

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Московский физико-технический институт  
(государственный университет)  
Кафедра физики и техники низких температур  
Институт физических проблем РАН им. П.Л. Капицы

---

Разработка низкотемпературной вставки  
для исследования сверхпроводящих свойств  
тонких плёнок алюминия

03.04.01 – Прикладная математика и физика  
Выпускная квалификационная работа магистра

Студент  
Голоколенов И.А

Научный руководитель  
к.ф.-м.н., Завьялов В.В

Зав. кафедрой  
академик РАН Андреев А.Ф.

Москва 2017

# Оглавление

Введение . . . . .	2
<b>1 Схема установки</b>	<b>4</b>
<b>2 Детальное описание изготовления отдельных узлов</b>	<b>8</b>
2.1 Градусная камера . . . . .	8
2.1.1 Камера . . . . .	8
2.1.2 Дроссель . . . . .	9
2.1.3 Фильтр . . . . .	10
2.2 Откачка паров $^3\text{He}$ . . . . .	11
2.2.1 Сорбционный насос . . . . .	11
2.2.2 Камера $^3\text{He}$ . . . . .	11
2.3 Ступень размагничивания . . . . .	12
2.3.1 Камера с солью . . . . .	12
2.3.2 Сверхпроводящий тепловой ключ . . . . .	12
Заключение . . . . .	13
Приложения . . . . .	14
Список литературы . . . . .	16

# Введение

Свойства одного и того же материала в виде плёнки и в массивном кристалле могут кардинально отличаться, тем самым определяя его практическое применение. С уменьшением толщины плёнок, как правило, снижается температура плавления, изменяется плотность, электросопротивление и даже температура сверхпроводящего перехода, меняются полупроводниковые свойства и кристаллическая структура, могут проявляться абсолютно новые эффекты, связанные с увеличением влияния поверхностной энергии. Так же возможны серьёзные отличия свойств монокристаллических и поликристаллических плёнок.

Наиболее ярким и широко известным примером тому является графен, и сейчас, например, широко ведутся исследования так называемых наноболометров на его основе [1]. Среди подобных материалов важное место также занимает алюминий Al. Он является широко распространённым конструкционным материалом, нашедшим своё применение в различных отраслях: от корпусов мобильных телефонов, до авиации. В это же время, тонкие плёнки алюминия на данный момент не получили широкого применения в промышленности и представляют интерес в первую очередь со стороны исследования его фундаментальных свойств. Несмотря на продолжительную историю изучения этого материала, темные пятна в объяснении и понимании некоторых его свойств остаются.

Примером таких требующих изучения свойств может служить необычное повышение температуры сверхпроводящего перехода при уменьшении толщины плёнок алюминия. Так, в массивном образце  $T_c=1.18^\circ\text{K}$ , а в тонких плёнках чистого алюминия наблюдалась  $T_c=1.5^\circ\text{K}$  [2], в то время как в грязных встречались  $T_c$  вплоть до  $6^\circ\text{K}$ . Существует предположение (на данный момент никак не проверенное), что это повышение критической температуры связано только неоднородностями кристаллической структуры, такими как дефекты упаковки и примеси, но никак не связано с толщиной образца, и, если взять чистые монокристаллические тонкие плёнки алюминия, то никакого изменения температуры сверхпроводящего перехода наблюдаться не будет. Сейчас имеется возможность изготовить подобные образцы и проверить это предположение. [3]

Особую сложность в исследовании и применении любых тонких плёнок представляют трудности, связанные с повышенным браком образцов, нестабильностью их свойств по времени, а также плохой воспроизводимостью результатов и свойств. В столь тонких структурах могут сказаться дефекты упаковки, высокая плотность дислокаций и другие микродефекты, ко-

торые очень сложно проконтролировать. Особо сильно это сказывается на сверхтонких плёнках толщиной менее микрона. В виду указанных причин, исследования связанные с тонкими плёнками часто демонстрируют различные, сложно повторяемые аномалии, которые, в свою очередь, могут представлять практический интерес.

Кроме того, дополнительные сложности вызваны необходимостью работать при достаточно низких температурах ( $1^\circ\text{K}$  и ниже). По этой причине на установку накладываются высокие требования по теплоизоляции, низкому теплоподводу и качественному контролю температуры образца.

Целью данной работы является создание действующей системы для исследования термоэлектрических и магнитоэлектрических свойств сверхтонких плёнок алюминия Al в широком диапазоне температур от милликельвин вплоть до комнатной, в различных магнитных полях.

Таким образом решено было изготовить криостат типа вставка, включающий в себя «градусную» камеру, камеру откачки  $^3\text{He}$  и ступень размагничивания парамагнитной соли со следующими параметрами:  $T_{\min}=0.02-0.3^\circ\text{K}$ ,  $B_{\max}=6\text{ T}$ ,  $t_{\text{ready}}=1-3$  часа. Параметры варьируются в зависимости от наличия ступени размагничивания.

# Глава 1

## Схема установки

Установка представляет собой сильно модернизированную версию разработанной в 1987 году [5] криовставки с откачкой паров  $^3\text{He}$  для работы в интервале температур  $0.32 - 300^\circ\text{K}$  и предназначенной для оперативного проведения измерений в сильных магнитных полях в криостатах УИС-1 [4]. Однако на данный момент она устарела и плохо подходила для наших нужд. Общую схему установки можно посмотреть на рис.1.1

Сверху вставки (см. фото в приложениях) закреплён баллон с  $^3\text{He}$ , объёмом 1.8 л., с газораспределительной системой, вентилями и патрубками для предварительной откачки системы и напуска рабочего газа, а также пара вакууметров: механический, для визуального контроля давления в сети  $^3\text{He}$ , и высокоточный ёмкостной (Baratron), для термометрии по давлению насыщенных паров  $^3\text{He}$ . Кроме того, в верхней части находятся вентили для откачки вакуумной рубашки и градусной камеры, герметичный электрический авиационный разъём, и, через вакуумное уплотнение, выведен шток сильфонного вентиля сорбционного насоса откачки паров  $^3\text{He}$ . Шток крепится к сильфону, к которому прикреплена игла, затыкающая отверстие между камерой откачки и сорбционным насосом. Сам насос представляет собой трубку ( $\varnothing 27 \times 0.5 \text{ mm}^2$ ) из нержавеющей стали со вставленной внутрь латунной гофрированной сеткой, удерживающей сорбент: активированный уголь ( $\sim 20\text{cm}^3$ ).

Нижняя часть (см. фото в приложениях) представляет собой вакуумную рубашку с фланцем. Фланец имеет четыре радиально симметричных отверстия  $\varnothing 3\text{mm}$  и одно в центре  $\varnothing 10\text{mm}$ , к которым припаяны соответствующие патрубки. К двум из маленьких отверстий подведены трубки откачки вакуумной рубашки и градусной камеры, в один впаяна вакуумная клееная «слёзка», а ещё в один, – фильтр забора  $^4\text{He}$  в градусную камеру из внешнего дьюара. Через центральное отверстие проходит трубка ( $\varnothing 10 \times 0.3\text{mm}^2$ ) из нержавеющей стали, соединяющая камеру откачки паров  $^3\text{He}$  с сорбционным насосом, в которую заведен капилляр подачи газа из верхнего баллона. Герметичность вакуумной рубашки обеспечивается прижатием её к фланцу через индиевое уплотнение посредством двух концентрических струбцин.

Внутри вакуумной рубашки на трубку, соединяющую камеру откачки с насосом, навита трубка градусной камеры, забирающая гелий через фильтр

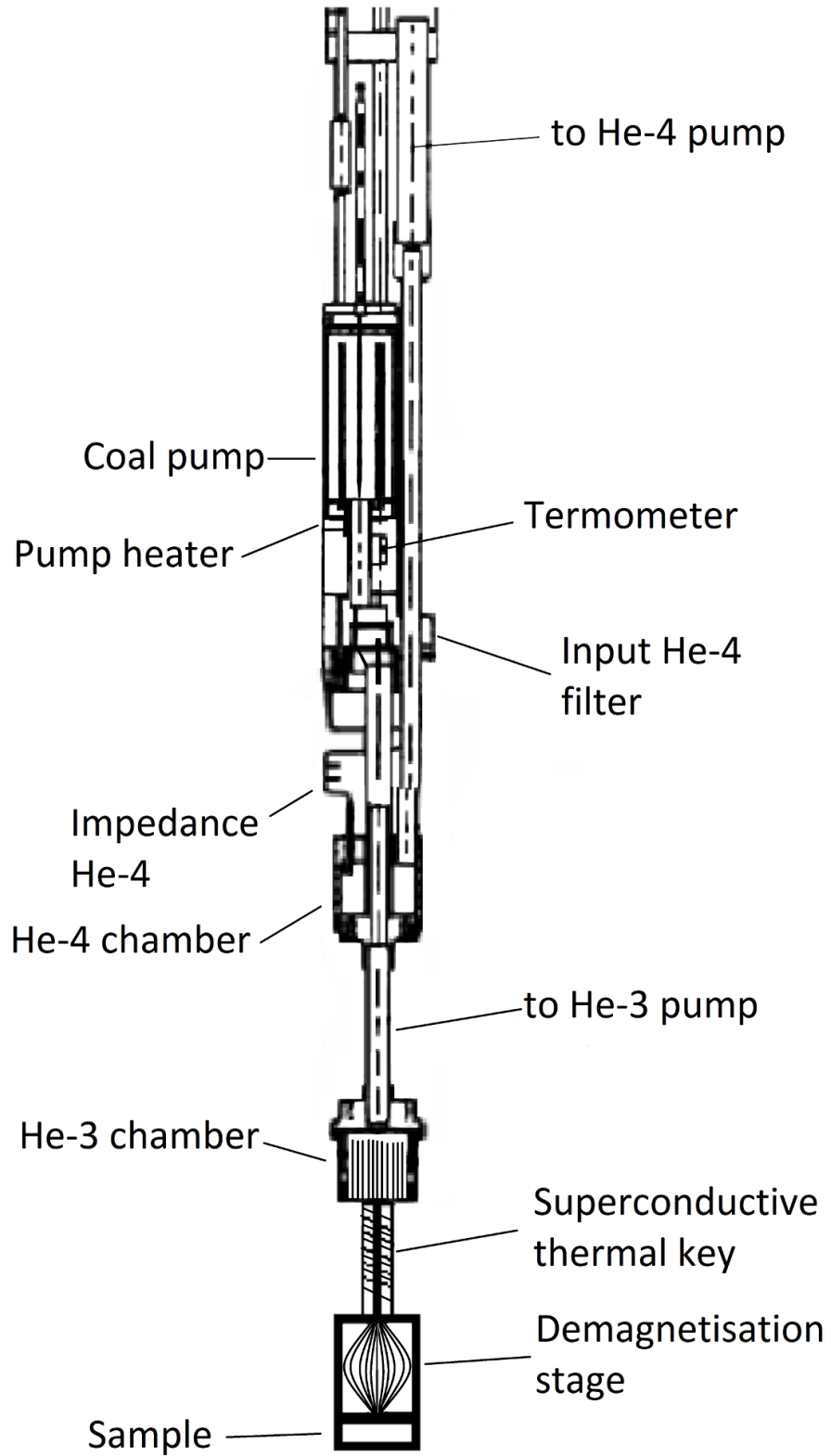


Рис. 1.1: Схема установки

и дроссель из внешнего объёма и обеспечивающая температуру  $\sim 1.5^\circ\text{K}$ , достаточную для конденсации  $^3\text{He}$  в медную ванну, с увеличенной поверхностью теплового обмена ( $\sim 40\text{ cm}^2$ ). Тепловые развязки между внешним объёмом, градусной камерой и камерой  $^3\text{He}$  обеспечиваются протяжёнными (от 10mm и более) тонкостенными трубками из нержавеющей стали. На камере  $^3\text{He}$  имеется стержень с резьбой М6 для крепления последующих ступеней охлаждения или, при необходимости, образцов.

Для дальнейшего охлаждения предусмотрена возможность крепления, через сверхпроводящий тепловой ключ, ступени размагничивания парамагнитной соли. Сверхпроводящий тепловой ключ выполнен из индиевой проволоки ( $\phi 1\text{mm}$ ), соединяющей медные «крышки», и проходящей внутри трубки ( $\phi 10 \times 0.3\text{mm}^2$ ) из нержавеющей стали, на которую намотана катушка из ниобий-титановой проволоки в медной матрице, для «переключения» индия из сверхпроводящего состояния и обратно её магнитным полем. Камера с солью представляет собой медный корпус, в который запрессована парамагнитная соль, с улучшенным контактом между солью и корпусом камеры. Были изготовлены камеры с солями ХМК (хромокалиевые квасцы,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) и ЦМН (церий-магниевый нитрат,  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ).

Каждый из узлов выполнен таким образом, что его как самого можно закрепить на стержень с резьбой М6, так и на него можно закрепить следующий узел через одинаковое соединение.

Установка работает следующим образом. Вставка помещается в большой дьюар, с отверстием во внешнем фланце от 40mm и сверхпроводящим магнитом, так, чтобы камера с солью находилась в середине магнита. Минимальный уровень гелия, необходимый для работы криовставки, составляет порядка 25cm. Далее, через заборный фильтр и дроссель, градусная камера заполняется жидким гелием из внешнего  $^4\text{He}$  дьюара, после чего эта камера откачивается гелиевым насосом и её температура опускается от  $4.2$  до  $1.5^\circ\text{K}$ , при этом  $^3\text{He}$  конденсируется в ванну испарения. Этот процесс занимает около 20 минут. Далее открывается сорбционный насос и откачиваются пары  $^3\text{He}$ , при этом температура падает вплоть до  $0.32^\circ\text{K}$ . Это занимает ещё около 10 минут. Если необходимо проводить измерения в магнитном поле, либо нет необходимости охлаждаться до более низкой температуры, то на этом процесс охлаждения завершён. В ином случае, необходимо медленно намагнитить парамагнитную соль при температуре камеры  $^3\text{He}$ , то есть с открытым сверхпроводящим тепловым ключом, для чего он должен находиться в нормальном состоянии при намагничивании. Далее тепловой ключ переводится в сверхпроводящее состояние (закрытое) и постепенно выводится магнитное поле. Тем самым возможно в принципе охладиться вплоть до  $0.002^\circ\text{K}$ . Нижний предел температуры определяется выбором соли и теплоёмкостью охлаждаемого образца. Так, например, минимальная температура достигается при использовании солей ЦМН, которые, однако, отличаются малой хладопроизводительностью, и предельно низкая температура достигается только при отсутствии любого «баласта», что для нас не имеет смысла.

Термометрия всех узлов вставки обеспечивается калиброванными ру-

тениевыми резисторами. Они закреплены на одноградусной камере, камере  $^3\text{He}$ , камере с солью и самом образце. Кроме того, важной особенностью установки является возможность использовать каждый хладагент как первичный термометр, таким образом мы можем откалибровать резисторы по давлению паров  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ , а так же по магнитной восприимчивости парамагнитной соли. Так по парам  $^4\text{He}$  можно произвести калибровку от  $4.2^\circ\text{K}$  вплоть до  $1.2^\circ\text{K}$ , по парам  $^3\text{He}$  - от  $3^\circ\text{K}$  до  $0.4^\circ\text{K}$ . [6].



Рис. 1.2: Фото вставки в криостате с магнитом

## Глава 2

# Детальное описание изготовления отдельных узлов

Опишем более подробно параметры и методики изготовления отдельных узлов криовставки

### 2.1 Градусная камера

Градусная камера по сути представляет собой хорошо описанный в литературе [7] криостат испарения  $^4\text{He}$  непрерывного действия, выступающий в роли промежуточной ступени охлаждения.

Одним из самых простых и известных способов получения низких температур является откачка паров жидкого  $^4\text{He}$ , однако не всегда является целесообразным и возможным откачивать весь объём криожидкости. К тому же, если мы хотим охладиться до достаточно низкой температуры ( $\sim 1^\circ\text{K}$ ), то мы будем охлаждать не только полезный объём (в нашем случае  $^3\text{He}$  в камере испарения), но так же весь дьюар и  $^4\text{He}$ , чем в нашем случае является большой криостат на 100 л. со сверхпроводящим магнитом. Это не только технически тяжело осуществимо, но и не имеет смысла. Дабы избежать подобных трудностей и нужна одноградусная камера: маленький, теплоизолированный объём, соединённый через гидравлическое сопротивление (дроссель) с основной массой  $^4\text{He}$ .

Остановимся на каждой детали немного подробнее.

#### 2.1.1 Камера

В нашем случае камера представляет собой медную трубку ( $\varnothing 3 \times 1\text{mm}^2$ ) длиной около 10см, предварительно очищенная и отожжённая в вакуумной печи при температуре  $\sim 600^\circ\text{K}$ . Далее трубка аккуратно пролуживается припоем ПОС-60 практически по всей длине, оставляя чистыми концы длиной около 1см с обеих сторон. Далее эта трубка максимально плотно накручивается на тонкостенную трубку из нержавеющей стали, соединяющую сорбционный насос с камерой испарения  $^3\text{He}$ , предварительно за-

луженная на месте накрутки тем же припоем. Далее медная трубка пропаявается по всей площади накрутки, тем самым обеспечивая хороший тепловой контакт. Один конец получившейся камеры соединяется, через нержавеющий тонкостенный патрубок ( $\varnothing 3 \times 0.3 \text{mm}^2$ ), с фланцем вакуумной рубашки и, через него, с трубкой откачки  $^4\text{He}$  внешним насосом. Другой конец так же соединяется с фланцем, но через дроссель, а далее через фильтр с внешним объёмом. Теплоизоляция одноградусной камеры обеспечивается нержавеющим патрубком и дросселем.

## 2.1.2 Дроссель

Дроссель представляет собой тонкий длинный капилляр из слабо теплопроводящего металла (в нашем случае мельхиора), для компактности скрученный в виде пружины, с напаянными серебряным припоем на концы (с отступом  $\sim 1 \text{cm}$  от края) латунными «переходниками», для удобства дальнейшего соединения с остальными узлами. Так как достаточно тонкие капилляры промышленность не выпускает, их приходится тянуть самостоятельно из более крупных. Однако прежде чем тянуть, стоит разобраться до каких пор, основываясь на необходимом гидравлическом сопротивлении.

Уравнение для требуемого импеданса имеет вид:

$$Z = \frac{\Delta P}{\dot{V} \eta}$$

где  $\Delta P$  - перепад давлений (от 760 Torr до 1 Torr), необходимый для обеспечения объёмной скорости течения  $\dot{V}$  жидкости с вязкостью  $\eta$ . Стандартное значение, для  $\dot{V} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$  составляет  $Z \sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$ .

Для ламинарного потока в трубе круглого сечения диаметром  $d$  и длиной  $l$  импеданс  $Z$  равен:

$$Z = 128 \frac{l}{\pi d^4}$$

Так как слишком громоздкий дроссель делать нет смысла, были выбраны параметры:  $l = 20 \text{cm}$ ,  $d = 100 \mu\text{m}$ ,  $Z = 8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$

От импеданса зависит минимальная достижимая температура и холодопроизводительность, для нашего  $T_{min} \sim 1.5^\circ \text{K}$ .

Сам капилляр изготавливался методом волочения - многократным протягиванием мельхиоровой трубки ( $1.5 \times 0.5 \text{mm}^2$ ) через серию фильер: специальных матриц с отверстиями точно определенного диаметра, постепенно уменьшающимися с малым шагом  $\sim 0.01 \text{mm}$  и менее. Таким образом, необходимо протащить изначальный капилляр более 150 раз, но после каждого раза материал становится всё более жёстким и хрупким. Дабы предотвратить появление трещин, после каждых 50 циклов капилляр отжигался в вакуумной печи при температуре  $\sim 600^\circ \text{K}$ .

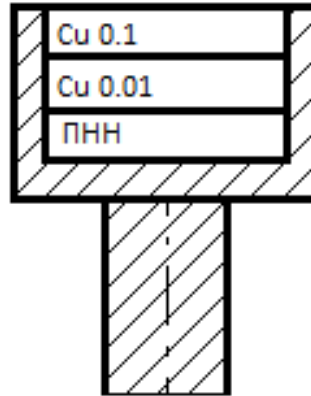


Рис. 2.1: Схема фильтра

### 2.1.3 Фильтр

Ввиду малого внутреннего диаметра ( $100\mu\text{m}$ ) дросселя, он может очень легко забиться и, таким образом, испортиться. Контролировать чистоту внешнего дьюара и гелия до такой степени не представляется возможным. Значит необходимо, чтобы гелий, забираемый в градусную камеру предварительно был отфильтрован. Для этих целей нами был изготовлен трехступенчатый фильтр (см. рис.2.1). Первая и вторая ступени представляют собой «таблетки» из сильно спутанных медных проводов, разных диаметров (0.1 и 0.01 mm соответственно). Третья ступень изготовлена из пористого наноструктурного никеля (ПНН) с размером пор не более  $10\mu\text{m}$  [8]. Эти три ступени накладываются друг на друга и плотно закрепляются в корпусе из нержавеющей стали.

Достаточную степень фильтрации могли обеспечить и более простые фильтры на бумажной или поролоновой основе, однако в условиях низких температур хотелось использовать гидрофобные материалы, дабы минимизировать возможность попадания воды в дроссель.

## 2.2 Откачка паров $^3\text{He}$

### 2.2.1 Сорбционный насос

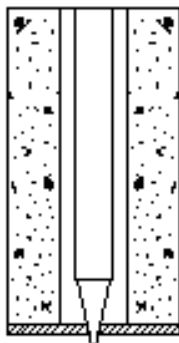


Рис. 2.2: Схема сорбционного насоса

Сорбционный насос представляет собой трубку ( $\varnothing 27 \times 0.5 \text{mm}^2$ ) из нержавеющей стали со вставленной внутрь латунной гофрированной сеткой. Между ними засыпан сорбент: активированный уголь ( $\sim 20 \text{cm}^3$ ) (см. рис. 2.2). Сверху система закрывается припаянным к ней сильфоном с иглой на нижней его части, которая, в свою очередь затыкает отверстие в нижней части насоса, через которую он соединяется с объёмом ванны испарения  $^3\text{He}$ . Насос открывается и закрывается механически, «из комнаты», вдавливая винтовым шкантом сильфон, который в свою очередь иглой перекрывает соединяющее отверстие. Вся система в целом закрыта снаружи защитной обечайкой.

Производительность такого насоса составляет  $\sim 2$  литра в секунду, и он позволяет поддерживать минимальную температуру до 5 часов.

### 2.2.2 Камера $^3\text{He}$

Ванна для  $^3\text{He}$  объёмом  $\sim 3 \text{cm}^3$  выполнена из чистой бескислородной меди. Внутри камеры, для увеличения площади теплообмена, напрессован и спечён порошок чистой мелкодисперсной меди. Нижняя крышка со стержнем с винтовой резьбой М6, для сохранения тепловой однородности камеры в целом, припаяна к остальной ванне серебряным припоем. Сверху к камере припоем ПОС-60 припаяна трубка из нержавеющей стали, соединяющая объём  $^3\text{He}$  с сорбционным насосом, к которой снаружи так же крепится градусная камера.

## 2.3 Степень размагничивания

### 2.3.1 Камера с солью

Камера для самой соли выполнена из чистой бескислородной меди в виде цилиндрической «коробки» с крышкой. Она выполняет по большей части конструкционную роль и обеспечивает высокую теплопроводность между парамагнитной солью и другими узлами. Серьезной проблемой при работе с солью является её низкая теплопроводность. Из-за этого при размагничивании сама соль охлаждается, но только её малая часть участвует в охлаждении всего остального-корпуса и образца, чего оказывается недостаточно. По этой причине, для повышения эффективности подведения тепла к большому объёму, соли используются в виде порошков, которые засыпаются в специально подготовленную форму, с множеством тонких ( $\phi \sim 0.01\text{mm}$ ) медных проводников, равномерно занимающих объём формы и выходящих через небольшое отверстие с одной из сторон формы. В итоге эти медные хладопроводы засыпаются солью, после чего она пресуется силой в несколько тонн. Таким образом получается своеобразная таблетка с «хвостом» из медных проводов. Эта таблетка помещается в камеру и плотно прижимается верхней крышкой так, чтобы обеспечить хороший прижимной контакт хладопроводов таблетки с дном камеры.

Иногда подобную таблетку из парамагнитной соли делают не из порошка, а путем выращивания кристалла (в основном ЦМН) сразу в матрице из 50000 медных проволочек [9], но эту технологию ещё предстоит освоить.

### 2.3.2 Сверхпроводящий тепловой ключ

Тепловой ключ было решено делать сверхпроводящего типа. В нашем случае он представляет собой индиевую проволоку ( $\phi 1\text{mm}$ ), проходящую внутри корпуса из тонкостенной трубки ( $\phi 10 \times 0.3\text{mm}^2$ ) из нержавеющей стали. Индий соединяет собой две медные крышки с необходимыми конструктивными элементами соединения. Индий был выбран по причине довольно высокой температуры сверхпроводящего перехода ( $T_c = 3.4^\circ\text{K}$ ) и большого критического магнитного поля ( $H_c = 0.03\text{T}$ ). Ну и, самое главное, его теплопроводности в нормальном и сверхпроводящем состоянии при температуре менее  $1^\circ\text{K}$  отличаются более чем в  $10^4$  раз.

На корпус ключа имеется возможность намотать соленоид, для более качественного управления ключом, однако это не является обязательным, так как ключом можно управлять и основным магнитом за счёт того, что ключ расположен достаточно далеко от его центра.

# Заключение

В ходе работы была сделана низкотемпературная установка, позволяющая проводить исследования различных материалов в области низких температур (вплоть до  $0.02^{\circ}\text{K}$ ) и при больших магнитных полях ( $\sim 8\text{T}$ ). Таким образом этот криостат удовлетворяет первоначальным требованиям и подходит для исследования сверхпроводящих свойств тонких плёнок алюминия (как то критическая температура, критическое магнитное поле и критический ток).

Важной особенностью данной криовставки является её блочная структура: каждый узел является съёмным. Такая конструкция позволяет менять конфигурацию системы под конкретные измерения определенных образцов.

Кроме прочего, такой криостат позволяет калибровать терморезисторы по первичным термометрам с высокой точностью, так как все ступени охлаждения позволяют определить температуру в разных областях по своим параметрам, таким как давление насыщенных паров или магнитная восприимчивость.

Кроме того, было подготовлено отдельное помещение, со всеми необходимыми коммуникациями (гелиевая и откачные сети) и оборудованием для проведения измерений. Были изготовлены различные дополнительные приборы: гелиевый сверхпроводящий уровнемер; стабильный источник тока на  $1\mu\text{A}$  для низкотемпературной термометрии, обеспечивающий низкий теплоподвод; высокочастотные низкотемпературные фильтры, также понижающие теплоприток извне по измерительным проводами повышающие точность измерений электрических свойств; другие сопутствующие приборы и коммуникации.

# Приложения



Рис. 2.3: Фото верхней части вставки



Рис. 2.4: Фото нижней части вставки

# Литература

- [1] Boris S. Karasik, Christopher B. McKitterick, Daniel E. Prober, "Monolayer graphene bolometer as a sensitive far-IR detector Proc.SPIE Int.Soc.Opt.Eng. 9153, 2014.
- [2] Shalnikov, A. Superconducting Thin Films, Nature, V.142 - P. 74(1938).
- [3] Лев Самойлович Палатник, Игорь Исаакович Папилов, "Эпитаксиальные плёнки", "Наука", 1971.
- [4] Кейлин В.Е., Клименко Е.Ю., Самойлов Б.Н., ПТЭ №1, 216(1971)
- [5] Савельев Б.И., Цымбаленко В.Л., ПТЭ №4, 223(1987)
- [6] Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В., Инертные газы, АТОМИЗДАТ, 1964
- [7] Pobel F., Matter and Methods at Low Temperature, Springer-Verlag, 1992
- [8] Некрасов Б.В. Основы общей химии, Химия, 1973
- [9] Kirk W.P., Brookhaven National Laboratory Report No. 14363, Upton, New York, 1970