

STÖRUNGEN DER DRUCKMESSUNG IN DER  
NÄHE EINER GASENTLADUNG <sup>+</sup>)

von

Erich W. Blauth  
Bernhard M. U. Scherzer

IPP 2/9

23.3.1962

**I N S T I T U T F Ü R P L A S M A P H Y S I K**  
**G A R C H I N G B E I M Ü N C H E N**

# INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

## GARCHING BEI MÜNCHEN

- VAKUUM-LABORBERICHT Nr. 009 -

### STÖRUNGEN DER DRUCKMESSUNG IN DER

#### I. Einleitung

#### NÄHE EINER GASENTLADUNG <sup>†</sup>)

Gasentladungen werden zum großen Teil in einem Druckbereich betrieben in dem sich als günstigstes von Erich W. Blauth  
Bernhard M. U. Scherzer  
IPP 2/9 23.3.1962

1. Pirani-Manometer,
2. thermoelektrische Manometer.

- Mit 3 Textabbildungen -

Bei den Pirani-Manometern wird der Widerstand eines auf konstante Temperatur geheizten, dünnen Metalldrahts über die Veränderung des Heizstromes bestimmt u. - Vorabdruck - den Druck benutzt. Bei den thermoelektrischen Manometern wird die Temperatur eines mit konstantem Strom geheizten Thermoelement direkt gemessen. Der Metalldraht der Pirani-Manometer besteht meist aus Wolfram oder Platin; bei den Thermoelementen wird z.B. Eisen-Konstantan verwendet.

#### II. Apparatur und Demonstration des Störeffekts

<sup>†</sup>) Im Auszug vorgetragen beim Jahrestreffen 1962 des Deutschen Arbeitskreises Vakuum (DAV) in Frankfurt am Main am 2. und 3. April 1962.

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

## Abstract

We have observed that pressure measurement with thermal conductivity gauges in the presence of an electrical gas discharge may be falsified by several orders of magnitude. The reasons for this effect have been demonstrated, and a way for suppressing it has been shown.

## I. Einleitung

Gasentladungen werden zum großen Teil in einem Druckbereich betrieben, in dem sich als günstigstes Druckmeßinstrument das Wärmeleitungsmanometer anbietet ( $10^{-3}$  Torr  $\leq p \leq 100$  Torr). Das Meßprinzip dieser Manometer ist die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit eines Gases. Wir unterscheiden u. a. zwei verschiedene Typen von Wärmeleitungsmanometern:

1. Pirani-Manometer,
2. thermoelektrische Manometer.

Bei den Pirani-Manometern wird der Wärmeverlust eines auf konstante Temperatur geheizten, dünnen Metalldrahts über die Veränderung des Heizstromes bestimmt und als Maß für den Druck benutzt. Bei den thermoelektrischen Manometern wird die Temperatur eines mit konstantem Strom geheizten Metalldrahts mit einem Thermoelement direkt gemessen. Der Metalldraht in den Pirani-Manometern besteht meist aus Wolfram oder Platin; bei den Thermoelementen wird z. B. Eisen-Konstantan verwendet.

## II. Apparatur und Demonstration des Störeffekts

Wir haben uns in dieser Arbeit die Aufgabe gestellt, den Einfluß der verschiedenen Störquellen einer Gasentladung auf ein Wärmeleitungsmanometer zu untersuchen. Wegen des Zusammenwirkens verschiedener Effekte kann es sich hier nur um qualitative Ergebnisse handeln. Sie können uns jedoch ein recht gutes Bild von der Größe der Störung der Druckmessung durch eine Gasentladung geben. Um unter wirklich sauberen Bedingungen arbeiten zu können, wählten wir einen UHV-Pumpstand herkömmlicher Bauart (Abb. 1). Über der Quecksilber-Diffusionspumpe vom Typ Q 13 befanden sich zwei Doppelkugelmühlfallen 3 und 4, die getrennt bis  $450^{\circ}$  ausgeheizt werden konnten. Das End-

vakuum der Anlage betrug etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr. Der Rezipient mit dem Gasentladungsgefäß 7 und den Manometern konnte durch ein Alpert-Ventil von den Pumpen abgetrennt werden. Wasserstoff, Sauerstoff und Helium konnten wir durch Diffusionsventile aus Nickel 9, bzw. Silber 10 und Quarz 11 einlassen. Stickstoff wurde über das Vorvakuum zugeführt, wobei wir das Hochvakuum-Ventil 5 als Dosierventil verwendeten. Die Gaszufuhrleitung zu den Diffusionsventilen wurde getrennt mit einer Öldiffusionspumpe evakuiert. Alle Gase wurden vor dem Einlaß mit flüssiger Luft getrocknet, um zu vermeiden, daß Wasserstoff, der sich durch Dissoziation von Wasser am Diffusionsventil hätte bilden können, in die Apparatur gelangte.

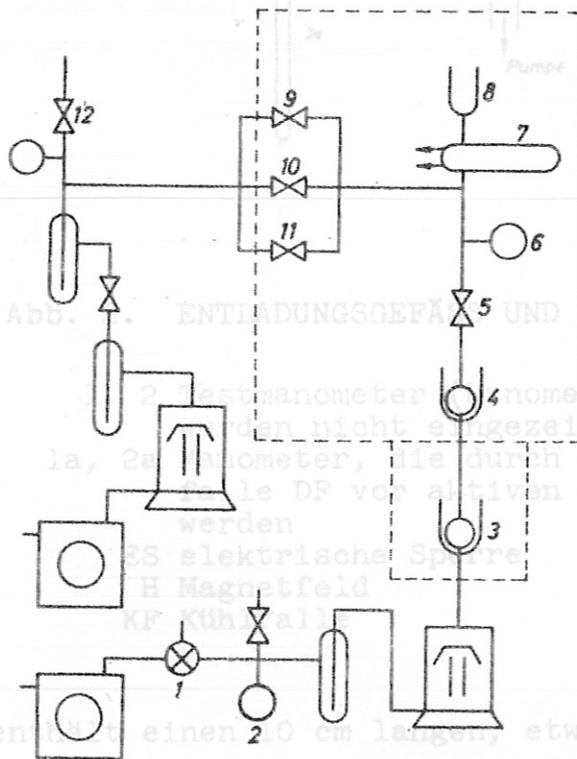


Abb. 1. AUFBAU DER APPARATUR

- |                              |  |
|------------------------------|--|
| 1 magnetisches Absperrventil | 2 Vorvakuum-Manometer                                      |
| 3, 4 Doppelkugelhühlfallen   | 5 Alpert-Ventil  |
| 6 Ionisationsmanometer       | 7 Entladungsgefäß und Teströhren<br>(Ausschnitt in Abb. 2) |
| 8 Kühlfalle                  | 9, 10, 11 Diffusionsventile aus Ni, Ag, Quarz              |
| 12 Gaseinlaßventil           |  |

Der Hochvakuumteil der Apparatur bestand aus Pyrex. Abb. 2 zeigt das Entladungsgefäß und die Anordnung der Testmanometer. Wir wählten

Pirani-Manometer in der Bauart der schwedischen Firma LKB Productor, die einen Mantel aus Pyrex besitzen und an UHV-Pumpstände angesetzt werden können.

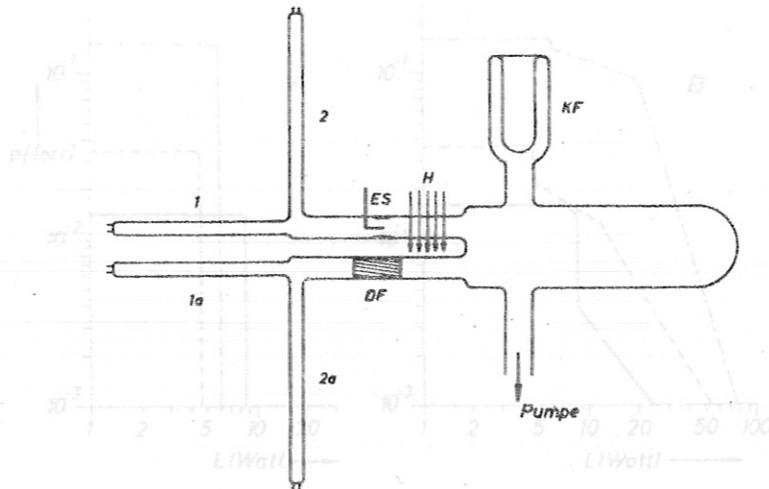


Abb. 2. ENTLADUNGSGEFÄSS UND TESTRÖHREN

- 1, 2 Testmanometer (Manometer 3 und 4 wurden nicht eingezeichnet)
- 1a, 2a Manometer, die durch die Dimerisationsfalle DF vor aktiven Gasen geschützt werden
- ES elektrische Sperre
- H Magnetfeld
- KF Kühlfalle

Die Röhre enthält einen 10 cm langen, etwa  $10\ \mu$  dicken Wolframfaden mit einem Widerstand von ca. 80 Ohm. Das Meßprinzip dieses Manometers ist in der Einleitung kurz beschrieben.

Die Gasentladung betrieben wir mit einem Sender, dessen Frequenz etwa 27 MHz und dessen Leistung maximal 200 Watt betrug. Die Abschirmung des Senders bereitete Schwierigkeiten. Wir konnten jedoch mit einiger Mühe erreichen, daß die Einwirkung des Senders auf die Druckanzeige unter 5 % blieb.

Ein Versuch mit einer Wasserstoffentladung soll den Störeffekt demonstrieren: In Abb. 3 ist die Druckanzeige von vier Wärmeleitungsmanometern in verschiedener Anordnung in Abhängigkeit von der der Gas-

entladung angebotenen HF-Leistung dargestellt. Wie man sieht, nimmt der scheinbare Druck mit zunehmender HF-Leistung sehr rasch ab. Der Fehler beträgt zum Teil mehr als zwei Größenordnungen.

dieses Stroms wird meist nicht erheblich sein, da der Strom selten  $10^{-7}$  Amp. überschreitet.

lb) Bei der Rekombination von Ionen wird die Ionisierungsenergie an das Metall als Wärme abgegeben, sofern nicht ein Teil dieser Energie durch Sekundärelektronen abgeführt wird.

2a) In verschiedenen Gasen werden durch die Entladung freie Radikale erzeugt. So also in anderen z.B. zweiatomige Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Bei Entladungen in Wasser tritt neben dem OH-Radikal auch das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf. Die Dissoziationsenergie des Manometers erreichen, dimerisieren sie und geben die Dissoziationsenergie als Wärme an den Faden ab. Es tritt also eine zusätzliche Aufheizung des Fadens ein.

2b) Dissoziierende, atomare Gase können sich in Metallen lösen und eine Widerstandsveränderung hervorrufen.

### III. Untersuchung der Störungsursachen an Manometern mit Wolframfäden

Um die Einwirkung von Gasentladungen auf die Testmanometer zu untersuchen, zündeten wir die Entladung in Helium, da in einer Helium-Entladung keine freien Radikale auftreten, soweit sie nicht durch Gase, die an den Wänden des Entladungsröhrchens adsorbiert sind, gebildet werden. Wir verwendeten die Manometer 1 und 2 Torr keinen Einfluß der Entladung in Helium auf die Druckanzeige der Testmanometer feststellen. Ebenso wurde festgestellt, daß die Druckanzeige zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $50 \cdot 10^{-3}$  Torr nicht durch die Entladung in Helium beeinflusst wird.

Abb. 3. DRUCKANZEIGE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SENDERLEISTUNG

A Manometer 1 und 2, 10 cm mittlerer Abstand zwischen Entladung und Manometer, 0 bzw. 1 Knick in der Verbindungsleitung  
B Manometer 3, 20 cm mittlerer Abstand, 1 Knick  
C Manometer 4, 20 cm mittlerer Abstand, 2 Knicke

An den Sprungstellen zündete die Entladung.

kleiner ist, als es bei gleichem Druck, aber ohne Anwesenheit atomarer Wasserstoff, der Fall war. Manometern, die durch die Entladung in Helium eine zusätzliche Heizquelle des Manometerfadens, so daß der Heizstrom, der dem Netzgerät entnommen wird, kleiner ist, als es bei gleichem Druck, aber ohne Anwesenheit atomarer Wasserstoff, der Fall war. Manometern, die durch die Entladung in Helium eine zusätzliche Heizquelle des Manometerfadens, so daß der Heizstrom, der dem Netzgerät entnommen wird, kleiner ist, als es bei gleichem Druck, aber ohne Anwesenheit atomarer Wasserstoff, der Fall war.

Auf welche Weise kann nun eine Gasentladung auf das Wärmeleitungsmanometer einwirken?

- 1a) Ladungsträger aus dem Entladungsgefäß können bis zum Manometer vordringen und in dem Metallfaden einen Strom verursachen, der wiederum den empfindlichen Meßteil stören kann. Der Heizeffekt dieses Stroms wird meist nicht erheblich sein, da der Strom selten  $10^{-6}$  Amp. überschreitet.
- 1b) Bei der Rekombination von Ionen wird die Ionisierungsenergie an das Metall als Wärme abgegeben, sofern nicht ein Teil dieser Energie durch Sekundärelektronen abgeführt wird.
- 2a) In verschiedenen Gasen werden durch die Entladung freie Radikale erzeugt. So dissoziieren z.B. zweiatomige Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Bei Entladungen in Wasser tritt neben  $\text{H}$  das  $\text{OH}$ -Radikal auf. Wenn diese Radikale den Faden des Manometers erreichen, dimerisieren sie und geben die Dissoziationsenergie als Wärme an den Faden ab. Es tritt also eine zusätzliche Aufheizung des Fadens ein.
- 2b) Dissoziierte, zweiatomige Gase können sich in Metallen lösen und eine Widerstandsveränderung hervorrufen.

### III. Untersuchung der Störungsursachen an Manometern mit Wolframfäden

Um die Einwirkung von Ladungsträgern auf die Testmanometer zu untersuchen, zündeten wir eine Entladung in Helium, da in einer Helium-Entladung keine freien Radikale auftreten, soweit sie nicht durch Gase, die an den Wänden des Entladungsgefäßes adsorbiert sind, gebildet werden. Wir konnten zwischen  $2 \cdot 10^{-2}$  und 2 Torr keinen Einfluß der Entladung in Helium auf die Druckanzeige der Testmanometer feststellen. Ebenso blieb eine Entladung in Stickstoff zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $50 \cdot 10^{-3}$  Torr ohne Einfluß auf die Druckanzeige. Auch bei Sauerstoff änderte sich die Druckanzeige nicht. Erheblich war nur die Einwirkung einer Wasserstoffentladung. Die Erklärung ist einfach: Die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs bildet bei der Dimerisation der H-Atome eine zusätzliche Heizquelle des Manometerfadens, so daß der Heizstrom, der dem Netzgerät entnommen wird, kleiner ist, als es bei gleichem Druck, aber ohne Anwesenheit atomaren Wasserstoffs, der Fall wäre. Man sieht in Abb. 3, daß in erster Linie die Entfernung des Manometers von der Entladung eine Rolle

spielt. Dabei ist es für kurze Verbindungsleitungen unwesentlich, ob das Manometer sich in direkter Sicht zur Entladung oder durch einen Knick von ihr getrennt befindet. Durch eine elektrische und eine magnetische Sperre zwischen den Testmanometern und der Entladung konnten wir verhindern, daß die Entladung bis in die Manometer hinein brannte.

Nachdem auf diese Weise klargestellt ist, daß Radikale die Hauptstörquelle bei der Druckmessung in der Nähe von Gasentladungen bilden, hatten wir ein einfaches Mittel in der Hand, diese Störungen zu verhindern. Wir brachten zwischen dem Entladungsgefäß und dem Druckmeßinstrument eine Dimerisationsfalle an. Diese besteht aus einem kurzen Stück gewellten, aufgewickelten Metallblechs aus Kupfer oder noch besser aus Platin, auf dem die meisten Radikale dimerisieren (Abb. 2). Mit dieser neuen Anordnung wurde keine Störung der Druckmessung durch die Entladung mehr beobachtet, sofern der Sender genügend gut gegen seine Umgebung abgeschirmt war.

#### IV. Vergiftungserscheinungen an Wolframfäden

Die Fehlanzeige der Wärmeleitungsmanometer mit Wolframfäden in der Nähe der Gasentladung ist nicht reproduzierbar. Das liegt an Vergiftungserscheinungen, die an der Wolframoberfläche nach längerer Entladungszeit auftreten. Nach einer Entladung in Sauerstoff zeigt sich zunächst überhaupt kein Einfluß einer Wasserstoffentladung auf die Druckanzeige. Läßt man jedoch die Wasserstoffentladung längere Zeit brennen, so nimmt der Einfluß deutlich zu und erreicht nach etwa einer halben Stunde einen maximalen Wert. Der Wolframfaden wird ebenfalls inaktiver für die Dimerisation, wenn man während der Entladung in feuchtem Wasserstoff die Kühlfalle KF am Entladungsgefäß (Abb. 2) in kurzen Zeitabständen mit flüssigem Stickstoff füllt und wieder aufwärmt. Diese Inaktivierung ist jedoch nicht vollständig, sondern je nach Umständen stärker oder schwächer. Sie konnte auch durch längere Entladung in trockenem Wasserstoff nicht mehr beseitigt werden. Erst das Aufheizen des Wolframfadens auf  $1000^{\circ}\text{C}$  gibt ihm die ursprüngliche Aktivität gegenüber Wasserstoff zurück. Möglicherweise handelt es sich hier um die Wirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das an kalten Flächen in der Nähe von Entladungen in feuchtem Wasserstoff ausgefroren wird<sup>1)</sup>. Eine genauere Untersuchung dieses Effekts ist geplant. Es war nicht möglich, eine stabile Vergiftung zu erzeugen und damit eine

vollständige und andauernde Unempfindlichkeit des Manometers gegen atomaren Wasserstoff zu erreichen.

#### V. Untersuchungen an Platinfäden

Um die Dimerisation an einem weiteren Metall zu untersuchen, bauten wir eine Röhre mit einem Platinfaden. Der äußere Aufbau war ähnlich dem der LKB-Röhre. Der Platinfaden hatte einen Durchmesser von  $50\mu$  und eine Länge von 10 cm. In der Nähe einer Wasserstoffentladung zeigte sich eine langsame Erhöhung des elektrischen Widerstandes bis um einen Faktor 2. Dies entspräche einer Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur auf  $300^{\circ}$  C. Der Verdacht liegt jedoch nahe, daß es sich dabei nicht nur um eine Temperaturerhöhung infolge Dimerisation von H-Atomen, sondern daneben auch um eine Widerstandszunahme infolge Lösung atomaren Wasserstoffs in Platin handelt. Der Platinfaden erreicht nämlich erst viele Stunden nach dem Einschalten der Entladung seinen endgültigen hohen Wert, und nach dem Abschalten der Entladung dauert es mehrere Stunden, bis der Ausgangswert wieder erreicht wird.

Eine Entladung in Stickstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr brachte eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes des Platinfadens um einen Faktor 1,04. In der Nähe einer Heliumentladung änderte sich der Widerstand des Platinfadens nicht.

#### VI. Vergleich mit Arbeiten über Dimerisation

Unsere Ergebnisse bezüglich der Dimerisation stimmen qualitativ mit denen früherer Arbeiten überein.

G. Ehrlich<sup>2)</sup> fand durch theoretische Überlegungen, daß Wasserstoff auf allen Metallen eine etwa gleich große Dimerisationswahrscheinlichkeit haben sollte. Dies wurde experimentell bestätigt durch die Arbeiten von B. J. Wood und H. Wise<sup>3)</sup> und durch die Arbeit von Katz, Kistiakowsky und Steiner<sup>4)</sup>. Nach Ehrlichs Theorie sollten auch alle anderen zweiatomigen Gase an Metalloberflächen gleich gut dimerisieren, sofern sie nicht in molekularer Form adsorbiert werden. So läßt sich z.B. erklären, daß Stickstoff auf Wolfram und Molybdän nicht dimerisiert (N. Buben und A. Schechter<sup>5)</sup> sowie E. J. B. Willey<sup>6)</sup>). Damit stimmt überein, daß wir keine Einwirkung der Stickstoffentla-

dung auf die Druckanzeige eines Wärmeleitungsmanometers mit Wolframfaden finden konnten. Das gleiche gilt offenbar auch für Sauerstoff. Die Vergiftung des Wolframs für die Dimerisation von Wasserstoff wurde schon früher von T. M. Shaw<sup>7)</sup> beobachtet, der nach einer längeren Entladung in trockenem Wasserstoff keine Dimerisation auf dem Wolframfaden feststellen konnte. Er fand ebenso wie wir, daß man durch Aufheizen des Fadens auf etwa 1000° C die Dimerisationswahrscheinlichkeit wieder auf den ursprünglichen Wert bringen kann. Natürlich spielt bei unseren Experimenten die Dimerisation auf der Glaswand noch eine erhebliche Rolle. Diese ist jedoch nicht einfach zu übersehen, da nicht bekannt ist, wieweit die Wand mit Wasser bedeckt ist. Man weiß, daß ein Wasserfilm auf der Glaswand die Dimerisationswahrscheinlichkeit für atomaren Wasserstoff an Glas wesentlich verkleinert<sup>8)</sup>. Für eine trockene Glaswand ist die Dimerisationswahrscheinlichkeit des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs etwa gleich und liegt bei 10<sup>-5</sup> (R. A. Young<sup>9)</sup>, W. V. Smith<sup>10)</sup>).

6) E. J. B. Willey, J. Chem. Soc. 2188, 1927  
7) J. Chem. Phys. 31, 1142, 1959  
Effect of Water Vapor on the  
Pressure Dependence of the  
Absolute Catalytic Efficiency  
of Surfaces for Removal of  
8) J. Chem. Phys. 31, 1142, 1959  
9) J. Chem. Phys. 31, 1142, 1959  
10) J. Chem. Phys. 31, 1142, 1959

### VII. Zusammenfassung

Es ist seit langem bekannt, daß Radikale auf Metallen unter Abgabe der Dissoziationsenergie dimerisieren. In der Druckmeßtechnik wurde die Bedeutung dieser Erscheinung wohl vielfach übersehen. Daher erschien uns die Demonstration der möglichen Druckmeßfehler im Rahmen der vorliegenden Arbeit notwendig.

Es ergab sich, daß die Druckmessung in der Nähe einer Gasentladung mit Wärmeleitungsmanometern durchaus möglich ist, wenn man das Eindringen von Radikalen in das Manometer verhindert. Eine Dimerisationsfalle in der von uns angegebenen Form reicht dazu völlig aus.

Die Ergebnisse dieser Arbeit gelten für reine UHV-Bedingungen in Glasapparaturen. In ölbelegten Apparaturen kann die Gasentladung bewirken, daß sowohl eine Druckerhöhung als auch eine Druckerniedrigung angezeigt wird. Auf diese Effekte wollten wir jedoch hier nicht eingehen.

Wir danken Herrn Dr. G. von Gierke für sein Interesse an dieser Arbeit, Herrn Rebischki für die sauberen glastechnischen Arbeiten an unserer Apparatur und Herrn Schwarz für die Herstellung der Röhren und der Dimerisationsfalle.

L I T E R A T U R

- 1) G. J. Minkoff, Interscience Publ., New York, 1960  
Frozen Free Radicals.
- 2) G. Ehrlich, J.ChemPhys. 31, 1111, 1959  
Molecular Dissociation and  
Reconstitution on Solids.
- 3) B. J. Wood, H. Wise, J.Chem.Phys. 29, 1416, 1958  
Diffusion and Heterogeneous  
Reaction. II. Catalytic Activity  
of Solids for Hydrogen-Atom  
Recombination.
- 4) S. Katz, G. B. Kistiakowsky, J.Am.Chem.Soc. 71, 2258, 1949  
R. Steiner, The Relative Efficiency of  
Various Surfaces for the Re-  
combination of Hydrogen Atoms.
- 5) N. Buben, A. Schechter, Acta Physicochim. URSS 10, 371,  
1939
- 6) E. J. B. Willey, J.Chem.Soc. 2188, 1927
- 7) T. M. Shaw, J.Chem.Phys. 31, 1142, 1959  
Effect of Water Vapor on the  
Dissociation of Hydrogen in  
an Electrical Discharge.
- 8) R. W. Wood, Phil.Mag. 44, 538, 1922
- 9) R. A. Young, J.Chem.Phys. 34, 1292, 1961  
Pressure Dependence of the  
Absolute Catalytic Efficiency  
of Surfaces for Removal of  
Atomic Nitrogen.
- 10) W. V. Smith, J.Chem.Phys. 11, 110, 1943  
The Surface Recombination of  
H-Atoms and OH-Radicals.