

И. А. Архаров, С. С. Кошелев,  
Д. А. Сергацков, Р. Карканьо

## **ВЫБОР МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НИОБИЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОСТОЯНИИ**

*Исследование теплопроводности ниобия необходимо для улучшения характеристик СВЧ резонаторов. Изучены особенности измерения теплопроводности ниобия в сверхпроводящем состоянии. Проведен анализ существующих методов измерения теплопроводности при низких температурах. Выбран метод, позволяющий исследовать теплопроводность ниобия при температурах ниже 10 К.*

**E-mail: 20772@mail.ru**

**Ключевые слова:** сверхпроводящий ниобий, теплопроводность, низкие температуры.

Повышение эффективности существующих ниобиевых резонаторов требует тщательного исследования изменения свойств материала в процессе технологической обработки. Одним из ключевых факторов, влияющих на характеристики резонатора, является распределение температур. Изменение теплопроводности в процессе изготовления определяет температурное поле в резонаторе [1]. Поставленная задача [1] исследования теплопроводности ниобия в сверхпроводящем состоянии накладывает определенные требования на выбор подходящего метода. Поэтому необходимо провести тщательный анализ существующих методов и области их применения.

**Выбор метода измерения теплопроводности.** Для экспериментального определения теплопроводности твердого тела существуют различные методы измерения в зависимости от требуемого диапазона температур и типа материала. Все методы измерения теплопроводности можно разделить на две группы — стационарные и нестационарные. Стационарные методы характеризуются независимостью распределения температуры от времени, и теплопроводность определяется из результатов измерения теплового потока через образец и температурного градиента после достижения теплового равновесия. При нестационарном методе распределение температуры в образце меняется со временем, и измерение скорости изменения температуры, определяющей температуропроводность, заменяет измерение теплового потока. Теплопроводность затем вычисляют из температуропроводности, используя имеющиеся данные о плотности и удельной теплоемкости испытуемого материала.

**Стационарные методы измерения теплопроводности.** Стационарные методы различаются по форме исследуемого образца (цилиндр, диск, сфера), по способу подвода теплоты (нагреватель, эф-

фект Джоуля, термоэлектрический эффект) и по направлению теплового потока (осевой и радиальный). Одна из первых задач, которые требуется решить при изучении теплопроводности материала, — обеспечение контролируемого теплового потока в заданном направлении через образец, чтобы граничные условия, принятые в теории, совпадали с реальными. Самым простым методом получения контролируемого теплового потока является использование образца в виде поллой сферы с нагревателем, расположенным в центре. Таким образом, теплота от нагревателя распространяется равномерно в радиальном направлении без потерь. С теоретической точки зрения этот метод позволяет достичь максимальной точности измерения. Однако существует ряд практических трудностей, таких как изготовление полого сферического образца и сферического нагревателя, который создает равномерный тепловой поток со всей своей поверхности, и размещение термометров вдоль сферических изотерм, которые ограничивают применимость этого метода. Теплопроводность определяется по формуле

$$k = \frac{q \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)}{4\pi (T_1 - T_2)},$$

где  $q$  — плотность теплового потока;  $T_1$  и  $T_2$  — температуры на внутренней и внешней поверхностях полого шара с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ .

Измерение теплопроводности эллипсоида происходит таким же образом, однако имеет некоторые преимущества перед измерением для сферы. Основным из них является удобство использования термопар для измерения температуры, так как изотермы на поверхности эллипсоида вблизи малой полуоси находятся в одной плоскости, что позволяет избежать дополнительных погрешностей в проводах термопары. Если обозначить за  $a$  половину фокусного расстояния эллипсоида,  $T_1$  и  $T_2$  — температуры, измеренные на радиусах  $r_1$  и  $r_2$  соответственно, то теплопроводность можно определить из соотношения [2]

$$k = \frac{q}{8\pi a (T_1 - T_2)} \ln \left( \frac{\sqrt{(a^2 + r_2^2)} - a}{\sqrt{(a^2 + r_2^2)} + a} \frac{\sqrt{(a^2 + r_1^2)} + a}{\sqrt{(a^2 + r_1^2)} - a} \right).$$

Несмотря на указанное выше преимущество, данный метод так же редко используется, так как имеет те же недостатки, что и метод измерения теплопроводности сферы.

Использование объемного трехмерного образца значительно ограничивает возможности исследования, так как к нему невозможно применить методы обработки, которым подвергается ниобиевый резонатор. Для крупнокристаллических образцов неравномерная зернистая

структура будет проявлять анизотропические свойства [3], лишая этот метод преимуществ

В образцах в форме цилиндра нагреватель или приемник теплоты помещается в коаксиальное сквозное отверстие в центре в зависимости от желаемого направления радиального теплового потока. Чаще всего изоляция на торцах цилиндра не применяется в связи с малостью тепловых потерь. При использовании образцов большой длины измерения проводят лишь для небольшого участка ближе к середине цилиндра. Вместо цилиндрического образца можно использовать набор идентичных образцов-дисков с отверстием посередине.

Теплопроводность при таком методе измерения определяется из соотношения

$$k = \frac{q \ln(r_2/r_1)}{2\pi l (T_1 - T_2)},$$

где  $l$  — длина центрального нагревателя,  $T_1$  и  $T_2$  — температуры, измеренные на радиусах  $r_1$  и  $r_2$  соответственно.

Для исследования материалов с низкой теплопроводностью также применяют метод радиального теплового потока [4]. Для образцов в форме диска теплотери в радиальном направлении и время достижения теплового равновесия снижаются с уменьшением отношения длины образца к его диаметру. Размеры образца в зависимости от материала могут быть от одного до нескольких десятков сантиметров.

При определении теплопроводности используется закон Фурье для стационарного теплового потока. Потери теплоты через боковую поверхность могут быть уменьшены теплоизоляцией боковой поверхности или при использовании большого образца, лишь малая часть которого используется для измерения. Существует два вида компоновки для этого метода — с одним или двумя образцами, имеющими нагревательный диск между ними.

Несмотря на то что данный метод используется в первую очередь при измерении теплопроводности теплоизоляторов при температурах выше комнатной, возможно его использование и для поставленной задачи. При понижении температуры электроны, образующие куперовские пары, перестают вносить свой вклад в теплопроводность, вследствие чего теплопроводность начинает убывать  $\sim T^{-3}$ . Ниобий для изготовления резонаторов поставляется в виде листов, что позволяет изготавливать достаточно крупные образцы для повышения точности измерения. В исследовании [3] анизотропных свойств крупнокристаллического ниобия была использована эта методика для определения термического сопротивления в направлении от внутренней стенки резонатора к внешней.

Метод измерения теплопроводности Форбса основан на двух отдельных экспериментах: статическом и динамическом или эксперименте охлаждения. В условиях статического эксперимента к образцу подводится теплота от нагревателя, которая отводится излучением или конвекцией. В динамическом эксперименте образец охлаждается от определенной заданной температуры. Заменяя  $\Delta x/\Delta T$  в законе Фурье и дифференцируя полученное уравнение, можно выразить теплопроводность как

$$k = \frac{1}{A} \frac{dq}{dx} \frac{1}{d^2T/dx^2}.$$

Статический эксперимент дает данные о величине  $d^2T/dx^2$ , а потери теплоты в процессе охлаждения определяются из соотношения

$$\frac{dq}{dx} = AC \frac{dT}{dx},$$

где  $\frac{dT}{dx}$  — скорость охлаждения образца, а  $C$  — его удельная теплоемкость. Данный метод редко используется для низкотемпературных исследований [2, 5] теплопроводности, так как трудности обеспечения стационарных условий для этого эксперимента снижают точность измерений, ограничивая применимость этого метода.

В ряде исследований [6, 7] образцы нагреваются за счет электрического тока, проходящего через образец. Поэтому эти методы применимы только к материалам, являющимся хорошими проводниками. Кроме того, чаще всего эти методы позволяют определить теплопроводность по значениям электропроводности материала. Методы непосредственного электрического нагрева имеют ряд преимуществ. Они позволяют использовать измерительные стенды простой конструкции и небольшие образцы, требуют меньше времени для установления теплового равновесия, а также позволяют определять ряд других физических свойств испытуемого материала.

Одним из таких методов является метод Кольрауша, в соответствии с которым образец в виде стержня с тепловой изоляцией вокруг боковой поверхности нагревается пропущенным через образец током. Если оба конца стержня поддерживаются при постоянной температуре, то теплопроводность может быть вычислена по формуле

$$k = \frac{1}{8\rho} \frac{(V_1 - V_3)^2}{(T_2 - T_1)},$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление;  $V_1$  и  $V_3$  — потенциалы в точках 1 и 3, равноудаленных от центральной точки 2;  $T_1$  и  $T_2$  — температуры в точках 1 и 2.

Продолжением этого метода стал разработанный квазистационарный  $3\omega$  метод измерения теплопроводности и теплоемкости [8], в котором используется переменный ток вместо постоянного. Этот метод позволяет одновременно и независимо определить теплопроводность и теплоемкость образца. Переменный ток, пропускаемый через образец с частотой  $\omega$ , и создает колебания температуры образца с частотой  $2\omega$ . Сопротивление образца, зависящее от температуры, также изменяется с частотой  $2\omega$ . Таким образом, напряжение на концах будет изменяться с частотой  $3\omega$  в соответствии с соотношением

$$V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 \rho_e \rho'_e}{\pi^4 \kappa \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \left(\frac{L}{S}\right)^3,$$

где  $V_{3\omega}$  — среднеквадратическое значение измеряемого напряжения;  $I$  — среднеквадратическое значение тока;  $\rho_e$  — удельное электрическое сопротивление,  $\rho'_e \equiv (d\rho_e/dT)$ ;  $\kappa$  — теплопроводность образца;  $\gamma$  — характеристическая постоянная времени для процесса радиальной теплопроводности:

$$\gamma \equiv \frac{L^2 \rho C_p}{\pi^2 \kappa},$$

где  $L$  — длина образца,  $C_p$  и  $\rho$  — удельная теплоемкость и плотность материала. Значения теплопроводности и теплоемкости определяются подгонкой кривой к экспериментальным данным. В некоторых вариациях этого метода используется металлическая полоска, прикрепленная к образцу, которая служит одновременно нагревателем и термометром. Для получения более точных результатов при использовании этого метода необходимо, чтобы соотношение длины и диаметра  $l/d \geq 500$ . Данный метод широко использовался в последние 10 лет для определения теплопроводности новых материалов при низкой температуре [9, 10]. Одним из его преимуществ является возможность измерения теплофизических свойств малых образцов массой  $\sim 10^{-9}$  г [8]. Недавние исследования [11] показали, что информацию о теплопроводности можно получить, проводя измерения также на частотах  $2\omega$  и  $\omega$ . Несмотря на все достоинства этих методов, они не подходят для измерения теплопроводности сверхпроводящего ниобия по нескольким причинам. Использование переменного тока для нагрева ниобия в сверхпроводящем состоянии будет создавать поверхностные токи в образце и распределение теплоты, отличающееся от рассматриваемого в этом методе. При выборе платиновой проволоки для нагрева образца высокая погрешность измерения будет обусловлена низкой чувствительностью платины как термометра. Для характерной толщины листового ниобия  $\sim 3$  мм минимальная длина образца составит

1,5 м. Это не позволяет использовать данный метод для исследования зависимости теплопроводности от химической и тепловой обработки.

Для подвода теплоты к образцу может быть использован эффект Пельтье [2]. При пропускании тока через образец в результате термоэлектрического эффекта создается градиент температур. В стационарном состоянии теплота, выделяемая на горячем конце образца, будет сбалансирована отводом теплоты теплопроводностью через образец. Таким образом, теплопроводность может быть вычислена из тепловой мощности, обусловленной эффектом Пельтье  $\pi I$  ( $\pi$  — коэффициент Пельтье), перепада температур на концах образца  $\Delta T$ , площади поперечного сечения  $A$  и длины  $l$ :

$$k = \frac{\pi I l}{A \Delta T}.$$

Значение коэффициента Пельтье ( $\pi = ST$ , где  $S$  — коэффициент Зеебека) может быть получено измерением коэффициента Зеебека как разности потенциалов после того, как температурный градиент стабилизируется.

При прохождении тока через образец в нем также будет выделяться джоулева теплота. Однако можно достичь уменьшения выделяемой теплоты уменьшением пропускаемого тока, так как джоулева теплота пропорциональна  $I^2$ , в то время как теплота, выделяемая в результате эффекта Пельтье, пропорциональна  $I$ . Несмотря на простоту этого метода его недостатком для низкотемпературных исследований является уменьшение значения коэффициента Пельтье с понижением температуры. В сверхпроводящем состоянии термоэлектрические эффекты Джоуля, Пельтье и Томсона не проявляются.

Для сравнительного метода [12] используется образец из материала с заранее известной теплопроводностью, который соединяется с изучаемым образцом последовательно по отношению к направлению распространения теплового потока. Таким образом, через оба образца должен проходить одинаковый поток теплоты. В таких идеальных условиях теплопроводность изучаемого образца может быть получена из соотношения

$$k = k_r \frac{A_r (\Delta T / \Delta x)_r}{A (\Delta T / \Delta x)},$$

где индекс  $r$  соответствует образцу с известной теплопроводностью. В зависимости от условий эксперимента применяются как длинные, так и короткие образцы.

Преимущества сравнительного метода заключаются в простой конструкции экспериментального стенда, более простой технологии получения образцов и легкости в измерении. Недостатками этого метода являются дополнительные погрешности, связанные с измерением

температуры в дополнительных точках, трудности, связанные с изолированием двух соединенных образцов, и низкая точность вследствие погрешности измерения теплопроводности известного образца, несоответствия теплопроводностей образцов и дополнительного термического сопротивления в месте контакта двух образцов.

Влияние теплопроводности ниобия на характеристики СВЧ резонатор велико, поэтому даже небольшие изменения теплопроводности могут приводить к резкому снижению добротности колебательного контура. Низкая точность измерений, обусловленная этим методом, ограничивает возможности исследования зависимости теплопроводности от содержания и расположения примесных атомов и соединений в ниобии.

Сравнительный метод также применим к образцам в форме диска [2]. К диску с известной теплопроводностью по периметру подводится теплота. Исследуемые диски с постоянной температурой располагаются сверху и снизу от него, обеспечивая отвод теплоты. В таком случае тепловой поток в первом диске не будет радиальным по направлению к центру диска, так как теплота также протекает через два исследуемых диска. В результате в стационарном состоянии температура первого диска будет уменьшаться к центру и скорость уменьшения температуры будет зависеть от теплопроводности исследуемых материалов.

Различие теплопроводностей двух исследуемых дисков будет неизбежно приводить к дополнительной погрешности измерения. Необходимо также учитывать неизвестное термическое сопротивление контакта двух дисков. Как и другие методы, использующие образцы с заранее известной теплопроводностью, этот метод имеет пониженную точность и не пригоден для данного исследования.

Одними из самых распространенных являются методы с осевым направлением теплового потока. Схема измерения устроена таким образом, чтобы тепловой поток шел вдоль оси образца — стержня. Потеря или приток теплоты за счет излучения подавляется либо анализируется после измерения. Для стационарного теплового потока без дополнительных теплопотерь и теплопритоков, теплопроводность определяется из одномерного закона теплопроводности Фурье

$$k = \frac{-q\Delta x}{A\Delta T},$$

где  $k$  — средняя теплопроводность, соответствующая температуре  $1/2(T_1 + T_2)$ ,  $\Delta T = T_1 - T_2$ ;  $q$  — плотность теплового потока;  $A$  — площадь поперечного сечения образца;  $\Delta x$  — расстояние между точками с температурами  $T_1$  и  $T_2$ .

Наиболее простым вариантом этого метода является измерение температурного градиента в вытянутом образце с одномерным потоком тепла. Этот метод применяется для исследования теплопроводности хороших проводников теплоты для всех температур ниже комнатной. Теплота подается к образцу при постоянной температуре на одном конце, в то время как другой конец прикреплен к стоку теплоты при более низкой постоянной температуре. Теплопотери и теплопритоки в радиальном направлении должны быть незначительны. Для определения теплопроводности из уравнения Фурье необходимо измерить значение теплового потока через образец, площадь поперечного сечения образца, температуры как минимум двух точек стержня и расстояние между этими точками.

Для измерений при криогенных температурах потери теплоты в радиальном направлении не играют серьезной роли, поэтому теплоизоляция для таких измерений не является необходимой. Измерения проводятся под высоким вакуумом для уменьшения теплопритока за счет конвекции и теплопроводности. В отдельных случаях может быть использован экран для снижения теплопритоков за счет излучения. В качестве нагревателя чаще всего используются катушки из тонкой проволоки, намотанной на образец для уменьшения термического сопротивления контакта, или угольные резисторы [13].

Величина теплового потока может быть определена из измерения мощности, подаваемой на нагреватель, или теплового потока на холодном конце образца при помощи калориметра или датчика теплового потока. Для уменьшения потока теплоты через провода, питающие нагреватель и термометры, необходимо делать их из материала с низкой теплопроводностью. Этот метод является самым распространенным в низкотемпературной технике [13–16]. Во всех экспериментах по измерению теплопроводности сверхпроводящего ниобия использовали этот метод. Отличие современных исследований [16, 17] от описанной схемы состоит в том, что изученные образцы имели низкое соотношение  $l/d = 4$ . Использование коротких образцов привело к двумерному распространению теплоты в образце. Дополнительный термометр, расположенный посередине образца, позволяет в последующем анализе исключить влияние поперечного температурного градиента.

**Нестационарные методы измерения теплопроводности.** При нестационарных методах измерения температурное распределение в образце меняется во времени. Скорость изменения температуры в определенных местах образца измеряется в течение эксперимента и позволяет определять теплопроводность без измерения теплового потока. В общем случае эти методы определяют температуропроводность материала, из которой в дальнейшем может быть получено зна-



чение теплопроводности для известных плотности и удельной теплоемкости испытуемого материала.

В методе периодичного теплового потока теплота подводится с определенным фиксированным периодом так, что тепловая волна, которая распространяется в толще образца с тем же периодом, постепенно затухает. Таким образом, температуропроводность может быть определена из измеренного падения амплитуды или сдвига по фазе тепловых волн между определенными точками на образце. В большинстве подобных методов применяется осевое направление тепловой волны, хотя и радиальные методы также существуют.

Наиболее распространен метод, в котором теплота подводится по синусоидальному закону к середине стержня, а температура измеряется на расстоянии  $l$  от центра образца. Из этих измерений зависимости температуры от времени могут быть определены скорость  $v$  и уменьшение амплитуды  $\delta$  тепловой волны. Температуропроводность рассчитывается из соотношения

$$D = \frac{vl}{2 \ln \delta}.$$

Другой метод основан на импульсном подводе теплоты к образцу. В большинстве случаев для передачи энергии на поверхность тонкого диска используется лазер. Затем температура на обратной стороне диска измеряется как функция времени. Температуропроводность вычисляют, исходя из толщины образца  $l$  и характеристического времени  $t_{1/2}$ , за которое обратная сторона диска достигает половины своей максимальной температуры, по соотношению

$$D = 1,37l^2 / \pi^2 t_{1/2}.$$

При использовании перемещаемого источника теплоты в образце трубчатой формы создается квазистационарное распределение температуры. В процессе движения источника теплоты температура точки, удаленной от торцов цилиндра, регистрируется как функция времени. На основе этих данных строится кривая логарифма изменения температуры со временем. Температуропроводность может быть определена при задании скорости перемещения источника теплоты  $v$  и углов наклона повышения ( $P_r$ ) и снижения ( $P_f$ ) на графике изменения температуры согласно соотношению

$$D = \frac{v^2}{P_r + P_f}.$$

Все эти методы достаточно редко применяются для исследования теплопроводности [2]. Использование значений теплоемкости вносит

дополнительную погрешность в измерение. Для решения поставленной задачи нестационарные методы не применяются, так как не позволяют обнаружить корреляцию между фоновым пиком теплопроводности и изменением теплоемкости.

**Выводы.** В рамках поставленной задачи [1] будет исследована зависимость теплопроводности от содержания примесей и термической обработки материала, а также корреляция возникновения фонового пика и соответствующих изменений теплоемкости сверхпроводящего ниобия. Проведенный анализ показывает, что использование стационарного метода с осевым направлением потока теплоты удовлетворяет всем требованиям эксперимента. Статический паразитный теплоприток к образцу излучением при использовании данного метода исключается при последующем анализе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архаров И. А., Кошелев С. С., Карканьо Р. Основные проблемы термостагирования сверхпроводящих ниобиевых резонаторов (статья в настоящем сборнике).
2. Touloukian Y. S., Powell R. W. et al, Thermal conductivity. Vol. 1, Plenum, 1978.
3. Amrit J. J. of Phys.D, 39, 4472–4477, 2006.
4. Eucken A., Warrentrop H. Z. Elektrochem., 41, 331-7, 1935.
5. Bidwell C.C., Lewis E.J. Phys. Rev., 2, 33, 249-51, 1929.
6. Bailey L.C. Proc. Roy. Soc. (London), A134, 57–76, 1931.
7. Kannuluk W.G., Eddy C. E., Oddie T. H. Proc. Roy. Soc. (London) A141, 159-68, 1933.
8. Lu L., Yi W., Zhang D.L. Rev. Sci. Instr., 2001.
9. Bourgeois O. J. of Appl. Phys., 101, 1, 16104-16104-3, 2007.
10. Huxtable S. T. et al. Appl. Phys. Lett., 80, 10, 2002.
11. Dames C., Chen G. Rev. Sci. Instr., 76, 124902, 2005.
12. Weeks J.L., Smith K.F. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., 203, 1010, 1955.
13. Wasserbach W. Phys. Stat. Sol. (b) 84, 205, 1977.
14. Childs G. E. et al, Thermal conductivity of solids at room temperature and below, NBS, 1973.
15. Gloos K., Mitschka C., Pobell F. Cryogenics, Elsevier, 1990.
16. Chandrasekaran S. K. et al. AIP Conf. Proc., 1434, 976, 2012.
17. Aizaz A. et al. IEEE Trans. on Appl. S., 17, 2, 2007.

Статья поступила в редакцию 3.09.2012