* Les générateurs thermoélectriques à moyenne température // Onde élec.— 1969.— 49, N 508/509.— P. 840—846.

83. *Alais M., Artur Y.* Les générateurs thermoélectriques, leur utilisation en océanographie // Colloq. int. exploit. océans. Bordeaux, 1971.— Paris, s. a.— Thème 3, t. 2.— P. T1.02/1 — T1.02/14.

84. *Pat. 2322410, USA.* Burner control apparatus / H. F. Alfery.— Publ. 22.06.43.

85. *Altenkirch E.* Über den Nutzeffekt der Thermosäule // Phys. Z.— 1909.— 10, N 16.— S. 560—568.

86. *Asquith J. G., Kenney J., Rose C. M., Val K. A. Du.* Performance thermo-electric converter for the zirconium hydride reactor thermoelectric space power supply // Energy 70: Intersoc. energy convers. (Eng.Conf. Las Vegas, Nev., 1970); Proc.— Hinsdale (Ill) 1972.— Vol. 2.— P. 15/76 — 15/83.

87. *Barmat M.* Thermoelectric power for oceanographic research // Marine science instrumentation.— Pittsburgh, Pa.: Instrument Soc. Amer., 1962.— Vol. 1.— P. 289—293.

88. *Bass J. C., Elsner N. B.* Segmented selenide thermoelectric generator // 3rd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1980) : Proc.— New York, 1980.— P. 8—12.

89. *Becquerel E.* Mémoire sur les pouvoirs thermoélectriques des corps et sur les piles thermoelectriques // Ann. Chim. Phys.— 1866.— 8.— P. 389—436.

90. *Benson D. K., Jayadev T. S.* Solar thermoelectric energy conversion // 14th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Boston, Mass., 1979): Proc.— Washington, 1979.— Vol. 2.— 1825—1830.

91. *Benson D. K., Jayadev T. S.* Thermoelectric energy conversion // 3rd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington. Tex., 1980); Proc.— New York, 1980.— P. 27—56.

92. *Pat. 48753, Deutschland.* Thermoelektrische Batterie / G. Betz.— Publ. 23.09.1889.

93. *Bradshaw G. B., Steeger E. J.* Application of Isotek thermoelectric technology // Energy 70. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Las Vegas, Nev., 1970): Proc.— Hinsdale (Ill), 1972.— Vol. 2.— P. 15/26—15/30.

94. *Brandstetter A., Ginzburg A.* The hot deeps of the Red Sea as a potential heat source for thermoelectric power generation // 9th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (San Francisco, Calif., 1974) : Proc.— New York, 1974.— P. 277—280.

95. *Brandstetter A., Yekutieli G.* Triangular electrode high power density thermopiles // 2nd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1976) : Proc.— New York, 1976.— P. 156—159.

96. *Brittain W. M., Christenbury S. T.* SNAP 19 Viking RTG flight configuration and integration testing // 9th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (San Francisco, Calif., 1974) : Proc.— New York, 1974.— P. 185—192.

97. *Brunklaus J. H.* Brennstoffleheizte thermoelektrische Generatoren mit hohem Wirkungsgrad für die Direktum Wandlung von Wärme in Elektrizität // Öl und Gasfeuer.— 1969.— 13, N 3.— S. 281—289.

98. *Campana R. J., Roes J. B.* Preliminary design and performance evolution study of a solar thermoelectric flat plate generator // Progr. Astronaut. and Rocketry.— 1961.— 4.— P. 187—217.

99. *Pat 4276440, USA.* Thermoelectric generator operating with a cooling device for converting solar energy into electric energy and system for the use thereof / P. Cannelli.— Publ. 30.06.81.

100. *Cascading* thermoelectric generators could increase efficiency // Elec. Design News.— 1959.— 4, N 6.— P. 7.

101. *Chinaglia B., Vallana F., Bosio G.* A thin film module for thermoelectric conversion in a plutonium-238 battery // Energy Convers.— 1976.— 16, N 1/2.— P. 55—65.

102. *Coble M. H., Smith P. R.* Overall efficiency of a solar collectors using a Fresnel lens and thermoelectric module to generate electrical power // Int.

Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1976) : Proc.— New York, 1976.— P. 162—167.

103. Corry T. M., Moreland W. C., Strickland E. L. Design of a 100-watt thermoelectric generator // Electron. Eng.— 1960.— 79, N 6.— P. 482—488.

104. Design details outlined for thermoelectric unit // Electron. Des.— 1961.— 9.— N 3.— P. 6—7.

105. Diedrich H. Thermoelektrischer Generator «MT2/3» mit 3 W Leistung // Funk-Techn.— 1965.— 20.— S. 344.

106. Dove H. W. Beschreibung einer Thermosäule für constante Ström // Ann. Phys. Chem.— 1838.— 44, N 8.— S. 592.

107. Eggers P. E., Gawthrop W. E., Howard J. M. Aerodynamically heated thermoelectric converters for powering proximity fuses in 20-mm and 30-mm projectiles // 10th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Newark, Del., 1975) : Record.— New York, 1975.— P. 736—749.

108. Electrical power from radioisotopes // Engineer.— 1968.— N 5846.— P. 245.

109. Embry B. L., Tudor J. R. A thermoelectric generator powered by engine exhaust heat // 3-rd Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Boulder, Colo., 1968) : Proc.— New York, 1968.— Vol. 1.— P. 996—1007.

110. Finn B. S. Thermoelectricity // Adv. Electron. and Electron. Phys.— 1980.— 50.— P. 176—240.

111. Fire produced from sunlight and water // Sci. News Lett.— 1938.— 34, N 22.— P. 344.

112. Fishlock D. Electricity from the atom's ashes // New Sci.— 1966.— 32, N 516.— P. 12—13.

113. Fourier J., Oersted H. Sur quelques nouvelles Expériences thermoelectriques // Ann. Chim. Phys.— 1823.— 24.— P. 375—389.

114. Fritts R. W. Special applications of thermoelectric generators // IEEE Trans. Ind. and Gen. Appl.— 1967.— 3, N 5.— P. 458—464.

115. Fuschillo N., Gibson R., Eggleston F. K., Epstein J. Theory and performance of flat plate solar thermoelectric generator for near-earth orbits // IEEE Trans. Aerospace.— 1965.— 3, N 2.— Suppl.— P. 652—663.

116. Goebel C. J. SNAP 19 Pioneer 10 and 11 RTG deep space performance // 10th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Newark, Del., 1975) : Record.— New York, 1975.— P. 868—872.

117. Pat. 123146, Deutschland. Thermosäule / L. Gottscho.— Publ. 16.09.01.

118. Gray P. E. The dynamic behaviour of thermoelectric devices.— New York, London : Wiley, 1960.— 136 p.

119. Greeff M. B. A note on thermoelectric generator of current // J. Appl. Phys.— 1950.— 21, N 9.— P. 946.

120. Hauck W. P. Die galvanischen Batterien Accumulatoren und Thermosäulen.— Wien et al. : Hartleben, 1890.— 320 S.

121. Pat. 2310026, USA. Thermopile / F. R. Higley.— Publ. 02.02.43.

122. Hoffmann H. Experimentelle Studien über die Nutzeffekte von Thermoketten.— Rostock : Boldt'sche, 1898.— 50 S.

123. Honorat M. Les générateurs thermoelectriques à gas // Ind. Pétrole.— 1969.— 37, N 402.— P. 39—40.

124. Hottel H. C. T. Artificial converters of solar energy // Ann. Rep. Smithsonian Inst.— 1941.— P. 151—162.

125. Jayadev T. S., Chou D. J. Applications of thermoelectrics to geothermal energy conversion // 16th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Atlanta, Ga, 1981) : Proc.— New York, 1981.— Vol. 2.— P. 2004—2007.

126. Pat 1539283, DBR. Heizeinrichtung für wenigstens eine während einer begrenzten Zeitdauer Strom liefernde thermoelektrische Batterie / H.-W. Kämpfer, K. Biele, R. Schlosser, J. Wolf.— Publ. 14.10.71.

127. Kerr D. L., Gessner R. L. Some considerations of the problems of minimizing the weight of thermopile generators in space applications // Thermoelectricity.— New York : London, J. Wiley and Sonn, 1960.— P. 47—74.

128. Kollert J. Über den wirkungsgrad der Thermosäulen // Elektrotechn. Z.— 1890.— 11, N 24.— S. 333—335.

129. Kueser P. E., McCabria J. L., Naumer D. A. Experimental results

from a solar heated thermoelectric generator utilizing thermal energy storage // IEEE Trans. Aerospace.— 1964.— 2, N 2.— P. 675—681.

130. *La Borne*. Sur les Phénomènes thermoélectriques // Ann. Phys. Chim.— 1823.— 22.— P. 432—433.

131. *La pile solaire thermoélectrique de 100 watts de la C. S. F.* // Instrum. et lab.— 1960.— N 14.— P. 19—20.

132. *Landecker K.* Conversion of solar energy into electrical power by means of the thermoelectric effect // Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1976) : Proc.— New York, 1976.— P. 1—6.

133. *Lang R., Lubin B.* A modular solar thermoelectric power supply system // Power System of Space Flight.— New York ; London ; Acad Press, 1963.— P. 351—358.

134. *La Porte A. H.* Design and testing of a 150 watt SNAP 10 high performance generator // 8th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Philadelphia, Pa., 1973) : Proc. Addendum. S.I., s. a.— P. 1—8.

135. *Laveissiere F.* Générateurs isotopiques d'électricité.— S. l. 1971.— 44 p.— (CEA—B/B—190).

136. *Pat. 2126564, USA.* Safety pilot shut-off / O. J. Leins.— Publ. 09.08.38.

137. *Lemley L. W.* A radiation thermoelectric power converter // 3rd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1980) ; Proc.— New York, 1980.— P. 20—26.

138. *Pat. 2811568, USA.* Thermopile / E. C. Lloyd.— Publ. 29.10.57.

139. *Pat. 2267742, USA.* Thermocouple and pilot burner / H. A. Mantz.— Publ. 30.12.41.

140. *Martin J. C.* Theorie de la montre thermoélectrique // Ann. franc. chronom. et microtechn.— 1981.— 35, N 2.— P. 74—76.

141. *Pat. 2031966, USA.* Centrifugal thermoelectric machine / R. J. Mathias.— Publ. 25.02.36.

142. *Menke H. H., Schmidt E. F.* Isotope battery with thermoelectric generator // Industrial application of isotopic power generators. Joint UKAEA-ENEA Int. Symp. AERE, Harwell, 1966.— Paris, 1967.— P. 451—459.

143. *Pat. 2232961, USA.* Apparatus for thermal generation of electric current / H. R. Milnes.— Publ. 25.02.41.

144. *Minti H., Móraru D., Faur M.* Posibilitati de optimizare a generatoarelor termoelectrice solare. (II Alegerea dimensiunilor pastilelor P si N) // Lucr. ICPE.— 1980.— N 33.— P. 126—132.

145. *New TE generators burn natural gas* // Front. Thermoelectr. Thermion.— 1967.— 4, N 4.— P. 1, 4.

146. *Nystrom T. L., Morita S.* 100-watt liquid fueled thermoelectric generator // INTELEC Int. Telecommun. Energy Conf. 79. (Washington, D. C., 1979).— New York, 1979.— P. 215—219.

147. *Oftedal T. A., Birkeland A., Thoresen P.* Charcoal-fuelled thermoelectric generator using PbTe thermoelements // 3rd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. (Arlington, Tex., 1980) ; Proc.— New York, 1980.— P. 5—7.

148. *Papet R. M.* Remarks on the efficiency of thermoelectric generators // J. Appl. Phys.— 1948.— 19, N 12.— P. 1180.

149. *Paros R.* Les générateurs thermoélectriques // Butane propane.— 1969.— 12, N 48.— P. 53, 55, 57—59, 63—65.

150. *Pasteur F.* Utilisation thermique de la radiation solaire // C. r. Acad. sci.— 1928.— 187, N 1.— P. 30—32.

151. *Peltier J.* Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques // Ann. Chim. Phys.— 1834.— 56.— P. 371—386.

152. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosäulen.— Halle : Knapp, 1908.— 184 S.

153. *Plevyak T. L.* A 160-watt experimental thermoelectric power plant for telephone microwave equipment // IEEE Trans. Commun. Technol.— 1967.— 15, N 4.— P. 571—578.

154. *Raag V.* Review of thermoelectric conversion in micro/milliwatt power range for bio-medical applications // 6th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Boston, Mass., 1974).— New York, 1974.— P. 245—255.

155. Raag V., Berlin R. E., Bifano W. J. Flate-plate thermoelectric generators for solar-probe mission // 3rd Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (Boulder, Colo., 1968): Proc.— New York, 1968.— Vol. 1.— P. 241—248.
156. Pat. 2307956, USA. Thermoelectric generator / W. A. Ray.— Publ. 12.01.43.
157. Rosner G. Isotopic generators in the Federal Republic of Germany // Isotopes and Radiat. Technol.— 1968/1969.— 6, N 2.— P. 197—199.
158. Rowe D. M. Thermoelectric power generation // Proc. Inst. Elec. Eng.—1978.— 125, N 11.— P. 1113—1132.
159. Schreiber O. New possibilities of VHF communications through use of thermoelectric generators // IEEE Conf. Res. 1967.— 18th Ann. Conf. IEEE Vehicul. Technol. Group.— New York, 1968.— P. 105—115.
160. Schreiber O. Thermoelectric power source for buoys // Undersea Technol.—1969.— 10, N 3.— P. 36—37, 51.
161. Biotronic. Schrittmacher-Programm.— S. 1., 1978.— 6 p.
162. Shirasi M. A. Thermoelectric generators powered by thermal waste from electric plants.— Washington: Gov. print. off., 1970.— 27 p.
163. Pat. 2378804, USA. Thermocouple / H. T. Sparrow, J. M. Wilson.— Publ. 19.06.45.
164. Stoll R. Les generateurs thermoelectriques // Entropie.— 1973.— 9, N 52.— P. 37—47.
165. Strauss S. D. Romashka in perspective // Nucleonics.— 1964.— 22, N 12.— P. 68—70.
166. Telkes M. Y. The efficiency of thermoelectric generators // J. Appl. Phys.— 1947.— 18, N 12.— P. 1116—1127.
167. Thermoelectric generator // Coal, Gold and Base Miner. South Afr.— 1966.— 14, N 7.— P. 73—75.
168. Thermoelectric generator has replaceable modules // Westinghouse Eng.— 1966.— 26, N 2.— P. 61.
169. Pat. 96660. Deutschland. Thermosaule.— Publ. 2.04.1898.
170. Thomson J. M. Isotope-powered thermoelectric generator for Ripple I // Electr.— 1965.— 1, N 4.— P. 93—94.
171. Pat. 2925523, DBR. Umsetzung von Sonnen- und Wärmeenergie in elektrische Energie mittels Thermoelementstreifen / H. Triebel, N. Pickel.— Publ. 15.01.81.
172. Pat. 2015610, USA. Means for thermally generating electricity / E. Underwood.— Publ. 24.09.35.
173. Uppenborn F. Messungen an Gulcher's Thermosaule // Elektrotechn. Z.—1890.— 11, N 32.— S. 434—435.
174. Pat. 34913, Deutschland. Neuerung an Thermo-Elementen / J. Walbrecht.— Publ. 01.04.1885.
175. Wall T. F. The generation of electricity direct from heat // Electr. Rev.—1927.— 101, N 2596.— P. 847—849.
176. Pat. 2303183, USA. Thermocouple and pilot burner / L. Wasson.— Publ. 24.11.42.
177. Yaffee M. Unite converters waste rocket heat to power // Aviat. Week.—1959.— 71, N 21.— P. 92, 93, 97, 99, 100, 101.

К главе 5

1. Абдуллаев Г. Б., Кулиев А. З., Малевский Ю. Н., Файзиев П. Р. Полупроводниковый термоэлектрический трансформатор тепловой энергии // Гелиотехника.— 1967.— № 6.— С. 3—8.
2. Айвазов А. А., Алфеев В. Н., Шаманаев Ю. И., Штерн Ю. И. Термоэлектрический криостат для оптоэлектронных преобразователей на основе ПЗС // Электрон. пром-сть.— 1983.— № 6 (123)— С. 57.
3. Анатичук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев: Наук. думка, 1979.— 768 с.
4. Анатичук Л. И., Мельник А. П., Микитюк П. Д. Слаботочный двухкаскадный микроохладитель // ПТЭ.— 1979.— № 6.— С. 167.

5. Анатичук Л. И., Мельник А. П., Михайленко А. В., Никурса Д. Д. О предельных возможностях многокаскадного термоэлектрического охлаждения // Изв. вузов. Приборостроение.— 1978.— 21, № 9.— С. 116—122.
6. Анатичук Л. И., Мельник А. П., Никурса Д. Д. Термоэлектрические охлаждающие микромодули // ПТЭ.— 1977.— № 5.— С. 237.
7. Анатичук Л. И., Мельник А. П., Никурса Д. Д. Трехкаскадный микроминиатюрный охладитель // ПТЭ.— 1978.— № 5.— С. 265.
8. Анатичук Л. И., Михайленко А. В. Оптимальное корування динамічними процесами в термоелектричних пристроях // Вісн. АН УРСР.— 1981.— № 13.— С. 14—20.
9. Анатичук Л. И., Михайленко А. В., Павлова Л. В. О конструировании термоэлектрических охладителей с ограниченным теплопроводом // Изв. вузов. Приборостроение.— 1976.— 19, № 2.— С. 113—116.
10. Анатичук Л. И., Никурса Д. Д. Применение термоэлектрических модулей для термостатирования элементов электронных схем.— Черновцы, 1983.— 30 с.— Деп. в УкрНИИНТИ 02.08.83, № 867 УК-Д83.
11. Арсеньев В. В., Мищенко Н. К., Корыстин Л. Н. Полупроводниковый кондиционер для локального обогрева машиниста экскаватора // Охрана труда в различных областях народного хозяйства.— Воронеж, 1972.— С. 3—8.
12. Бабин В. П., Иорданишвили Е. К. Об оптимизации режима работы смещенного термоэлемента генератор-холодильник // Гелиотехника.— 1974.— № 5.— С. 9—12.
13. Багликов В. Б., Бочин Г. В., Бутырский В. И. и др. Термоэлектрический холодильник-термостат для пространственно-временного модулятора света // Вопр. радиоэлектрон. Сер. ТРТО.— 1979.— № 2.— С. 82.
14. Бардеева С. П., Иоффе И. А., Казанов М. А., Чудиновский А. Ф. Полупроводниковые установки для охлаждения молока // Механиз. и электрифик. сельск. хоз-ства.— 1961.— № 5.— С. 41—44.
15. Безверхний Ш. А., Богданова Л. П., Брамсон М. А. Эталонный источник «отрицательного» инфракрасного излучения // ПТЭ.— 1966.— № 2.— С. 134—137.
16. Белоусова Т. Я., Власова Н. А., Панасюк М. И. и др. Активное охлаждение полупроводниковых детекторов, предназначенных для регистрации заряженных частиц в космосе // ПТЭ.— 1983.— № 4.— С. 211—214.
17. Берисфорд Р. Запоминающие жидкокристаллические индикаторы с термоэлектрической записью и стиранием информации // Электроника.— 1981.— 54, № 29.— С. 36—37.
18. Бок О. Д., Цветков Ю. Н., Елизаров В. С. Термоэлектрический осушитель сжатого воздуха // Холод. техн.— 1975.— № 5.— С. 26—27.
19. А. с. 991112 (СССР). Термоэлектрический охладитель для устройства поиска течей / Г. В. Бочин, В. И. Бутырский, Н. В. Коломоец и др.— Опубл. 23.01.83. Бюл. № 3.
20. Бурштейн А. И. Физические основы расчета полупроводниковых термоэлектрических устройств.— М.: Физматгиз, 1962.— 135 с.
21. Вайгачев А. А., Козов Е. Д., Мамиконян С. В. и др. Рентгенорадиометрический датчик с кремниевым полупроводниковым детектором, охлаждаемым термоэлектрическим холодильником // Радиотехн.— 1975.— № 11.— С. 306—309.
22. Вайн Л. Н., Коломийцов И. Н., Орлов В. С. Перспективы использования термоэлектрических устройств в бытовых приборах // Всемирный электротехнич. конгресс.— М., 1977.— Секц. 8 А. Докл. 23.— 20 с.
23. Вайнер А. Л. Термоэлектрический охладитель жидкости в потоке // Холод. техн.— 1966.— № 1.— С. 15—16.
24. Вайнер А. Л., Зайков В. П., Лукишкер Э. М. Термоэлектрический термостат для прецизионного кварцевого резонатора // Вопр. радиоэлектрон. Сер. ТРТО.— 1973.— № 2.— С. 25—27.
25. Вайнер А. Л., Коломоец Н. В., Лукишкер Э. М., Ржевский В. М. К теории составного термоэлемента // ФТП.— 1977.— 11, № 5.— С. 546—552.
26. Вайнер А. Л., Лукишкер Э. М. Оптимальное распределение термоэлектрической батареи // Вопр. радиоэлектрон. Сер. ТРТО.— 1976.— № 2.— С. 103—107.

27. Вердиев М. Г. К расчету испарительных тепловых сифонов, применяющихся в термоэлектрическом приборостроении // Гелиотехника.— 1977.— № 2.— С. 17—24.
28. Водолагин В. Ю., Вайнер А. Л. Расчет термоэлектрических охладителей потоков газа (жидкости) // Вопр. радиоэлектрон. Сер. ТРТО.— 1975.— № 2.— С. 64—68.
29. Гарачук В. К., Коршунов В. И. Расчетные параметры термоэлектрических кристаллизаторов // ХТТ.— 1974.— № 19.— С. 84—87.
30. Гезехус Н. Амперметр, основанный на электротермическом явлении Пельтье // Электричество.— 1884.— № 8.— С. 153—155.
31. Грабов В. М., Иванов Г. А., Мунтян С. П. Микроохладитель Нернста // Полуметаллы и узкозонные полупроводники под влиянием внешних воздействий.— Кншинев: Штинца, 1983.— С. 151—172.
32. Гряднов А. И., Садыков В. А., Петренко Р. А. Термоэлектрический термостат пленочного фототронного затвора // ПТЭ.— 1984.— № 1.— С. 224—225.
33. Гусенкова Е. И., Круглова И. Е., Никитина Н. З., Фунт Л. А. Библиография по термоэлектричеству за 1961—1968 гг.— Л.: Наука, 1971.— 292 с.
34. Жилыев И. Р., Омелик А. И. Термоэлектрический измеритель тепловых потоков компенсационного типа // Теплофиз. выс. темп.— 1973.— 11, № 2.— С. 380—384.
35. Жузе В. П., Гусенкова Е. И. Библиография по термоэлектричеству (Термоэлектрогенераторы и охлаждающие устройства).— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963.— 249 с.
36. Изупак Э. А., Иорданишвили Е. К. Термостатирующая аппаратура для биологических исследований в космических полетах // Экспериментальные исследования по космической биофизике.— Пущино, 1976.— С. 165—172.
37. Иоффе А. Ф. Два новых применения явления Пельтье // ЖТФ.— 1956.— 26, № 2.— С. 478—482.
38. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.— 188 с.
39. Иоффе А. Ф., Сильбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Ставицкая Т. С. Термоэлектрическое охлаждение.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1956.— 108 с.
40. Иоффе А. Ф., Сильбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Федорович Н. А. Термоэлектрический холодильник // Холод. техн.— 1956.— № 1.— С. 62—63.
41. Иоффе Д. М., Орлов В. С. О градиции термоэлектрических охлаждающих батарей // Холод. техн.— 1969.— № 2.— С. 24—30.
42. Исаакян Л. А., Коленко Е. А., Шербина А. Г. Электрический прибор для температурных раздражений кожи // Физиолог. журн., — 1959.— 45, № 11.— С. 1388—1391.
43. Иорданишвили Е. К., Коломоец Н. В., Лидоренко Н. С. и др. Термоэлектрическое преобразование энергии // Проблемы современной физики.— Л.: Наука, 1980.— С. 465—472.
44. Каганов М. А., Привин М. Р. Термоэлектрические тепловые насосы.— Л.: Энергия, 1976.— 176 с.
45. Карпов В. Г., Черняевский В. В., Тайц Д. А. Использование термоэлектрических полупроводниковых кондиционеров на транспорте // Энергоснабжение и кондиционирование воздуха на транспорте.— Рига, 1965.— С. 65—78.
46. Кмито А. А., Ледохович А. А. Усовершенствованный конденсационный гигрометр // Завод. лаб.— 1957.— 23, № 12.— С. 1505—1506.
47. Коленко Е. А., Сильбанс Л. С. Термоэлектрические холодильники // Полупроводники в науке и технике.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958.— 2.— С. 217—298.
48. Коломоец Н. В., Старизас М. С., Сильбанс Л. С., Фатеев Н. П. Измерение влажности воздуха с помощью полупроводниковых термопар // ЖТФ.— 1956.— 26, № 3.— С. 686—692.
49. Корзюк Т. Г., Овечкин В. В., Панишин А. З. и др. Применение термоэлектрического микрохолодильника для охлаждения гамма-спектрометрических Si (Li) детекторов // Прикл. ядер. спектроскопия.— 1970.— Вып. 1—6.— С. 223—231.
50. Корыстин В. Л. Лабораторные и производственные исследования тер-

моэлектрического кондиционера для кабины валочно-трелевочной машины ВТМ-4 (в режиме «Обогрев») // Охрана труда в различных областях народного хозяйства.— Воронеж, 1972.— С. 85—90.

51. Котырло Г. К., Лобунец Ю. П. Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов.— Киев : Наук. думка, 1980.— 327 с.

52. «Кроха» // Комсомольская правда.— 1985.— 16 мая.

53. Кулиев А. З. Полупроводниковый термоэлектрический криостат // Измерит. техн.— 1967.— № 12.— С. 90—91.

54. Лабораторная испытательная термокамера «Союз»: Проспект.— Баку, 1962.— 2 с.— (СКБ Ин-та физики АН АзССР).

55. Ладженский Г. В., Гайворонский Б. Г. Термоэлектрический кондиционер на тепловозе // Холод. техн.— 1973.— № 1.— С. 24—25.

56. Лапковский А. Я. Термоэлектрический охладитель «криозонд» // Холод. техн.— 1983.— № 11.— С. 32—35.

57. Лидоренко Н. С., Коломоец Н. В., Лукишкер Э. М., Вайнер А. Л. Комплексная оптимизация термоэлектрических охлаждающих устройств // Холод. техн.— 1977.— № 4.— С. 28—31.

58. Лукишкер Э. М. Минимизация габаритных размеров и массы термоэлектрических охладителей // Вопр. радиоэлектрон. Сер. ТРТО.— 1977.— № 1.— С. 87—94.

59. Лукишкер Э. М., Вайнер А. Л. Оптимальная последовательность температур энергетически эффективной каскадной термобатареи // Вопр. радиоэлектрон. Сер. ТРТО.— 1975.— № 3.— С. 60—65.

60. Лукомский С. М. Термоэлектрические полупроводниковые тепловые насосы (ТПТН) и перспективы их применения // Энергетик.— 1975.— № 4.— С. 8—11.

61. Льюис М. История физики.— М. : Мир, 1970.— 464 с.

62. Мартыновский В. С., Наер В. А. Полупроводниковые интенсификаторы теплопередачи и теплоизоляторы // Холод. техн.— 1961.— № 3.— С. 4—7.

63. Мартыновский В. С., Наер В. А. Исследование полупроводниковых вариаторов тепловых потоков // Теплоэнергетика.— 1962.— № 5.— С. 68—71.

64. Мартыновский В. С., Шаленый Э. Г., Хирич И. Я. Низкотемпературное комбинированное охлаждающее устройство // Изв. вузов. Энергетика.— 1969.— № 10.— С. 49—53.

65. Мельник А. П., Пархоменко С. Н. Термоэлектрические энергетически эффективные источники холода // Матер. III школы-семинара по термоэлектричеству. Черновцы, 1982.— Ч. 3.— Черновцы, 1984.— С. 18—24.— Деп. в УкрНИИТИ 02.02.84, № 167 Ук.

66. Мельник А. П., Пархоменко С. Н., Головки И. И. и др. Термоэлектрические модульные охладители // ПТЭ.— 1986.— № 4.— С. 232.

67. Наер В. А. Экспериментальное исследование термоэлектрической выпарной установки // ФТТ.— 1959.— 1, № 8.— С. 1193—1197.

68. Наер В. А., Гарачук В. К. Термоэлектрическое охлаждение диафрагм в оптической аппаратуре // Изв. вузов. Приборостроение.— 1970.— № 1.— С. 114—118.

69. Наер В. А., Гарачук В. К. Теоретические основы термоэлектрического охлаждения.— Одесса: ОПИ, 1982.— 120 с.

70. Николаев Ю. Д., Пешель В. И. Применение локальных термоэлектрических воздухоохладителей на автомобилях и тракторах // Энергоснабжение и кондиционирование воздуха на транспорте.— Рига, 1965.— С. 161—170.

71. Осипов Э. В. Твердотельная криогеника.— Киев : Наук. думка, 1977.— 234 с.

72. А. с. 365001 (СССР). Полупроводниковый термоэлектрический холодильник / В. Н. Пакулин.— Оpubл. 28.12.72. Бюл. № 5, 1973.

73. Поздняков Б. С., Коптелов Е. А. Термоэлектрическая энергетика.— М. : Атомиздат, 1974.— 263 с.

74. Помазанов И. Н., Тихомиров П. Л. Термоэлектрическое охлаждение за счет тепла от низкопотенциальных источников // Термоэлектрические свойства полупроводников.— М. ; Л., 1963.— С. 138—145.

75. Пустовалов Ю. В. Реальные показатели термоэлектрических полупроводниковых тепловых насосов // Холод. техн.— 1978.— № 4.— С. 33—39.

76. Раман М., Симаковская А., Стафеевский Л. Круглогодичный полупроводниковый кондиционер для железнодорожного пассажирского вагона // Энергоснабжение и кондиционирование воздуха на транспорте.— Рига, 1965.— С. 81—89.
77. Розенбергер Ф. История физики. История физики за последнее (XIX) столетие.— М.; Л.: ОНТИ, 1935.— Ч. 3, вып. 1.— 302 с.
78. Семенов В. А., Нечипорук О. Л. Максимальное понижение температур в составных полупроводниковых термопарах // Изв. вузов. Энергетика.— 1976.— № 2.— С. 105—110.
79. Семенов В. А., Пятницкая Н. И., Головин В. Г., Антонов Н. А. Опыт применения термоэлектрических микроохлаждающих устройств электронной техники // Тепловые процессы в МГД и термоэлектрических генераторах.— Киев, 1982.— С. 128—132.
80. Скобельцин В., Цинзерлинг Д. Явление Пельтье при различных температурах // ЖРФХО.— 1887.— 19.— С. 121—132.
81. Стильбанс Л. С., Федорович Н. А. О работе охлаждающих термоэлементов в нестационарном режиме // ЖТФ.— 1958.— 28, № 3.— С. 489—492.
82. Тепловизионная система // Прибл. науч. иссл.— 1983.— № 4.— С. 120.
83. Тепловизионный прибор с термоэлектрическим охлаждением // БИНТИ.— 1984.— № 10. (2151).— С. 38.
84. Термокамера «Синтез»: Проспект. Львов, 1975.— 2 с.— (Львовск. завод биофиз. приборов).
85. Термоэлектрическое охлаждение: Сборник трудов ВНИИХП.— М.: Б. и., 1973.— 80 с.
86. А. с. 518763 (СССР). Термоэлектрическая диффузионная микрокамера для исследования процесса градообразования / В. Д. Усанов, Ю. Н. Шустов, Ю. Л. Щелкотов и др.— Опубл. 28.06.76. Бюл. № 23.
87. Хвольсон О. Д. Курс физики.— Берлин: Гос. изд-во, 1923.— Т. 4.— 834 с.
88. Цветков Ю. Н. Определение холодопроизводительности термоэлектрических устройств с кольцевыми термоэлементами // Изв. вузов. Энергетика.— 1974.— № 4.— С. 135—139.
89. Цветков Ю. Н., Ржаницына Л. М. Исследование работы влажностной термобатареи в режимах нагрева // Изв. вузов. Приборостроение.— 1975.— № 8.— С. 116—120.
90. Чудновский А. Ф. Полупроводниковые приборы в науке и практике сельского хозяйства // Полупроводники в науке и технике.— М.: Л., 1958.— 2.— С. 316—346.
91. Шемякин В. А., Баранов В. К., Парфененко В. П., Садко В. В. О температурной нестабильности излучения опорных источников и способах ее компенсации // Опт.-мех. промышленность.— 1978.— № 1.— С. 7—9.
92. Шмурак С. З., Полежаев А. В., Хлесткин И. Б. и др. Термоэлектрический микроохлаждающий МТЭ-Ф // ПТЭ.— 1984.— № 5.— С. 247—248.
93. Щербина А. Г., Покорный Е. Г., Садинов А. П., Зорин И. В. Применение термоохлаждающих устройств для влагостатирования музейных экспонатов // ХТТ.— 1970.— № 9.— С. 12—14.
94. Яхаз М. С., Орлов В. С., Коломоец Н. В. и др. Термоэлектрические охлаждающие приборы за рубежом.— М.: 1971.— 48 с.— (Информалектро).
95. Altenkirch E. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung // Phys. Z.— 1911.— 12, N 21.— С. 920—925.
96. Pat. 280696 Deutschland. Elektrothermischer Kühl- und Heizkörper / E. Altenkirch, G. Gehlhoff.— Publ. 26.11.1914.
97. Barber R. W. Consider thermoelectric heat pumps for your instrument cooling needs // In Tech.— 1982.— 29, N 5.— P. 55—59.
98. Basu R. N. A solar-assisted thermo-electric air-conditioner humidifier (SATEACH) // 3rd Internat. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1980: Proc.— New York, 1980.— P. 117—119.
99. Bausenwein E. G. Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur // Ann. Phys.— 1904.— 15, N 1.— S. 213—224.
100. Beck E. Absolute Messungen über den Peltier-Effekt // Viert. Naturforsch. Gesellschaft.— 1910.— 55, N 1.— S. 105—155.

101. *Calligaris F., Ciuti P., Gabrielli I., Giacomich R.* On cooling silicon surfacebarrier particle detectors // Nucl. Instrum. and Meth.—1973.—112, N 3.—P. 591—595.
102. *Capocci F. A., Harker A. T., Wilson M. C. et al.* Thermoelectrically-cooled cadmium mercury telluride detectors of CO₂ laser radiation // 2nd Int. Conf. Adv. Infrared Detect. and Syst.—London; New York, 1983.—P. 40—44.
103. *Pat. 4405961 USA.* Thermoelectric cooling of magnetic head assemblies W. W. Chow, D. S. Fields, P. Y. Hu, J. L. Lopez.—Publ. 20.09.1983.
104. *Click P. B.* Application of thermoelectric coolers as blackbody reference sources // Internat. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1976: Proc.—New York, 1976.—P. 168—174.
105. *Cooper J. C., Frankenberger N.* Thermoelectricity—a ray from the brighter tomorrow // ASNE J.—1959.—71, N 4.—P. 657—664.
106. *Cor M.* Las baterias electricas de efecto Peltier: algunas de sus aplicaciones // Rev. electrotech.—1968.—13, N 142.—P. 50—53.
107. *Cozing H., Roberts L.* Thermoelectrically cooled detectors — another opinion // Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Eng.—1978.—132, N 1.—P. 118—126.
108. *Ein thermoelektrisches Kühlelement* // Kältetechnik.—1963.—15, N 4.—S. 127—128.
109. *Etori K.* Transient response of thermoelectric cooling with Bi₂Te₃ compound semiconductors // Japan. J. Appl. Phys.—1969.—8, N 1.—P. 289—290.
110. *Field R. L.* Photovoltaic/thermoelectric refrigerator for medicine storage for developing countries // Solar Energy.—1980.—25, N 5.—P. 447.
111. *Field R. L., Blum H. A., Bywaters R. P.* A study of the fast transient behavior of pulsed thermoelectric coolers // 7th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. San Diego, Calif., 1972.—Washington, 1972.—P. 235—240.
112. *Finn B. S.* Thermoelectricity // Adv. Electronics and Electron Physics.—New York, 1980.—50.—P. 175—240.
113. *Foster A. R., Yamamura A.* Thermoelectric generator-refrigerator // ASHRAE Trans.—New York, 1970.—76, part 2.—P. 157—163.
114. *Freeman J. M., Hieftje G. M.* A comparison of signal-to noise ratios for near-infrared detectors // Appl. Spectrosc.—1984.—38, N 6.—P. 837—843.
115. *Gabrielli I.* Optimization of multistage Peltier cooling system // 2nd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1978: Proc.—New York, 1978.—P. 90—95.
116. *Grant W.* Thermoelectrically-cooled infrared imagers // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.—1978.—132, N 1.—P. 127—133.
117. *Hanke R.* Präzision thermostat zur Bewahrung der Kapazitätseinheit // Technisches Messen.—1980.—47, N 5.—S. 187—191.
118. *Harpster J. W. C.* Vacuum deposited TED's for electronic device chip cooling // 2nd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1978: Proc.—New York, 1978.—P. 43—47.
119. *Harpster J. W. C.* Improved spacecraft heat rejection with practical thermoelectric materials // Ibid.—P. 126—129.
120. *Hendricks T. J., Buist R. J.* A study of thermoelectric design criteria for maximizing cool-down speed // 3rd Int. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1980: Proc.—New York, 1980.—P. 135—138.
121. *Hoyos G. E., Rao K. R., Jerger D.* Numerical analysis of transient behavior of thermoelectric coolers // Energy Convers.—1977.—17, N 1.—P. 23—29.
122. *Pat. 4238759 USA.* Monolithic Peltier temperature controlled junction / R. G. Hunsperger.—Publ. 09.12.1980.
123. *Jeans R. V., Pitt K. E. G.* Thermoelectrically cooled probe for the determination of semiconductor type // J. Sci. Instrum.—1961.—38, N 1.—P. 33.
124. *Pat. 4487619 USA.* Thermoelectric temperature controller for liquid chemical bubbler containers / D. E. Jones.—Publ. 12.11.1984.
125. *Landecker K.* The application of the «vortex» cooling tube to the cooling of thermojunctions // 2nd Int. Conf. thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1978: Proc. New York, 1978.—P. 134—136.
126. *Landecker K.* The behaviour of thermojunctions consisting of co-axial disks with radial flow of current // Ibid.—P. 132—133.

127. *Le Couturier G.* La pompe a chaleur thermoelectrique PELCO // Froid et clim.— 1975.— N 27.— P. 74—78.
128. *Le Roux F. P.* Recherches sur les courants thermo-electriques // Ann. Chim. Phys.— 1867.— 10.— P. 201—291.
129. *Little E. P.* Cooling of avionic equipment by thermoelectric methods // IEEE Trans. Aerospace.— 1964.— 2, N 2.— P. 702—710.
130. *Lund T.* Rectangular monolithic infinite-cascade thermojunctions // J. Phys. D.: Appl. Phys.— 1978.— 11, N 8.— P. 1319—1329.
131. *Marlow R., Buist R. J., Nelson J. L.* System aspects of thermoelectric coolers for hand held thermal viewers // 4th Int. Conf. Thermoelectr. energy Convers. Arlington, Tex., 1982: Proc.— New York, 1982.— P. 125—129.
132. *Marlow R., Click P. B.* Estimating heat loads on multistage thermoelectric heat pumps // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.— 1977.— N 116.— P. 94—103.
133. *Martin G.* Preliminary note on a possible method of attaining the absolute zero of temperature // Chem. News.— 1901.— 84, N 2177.— P. 73.
134. *Moumouni A.* Contribution a l'analyse du fonctionnement d'un refrigerateur thermoelectrique alimente par une pile thermoelectrique // Adv. energy Conv.— 1967.— 7, N 1.— P. 53—65.
135. *O'Brien B. J., Wallace C. S., Landecker K.* Cascading of Peltier couples for thermoelectric cooling // J. Appl. Phys.— 1956.— 27, N 7.— P. 820—823.
136. *Paden L. J., Rao K. R.* Temperature dependent parameter analysis of thermoelectric devices // Energy '78 IEEE Reg. 5 annu. Conf. Tulsa, Okla., 1978.— New York, 1978.— P. 167—170.
137. *Paris J. P., Damme V. F.* Thermoelectric cooler for spectral cells // Rev. Sci. Instrum.— 1965.— 36, N 7.— P. 1058—1059.
138. *Peltier I.* Nouvelles experiences sur la caloricitе des courants electriques // Ann. Chim. Phys.— 1834.— 56.— P. 371—386.
139. *Schlegel E.* Die Aussichten der elektrischen Kälteerzeugung // Z. f. ges. Kälta-Ind.— 1933.— 40, N 1.— S. 2—5.
140. *Stockholm J. G., Despres J. P.* Large scale thermoelectric cooling // 2nd Internat. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1978:— Proc.— New York, 1978.— P. 54—59.
141. *Stockholm J. G., Pujol-Soulet L., Sternat P.* Prototype thermoelectric air conditioning of a passenger railway coach // 3rd Internat. Conf. Thermoelectric Energy Convers. Arlington, Tex., 1980: Proc.— New York, 1980.— P. 136—141.
142. *Thermoelectric (TE) cooled detector assemblies / Marlow.*— 5 p.
143. *Vella G. J., Harris L. B., Goldsmid H. J.* A solar thermoelectric refrigerator // Solar energy.— 1976.— 18, N 4.— P. 355—359.
144. *Wall T. F.* The Peltier effect. Quantitative results obtained from a series of tests made with copper-constytan and iron-constantan junctions // Electrician.— 1928.— N 2596.— P. 297—299.
145. *Weissmann W.* Optimization of a multistage thermoelectric refrigerator using the asymptotic temperature distribution // Appl. Phys. Lett.— 1979.— 35, N 7.— P. 568—570.
146. *White D. R., Hagen D. E., Kassner J. L. Jr. et al.* A thermoelectric cooled expansion cloud chamber // 2nd Internat. Conf. Thermoelectr. Energy Convers. Arlington, Tex., 1978: Proc.— New York, 1978.— P. 41—42.
147. *Zeskind D. A.* Thermoelectric heat pumps cool packages electronically // Electronics.— 1980.— 53, N 17.— P. 109—113.

К главе 6

1. *Авенариус М.* О термоэлектричестве.— Спб.: Б. и., 1864.— 23 с.
2. *Александрин И. А., Плакущая А. Ф., Викторова Н. В.* Термонара из иридиевых сплавов для измерения температур до 2100 °C в окислительной атмосфере // Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та сплавов и обработки цветн. мет.— 1969.— Вып. 29.— С. 128—134.
3. *Алиева Ф. З.* Образцовые высокотемпературные термонары // Тр. ВНИИМ.— 1966.— Вып. 87 (147).— С. 38—43.

4. *Анатычук Л. И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев : Наук. думка, 1979.— 768 с.
5. *Астров Д. Н., Белянский Л. Б.* Измерение низких температур // Физ. низк. температур.— 1976.— 2, № 7.— С. 821—848.
6. *Бейлин В. М.* Влияние термоэлектрической неоднородности на градуировочную характеристику термопар // Тр. гос. н.-и. и проектн. ин-та сплавов и обработки цветн. мет.— М., 1976.— Вып. 51.— С. 87—95.
7. *Бейлин В. М., Левин И. Я., Медведева Л. А. и др.* Термопара для низких температур с электродом из сплава медь + железо // ПТЭ.— 1972.— № 6.— С. 215—216.
8. *Бейлин В. М., Медведева Л. А., Рогельберг И. Л., Тарасова Т. Ф.* Выходочувствительная термопара Pd + Cr + Ru/AuFe для измерения температур 2—200 К // ПТЭ.— 1976.— № 1.— С. 229—230.
9. *Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фойлз К. Л., Грейс Д.* Термоэлектродвижущая сила металлов.— М. : Металлургия, 1980.— 248 с.
10. *Борелиус Г.* Физические свойства металлов // Энциклопедия металлфизики.— Л. ; М. : ОНТИ, 1937.— Т. 1.— С. 176—416.
11. *Бочковский Р. В.* Контактные датчики температуры.— М. : Металлургия, 1978.— 237 с.
12. *Брагин Б. К.* О повышении чистоты платинового термоэлектрода эталонных платинородий-платиновых термопар // Тр. ВНИИМ.— 1966.— Вып. 84 (144).— С. 58—61.
13. *Брагин Б. К., Павлов Б. П.* Метод определения термоэлектрической неоднородности электродов термопар // Измерит. техн.— 1974.— № 12.— С. 36—37.
14. *Брагин Б. К., Павлов Б. П.* Влияние термоэлектрической неоднородности электродов дифференциальной термопары на ее показания // Там же.— 1976.— № 6.— С. 71—72.
15. *Брагин Б. К., Тетюева Р. Н.* Термоэлектрическая однородность хромелевых, копельевых, алюмельевых и медных проволок при низких температурах // Там же.— 1964.— № 6.— С. 30—31.
16. *Видади Ю. А.* Термопара с компенсационным нагревателем // ПТЭ.— 1964.— № 6.— С. 152—153.
17. *Гезехус Н. А.* Теплота.— Спб.: Технолог. ин-т, 1908.— 98 с.
18. *Геращенко О. А., Гордов А. Н., Лах В. И. и др.* Температурные измерения: Справочник.— Киев : Наук. думка, 1984.— 494 с.
19. *Геращенко О. А., Федоров В. Г.* Тепловые и температурные измерения.— Киев : Наук. думка, 1965.— 304 с.
20. *Гильденгорн И. С., Рогельберг И. Л., Тарасова Т. Ф.* О составе сплавов палладия с хромом и палладия с алюминием и никелем для высокотемпературной термопары // Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та сплавов и обработки цвет. мет.— М., 1971.— Вып. 33.— С. 155—159.
21. *Голубев А. В.* Измерение и регистрация температуры в грунтах с помощью термоэлементов.— М. : Наука, 1964.— 147 с.
22. *Гордов А. Н.* Основы пирометрии.— М. : Металлургия, 1971.— 448 с.
23. *Гришков А. Я., Сирота А. М.* Влияние неоднородности термоэлектродов на показания термопар // Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та сплавов и обработки цветн. мет.— 1969.— Вып. 29.— С. 107—115.
24. *Данишевский С. К.* Термопары на основе сплавов W и Mo с Re для измерения температур до 3000 °С // Физ.-хим. свойства сплавов рения.— М. : Металлургия, 1979.— С. 193—201.
25. *Данишевский С. К., Олейникова Л. Д., Павлова Е. И. и др.* Применение сплавов W—Re для термопар // Рений в новой технике: Тр. III Всесоюз. совещ. по проблеме рения.— М. : Наука, 1970.— Ч. 2.— С. 190—194.
26. *Димова М.* Нестабильность на термодвойките и начини за намаляване-то // Металлургия, 1979.— 34, № 11.— С. 19—20.
27. *Друк Р. В., Киц А. И., Лах В. И. и др.* О корреляции между термоЭДС и параметрами решетки хромель-алюмельевых термопар, эксплуатируемых в азотных средах // Новые исследования в термометрии.— Львов : Вища школа, 1974.— С. 78—81.

28. Дудкин Е. В., Плотников А. Л. Исследование естественной термопары как датчика температуры для адаптивных систем управления // Науч. тр. Волгоград. политехн. ин-та.— 1975.— Вып. 6.— С. 150—160.

29. Жуков Л. Ф., Чугунный Е. Г. Термопара для длительного непрерывного контроля температуры жидкого чугуна // Автоматиз. и механиз. процессов литья.— Киев : Наук. думка, 1976.— Вып. 7.— С. 84—86.

30. Иванова Т. А. Управление старением хромель-алюмелевых термопар // Кайсо.— 1977.— 20, № 12.— С. 61—65.

31. Иванов С., Вацкичев Л. Термопара с повышенной чувствительностью в интервале $300 \div 450^{\circ}\text{K}$ // ПТЭ.— 1967.— № 1.— С. 205—207.

32. Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А., Трофимов В. Н. Термопара в неравновесной плазме // Теплофиз. выс. температур.— 1979.— 17, № 4.— С. 828—834.

33. Иванова А. Г., Тартаковский Д. Ф., Шокина И. В. Анализ спектральных характеристик термоэлектрической неоднородности // Тр. метрол. ин-тов СССР.— 1972.— Вып. 131 (ин-т).— С. 38—42.

34. Игнатьев О. М., Степко М. Ф., Таренков В. Ю. Низкотемпературная тонкопленочная термопара Cu — Cu (Fe) // Нитевидные кристаллы и тонкие пленки.— Воронеж, 1975.— Ч. 2.— С. 350—354.

35. Измерение высоких температур термоэлектрическими парами // Электричество.— 1887.— № 8.— С. 84.

36. Измерение температур на расстоянии // Там же.— 1884.— № 22—23.— С. 190.

37. Измерение температур в объектах новой техники.— М. : Мир, 1965.— 280 с.

38. Киренков И. И. Об определении однородности термопар при точных измерениях // Тр. метрол. ин-тов СССР.— 1958.— Вып. 35 (95).— С. 84—86.

39. Киренков И. И. Некоторые законы термоэлектрической неоднородности // Тр. метрол. ин-тов СССР.— 1975.— Вып. 171 (231).— С. 11—15.

40. Кислов В. П. Термопара для тонких объектов // ЖТФ.— 1941.— 11, № 7.— С. 674—679.

41. Кислый П. С., Самсонов Г. В. Высокотемпературные полупроводниковые термопары // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо.— 1959.— № 6.— С. 133—137.

42. Кислый П. С., Тербух Л. С., Вилюра Г. Д. и др. Стабильность градуировочных характеристик термопар, защищенных наконечниками из карбида кремния // Измерит. техника.— 1968.— № 9.— С. 4.

43. Киц А. И., Бардыло А.-П. И., Бардыло В.-М. И., Цаповский А. В. Увеличение надежности термоэлектрических термометров для специальных измерений температуры // Новые исследования в термометрии.— Львов : Вища школа, 1974.— С. 84—87.

44. Киц А. И., Куляба И. Н., Соляник Л. М., Стадник Б. И. Малоинерционная термопара для измерения быстроменяющихся температур горячих газов // Контрольно-измерит. техника.— Львов : Вища школа, 1974.— Вып. 15.— С. 79—81.

45. Ковальчук Н. Г. Определение погрешностей от проводимости межэлектродной изоляции термоэлектрических термометров // Отбор и передача информации.— Киев : Наук. думка, 1978.— Вып. 55.— С. 76—80.

46. Кудряцев Е. В. Измерение температуры потока газа большой скорости при помощи термопар // Газодинамика и физика горения.— М. : Изд-во АН СССР, 1959.— С. 98—105.

47. Курин Н. П. Изготовление сплав простых и сложных термоэлементов // ЖТФ.— 1936.— 6, № 8.— С. 1349—1351.

48. Куритный И. П., Саноцкий Я. В. Термоэлектрические преобразователи ТР-2075 и ТВР-2075 для измерения температуры расплавленной стали // Контрольно-измерит. техника.— 1979.— № 25.— С. 142—146.

49. Лапп Г. Б., Попова Д. И. Стабильность термоэлектродвижущей силы вольфрам-ренийевых термопар // Рений: Тр. II Всес. совещ. по пробл. рения.— М. : Наука, 1964.— С. 218—220.

50. Лях В. И., Стадник Б. И., Кюздени О. Л. Приборы для измерения температуры контактным методом.— М. : ЦНИИТЭИ Приборостр., 1969.— 53 с.

51. Лондон Г. Е. Методы и результаты исследований неравномерно прогретых спаев термопар // Вестн. Ленингр. ун-та.— 1971.— № 19.— С. 147—148.
52. Лоско К., Метте Г. Погрешности термопар при измерении температур в магнитных полях // Измерение температур в объектах новой техники.— М.: Мир, 1965.— С. 29—36.
53. Макаров Б. И. О погрешности измерения температуры на поверхности твердого тела с помощью термопары при нагревании и охлаждении по произвольному закону // ИФЖ.— 1964.— 7, № 12.— С. 60—65.
54. Мальбин М. Г., Павлюченко О. П., Яковчук В. Ю. Пленочная термопара железо—никель // ПТЭ.— 1976.— № 2.— С. 221—222.
55. Медведева Л. А., Орлова М. П., Рабинькин А. Г. Термопара для измерения низких температур // ПТЭ.— 1970.— № 5.— С. 208—210.
56. Олейник Б. Н. Стандартизация в термометрии // Измерит. техника.— 1972.— № 3.— С. 46—47.
57. Олейникова Л. Д., Олейников П. П., Трахтенберг Л. И. Стабильность вольфрамовых термопар ВР 5/20 и РГ 10/20 в интервале 1450—2000 °С // Измерит. техника.— 1969.— № 10.— С. 31—32.
58. Павлов Б. П. О максимальной информационной способности контактных термореприемников // Измерит. техн.— 1970.— № 9.— С. 56—57.
59. Павлов Б. П., Лижевская Л. И., Сермягина Л. П. Измерение низких температур термоэлектрическими термометрами // Холод. техн.— 1984.— № 2.— С. 36—38.
60. Пак В. Градуировка термопар в динамическом режиме // Измерит. техника.— 1962.— № 6.— С. 24—28.
61. Панасюк А. Д., Самсонов Г. В. Термопары с термоэлектродами из тугоплавких карбидов для измерения температур до 3000 °С // Теплофиз. выс. температура.— 1963.— 1, № 1.— С. 136—140.
62. Пилипчук В. И. Интерполяционные формулы платинового термометра сопротивления и платинородий-платиновой термопары // ЖТФ.— 1949.— 19, № 6.— С. 667—672.
63. Преображенский В. П., Лецкас В. Г. Статистические исследования погрешностей хромель-алюмелевых термоэлектрических термометров // Теплоэнергетика.— 1977.— № 2.— С. 80—83.
64. Розельберг И. Л., Бейлин В. М. Сплавы для термопар.— М.: Металлургия, 1983.— 360 с.
65. Розельберг И. Л., Пигидина Э. Н., Покровская Г. Н. и др. Способ повышения термоэлектрической стабильности термопары хромель-алюмель // Тр. Гос. в.-и. и проекти. ин-та сплавов и обработки цветн. мат.— М., 1969.— Вып. 29.— С. 41—47.
66. Розельберг И. Л., Тювин Ю. Д., Плакущая А. Ф. и др. Термопара из сплавов силъх и силин // Исследование сплавов для термопар.— 1976.— Вып. 51.— С. 96—100.
67. Рудницкий А. А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и сплавов.— М.: Изд-во АН СССР, 1956.— 148 с.
68. Рудницкий А. А., Тюрин И. И. Исследование и выбор сплавов для высокотемпературных термопар // Журн. неорг. химии.— 1956.— 1, № 5.— С. 1074—1090.
69. Рукавов В. П. Киевский физик Михаил Петрович Авенариус // Труды Ин-та истории естествознания и техники.— 1955.— Т. 5.— С. 181—215.
70. Самсонов Г. В., Кислый П. С., Панасюк А. Д. Термоэлектрические свойства термопары с тугоплавкими твердыми электродами // Измерит. техника.— 1961.— № 10.— С. 32—34.
71. Семенов Г. А. Измерение температуры в переменном магнитном поле // Тр. Приволжского лесотехн. ин-та.— 1955.— Вып. 50.— С. 127—136.
72. Сергеев В. В., Ремизов В. А., Воробьев В. А., Бухтеев И. С. Применение термопар для изучения некоторых характеристик неравновесных двухфазовых потоков.— Обнинск: Физ.-энерг. ин-т, 1975.— 23 с.
73. Симбирский Д. Ф., Григорьев Л. С., Олейник А. В. Аналитическое исследование некоторых особенностей пленочных (фольговых) поверхностных термопар // Самолетостроение и техника воздушного флота.— Харьков: Изд-во ХГУ, 1972.— Вып. 27.— С. 36—46.

74. Сирота Н. Н., Петрашко В. В., Семененко Ю. А. Термопары для измерения низких температур // Изв. АН БССР.— Сер. Физ.-техн. наук.— 1975.— № 4.— С. 63—66.
75. Ситницький Ю. І. Динамічні характеристики швидкісних термопар.— Автоматика.— 1958.— № 1.— С. 85—93.
76. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия.— М.: Изд-во МГУ, 1964.— Ч. 1.— 420 с.
77. Стадник Б. И., Куртнык И. П. К вопросу повышения метрологических характеристик высокотемпературных термопар // Новые исследования в термометрии.— Львов: Вища школа, 1974.— С. 81—84.
78. Стадник Б. И., Лах В. И. Измерение высоких температур вольфраменевыми термопарами // Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах.— Киев: Наук. думка, 1969.— С. 32—39.
79. Столетов А. Г. Авенариус М. П. // Столетов А. Г. Избранные сочинения.— М.; Л., 1950.— С. 641—658.
80. Субботин В. И., Крицков В. А., Покровский Ю. Н. и др. Малогабаритные термопары для измерения температуры в реакторе Первой АЭС // Теплоэнергетика.— 1965.— № 5.— С. 91—94.
81. Такаи Н., Хатанака С. Изучение неоднородности термопар // Кэйре кэнкюсе хококу.— 1966.— № 3.— С. 245—260.
82. Тарасова Т. Ф., Рогельберг И. Л., Гильденгорн И. С. Термопары из сплавов, содержащих палладий // Исследов. сплавов для термопар.— 1969.— Вып. 29.— С. 140—150.
83. Тартаковский Д. Ф. Расчет погрешности термопары от термоэлектрической неоднородности ее электродов // Тр. метрол. ин-тов СССР.— 1969.— Вып. 105 (165)— С. 107—114.
84. Термоэлектрический аппарат для измерения температур до 600 °С Сименса и Гальске // Электричество.— 1881.— № 17—18.— С. 273—274.
85. Тихомирова П. М. Термопары для измерения температуры в электрических машинах // Вестн. электропром-сти.— 1939.— № 4.— С. 32—34.
86. Тугаинов Н. И., Москвичев Г. С., Еремин А. А. Термопара вольфрам-графит новой конструкции // Завод. лаб.— 1957.— 23, № 1.— С. 92—93.
87. Федюкович А. К., Видин Ю. В. Конструкция малогабаритной герметичной термопары // Температурные режимы изделий в процессах тепловой обработки.— Красноярск, 1974.— С. 85—88.
88. А. с. 72814 СССР. Термоэлемент для измерения высоких температур / Г. А. Фильцер.— Оpubл. 25.06.1961. Бюл. № 12.
89. Фрактовникова А. А., Гушин Г. И., Маслов И. П. Миниатюрная гибкая термопара для измерения температуры до 800 °С // ПТЭ.— 1974.— № 3.— С. 229—231.
90. Хвольсон О. Д. Курс физики.— Берлин: Гос. изд-во, 1923.— Т. 2.— 775 с.
91. Шибя К., Йеда М., Яги Я. Термоэлектрический транзисторный термометр // Ое буцури.— 1978.— 47, № 1.— С. 37—41.
92. Шибя К., Яги Я. Термоэлектрический термометр сопротивления для точных измерений температур плавления // Ое буцури.— 1981.— 50, № 7.— С. 722—726.
93. Щелкотунов В. А., Шварц В. Д., Биктяков Р. М., Карпов В. Н. Влияние реакторного облучения на некоторые типы термопар // Электрон. техника: Научно-техн. сб. Феррит. техн.— 1970.— № 4 (26).— 94. С. 87—91.
94. Эргард Н. Н. Некоторые данные о стабильности платино-родий-платиновых термопар // Тр. метрол. ин-тов СССР.— 1958.— Вып. 35 (95).— С. 87—91.
95. Эргард Н. Н. Способ определения паразитной т. э. д. с. неоднородности термопар // Тр. ин-тов Ком-та стандартов.— 1961.— Вып. 51 (111).— С. 89—97.
96. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарных температур.— Л.: Энергия.— 1967.— 300 с.
97. Bansal T. D. Copper-advance thermocouples in the temperature range 0—100 °C // J. Sci. Industr. Res.— 1962.— 21, N 1.— P. 23—24.
98. Barus C. The pressure-variations of certain high-temperature boiling-points // Phil. Mag.— 1890.— 29, ser. 5, N 177.— P. 141—157.

99. *Bauerle J. E.* Analysis of «immersed» thermocouple error // *Rev. Sci. Instrum.*— 1961.— 32, N 3.— P. 313—316.
100. *Becquerel A. C.* Recherches sur les effets electriques de contact produits dans les changements de temperature, et application qu'on peut en faire a la determination des hautes temperatures // *Ann. Chim. Phys.*— 1826.— 31.— P. 371—392.
101. *Pat. 2007118 USA.* Temperature indicating device / *G. P. Bosomworth.*— Publ. 02.07.1935.
102. *Pat. 2084992 USA.* Thermocouple plug / *W. Claypoole.*— Publ. 29.06. 1937.
103. *Coates P. B.* The replacement of type K by nicrosil-nisil thermocouples // *J. Phys. E: Sci: Instrum.*— 1981.— 14, N 11.— P. 1246—1247.
104. *Decoonihck M.* Les thermocouples en simulation spatiale // *Mes. regul. automat.*— 1975.— 40, N 5.— P. 62—65.
105. *Dutta A. K., Bhattacharya R.* Copper-molibdenite thermo-couple // *Indian J. Phys.*— 1965.— 39, N 5.— P. 251—252.
106. *Fenton A. W.* Errors in thermoelectric thermometers // *Proc Instr. Electr. Engrs.*— 1969.— 116, N 7.— P. 1277—1285.
107. *Finn B. S.* Thermoelectricity // *Adv. Electronics and Electron. Phys.*— 1980.— 50.— P. 176—246.
108. *Gullberg J. E., Tobias C. A., Weltin H.* Silver plated constantan thermopiles for skin temperature measurements // *Phys. Rev.*— 1945.— 68.— N 3-4.— P. 105—106.
109. *Pat. 2602484 BRD.* Medizinisches Elektrothermometer / *W. H. Hessler, P. Maier.*— Publ. 28.07.1977.
110. *Jen Ch. Ch. Li P.* Theoretical error analysis of temperature measurement by an embedded thermocouple // *Lett. Heat and Mass Transfer.*— 1974.— 1, N 2.— P. 171—179.
111. *Pat. 1263402 Great Britain.* Tympanic membrane thermometer / *L. R. Jones, G. C. Mergner, W. McAdam, P. J. Moore.*— Publ. 09.02.1972.
112. *King W. H., Camilli C. T., Findeis A. F.* Thin film thermocouples for differential thermal analysis // *Analyt. Chem.*— 1968.— 40, N 8.— P. 1330—1335.
113. *Kitagawa T., Shirakashi T., Usui E.* Experimental measurement of temperature distribution in tool-chip interface // *Bull. Jap. Soc. Prec. Eng.*— 1975.— 9, N 3.— P. 83—84.
114. *Kollie T. G.* Thermocouple errors due to magnetic field // *Rev. Sci. Instrum.*— 1977.— 48, N 5.— P. 501—511.
115. *Pat. 2000489 USA.* Thermocouple mounting / *K. M. Lederer.*— Publ. 07.05.1935.
116. *Lent H., Kofler F.* Alterungserscheinungen bei thermoelementen // *Stahl und Eisen.*— 1928.— 48, N 42.— S. 1473—1474.
117. *Le Roux F. P.* Recherches sur les courants thermo-electriques // *Ann. Chim. Phys.*— 1867.— 10.— P. 201—291.
118. *Losana L.* Coppie termoelectriche per temperature elevate // *Metallurg. Ital.*— 1940.— 32, N 6.— P. 239—241.
119. *Magnus G.* Memoire sur les courants thermo-electriques // *Ann. Chim. Phys.*— 1855.— 34.— P. 105—114.
120. *McDonald D. W.* Temperature measurement error due to the effects of time varying magnetic fields on thermocouples with ferromagnetic thermoelements // *Rev. Sci. Instrum.*— 1977.— 48, N 8.— P. 1106—1107.
121. *Moffat R. J.* Designing thermocouples for response rate // *Paper Amer. Soc. Mech. Engrs.*— 1957.— N GTP-8.— 10 p.
122. *Pearson W. B.* Thermocouples suitable for use at low temperature // *Scient. Instrum.*— 1954.— 31, N 12.— P. 444.
123. *Peltier J.* Nouvelles experiences sur la caloricité des courants electriques // *Ann. Chim. Phys.*— 1934.— 56.— P. 371—386.
124. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosaulen.— Halle: Knapp, 1908.— 184 s.
125. *Roeser W. F.* Thermoelectric circuitry // *J. Appl. Phys.*— 1940.— 11, N 5.— P. 388—402,

126. Ruff A. W. Jr. Open-probe thermocouple control of radiofrequency heating // Rev. Sci. Instrum.— 1964.— 35, N 6.— P. 760—761.
127. Sample H. H., Neuringer L. J., Rubin L. G. Low temperature thermometry in high-magnetic fields. III Carbon resistors (0,5—4,2 K); thermocouples // Rev. Sci. Instrum.— 1974.— 45, N 1.— P. 64—73.
128. Sparks L. L., Powell R. L., Hall W. J. Cryogenic thermocouple research // Adv. Instrum.— 1969.— 24, pt. 3.— P. 626/1 — 626/6.
129. Tait P. G. First approximation to a thermo-electric diagram // Trans. Roy. Soc.— 1873.— 27.— P. 125—140.
130. Pat. 1979085 USA. Thermocouple / J. P. Vollrath.— Publ. 30.10.1934.
131. White W. P. The thermoelement as a precision thermometer // Phys. Rev.— 1910.— 31, N 2.— P. 135—158.

К главе 7

1. Анатыхук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев : Наук. думка, 1979.— 768 с.
2. Бурдаев Б. Я., Валитов Р. А., Винокур М. А. и др. Измерение энергетических параметров и характеристик лазерного излучения.— М. : Радио и связь, 1981.— 286 с.
3. Васильев Б. В. Пленочные радиационные термоэлементы с подложкой из оксидной пленки на алюминии // Изв. Ленинград. электротехн. ин-та.— 1976.— Вып. 142.— С. 8—11.
4. Внуков В. П. Физика и оборона страны.— М. ; Л. : ОНТИ.— 1936.— 495 с.
5. Гаррисон Т. Радиационная пирометрия.— М. : Мир, 1964.— 248 с.
6. Геращенко О. А. Основы теплотриии.— Киев : Наук. думка, 1971.— 191 с.
7. Гольцман Б. М., Дашевский З. М., Кайданов В. И., Коломеец Н. В. Пленочные термоэлементы: физика и применение.— М. : Наука, 1985.— 232 с.
8. А. с. 682772 СССР. Устройство для измерения потока лучистой энергии / Б. М. Гольцман, С. Ф. Синенко, В. И. Смыслов и др.— Оpubл. 30.08.79. Бюл. № 32.
9. Государственная система промышленных приборов и средств автоматизации ЦНИИТЭИприборостроения.— М., 1975.— Т. 2. Каталог.— Вып. 1.— 95 с.
10. Зельцер М. С. Термоэлементы для приема лучистой энергии // ЖТФ.— 1936.— 6, № 2.— С. 195—216.
11. Иванюк А. П., Малыгин Е. А., Мельникова Н. А. и др. Малоинерционный термоэлектрический приемник ИК-излучения на основе халькогенидов висмута // Космическое материаловедение и технология.— М. : 1977.— С. 168—171.
12. Иоффе Л. А., Подильчук Н. Д. Многоэлементный термоэлектрический преобразователь средств измерения пространственно-энергетических характеристик лазерного излучения // Метрологическое обеспечение пространственно-энергетической фотометрии.— М. : ВНИИФТРИ, 1987.— С. 89—96.
13. История энергетической техники СССР.— М. ; Л. : Гос. энерг. изд-во, 1957.— Т. 2.— 727 с.
14. Калитин Н. Н. Активометрия.— Л. ; М. : Гидрометеиздат, 1938.— 324 с.
15. Карпенко В. Г., Паниашвили М. С. Абсолютный термоэлектрический актинометр // Вопр. техн. теплофиз.— 1973.— Вып. 4.— С. 76—79.
16. Карташевская В. Е. Опытное определение светового эквивалента лучистой мощности // Тр. ин-тов Ком-та стандартов.— 1961.— Вып. 56.— С. 36—46.
17. Коваленко В. Ф. Основы теории термоэлемента // ЖТФ.— 1938.— 8, № 15.— С. 1311—1325.
18. Козорезов М. П., Милонов В. П. Высокочувствительный приемник теплового излучения // Безопасн. труда в промышл.— 1983.— № 10.— С. 43.
19. Козырев Б. П. Основы расчета и конструирования радиационного термоэлемента // Изв. ЛЭТИ.— 1960.— Вып. 44.— С. 22—39.
20. Козырев Б. П. Работы ЛЭТИ по тепловым приемникам излучения для

актинометрии и радиометрии // Тепловые приемники излучения.— Л., 1971.— С. 3—11.

21. Козырев Б. П., Мезенов А. В. Основные соотношения для расчета плоскостных термоэлектрических приемников мощного лазерного излучения // Изв. ЛЭТИ.— 1972.— Вып. 126.— С. 3—10.

22. Козырев Б. П., Мезенов А. В. Номограммы для расчета термоэлектрических приемников мощного импульсного излучения ОКГ // Там же.— 1974.— Вып. 142.— С. 16—21.

23. Криксунов Л. З. Приборы ночного видения.— Киев : Техніка, 1975.— 216 с.

24. Купчинский О. И., Богомолов П. А. Радиационные компенсированные вакуумные термоэлементы ТК-3 \times 1,5, ТК-1 \times 1,5 и ТК-3 \times 1,5 // Опт.-мех. пром-сть.— 1960.— № 9.— С. 24—25.

25. Лебедев П. Н. Термоэлементы в пустоте, как прибор для измерения лучистой энергии // П. Н. Лебедев. Избранные сочинения.— М. ; Л., 1949.— С. 189—194.

26. Левитская М. А. Инфракрасные лучи.— М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1935.— 136 с.

27. Левитская М. А., Лукомская М. А. Термоэлемент Те/Ві и применение его на практике // Журн. прикл. физ.— 1929.— 6, № 1.— С. 23—32.

28. Льюис М. История физики.— М. : Мир, 1970.— 464 с.

29. Перрен де Бришамбо Ш. Солнечное излучение и радиационный обмен в атмосфере.— М. : Мир, 1966.— 319 с.

30. Пилат И. М., Геращенко О. А., Ильин А. В. и др. Термоэлектрические анизотропные монокристаллы и теплоизмерительные приборы на их основе // Теплофизические вопросы прямого преобразования энергии.— Киев : Наук. думка, 1979.— С. 124—127.

31. Протоколы заседаний французского физического общества. 5 февраля 1886 г. // ЖРФХО.— 1886.— 18, ч. 2, № 3.— С. 23—25.

32. Сафронов Ю. П., Андрианов Ю. Г. Инфракрасная техника и космос.— М. : Сов. радио, 1978.— 248 с.

33. Смит Р., Джонс Ф., Чесмер Р. Обнаружение и измерение инфракрасного излучения.— М. : Изд-во иностр. лит., 1959.— 448 с.

34. Стронг Дж. Практика современной физической лаборатории.— М. ; Л. : ОГИЗ, 1946.— 246 с.

35. Термоэлектрический актинометр Савинова // Метеоролог. вестник.— 1928.— № 11.— С. 238—255.

36. Хадсон Р. Инфракрасные системы.— М. : Мир, 1972.— 534 с.

37. Хвольсон О. Д. Курс физики.— Берлин. Гос. изд-во, 1923.— Т. 2.— 775 с.

38. Хргиан А. Х. Очерки развития метеорологии.— Л. : Гидрометеоздат, 1959.— Т. 1.— 428 с.

39. Цыпко Н. К., Козловский В. В., Бирюков Ю. П., Робачевский М. В. Малоинерционный тонкопленочный приемник излучения // Тепловые приемники излучения: Тез. докл. V Всесоюз. семинара по тепл. прием. излучения, Москва, 1986.— Л., 1986.— С. 69—70.

40. Шефер К., Матосси Ф. Инфракрасные спектры.— М., Л. : ОНТИ, 1935.— 342 с.

41. Шоль Ж., Марфан И., Мюниш М. и др. Приемники инфракрасного излучения.— М. : Мир, 1969.— 283 с.

42. Яковили Д. В., Колесников В. П., Вигдорович В. Н., Ухлинов Г. А. Пленочные висмут-сурьмяные термобатареи для радиационной пирометрии // ПТЭ.— 1976.— № 6.— С. 207—208.

43. Янишевский Ю. Д. Актинометрические приборы и методы наблюдения.— Л. : Гидрометеоздат, 1957.— 415 с.

44. Ando E. Radiation thermocouples with (Bi, Sb)₂ (Te, Se)₃ // Jap. J. Appl. Phys.— 1974.— 13, N 5.— P. 863—869.

45. Astheimer R. W., Weiner S. Solid backed evaporated thermopile radiation detectors // Appl. Opt.— 1964.— 3, N 4.— P. 493—500.

46. Bessonneau G. Bolomètres à thermistances et thermopiles en couches minces // Rev. prot. Contr. ind.— 1976.— 15, N 78.— P. 11—14.

47. *Brown D. A., Chasmar R. P., Fellgett P. B.* The construction of radiation thermocouples using semi-conducting thermoelectric materials // *J. Sci. Instrum.*—1953.—30, N 6.—P. 195—199.
48. *Cartwright C. H.* Tellurium-bismuth vacuum radiation thermocouple // *Rev. Sci. Instrum.*—1932.—3, N 2.—P. 73—79.
49. *Cartwright C. H.* Construction of thermo-relay // *Rev. Sci. Instrum.*—1932.—3, N 5.—P. 221—224.
50. *Cartwright C. H.* Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern // *Z. Phys.*—1934.—92, N 1/2.—S. 153—171.
51. *Coblentz W. W.* Zusammenfassender Bericht über Versuche mit Wismut-thermosäulen // *Phys. Z.*—1913.—14.—S. 683—684.
52. *Czerny M.* Über die Brown'sche Molekularbewegung als Grenze der Meßtechnik // *Ann. Phys.*—1932.—12, N 8.—S. 993—1010.
53. *Fellgett P. B.* Dynamic impedance and sensitivity of radiation thermocouples // *Proc. Phys. Soc. B.*—1949.—62, N 352.—P. 351—355.
54. *Firestone F. A.* A periodic radiometer for eliminating drifts // *Rev. Sci. Instrum.*—1932.—3, N 4.—P. 163—188.
55. *Firestone F. A.* Radiation thermopile design // *Rev. Sci. Instrum.*—1930.—1, N 11.—P. 630—649.
56. *Geiling L.* Das Thermoelement als Strahlungsmesser // *Z. angew. Phys.*—1951.—3, N 12.—S. 467—477.
57. *Pat. 2381819 USA.* Thermocouple / A. Graves, G. Tomes.—Publ. 7.08. 1945.
58. *Haavind R.* Thermocouple IR detectors for space // *Electron. design.*—1963.—11, N 12.—P. 18—19.
59. *Harris L.* Thermocouples for the measurement of small intensities of radiation // *Phys. Rev.*—1934.—45, N 9.—P. 635—640.
60. *Harris L., Johnson E. A.* The technique of sputtering sensitive thermocouples // *Rev. Sci. Instrum.*—1934.—5, N 9.—P. 155—158.
61. *Hornig D. F., O'Keefe B. J.* The design of fast thermopiles and the ultimate sensitivity of thermal detectors // *Rev. Sci. Instrum.*—1947.—18, N 7.—P. 474—482.
62. *Johansen E. S.* Über die Vakuumthermosäule als Strahlungsmesser // *Ann. Phys.*—1910.—33, N 4.—S. 517—536.
63. *Johansen E. S.* Notiz über die Konstruktion empfindlicher Thermosäulen // *Phys. Z.*—1913.—14, N 20.—S. 998—1000.
64. *Keefer H.* Über eine Neukonstruktion der linearen Thermosäulen // *Phys. Z.*—1928.—29.—S. 681—683.
65. *Kersten H., Schaffert R.* Construction of thermo-elements by electrodeposition // *Rev. Sci. Instrum.*—1932.—3, N 4.—P. 189—195.
66. *Klemeniewicz Z., Wasowicz Z.* Die Herstellung von empfindlichen vakuumthermoelementen und Vakuumthermorelais durch kathodische Zerstäubung // *Z. f. Phys.*—1931.—71, N 87.—S. 817—820.
67. *Martin A. E.* Infra-red instrumentation and techniques.—Amsterdam et al.: Elsevier, 1966.—180 p.
68. *Moll W. J. H., Burger H. C.* The sensitivity of a galvanometer and its amplification // *Phil. Mag.*—1925.—50.—P. 626—631.
69. *Moll W. J. H., Burger H. C.* Ein neues Vakuumthermoelementen // *Z. Phys.*—1925.—34, N 5.—S. 575—581.
70. *Nobili L., Melloni M.* Recherches sur plusieurs phénomènes calorifiques entreprises au moyen de thermo-multiplicateur // *Ann. Chim. Phys.*—1831.—48.—P. 198—218.
71. *Pfund A. H.* Resonance radiometry // *Phys. Rev.*—1929.—33, N 4.—P. 639.
72. *Ring J.* Infra-red astronomy.—London, 1968.—211 p.
73. *Podagrocki J.* Pyrgeometz Angströma // *Gas. observ. PIHM.*—1970.—23, N 2.—P. 13—14.
74. *Roess L. C., Dacus E. N.* The design and construction of rapid-response thermocouples for use as radiation detectors in infra-red spectrographs // *Rev. Sci. Instrum.*—1945.—16, N 7.—P. 164—172.

75. *Pat. 2397756 USA*. Thermoelectric device / E. Schwarz. — Publ. 02.04.1946.
76. *Sharp L. E., Holmes L. S., Stott P. E., Aldcroft D. A.* A thin film thermopile for neutral particle beam measurements // *Rev. Sci. Instrum.* — 1974. — 45, N 3. — P. 378—381.
77. *Stevens N. B.* Semiconductors and semimetals. Vol. 5. Infrared detectors. — New York : Acad. press, 1970. — Chap. 7. — P. 287—318.
78. *Strong J.* Notes on radiation thermopiles // *Rev. Sci. Instrum.* — 1932. — 3, N 2. — P. 65—70.
79. *Thermopile detector*. Model TP-101, TP-201, TP-301: Проспект — Б. м., 1978. — 4 p. — Фирма Horiba.
80. *Van Zandt W.* Infra-red instrumentation and techniques // *Rev. Sci. Instrum.* — 1948. — 19, N 3. — P. 135—138.
81. *Wilson W., Epps T.* The construction of thermocouples by electrodeposition // *Proc. Phys. Soc.* — 1919/1920. — N 32. — P. 326—338.

К главе 8

1. *Альбрандт Р. Э.* Измерение силы тока при радиочастотах. — Л. ; М. : ОНТИ, 1936. — 70 с.
2. *Анатычук Л. И., Боднарук В. И., Димитрашук В. Т., Лусте О. Я.* О возможности управления температурной зависимостью параметров термоэлектрических преобразователей // *ИФЖ.* — 1976. — 31, № 2. — С. 300—305.
3. *Беляева М. С., Веденев С. А., Галахова О. П., Дранишников Е. К.* Многоэлементные термопреобразователи на основе микропровода // *Микропровод и приборы сопротивления.* — 1971. — Вып. 8. — С. 265—276.
4. *Белякова Г. М., Бузинов В. С., Мелехов М. Е. и др.* Государственный специальный эталон единицы напряженности электрического поля в диапазоне частот 30—1000 МГц // *Измерит. техника.* — 1976. — № 3. — С. 46—47.
5. *Боднарук В. И.* Полупроводниковые термоэлектрические преобразователи // *ПТЭ.* — 1976. — № 3. — С. 277.
6. *Боднарук В. И., Димитрашук В. Т., Македон М. А., Сальников А. Г.* Термоэлектрические интегрирующие преобразователи ТИ-522, ТИ-821, ТИ-345 // Там же. — 1983. — № 5. — С. 241.
7. *А. с. 463008 СССР.* Термоэлектрический преобразователь / П. П. Бодюл, Д. В. Гицу, В. И. Заборовский и др. — Оpubл. 26.01.75. Бюл. № 9.
8. *Галахова О. П., Беляева М. С.* Об оценке угловой погрешности термоэлектрического преобразователя мощности // *Тр. метролог. ин-тов СССР.* — 1968. — Вып. 98 (158). — С. 50—56.
9. *Гезехус Н.* Амперметр, основанный на электротермическом явлении Пельтье // *Электричество.* — 1884. — № 8. — С. 153—155.
10. *Евреинов Г.* Компенсационные способы измерения основных величин цепи переменного тока // *Электричество.* — 1915. — № 3. — С. 57—63.
11. *Коваленко В. Ф.* Основы теории термоэлемента // *ЖТФ.* — 1938. — 8, № 15. — С. 1311—1325.
12. *А. с. 26359 СССР.* Термоэлемент / В. И. Кудрявцев. — Оpubл. 01.05.32, Бюл. № 5.
13. *Лебедев П. Н.* О двойном преломлении лучей электрической силы // П. Н. Лебедев. Избранные сочинения: М. ; Л. : Гостехтеориздат. — 1949. — С. 66—83.
14. *Мелехов М. Е.* Измерительная антенна с запоминающим устройством // *Измерит. техника.* — 1975. — № 1. — С. 81—82.
15. *А. с. 45973 СССР.* Вакуумный термоэлемент / С. М. Мошникович. — Оpubл. 29.02.36, Бюл. № 2.
16. *А. с. 83601 СССР.* Термоэлектрический прибор / Р. Ф. Найхович. — Оpubл. 26.05.49, Бюл. № 10.
17. *Попов В. С.* Измерение мощности способом равных температур // *Электричество.* — 1958. — С. 42—45.
18. *А. с. 43447 СССР.* Термоэлемент / М. Я. Рапопорт. — Оpubл. 30.06.35, Бюл. № 6.
19. *Рождественская Т. Б.* Электрические компараторы для точных измерений тока, напряжения и мощности. — М. : Стандартгиз, 1964. — 187 с.

20. *Рождественская Т. Б., Акнаев Р. Ф., Галахова О. П.* Государственный специальный эталон единицы напряжения переменного тока в диапазоне частот 20—3 · 10⁷ Гц / Измерит. техника.— 1976.— № 3.— С. 44—46.
21. *Рождественская Т. Б., Теплинский А. М.* Термоэлектрический компаратор для измерения малых переменных токов и поверка микроамперметров // Измер. техника.— 1960.— № 11.— С. 58—61.
22. *Рождественская Т. Б., Акнаев Р. Ф.* Установка для проверки вольтметров и измерения действующих значений напряжений // Измер. техника.— 1970.— № 6.— С. 70.
23. *Теория, расчет и конструирование электроизмерительных приборов* / Под ред. Н. Н. Пономарева — Л.: ОНТИ, 1943.— 647 с.
24. *Термо-гальванометр* Дудделя // Электричество.— 1915.— № 17—18.— С. 11.
25. *Червякова В. И.* Термоэлектрические приборы.— М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963.— 104 с.
26. *А. с. 54374 СССР.* Измерительное устройство / И. Г. Черноморский.— Опубл. 31.03.39. № 26.
27. *Austin L. W.* Thermoelemente für Versuche mit Hochfrequenzströmen // Phys. Z.— 1911.— 12.— S. 1226—1227.
28. *Babiel W. K.* Die Messung der mikrowellenleistung unter Freiraum-Bedingungen mit einem handlichen Leistungsdichte-Messer // Mikrowellen Mag.— 1976.— N 4.— S. 297—298.
29. *Bader W.* Fehlerfreie thermische Leistungsmesser // Arch. Elektrotechn.— 1935.— 29, N 10.— S. 809—833.
30. *Downing W. C., Jr.* A thermal converter for telemetering and totalizing // AIEE Trans.— 1949.— 68.— P. 879—884.
31. *Pat. 1456591 USA.* Thermal ammeter / W. N. Goodwin.— Publ. 24.03.1920.
32. *Goodwin W. N.* The compensated thermocouple ammeter // Trans AIEE.— 1936.— 55, N 1.— P. 23—33.
33. *Hermach F. L.* Electrothermic instruments for the measurement of alternating current and voltage // Precis. Electr. Measurements: Proc. Sympos. Nat. Phys. Lab.— London, 1955.— 15.— P. 1—15.
34. *Hermach F. L., Flach D. R.* An investigation of multijunction thermal converters // IEEE Trans. Instrum. and Meas.— 1976.— 25, N 4.— P. 524—528.
35. *Iwamoto S., Hirayama H.* AC/DC thermal converters of the ETI // IEEE Trans. Instrum. and Meas.— 1974.— 23, N 4.— P. 326—329.
36. *Knopp O.* Untersuchungen an Thermoelementen // Phys. Z.— 1909.— 10, N 13.— S. 439—445.
37. *Lamy J. C.* Microelectronics enhances thermocouple power measurements // Hewlett-Packard J.— 1974.— 26, N 1.— P. 19—23.
38. *Pat. 3533855 USA.* Electrical measurement devices / A. Lederman, F. A. Lydon.— Publ. 13.10.70.
39. *Miller J. H.* Thermocouple ammeters for ultra-high frequencies // Proc. IRE.— 1936.— 24, N 12.— P. 1567—1572.
40. *Moll W. J. H.* A reliable thermo-converter // J. Sci. Instrum.— 1926.— 3, N 7.— P. 1117—1120.
41. *Pat. 2122262 USA.* Vacuum thermocouple / L. S. Nergaard.— Publ. 12.07.38.
42. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosäulen.— Halle: Knapp, 1908.— 184 s.
43. *Schmidt K. E. F.* Über die Grenze der Leistungsfähigkeit der Thermoelemente // Phys. Z.— 1909.— 10, N 13.— S. 438—439.
44. *Pat. 2177502 USA.* Electrical device and method of fabricating the same / S. S. Stack.— Publ. 24.10.39.
45. *Turgel R. S.* A comparator for thermal ac-dc transfer standards // 21st Ann. ISA Conf.: Proc.— New York, 1966.— 21, pt. 1.— P. 1—10.
46. *Wilkins F. J.* An accurate transformer-thermal converter Voltmeter for the measurement of the RMS values of alternating voltages of frequencies up to 50 kHz // CPEM 74 Dig. Conf. Precis. Electromagn. Meas.— London, New York, 1974.— P. 132—134.

47. Wilkins F. J., Deacon T. A., Becker R. S. Multijunction thermal converter as accurate dc/ac transfer instrument // Proc. IEE.— 1965.— 112, N 4.— P. 794—805.

48. Wilson W. H., Epps T. D. The construction of thermocouples by electro-deposition // Proc. Phys. Soc.— 1918/1920.— N 32.— P. 326—340.

К главе 9

1. Амосов С., Добронравов Н., Нелидов И. Дифференциальный метод измерения теплоемкостей // Журн. прикл. физики.— 1930.— 7, № 1.— С. 3—10.

2. Анятычук Л. И. Про перспективи розвитку термоелектрики // Вісн. АН УРСР.— 1975.— № 9.— С. 30—44.

3. Анятычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев : Наук. думка, 1979.— 768 с.

4. Анятычук Л. И., Демчук Б. Н., Лусте О. Я., Редько Ю. Ф. Новые термоэлектрические эффекты и их применение в микрокалориметрии // VII Всесоюз. конф. по калориметрии : Расш. тез. докл.— Черноголовка, 1977.— С. 446—448.

5. Анятычук Л. И., Лусте О. Я. О предельных возможностях микрокалориметров // ИФЖ.— 1978.— 35, № 4.— С. 638—647.

6. Анятычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия.— Львов : Вища школа, 1981.— 160 с.

7. Анятычук Л. И., Лусте О. Я., Редько Ю. Ф. Оптимизация микрокалориметров электроаналоговым методом.— Черновцы, 1979.— 35 с. (Рукопись деп. в ВИНТИ 18.09.79, № 3324—19).

8. Анятычук Л. И., Михайленко А. В. О быстродействии микрокалориметров // ИФЖ.— 1976.— 31, № 6.— С. 986—989.

9. Анятычук Л. И., Лусте О. Я. Применение новых физических принципов в электроприборостроении.— М. : ЦНИИТЭИ Приборост., 1977.— 48 с.

10. Блудилин Е. Н., Ларионов Л. Н., Юрченко Ю. Ф. Решение задачи теории теплопроводности для дифференциальных сканирующих калориметров // Теплофизические свойства твердых веществ.— М., 1976.— С. 17—20.

11. Вичутинский А. А., Голиков А. Г. О чувствительности метода калориметрии // Докл. АН СССР.— 1977.— 237, № 6.— С. 1345—1348.

12. Воробьева В. П., Мирошниченко Е. А., Воробьев А. Б. и др. Определение энтальпий сублимации в микрокалориметре // Термодинамика органических соединений.— 1977.— Вып. 6.— С. 77—85.

13. Гальперин Л. Н. Современное состояние и тенденции развития дифференциальной калориметрии // VII Всесоюз. конф. по калориметрии : Расш. тез. докл.— Черноголовка, 1977.— С. 432—435.

14. Гальперин Л. Н. Калориметрические и весовые методы и приборы для физико-химических исследований. Автореф. дис. ... доктора тех. наук.— Черноголовка, 1974.— 46 с.

15. А. с. 335554 СССР. Микрокалориметрический элемент / Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, П. К. Васильев и др.— Опубл. 11.04.72, Бюл. № 13.

16. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Неганов А. С. Структурные схемы и переходные характеристики дифференциальных автоматических калориметров (ДАК) // VII Всесоюз. конф. по калориметрии : Расш. тез. докл.— Черноголовка, 1977.— С. 437—441.

17. Гнатюк А. М. Применение микрокалориметрии для исследования особенностей плавления полупроводниковых веществ // VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике : Тез. докл.— Иваново, 1979.— С. 402.

18. Геращенко О. А., Федоров В. Г. Тепловые и температурные измерения.— Киев : Наук. думка, 1965.— 304 с.

19. Джавадян Э. А., Галюк О. С., Розенберг Б. А. Малоинерционный микрокалориметр // Завод. лаб.— 1979. № 3.— С. 228—229.

20. Дульнев Г. Н., Филипенко Н. В. Инерционность динамических калориметров // Изв. вузов. Приборостроение.— 1974, № 8.— С. 107—109.

21. Зеленкевич В., Маргас Е. Общее уравнение динамики калориметра как системы тел // VII Всесоюз. конф. по калориметрии : Расш. тез. докл. иностр. участников конф.— М., 1977.— С. 54—57.

22. *Иткин В. И., Могутнов В. М., Половов В. М.* Микрокалориметрический метод исследования // Завод. лаб.— 1971.— № 3.— С. 289—294.
23. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 477 с.
24. *ЛКБ Приборы*: Проспект.— Стокгольм, 1977.— 191 с. (Фирма ЛКБ).
25. *Льюцци М.* История физики.— М.: Мир, 1970.— 464 с.
26. *Мананников Б. П., Панкратов В. Н.* Микрокалориметр с малой постоянной времени // ЖФХ.— 1972.— 46, № 3.— С. 787—788.
27. *Микрокалориметры Кальве* от -206°C до 1500°C : Проспект.— Б. м., Б. г.— 56 с.— (Фирма «Сетарам»).
28. *Мревлишвили Г. М.* Низкотемпературная калориметрия биологических макромолекул // УФН.— 1979.— 128, № 2.— С. 273—312.
29. *Нарбут И. И.* Теплоемкости и теплоты плавления ряда дигалоидозамещенных бензола.— Юрьев: Б. и., 1916.— 183 с.
30. *Олейник Б. Н., Александров Ю. И., Микина В. Д. и др.* Современное состояние и перспективы получения образцовых веществ для калориметрии сжигания // VII Всесоюз. конф. по калориметрии: Расш. тез. докл.— Черногловка, 1977.— С. 122—125.
31. *Олейник Б. Н., Раскин А. А.* Моделирование прецизионных калориметров с изотермической оболочкой // Измерит. техника.— 1977.— № 8.— С. 66—69.
32. *Петров Г. С., Тайц Д. А.* Некоторые итоги работ ГСКБ теплофизического приборостроения в содружестве с НИИ химии ЛГУ по созданию серии дифференциальных диатермических микрокалориметров с полупроводниковыми преобразователями теплового потока // VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Тез. докл.— Иваново, 1979.— С. 484—486.
33. *Редько Ю. Ф.* Применение новых типов термоэлементов в микрокалориметрии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Киев.— 1985.— 23 с.
34. *Редько Ю. Ф., Михайленко А. В., Лусте О. Я.* О теплопередаче в кондуктивных микрокалориметрах // ИФЖ.— 1974.— 27, № 2.— С. 270—276.
35. *Розенфельд М. А., Пирузян А. А.* Микрокалориметрическая установка для исследования биологических объектов // Изв. АН СССР. Сер. биол.— 1972.— № 2.— С. 272—274.
36. *Твердохлебов Е. Н.* Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДАСМ-1м // ПТЭ.— 1974.— № 6.— С. 211.
37. *Твердохлебов Е. Н.* Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2 // Там же.— С. 212.
38. *Уэндландт У.* Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.— 526 с.
39. *Френкель И. М., Сергеев О. А.* Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел в интервале от $273,15$ до 700 K // Измерит. техника.— 1975.— № 4.— С. 45—49.
40. *Хвольсон О. Д.* Курс физики.— Берлин: Гос. изд-во, 1923.— Т. 3.— 750 с.
41. *Чиронов В. В., Воробьева В. П., Мирошниценко Е. А., Лебедев Ю. Л.* Энтальпия сублимации полиазотистых соединений // VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Тез. докл.— Иваново, 1979.— С. 106.
42. *Шавандрин А. М., Хлюстов В. Г., Соломатин В. Т.* Выбор оптимальных условий для уменьшения тепловых потерь микрокалориметра // Материалы 2-й конф. молодых ученых Хабаровского края, посвящ. 100-летию со дня рождения В. И. Ленина. Секция физ. техн. наук.— Хабаровск, 1970.— С. 128—135.
43. *Юревич Л. В., Солдатов В. С.* Высокочувствительный калориметр для измерения малых тепловых эффектов // ЖФХ.— 1972.— 46, № 1.— С. 264—266.
44. *Barkalow B. H., Baldwin K. M.* A differential emissivity calorimeter // Rev. Sci. Instrum.— 1969.— 40, N 4.— P. 535—538.
45. *Barkalow B. H., Cook A. M., Rose L. E., Long F. M.* Modeling and simulation in calorimetry // Conf. Rec. Eng. Conserv. Mankind. IEEE Reg. 6th Conf. Sacramento, Calif., 1971.— New York, 1971.— P. 5A4/1—5A4/5.
46. *Barberi P.* Microcalorimètre miniaturise // Rev. gén. therm.— 1972.— 11, N 124.— P. 303—305.

47. *Bérenger P., Tian A.* Chaleurs de dissolution et chaleurs de réactions incomplètes // *C. r. Acad. Sci.*— 1925.— 180, N 25.— P. 1907—1910.
48. *Pat. 1109877 France.* Microcalorimètre différentiel de grande sensibilité et fidélité, pouvant fonctionner en oscillographe / *E. Calvet.*— Publ. 01.02.56.
49. *Pat. 1402122 France.* Microcalorimètre perfectionné équipé avec des thermoéléments semiconducteurs / *E. Calvet.*— Publ. 03.05.65.
50. *Caswell A.* Determination of Peltier electromotive force for several metals by compensation methods // *Phys. Rev.*— 1911.— 33, N 5.— P. 379—402.
51. *Chavet I.* High detectivity microcalorimeters // *J. Sci. Instrum.*— 1963.— 40, N 8.— P. 391—398.
52. *Christensen J. J., Gardner J. W., Eatough D. J., Izatt R. M.* An isothermal titration microcalorimeter // *Rev. Sci. Instrum.*— 1973.— 44, N 4.— P. 481—484.
53. *Clem T. R., Berger R. L., Ross P. D.* A differential adiabatic microcalorimeter for the study of heats of transition in solution // *Rev. Sci. Instrum.*— 1939.— 40, N 10.— P. 1273—1277.
54. *Evans W. J., McCoutney E. J., Carney W. B.* A microcalorimeter using semiconductors as the sensing elements // *Chem. Instrum.*— 1969.— 2, N 2.— P. 249—255.
55. *Gambino M.* Analyse enthalpique différentielle // *Colloq. int. CNRS.*— 1967.— N 156.— P. 256—261.
56. *Gill S. J., Beck K.* Differential heat capacity calorimeter for polymer transition studies // *Rev. Sci. Instrum.*— 1965.— 36, N 3.— P. 274—276.
57. *Magnus A.* Messungen spezifischer Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen // *Phys. Z.*— 1913.— 14, N 1.— S. 5—11.
58. *Malaspina L., Gigli R., Bardi G.* Microcalorimetric determination of the enthalpy of sublimation of benzoic acid and anthracene // *J. Chem. Phys.*— 1973.— 59, N 1.— P. 387—394.
59. *Prouty L. R., Barret M. J., Hardy J. D.* Simple calorimeter for the simultaneous determination of heat loss and heat production in animals // *Rev. Sci. Instrum.*— 1949.— 20, N 5.— P. 357—364.
60. *Swietoslawski W.* Microcalorimetry.— New York: Reinhold, 1946.— 187 p.
61. *Tachoire H.* Etude microcalorimétrique de la chaleur de réactions photochimiques // *Colloq. int. CNRS.*— 1967.— N 156.— P. 329—339.
62. *Tian A., Cotte J.* Emploi en biologie d'un microcalorimètre intégrateur // *C. r. Acad. Sci. Soc. Biol.*— 1922.— 74.— P. 869—870.
63. *Whipp B.* Considerations on micro-calorimetry // *Phil. Mag.*— 1934.— 18, N 121.— P. 745—759.
64. *White W. P.* Thermal technic // *Rev. Sci. Instrum.*— 1933.— 4, N 3.— P. 142—146.
65. *Zielenkiewicz W.* Theoretical models of calorimetric systems // *J. Therm. Anal.*— 1978.— 14, N 1.— P. 79—88.
66. *Zlotowski I.* Sur le débit de chaleur du rayonnement du radium // *C. r. Acad. Sci.*— 1934.— 199.— P. 284.

К главе 10

1. *Анатычук Л. И., Лозинский Н. Г., Микитюк П. Д., Розвер Ю. Ю.* Термоэлектрический полупроводниковый тепломер // *ПТЭ.*— 1983.— № 5.— С. 238—239.
2. *Герашенко О. А.* Основы теплотрии.— Киев : Наук. думка, 1971.— 191 с.
3. *Герашенко О. А., Иорданишвили Е. К., Гудкин Т. С. и др.* Датчики теплового потока на основе искусственно-анизотропных термоэлектрических материалов // *ИФЖ.*— 1978.— 5, № 2.— С. 229—233.
4. *Герашенко О. А., Федоров В. Г.* Прибор для измерения локальных тепловых потоков // *Теплоэнергетика.*— 1958.— № 6.— С. 89—90.
5. *Герашенко О. А., Федоров В. Г.* Тепловые и температурные измерения.— Киев : Наук. думка, 1968.— 304 с.

6. Дульнев Г. Н., Пилипенко Н. В. Об измерении нестационарных тепловых потоков при помощи теплометров // ИФЖ.— 1975.— 29, № 5.— С. 814—820.
7. Колесников А. Г., Сперанская А. А. Прибор для определения тепловых потоков // Изв. АН СССР. Сер. геофиз.— 1958.— № 11.— С. 1351—1359.
8. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения.— М.: Машгиз, 1953.— 240 с.
9. Состояние разработок ИТТФ АН УССР в области теплотрии.— Киев, 1975.— 10 с. (ИТТФ АН УССР / Информ. письмо).
10. Черинько В. Н. Методы и приборы для измерения переменных тепловых потоков.— Киев: Знание, 1981.— 26 с.
11. Geiling L. Das Thermoelement als Strahlungsmesser // Z. Phys.— 1951.— 3, N 12.— S. 467—477.
12. Lawton R. W., Prouty L. R., Hardy J. D. A calorimeter for rapid determination of heat loss and heat production in laboratory animals // Rev. Sci. Instrum.— 1954.— 25, N 4.— P. 370—377.

К главе 11

1. Агабабян К. Ш., Ароян А. А., Мина Р. Т. Простой газоанализатор на основе термопарного вакуумметра // ПТЭ.— 1979.— № 2.— С. 222—223.
2. Акперов М. М., Смоленский Г. А., Стильбанс Л. С. и др. Приборы, основанные на управлении фазовыми переходами при помощи эффекта Пельтье.— Л., 1985.— 41 с.— ФТИ им. А. Ф. Иоффе, препринт № 927.
3. Банников А. И., Христин В. А., Любчик Г. Н. Термоэлектрический метод измерения пульсаций скорости в газовом потоке // ИФЖ.— 1965.— 9, № 4.— С. 501—506.
4. Белевцев А. Т., Лебедев В. Ф., Макаров В. С. и др. Некоторые вопросы создания термоэлектромagnetной тепловой трубы // V совещание по электромагнитным расходомерам и по электротехнике жидких проводников.— Тез. докл.— Таллин, 1971.— С. 102.
5. Васильев Д. И., Шальников А. И. Расходомер для малых потоков // ПТЭ.— 1957.— № 2.— С. 118—119.
6. Васильев К. Н. Об измерениях малых скоростей воздушного потока термоэлектрическим анемометром // ЖТФ.— 1939.— 9, № 8.— С. 724—729.
7. Васильев К. Н. Исследование термоэлектрического анемометра // Микроанемометры. Анемометры.— М.; Л., 1939.— С. 37—62.
8. Дешман С. Новейшие успехи в области получения и измерения высокого вакуума // УФН.— 1931.— 11.— № 5.— С. 669—725.
9. Дикамп Х. М., Валент Р., Уэтч Дж. Р. Непосредственные реакторные конвентеры // Международный конф. ООН по использованию атомной энергии в мирных целях: Докл. 28 // 218.— Женева, 1964.— 36 с.
10. Зайцев Ю. В., Громов В. С., Григораш Т. С. Полупроводниковые термоэлектрические преобразователи.— М.: Радио и связь, 1985.— 118 с.
11. Козырев Б. П. Низкотемпературный термовакуумметр // Изв. ЛЭТИ.— 1956.— Вып. 30.— С. 9—22.
12. Коротков П. А., Беляев Д. В., Азимов Р. К. Тепловые расходомеры.— Л.: Машиностроение, 1969.— 173 с.
13. Кос В. М., Ситницкий Ю. И. Измерение массового расхода газа с помощью термоэлектрических датчиков, нагреваемых переменным током // Контрольно-измерит. техника.— 1966.— Вып. 3.— С. 110—113.
14. Костылев В. М. Расширение диапазона измерений термопарных манометров // ПТЭ.— 1965.— № 5.— С. 240—241.
15. Кремлевский П. П. Расходомеры и счетчики количества.— Л.: Машиностроение, 1975.— 776 с.
16. Прасолов Р. С. Многооточечный записывающий теплоэлектрический вакуумметр // Завод. лаб.— 1966.— 32, № 9.— С. 1146—1147.
17. Прасолов Р. С., Кравченко Г. Н., Финагина И. Л. Тепловой расчет термопарных манометрических преобразователей // Измерит. техника.— 1967.— № 10.— С. 43—45.
18. Рубинштейн Р. Н., Фистуль В. И. Метод градуировки термоэлектрических манометров // Завод. лаб.— 1956.— 22, № 2.— С. 241—244.

19. Френкель Б. А. Тепловые калориметрические расходомеры.— М.: ЦНИИТЭ нефтехим., 1968.— 90 с.
20. Черкасский А. Х. Термоэлектрический насос.— М.: Машиностроение, 1971.— 217 с.
21. А. с. 225285 СССР. Каскадный термоэлектрический холодильник / А. Х. Черкасский, И. С. Щеголев, Ю. А. Калинин и др. Опубл. 29.08.68. Бюл. № 27.
22. Benseman R. F. A microflowmeter for use with water // J. Sci. Instrum.— 1964.— 41, N 2.— P. 100—101.
23. Benseman R. F., Hart H. R. A thermocouple anemometer // J. Sci. Instrum.— 1955.— 32.— P. 145—147.
24. Benteley P. G., Dawson D. G. Fluid flow measurement by transit time analysis of temperature fluctuations // Trans. Soc. Instrum., Technol.— 1966.— 18, N 3.— P. 183—192.
25. Donaldson I. G. Theoretical consideration of a microflowmeter // J. Sci. Instrum.— 1967.— 44, N 12.— P. 1018—1022.
26. Mass flow by temperature measurement // Instrum. control syst.— 1964.— 37, N 3.— P. 95—98.
27. Niinikoski T. O. Simple helium flowmeter for dilution refrigerators // Rev. Sci. Instrum.— 1972.— 43, N 3.— P. 430—433.
28. Rogers E. J. Inexpensive thermocouple vacuum gauge and interlock system // Rev. Sci. Instrum.— 1965.— 36, N 8.— P. 1243—1244.
29. Shercliff J. A. Thermoelectric magnetohydrodynamics // J. Fluid Med.— 1979.— 91, N 2.— P. 231—251.
30. Teagan W. P. Multifoil thermocouple gauge for measuring pressures up to 1 atm // Rev. Sci. Instrum.— 1968.— 39, N 12.— P. 1897—1898.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Общие вопросы развития термоэлектричества	5
1.1. Открытие основных термоэлектрических эффектов	5
1.2. Основные направления термоэлектричества и этапы их развития . .	12
1.3. Связь термоэлектричества с другими научно-техническими направ- лениями	21
Глава 2. Теория термоэлектрических явлений	24
2.1. История развития теоретических представлений термоэлектричества	24
2.2. Современное состояние теории термоэлектрических явлений	38
2.3. Микроскопическая теория термоэлектрических явлений	46
Глава 3. Термоэлектрическое материаловедение	61
3.1. История развития	61
3.2. Современное состояние термоэлектрического материаловедения . . .	72
Глава 4. Термоэлектрическая энергетика	78
4.1. История термоэлектрической энергетики	78
4.2. Современное состояние термоэлектрической энергетики	101
Глава 5. Термоэлектрическое охлаждение	130
5.1. История развития	130
5.2. Современное состояние термоэлектрического охлаждения	137
Глава 6. Термоэлектрическая термометрия	150
6.1. История развития	150
6.2. Современное развитие термоэлектрической термометрии	161
Глава 7. Термоэлектрические приемники излучения	175
7.1. История развития	175
7.2. Современное состояние в области термоэлектрических приемников из- лучения	184
Глава 8. Термоэлектрические электроизмерительные преобразователи	190
8.1. История развития	190
8.2. Современное состояние в области термоэлектрических преобразова- телей для электроизмерительной техники	195

Глава 9. Термоэлектрическая микрокалориметрия	202
9.1. История развития	202
9.2. Современное состояние микрокалориметрии	207
Глава 10. Термоэлектрическая теплотометрия	220
Глава 11. Термоэлектромеханические преобразователи и другие термо- электрические приборы	227
Список принятых в тексте сокращенных названий институтов	233
Список литературы	234

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

БУРЯК Анатолий Андреевич
КАРПОВА Надежда Борисовна

ОЧЕРКИ РАЗВИТИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Художественный редактор *И. П. Антонюк*
Технический редактор *Т. С. Березяк*
Корректоры *И. В. Точаненко, С. Д. Семенова*

ИБ № 9715

Сдано в набор 11.04.88. Подп. в печ. 14.10.88. БФ 01637. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 17,5. Усл. кр.-опт. 17,5. Уч. изд. л. 21,4. Тираж 1000. Заказ 4198
Цена 4 р. 60 к.

Издательство «Наукова думка», 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига», 252057, Киев, ул. Повженко, 3 в областной книжной типографии, 290000 Львов, ул. Стефанина, 11.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА»
В 1989 г. ВЫПУСТИТ В СВЕТ КНИГИ:

Барьяхтар В. Г., Петров Э. Г. Кинетические явления в твердых телах.— 20 л.— 4 р. 40 к.

В монографии изложены современные достижения по физике неравновесных процессов в твердых телах (диэлектриках, полупроводниках, металлах), а также квазиодномерных периодических структурах. Особое внимание уделено кинетическим явлениям, связанным с электронной, фононной, экситонной и магнетонной подсистемами. Рассмотрены процессы в сильных внешних полях. Описание проводится методом неравновесной матрицы плотности.

Для специалистов по физике твердого тела и неравновесным процессам в конденсированном веществе, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Иванченко Ю. М., Лисянский А. А., Филиппов А. Э. Флуктуационные эффекты в системах с конкурирующими взаимодействиями.— 15 л.— 3 р. 30 к.

Монография посвящена исследованию качественно новых эффектов, возникающих вблизи линий фазовых переходов под влиянием развитых критических флуктуаций. Основное внимание уделено анализу фазовых переходов в системах с конкурирующими взаимодействиями. Для таких систем выведены различные функционалы свободной энергии, получены и проанализированы уравнения ренормализационной группы. С их помощью продемонстрирована возможность возникновения новых нетривиальных фазовых диаграмм реальных систем. Приведены данные проявления флуктуационных эффектов в структуре фазовых диаграмм реальных веществ. Обсуждаются альтернативные трактовки наблюдае-

мых эффектов. Ряд флуктуационных эффектов, предсказанных ранее с использованием ε -разложения, воспроизведен с помощью модели, допускающей точное решение.

Для научных работников, занимающихся изучением фазовых переходов, а также аспирантов и студентов вузов.

Предварительные заказы на эти книги принимают магазины книготоргов, «Книга — почтой» и «Академкнига».

Просим пользоваться услугами магазинов — опорных пунктов издательства: Дома книги — магазина № 200 (340048 Донецк 48, ул. Артема, 147 а), магазина «Книжковий світ» (310003 Харьков 3, пл. Советской Украины, 2/2), магазина научно-технической книги № 19 (290006 Львов 6, пл. Рынок, 10), магазина «Техническая книга» (270001 Одесса 1, ул. Ленина, 17) и магазина издательства «Наукова думка» (252001 Киев 1, ул. Кирова, 4). Магазины в Киеве и Львове высылают книги иностранным заказчикам наложенным платежом.

HP 507

HAUROBA LYMESA