

EUROPAISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EMITTERSUBSTANZEN FÜR THERMIONIC-KONVERTER

EINFLUSS VON CsF AUF DIE ELEKTRONENAUSTRITTSARBEIT VON W, Ta UND Mo

von

A. MINOR und R. LANGPAPE (BBC)

1965



Bericht abgefast von Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg - Deutschland Zentrales Forschungslabor

Euratom-Vertrag Nr. 001-63-4 CODD

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen:

- 1° keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2° keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von 40 bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an: PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung an die:

- BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) - (Brüssel) - Konto Nr. 964.558,
- BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY . New York - Konto Nr. 22.186,
- LLOYDS BANK (Europe) Ltd. 10 Moorgate, London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben: "EUR 2283.d - UNTERSUCHUN-GEN ÜBER EMITTERSUBSTANZEN FÜR THERMIONIC-KONVERTER - EINFLUSS VON CsF AUF DIE ELEK-TRONENAUSTRITTSARBEIT VON W, Ta UND Mo".

Gedruckt von Snoeck-Ducaju & Zoon Brüssel, April 1965.

Manuskript erhalten am 28. November 1964.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EMITTERSUBSTANZEN FÜR THERMIONIC-KONVERTER — EINFLUSS VON CsF AUF DIE ELEKTRONENAUSTRITTS-ARBEIT VON W, Ta UND Mo von A. MINOR (BBC) und R. LANGPAPE (BBC)

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

Bericht abgefaßt von Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg (Deutschland) Zentrales Forschungslabor

Euratom-Vertrag Nr. 001-63-4 CODD

Brüssel, April 1965 - 26 Seiten - 17 Abbildungen

In einer Cäsiumdiode (Thermionic-Konverter) mit Mo-Kathode wurde die Wirkung von Cäsiumfluorid (CsF) als Additiv untersucht. Dazu wurde die

EUR 2283.d

INVESTIGATIONS ON EMISSION MATERIALS FOR THERMIONIC CONVERTER INFLUENCE OF CsF ON ELECTRON WORK FUNCTIONS OF W, Ta AND M_0 by A. MINOR (BBS) and R. LANGPAPE (BBC)

European Atomic Energy Community - EURATOM Report prepared by Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg (Germany) Central Research Laboratory Euratom Contract No. 001-63-4 CODD Brussels, April 1965 - 26 pages - 17 figures

The influence of the addition of cæsium fluoride in a cæsium thermionic converter has been investigated. The electron emission of W, Ta and Mo has

EUR 2283.d

INVESTIGATIONS ON EMISSION MATERIALS FOR THERMIONIC CONVERTER INFLUENCE OF CsF ON ELECTRON WORK FUNCTIONS OF W, Ta AND Mo by A. MINOR (BBS) and R. LANGPAPE (BBC)

European Atomic Energy Community - EURATOM Report prepared by Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg (Germany) Central Rescarch Laboratory Euratom Contract No. 001-634 CODD

Brussels, April 1965 - 26 pages - 17 figures

The influence of the addition of cæsium fluoride in a cæsium thermionic converter has been investigated. The electron emission of W, Ta and Mo has

EUR 2283.d

INVESTIGATIONS ON EMISSION MATERIALS FOR THERMIONIC CON-VERTER INFLUENCE OF CsF ON ELECTRON WORK FUNCTIONS OF W, Ta AND Mo by A. MINOR (BBS) and R. LANGPAPE (BBC)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Report prepared by Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg (Germany) Central Research Laboratory

Euratom Contract No. 001-63-4 CODD

Brussels, April 1965 - 26 pages - 17 figures

The influence of the addition of cæsium fluoride in a cæsium thermionic converter has been investigated. The electron emission of W, Ta and Mo has

feldfreie Elektronenemission von W, Ta und Mo zunächst in CsF-Dampf allein bei verschiedenen Emittertemperaturen und CsF-Drucken gemessen und daraus nach der Richardson-Gleichung die Austrittsarbeit berechnet. Oberhalb eines bestimmten CsF-Drucks, der von der Emittertemperatur abhängt, wächst die Austrittsarbeit mit steigendem CsF-Druck an.

Auf die gleiche Weise wurde anschließend die Austrittsarbeit von Mo in einer Atmosphäre aus Cs- und CsF-Dampf bestimmt. Dabei konnten die Dampfdrucke von Cs und CsF unabhängig voneinander variiert werden. Die Ergebnisse zeigen, daß der Cs-Dampfdruck der notwendig ist, um die Austrittsarbeit von Mo auf einen bestimmten Wert herabzusetzen, beträchtlich gesenkt werden kann, wenn in der Diode ständig ein genügend hoher CsF-Druck aufrechterhalten wird. Mit der Theorie von Rasor und Warner lassen sich die Meßergebnisse nicht beschreiben.

been measured under free field conditions in the presence of CsF vapor at various pressures and various emitter temperatures. From this, the work function has been calculated using the Richardson equation. The results show an increase of the work function with increasing CsF vapor pressure but only above a certain CsF vapor pressure which depends on the emitter temperature.

In the same way the work function of Mo was determined in a mixture of C_8 and C_8F vapor. An independent variation of the Cs and C_8F vapor pressures has been accomplished. The results demonstrate that the Cs vapor pressure required to lower the work function to a certain value could be considerably decreased if a sufficiently high CsF vapor pressure in the cæsium diode could be permanently maintained. The measured results cannot be described with the theory of Rasor and Warner.

been measured under free field conditions in the presence of CsF vapor at various pressures and various emitter temperatures. From this, the work function has been calculated using the Richardson equation. The results show an increase of the work function with increasing CsF vapor pressure but only above a certain CsF vapor pressure which depends on the emitter temperature.

In the same way the work function of Mo was determined in a mixture of Cs and CsF vapor. An independent variation of the Cs and CsF vapor pressures has been accomplished. The results demonstrate that the Cs vapor pressure required to lower the work function to a certain value could be considerably decreased if a sufficiently high CsF vapor pressure in the cæsium diode could be permanently maintained. The measured results cannot be described with the theory of Rasor and Warner.

been measured under free field conditions in the presence of CsF vapor at various pressures and various emitter temperatures. From this, the work function has been calculated using the Richardson equation. The results show an increase of the work function with increasing CsF vapor pressure but only above a certain CsF vapor pressure which depends on the emitter temperature.

In the same way the work function of Mo was determined in a mixture of Cs and CsF vapor. An independent variation of the Cs and CsF vapor pressures has been accomplished. The results demonstrate that the Cs vapor pressure required to lower the work function to a certain value could be considerably decreased if a sufficiently high CsF vapor pressure in the cæsium diode could be permanently maintained. The measured results cannot be described with the theory of Rasor and Warner.

EUR 2283.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EMITTERSUBSTANZEN FÜR THERMIONIC-KONVERTER

EINFLUSS VON CsF AUF DIE ELEKTRONENAUSTRITTSARBEIT VON W, Ta UND Mo

von

A. MINOR und R. LANGPAPE (BBC)

1965



Bericht abgefast von Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg - Deutschland Zentrales Forschungslabor

Euratom-Vertrag Nr. 001-63-4 CODD

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG		•	•	•			•				3
MESSUNGEN IN CsF		•		•	•	•	•	•	•	•	4
2.1. Meßverfahren	•		•		•	•	•		•		4
2.2. Meßergebnisse und Diskussion .		•	•	•		•			•	•	5
MESSUNGEN IN CÄSIUM UND CsF	•			•		•	•	•			6
3.1. Meßverfahren	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	6
3.2. Meßergebnisse und Diskussion .	•	•		•	•	•	•	•	•		8
Literaturverzeichnis		•	•	•	•	•	•	•	•		9
	EINLEITUNG .	EINLEITUNG MESSUNGEN IN CsF 2.1. Meßverfahren 2.2. Meßergebnisse und Diskussion . . . MESSUNGEN IN CÄSIUM UND CsF . . . 3.1. Meßverfahren 3.2. Meßergebnisse und Diskussion Literaturverzeichnis 	EINLEITUNG .	EINLEITUNG	EINLEITUNG .	EINLEITUNG .	EINLEITUNG	EINLEITUNG .	EINLEITUNG .	EINLEITUNG	EINLEITUNG .

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EMITTERSUBSTANZEN FÜR THERMIONIC-KONVERTER

EINFLUSS VON CsF AUF DIE ELEKTRONENAUSTRITTSARBEIT VON W, Ta UND Mo

1. EINLEITUNG

Zur direkten Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie wurde mit gutem Erfolg in verschiedenen Laboratorien [1, 2, 3] ein Element entwickelt, das unter der Bezeichnung Thermionic-Konverter bekannt ist. Dieser Konverter besteht im Prinzip aus 2 Elektroden (Diode) unterschiedlicher Austrittsarbeit. Eine der beiden Elektroden wird geheizt und emittiert Elektronen (Emitter), die von der anderen Elektrode (Kollektor) gesammelt werden.

Um den Sättigungsstrom zwischen den Elektroden zu transportieren, muß man im Elektrodenzwischenraum ein neutrales Plasma erzeugen. Die bisherigen Versuche zeigten, daß sich besonders einfach ein solches Plasma in Cs-Dampf erzeugen lässt. Dioden in denen Cs-Dampf zur Erzeugung des Plasmas verwendet wird, nennt man daher Cäsiumdioden. Der Cs-Dampf erfüllt in diesen Dioden jedoch noch eine zweite wichtige Funktion. Durch teilweise Belegung der Elektroden mit Cs werden die gewünschten Austrittsarbeiten erzeugt.

Bei hoher Emittertemperatur ist ein verhältnismäßig hoher Cäsiumdruck erforderlich, damit eine stabile Belegung der Emitteroberfläche mit Cäsium erreicht wird. Der hohe Cäsiumdruck bedingt elektrische Verluste im Plasma, die den Wirkungsgrad herabsetzen.

Es ist jedoch bekannt, daß der erforderliche Cäsiumdruck und damit die Plasmaverluste um so geringer sind, je höher die Austrittsarbeit des Emitters ohne Cäsiumbelegung ist [4, 5]. Eine Erhöhung der Emitteraustrittsarbeit kann durch den Zusatz von Cäsiumfluorid (CsF) erreicht werden. CsF dissoziiert an der heißen Emitteroberfläche, und dabei belegt sich die Emitteroberfläche teilweise mit Fluor, was zu einer Vergrößerung ihrer Austrittsarbeit führt. Aamodt, Brown und Nichols [6] haben als erste gezeigt, daß der Cäsiumdruck, der notwendig ist, um die Austrittsarbeit von Molybdän auf einen bestimmten Wert herabzusetzen, durch den Zusatz von CsF beträchtlich gesenkt werden kann.

Es war das Ziel dieser Arbeit, den Einfluß des CsF-Drucks auf die Austrittsarbeit von verschiedenen Hochtemperaturmetallen zu untersuchen. Dazu wurde zunächst der Anstieg der Austrittsarbeit von Wolfram (*), Tantal und Molybdän in Abhängigkeit vom CsF-Druck bestimmt. Danach wurde die Austrittsarbeit von Molybdän in einer Atmosphäre von Cäsium und CsF gemessen, wobei beide Dampfdrucke unabhängig voneinander variiert werden konnten. In jedem Falle wurde die Austrittsarbeit aus der feldfreien thermischen Elektronenemission bestimmt.

2. MESSUNGEN IN CsF

2.1. Meßverfahren

Die Meßzelle bestand im wesentlichen aus dem Emitterfaden von 0,02 cm Durchmesser und dem zylindrischen Nickel-Kollektor, der mit Schutzringen ebenfalls aus Nickel versehen war (Fig. 1). Kollektor und Schutzringe hatten einen Durchmesser von 0,8 cm. Die thermische Ausdehnung des Entitterfadens wurde von einer Wendel aus Wolfram aufgefangen, die den Faden dauernd gespannt hielt. Bei den Messungen an Tantal- und Molybdänfäden wurde die Wendel durch ein Gewichtstück ersetzt. Dieses Elektrodensystem war in ein Glasgefäß eingeschmolzen, das über eine Kapillare mit einem UHV-Pumpstand, bestehend aus Getterpumpe, Kühlfalle und Ionisations-manometer, verbunden war. Dadurch konnte der Restgasdruck während der Messung unter 10⁻⁷ Torr gehalten werden. Der CsF-Druck im Meßgefäß wurde mit Hilfe eines Ofens reguliert, der das Meßgefäß umgab.

Die Kollektorzuleitung war durch ein Metallrohr hindurchgeführt, das auf dem gleichen Potential lag wie die Kollektorschutzringe. Dadurch lag der Glaswiderstand zwischen Emitterzuleitung und Kollektorzuleitung parallel zum Innenwiderstand des Galvanometers G₁. Der Heizstrom des Emitterfadens konnte durch Kompensation der über dem Widerstand *R* abfallenden Spannung mit einer variablen Normalspannung sehr genau reproduzierbar eingestellt werden.

Während der Messung befand sich der CsF-Dampf nicht genau im thermischen Gleichgewicht mit der Glaswand, weil ständig ein geringer Teil der CsF-Moleküle durch die Kapillare in den UHV-Pumpstand diffundierte. Deshalb wurde der CsF-Dampfdruck aus dem Cs⁺-Ionenstrom bestimmt, der vom Kathodenfaden emittiert wurde. Aus der Literatur [7] ist bekannt, daß die CsF-Moleküle an einer Metalloberfläche, deren Temperatur oberhalb 1600° K liegt, vollständig dissoziieren. Die dabei entstehenden Cs-Atome werden gleichzeitig an der heißen Metalloberfläche ionisiert, solange deren Austrittsarbeit größer ist als die Ionisierungsenergie der Cs-Atome. Das war während aller Messungen der Fall. Deshalb ist die Anzahl der Cs⁺-Ionen, die pro cm² und sek. den Faden verlassen, gleich der Auftreffrate der CsF-Moleküle. Aus der Auftreffrate wurde dann über die Dampfdruckkurve des CsF die Temperatur T_{CsF} ermittelt, die ein CsF-Vorratsgefäß haben müßte, um diese Auftreffrate hervorzurufen. Der Cs⁺-Ionenstrom wurde durch Extrapolation der gemessenen Ionenstrom-Absaugspannungs-Charakteristik auf die Spannung Null bestimmt.

^(*) Über die Messungen an Wolfram, die zusammen mit A. Jester durchgeführt wurden, wurde bereits auf der VI^e Conférence Internationale sur les Phénomènes d'Ionisation dans les Gas im Juli 1963 in Paris referiert.

Ebenso wurde der Elektronen-Sättigungsstrom durch Extrapolation der Strom-Spannungskennlinie auf die Spannung Null bestimmt. Aus der gemessenen Elektronenstromdichte j und der Fadentemperatur T_E wurde die Austrittsarbeit φ nach der Richardson Gleichung.

$$j = AT_E^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT_E}\right) \tag{1}$$

Ţ

berechnet. Für die Richardsonkonstante A wurde der theoretische Wert $A=120 A/\text{cm}^2$ °K² eingesetzt, k ist die Boltzmannkonstante k=1,38 10^{-16} erg/°K. Zur Kontrolle des CsF-Drucks wurde vor und nach jeder Messung die CsF-Auftreffrate nach der oben beschriebenen Weise kontrolliert.

Die Temperatur des Emitterfadens wurde pyrometrisch gemessen, wobei die Glasverluste berücksichtigt wurden. Im Verlauf der Messungen wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert, ob sich die einer bestimmten Heizstromstärke zugehörige Fadentemperatur im Laufe der Zeit änderte. Dies war nur für Tantal der Fall. Tantal wird offenbar von CsF angegriffen, denn seine Abdampfrate war in CsF wesentlich höher als im Vakuum. Dadurch verringerte sich der Fadendurchmesser im Laufe der Zeit merklich, und die einer bestimmten Heizstromstärke zugehörige Fadentemperatur stieg an. Das abgedampfte Material schwärzte die Glaswand, dadurch konnte die Temperatur des Tantal-Fadens nach einiger Zeit nicht mehr pyrometrisch gemessen werden. Sie wurde deshalb aus der Elektronenemission des Fadens bei sehr geringem CsF-Druck bestimmt. Die Austrittsarbeit des Tantal-Fadens bei geringem CsF-Druck war zu Beginn der Messungen bestimmt worden, sie betrug $\varphi = 4,15$ eV.

Die CsF-Temperatur war auf den Bereich zwischen 240 °C und etwa 400 °C beschränkt. Unterhalb 240 °C war der Cs⁺-Ionenstrom zu gering für eine genaue Messung, oberhalb 400 °C wäre die Glaswand des Meßgefäßes an den Metalleinschmelzungen zerstört worden. Dieser Temperaturbereich entspricht einem Druckbereich von 2,3 · 10⁻⁹ bis 7,2 · 10⁻⁹ Torr. Die untere Grenze für die Fadentemperatur lag bei ca. 1600° K. Bei noch geringerer Temperatur dissoziieren nicht mehr alle CsF-Moleküle an der Fadenoberflächc.

2.2. Meßergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse sind in Fig. 2 bis 4 zusammengestellt. Die durch verschiedene Zeichen gekennzeichneten Meßpunkte wurden zu verschiedenen Zeiten gemessen. Man erkennt, daß sich der Einfluß des CsF erst oberhalb einer bestimmten kritischen CsF-Temperatur bemerkbar macht. Diese ist um so größer, je höher die Emittertemperatur T_E ist. Die kritische CsF-Temperatur hängt außerdem noch vom Emittermaterial ab, sie ist für Wolfram am niedrigsten und für Tantal am höchsten. Bei den Messungen an Tantal ist allerdings zu berücksichtigen, daß Tantal offenbar von CsF angegriffen wird, so daß ein wesentlicher Teil der auftreffenden CsF-Moleküle vermutlich mit dem Tantal reagiert und zur Beeinflussung der Austrittsarbeit nicht beiträgt.

In Fig. 5 bis 7 ist für die drei untersuchen Emittermetalle die Erhöhung der Austrittsarbeit gegenüber ihrer Austrittsarbeit im Vakuum in Abhängigkeit von der Emittertemperatur bei verschiedenen CsF-Temperaturen gezeichnet. Die Messungen an Tantal sind unsicher, weil Tantal von CsF angegriffen wird. Die Austrittsarbeit von Molybdän wird um maximal etwa 0,5 eV erhöht. Ob bei noch größerem CsF-Druck die Austrittsarbeit wieder absinkt oder ob sie konstant bleibt, ließ sich nicht feststellen, weil die CsF-Temperatur nicht weiter erhöht werden konnte. Im Bereich niedriger Emittertemperaturen und hoher CsF-Temperaturen wird die Austrittsarbeit auch möglicherweise schon durch die Belegung mit Cäsium beeinflußt, das bei der Dissoziation des CsF frei wird. Das Cäsium verläßt den Emitter in Form von Cs⁺-Ionen, und diese werden vom elektrischen Feld, das zum Absaugen der Elektronen notwendig ist, in einer dünnen Schicht am Emitterfaden zusammengedrängt. Die Teilchendichte in der Schicht und damit die Cäsium-Auftreffrate auf dem Emitterfaden ist schwierig abzuschätzen. Falls sie jedoch ausreicht, um die Austrittsarbeit des Emitters zu beeinflussen, ist die Erhöhung der Austrittsarbeit, die-von der Belegung mit Fluor herrührt, größer als die hier gemessenen Werte. Diese Abweichung würde sich hauptsächlich im Bereich niedriger Emittertemperaturen und hoher CsF-Temperaturen bemerkbar machen.

Die Fig. 13 unterstützt die oben erwähnte Vermutung. In Fig. 13 konnte der Elektronen-Sättigungsstrom ohne Absaugspannung gemessen werden, weil die Elektronen-Raumladung durch Cs⁺-Ionen kompensiert wurde. Deshalb wurden auch die bei der Dissoziation des CsF freiwerdenden Cs-Ionen nicht mehr am Emitter zusammengedrängt. In Fig. 13 ist deutlich der Einfluß des CsF-Drucks auf die Austrittsarbeit zu erkennen. In CsF allein hängt dagegen bei der gleichen Emittertemperatur ($T_E = 1710^{\circ}$ K) und oberhalb $T_{CsF} = 300^{\circ}$ C die Austrittsarbeit des Mo kaum noch vom CsF-Druck ab (Fig. 7).

In Fig. 8 ist für eine Emittertemperatur ($T_E = 1900^\circ$ K) die Austrittsarbeit der drei untersuchten Emittermaterialien in Abhängigkeit von der CsF-Temperatur aufgetragen. Wolfram, dessen Austrittsarbeit im Vakuum am höchsten ist, besitzt auch in CsF-Atmosphäre die höchste Austrittsarbeit.

3. MESSUNGEN IN CASIUM UND CsF

3.1. Meßverfahren

Die Austrittsarbeit von Mo in Cs und CsF wurde nach dem gleichen Verfahren bestimmt wie unter 2., d.h. es wurde der Elektronen-Sättigungsstrom gemessen und daraus nach Gl. (1) die Austrittsarbeit berechnet. Die Meßzelle ist in Fig. 9 schematisch dargestellt. Der Emitterfaden von 0,02 cm Durchmesser war umgeben von einem zylindrischen Molybdän-Kollektor mit Schutzringen. Der Innendurchmesser von Kollektor und Schutzringen betrug 1,0 cm. Die Potentialabgriffe an den Fadenenden dienten der Kontrolle, ob sich infolge Verdampfung der Durchmesser des Fadens und damit sein elektrischer Widerstand im Laufe der Zeit änderte. Im Verlauf der Messungen wurde keine merkliche Änderung des Fadenwiderstandes beobachtet.

Die Wand des Meßgefäßes bestand aus rostfreiem Stahl. In dem Verbindungsrohr zwischen dem Meßgefäß und dem Cs-Vorratsgefäß befand sich das CsF-Vorratsgefäß. Es war durch eine Öffnung von 0,3 cm Durchmesser mit dem Cäsium-Vorratsgefäß verbunden. Die Öffnung war so bemessen, daß einerseits der Cs-Dampf im Meßgefäß noch mit dem Cs im Vorratsgefäß im thermischen Gleichgewicht stand und anderseits nicht zu viel CsF vom heißeren Vorratsgefäß in das kältere Cs-Gefäß diffundierte. Dadurch, daß Cs-Dampf und CsF-Dampf durch einen gemeinsamen Zugang zum Meßgefäß gelangten, wurde vermieden, daß der Weg, auf dem das CsF vom heißeren Vorratsgefäß in das kältere Cs-Gefäß diffundierte, durch das Meßgefäß hindurchführte. Im letzteren Falle hätte der Druckabfall längs des Diffusionsweges dazu geführt, daß der CsF-Dampfdruck im Meßgefäß nicht mehr der CsF-Temperatur im Vorratsgefäß entspricht. Das dünnwandige Verbindungsrohr aus rostfreiem Stahl zwischen beiden Vorratsgefäßen besaß ein geringes Wärmeleitvermögen, dadurch waren die Vorratsgefäße weitgehend thermisch voreinander entkoppelt. Ihre Temperaturen wurden durch getrennte Öfen geregelt.

Während der Messungen war das Meßgefäß über die Öffnung im CsF-Gefäß und über das Cs-Vorratsgefäß mit einer Ionen-Getterpumpe verbunden. Der Restgasdruck an der Getterpumpe was stets geringer als 3 10⁻⁷ Torr. Das Cäsium, das in den Verbindungsstutzen zur Getterpumpe hineindampfte, kondensierte an den Wänden des Stutzens und tropfte in das Vorratsgefäß zurück.

Das Cäsium befand sich zunächst in einer Ampulle in einem seitlichen Stutzen. Erst nach dem Ausheizen und Evakuieren des Meßgefäßes wurde die Ampulle durch Zusamniendrücken des Stutzens zerbrochen und das Cäsium in das Vorratsgefäß überdestilliert.

Fig. 10 zeigt das Prinzip der Meßschaltung. Der Faden wurde durch rechteckige Stromimpulse beheizt. Die Elektronenemission wurde jeweils in der stromlosen Zeit zwischen zwei Impulsen gemessen. Während dieser Meßperioden lag der Kollektor ebenso wie die Schutzringe auf Erdpotential, die Spannung zwischen Emitterfaden und Kollektor wurde mit der Spannungsquelle 1 reguliert.

Der Emissionsstrom wurde aus der Spannung U_M bestimmt, die während der Meßperioden über dem Widerstand R_M abfiel. Dabei wurde U_M so einreguliert, daß der Kollektor während der Meßperioden auf Erdpotential lag. Als Nullinstrument für die Spannungsregulierung diente ein Oszillograf. Mit Hilfe des Schalters S konnte die Nullage jeweils kontrolliert werden. Das Elektrodensystem war so aufgebaut, daß alle Keramik-Isolierröhrchen, die den Kollektor oder seine Zuleitungen berühren, außerdem nur noch geerdete Metallteile berühren. Dadurch wurde eine Verfälschung der Messungen durch Oberflächenströme vermieden.

Da die Meßzelle einen Metallmantel besaß, konnte die Fadentemperatur nicht pyrometrisch gemessen werden. Sie wurde deshalb auf folgende Weise bestimmt: Bei verschiedenen Heizstromstärken wurde jeweils die Elektronenemission des Molybdänfadens im Vakuum gemessen. Daraus wurden unter Verwendung der Austrittsarbeit, die vorher in der Meßzelle mit Glasmantel, aber sonst gleichem Aufbau (Abschnitt 2) bestimmt wurde, die zugehörigen Fadentemperaturen berechnet. Zur Kontrolle wurden dann bei einigen Fadentemperaturen und CsF-Temperaturen jeweils die Austrittsarbeiten bestimmt und mit denjenigen Werten verglichen, die vorher in der Meßzelle mit Glasmantel gemessen wurden. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmten die Werte aus den beiden verschiedenen Zellen überein.

Die in den folgenden Meßergebnissen angegebenen Temperaturen T_{Cs} und T_{CsF} sind die Temperaturen der entsprechenden Vorratsgefäße. Die Wand des Meßgefäßes wurde möglichst genau (\pm 5° C) auf der gleichen Temperatur gehalten wie das CsF-Vorratsgefäß. Dadurch wurde vermieden, daß Spuren von CsF, die sich möglicherweise auf der Gefäßwand niedergeschlagen hatten, den CsF-Dampfdruck wesentlich beeinflussen. Während aller Messungen war T_{CsF} größer als T_{Cs} .

Die Elektronenemission wurde aus dem Sättigungsstrombereich der Strom-Spannungskennlinie bestimmt. Nur solche Messungen wurden verwendet, in denen zwischen dem Anlaufstromgebiet der Kennlinie und dem Einsetzen des Niedervoltbogens ein deutlicher Sättigungsstrombereich zu erkennen war.

3.2. Meßergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse sind in Fig. 11 und 12 zusammengestellt. Die starke Streuung der Meßpunkte rührt hauptsächlich daher, daß die Temperaturen T_{Cs} und T_{CsF} nicht über längere Zeit konstant gehalten werden konnten. Sie schwankten im Laufe der Zeit um maximal $\pm 8^{\circ}$ C. Während der Messung eines einzelnen Punktes blieben die Temperaturen jedoch auf etwa 1° C konstant. Alle zusammengehörigen Punkte wurden deshalb jeweils auf eine mittlere Temperatur bezogen und die Meßwerte entsprechend korrigiert. Die Kurven in Fig. 11 und 12 sind aus den korrigierten Werten entstanden, die eingezeichneten Punkte sind die tatsächlich gemessenen Werte.

Diese Kurven lassen sich nicht mit den bekannten Langmuirschen S-Kurven vergleichen, weil sich die CsF-Belegung und damit die Austrittsarbeit ohne Cäsiumbelegung mit der Emittertemperatur stark ändert (Abschnitt 2). Aus diesem Grunde sind die Meßergebnisse in Fig. 13 bis 17 nochmals in Form von sog. Rasor-Kurven dargestellt. Die dünn gezeichneten Kurven geben die Austrittsarbeit eines Metalls in Cs-Atmosphäre in Abhängigkeit vom Verhältnis $T_{\rm E}/T_{\rm Cs}$ ($T_{\rm E}$ = Emittertemperatur, $T_{\rm Cs}$ = Cs-Temperatur) nach der Theorie von Rasor und Warner [8] an. Die Zahlen am rechten Rand bedeuten jeweils die Austrittsarbeit ohne Cs-Belegung. Diese theoretisch errechneten Kurven wurden bisher durch Messungen an reinen Metallen in Cs-Atmosphäre gut bestätigt. Man erkennt daraus, daß für große Cs-Drucke, d.h. kleine $T_{\rm E}/T_{\rm Cs}$, die Austrittsarbeit um so kleiner ist, je größer die Austrittsarbeit des Metalls ohne Cs-Belegung ist.

Die dick gezeichneten Kurven in Fig. 13 bis 17 sind aus den Meßwerten entstanden, die, wie oben erwähnt, korrigiert wurden. Die eingezeichneten Punkte sind die tatsächlich gemessenen Werte. Jede dieser Kurven gilt für jeweils festes T_E und T_{CsF}, nur T_{Cs} wurde innerhalb einer Kurve variiert. Bei festem $T_{\rm E}$ und $T_{\rm CsF}$ besitzt Molybdän eine bestimmte Austrittsarbeit, die vorher gemessen wurde (Fig. 7). Falls also die Theorie von Rasor und Warner auch dann noch gültig wäre, wenn die Emitteroberfläche teilweise mit Fluor belegt ist, dann müßten alle Meßwerte, die bei festem $T_{\rm E}$ und $T_{\rm CsF}$ bestimmt wurden, auf einer Rasor-Kurve liegen. Das ist nicht der Fall, sondern die Austrittsarbeit in Cs und CsF ist durchweg kleiner, als sie nach der Rasor-Theorie wäre, wenn man als Austrittsarbeit ohne Cs-Belegung denjenigen Wert zugrunde legt, der vorher in CsF allein gemessen wurde (Fig. 7). Besonders stark ist die Abweichung von der Rasor-Theorie für niedrige Emittertemperaturen und kleine Cs-Drucke. Die Abweichung bei kleinem Cs-Druck ist anschaulich verständlich, wenn man annimmt, daß jedes Fluor-Atom nur die Cs-Atome in seiner unmittelbaren Nachbarschaft fester an die Metalloberfläche binden kann. Bei kleinem Cs-Druck treffen nur wenige Cs-Atome auf die Metalloberfläche, sie werden von den Fluor-Atomen gebunden. Für die Adsorptionsenergie dieser Cs-Atome spielt die Austrittsarbeit der reinen Oberfläche dann keine wesentliche Rolle mehr, daher die starke Abweichung von der Rasor-Theorie. Bei hohem Cs-Druck treffen dagegen wesentlich mehr Cs-Atome auf die Oberfläche, als von den dort adsorbierten Fluor-Atomen gebunden werden können. Die Adsorptionsenergie des größeren Teils der auftreffenden Cs-Atome wird deshalb von der Austrittsarbeit der reinen Metalloberfläche bestimmt, deshalb ist in diesem Falle die Abweichung von der Rasor-Theorie nicht mehr so stark.

Zum Schluß wurde zur Kontrolle noch einmal die Austrittsarbeit bei sehr kleinem CsF-Druck ($T_{CsF} = 210^{\circ}$ C) gemessen. Bei diesem Druck wird die Austrittsarbeit vom CsF noch nicht beeinflußt (Fig. 7). Die Meßpunkte liegen auch recht genau auf den Rasor-Kurven, die der Austrittsarbeit der reinen Molybdänoberfläche ($\emptyset = 4,38 \text{ eV}$) entsprechen. Nur für $T_{Cs} \ge 150^{\circ}$ C wurden die Austrittsarbeiten etwas zu hoch gemessen. Das liegt

vermutlich daran, daß für diese Cs-Drucke, bei denen die freie Weglänge der Elektronen kleiner als der Elektrodenabstand ist, kurz vor dem Einsetzen des Niedervoltbogens noch nicht der volle Sättigungsstrom fließt. Aus diesem Grunde wurden wahrscheinlich alle Austrittsarbeiten für $T_{\rm Cs} \ge 150^{\circ}$ C etwas zu hoch gemessen.

In den beiden untersten Kurven in Fig. 13 ($T_{CsF} = 450^{\circ}$ C bzw. 509° C) ist teilweise der verwendete Cs-Druck niedriger als der CsF-Druck. In diesem Falle ist es schwierig, die tatsächliche Cs-Auftreffrate anzugeben, denn einerseits setzt auch jedes auftreffende CsF-Molekül bei der Dissoziation ein Cs-Atom frei, und anderseits fängt jedes Fluor-Atom, das vom Faden abdampft, wieder ein Cs-Atom ein. Im Mittel ist aber vermutlich immer dann, wenn der Cs-Druck kleiner ist als der CsF-Druck, die tatsächliche Cs-Auftreffrate wesentlich höher als der Temperatur T_{Cs} des Vorratsgefäßes entspricht. Deshalb ist es möglich, daß die Erniedrigung der Austrittsarbeit beim Übergang von $T_{CsF} = 450^{\circ}$ C auf $T_{CsF} =$ 509° C hauptsächlich auf die stärkere Cs-Belegung bei $T_{CsF} = 509^{\circ}$ C und weniger auf die stärkere Fluorbelegung zurückzuführen ist. Tatsächlich wird ja auch für größere Cs-Temperaturen, bei denen der Cs-Druck im wesentlichen durch $T_{\rm Cs}$ und kaum noch durch $T_{\rm CsF}$ bestimmt wird, der Unterschied zwischen beiden Kurven immer geringer. Danach ist zu vermuten, daß oberhalb eines gewissen CsF-Drucks eine weitere Erhöhung von T_{CsF} die Austrittsarbeit nicht weiter verringert. Hierüber könnten nur Messungen bei höheren Cs-Drucken Aufschluß geben, sie ließen sich in der verwendeten Apparatur wegen ihres verhältnismäßig großen Elektrodenabstandes jedoch nicht durchführen.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] Wilson V.C., J. Appl. Phys. 30, 475 (1959).

[2] Cayless M.A. Brit. J. Appl. Phys. 12, 433 (1961).

[3] Morgulis N.D., Sov. Phys. Uspekhi 3, 251 (1960).

[4] Kitrilakis S. und Hatsopoulos G.N., Adv. En. Conv. 2, 583 (1962).

[5] Houston J.M., Am. Phys. Soc. Conf. Paper, Mexico City, June 1961.

[6] Aamodt R.L., Brown L.J. und Nichols B.D., J. Appl. Phys. 33, 2080 (1962).

[7] Scheer M.D. und Fine J., J. Chem. Phys. 36, 1647 (1962).

[8] Rasor N.S. und Warner III C., AI-6799, Paper B-2 (1961).





.









14

.

















ø













Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA02283DEC

EURATOM - C.I.D. 51-53, rue Belliard Bruxelles (Belgique)