

Самыми высокими точками превращения в состояние сверхпроводимости обладают: ниобий Nb ($9,2^{\circ}$ К), карбид ниобия NbC ($10,1^{\circ}$ К), сплав олова и ниобия (18° К), и наивысшей точкой — нитрид ниобия NbN (23° К).

Почти полвека явление сверхпроводимости оставалось малопонятным. Только в 1957 г. американским физикам Бардину, Куперу, Шрифферу и в более полной форме академику Николаю Николаевичу Боголюбову удалось, наконец, создать удовлетворительную теорию сверхпроводимости.

Оказалось, что сверхпроводимость объясняется во многих отношениях аналогично явлению *сверхтекучести* жидкостей. Как было упомянуто в т. I на стр. 367, сверхтекучесть наблюдается у жидкого гелия II при температурах ниже $2,18^{\circ}$ К; жидкий гелий вследствие сверхтекучести обладает аномально большой теплопроводностью (почти в полтора миллиона раз больше, чем вода, в две тысячи раз больше, чем медь, взятые при комнатной температуре).

В одной из своих статей (1958 г.) Н. Н. Боголюбов пишет:

«...Выяснилась следующая картина движения сверхтекучей жидкости: в противоположность движению обычной жидкости или газа, в которых отдельные частицы движутся беспорядочно, движение сверхтекучей жидкости проявляет высокую степень упорядоченности. Это обусловлено тем, что частицы сверхтекучей жидкости сильно взаимодействуют друг с другом. Особенно сильным это взаимодействие оказывается для частиц с противоположно направленными скоростями. Правильный учет этого взаимодействия составлял особую трудность при создании теории сверхтекучести, Аналогичную трудность таила в себе и теория сверхпроводимости...

До сих пор в физике существовало общее мнение, что вряд ли возможно глубокое сходство в поведении системы, состоящей из атомов гелия, и системы, образованной из электронов. Дело в том, что статистические свойства этих частиц, которые и определяют поведение составленных из них систем, весьма различны: ядра гелия подчиняются статистике Бозе, а электроны подчиняются статистике Ферми ¹⁾.

Общую картину поведения электронов в сверхпроводящем состоянии можно представить себе следующим образом. Свободные электроны металла образуют в этом состоянии связанный «коллектив», по своим свойствам подобный тому, который в теории сверхтекучести называется конденсатом.. Движение такого коллектива в целом является устойчивым. При дополнительной стабилизации действием магнитного поля это движение (электрический ток в металле) не встречает сопротивления».

Н. Н. Боголюбов, в прошлые годы усовершенствовавший теорию сверхтекучести жидкостей, применил созданный им математический метод к анализу условий возникновения и характера движения упомянутого «коллектива-конденсата» электронов. Н. Н. Боголюбов показал, что хотя электрическое отталкивание электронов препятствует их сочленению в связанный «коллектив», но в меньшей мере, чем считали Бардин, Купер и Шриффер. Американские физики, придерживаясь предположения, что электроны группируются парами, получили ряд формул для величин, характеризующих состояние сверхпроводимости; те же формулы, наряду с некоторыми новыми заключениями, дает более строгая теория Н. Н. Боголюбова.

§ 32. Термоэлектрические явления и их применение

Как было пояснено в § 12, на границе соприкосновения разнородных тел, как правило, возникает контактная разность потенциалов. Напомним, что разность электрических потенциалов

¹⁾ См. т. I, § 85.

выравнивает то первоначальное различие *т е р м о д и н а м и ч е с к и х* потенциалов электронов, которое имело место в двух средах до соприкосновения тел. Дело в том, что термодинамические потенциалы электронов в разных телах вообще неодинаковы. При соприкосновении тел вследствие первоначального неравенства термодинамических потенциалов электронов электроны переходят из одной среды в другую. Это вызывает электризацию соприкасающихся тел. Мериллом указанной электризации, которая в итоге приводит к выравниванию термодинамических потенциалов электронов в обеих средах, и является образующаяся контактная разность электрических потенциалов.

В замкнутой электрической цепи, состоящей из проводников первого рода и имеющей во всех своих частях одинаковую температуру, устанавливается равновесие, при котором алгебраическая сумма контактных разностей потенциалов для любого направления обхода цепи равна нулю. Иначе был бы нарушен принцип сохранения энергии.

Когда в цепи имеются проводники второго рода, электрический ток длительно поддерживается протеканием химической реакции. В этом случае равновесие достигается тогда, когда завершаются химические процессы.

Но и в цепи, состоящей только из проводников первого рода, нетрудно нарушить равновесие. Для этого достаточно создать неравенство температур вдоль цепи и, в особенности, неравенство температур в местах контакта разнородных проводников.

Чтобы создать и длительно поддерживать неравенство температур в проводящей цепи, нужно в одних местах производить нагревание, в других — охлаждение, т. е. подводить и отбирать тепло. Небольшая часть подводимого тепла при этом превращается в энергию электрического тока. Электрический ток образуется потому, что при неодинаковой температуре контактов алгебраическая сумма контактных разностей потенциалов оказывается уже не равной нулю, но отличной от нуля на некоторую величину, представляющую собой электродвижущую силу теплового происхождения — *термоэлектродвижущую силу*:

$$\sum \Delta V = \mathcal{E}.$$

Составим замкнутую цепь из двух или большего числа разнородных металлов так, чтобы один из их спаев был нагрет, а другой — охлажден, и включим в цепь гальванометр (рис. 101). Гальванометр покажет, что в цепи протекает электрический ток, вызванный электродвижущей силой в несколько тысячных долей вольта (при разности температур спаев в сотни градусов).

Опыт нетрудно видоизменить, чтобы, несмотря на малую величину термоэлектродвижущей силы, величина тока в цепи оказалась

значительной. Для этого замкнутую термоэлектрическую цепь нужно осуществить так, чтобы она имела малое сопротивление.

Возьмем два разнородных металлических стержня: один — более длинный — из меди, другой — короткий — из железа или, лучше, из висмута. Из медного стержня сделаем дугу с отогнутым концом, а другим, коротким (железным или висмутовым) стержнем замкнем часть этой дуги, спаяв концы стержня с обеими ветвями медной дуги. Если теперь один конец медной дуги нагревать, расположив его над пламенем горелки, а другой, отогнутый конец охлаждать, опустив его в сосуд со льдом (рис. 102), то спай 1 приобретет и будет удерживать более высокую температуру, чем спай 2.

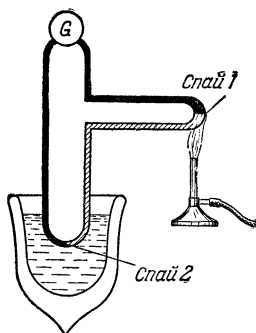


Рис. 101. Схема термоэлектрической цепи.

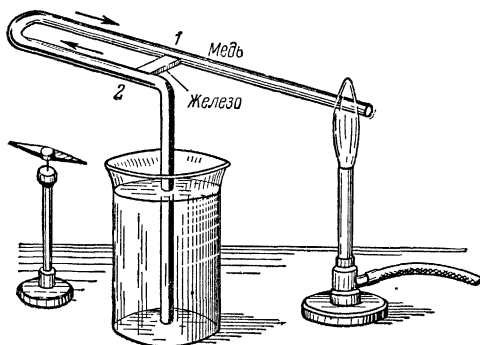


Рис. 102. Термоэлектрическая цепь с малым сопротивлением.

По замкнутой части дуги пойдет электрический ток. Термоэлектродвижущая сила будет незначительной — одна тысячная доля вольта (1 мв) для меди — железа и 3 мв для меди — висмута. Но ток может оказаться большим, порядка десятков ампер, поскольку сопротивление замкнутой цепи мало.

О величине тока можно судить по магнитному действию тока. Магнитная стрелка, расположенная в «термоэлементе», как показано на рис. 102, резко отклоняется, как только начинают нагревать один из спаев.

Если виток, представленный на рис. 102, охвачен железным сердечником и якорем, что схематически изображено на рис. 103, то получившийся электромагнит может удерживать гирию в несколько килограммов.

Описанное явление термоэлектричества было открыто Зеебеком (1821 г.) и подробно изучено Беккерелем, В. Томсоном и киевским физиком Михаилом Петровичем Авенариусом.

Представление о величинах термоэлектродвижущей силы при разных спаях можно получить из приводимой таблицы.

Термоэлектродвижущие силы (в милливольтгах) при температурах спаев 0 и 100°С

Спай ¹⁾	ε в мв	Спай ¹⁾	ε в мв
Висмут — сурьма	10,0	Медь — железо	1,1
Висмут — платина	6,5	Платина — медь	0,75
Висмут — свинец	6,0	Платина — серебро	0,71
Константан — железо	5,2	Платина — платина и родий (10%)	0,64
Константан — медь	4,2	Платина — платина и родий (5%)	0,55
Никель — железо	3,2	Ртуть — платина	0,00
Серебро — железо	2,6		
Платина — железо	1,7		
Никель — платина	1,6		

¹⁾ В нагретом спае ток идет от первого металла ко второму.

В цепи медь — железо (рис. 102) ток идет в горячем спае от меди к железу. На этом основании говорят, что медь положительна по отношению к железу, а железо отрицательно по отношению к меди.

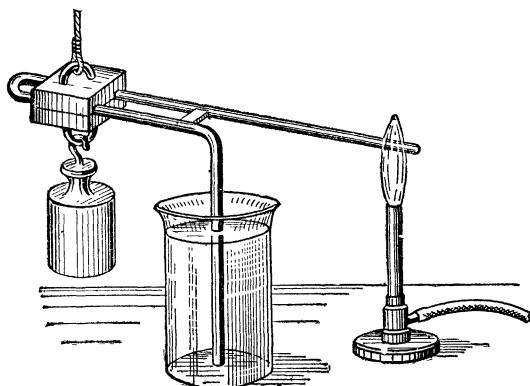


Рис 103. Электромагнит, питаемый током термоэлемента способен удерживать гири весом в несколько килограммов.

Вообще, металл, от которого идет ток через более *нагретый* спай, называют *положительным*. Электроны перемещаются в противоположном направлении: в нагретом спае электроны переходят от отрицательного металла к положительному.

Для заданной температуры спаев можно расположить металлы в ряд так, чтобы каждый из металлов по отношению к

последующему был положителен, а по отношению к предыдущему отрицателен. При комнатных температурах спаев этот ряд таков: (+) натрий, калий, висмут, никель, кобальт, ртуть, платина, золото, медь, олово, алюминий, свинец, цинк, серебро, кадмий, железо, мышьяк, сурьма (—).

Величина термоэлектродвижущей силы при заданных температурах спаев весьма сильно зависит от наличия примесей в металлах. Наличие примесей настолько изменяет величину термоэлектродвижущей силы, что это сказывается на положении металла в ряду, определяющем направление тока.

На величину термоэлектродвижущей силы значительное влияние оказывает механическая и термическая обработка, которой подвергались испытываемые образцы. Можно даже составить термоэлектрическую цепь из двух различных закаленных или неодинаково деформированных образцов одного и того же металла. Образец, подвергнутый закалке, в нагретом спае отнимает электроны у незакаленного, т. е. ток идет (в смысле кажущегося движения положительных зарядов) к незакаленному металлу. Деформации создают у различных металлов неодинаковую полярность.

Следует отметить, что некоторые полупроводники в сочетании с металлами дают значительно большую термоэлектродвижущую силу, чем любая комбинация металлов. Например, при разности температур спаев в 100° термоэлемент медь — окись меди дает термоэлектродвижущую силу около 100 мв , а термоэлемент Cu_2O — Fe_3O_4 — около 120 мв .

В сплавах, представляющих собой тонкую металлическую смесь кристаллических зерен двух металлов (например, в сплавах олова с кадмием), термоэлектродвижущие силы определяются по правилу смешения. В сплавах, представляющих собой твердые растворы и образующих смешанные кристаллы, например в сплавах меди с никелем, зависимость термоэлектродвижущей силы от концентрации компонентов выражается U-образной кривой, т. е. для всех концентраций термоэлектродвижущие силы оказываются значительно меньшими, чем следовало бы по правилу смешения. При некоторых концентрациях компонентов возникают интерметаллические соединения, что преобразует кристаллическую структуру; например, в случае сплавов меди с алюминием резко изменяется вид кривой, выражающей зависимость термоэлектродвижущей силы от состава сплава: появляются подъемы и провалы с точками максимумов и перегибов. Поэтому экспериментальное изучение зависимости термоэлектродвижущей силы сплавов от концентрации компонентов является чувствительным методом физико-химического анализа сплавов.

На рис. 104 показана схема подключения гальванометра к термопаре, предназначенной для измерения температур. Спай (или место сварки) двух разнородных проволок 1 и 2 помещают туда, где нужно измерить температуру. Противоположные концы проволок соединяют с проводами, ведущими к гальванометру, помещая контакты в термостат.

Для измерения высоких температур (до 1600°C) применяют обычно термопары из платины и платины — родия. Термопару

размещают в трубке из огнеупорного материала (рис. 105). Конец *a*, где находится спай обоих металлов, вставляют в печь, температуру которой желают измерить; клеммы *b* и *c* соединяют с гальванометром, проградуированным на градусы температуры.

Для измерения еще более высоких температур применяют термопару иридий — иридий с родием (температура плавления платины 1774°C , тогда как температура плавления иридия 2454°C).

Для измерения относительно невысоких температур (до 500°C) чаще всего применяют термопары медь — константан и железо —

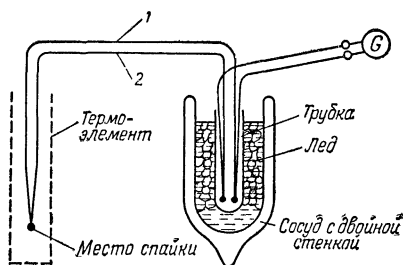


Рис 104. Схема измерения температуры посредством термопары.

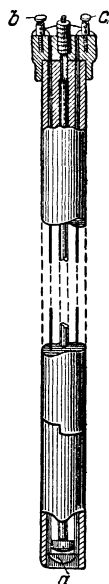


Рис. 105. Термопара.

константан. Термоэлектродвижущие силы для наиболее распространенных термопар приведены в помещенной ниже таблице (температура холодного спая равна 0°C).

Термопары	Термоэлектродвижущие силы (в милливольттах) при температуре горячего спая в $^{\circ}\text{C}$			
	100°	500°	1000°	1500°
Медь — константан	4,2	26,3	—	—
Никель — платина	1,6	5,55	9,59	—
Платина — платина + родий (5%) .	0,55	3,22	6,79	10,5
Платина — платина + родий (10%) .	0,64	3,37	8,80	14,0
Платина — платина + иридий (10%)	1,25	7,37	15,0	15,7

Для точных измерений мощности теплового излучения нередко применяют так называемые *термоэлектрические столбики*. Термо-столбик представляет собой систему нескольких термопар, соединенных последовательно таким образом, что все, например, нечетные спаи нагреваются, а четные охлаждаются.

Термостолбики Меллони, которые некоторое время были самым чувствительным прибором, изготовлялись из тонких прутиков сурьмы, чередовавшихся с прутиками висмута. Большое число таких термоэлементов монтировалось так, чтобы все нечетные спаи лежали на одной стороне, а четные — на другой (рис. 106).

На рис. 107 представлена схема термостолбика из тончайших листиков константана и манганина толщиной менее сотой доли миллиметра. Средние спаи зачернены и подверга-

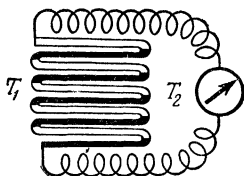


Рис. 106. Схема соединения термоэлементов в термостолбике.

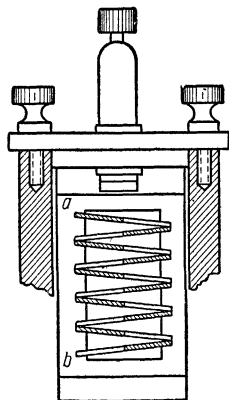


Рис. 107. Схема термостолбика из константановых и манганиновых листиков.

ются нагреву измеряемым потоком излучения; боковые спаи охлаждаются массивной рамкой из слоновой кости или медной оправой прибора, от которой отделены изолирующей, но теплопроводной прокладкой. Концы *a* и *b* ряда спаянных полосок подключаются к гальванометру.

Термостолбики дают электродвижущую силу порядка миллионной доли вольта, когда мощность поглощаемого излучения составляет всего десятки эргов в секунду.

Не меньшую чувствительность имеют *вакуумные термоэлементы* (рис. 108). В таком термоэлементе тончайшие полоски константана и манганина (*1* и *2*) припаяны к толстым медным или никелевым стержням, которые обеспечивают охлаждение боковых спаев, тогда как средний спай константана и манганина подвергается нагреванию измеряемым излучением. В баллоне создается высокий вакуум, чтобы уменьшить потери тепла и получить более сильное нагревание среднего спаев термоэлемента.

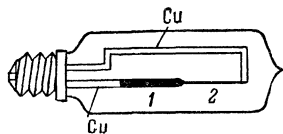


Рис. 108. Вакуумный термоэлемент.

Термоэлектрический эффект используют также для устройства чувствительных приборов, измеряющих величину весьма малых переменных токов. Схема таких приборов пояснена на рис. 109 и носит название *термоэлектрического креста*. К двум достаточно толстым подводящим ток проводам *N* и *M* припаявают к каждому

по одной проволочке из разных металлов, например к одному проводу припаивают константановую проволочку, к другому — железную. Эти проволочки сплетены накрест (одна пропущена в петлю другой) и в месте сплетения спаяны или сварены. Свободные концы этих проволочек подключены к чувствительному милливольтметру.

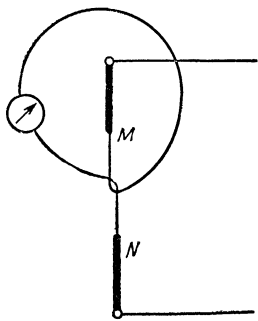


Рис. 109. Схема термоэлектрического креста.

Ток, подводимый по проводам *N* и *M*, проходя через припаянные к этим проводам проволочки, нагревает место их спая, тогда как другие их концы, подключенные к гальванометру, остаются холодными. Таким образом, величина тока измеряется термоэлектрическим эффектом.

На шкале милливольтметра наносят деления, прямо показывающие величину измеряемого тока.

Энергия термоэлектрического тока возникает за счет энергии источника тепла. За счет затраты тепла происходит ускорение теплового движения электронного газа, которое и проявляется в виде термоэлектрического тока.

С этой точки зрения термопара представляет собой прибор, превращающий теплоту в электрическую энергию. Попытки создания технического прибора, основанного на этом принципе и специально предназначенного для превращения тепла в электроэнергию, делались неоднократно; однако такие приборы — *термобатареи* — мало применяются, так как термобатарея отдает в виде электрической энергии всего несколько процентов затраченной теплоты.

§ 33. Зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры спаев. Явление Пельтье

Большое число исследований было посвящено выяснению зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры спаев. Раньше чем говорить о результатах экспериментального исследования этого вопроса, подойдем к нему с точки зрения теории электронного газа в металлах. Естественно предположить, что в различных металлах плотность электронного газа неодинакова и неодинаковы средние энергетические уровни электронов. Тогда мы вправе ожидать некоторого, однако *неполного, выравнивания концентраций электронов* на границе соприкосновения металлов, т. е. перехода электронов из одного металла в другой. При этом тот металл, в котором число электронов уменьшается, будет заряжаться положительно, другой — отрицательно. *Равновесие осуществится при достижении равенства термодинамических потенциалов электронов*, в то время как их концентрации в соприкасающихся телах могут оставаться неоди-