

Bild 13a und b. Lokal gemessene Emissionsstromdichte der Cermetelektrode (Bild 12) nach kurzer Betriebszeit.

a) bei Beginn des Versuchs, b) nach 15 min

zeigen das Emissionsbild einer Cermetelektrode und die zu Beginn der Betriebszeit hervortretende rasche Veränderung der Stromdichte beim zweimaligen Durchfahren desselben Bereichs der hell leuchtenden Zone. Innerhalb der kurzen betrachteten Zeitspanne sind die Unterschiede der Emissionsstromdichte bereits erheblich kleiner geworden. Mit zunehmender Betriebsdauer wird dann das Emissionsbild der Oberfläche zunehmend homogener, bis dieser Stabilisierungs- oder Formierungsprozeß nach einigen Stunden zu einem quasistationären Zustand führt.

Der Einfluß von Gasen und Metaldämpfen auf die lokal zu messende Elektronenemissionsstromdichte in homogenen Elektrodenteilbereichen gibt ein Auswahlkriterium für Elektroden und für geeignete gas- oder dampfförmige Zusätze z. B. in den Zwischenelektrodenraum eines thermionischen Wandlers. Die Anzahl der mit höherem Aufwand an Zeit und Werkstoff verbundenen Versuche in vollständigen Wandlern kann damit erheblich vermindert

werden. Die unter hochreinen Bedingungen vorgenommenen Elektrodenalterungs-, Aktivierungs- und Korrosionsversuche führen zu Aussagen über das Geschehen an der Oberfläche des Bauteils Elektrode. Ein Auftreten oder Fehlen von lokalen Wechselwirkungen im Übergangsbereich verschieden stark emittierender Teilbereiche dient hierbei bereits nach kurzer Betriebsdauer als Indiz für das Zeitstandverhalten.

7. Schrifttum

- [1] Alleau, T., u. F. Dumont: Modification of the work function by adsorption of electronegative gases. Paper for the „Round Table Conference“ held on June 10, 1969 in the „Institut für Technische Physik der Kernforschungsanlage Jülich GmbH“. In: Berichte der Kernforschungsanlage Jülich-Jül-Conf 3 Nov. 1969 S. 60/63.
- [2] Schmidt, D., H. Auer u. W. Riegel: Untersuchungen zur Entwicklung spezieller Konverterelektroden. Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, Forschungsbericht BMBW-FB W 71-55. Institut für Energieumwandlung und Elektrische Antriebe der DFVLR, Stuttgart, November 1971.
- [3] Ondracek, G., D. Schmidt u. F. Thümmler: Cermets als thermionische Emittierwerkstoffe, vorzugsweise behandelt an Bariumkalziumwolframat-Wolfram-Formkörpern. Deutsche Luft- und Raumfahrt. Forschungsbericht DLR FB 69-96. Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt Dezember 1969.
- [4] Pfefferkorn, G., u. K. Schur: Oberflächenabbildung im Photoemissions-Elektronenmikroskop und im Raster-Elektronenmikroskop. In: Beiträge zur Elektronenmikroskopischen Direktabbildung von Oberflächen S. 19/60. Bd. 2. Hrsg. von G. Pfefferkorn. Münster: Verlag R. A. Remy 1969.

Eingegangen am 29. 2. 1972

F 2636

DK 669.293'784 : 537.58

537.533.2.08 : 546.882'26-162.3

Messung der Elektronenaustrittsarbeit im System Niob-Kohlenstoff

Von Gunther Haufler und Hans Goretzki, Stuttgart *)

An polykristallinen Einlagerungsverbindungen des Systems Niob-Kohlenstoff wurde die Elektronenaustrittsarbeit in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt gemessen. Die Messungen setzen die systematischen Untersuchungen an Übergangsmetall-Nichtmetall-Systemen der 4. und 5. Gruppe fort und haben den Zweck, den Einfluß der Nichtmetalleinlagerungen auf die Emissionseigenschaften der Verbindungen festzustellen.

1. Einleitung

Bei der Entwicklung thermionischer Wandler kommt der Wahl der Elektrodenwerkstoffe besondere Bedeutung zu, da diese den Wirkungsgrad und die Zuverlässigkeit der Wandlerysteme entscheidend beeinflussen. Außer hoher Temperaturbeständigkeit und großem elektrischen und thermischen Leitvermögen werden von guten Elektroden vor allem niedrige Dampfdrücke und stabile definierte Elektronenaustrittsarbeiten gefordert.

In erster Linie kommen als Elektrodenwerkstoffe die Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe in Betracht. Außerdem finden in letzter Zeit die Nichtmetallverbindungen der

Übergangsmetalle immer mehr Beachtung. Die Übergangsmetalle bilden mit Nichtmetallen, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, hochschmelzende Einlagerungsverbindungen mit großen homogenen Phasenbereichen. Dabei tragen die Einlagerungen nicht nur zur Stabilisierung der Bindungsverhältnisse bei, sondern beeinflussen auch die thermophysikalischen und die elektrischen Eigenschaften der Metalle in hohem Maß, in vielen Fällen sogar entscheidend.

Der elektronische Aufbau solcher Verbindungen ist durch das Wechselspiel verschiedener Bindungsarten gekennzeichnet. Durch Verändern der Zusammensetzung der Verbindungen läßt sich der Anteil der einzelnen Bindungsarten variieren, was wiederum zu einer Änderung der physikalischen Eigenschaften führt.

*) Kurzfassung eines auf dem vom Institut für Kernenergetik der Universität Stuttgart veranstalteten zweiten Symposium über thermophysikalische Eigenschaften fester Stoffe gehaltenen Vortrags.

2. Versuchsausführung

Die hier erörterten Versuche sind eine Weiterführung der systematischen Untersuchungen an Übergangsmetall-Nichtmetall-Systemen, die die Aufgabe haben, den Einfluß der Einlagerungen auf die Austrittsarbeit zu bestimmen. Bei diesen Untersuchungen werden schrittweise die Metallsysteme der 4. bis 6. Nebengruppe durchgegangen und die Austrittsarbeiten in Abhängigkeit vom Nichtmetallgehalt in diesen Systemen gemessen. Die Messungen überdecken dabei die gesamten Phasenbereiche, in denen die Verbindungen metallischen Charakter zeigen.

Die Austrittsarbeiten wurden nach einem Spannungsimpulsverfahren mit automatischer Meßwerterfassung gemessen und nach der Schottky-Richardson-Methode ausgewertet. Für die Richardson-Konstante A_R ergaben sich Werte zwischen 5 und 300 A/cm² K². Zur Kontrolle der Stabilität der Proben wurde das Abdampfverhalten mit einem Massenspektrometer im Atomstrahl untersucht. Im einzelnen findet man das Meßverfahren schon an anderer Stelle beschrieben [1; 2].

Über die Ergebnisse der Versuche an den 4a-Systemen Zr-O, Zr-B und Zr-C sowie am 5a-System Ta-O wurde ebenfalls schon berichtet [1 bis 3]. Unter den verschiedenen Nichtmetalleinlagerungen zeigte Kohlenstoff den größten Einfluß auf die Austrittsarbeit. Daher fiel die Wahl für die weiteren Untersuchungen aus der 5a-Gruppe auf das System Nb-C.

3. Meßergebnisse

Die Untersuchungen im System Niob-Kohlenstoff überdeckten den gesamten Bereich vom reinen Metall bis zum stöchiometrischen Karbid. Bild 1 zeigt die Ergebnisse. Neben dem breiten homogenen Karbidbereich tritt in diesem System auch ein schmaler Phasenbereich des Subkarbids auf. Innerhalb der homogenen Phasenbereiche (Löslichkeitsbereich, Subkarbid, Karbid) nimmt die Austrittsarbeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt jeweils linear ab. Dieses Verhalten konnte bereits in den homogenen Bereichen der vorher untersuchten Systeme beobachtet werden [1 bis 3]. Die Abnahme der Austrittsarbeit ließ sich in diesen Bereichen in erster Linie auf das Anheben des Fermi-niveaus zurückführen, als Folge einer Auffüllung, vor allem einer Verschiebung der das Leitungsband aufbauenden Energiebänder beim Ändern des Nichtmetallgehalts. Die nach der Elektronentheorie der Metalle zu erwartende Nichtlinearität des Kurvenverlaufs wird durch die Streuung der Meßpunkte überdeckt.

In den heterogenen Bereichen läßt sich das physikalische Verhalten der Verbindungen additiv aus den Eigenschaften der einzelnen Phasenanteile herleiten, was den linearen Verlauf der Meßkurve und das Anpassen der Austrittsarbeiten an die jeweiligen Phasengrenzwerte erklärt.

Im Vergleich zu den Meßergebnissen in den 4a-Systemen ist die Änderung der Austrittsarbeit im Bereich der Löslichkeit und des Karbids in der 5a-Gruppe kleiner. Für das Subkarbid gibt es in den 4a-Systemen keine Parallele.

Während die Meßwerte in den genannten 4a-Systemen gezeigt haben, daß bei gleichem Nichtmetall-Einlagerungs-

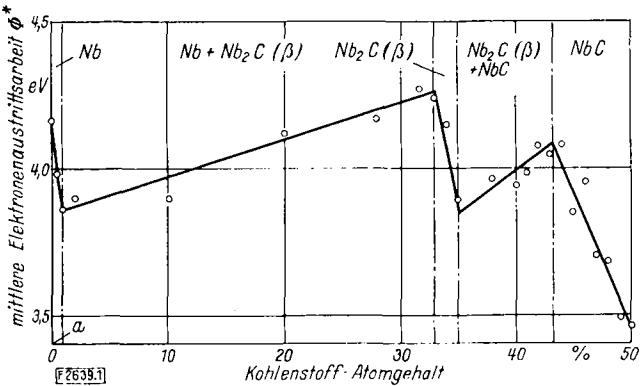


Bild 1. Mittlere Elektronenaustrittsarbeit Φ^* im System Nb-C bei rd. 2100 K.
a reines Niob

gehalt Kohlenstoff die größte Auswirkung hat [1], folgt aus der Gegenüberstellung der verschiedenen Karbid-systeme, daß der Einfluß der Metallkomponenten von den 4a- zu den 5a-Metallen hin abnimmt.

Für die Stabilität des Emissionsverhaltens reiner Metallelektroden bedeutet dies, daß der Einfluß von Verunreinigungen in der 5a-Gruppe kleiner als in der 4a-Gruppe ist. Die Suche nach neuen Kathodenwerkstoffen durch Ändern der festkörperphysikalischen Eigenschaften von Verbindungen hat dagegen bei den 4a-Metallen mehr Aussicht auf Erfolg. Ausführlichere Systembeschreibungen sind in [4; 5] zu finden.

4. Schrifttum

[1] Haufler, G., u. H. Goretzki: Messung der Elektronenaustrittsarbeit an Systemen hochschmelzender Übergangsmetalle. *Forsch. Ing.-Wes.* **37** (1971) Nr. 4 S. 122/25.
[2] Nagel, H., H. Goretzki, R. Mayer u. G. Haufler: Messung der Elektronenaustrittsarbeit im System Zirkonium-Sauerstoff. *Metallkunde* **60** (1969) Nr. 5 S. 460/65.
[3] Haufler, G., R. Mayer u. H. Goretzki: The influence of interstitially dissolved oxygen and carbon atoms on the work function of zirconium. In: Bericht d. Kernforschungsanlage Jülich: Surface phenomena of thermionic emitters. *Jül-Conf-3* (1969) S. 14/21.
[4] Haufler, G., H. Goretzki u. J. Jucker: Measurement of the electron work function in binary and ternary transition metal-nonmetal systems. *IEEE Conference Record of 1971 Thermionic Conversion Specialist Conference*, San Diego, USA, S. 203/07.
[5] Haufler, G., H. Goretzki u. J. Jucker: Electron work function change of interstitial compounds of the 4a and 5a metals in dependence on the nonmetal content. In: 3rd International Conference on Thermionic Electrical Power Generation, Jülich, Juni 1972; erscheint demnächst.

Eingegangen am 29. 2. 1972 F 2639

Rundschau

DK 519.272

Zur Form des Autokorrelationskoeffizienten

Der Autokorrelationskoeffizient $r_x(\tau, T)$ wird in seiner allgemein üblichen Form folgendermaßen geschrieben:

$$r_x(\tau, T) = \frac{[x(t) \cdot x(t + \tau)]_T}{\sqrt{[x^2(t) \cdot x^2(t + \tau)]_T}} \dots \dots (1).$$

Man bildet also die Produkte der autokorrelierten Argumente, z. B. der zeitabhängigen Geschwindigkeitsfluktuationen $x(t)$, um ihren über die endliche Zeit T bestehenden Mittelwert zu zwei verschiedenen Zeiten t , die für jedes Produkt den gleichen Zeitabstand τ haben. Es wird über alle diese innerhalb T bildbaren Produkte

$$P = [x(t) \cdot x(t + \tau)]_T \dots \dots \dots (1a)$$