

## Физические процессы в датчике низкого вакуума типа Пирани

© Е.В. Рутков,<sup>1</sup> О.А. Беляева,<sup>2</sup> Н.Р. Галль<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $760\text{--}10^{-3}$  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  $\text{N}_2$ , и охлаждение осуществляется только за счет них. В вакуумном интервале  $10^{-3}\text{--}1$  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  $\sim 0.55$  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 газа, 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 прямотекстурированные молибденовые ленты размером  $1 \times 0.02 \times 40$  мм, однородные по работе выхода ( $e\phi = 4.45$  eV). Ленты очищали прогревом переменным током до  $T = 2200$  К в атмосфере кислорода

( $P(\text{O}_2) \sim 10^{-5} \text{ Torr}$ ) 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 mm.

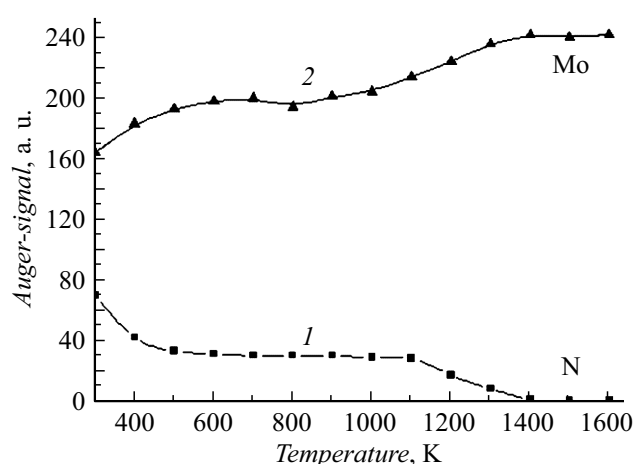
Для измерений использовался оже-сигнал азота с энергией 379 eV, измерения проводились в режиме reacto-peak. Одновременно измерялся оже-сигнал молибдена на энергии 221 eV. Форма оже-сигналов адсорбата и подложки соответствовала стандартам [13].

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  $\mu\text{m}$ . 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 s, 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.

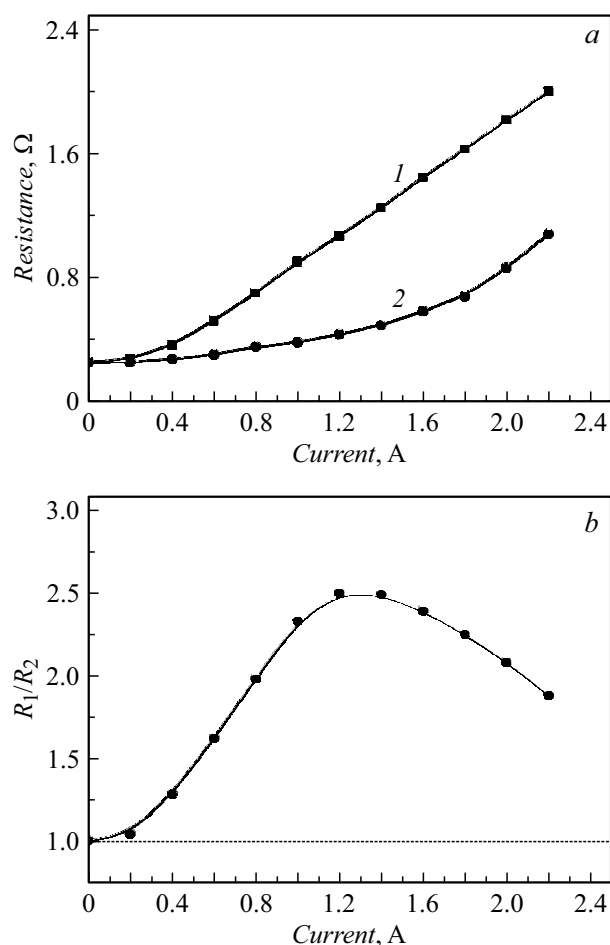


**Рис. 1.** Изменение оже-сигналов азота (1) и молибдена (2) при прогреве молибденовой ленты в сверхвысоком вакууме после адсорбции азота при комнатной температуре при  $P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$  в течение 100 s.

Результаты этих измерений представлены на рис. 1. Видно, что при комнатной температуре на поверхности присутствует адсорбированный азот. Даже очень незначительный прогрев до  $\sim 400$  К приводит к удалению части азота с поверхности: интенсивность оже-сигнала азота падает почти вдвое, а оже-сигнал молибдена повышается в  $\sim 1.2$  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  $700^\circ\text{C}$ .



**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  $90^\circ\text{C}$ .

Проанализируем результаты опытов, представленные на рис. 3. Известно, что молекулы азота  $\text{N}_2$  могут находиться в двух основных состояниях: при средних

температурах адсорбция  $\text{N}_2$  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  $\text{N}_2$  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 ( $\text{N}_2$ ). Известно, что плотность потока газа на поверхность  $\nu$  определяется выражением [9]:

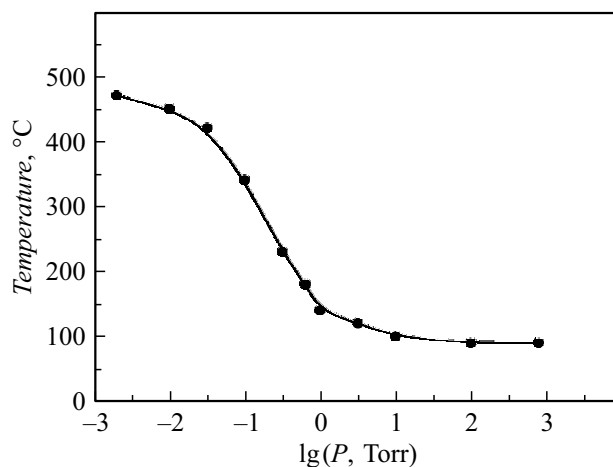
$$\nu = P(2\pi mkT)^{-1/2}, \quad (1)$$

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

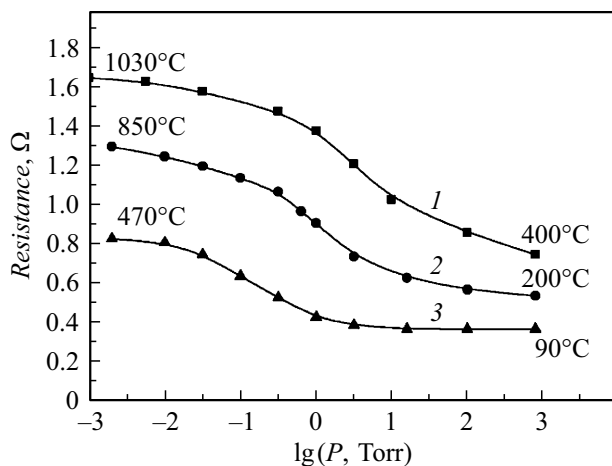
Например, для давления газа  $P = 10^{-3}$  Торр и  $T = 300\ \text{K}$   $\nu = 2.2 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Тогда для температуры нити  $T = 743\ \text{K}$  и  $P = 10^{-3}$  Торр (рис. 2) в условиях равновесия поверхностная концентрация атомов азота, находящихся на сильно связанных 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  $150 \mu\text{m}$ , длиной  $84 \text{ mm}$  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  $1100 \text{ K}$ , когда время жизни атома азота в хемосорбированном состоянии будет меньше  $1 \text{ s}$  (рис. 1).

Из рис. 3 также видно, что при давлении  $P \geq 1 \text{ Torr}$  температура нити перестает изменяться и достигает величины  $90^\circ\text{C}$ , несмотря на значительный рост давления вплоть до атмосферного  $P = 760 \text{ Torr}$ . Разумно предположить, что в этих условиях на поверхности достигается максимальная концентрация слабо связанных с ней молекул  $\text{N}_2$  и теперь унос тепла от нити определяется не внешним потоком газа на поверхность, как это происходит при низких давлениях (ниже  $10^{-1} \text{ Torr}$ ), а потоком молекул  $\text{N}_2$ , 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  $\text{N}_2$  с молибденом, когда все сильно связанные центры заняты атомами азота. Отметим, что большинство поступающих на поверхность молекул  $\text{N}_2$  в теплопередаче участия уже не принимают (азот  $\text{N}_2$  на азоте).

Если предположить, что, например, для  $P = 1 \text{ Torr}$  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  $\text{N}_2$ -молибден. Обработав 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

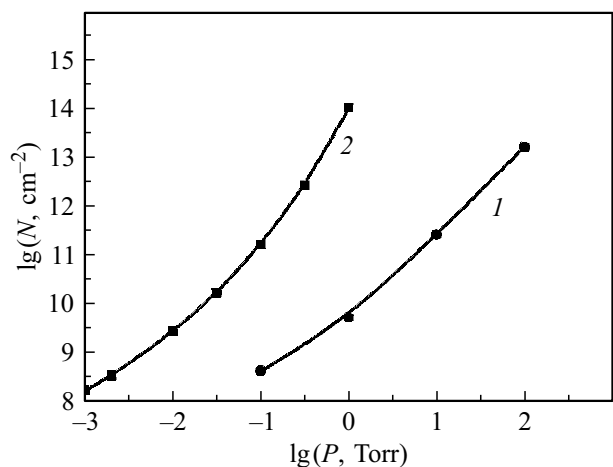
разных токов накала — разная потребляемая мощность  $W_1 = IU = I^2R$ . Видно, что для  $I \geq 1.4 \text{ A}$  „полочка“, которую наблюдали для  $I = 0.8 \text{ A}$  (кривая 3), уже не наблюдается. В этом случае выделяемая мощность  $W_1$  на нити не позволяет достигнуть низких температур и максимально возможной концентрации азота  $\text{N}_2$  (рис. 4). В этих условиях молибденовая нить может работать как датчик давления в диапазоне  $10^{-3} - 760 \text{ Torr}$ .

На рис. 5 представлена расчетная зависимость концентрации поверхностного азота  $\text{N}_2$  в слабосвязанном состоянии от давления газа в камере для двух случаев:  $I = 0.8$  и  $1.7 \text{ A}$ ; энергия десорбции азота принималась  $E_2 = 0.55 \text{ eV}$ . Видно, что в случае  $I = 1.7 \text{ A}$  максимальное покрытие достигается только при  $P = 760 \text{ Torr}$ .

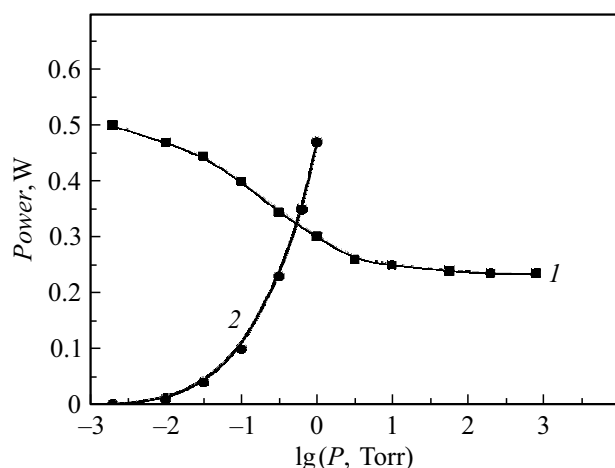
На рис. 6 представлена зависимость мощности  $W_1 = I^2R$  для случая  $I = 0.8 \text{ A}$  от давления газа в камере (кривая 1) и расчетная кривая 2 для мощности, „уносимой“ азотом. Поток  $\nu_s$  молекул азота определялся по формуле (1) с учетом реальной площади  $s$  поверхности нити  $s = \pi dl = 0.4 \text{ cm}^2$ , где  $d$  — диаметр нити ( $150 \mu\text{m}$ ),  $l$  — ее длина ( $84 \text{ mm}$ ). Например, для случая  $P = 1 \text{ Torr}$  реальный поток молекул азота составляет  $\nu_s = 8.8 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$ . Если предположить, что каждая молекула  $\text{N}_2$  „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  $P < 10^{-3} \text{ Torr}$   $W_2 \ll W_1$ , и молибденовая нить не может быть использована как датчик давления. При  $P > 10^{-3} \text{ Torr}$   $W_2$  становится соизмеримой с величиной  $W_1$ , что приводит к изменению температуры (сопротивления) нити.

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



**Рис. 5.** Расчетное изменение покрытия азотом  $\lg(N)$  для молибденовой нити диаметром  $150 \mu\text{m}$ , длиной  $84 \text{ mm}$  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  $\mu\text{m}$ , длиной 84 mm в зависимости от давления воздуха в камере  $\lg(P [\text{Torr}])$ . Ток через нить — 0.8 A. 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  $\text{N}_2$  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. Рутков, 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. Рутков, А.Я. Тонтегоде, Г.Л. Плехоткина. *Поверхность*, **3**, 37 (2000).