

отмечалось, что «охрана природы — основная и простейшая форма организации многих отраслей народного хозяйства, как, например, охота, рыболовство, лесные промыслы и т. п. Там, где неразумным вмешательством человек нарушает законы равновесия сил в природе, нарушаются и условия, естественным образом обеспечивающие материальное благополучие людей... Роль пролетариата — провести охрану природы в жизнь самостоятельной работой на местах, пропагандой вне школы, обучением приемам охраны в школе» [6, с. 15].

Во второй половине 1924 г. особенно остро стояли вопросы о подведомственности и финансировании крупных государственных заповедников. Наркомат земледелия РСФСР добивался передачи их всех в его ведение, против чего резко возражали представители Наркомпроса республики, отстаивая принцип ведомственного разграничения функций охраны природы и эксплуатации природных ресурсов.

Наркомзем обосновывал свою позицию тем, что он, являясь в то время центральным органом, регулировавшим лесное, рыбное и охотничье хозяйство, уже в силу этого призван быть главным хранителем природы, в том числе богатств растительного и животного мира. Вместе с тем, согласно доводам Наркомзема, заповедники, охватывавшие десятки тысяч десятин земельных и лесных угодий, должны были участвовать в решении крупных хозяйственно-промысловых задач, а дело охраны природы было бы поставлено лучше и дешевле с помощью многочисленного административно-технического персонала Наркомзема. Таким образом, его аргументация сводилась в основном к указанию на тесную связь заповедников с общим лесным хозяйством Наркомзема.

В свою очередь Наркомат просвещения, ведавший тогда большинством научных учреждений страны, доказывал, что все заповедники (за исключением Баргузинского), на которые претендовал Наркомзем, были намечены, обследованы и организованы исключительно им, причем имели сугубо научный, а не промысловый характер. Наркомпрос также обращал внимание на то, что местный административно-технический персонал Наркомзема привык смотреть на лес как на запас дров и дичи, а поэтому совершенно не годился для охраны памятников природы. Напоминая, что декретом Совнаркома от 16 сентября 1921 г. дело охраны природы было возложено на Наркомпрос, этот наркомат ссылался и на заключение Наркомфина об исключительно научном значении заповедников, чем в свою очередь определялась необходимость устранить по отношению к ним всякий хозяйственно-эксплуатационный интерес, сохранив заповедники в ведении Наркомпроса. Это заключение Наркомфина, в целом соответствовавшее доводам Наркомпроса, в ходе обсуждения данного дела Комиссией Совнаркома РСФСР поддержали Госплан, Наркомрабкрин, Наркомюст и Наркомздрав. Кроме того, многие научные учреждения и общества, начиная с Академии наук, а также заведующие заповедниками, специально собравшись в Москве, высказались против передачи всей сети заповедников Наркомзему (ф. 2307, оп. 9, д. 109, л. 1 об., 10—11).

В конечном счете верх взяла точка зрения на заповедники Наркомпроса, как прежде всего учреждения научного характера. 5 декабря 1924 г. Совнарком РСФСР утвердил принятое Малым СНК 18 ноября постановление о сохранении на госбюджете в ведении Наркомпроса РСФСР Астраханского, Ильменского, Кавказского, Крымского, Косинского и Пензенского заповедников. Созданный до революции Баргузинский заповедник был передан Наркомзему РСФСР, в системе которого уже находился образованный в 1923 г. Воронежский заповедник. Этим же постановлением Комитет по охране природы предлагалось реорганизовать путем привлечения в его состав представителей заинтересованных природоохранной деятельностью наркоматов (ф. 358, оп. 2, д. 2, л. 25).

Что касается Баргузинского заповедника в Забайкалье, то по смете Наркомзема РСФСР на его содержание было отпущено в 1925 г. лишь около 3 тыс. рублей, вызвав сокращение штата егерей с 12 до 5 человек (ф. 358, оп. 2, д. 7, л. 220).

Декретом ВЦИК и СНК РСФСР от 5 октября 1925 г. «Об охране участков природы и ее отдельных произведений, имеющих преимущественно научное и культурно-историческое значение», который, кстати, вводил понятия полных и частичных заповедников, финансирование дела охраны природы указывалось проводить по смете Наркомпроса РСФСР. При Главном управлении научными, художественными и музейными учреждениями (Главнауке) Наркомпроса РСФСР образовывался Государственный комитет по охране природы из представителей Наркомпроса РСФСР, Госпла-

на РСФСР, Наркомзема РСФСР, ВСНХ РСФСР, НКВД РСФСР, Наркомфина РСФСР, Академии наук, Российского географического общества, а также специалистов по охране природы, назначаемых Наркомпросом РСФСР, «для объединения, согласования и регулирования деятельности различных ведомств в отношении охраны природы» [7]. Таким образом, под деятельностью Комитета по охране природы, по сути становившегося междуведомственным органом, подводилась прочная правовая база.

В восстановительный период разработке проблем рационального использования и охраны природных богатств уделялось значительное внимание в исследованиях многих научных учреждений страны. Среди них Государственный гидрологический институт, Государственный институт по изучению природы и хозяйства пустынно-засушливых областей России в Новочеркасске, Плавающий морской научный институт, Волжская, Окская, Мурманская, Карадагская и Косинская биологические станции. В Сибири заметный вклад в изучение природной среды и обоснование путей рациональной охраны природы внес Научно-исследовательский биолого-географический институт при Иркутском государственном университете, который был создан в 1923 г. Наиболее важные теоретические работы института были посвящены изучению фауны Северо-Западного Прибайкалья и вопросам геодинамики. Кроме того, институт занимался районированием Иркутской губернии, изучением курортных вод Сибири, обследованием вод в местностях с зобатостью населения, а также редактированием карты Якутской АССР и организацией лесного питомника. Проводилась экспедиционная работа по изучению р. Селенга, ее притоков и бассейна. В составе института действовала биологическая станция на Байкале (ф. 2307, оп. 2, д. 117, л. 83).

Тогда же дело изучения и охраны природы находит все больше сторонников среди широких слоев населения. По инициативе научной общественности в декабре 1921 г. было организовано Центральное бюро краеведения при Российской Академии наук, возникают и местные бюро краеведения, имевшие секции охраны природы. 3 декабря 1924 г. состоялось организационное собрание Всероссийского общества охраны природы, положившее начало его деятельности. Первым председателем Совета ВООП был избран проф. Г. А. Кожевников.

В первые годы существования Советского государства природоохранная деятельность встречала на своем пути колоссальные трудности, обусловленные последствиями гражданской войны, хозяйственной разрухой и крайним недостатком средств. Однако к концу восстановительного периода организация и научное обоснование разработки проблем охраны природы в нашей стране успешно развиваются, постепенно создавая весьма ценный для современных специалистов опыт в рассматриваемой области.

#### Литература

1. Собрание узаконений и распоряжений рабочего и крестьянского правительства (СУ), 1919, № 21, ст. 256.
2. Известия, 1919, 28 сентября.
3. Бондарев Д. Жемчужина Каспия. М., 1977.
4. Колбасов О. С. Экология: политика — право. М.: Наука, 1976.
5. СУ, 1921, № 65, ст. 492.
6. Природа, 1981, № 9.
7. СУ РСФСР, 1925, № 70, ст. 559.

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

**Л. И. АНАТЫЧУК, Н. Б. КАРПОВА (Черновцы),  
А. А. БУРЯК (Москва)**

Со времени открытия первого термоэлектрического явления — эффекта возникновения термоэлектродвижущей силы — прошло более полутора столетий. За это время термоэлектричество нашло широкое применение в многочисленных сферах деятельности человека. Развитие термоэлектричества происходило по отдельным взаимосвязан-



Диаграмма развития основных направлений термоэлектричества: 1821 г.— открытие эффекта Зеебека; 1826 г.— первое практическое применение термоэлектрического источника тока в опытах Г. Ома — первый термоэлектрический термометр А. С. Беккереля; 1830 г.— первый термоэлектрический приемник излучения Л. Нобили и М. Меллонни; 1834 г.— открытие эффекта Пельтье; 1851 г.— термодинамическая теория термоэлектричества В. Томсона; 1853 г.— обнаружение эффекта Томсона; 1864 г.— формула М. П. Авенариуса для эдс термопары; 1869 г.— первый термоэлектрический калориметр Л. Пфаундлера; 1874 г.— первый солнечный термогенератор Э. Монктона; 1876 г.— первый термоэлектрический пиргелнометр О. Фрелиха; 1886 г.— первый термоэлектрический термометр Н. Гезехуса; 1886 г.— терморациометр Ж. Д'Арсонваля; 1895 г.— первый вакуумный электроизмерительный термопреобразователь П. Н. Лебедева; 1902 г.— первый вакуумный радиационный термоэлемент П. Н. Лебедева, первый термоэлектрический анемометр Г. Каллендера; 1905 г.— микроскопическая теория термоэлектричества Г. Лоренца; 1906 г.— первый термоэлектрический манометр В. Фойгта; 1909 г.— теория расчета термогенераторов Э. Альтенкирха; 1910 г.— теория расчета радиационных термоэлементов Э. Иогансена; 1911 г.— теория термоэлектрического охлаждения Э. Альтенкирха; 1920 г.— микрокалориметр Тиана — Кальве; 1922 г.— первый термоэлектрический тепломмер Э. Шмидта; 1927 г.— первая теория термоэлектричества А. Зоммерфельда и Н. Франка; 1940 г.— первый полупроводниковый термогенератор (создан в СССР); 1942 г.— первый полупроводниковый термостолбик Э. Шварца; 1946 г.— первый радиоизотопный термогенератор Э. Ллойда; 1949 г.— теория полупроводниковых термоэлементов А. Ф. Иоффе; 1951 г.— первый полупроводниковый термоэлектрический холодильник (создан в СССР); 1954 г.— первый термоэлектрический насос (создан в США); 1964 г.— первый реакторный термогенератор «Ромашка»

ным направлениям, среди которых были ответвления, получившие широкое развитие, направления, имевшие ограниченное применение, и «тупиковые» направления, которые имели значение для определенного этапа научно-технического прогресса, однако впоследствии интерес к ним был утрачен.

Среди теоретических и прикладных исследований к настоящему времени можно выделить ряд основных направлений развития термоэлектричества (см. диаграмму). Прогресс в области практического применения термоэлектричества определяется уровнем развития термоэлектрического материаловедения и неразрывно связан с развитием теории термоэлектрических явлений.

Общепринято начало термоэлектричества относить к исследованиям немецкого физика Т. Зеебека по изучению воздействия разности температур на цепь из двух различных металлов. Однако первыми непосредственными наблюдениями термоэлектрического эффекта, по-видимому, являются опыты профессора Павийского университета А. Вольты; проведенные в 1794 г., они описаны им в письмах профессору физики Туринского университета А. Вассали и известны под названием «Новая статья о животном электричестве» [1, 2]. Проверая свое предположение о контактной природе электричества, Вольта обнаружил сокращение мышц препарированной лягушки в цепи из:

согнутой в дугу металлической проволоки, концы которой опускались в воду. В том случае, когда один из концов проволоки предварительно разогревался, Вольта наблюдал электрический эффект, возникавший в неизотермической неоднородной проводящей цепи, т. е. термоэлектрический эффект. Аналогичные термоэлектрические явления в цепях, состоявших из электролита и металлического электрода, наблюдали немецкие физики Н. Риттер (1798 г.) и И. Швайгер (1810 г.) [3]. Несмотря на то, что их исследования, так же как и опыты Вольты, не сыграли важной роли в развитии термоэлектричества, они позволяют установить начало отсчета истории термоэлектричества.

Т. Зеебек, очевидно, не был знаком с работами своих предшественников. В августе 1821 г. на заседании Берлинской академии наук он сообщил об открытии нового эффекта, который первоначально назывался «термомагнетизмом» и заключался, по словам Зеебека, в магнитной поляризации металлов, вызванной разностью температур. Зеебек не скрывал, что явление «термомагнетизма» он обнаружил случайно. Действительной целью работы Зеебека был поиск доказательств гипотезы о различной природе электрических и магнитных процессов, выдвинутой им в противовес утверждавшемуся в то время в физике электромагнетизму. Зеебек предполагал, что контакты двух металлов (в его первом опыте — медь и висмут), образующих замкнутый контур, должны воздействовать на помещенную внутрь контура магнитную стрелку, проявляя таким образом свои магнитные свойства независимо от электрических. Однако отклонение магнитной стрелки наблюдалось только в том случае, когда один из контактов нагревался теплом руки или пламенем свечи. Проанализировав результаты своих опытов, Зеебек сделал вывод о том, что «разность температур в местах соприкосновения металлической цепи является источником освобождающегося магнетизма, причиной магнитных действий». Им было установлено, что величина и направление воздействия на магнитную стрелку зависят от степени нагрева и материалов, составляющих контур [4].

Зеебек полагал, что явление «термомагнетизма» само по себе подтверждает правильность его воззрений на природу электрических и магнитных сил. Особенно яркое доказательство тому он видел в резком отличии «термомагнитного» ряда, определяющего материала по величине их магнитного действия, от известных электрических рядов. Кроме того, «термомагнетизм», считал Зеебек, как нельзя лучше объяснял возникновение земного магнетизма: магнитные свойства Земли он связывал с воздействием разности температур между полюсами и экватором на различные участки земной коры. Подобной точки зрения придерживались некоторые физики и в более поздний период.

Практическую ценность этого явления Зеебек видел в возможности использовать тот факт, что на термоэлектрические свойства материала оказывают сильное влияние малейшие примеси и условия обработки. Зеебек предложил реализовать эту особенность эффекта для определения химической чистоты металлов, количества углерода в стали и относительных количеств составляющих компонентов в сплавах [5]. Из-за отсутствия в тот период высокоточной измерительной аппаратуры способ не мог быть освоен, и только в начале XX в., с возникновением физико-химического анализа, одним из основоположников которого был известный русский исследователь Н. С. Курнаков, термоэлектрические явления были применены для анализа металлических систем сплавов Н. Н. Тутуриновым [6].

Одним из первых исследователей нового эффекта был датский физик Х. Эрстед. Он 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 утвердилось в физике, несмотря на упорные возражения Зеебека [7].

В 1823 г. Эрстед и Ж. Фурье, рассмотрев присущие явлениям Зеебека и Вольты общие черты, пришли к выводу, что термоэлектрические пары, так же как и гальванические элементы, можно объединить в батареи. Ими были созданы первые термобатареи, состоявшие из спаянных между собой в чередующемся порядке висмутовых и сурьмянистых стержней [8].

Начало практического использования термоэлектрического эффекта относится к 1826 г., когда термоэлемент был применен в качестве измерителя температуры и источника электрического тока, что предопределило формирование таких направлений термоэлектричества, как термометрия и энергетика [7, 9].

*Термоэлектрическая энергетика* начинается с работ, проводившихся немецким физиком Г. Омом. Открытию его знаменитого закона предшествовала серия опытов, в которых Ом заменил обычно использовавшиеся в то время гальванические элементы на термоэлектрический источник тока. Такая замена позволила исключить из результатов измерений существенную погрешность, обусловленную высокой степенью нестабильности тока, вырабатываемого гальваническими элементами [7].

Дальнейшее развитие термоэлектрической энергетике происходило по пути изготовления термобатарей разнообразных конструкций, подбора подходящих материалов, совершенствования систем теплоподвода и отвода тепла. Во второй половине XIX — начале XX в. наибольшую известность получили термогенераторы С. Маркуса, Э. Беккереля, Ф. Ноэ, Ш. Кламона, Р. Гюльхера, К. Майера, А. Хейля, Дж. Коува [3]. С термобатареей Кламона, в частности, хорошо были знакомы русские физики. Ее действующая модель была представлена на одном из заседаний Физического общества при Петербургском университете физиком-экспериментатором и популяризатором науки В. В. Лермантовым [10]. Термоэлектрические источники тока, разработанные в этот период, успешно использовались при проведении гальванотехнических работ и разного рода лабораторных исследований. Осуществлялись попытки применения термоэлектрических преобразователей в медицинских целях, для зарядки аккумуляторов, питания телеграфных аппаратов и электроосветительных установок. Так, в России был создан автономный термоэлектрический источник тока мощностью 32 Вт, предназначенный для питания двух электрических лампочек [11]. Одна из первых конструкций термогенератора с батареей трубчатой формы была разработана русским инженером Я. Казаковым [12].

В первых образцах термогенераторов использовалось тепло сгорания химического топлива. Применение даровой энергии Солнца для нагрева горячих спаев термобатарей было впервые реализовано в 1874 г. английским исследователем Э. Монкеном [13]. Значительный вклад в формирование солнечной термоэнергетики внесла наша отечественная наука. Русский астроном, член-корреспондент Петербургской академии наук В. К. Цераский на основании опытов с солнечной термоэлектрической установкой утверждал, что «термоэлектрический столб при своей очень простой конструкции представляет собой самое лучшее средство утилизировать солнечную теплоту» [14].

Как известно, длительное время, несмотря на создание многочисленных конструктивных вариантов термоэлектрических источников тока и многократные попытки их применения на практике, термоэлектрические генераторы не получали широкого распространения. Это обуславливалось прежде всего низким (не превышающим 1%) к. п. д. термоэлектрических преобразователей, о чем свидетельствовали как экспериментальные, так и теоретические исследования работы термогенераторов [3]. Первый теоретический анализ эффективности термоэлектрических установок был проведен в 1885 г. английским физиком Дж. Рэлеем. Он показал, что КПД термогенератора не зависит от числа элементов в батарее и геометрических размеров ветвей, определяется только свойствами материалов для термопар и температурой горячего спая. Вычисленное Рэлеем значение к. п. д., например, для пары нейзильбер — железо составляет 0,03% [15]. Формула, полученная Рэлеем, не отражала зависимости КПД от температуры холодных спаев, хотя такая зависимость была очевидной. Более точный расчет экономических характеристик был выполнен в 1909 г. немецким исследователем Э. Альтенкирхом, который также доказал, что для веществ, использовавшихся в то время при изготовлении термоэлектрических установок (главным образом металлов), термоэлектрический метод преобразования энергии характеризуется чрезвычайно низкой эффективностью и вследствие этого нецелесообразен для применения в широких масштабах [16]. Альтенкирх был крупным специалистом в области термоэлектричества, его исследования получили достаточно широкую известность, и неудивительно, что работа в неперспективном, по мнению многих исследователей, направлении энергетики в течение 20 лет практически не проводилась.

К концу первой четверти XX в., когда интенсивное развитие радиосвязи и радиовещания привело к необходимости создания маломощных автономных источников электроэнергии, термогенераторы вновь привлекли к себе внимание. Был создан ряд устройств для питания радиоприемников и зарядки аккумуляторов: установки Э. Коха, Т. Волла, Х. Милла с газовым нагревом, солнечные термопреобразователи Ф. Пастера и О. Мохра. Особый интерес представляли термогенераторы советских инженеров П. О. Чечика и А. Г. Ивахненко. Источником тепла в этих термогенераторах служила обычная керосиновая лампа [12, 17]; ветви термодар выполнялись из металлов и металлических сплавов, поэтому эффективность термогенераторов была невысока.

Начало принципиально нового этапа развития термоэлектрической энергетики было ознаменовано успехами советской науки. Идея о замене металлов полупроводниками как единственном пути повышения КПД термоэлектрического метода преобразования энергии была впервые выдвинута советским физиком А. Ф. Иоффе в начале 30-х годов: «То, что невозможно было осуществить при помощи металлов, на которых сосредотачивалось все внимание научного исследования 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» [18].

В нашей стране первый полупроводниковый термоэлектрический генератор был создан в Ленинградском физико-техническом институте АН СССР. Об этом докладывалось на VI юбилейной конференции по полупроводникам, проходившей в ноябре 1940 г.; устройство было выполнено из сернистого свинца и имело к. п. д. 3% [19].

К 1949 г. А. Ф. Иоффе разработал теорию термоэлектрического преобразования энергии, в основу которой легли квантовые микроскопические представления о процессах переноса тепла и электричества. Эта теория, позволяющая производить точный расчет термоэлектрических установок, сыграла решающую роль в стремительном развитии полупроводниковой термоэлектрической энергетики не только в Советском Союзе, но и за рубежом [20].

Успехи в изучении физики атома и ядра, анализ возможностей практического использования атомной энергии обусловили введение в арсенал энергетики термоэлектрических генераторов, которые используют тепло распада радиоактивных изотопов. Проект первой установки такого типа был разработан американским инженером Э. Ллойдом в 1946 г. [21]. В 1954 г. в США приступили к созданию радиоизотопных термогенераторов, однако долгое время они не выходили за рамки лабораторных исследований и были реализованы на практике только в начале 60-х годов [22]. В СССР работы по радиоизотопной термоэлектрической энергетике были начаты в 1961 г., причем советские исследователи достигли практических результатов за гораздо более короткий срок, чем американские специалисты. Первая радиоизотопная установка «Бета» была введена в эксплуатацию в 1963 г.; ее высокое качество было отмечено Большой Золотой медалью на Лейпцигской ярмарке 1965 г. [23]. В 1964 г. в нашей стране была создана первая в мире термоэлектрическая установка с ядерным реактором «Ромашка»; о ее пуске сообщалось на III Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964 г.) [24].

Современный этап развития термоэлектрических генераторов длится более 30 лет. За этот короткий в истории человечества срок термоэлектрическая энергетика превратилась в актуальную и перспективную область прямого преобразования тепловой энергии в электрическую и решает множество задач по энергообеспечению различных объектов. Привлекательные черты термоэлектрического преобразования, главными из которых являются отсутствие в конструкции движущихся частей, большой ресурс работы, возможность сочетания с любым тепловым источником, получения электроэнергии в широком интервале мощностей (от нескольких микроватт до тысяч киловатт), обуславливают многообразное применение термогенераторов. Термоэлектрические источники функционируют в любых климатических условиях: на земле и в космосе, на воде и под водой, причем длительное время они могут обходиться без обслуживания или с минимальным периодическим обслуживанием. Термогенераторами осуществляется питание обширного класса устройств радиоэлектронной техники, начиная от отдельных элементов микросхем, кончая автономными радиорелейными станциями, ретрансляторами, телеметрической аппаратурой. Термоэлектрические устройства обеспечивают энер-

тоснабжение метеорологических и сейсмических станций наземного и морского назначения, высокогорных станций космических лучей, систем оповещения о цунами, автоматических радиомаяков и других навигационных средств (сигнальных буйев, огней, знаков, световых и акустических маяков, подводных радиолокаторов). Термогенераторы широко используются в нефтегазовой промышленности для катодной защиты хранилищ и трубопроводов, для питания размещенной вдоль трубопроводов контрольно-регулирующей аппаратуры. Термоэлектрические генераторы применялись в космических экспериментах по изучению Луны, Юпитера и Сатурна, Венеры и Меркурия; термоэлектрическими генераторами осуществлялось энергопитание телепередатчиков, благодаря которым на Земле были получены первые цветные панорамы Марса [25, 26].

*Термоэлектрическое охлаждение и подогрев* представляет вторую по значимости область применения термоэлектричества. Это направление было заложено в 1834 г. французским исследователем Ж. Пельтье, который открыл явление выделения или поглощения тепла на границе двух разнородных проводников при прохождении через них электрического тока. Как и у Зеебека, в опытах Пельтье не ставилась задача по изучению термоэлектрических эффектов. Пельтье исследовал тепловое действие тока в цепи, состоявшей из нескольких проводников. Для измерения температуры Пельтье использовал специальный термометр, изготовленный из двух термопар, спаи которых могли свободно перемещаться вдоль длины проводников. Источником тока в измерительной схеме Пельтье служила термоэлектрическая батарея. Он обнаружил, что, хотя вдоль центрального участка проводника температура была постоянной и более высокой, чем температура окружающей среды, она была выше на одном конце проводника и ниже на другом. «Температурные аномалии» вблизи границы двух различных проводников показывали, что при прохождении тока имеет место не только нагрев, как это следовало из опытов всех других исследователей, но и охлаждение, причем тепловой эффект — охлаждение или нагрев — зависел от направления тока в термоэлектрической цепи, а его величина — от силы тока и материалов, составлявших цепь.

Для более детального изучения своего эффекта Пельтье изготовил еще один прибор, который впоследствии принес ему не меньшую известность, чем само открытие. Состоял прибор из двух стержней — висмутового и сурьмянистого, спаянных средними частями в виде креста, поэтому он в дальнейшем получил название «термокрест Пельтье». Два соседних конца креста присоединялись к источнику электричества, два других — к гальванометру. Когда ток протекал в направлении от висмутового стержня к сурьмянистому, гальванометр обнаруживал ток, протекающий от сурьмы к висмуту, что могло иметь место при охлаждении спаев. Когда ток проходил в обратном направлении, показания гальванометра соответствовали нагреву спаев. Пельтье не обратил внимания на термоэлектрическую природу открытого им явления, хотя направление вторичного тока легко можно было определить исходя из эффекта Зеебека [27].

В течение нескольких последующих лет различные исследователи пытались повторить опыты Пельтье, но безрезультатно. Поэтому они с недоверием относились к самому факту существования нового эффекта. Только в 1838 г. петербургский физик Э. Х. Ленц продемонстрировал убедительный опыт, подтверждавший существование эффекта Пельтье. Ленц изготовил термоэлектрическую цепь из полоски висмута и полоски сурьмы, спаяв их таким образом, что они вместе составляли прямую линию. В спае висмута и сурьмы он выдолбил углубление, в которое налил воду, и погрузил туда шарик маленького термометра. После того как Ленц покрыл тающим льдом всю полоску, за исключением спаев, термометр показывал  $0^{\circ}\text{C}$ . Когда электрический ток проходил от висмута к сурьме, вода в углублении замерзала, а термометр регистрировал  $4,5^{\circ}\text{C}$  ниже нуля. Ленц несколько раз повторял этот опыт и всегда с неизменным успехом. Сообщения об опытах Ленца появились в «Известиях императорской Академии наук», в иностранной печати, а также в научно-популярном журнале того времени «Библиотека для чтения», где отмечалось, что Ленцу «без сомнения, принадлежит часть первого образования льда с помощью вольтова электричества» [7, 28].

Явление Пельтье долгое время рассматривалось только как экспериментальный метод исследования различных материалов. Совершенствовалась методика измерения коэффициента Пельтье, изучалось влияние температуры, магнитного поля, давления и

других факторов на величину теплоты Пельтье, развивались теоретические представления о природе эффекта, но его главное свойство — термоэлектрическое охлаждение — для практических целей не использовалось.

В 1911 г. Э. Альтенкирх, разработавший теорию расчета термоэлектрических устройств, проанализировал вопрос целесообразности применения термоэлектрического охлаждения и пришел к выводу, что получение холода и тепла термоэлектрическим способом для существовавшего на тот период времени уровня техники являлось неразрешимой задачей из-за отсутствия подходящих для этой цели материалов [29].

Вывод о бесперспективности практического использования эффекта Пельтье был опровергнут в 1949 г. акад. А. Ф. Иоффе. Своей теорией термоэлектрического метода преобразования энергии он убедительно доказал, что главным условием приближения технико-экономических характеристик термоэлектрических холодильников к параметрам компрессионных и абсорбционных агрегатов является применение в качестве термоэлектрического материала полупроводниковых веществ [20]. Для описания работы полупроводниковых термоэлементов в режиме охлаждения и подогрева А. Ф. Иоффе разработал методику расчета параметров термоэлектрических устройств, которая и в настоящее время служит основой проектирования термоэлектрических преобразователей как в нашей стране, так и за рубежом. В 1952 г. в Советском Союзе был создан первый в мире полупроводниковый термоэлектрический холодильник, который обеспечивал снижение температуры на 18°. В 1954 г. советскими специалистами была разработана трехкаскадная полупроводниковая термобатарея, на которой был получен перепад температур 73° [30].

Современное термоэлектрическое охлаждение является одним из важных и перспективных направлений холодильной техники. Термоэлектрические охлаждающие устройства имеют более широкую область применения по сравнению с другими типами холодильных установок благодаря таким качествам, как конструктивная пластичность, бесшумность работы, легкость перехода из режима охлаждения в режим подогрева, возможность создания микроминиатюрных устройств с большим ресурсом работы и надежностью.

Эффективными областями применения термоэлектрического охлаждения являются измерительная техника и метрология, медицина и транспорт, космическая и военная техника. Термоэлектрические холодильники используются в быту, лабораторной практике и в промышленных процессах, вычислительной технике и электронике. Термоэлектрическое охлаждение легло в основу создания качественно нового класса электронных приборов — самоохлаждаемых и термостабилизированных элементов электронной техники [31].

*Термоэлектрическая термометрия*, как уже упоминалось, начала развиваться одновременно с термоэлектрической энергетикой — с 1826 г. Первым, кто использовал термопару для измерения температур, был известный французский физик А. С. Беккерель, которому в ходе исследований по термоэлектричеству необходимо было определить температуру пламени спиртовой лампы [9]. Термоэлектрические термометры характеризовались более высокой чувствительностью и технологичностью, чем другие термоэлектрические приборы того времени, благодаря чему они широко применялись на практике и явились первыми термоэлектрическими устройствами, получившими промышленное освоение.

Большое влияние на формирование термоэлектрической термометрии как отдельного научно-технического направления оказали работы русского физика М. П. Авенарнуса, 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 со времен Беккереля градуировки по току, которая, как известно, верна только для конкретной системы гальванометр — термопара — подводные проводники [32].

Преимущества термопар перед другими типами термометров: возможность измерения температуры малых объемов, широкий температурный диапазон и др. обусловили тот факт, что термоэлектрическая термометрия является наиболее распространенной и изученной областью применения термоэлектричества. Для изготовления термопар используется очень широкий класс материалов. Конструктивные варианты



термоэлектрических датчиков, 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 вольфрам-рениевых сплавов. Этим типом термопар существенно расширен диапазон измеряемых температур (до 2500° С); термопары характеризуются высокой стабильностью и точностью. Термопары, разработанные в СССР, нашли применение в странах СЭВ; область использования охватывает практически все сферы деятельности человека [25].

*Термоэлектрические приемники излучения.* Первый прибор для обнаружения и измерения лучистой энергии был создан итальянскими исследователями Л. Нобили и М. Меллони в 1830 г. Их устройство получило название «термомультипликатора»; основными его элементами 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 прибор улавливал тепло, излучаемое телом человека, на расстоянии 9—10 м [1, 33].

Новым шагом в развитии термоэлектрических приемников излучения явился «терморациометр» — устройство, в котором передвижным контуром гальванометра служила рамка, составленная из двух металлов. Такой конструктивный подход, разработанный в 1886 г. французским физиком Ж. Д'Арсонвалем, позволил уменьшить сопротивление прибора в целом и тем самым значительно повысить его чувствительность [34]. В 1888 г. устройство аналогичного принципа действия было сконструировано английским физиком-экспериментатором Ч. Бойсом. При использовании зеркального рефлектора с фокусным расстоянием 40 см этот прибор указывал на присутствие лучистой энергии в 150 000 раз слабее потока, доходящего от Луны до поверхности Земли во время полнолуния [35].

Особая заслуга в технике радиационных измерений принадлежит известному русскому физiku П. Н. Лебедеву. В 1902 г. он опубликовал небольшую, но имевшую важное значение статью «Термоэлемент в пустоте как прибор для измерения лучистой энергии», которой положил начало развитию вакуумных радиационных термоэлектрических датчиков [36].

По мере совершенствования термоэлектрических приемников излучения расширялась область их применения. 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 [37]. Следует отметить, что особо интенсивное развитие термоэлектрической актинометрии получила в 20—30-е годы XX в., причем разработанные в этот период конструкции многочисленных и разнообразных приборов не потеряли своего значения и в настоящее время. Значительная работа в этом направлении была проведена советскими учеными С. С. Савиновым, Ю. Д. Янишевским, Н. Н. Калитиным, исследования которых выдвинули Советский Союз в число ведущих стран в области актинометрического приборостроения.

Улучшение конструкций радиационных термоэлементов шло параллельно с разработкой теории их расчета. Первый теоретический анализ работы термоэлектрических приемников излучения был проведен в 1910 г. датским физиком Э. Иогансенем [38]. Дальнейшее развитие теории приемников излучения получила в работах Ф. Файэрстоуна, К. Картрайта, Дж. Стронга, П. Феллджета. В нашей стране методике расчета термоэлектрических приемников излучения были посвящены работы А. Тихонова, П. В. Черпакова и У. И. Франкфурта, В. Ф. Коваленко и др. [39]. Большое влияние на формирование современной теории радиационных элементов оказали работы Б. П. Козырева [40].

Высокочувствительные полупроводниковые приемники излучения были созданы П. А. Богомолковым и О. И. Кулчинским. Их устройства были предназначены для спектральных измерений в далекой инфракрасной области и характеризовались высокой разрешающей способностью и большим быстродействием. Этими работами удалось реализовать чувствительность термоэлектрических приемников излучения, близкую

к предельно допустимой, ограниченной температурными флуктуациями напряжения в проводниках.

За рубежом наибольшее распространение получили термоэлектрические приемники излучения фирм «Перкин — Элмер», «Эпплай», «Санта-Барбара», «Хилгер — Шварц»; эти фирмы специализируются на выпуске пленочных приемников и термостолбиков игольчатого типа из полупроводникового материала, впервые разработанных в 1942 г. английским исследователем Э. Шварцем [25].

К преимуществам термоэлектрических приемников излучения относятся высокая надежность, неселективность в широком диапазоне длин волн, стабильность параметров во времени, высокий коэффициент поглощения, технологичность, что обеспечивает широкое их применение в радиационных пирометрах, пиранометрах, балансомерах, пиргелиометрах космического и земного назначения, радиометрах, спектрометрической аппаратуре, приемниках излучения оптических квантовых генераторов, датчиках рентгеновской и гамма-радиации, датчиках пожара и др. [25].

*Термоэлектрические преобразователи для электроизмерительной техники* впервые были созданы в 1884 г. известным русским физиком Н. Гезехусом. Он предложил использовать термокест Пельтье в качестве прибора для измерения силы электрического тока [41]. Работа Гезехуса представляет собой первое практическое применение эффекта Пельтье. Кроме того, она остается неоспоримым историческим свидетельством приоритета русской науки в области термоэлектрических электроизмерительных устройств.

Позднее были разработаны термоэлектрические приборы для измерения электрических величин на основе эффекта Зеебека. Для этого в конструкцию термопары был добавлен нагреватель. Величина измеряемого тока определялась по термоЭДС, возбуждаемой в термоэлектрической цепи при прохождении через нее измеряемого тока.

Развитие вакуумных термоэлектрических преобразователей повышенной чувствительности было обусловлено опытами Лебедева по электромагнитному излучению. В 1895 г. для измерения электрических колебаний, возбуждаемых резонатором, он изготовил вакуумный термоэлемент из железной и константановой проволок [36]. Микрорадиометр, первоначально сконструированный для термоэлектрических приемников излучения, оказался удобным и точным прибором для измерения электрических токов, как это было обнаружено в 1908 г. В. Дудделем [42]. Достаточно длительный период (до начала 40-х годов) термогальванометры Дудделя широко использовались в электроизмерительной технике.

Существенный прогресс в улучшении характеристик термоэлектрических преобразователей достигнут благодаря применению в их конструкции полупроводниковых термопар. Для этой цели были разработаны специальные термоэлектрические полупроводниковые материалы, стабильные в рабочем интервале температур. На основе этих материалов созданы термопреобразователи, чувствительность которых в десятки и сотни раз выше, чем у лучших зарубежных аналогов.

Термоэлектрические преобразователи, первоначально предназначавшиеся только для измерения основных величин постоянного и переменного токов, в настоящее время используются в качестве образцовых мер, эталонов, компараторов и калибраторов в метрологии, применяются в аналоговых и цифровых приборах, информационно-измерительных системах, являются эффективными устройствами гальванической развязки, трансформаторами постоянного тока. Полупроводниковые термоэлектрические преобразователи находят применение в радиотехнике, где они используются для измерения распределения электромагнитного излучения, служат детекторами и фильтрами частот, в вычислительной технике, где термоэлектрические преобразователи используются как функциональные элементы, сумматоры, делители и т. п. [25].

*Микрокалориметрия* является одним из важных направлений применения термоэлектричества в измерительной технике. В 1869 г. австрийский исследователь Л. Пфаундлер впервые использовал термопару в качестве чувствительного элемента калориметра [43]. В 20-х годах XX в. появились основополагающие труды польского ученого В. Свентославского и французских исследователей А. Тиана и Э. Кальве по применению термоэлектрических датчиков для измерения малых тепловых эффектов. Ими были определены требования к термоэлектрическим батареям для достижения максимальной чувствительности. Этими работами были заложены научные основы конструи-

рования микрокалориметров. Создание оптимизированных термобатарей позволило существенно 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.

В настоящее время микрокалориметры с термоэлектрическими датчиками прочно вошли в практику научных исследований и промышленного анализа. Они используются для определения теплоты растворения металлов и образования металлических и полупроводниковых сплавов, образования и релаксации дефектов, фазовых превращений в твердом и жидком состояниях, внутреннего трения, радиоактивного распада, для измерения теплот реакций сгорания и восстановления, изучения взаимодействий газ — твердое вещество, жидкости — твердое вещество, измерения теплот гидратации, растворения, адсорбции, определения теплотворных способностей, энтальпии, теплоемкости, температуропроводности, теплопроводности, исследования термогенеза микроорганизмов, обмена веществ отдельных органов, организмов и др. [25, 44].

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

Существенную роль в формировании термоэлектрической теплотметрии как отдельного научно-технического направления сыграла разработанная в нашей стране теория теплометров на основе модели одиночного датчика и металлических термобатарей. Применение этой теории позволило создать ряд теплотметрических устройств с пределами измерений от  $10^2$  до  $10^6$  вт/м<sup>2</sup> [45]. Дальнейшее повышение чувствительности достигнуто при использовании термобатарей, изготовленных из высокоэффективных полупроводниковых материалов. При плотности полупроводниковых термопар 2—5 тыс./см<sup>2</sup> достигнуто значение чувствительности до 30 в/вт [46].

Современные термоэлектрические теплометры используются для измерения и контроля тепловых режимов различных приборов и механизмов, определения тепловых потерь, коэффициента теплопроводности, получения информации о характере тепловыделений биологических объектов, для 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 1954 г. в США. Она использовалась в качестве теплообменника в реакторной установке. В 1961 г. в нашей стране и США были разработаны термоэлектрические насосы для космических атомно-реакторных установок с жидкометаллическим теплоносителем. Об их практическом использовании сообщалось на III Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964 г.). Теория термоэлектромеханических преобразователей была развита советским физиком А. Х. Черкасским и американским физиком Дж. Шерклиффом [47, 48].

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

К специфическим областям практического использования термоэлектричества следует также отнести метод измерения скоростей аэродинамических потоков жидкости и газа термоэлектрическими анемометрами, разработанный в 1902 г. американским физиком Г. Каллендером, и способ регистрации малых давлений газа термоэлектрическими манометрами, впервые созданными немецким исследователем В. Фойгом [49,

50]. В настоящее время термоэлектрические анемометры, расходомеры, вакууметры и манометры находят все более широкое применение благодаря высоким эксплуатационным качествам.

*Термоэлектрическое материаловедение* представляет одно из самых важных направлений термоэлектричества, так как достижения в этой области определяют в целом 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 [4].

Материалы для термоэлектрических устройств долгое время создавались путем эмпирического подбора различных компонент. Основные требования к веществам, используемым в качестве термоэлектрических материалов, были впервые сформулированы Дж. Рэлеем [15]. По его мнению, эффективные для практического применения материалы должны были обладать как можно более высокими коэффициентами термоЭДС и электропроводности и по возможности малым коэффициентом теплопроводности. В работах А. Ф. Иоффе и его учеников эти требования, объединенные понятием термоэлектрической добротности — критерия Иоффе — получили математическую формулировку; был проведен детальный анализ критерия Иоффе для получения оптимальных параметров путем воздействия на различные микроскопические характеристики материала: подвижность, эффективную массу, концентрацию носителей заряда и др. [20]. Для повышения термоэлектрической добротности использовались методы, ставшие в настоящее время классическими: оптимизация концентрации носителей тока, создание условий для дополнительного рассеяния фононов путем введения изovalентных примесей. Последним определился переход к исследованию сложных многокомпонентных полупроводниковых систем.

К настоящему времени изучено большое число представляющих практический интерес материалов, среди которых были найдены наиболее эффективные: сплавы BiSb для криогенных температур, низкотемпературные материалы на основе соединений Bi—Sb—Te и Bi—Se—Te, среднетемпературные сплавы PbSb, PbTe, GeTe, высокотемпературные материалы на основе сплава GeSi. Наибольший К. П. Д. термоэлектрического преобразования энергии при использовании современных термоэлектрических материалов, как сообщалось на Международном симпозиуме по использованию солнечной энергии (Каир, 1978 г.), достиг значения 20% [51].

*Теория термоэлектрических явлений.* Как уже отмечалось, развитие практических направлений термоэлектричества происходило в неразрывной связи с развитием теории 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.

К разработке теории термоэлектричества почти одновременно и с достаточно общих позиций приступили выдающиеся деятели в области термодинамики Р. Клаузиус и В. Томсон. В 1851 г. на заседании Королевского Эдинбургского научного общества Томсон представил доклад «О механической теории термоэлектрических токов», в котором изложил свои взгляды на природу термоэлектрических явлений [52]. Он считал, что «механическая теория теплоты позволяет объяснить сущность открытий Зеебека и Пельтье», а «возникающие в цепи из разнородных металлов ЭДС при наличии разности температур, а также тепловые эффекты в проводниках при прохождении по ним тока являются следствием общих принципов динамической теории теплоты». Исходя из термодинамических законов, Томсону удалось вывести взаимосвязь явлений Пельтье и Зеебека и определить важные соотношения между коэффициентами, характеризующими эти эффекты. Кроме того, Томсон пришел к выводу о необходимости существования третьего термоэлектрического эффекта, суть которого сводилась к дополнительному выделению или поглощению тепла в однородном проводнике при пропускании через него электрического тока, если вдоль проводника создан перепад температуры. Предсказанный Томсоном эффект был в дальнейшем назван его именем. Количество теплоты, выделенное в этом эффекте 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». В физике, однако, эта величина утвердилась под названием коэффициента Томсона.

Опытная проверка нового эффекта была осуществлена Томсоном в 1853 г. [5, 53]. В своих работах Томсон впервые предложил сопоставить работу термопары с работой идеальной тепловой машины, в которой нагревателем является горячий спай, а холодильником — холодный. Такой подход оказался весьма плодотворным для расчета к. п. д. термобатарей; им, в частности, воспользовался для теоретического анализа работы термогенераторов Дж. Рэлей [15].

Клаузиус также провел термодинамическое исследование термоэлектрических явлений, результаты которого он опубликовал в 1853 г. в работе «О применении механической теории теплоты к термоэлектрическим явлениям» [53]. Но в своих расчетах Клаузиус, несмотря на достаточно верный подход, допустил некоторые погрешности; на эти неточности теории Клаузиуса обратил внимание М. П. Авенариус [32].

Термодинамическое или феноменологическое описание термоэлектрических явлений положило начало теории термоэлектричества, которая сначала развивалась только по пути применения к этим явлениям термодинамических начал. В этом направлении, которое интенсивно развивалось в конце XIX — начале XX в., работали многие исследователи: Ф. Будде, Ф. Кольрауш, Л. Больцман, П. Дюген, М. Планк [53].

Классическая электронная теория, появившаяся в конце XIX в., в 1905 г. была применена к описанию термоэлектрических явлений Г. Лоренцем, которого можно считать основателем микроскопической теории термоэлектричества. Эта теория разрабатывалась также Р. Гансом, К. Бедекером, Д. Кенигсбергом, Д. Вейссом, Г. Чермаком, Г. Борелиусом, Н. Бором и др. [54]. Противоречия классической электронной теории не могли не привести к ошибкам в понимании термоэлектрических явлений. Так, например, по формуле Лоренца коэффициент Томсона был равен 130 мВ/К, тогда как экспериментальные значения этого коэффициента для металлов составляли всего несколько мкВ/К.

Статистика Ферми к вычислению термоэлектрических эффектов была применена А. Зоммерфельдом и Н. Франком в 1927—1928 гг. [55]. Значение коэффициента Томсона, рассчитанного по этой теории, совпало по порядку величины с экспериментальными величинами, однако коэффициент Томсона всегда имел отрицательный знак, что не согласовывалось с опытом. Микроскопическая теория термоэлектричества получила дальнейшее развитие в работах Л. Нордгейма, А. Вильсона, Р. Фаулера, советских физиков Л. Д. Ландау, Л. Э. Гуревича. Ими была усовершенствована модель свободного электронного газа в проводнике и исследована возможность ее применения не только к металлам, но и к полупроводникам.

Правильное квантово-механическое соотношение для термоЭДС полупроводника было впервые выведено в 1932 г. советским физиком М. П. Бронштейном. Теоретическое рассмотрение термоэлектрических свойств полупроводников проводилось также Н. Д. Писаренко, Б. И. Давыдовым, И. М. Шмушкевичем, К. С. Шифриным, Ю. П. Маслаковцем, Г. Е. Пикусом. Изучались различные механизмы возникновения термоЭДС в полупроводниках; один из них был теоретически предсказан в 1945 г. Л. Э. Гуревичем — эффект увлечения электронов потоками фононов, созданных градиентом температуры. Экспериментально эффект увлечения электронов фононами был обнаружен в 1953 г. Фредериксом и Гебалле при измерении термоЭДС германия в области низких температур [56, 57].

Современная теория полупроводникового термоэлектрического преобразования на основе энергетических представлений о спектре носителей тока, определяющем свойства термоэлектрических материалов, была создана акад. А. Ф. Иоффе [20]. 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 термоэлектрических установок. Теория энергетического применения полупроводниковых термоэлементов и в настоящее время находится на вооружении советских и зарубежных специалистов в области термоэлектричества и наряду

с достижениями термоэлектрического материаловедения определяет уровень развития термоэлектрического приборостроения в целом.

В настоящее время помимо методов оптимизации термоэлектрических материалов, разработанных А. Ф. Иоффе и его учениками, изучаются другие механизмы повышения термоэлектрической добротности, основанные на особенностях рассеяния носителей тока, порошковых композициях, пленочных системах. Привлекательным является предложение о создании искусственных структур, так как естественные кристаллические вещества как термоэлектрические материалы по своим параметрам для целей термоэлектрической энергетики, по-видимому, исчерпали свои возможности. Актуальными являются и проводимые исследования по созданию особо стабильных материалов, их применению в измерительной технике, что позволяет существенно улучшить метрологические характеристики приборов.

Все рассмотренные выше практические применения термоэлектричества основаны на использовании термопар, долгое время считавшихся единственно возможным типом устройств для реализации термоэлектрических явлений. Но помимо эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона известны и многие другие явления, приводящие к термоэлектрическому преобразованию, например термомагнитные эффекты Нернста — Эттингсгаузена, эффект Бенедикса, возникающий при больших градиентах температур, эффект Бриджмена — аналог эффекта Пельтье в анизотропных материалах. Очевидно, различным термоэлектрическим явлениям должны соответствовать и различные типы устройств, в которых они могут быть использованы.

Широкий поиск путей реализации всей совокупности термоэлектрических эффектов проводится в нашей стране. Создание новых разделов теории термоэлектричества на основе представлений о вихревом характере термоэлектрического поля, рациональной классификации всех термоэлектрических явлений и обобщенной модели термоэлемента — вот тот фундамент, на котором осуществляются изыскания новых вариантов термоэлектрического преобразования и новых типов термоэлектрических устройств.

В отличие от всех предыдущих разработок, где использовались продольные термоЭДС, генерируемые термопарой, советские физики предложили целую серию термоэлементов, развивающих поперечные термоэлектродвижущие силы. Уже первые результаты применения новых термоэлементов свидетельствуют об их большой практической ценности. Так, вольтовая чувствительность приемников излучения из анизотропных термоэлементов во много раз больше, чем у многоспайного термостолбика, действующего на основе эффекта Зеебека. Термоэлектрический компаратор с вихревым термоэлементом позволяет измерять с повышенной точностью (до 0,001%) характеристики постоянного и переменного токов [58].

В настоящее время из 124 вариантов возможностей термоэлектрического преобразования, предсказанных теорией, на практике используются только 5, исследуются 18. Наличие неисследованных вариантов ни в коей мере не обусловлено бесперспективностью их изучения или отсутствием возможности их практической реализации. Наоборот, дальнейший прогресс в термоэлектричестве, несомненно, связан как с применением более сложных сред, так и с комплексным воздействием на них различных факторов: давления, большого градиента температуры, электрического и магнитного полей.

И если 150 лет назад термоэлектричество представляло собой узкую область естествознания, о которой было известно только небольшому числу специалистов, то на современном этапе термоэлектричество сформировалось в отдельное направление науки и техники, развитие которого является одним из определяющих факторов научно-технического прогресса.

#### Литература

1. *Львоци М.* История физики. М.: Мир, 1970. 464 с.
2. *Вольта А.* Новая статья о животном электричестве.— В кн.: Гальвани Л., Вольта А. Избранные работы о животном электричестве. М.—Л.: ОГИЗ, 1936, с. 345—414.
3. *Peters F.* Thermoelemente und Thermosäulen. Halle: Verlag von Wilhelm Knapp, 1908. 184 S.
4. *Seebeck T. J.* Magnetische Polarization der Metalle und Erze durch Temperature-Differenz. Leipzig: Verlag von Wilhelm Engelmann, 1895. 120 S.

5. *Finn B. S.* Thermoelectricity.— *Adv. Electronics and Electron Physics*, 1980, v. 50, p. 176—240.
6. *Рудницкий А. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 148 с.
7. *Розенбергер Ф.* История физики. История физики за последнее (XIX) столетие. Ч. 3. Вып. 1. М.—Л.: ОНТИ, 1935. 302 с.
8. *Fourier G., Oersted Ch.* Sur quelques nouvelles Expériences thermo-électriques faites.— *Ann. Chim. Phys.*, 1823, v. 24, p. 375—389.
9. *Vesquierel A. C.* Recherches sur les effets électriques de contact produits dans les changement de temperature, et application qu'on peut et faire á la détermination des hautes temperatures.— *Ann. Chim. Phys.*, 1826, v. 31, p. 371—392.
10. Протокол 23-го очередного собрания Физического о-ва при императорском С.-Петербургском университете (3 декабря 1874 г.).— *ЖРФХО*, 1875, т. 7, ч. физ., № 1, с. 4—7.
11. *Бернштейн А. С.* Термоэлектрические генераторы. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1956. 47 с.
12. *Арифов У. А., Кулагин А. И.* Некоторые вопросы гелиотехники в СССР.— *Гелиотехника*, 1968, № 3, с. 5—14.
13. *Поздняков Б. С., Коптелов Е. А.* Термоэлектрическая энергетика. М.: Атомиздат, 1974. 264 с.
14. *Цераский В.* Об утилизации солнечной теплоты.— В кн.: *Русский астрономический календарь на 1909 г.* Н. Новгород, 1908, с. 1—3.
15. *Рэлей Дж.* О термодинамическом полезном действии термобатарей.— *ЖРФХО*, 1886, т. 18, ч. II, № 1, с. 3.
16. *Attenkirch E.* Über den Nutzeffekt der Thermosäule.— *Phys. Z.*, 1909, V. 10, № 6, S. 560—568.
17. *Ивахненко А. Г.* Термоэлементы.— *Радиофронт*, 1937, № 13, с. 45—50.
18. *Иоффе А. Ф.* Энергетические проблемы, выдвигаемые современной наукой.— *Электричество*, 1931, № 14, с. 745—749.
19. *Лившиц Е.* 6-я конференция по полупроводникам.— *ЖТФ*, 1941, т. 11, № 3, с. 266—274.
20. *Иоффе А. Ф.* Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 51 с.
21. *Lloyd E. C.* Пат. 2811568 (USA). Thermophile.— Заявл. 11.X.1946, опубл. 29.X.1957.
22. *Корлисс У., Харви Д.* Источники энергии на радиоактивных изотопах. М.: Мир, 1967. 402 с.
23. *Петросьянц А. М.* Ядерная энергетика и мирное применение атомной энергии.— В кн.: *Развитие физики в СССР. Кн. 2.* М.: Наука, 1967, с. 300—326.
24. *Миллиончиков М. Д., Гвердцители И. Г., Абрамов А. С. и др.* Высокотемпературный реактор-преобразователь «Ромашка».— *Атом. энергия*, 1964, т. 17, № 5, с. 329—335.
25. *Анатычук Л. И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев: Наук. думка, 1979. 766 с.
26. *Rowe D. M.* Thermoelectric power generation.— *Proc. IEE*, 1978, v. 125, № 11, p. 1113—1116.
27. *Peltier J.* Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques.— *Ann. Chim. Phys.*, 1834, v. 56, p. 371—386.
28. Электрический опыт г. академика Ленца. Замораживание воды посредством гальванической струи.— Библиотека для чтения, 1838, т. 28, с. 44—48.
29. *Attenkirch E.* Elektrotermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung.— *Phys. Z.*, 1911, V. 12, № 21, S. 920—925.
30. *Иоффе А. Ф., Сильбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Ставицкая Т. С.* Термоэлектрическое охлаждение. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 108 с.
31. *Анатычук Л. И., Буряк А. А., Карпова Н. Б.* История термоэлектрического охлаждения.— В кн.: *История математического естествознания.* Киев: Наук. думка, 1984, с. 176—188.
32. *Авенариус М. П.* О термоэлектричестве. С.-Петербург, 1864. 23 с.
33. *Nobili L., Melloni M.* Recherches sur plusieurs phénomènes calorifiques entreprises au moyen du thermo-multiplicateur.— *Ann. Chim. Phys.*, 1831, v. 48, p. 198—218.
34. Протоколы заседаний французского физического общества. 5 февраля 1886.— *ЖРФХО*, 1886, т. 18, № 3, ч. 2, с. 23—25.
35. *Хвольсон О. Д.* Курс физики. Т. 2. Берлин: Гос. изд-во, 1923. 775 с.
36. *Лебедев П. Н.* Избранные сочинения. М.—Л.: ОНТИ, 1949. 216 с.
37. *Хржан А. Х.* Очерки развития метеорологии. Т. 1. Л.: Гидрометеониздат, 1959. 428 с.
38. *Johansen E. S.* Über die Vakuumthermosäule als Strahlungsmesser.— *Ann. Phys.*, 1910, v. 33, № 4, S. 517—536.
39. *Коваленко В. Ф.* Основы теории термоэлемента.— *ЖТФ*, 1938, т. 8, № 15, с. 1311—1325.
40. *Козырев Б. Н.* Основы расчета и конструирования радиационного термоэлемента.— *Изв. ЛЭТИ*, 1960, вып. 44, с. 22—39.
41. *Гезехус Н.* Амперметр, основанный на электротермическом явлении Пельтье.— *Электричество*, 1884, № 8, с. 153—155.

42. Термо-гальванометр Дудделя.— *Электричество*, 1915, т. 36, № 17—18, с. 11.
43. White W. P. Thermal technic.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1933, v. 4, № 3, p. 142—146.
44. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия. Львов: Вища школа, 1981. 160 с.
45. Геращенко О. А. Основы теплотетрии. Киев: Наук. думка, 1971. 191 с.
46. Анатычук Л. И., Лозинский Н. Г., Микитюк П. Д., Розвер Ю. Ю. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер.— *ПТЭ*, 1983, № 5, с. 238—239.
47. Черкасский А. X. Термоэлектрический насос. М.: Машиностроение, 1971. 216 с.
48. Shercliff J. A. Thermoelectric magneto-hydrodynamics.— *J. Fluid Mech.*, 1979, v. 91, № 2, p. 231—251.
49. Benseman R. F., Hart H. R. A thermocouple anemometer.— *J. Sci. Instrum.*, 1955, v. 32, p. 145—147.
50. Децман С. Новейшие успехи в области получения и измерения высокого вакуума.— *УФН*, 1931, т. 11, № 5, с. 669—725.
51. 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. Sympos. Workshop Solar Energy, Cairo, 1978, v. 3. N. Y., e. a., 1980, p. 1191—1194.*
52. Thomson W. Mathematical and physical papers. V. 1, 2. Cambridge, 1882.
53. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 2. М.: Высш. шк., 1973. 280 с.
54. Франкфурт У. И. Учение о термоэлектричестве с момента возникновения электронной теории металлов (1900—1925).— *Вопр. истории естествознания и техники*. Вып. 13. М., 1962, с. 69—73.
55. Frank N. B., Sommerfeld A. The statistical theory of thermoelectric, galvano- and thermomagnetic phenomena in metals.— *Rev. Mod. Phys.*, 1931, v. 3, № 1, p. 1—42.
56. Бурак А. А. Развитие исследований по термоэлектричеству в СССР. Киев: Наук. думка, 1978. 136 с.
57. Стильбанс Л. С. Термоэлектрические явления.— В кн.: *Полупроводники в науке и технике*. Т. 1. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 113—132.
58. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Применение новых физических принципов в электроприборостроении. М., 1977. 48 с.

## ВКЛАД СОВЕТСКИХ УЧЕНЫХ В РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

М. Г. ФАЕРШТЕЙН (Кишинев)

Современное представление об электроотрицательности (ЭО) возникло в результате применения методов квантовой механики для объяснения химической связи. Понятие ЭО введено, как известно, Л. Полингом в 1932 г. при исследовании природы химической связи бинарных молекул, обладающих определенной полярностью. Он определил ЭО как «способность атома в молекуле притягивать к себе электроны» и рассматривал химическую связь в бинарной молекуле, обладающей полярностью, как ковалентную связь, имеющую определенную долю ионности. Метод Полинга для определения значений ЭО элементов в бинарных соединениях основан на измерении термохимического эффекта соответствующей реакции. Этот эффект функционально связан с разностью ЭО элементов, образующих химическую связь. Полинг пользовался относительной шкалой электроотрицательности, взяв для Li величину ЭО=1.

Дж. Мэлони в 1933 г. обнаружил существование прямой пропорциональности между разностями ЭО в ординарных связях и дипольными моментами. В 1934 г. Р. С. Малликен предложил метод вычисления ЭО, основанный на измерении потенциала ионизации атома и его сродства к электрону. Он рассматривал полусумму этих величин в качестве меры электроотрицательности.

В 1940—1950 гг. были предложены другие методы: *геометрический* (или электро-статистический), опирающийся на зависимость ЭО от эффективного заряда ядра и радиуса атома; *спектроскопический*, основанный на том, что спектральные характеристики соответствующих атомов, образующих химическую связь, дают возможность судить об энергии связи, которая в свою очередь зависит от ЭО этих элементов.

Значения ЭО были использованы для определения дипольных моментов, ионности связи и эффективных зарядов атомов в молекулах.