

15 Физические процессы в датчике низкого вакуума типа Пирани

© Е.В. Рутков,¹ О.А. Беляева,² Н.Р. Галль¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² ООО ТЕХНАН,
199155 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2022 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2022 г.

Принято к публикации 15 ноября 2022 г.

С помощью оже-электронной спектроскопии и терморезистивных методов исследованы физические процессы, приводящие к газовому охлаждению нагретых молибденовых нитей в области температур 350–1300 К и давлений 760–10⁻³ Торг, соответствующих диапазону работы вакуумного датчика типа Пирани. В качестве газа был использован азот. Показано, что в области высоких температур (800–1300 К) на поверхности формируется слой хемосорбированного атомарного азота, который не участвует в адсорбционно-десорбционном равновесии при более низких температурах. В области температур 300–400 К на поверхности находятся физадсорбированные молекулы N₂, и охлаждение осуществляется только за счет них. В вакуумном интервале 10⁻³–1 Торг охлаждение нагревателя осуществляется за счет равновесия между потоком падающих и термодесорбирующихся молекул, которое хорошо описывается формулой Герца–Кнудсена и десорбцией первого порядка с энергией активации ~ 0.55 eV. Наоборот, при высоких давлениях, близких к атмосферному, это охлаждение осуществляется за счет термической десорбции молекул газа из практически заполненного монослоя, что снижает ее относительную эффективность на много порядков величины.

Ключевые слова: вакуум, адсорбция, датчик Пирани, молибден, термическая десорбция, азот.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54505.187-22

Введение

Измерение низкого вакуума с помощью датчика, предложенного в 1903 г. Марселио Пирани [1] является общепринятой технологией, широко используемой во всем мире [2–4]. Работа датчика основана на зависимости сопротивления металлической нити, нагреваемой в вакууме, от давления в вакуумной системе. Несмотря на достаточно простую конструкцию, физические процессы, протекающие в датчике, являются весьма нетривиальными и до сих пор не поняты полностью, несмотря на большое число публикаций, посвященных в основном инженерной стороне вопроса [5–8]. В описании этих процессов даже в международных стандартах [2], авторитетных учебниках [9], энциклопедиях [10] и учебных пособиях ведущих инженерно-физических вузов [11] полно ошибок и фигур умолчания.

В самом деле, теплопроводность газа не зависит от давления и чем ниже давление, тем с большей точностью это утверждение справедливо [9]. Марселио Пирани первым показал, что работа датчика определяется именно процессами на границе между поверхностью металлической нити и газом, а именно поток тепла, передаваемый с нити в газ, зависит от давления; тем самым от давления газа зависит и температура нити в условиях постоянства рассеиваемой в ней мощности. Эта зависимость носит монотонный, но сильно нелинейный характер [2], природа которого в рамках современ-

ных представлений не вытекает из первых принципов молекулярно-кинетической теории или теории адсорбции, и описывается введением эмпирического параметра, называемого „коэффициент аккомодации молекул“ [2,9].

Целью настоящей работы является рассмотрение процессов, протекающих в датчике Пирани, с точки зрения современных представлений науки о поверхности и разработке физической картины протекающих процессов.

1. Техника и методы эксперимента

Физические процессы в датчике типа Пирани изучались с использованием молибдена в качестве материала нагревателя и азота в качестве газовой среды.

Эксперименты проводились в двух вакуумных установках.

Первая — сверхвысоковакуумный оже-спектрометр с призмным энергоанализатором, описанный ранее в [12].

Опыты проводили в сверхвысоковакуумных условиях ($P \leq 1 \cdot 10^{-10}$ Торг) в оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \leq 0.1\%$) с призмным энергоанализатором. В качестве образцов использовались прямонакальные текстурированные молибденовые ленты размером $1 \times 0.02 \times 40$ mm, однородные по работе выхода ($e\phi = 4.45$ eV). Ленты очищали прогревом переменным током до $T = 2200$ К в атмосфере кислорода

($P(\text{O}_2) \sim 10^{-5}$ Torr) и в сверхвысоком вакууме. После очистки наблюдали только оже-пики молибдена. Во время очистки ленты текстурировались, и на поверхность выходила грань (100). Температуру лент измеряли: выше 900 К — оптическим микропирометром, а ниже 900 К — с помощью экстраполяции зависимости температуры от тока накала лент. Неоднородность температуры вдоль образца была меньше 10 К на длине 40 мм.

Для измерений использовался оже-сигнал азота с энергией 379 эВ, измерения проводились в режиме реакто-реак. Одновременно измерялся оже-сигнал молибдена на энергии 221 эВ. Форма оже-сигналов адсорбата и подложки соответствовала стандартам [13].

В качестве второй экспериментальной установки использовался вакуумный лабораторный стенд на базе безмаслянного спирального форвакуумного насоса, в который устанавливался экспериментальный образец низковакуумного датчика типа Пирани производства „ООО Технан“ с нагревателем в виде Мо-нити диаметром 150 μm . Вакуум измерялся двумя вакууметрами: ВИТ-2 с датчиком ПМТ4, позволяющим измерять давление в диапазоне $0.1-10^{-3}$ Torr, и баротроном TYRACONT VSC43MV, позволяющим измерять абсолютное давление в диапазоне 760–0.1 Torr. Питание датчика осуществлялось от стабилизированного лабораторного блока Б5-47 постоянным током. На стенде имелся игольчатый натекаль, позволявший плавно изменять давление азота в камере, и порт для присоединения баллона с газом.

Температуру молибденовых нитей для всего диапазона давлений и температур определяли, используя известную формулу $R_t = R_0(1 + \alpha t)$, где $\alpha = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [14]. В области пирометрических температур в высоком вакууме дополнительно использовали микропирометр, причем получено хорошее согласие с температурой, определенной вышеупомянутым способом. Для точного определения сопротивления молибденовой нити использовали четырехпроводную систему, когда питание накала нити было „развязано“ с измерением падения напряжения на ней.

2. Результаты и их обсуждение

Для проведения экспериментов в оже-спектрометр напускался азот с чистотой 10^{-6} до давления $3 \cdot 10^{-5}$ Torr при температуре подложки 300 К, и измерялись интенсивности оже-сигналов азота и молибдена. Никаких иных пиков, кроме пиков азота и молибдена не наблюдалось. При выдержке системы в этих условиях в течение 100 с, что примерно соответствует адсорбционной дозе порядка 3000 L (в Ленгмюрах), на поверхности достигалось насыщение: оже-сигналы азота и молибдена оставались постоянными и не менялись при дальнейшей выдержке в азоте. После этого азот откачивался, и измерялась зависимость обоих оже-сигналов от температуры.

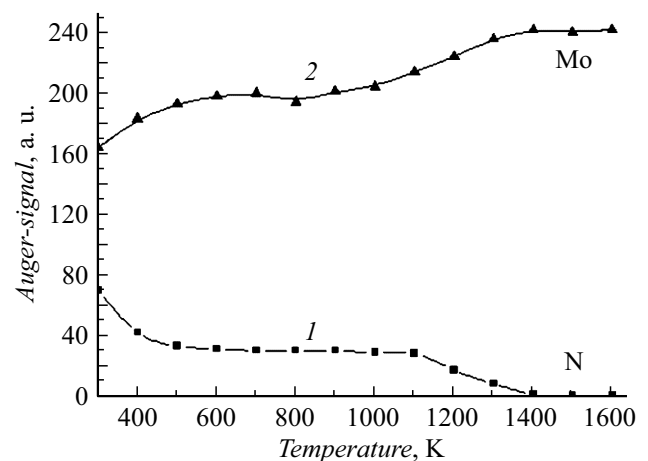


Рис. 1. Изменение оже-сигналов азота (1) и молибдена (2) при прогреве молибденовой ленты в сверхвысоком вакууме после адсорбции азота при комнатной температуре при $P = 1 \cdot 10^{-5}$ Torr в течение 100 с.

Результаты этих измерений представлены на рис. 1. Видно, что при комнатной температуре на поверхности присутствует адсорбированный азот. Даже очень незначительный прогрев до ~ 400 К приводит к удалению части азота с поверхности: интенсивность оже-сигнала азота падает почти вдвое, а оже-сигнал молибдена повышается в ~ 1.2 раза, свидетельствуя об уходе части азота с поверхности, видимо, вследствие термической десорбции. После этого на поверхности остается термостабильное покрытие: оже-сигнал адсорбата и подложки практически не меняются вплоть до 1000 К, после чего начинают уменьшаться. При $T = 1400$ К оже-сигнал азота теряется в шумах, а значение оже-сигнала молибдена выходит на „полочку“, соответствующую чистой поверхности молибдена. Это свидетельствует о том, что поверхность практически свободна от адсорбированного азота.

Видимо, в соответствии с материалами, представленными в [15], можно считать, что в области более высоких температур на поверхности формируется слой хемосорбированного атомарного азота, который не участвует в адсорбционно-десорбционном равновесии при низких T . Наоборот, в области температур 300–400 К на поверхности находится слабосвязанный азот, который легко удаляется с поверхности.

На рис. 2, а представлена зависимость сопротивления молибденовой нити от тока накала в условиях вакуума ($10^{-3}-10^{-8}$) Torr (кривая 1) и при атмосферном давлении азота в камере (кривая 2). Видно, что кривые сильно разнятся — азот заметно охлаждает нить, сопротивление уменьшается, температура понижается. Используя зависимость $R_t = R_0(1 + \alpha t)$, можно определить температуру нити. Например, при $I = 2.2$ А азот при атмосферном давлении (760 Torr) уменьшает температуру нити более чем на 700°C .

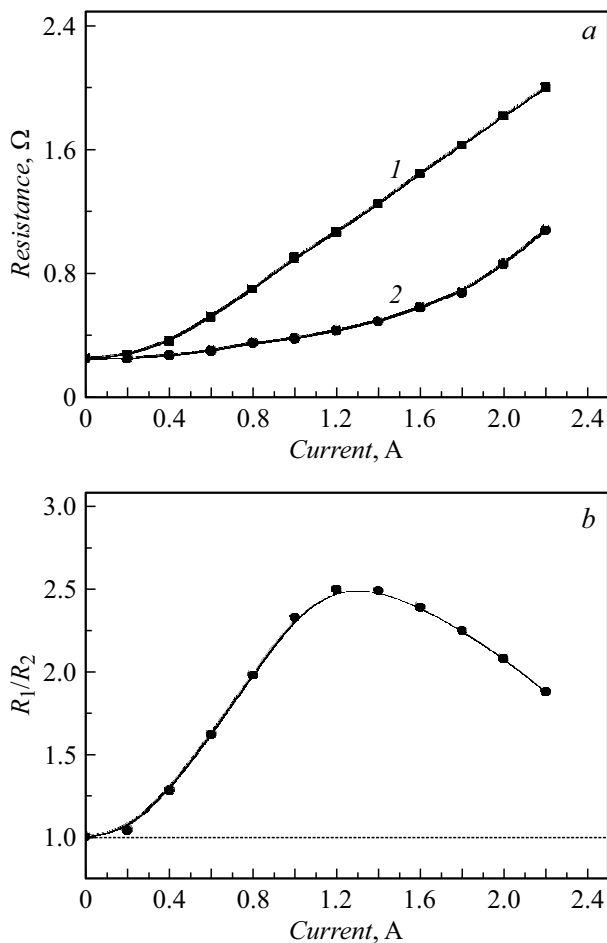


Рис. 2. *a* — изменение сопротивления молибденовой нити диаметром $150\ \mu\text{m}$, длиной $84\ \text{mm}$ от силы тока через нить. Давление в камере (Торр): 1 — 10^{-3} ; 2 — 760 (атмосфера); *b* — зависимость R_1/R_2 от тока через нить диаметром $150\ \mu\text{m}$, длиной $84\ \text{mm}$; R_1 — сопротивление нити при давлении 10^{-3} Торр; R_2 — сопротивление нити при атмосферном давлении 760 Торр.

Рис. 2, *a* удобно представить в виде зависимости R_1/R_2 от тока накала нити, где R_1 — сопротивление нити в вакууме, а R_2 — в атмосфере азота (рис. 2, *b*). Видно, что кривая имеет максимум при $I = 1.2\ \text{A}$, соответствующий $R_1/R_2 = 2.5$. При $I > 1.2\ \text{A}$ отношение R_1/R_2 уменьшается и в принципе теоретически стремится к единице, когда температура нити (излучаемая мощность) столь велика, что эффект от охлаждения азотом резко уменьшается. Очевидно, что сопротивление нити и температура будут существенно зависеть от давления азота в камере.

На рис. 3 показано изменение температуры нити от давления азота в камере при токе накала $I = 0.8\ \text{A}$. Опыт показал, что при $P < 10^{-3}$ Торр температура постоянна, а в области $P = 10^{-3}$ –760 Торр она уменьшается от 470 до 90°C .

Проанализируем результаты опытов, представленные на рис. 3. Известно, что молекулы азота N_2 могут находиться в двух основных состояниях: при средних

температурах адсорбция N_2 носит диссоциативный характер — молекулы разваливаются, атомы занимают центры с сильной связью с энергией связи $\sim 3\ \text{eV}$ на молибдене и 3 – $4\ \text{eV}$ на других металлах (Re, W, Fe) [16]. Концентрация N таких центров близка к концентрации поверхностных атомов металла; например, для грани (100)Mo $N \approx 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$, а вероятное местоположение атома — „ямки“ между четырьмя атомами металла, как это наблюдалось и для других газов, например, кислорода на грани (100)W [16,17]. При низких температурах и тем более при высоких давлениях $P \approx 10$ –760 Торр все сильно связанные центры должны быть заняты атомами азота, и теперь адсорбция молекулярного азота будет носить физадсорбционный характер. Действительно, для молибдена и других металлов энергия связи азота N_2 с поверхностью $\sim 0.5\ \text{eV}$ [16], а концентрация таких слабосвязанных центров, по-видимому, тоже близка к величине $N \approx 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$.

Обсудим физическую картину процессов на поверхности молибденовой нити в контакте с газом (N_2). Известно, что плотность потока газа на поверхность ν определяется выражением [9]:

$$\nu = P(2\pi mkT)^{-1/2}, \quad (1)$$

где m — масса молекулы газа, k — постоянная Больцмана, P — давление газа.

Например, для давления газа $P = 10^{-3}$ Торр и $T = 300\ \text{K}$ $\nu = 2.2 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Тогда для температуры нити $T = 743\ \text{K}$ и $P = 10^{-3}$ Торр (рис. 2) в условиях равновесия поверхностная концентрация атомов азота, находящихся на сильно связанных центрах, будет равна [16]:

$$N = \nu\tau = \nu\tau_0 \exp(E_1/kT). \quad (2)$$

Если положить $\tau_0 = 10^{-13}\ \text{s}$ и $E_1 = 3\ \text{eV}$, то концентрация азота на поверхности $N \gg 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$, т.е. все сильно связанные центры гарантированно будут заняты азотом, и дальнейшее уменьшение температуры при увеличении

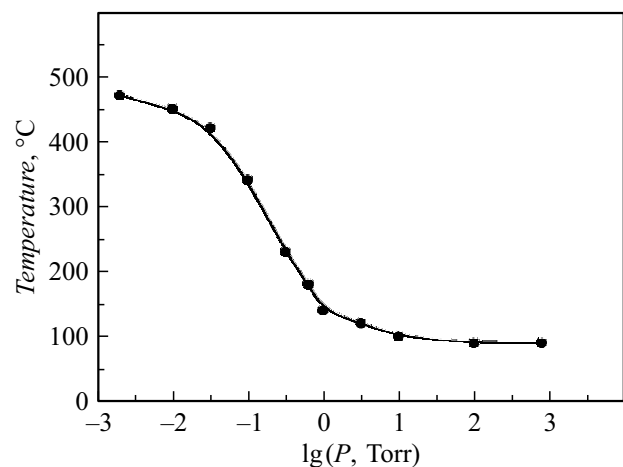


Рис. 3. Изменение температуры молибденовой нити диаметром $150\ \mu\text{m}$, длиной $84\ \text{mm}$ от давления азота в камере в координатах $\lg(P [\text{Torr}])$. Ток через нить — $0.8\ \text{A}$.

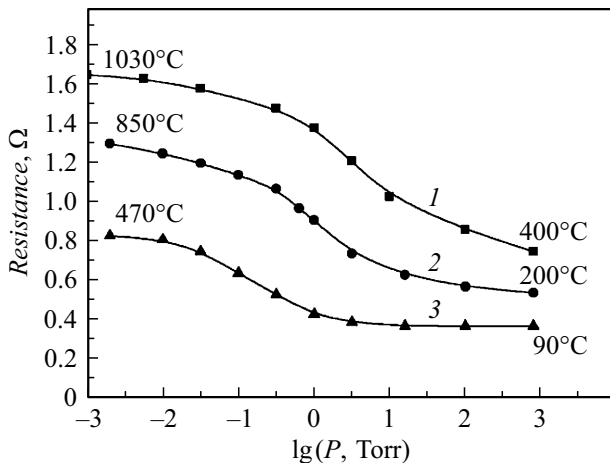


Рис. 4. Изменение сопротивления молибденовой нити диаметром 150 μm, длиной 84 mm от логарифма (десятичного) давления азота в камере. Ток через нить (А): 1 — 1.7; 2 — 1.4; 3 — 0.8.

давления азота в камере будет определяться только молекулярной адсорбцией на слабо связанных центрах. Нетрудно подсчитать, что заметная десорбция азота из сильно связанных центров будет наблюдаться при температурах выше 1100 К, когда время жизни атома азота в хемосорбированном состоянии будет меньше 1 с (рис. 1).

Из рис. 3 также видно, что при давлении $P \geq 1$ Torr температура нити перестает изменяться и достигает величины 90°C, несмотря на значительный рост давления вплоть до атмосферного $P = 760$ Torr. Разумно предположить, что в этих условиях на поверхности достигается максимальная концентрация слабо связанных с ней молекул N_2 и теперь унос тепла от нити определяется не внешним потоком газа на поверхность, как это происходит при низких давлениях (ниже 10^{-1} Torr), а потоком молекул N_2 , термодесорбирующихся с поверхности молибденовой нити. В рассмотренном случае плотность потока с поверхности $\nu_s = N/\tau$, где $\tau = \tau_0 \exp(E_2/kT)$, E_2 — энергия связи молекул N_2 с молибденом, когда все сильно связанные центры заняты атомами азота. Отметим, что большинство поступающих на поверхность молекул N_2 в теплопередаче участия уже не принимают (азот N_2 на азоте).

Если предположить, что, например, для $P = 1$ Torr достигается максимальная концентрация молекул азота на поверхности $N \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $T = 140^\circ\text{C}$ (рис. 3), то в условиях равновесия $\nu = \nu_s = N/\tau$ в предположении $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ можно определить $E_2 = 0.5 \text{ eV}$, что отлично совпадает с литературными данными для системы N_2 -молибден. Обработывая кривые типа представленных на рис. 3 для разных токов накала нити, мы получили величину $E_2 = 0.55 \pm 0.05 \text{ eV}$.

На рис. 4 представлены зависимости сопротивления молибденовой нити от давления азота в камере для

разных токов накала — разная потребляемая мощность $W_1 = IU = I^2R$. Видно, что для $I \geq 1.4 \text{ A}$ „полочка“, которую наблюдали для $I = 0.8 \text{ A}$ (кривая 3), уже не наблюдается. В этом случае выделяемая мощность W_1 на нити не позволяет достигнуть низких температур и максимально возможной концентрации азота N_2 (рис. 4). В этих условиях молибденовая нить может работать как датчик давления в диапазоне $10^{-3} - 760$ Torr.

На рис. 5 представлена расчетная зависимость концентрации поверхностного азота N_2 в слабосвязанном состоянии от давления газа в камере для двух случаев: $I = 0.8$ и 1.7 A ; энергия десорбции азота принималась $E_2 = 0.55 \text{ eV}$. Видно, что в случае $I = 1.7 \text{ A}$ максимальное покрытие достигается только при $P = 760$ Torr.

На рис. 6 представлена зависимость мощности $W_1 = I^2R$ для случая $I = 0.8 \text{ A}$ от давления газа в камере (кривая 1) и расчетная кривая 2 для мощности, „уносимой“ азотом. Поток ν_s молекул азота определялся по формуле (1) с учетом реальной площади s поверхности нити $s = \pi dl = 0.4 \text{ cm}^2$, где d — диаметр нити ($150 \mu\text{m}$), l — ее длина (84 mm). Например, для случая $P = 1$ Torr реальный поток молекул азота составляет $\nu_s = 8.8 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$. Если предположить, что каждая молекула N_2 „уносит“ с поверхности нити энергию $E_1 = kT$, то мощность, „уносимая“ азотом, будет равна $W_2 = \nu_s E_1$.

Для случая $I = 0.8 \text{ A}$ на рис. 6 (кривая 2) представлена зависимость W_2 от давления газа с учетом температуры нити (рис. 3). Видно, что при $P < 10^{-3}$ Torr $W_2 \ll W_1$, и молибденовая нить не может быть использована как датчик давления. При $P > 10^{-3}$ Torr W_2 становится соизмеримой с величиной W_1 , что приводит к изменению температуры (сопротивления) нити.

Отметим еще раз, что при $P > 1$ Torr происходит смена механизма охлаждения нити — „уносимая“ мощность теперь определяется потоком ν_s азота с поверхности (временем жизни азота на поверхности). Ясно также, что

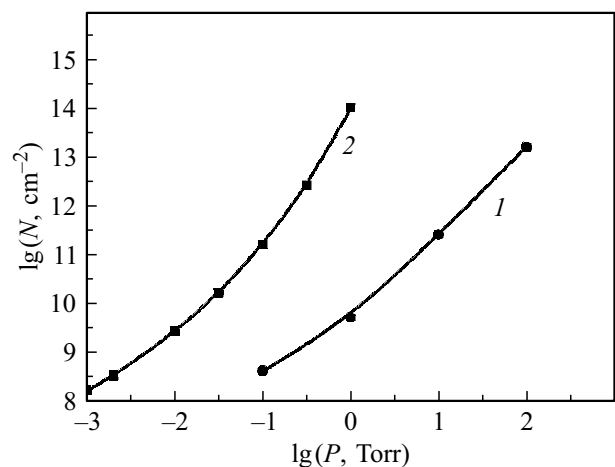


Рис. 5. Расчетное изменение покрытия азотом $\lg(N)$ для молибденовой нити диаметром 150 μm, длиной 84 mm в зависимости от давления азота в камере $\lg(P [\text{Torr}])$. Ток через нить (А): 1 — 1.7; 2 — 0.8.

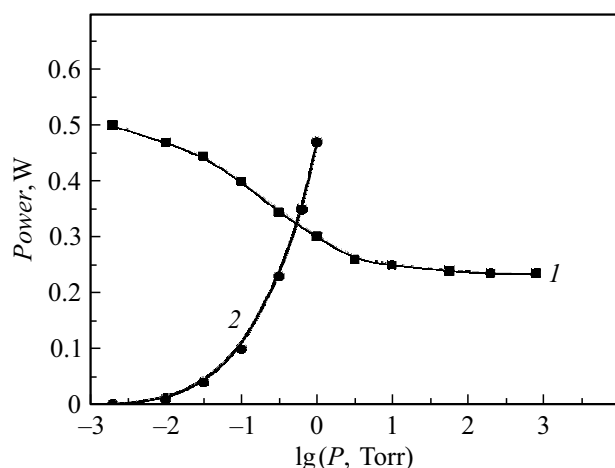


Рис. 6. 1 — изменение мощности, выделяемой на молибденовой нити диаметром 150 μm , длиной 84 mm в зависимости от давления воздуха в камере $\lg(P [\text{Torr}])$. Ток через нить — 0.8 А. 2 — расчетное значение мощности потока газа с поверхности от $\lg(P [\text{Torr}])$.

есть область перехода от одного механизма охлаждения к другому, зависящая от давления газа и температуры нити.

Очевидно, что работа датчика давления типа Пирани чаще всего происходит в атмосфере воздуха, который представляет собой смесь различных газов. Поэтому было интересно и важно повторить опыты в условиях, когда в камеру вместо азота напускали воздух. Известно, что основной вклад в состав атмосферного воздуха вносит азот ($\sim 78\%$). Как и ожидалось, полученные результаты практически полностью совпали с опытами, когда в камеру напускали чистый азот. Вторым по концентрации газа в воздухе является кислород, который по адсорбционно-десорбционным свойствам на металлах близок к азоту [17,18]. Остальные примесные газы, по видимому, не вносят какой-либо существенный вклад в физику процессов работы датчика типа Пирани.

Заключение

Рассмотрена физическая картина при взаимодействии нагретого металла (нити) с газом (азот, воздух), приводящая к изменению сопротивления нити, ее температуры в зависимости от давления газа в камере.

В случае азота представлено несколько механизмов „уноса“ тепла с нагретого образца. При низких давлениях ($1-10^{-3}$ Torr) „унос“ тепла определяется потоком газа извне на поверхность. При давлениях, больших 1 Torr, азот может занять не только сильно связанные центры ($E \approx 3 \text{ eV}$), но и занять все слабосвязанные центры ($E \approx 0.5 \text{ eV}$). В этом случае „унос“ тепла определяется временем жизни молекул азота N_2 на поверхности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Berman. *Total Pressure Measurements in Vacuum Technology* (Academic Press, 1985), Ch. 4.3.
- [2] K. Jousten (editor). *Handbook of Vacuum technology*, 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 016), Ch. 13.5.
- [3] Н.В. Черепнин. *Сорбционные явления в вакуумной технике* (Сов. радио, М., 1973)
- [4] W. Jitschin, S. Ludwig. *Vakuum in Forschung und Praxis*, **16** (1), 23 (2004).
- [5] E.S. Topalli, K. Topalli, S.E. Alper, T. Serin, T. Akin. *IEEE Sensors J.*, **9** (3), 263 (2009). DOI: 10.1109/JSEN.2008.2012200
- [6] J. Chae, J.M. Giachino, K. Najafi. *J. Microelectromech. Syst.*, **17** (1), 193 (2008). DOI: 10.1109/JMEMS.2007.910258
- [7] D. Sparks, N. Najafi, S. Ansari. *IEEE Trans. Adv. Packag.*, **26** (3), 277 (2003). DOI: 10.1109/TADVP.2003.817964
- [8] Y. Cheng, W. Hsu, K. Najafi, C.T. Nguyen, L. Lin. *J. Microelectromech. Syst.*, **11** (5), 556 (2002). DOI: 10.1109/JMEMS.2002.802903
- [9] К. Фура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, К. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (Наука, М., 2006)
- [10] А.М. Прохоров (ред.). *Физическая энциклопедия* (Сов. энциклопедия, М., 1988)
- [11] Н.А. Ворона, А.В. Гавриков. *Современные средства получения и измерения вакуума. Лабораторная работа № 2.3.1Б (кр. описание)* (МФТИ, М., 2019), 2-е изд.
- [12] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ЖТФ*, **72** (4), 113 (2002). [N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Y. Tontegode. *Tech. Phys.*, **47** (4), 484 (2002). DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/1.1470600>]
- [13] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd ed. (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, USA, 1978)
- [14] В. Эспе. *Технология электровакуумных материалов* (ГЭИ, М., 1962), т. 1.
- [15] М. Робертс, Ч. Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ* (Мир, М., 1981)
- [16] I. Tovoshima, G.A. Somorjai. *Catalysis Reviews. Sci. Engineer.*, **19** (1), 105 (1979). DOI: 10.1080/03602457908065102
- [17] И.И. Корнилов, В.В. Глазова. *Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом* (Наука, М., 1967)
- [18] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Г.Л. Плехоткина. *Поверхность*, **3**, 37 (2000).