15.1

Физический механизм регистрации гелия в вакуумном датчике Пирани

© *Е.В. Рутьков*[1], *Е.Ю. Афанасьева*[1], *О.А. Беляева*[2], *Н.Р. Галль*[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] ООО „ТЕХНАН“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru, afanaseva@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2023 г.
В окончательной редакции 11 января 2024 г.
Принято к публикации 11 января 2024 г.

Предложен физический механизм, описывающий работу вакуумного датчика типа Пирани в атмосфере гелия и в гелиево-воздушных смесях. Показано, что скорость охлаждения нагревателя в датчике Пирани определяется отводом тепла атомами гелия, десорбирующимися с поверхности металла, причем атомы гелия уносят существенно больше тепла от поверхности, чем хемосорбированные молекулы атмосферных газов. В случае гелиево-воздушных смесей имеет место конкуренция между атомами гелия и молекулами атмосферных газов за адсорбционные места, приводящая к существенному изменению температуры нагревателя.

Ключевые слова: гелий, атмосферные газы, измерение вакуума, датчик Пирани.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.08.57520.19844

Вакуумные термоэлектрические датчики, предложенные в начале XX века М. Пирани [1], остаются наиболее распространенным средством измерения давлений в интервале 10^3-10^{-3} mbar, т.е. в области „низкого“ вакуума [2,3]. Они также широко используются как „датчики теплопроводности“ газа, позволяя детектировать изменение газового состава для решения различных аналитических и промышленных задач [4].

Между тем еще в начале прошлого столетия стало понятно, что работа данного типа датчиков определяется не теплопроводностью газа, которая с хорошей точностью не зависит от давления [5], а механизмами съема тепла с поверхности нагревателя. До недавнего времени механизм этого процесса был не выяснен, и для его описания использовали „коэффициент аккомодации“, который не имел физического объяснения и вводился в формулу Герца–Кнудсена лишь для согласования ее с измеренными данными.

В нашей недавней работе [6] был предложен механизм, основанный на закономерностях адсорбционно-десорбционного равновесия атмосферных газов на поверхности металлических нагревателей. Он позволяет вполне корректно описывать работу термоэлектрических датчиков в контакте с атмосферными газами. Однако даже незначительная примесь гелия очень сильно искажает результаты измерений.

Целью настоящей работы является рассмотрение молекулярного механизма, который описывал бы закономерности работы датчика Пирани в атмосфере гелия и в гелиево-воздушных смесях в широком интервале давлений и электрофизических параметров датчика.

Эксперименты проводились на вакуумном датчике ТЕХНАН ВВ 2, в котором низковакуумные измерения в режиме Пирани и высоковакуумные в режиме Байарда–Альперта реализованы на одном нагревательном устройстве — иридиевом катоде, активированном окисью иттрия. Длина проволочного нагревателя составляла 50 mm, его диаметр был 100 μm. Часть экспериментов проводилась в самодельной экспериментальной установке, где в качестве материала нагревателя использовались различные металлы: вольфрам, молибден и рений.

Температуру нагревателей в датчике определяли, используя стандартную формулу

$$R_t = R_0(1 + \alpha t),$$

причем для иридия $\alpha = 4.0 \cdot 10^{-3}\,^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ [7]. В пирометрической области данные измерений хорошо согласовывались с температурой, определенной микропирометром.

На рис. 1 представлены зависимости температуры иридий-иттриевого нагревателя от тока накала: кривая *1* измерена в вакууме $p = 10^{-3} \cdot 10^{-7}$ mbar (не зависит от давления); кривая *2* — в атмосфере воздуха $p = 1000$ mbar, кривая *3* — в атмосфере гелия $p_{\mathrm{He}} = 1000$ mbar. Видно, что напуск воздуха или гелия уменьшает температуру нити, причем гелий охлаждает нить гораздо сильнее.

Замена иридий-иттриевого нагревателя на молибденовые или вольфрамовые нити, иридиевые или рениевые ленты также подтверждает очень сильное охлаждение нагревателей в атмосфере гелия.

Зависимость сопротивления нагревателя от давления воздуха или гелия в камере для всех используемых материалов в случае $I = \mathrm{const}$ имеет сложную Z-образную форму. При этом в области давлений $10-10^{-1}$ mbar наблюдается резкая зависимость температуры нагревателя

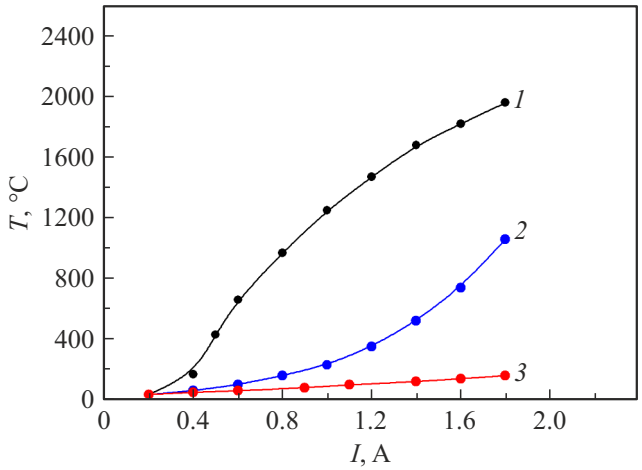

Рис. 1. Зависимости изменения температуры иридий-иттриевого катода от тока накала нити. *1* — вакуум ($p < 10^{-3}$ mbar), *2* — воздух ($p = 1000$ mbar), *3* — He ($p = 1000$ mbar).

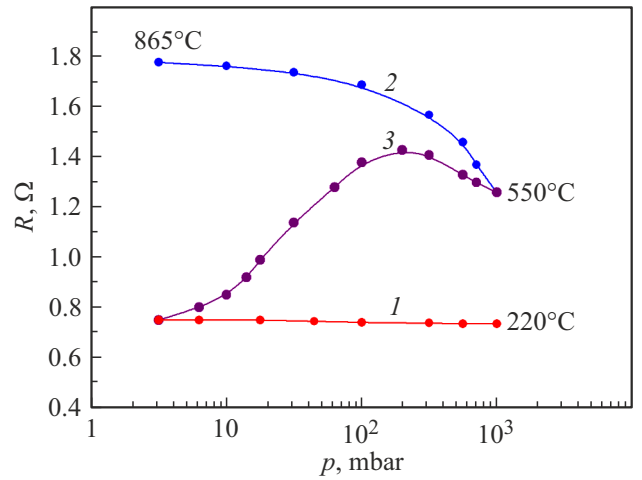

Рис. 2. Изменение сопротивления иридий-иттриевого катода от давления газа в камере для $I = 1.4$ A. *1* — только гелий, *2* — только воздух, *3* — напуск гелия до $p = 4$ mbar и затем воздуха до $p = 1000$ mbar.

от давления газа. Наоборот, при предельно низких и высоких давлениях эта зависимость слаба [6]. Например, в случае гелия в области изменения давлений от 1–4 до 1000 mbar наблюдается плато (кривая *1* на рис. 2). Для сравнения приведен аналогичный график для воздуха (кривая *2* на рис. 2), на котором эта зависимость проявляется гораздо сильнее.

Совместный напуск воздуха и гелия приводит к весьма интересным результатам, проясняющим физическую картину процессов на поверхности катодов при их контакте с газом. Сначала напускался гелий до давления $p_{\mathrm{He}} = 4$ mbar, затем дозированно добавлялся воздух, так что общее давление росло. Видно, что добавление воздуха в гелий снижает эффективность охлаждения нагревателя, и его температура растет (кривая *3* на рис. 2). Однако полностью вклад гелия нивелируется лишь тогда, когда его концентрация составляет менее 0.4% от концентрации молекул атмосферных газов, т. е. при напуске до атмосферного давления.

В случае атмосферных газов отвод тепла от металлического нагревателя осуществляется хемосорбированными на поверхности молекулами ($N_2, O_2, \ldots$) с малой энергией связи $E \approx 0.5$ eV. Отметим, что замена воздуха чистым азотом (99.9%) не приводила к изменению результатов опыта. Как показано в работе [6], при повышении давления до 10–1000 mbar теплообмен газ–подложка слабо зависит от давления азота (воздуха). В этих условиях хемосорбированный молекулярный слой оказывается заполненным, а теплообмен газ–подложка определяется временем жизни хемосорбированной молекулы азота на поверхности, зависящим только от температуры (рис. 3, *a*).

При напуске только гелия наблюдается похожая ситуация: при давлениях He $\geq$ 1–4 mbar слой адсорбированных атомов гелия насыщается (рис. 3, *b*), и теплообмен между катодом и газом определяется не внешним давлением, а временем жизни атома гелия на поверхности нагревателя. При этом на зависимости сопротивления нагревателя от давления наблюдается плато (кривая *1* на рис. 2), хотя давление меняется в 250 раз.

В случае совместного напуска азота и гелия, скорее всего, происходит конкуренция между ними на поверхности (рис. 3, *c*). Из рис. 2 видно, что вначале при равных давлениях воздуха и гелия (около 4 mbar) гелий вносит

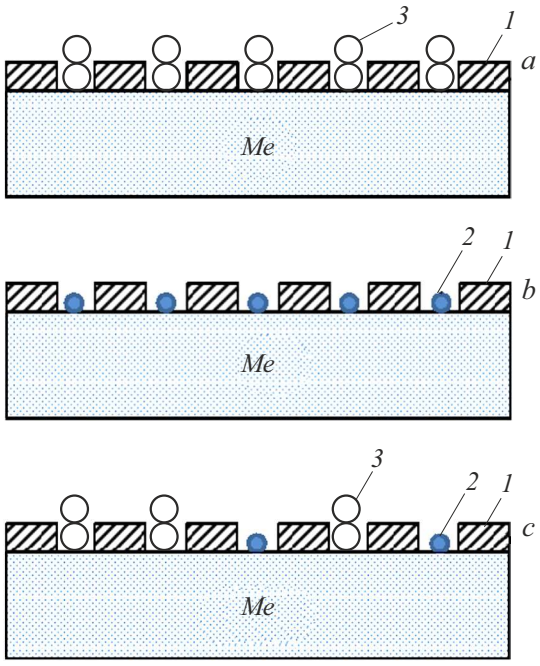

Рис. 3. Упрощенная иллюстрация процессов на поверхности металла для газовой смеси азота и гелия. *1* — хемосорбированный слой из атомов азота, не участвующий в теплообмене; *2* — атомы гелия; *3* — молекулы азота.

основной вклад в охлаждение. В конечной же точке при давлениях воздуха, близких к атмосферному, вклад гелия отсутствует: видимо, молекулы атмосферных газов вытесняют атомы гелия с поверхности и он полностью „выходит из игры".

Сделаем некоторые оценки, относящиеся к адсорбционно-десорбционным свойствам гелия. При $p_{\mathrm{He}} = 1\,\mathrm{mbar}$ зависимость $R = f(p_{\mathrm{He}})$ практически выходит на плато (кривая *1* на рис. 2). Используем известное выражение для плотности потока ν молекул газа на поверхность

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

где k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы (атома), p — давление газа. Зная площадь поверхности нагревателя, можно рассчитать поток атомов гелия, падающих на нее.

Рассчитанная величина потока составляет $\upsilon' = 1.9 \cdot 10^{20}\,\mathrm{s}^{-1}$; этот поток „гасит" температуру нити до $T = 220^{\circ}\mathrm{C} = 493\,\mathrm{K}$. В предположении, что все поступающие атомы He в равной степени аккомодируют, этот поток „унесет" с поверхности мощность $P_{\mathrm{He}} = \upsilon' kT = 1.3\,\mathrm{W}$. В то же время мощность, выделяемая на нити, $P_f = I^2R = 1.47\,\mathrm{W}$. Таким образом, из наших оценок следует, что тепловое равновесие $P_{\mathrm{He}} \approx P_f$ обеспечивается потоком атомов He, причем при $p_{\mathrm{He}} = 1\,\mathrm{mbar}$ практически все атомы He участвуют в теплообмене с полной тепловой аккомодацией. Если предположить, что концентрация атомов He на поверхности $N \approx 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$, то время жизни атома гелия при $T = 493\,\mathrm{K}$ составит $\tau = N/\nu \approx 5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{s}$.

Рассмотрим ситуацию при совместной адсорбции азота и гелия. Используя значение энергии десорбции хемосорбированных молекул азота с поверхности металлов (Ir, W, Mo) $E \approx 0.5\,\mathrm{eV}$ [8], оценим время жизни молекул азота по отношению к десорбции при той же температуре $T = 493\,\mathrm{K}$, для которой выше проведена оценка времени жизни атомов гелия. Используя формулу Френкеля [9] и положив предэкспоненту $\tau_0 = 10^{-13}\,\mathrm{s}$, получим время жизни азота $\tau \approx 10^{-7}-10^{-8}\,\mathrm{s}$. Можно сказать, что в первом приближении времена жизни атомов гелия и молекул азота близки. Поэтому при дальнейшем существенном увеличении давления азота в камере в конкурентной борьбе физадсорбированные атомы гелия будут вытеснены хемосорбированными молекулами азота, имеющими сравнительно большую энергию связи. Отметим, что все описанные выше процессы не имеют никакого отношения к объемной теплопроводности гелия, а относятся только к его адсорбционно-десорбционным характеристикам.

Таким образом, предложен непротиворечивый физический механизм, связывающий известные адсорбционно-десорбционные свойства гелия с эффектами, наблюдаемыми в датчике Пирани. Процессы, протекающие при измерении гелий-воздушных смесей, определяются механизмами конкуренции адсорбатов на поверхности. Данный механизм может быть использован и для описания работы датчиков с другими газами, такими как неон или метан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.S. Pirani, Dtsch. Phys. Ges. Verh., **8**, 686 (1906).
[2] S. Xu, N. Zhou, M. Shi, C. Zhang, D. Chen, H. Mao, Micromachines, **13**, 945 (2022). DOI: 10.3390/mi13060945
[3] S. Chen, L. Feng, S. Guo, Y. Ji, S. Zeng, X. Peng, Y. Xu, T. Hu, Z. Wu, S. Wang, Sensors, **23**, 1276 (2023). DOI: 10.3390/s23031276
[4] H. Budiman, Nuryatini, O. Zuas, Procedia Chem., **16**, 465 (2015). DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.080
[5] А.К. Кикоин, И.К. Кикоин, *Молекулярная физика* (Наука, М., 1976).
[6] Е.В. Рутьков, О.А. Беляева, Н.Р. Галль, ЖТФ, **93** (2), 286 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54505.187-22 [E.V. Rut'kov, O.A. Beliaeva, N.R. Gall, Tech. Phys., **68** (2), 267 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.02.55483.187-22].
[7] *Таблицы физических величин,* справочник, под ред. акад. И.К. Кикоина (Атомиздат, М., 1976).
[8] I. Tovoshima, G.A. Somorjai, Catal. Rev. Sci. Eng., **19**, 105 (1979). DOI: 10.1080/03602457908065102
[9] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, *Поверхностная ионизация* (Наука, М., 1969). [E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov, *Surface ionization* (Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1971).]