

hörigen Modell (Abb. 6 d). Durch Anlagerung weiterer Oberflächenatome im doppelten Atomabstand  $2a$  parallel zu  $\langle 311 \rangle$ -Richtungen gelangt man zunächst zur Atomanordnung in Abb. 6 b und dann zu der in Abb. 6 c, die wieder im Modell (Abb. 6 e) dargestellt ist.

Bei den W – Mo-Mischkristallen dürften sich die abstoßenden Kräfte zwischen den Oberflächenatomen wegen der größeren Polarisierbarkeit der Molybdänatome<sup>17</sup> gegenüber Wolframatomten stärker bemerk-

bar machen. Da die Bindungen zwischen den Atomen bei den Legierungen ohnehin durch das Zusammenstreuen unterschiedlicher Komponenten geschwächt sind und Umlagerungen durch Feldverdampfung einiger Molybdän-Oberflächenatome noch unterstützt werden, ist die größere Ausdehnung dieser aufgelockerten Kristallflächen bei den W – Mo-Mischkristallen gegenüber den bisherigen Beobachtungen an Wolfram-Einkristallen verständlich.

<sup>17</sup> H. LIEPACK u. M. DRECHSLER, Naturwiss. 43, 52 [1956].

## Beitrag zur Oberflächenelektronik in der Sicht der thermionischen Energiewandlung

Von Prof. Dr.-Ing. WERNER KLUGE

Institut für Gasentladungen und Photoelektronik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 19 a, 595–601 [1964]; eingegangen am 20. Januar 1964)

Herrn Professor Dr. E. JUSTI zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit dem Begriff „Oberflächen-Elektronik“ wollen wir alle jene Prozesse bezeichnen, die zur Befreiung von Elektronen – in besonderen Fällen auch von Ionen – aus der Oberfläche fester oder flüssiger Körper führen. Zur Befreiung von Elektronen aus diesen Körpern kommt es, wenn ihnen hinreichend viel Energie zugeführt wird, sei es durch Wärme, Licht, Ladungsträgerstoß, Feldenergie oder durch Anregungsenergie metastabiler Atome. Dabei ist die Leistung einer Austrittsarbeit unumgänglich. Die Aufnahme der befreiten Elektronen durch eine Nachbarelektrode unter Abgabe einer Eintrittswärme gehört im weiteren Sinne zum Arbeitsgebiet der Oberflächenelektronik. Schließlich gehören dazu alle jene Prozesse, die eine Oberfläche bei Ladungsträgerabgabe oder -aufnahme vorübergehend oder bleibend verändern. Der vorliegende Aufsatz befaßt sich mit einigen wichtigen Fragen der oben umrissenen Oberflächenelektronik und ihrer Bedeutung in dem heute so aktuellen Gebiet der thermionischen Energiewandlung. Der Verfasser stützt sich hierbei in erster Linie auf neuere Arbeiten seines o. a. Instituts.

### 1. Austrittsarbeit und Kontaktpotential

Im Festkörper sind die Elektronen auf die besetzbaren Energieniveaus gemäß der FERMI-Statistik verteilt. Beim Metall liegt das FERMI-Niveau wegen der großen Zahl von freien Elektronen im Leitungsband,

beim Halbleiter gewöhnlich im verbotenen Band. Energiereiche Elektronen im Festkörper verhalten sich so wie ein MAXWELL-Gas mit einer potentiellen Energie, die gleich dem negativen energetischen Abstand des FERMI-Niveaus  $W_i$  vom Vakuumniveau  $W_a$  ist (s. Abb. 1).

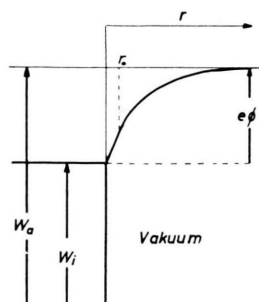


Abb. 1. Bändermodell und Potentialverlauf vor der Oberfläche eines metallischen Körpers.

Diese Energie – die Austrittsarbeit  $e\Phi$  – beträgt für jedes Elektron, das den Festkörper verlassen soll,

$$e\Phi = W_a - W_i.$$

Sie ist aufzubringen, und zwar entweder durch Wärme oder Licht oder Stoß geladener Partikel. Die RICHARDSONsche Gleichung

$$j_s(\Phi) = A T^2 \exp(-e\Phi/kT) \quad (1)$$

$j_s$  Elektronenstromdichte,  $e\Phi$  Austrittsarbeit,  $k$  BOLTMANN-Konstante,  $T$  Temperatur,  $A = 120 \text{ A/cm}^2 (\text{°K})^2$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

beschreibt die thermische Elektronenemission bei Sättigung. Die Austrittsarbeit ist dabei eine Materialkonstante.

Wird ein freies Elektron aus großer Entfernung auf den Festkörper gebracht, dann wird die Austrittsarbeit als Eintrittswärme frei. Bis zu atomaren Dimensionen des Abstandes  $r_0$  zwischen genähertem Elektron und Oberfläche entspricht der Energiezuwachs dem COULOMB-Potential zwischen dem Elektron und der durch dieses influenzierten Spiegelladung im Festkörper. Der weitere Potentialverlauf im Bereich atomarer Dimensionen ist nach SCHOTTKY<sup>1</sup> linear anzusetzen bis zum FERMI-Niveau (s. Abb. 1). Nach dieser Bildkrafttheorie ist das Austrittspotential

$$\Phi = \frac{1}{2} e/r_0; \quad (2)$$

$r_0$  ist von der Größenordnung der Gitterkonstanten des Festkörpers. Diese Beziehung wird durch das Experiment qualitativ bestätigt. Sie gilt auch für die verschiedenen Kristallorientierungen beim gleichen Material.

Werden zwei Festkörper mit den Austrittspotentialen  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  durch Berührung oder durch die thermisch emittierten Elektronen ins thermische Gleichgewicht gebracht, dann unterscheiden sich die Oberflächenpotentiale um das Kontaktpotential  $U_{21}$ . Dabei lädt sich die Oberfläche des Körpers mit der größeren Austrittsarbeit negativ auf. Sie ist die Quelle eines elektrischen Feldes. Bei gleicher Temperatur der Körper sind nun die thermischen Emissionsströme in beiden Richtungen gleich.

$$j(\Phi_2) = j(\Phi_1 - U_{21}). \quad (3)$$

Daraus folgt, daß das Kontaktmaterial gleich der Differenz der Austrittspotentiale sein muß, d. h.

$$U_{21} = \Phi_2 - \Phi_1. \quad (4)$$

Das Kontaktpotential bleibt auch wirksam, wenn kein thermisches Gleichgewicht vorhanden ist, sondern bevorzugt in einer Richtung ein thermischer Emissionsstrom fließt. Dieser Fall liegt beim thermionischen Energiewandler, an dem eine Temperaturdifferenz aufrechterhalten wird, vor: Ein Festkörper mit höherer Temperatur wirkt dort als „Emitter“ (Kathode) und steht einem anderen Festkörper mit niedriger Temperatur, der als Kollektor (Anode) wirkt, gegenüber.

Inhomogene Oberflächen, insbesondere polykristalline Festkörper, haben ein örtlich verschiedenes Austrittspotential

$$\Phi = \Phi(x, y).$$

Sie weisen ein sogen. Fleckenfeld auf, das durch elektronenoptische Methoden sichtbar gemacht werden kann. Das Potentialdiagramm ist in Abb. 2 skizziert. Dabei ist vorausgesetzt, daß das Austrittspotential des Kollektors  $\Phi_C$  kleiner ist als das des Emitters  $\Phi_E$ . Nur der Bruchteil  $dj = f(\Phi) d\Phi$  der gesamten Emitteroberfläche besitzt ein Austrittspotential zwischen  $\Phi$  und  $\Phi + d\Phi$ . Das mittlere Austrittspotential dieser inhomogenen Elektrode

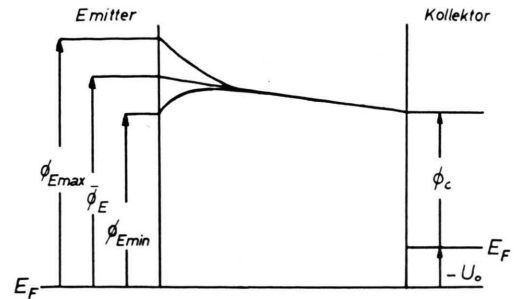


Abb. 2. Potentialverlauf in einer Diode mit einem Emitter aus vielkristallinem Material.

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{F} \int_F \Phi df = \int_{\Phi_{\min}}^{\Phi_{\max}} \Phi \cdot f(\Phi) d\Phi \quad (5)$$

bestimmt das Kontaktpotential. Das Fleckenfeld vor einer inhomogenen Elektrodenoberfläche behindert bei kleinen angelegten Spannungen  $U_0$  beiderlei Vorzeichens die Elektronenemission aus Flecken mit  $\Phi < \Phi^2, 3$ . Elektronen aus diesen Flecken müssen die zusätzliche Potentialschwelle des Fleckenfeldes überwinden. Diese Flecken emittieren so, als ob sie das mittlere Austrittspotential  $\bar{\Phi}$  besäßen. Die übrigen Flecken emittieren normal, abgesehen vom SCHOTTKY-Effekt des Fleckenfeldes. Es ist

$$j_{S0} = j(\bar{\Phi}) \int_{\Phi_{\min}}^{\Phi} f(\Phi) d\Phi + \int_{\Phi}^{\Phi_{\max}} j(\Phi) f(\Phi) d\Phi. \quad (6)$$

Bei hohen angelegten Spannungen  $U_\infty$  emittiert jeder Flecken entsprechend seiner wahren Austrittsarbeit. Es ist

$$j_{S\infty} = \int_{\Phi_{\min}}^{\Phi_{\max}} j(\Phi) f(\Phi) d\Phi = j(\Phi_{\text{eff}}). \quad (7)$$

Aus dem Sättigungsstrom erhält man direkt nur die damit definierte effektive Austrittsarbeit  $e\Phi_{\text{eff}}$ . Im Bereich mittlerer Felder wird die Potentialschwelle des Fleckenfeldes abgebaut. Dies ist das Gebiet des anomalen SCHOTTKY-Effektes. Bei sehr kleinem Elektrodenabstand oder nach Einfügen eines Beschleunigungsgitters wirkt sich das Fleckenfeld nicht aus. In diesem Fall läßt sich die Fleckenverteilung  $f(\Phi)$  aus der Anlaufkennlinie des thermischen Emissionsstromes ermitteln<sup>4, 5</sup>.

Das Fleckenfeld vor einem inhomogenen Kollektor sammelt ankommende langsame Elektronen bevorzugt auf Flecken mit großer Austrittsarbeit. Es wirkt dabei als elektrostatische Linse. Allerdings gilt diese Betrachtung nur für den Hochvakuumfall. Bei Gas- oder Dampffüllung handelt es sich dann um einen Elektronendiffusionsstrom zum Kollektor. Dabei wird die Linsenwirkung des Fleckenfeldes erheblich verringert.

<sup>1</sup> W. SCHOTTKY, Z. Phys. 14, 63 [1923].

\* In der weiteren Rechnung ist  $\Phi_E \equiv \Phi$ .

<sup>2</sup> J. A. BECKER, Rev. Mod. Phys. 7, 95 [1935].

<sup>3</sup> C. HERRING u. M. H. NICHOLS, Rev. Mod. Phys. 21, 185 [1949].

<sup>4</sup> D. G. BULYGINSKIE u. L. N. DOBRETZOW, Soviet Phys.-Tech. Phys. 1, 1115 [1956].

<sup>5</sup> N. RASOR, Adv. Energy Conv. 1, 4 [1963].

## 2. Zur Theorie der thermionischen Energiewandlung

Der thermionische Energiewandler — auch Konverter genannt — stellt eine elektronische Wärmekraftmaschine mit dem Elektronengas als Arbeitsmedium dar. Er besteht im einfachsten Falle aus einer elektronenemittierenden Elektrode (Emitter) mit hoher Austrittsarbeit  $e\Phi_E$  und einer elektronenaufnehmenden Elektrode (Kollektor) kleiner Austrittsarbeit ( $e\Phi_C$ ) (s. Abb. 2). Gegenüber konventionellen Wärmekraftmaschinen, die aus bewegten Elementen aufgebaut sind, zeigt der thermionische Konverter den Vorteil, daß er eine ruhende Anordnung darstellt. Außerdem kann er bei höheren Temperaturen betrieben werden. Dadurch sind höhere Werte des Wirkungsgrades bei der Energiewandlung möglich.

Der Wirkungsgrad des Konverters folgt aus der Leistungsbilanz. Die elektrische Ausgangsleistungsdichte wird bestimmt durch das Produkt aus Elektronenstromdichte  $j$  und Kontaktpotential  $\Phi_E - \Phi_C$ . Dagegen setzt sich die zuzuführende Wärmeleistungsdichte zusammen aus dem Elektronenabkühlungseffekt am Emitter  $j\Phi_E$  und der mittleren kinetischen Energie  $j \cdot 2 k T / e$  der emittierten Elektronen. Aus diesen Beziehungen ergibt sich unter optimalen Bedingungen und unter Vernachlässigung der Strahlungs- und Leitungsverluste für den reversibel arbeitenden Konverter der Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine. Unter Berücksichtigung der irreversiblen Wärmestrahlungsverluste  $S$  am Emitter ergibt sich jedoch ein geringerer Wirkungsgrad für die Energiewandlung, nämlich

$$\eta = \frac{\Phi_E - \Phi_C}{\Phi_E + 2 k T / e + S / j} \quad (8)$$

Man erkennt daraus, daß die Austrittsarbeit des Kollektors möglichst klein sein sollte. Ferner muß die Elek-

tronenstromdichte groß sein, damit die irreversiblen Strahlungsverluste wenig ins Gewicht fallen.

In Abb. 3 ist der so errechnete Wirkungsgrad für verschiedene Elektrodenkombinationen mit der Elektronenstromdichte als Parameter aufgezeichnet. Bei diesen Rechnungen ist vorausgesetzt, daß im Konverter keine weiteren Verluste auftreten. Dies setzt zum einen voraus, daß keine Raumladungseffekte zwischen den Elektroden auftreten. Sie können durch Einwirkung positiver Ionen einer Cs- oder Edelgasatmosphäre behoben werden. Zum anderen dürfen keine OHMSchen Verluste an den Elektroden oder im Gasraum auftreten. Besonders bei halbleitenden Elektrodenmaterialien kann deren elektrischer Widerstand wesentlich ins Gewicht fallen. Dies wird in Abschnitt 6 besprochen werden.

## 3. Darstellung „reiner“ metallischer Oberflächen im Vakuum

Oberflächenschichten, die durch Verdampfen in einem Vakuum von  $10^{-6}$  Torr entstanden sind, bedecken sich nach Fertigstellung bereits innerhalb von einigen Sekunden mit einer monoatomaren Fremdschicht aus dem angrenzenden Vakuumraum. Diese Fremdschicht muß sich fälschend auf das wahre Austrittspotential der verdampften Schicht auswirken. Werden die gleichen Versuche im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Druck von  $10^{-10}$  Torr ausgeführt, so erfordert die Bildung einer angelagerten Monoschicht etwa 10 Stunden. Man erhält also erst im UHV auf sichere und bequeme Weise die wahren Werte der jeweiligen Austrittspotentiale. Streng genommen können daher wohl alle Messungen vor dem Aufkommen der UHV-Technik nicht mehr anerkannt werden. — Ähnliches gilt für die Technik des Brechens einkristalliner Metalle im Vakuum, d. h. des Bloßlegens einkristalliner Spaltflächen. Versuche dieser Art hat Verfasser<sup>6</sup> zusammen mit STEYSKAL bereits im Jahre 1937 an Zink-Einkristallen bei einem Vakuum von  $2,2 \cdot 10^{-7}$  Torr durchgeführt. Das Verhalten der bloßgelegten 0001-Fläche des Zn wurde dabei unmittelbar nach dem Bruch mit einer „Lichtsonde“ untersucht. Dabei zeigte sich, daß der lichtelektrische Sättigungsstrom im Verlauf von 4 Stunden um 40% abnahm. Dies kann nur auf eine sich bildende Fremdschicht, die das Austrittspotential ändern muß, zurückgeführt werden. Das Vakuum war also nicht ausreichend. Das Spalten von Einkristallen im UHV ist mittlerweile eine gängige Methode zur Darstellung reiner Oberflächen, z. B. an Germanium, geworden. Die Wiederholung der oben beschriebenen Spaltversuche an Zn im UHV würde sicher Gewinn und neue Einsichten bringen. Ob die durch Spalten bloßgelegten Flächen dann wirklich einkristallin und unmittelbar nach dem Spalten „rein“ sind, sei hier nicht weiter dis-

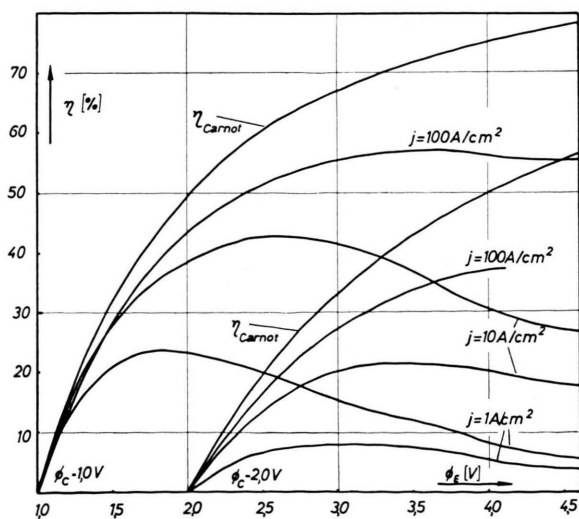


Abb. 3. Theoretisch ermittelter Wirkungsgrad eines thermionischen Energiewandlers für verschiedene Elektrodenkombinationen (Stromdichte  $j$  als Parameter).

<sup>6</sup> W. KLUGE, Phys. Z. 39, 582 [1938]. — W. KLUGE u. H. STEYSKAL, Z. Phys. 116, 415 [1940].

kutiert. Hier ist natürlich das vorangegangene Verfahren der Einkristallzüchtung von Einfluß. Die gemessenen Werte von  $\Phi$  hängen jedenfalls — in qualitativer Übereinstimmung mit der SCHOTTKYSchen Theorie (siehe oben) — von der Orientierung der Einkristalle zur Oberfläche ab. Dies kann überzeugend mit dem zuerst von BRÜCHE und JOHANSSON<sup>7</sup> konstruierten Emissions-Mikroskop nachgewiesen werden. Die Elektronen werden dort durch Licht oder Wärme befreit.

#### 4. Ein neues Verfahren zur Messung der wahren Austrittspotential-Verteilung vielkristalliner Oberflächen

Die bisher geübte Methode der Emissionsmikroskopie vermag wohl die örtliche Verteilung der  $\Phi$ -Werte und deren qualitative Unterschiede in eindrucksvoller Weise zu liefern. Sie vermag aber nicht die wahren  $\Phi$ -Werte zu geben, insbesondere dann, wenn die zu untersuchenden Oberflächen rau sind. Ursache hierfür ist das elektrische Feld ( $\sim 10^4$  V/cm), das zum Abführen der emittierten Elektronen an die Oberfläche angelegt werden muß. Beim Emissionsmikroskop ist dieses Feld ein notwendiger Bestandteil des elektronenoptischen Immersionsobjektives. Dieses Feld setzt die wahren gesuchten  $\Phi$ -Werte entsprechend dem normalen SCHOTTKY-Effekt herab. Wie stark sich der Feldeinfluß bemerkbar macht, lehrt als Beispiel ein Blick auf Abb. 4\*. Es handelt sich dort um die Aufnahme einer halbleitenden Photokathode vom Typ [Ag] — Cs<sub>2</sub>O, Cs, Ag — Cs bei Lichtbestrahlung. Diese Oberfläche ist optisch rau. Man erkennt daher mühelos einzelne Stellen hoher Emissionsdichte, welche auf örtliche Spitzen in der Oberfläche zurückgeführt werden müssen. Es sei noch bemerkt, daß diese Versuche im UHV durchgeführt wurden.

Ausgehend von seinen Untersuchungen mit Emissionsmikroskopen und Elektronenspiegelmikroskopen hat BAUER<sup>8</sup> ein neues elektronenoptisches Verfahren zur Abbildung und Untersuchung von Oberflächen entwickelt. Dieses Verfahren, das nunmehr gestattet, die örtliche Verteilung der wahren Austrittspotentiale mit großer Genauigkeit zu messen, geht aus von dem in der Fernsehtechnik benutzten Orthicon-Abtastprinzip<sup>9</sup>. Dabei wird die dort benutzte Image-Orthicon-Röhre für die vorliegende Aufgabe in folgender Weise abgewandelt: An Stelle der kreisrunden ebenen Speicherfolie aus Glas (Dicke  $\sim 2 \mu$ ) tritt ein gleich großes metallisches oder halbleitendes Plättchen, dessen Oberfläche untersucht werden soll. Ein Elektronenstrahl tastet diese Oberfläche zeilenweise ab (50 Halbbilder/sec, 625 Zeilen). Dieser Abtastelektronenstrahl (Wendelstrahl) bewegt sich dabei nach Durchlaufen des magnetischen Ablenkfeldes (Abb. 5) in axialer Richtung weiter und trifft senkrecht auf das Objekt, d. h. die zu untersuchende Oberfläche, auf. Vor Erreichen des Ob-

jektes wird der Abtaststrahl durch ein homogenes Gegenfeld, das mittels des Objektpotentials eingestellt wird, abgebremst, so daß er als langsamer Elektronenstrahl vor dem Objekt umkehren kann und schließlich auf nahezu gleichem Wege die erste Elektrode eines SE-Verstärkers erreicht. Das Objektpotential wird dabei so eingestellt, daß an Objektstellen niedrigen Austrittspotentials nahezu alle Elektronen des ankommenden Abtaststrahles landen können. An Objektstellen mit hohem Austrittspotential werden dagegen alle Elektronen reflektiert. Grauwerte der Bilder von Oberflächenbezirken werden verursacht durch geringe Geschwindigkeitsunterschiede der Elektronen im Abtaststrahl. Die reflektierten Elektronen werden in dem bereits erwähnten Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt und liefern das Bildsignal. Nach weiterer Verstärkung wird das Bildsignal der Steuerelektrode einer Bildschreibröhre zugeführt, deren Elektronenstrahl sich synchron mit dem Abtaststrahl bewegt. Das Objekt wird dabei auf dem Schirm der Bildschreibröhre vergrößert abgebildet. Es sind Vergrößerungen bis etwa 150-fach möglich. Das geometrische Auflösungsvermögen wird in der Abtaströhre durch den Durchmesser des Abtastelektronenstrahls begrenzt, der bei optimaler Einstellung und Justierung bei etwa  $10 \mu$  liegt. Durch Verkleinerung des Abtaststrahldurchmessers mittels bekannter elektronenoptischer Maßnahmen kann das Auflösungsvermögen noch weiter gesteigert werden. Das Verfahren arbeitet im Gegensatz zu den bekannten Oberflächen-Emissionsmikroskopen mit sehr geringen Feldstärken. Sie belaufen sich auf etwa 100–200 V/cm vor dem Objekt. Bild und Austrittspotential werden daher praktisch nicht mehr durch hohe Feldstärken am Objekt verfälscht.

Die Abtaströhre (Abb. 5) besteht aus Glas und besitzt keine beweglichen Durchführungen, so daß die Untersuchungen im UHV durchgeführt werden können — eine Forderung, die nach dem oben Gesagten unerläßlich ist. Abb. 6 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus einer Nickeloberfläche bei einer Objektspannung von 2 V, wobei eine 75-fache elektronenoptische Vergrößerung vorgenommen wurde. Zusätzlich kann man noch einen metallischen Einkristall mit bekanntem Austrittspotential in die Ebene des Objektes einbauen. Auf diese Weise kann das Objekt mit dem Einkristall verglichen werden und man kommt zu einer geeichten Anordnung. Es können Oszillogramme der  $\Phi$ -Verteilung zeilenweise gemessen und quantitativ ausgewertet werden. Gleichzeitig ist die Beobachtung des sichtbaren Bildes der  $\Phi$ -Verteilung möglich. Im Gebiet niedriger Spannungen läßt sich außerdem der Übergang von Spiegelung über Reflexion zur Sekundärelektronenemission für jedes einzelne Fleckenelement untersuchen. Dies erzielt man durch Änderung des Objektpotentials. Das geschilderte neue Verfahren dürfte den Forschungsarbeiten im Bereich der thermionischen Energiewandlung nützliche Dienste erweisen.

\* Abb. 4 und 6 auf Tafel S. 550 b.

<sup>7</sup> E. BRÜCHE u. H. JOHANSSON, Naturwiss. **20**, 353 [1932].

<sup>8</sup> K. BAUER, Physics Letters **7**, 179 [1963].

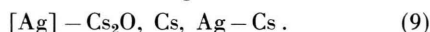
<sup>9</sup> A. ROSE, P. K. WEIMER u. H. B. LAW, Proc. Inst. Radio Engrs. **34**, 424 [1946]; vgl. auch F. SCHRÖTER, R. THEILE u. G. WENDT, Fernsehtechnik, Springer-Verlag, Berlin 1963.



### 5. Oberflächenschichten mit extrem niedrigem Austrittspotential

Für die Erzielung eines hohen Wirkungsgrades bei der thermionischen Energiewandlung ist die Absenkung des Austrittspotentials des Kollektors auf kleinstmögliche Werte erforderlich. Dies läßt sich leicht aus der Gl. (8) entnehmen. Bekanntlich wird das Austrittspotential von reinen Schwermetallen durch oberflächlich adsorbierte dünne Alkali- oder Erdalkalischichten — sogenannte „Fremdschichten“ — sehr stark erniedrigt. Während in früheren anerkannten Untersuchungen von LANGMUIR u. Mitarb.<sup>10</sup> über den Einfluß der Dicke solcher adsorbierten Fremdschichten ein Minimum des Austrittspotentials bei einem Bedeckungsgrad  $\Theta = 0,67$  gefunden wurde, konnte dieser Befund in neueren Arbeiten von ZUBENKO und SOKOLSKAYA<sup>11</sup>, die nunmehr im UHV durchgeführt wurden, nicht mehr bestätigt werden. Das genannte Minimum konnte nicht gefunden werden. Diese Forscher erhielten vielmehr mit zunehmender Dicke der Fremdschicht — im vorliegenden Fall Th oder Ba auf W — eine stetige Abnahme des Austrittspotentials, bis bei  $\Theta \cong 3$  das konstante Austrittspotential des massiven Fremdschichtmaterials erreicht war.

Die Darstellung noch kleinerer Werte für das Austrittspotential erhält man erfahrungsgemäß durch Heranziehen bestimmter halbleitender Zwischenschichten. Die bisher niedrigsten Werte für die Austrittspotentiale werden an sogenannten „zusammengesetzten“ Schichten gemessen, die deshalb als Photokathoden mit Ultrarot-Empfindlichkeit bekannt geworden sind. Für diese Photokathoden nimmt man folgende Struktur an:



Die Ag-Schicht als Grundmetall ist hierbei massiv, die halbleitende  $\text{Cs}_2\text{O}$ , Cs, Ag-Schicht ist vielkristallin und

hat eine Dicke von  $10^{-5} - 10^{-6}$  cm. Die Existenz einer adsorbierten Cs-Schicht ist nicht völlig gesichert, sie wird jedoch als im Mittel monoatomar angenommen. Schichten dieses und ähnlichen Typs wurden zuerst von KOLLER<sup>12</sup>, wenig später vom Verfasser<sup>13</sup> und anderen<sup>14</sup> als ultrarotempfindliche Photokathoden entwickelt. Die Werte für die gemessenen Austrittspotentiale streuen von Exemplar zu Exemplar und bewegen sich zwischen etwa 0,9 und 1,2 V. Das entspricht einer lichtelektrischen Grenzwellenlänge von 1,3 bis  $1,0 \mu$ . Schichten dieser Art können, wie Bloss<sup>15</sup> zeigen konnte, als Kollektoren für thermionische Energiewandler, allerdings nur in Edelgasatmosphäre, herangezogen werden. Dabei konnte ein hoher Wirkungsgrad für die Energiewandlung erzielt werden. Nachteilig ist jedoch vorerst noch eine gewisse Temperaturempfindlichkeit sowie der störende Einfluß der vom Emitter verdampfenden Substanzen. Befriedigende Werte für die Lebensdauer solcher Konverter sind deshalb bisher noch nicht erzielt worden.

An Schichten des eben beschriebenen Typs hat PETER<sup>16</sup> die chemische Zusammensetzung genauer untersucht. Hierzu benutzte er eine empfindliche Quarzmikrowaage, wie sie im Prinzip von SAUERBREY<sup>17</sup> angegeben wurde. PETER konnte die Schicht im Zuge ihrer Entstehung laufend wiegen. Dabei entsteht die Schicht auf beiden Seiten eines Schwingquarzes. Durch die Belegung des Quarzes mit den Ag-, Cs- und O-Komponenten der Schicht wird die Eigenfrequenz des Quarzes entsprechend gesenkt. Es besteht dabei ein linearer Zusammenhang zwischen Frequenzabsenkung und Massenbelegung. Die erzielte Schichtwägemempfindlichkeit ist so hoch, daß noch  $2\%$  einer monoatomaren Silberschicht, d. h.  $2,25 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2$  nachgewiesen werden können. PETER hat mit dieser Methode feststellen können, daß bei Schichten mit extrem kleinem Austrittspotential das

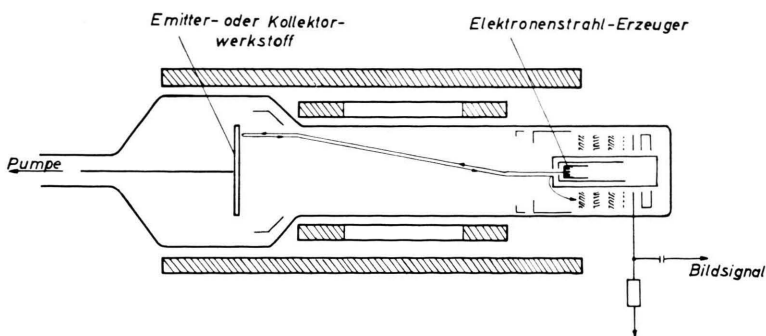


Abb. 5. Schematischer Aufbau der Abtaströhre.

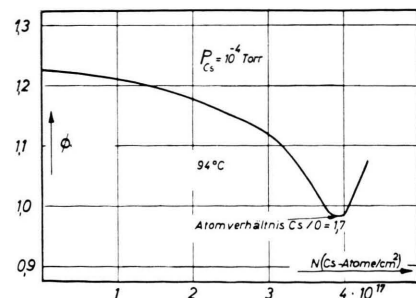


Abb. 7. Abhängigkeit des Austrittspotentials  $\phi_C$  (V) einer  $\text{AgO}_2$ -Schicht von der Dicke der Cs-Belegung,  $T_C = 94^\circ \text{C}$ .

- <sup>10</sup> I. LANGMUIR u. K. H. KINGDON, Phys. Rev. **23**, 112 [1923].  
<sup>11</sup> YU. V. ZUBENKO u. J. L. SOKOLSKAYA, Soviet Phys.-Solid State **3**, 1133 [1961].  
<sup>12</sup> L. KOLLER, Phys. Rev. **36**, 1641 [1930].  
<sup>13</sup> W. KLUGE, Phys. Z. **34**, 115 [1933].  
<sup>14</sup> Vgl. P. GÖRLICH, Die lichtelektrischen Zellen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig KG, Leipzig 1951;

- V. K. ZWORYKIN u. E. G. RAMBERG, Photoelectricity and its Applications, J. Wiley & Sons, New York 1949.  
<sup>15</sup> W. BLOSS, Z. Angew. Phys. **14**, 1 [1962].  
<sup>16</sup> E. PETER, Diplomarbeit am Institut für Gasentladungen und Photoelektronik, Stuttgart 1963.  
<sup>17</sup> G. SAUERBREY, Z. Phys. **155**, 206 [1959].

Verhältnis von Cs zu O nicht dem stöchiometrischen Wert 2 : 1 entspricht, sondern merklich kleiner ist. Für Schichten mit einem Austrittspotential von beispielsweise 0,98 V wurde das Atomverhältnis Cs : O = 1,7 bis 1,8 gefunden. Das bedeutet, daß außer dem bekannten  $\text{Cs}_2\text{O}$  noch  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  oder mindestens verschiedenartige Cs-O-Verbindungen auftreten müssen. In Abb. 7 ist der Verlauf des effektiven Austrittspotentials einer etwa 800 Å dicken Silberoxydschicht in Cs-Dampf während der Belegung mit Cs aufgetragen. Die Temperatur der Schicht wurde zunächst auf 94 °C konstant gehalten. Man sieht deutlich die Abnahme des Austrittspotentials mit wachsender Cs-Zufuhr bis zu einem Minimum, das dem Atomverhältnis Cs : O = 1,7 entspricht. Bei weiterer Cs-Aufnahme steigt das Austrittspotential wieder steil an. Durch Formieren der Schicht bei höheren Temperaturen (150 °C) läßt sich das Austrittspotential auf Werte von 0,95 V absenken. Diese Quarz-Mikrowägeanordnung erweist sich jedenfalls für die reproduzierbare Herstellung optimaler Oberflächenschichten als sehr geeignet. Sie wird daher künftig auch im Rahmen der Forschungsarbeiten an thermionischen Energiewandlern von Nutzen sein.

Eine umfassende experimentelle und theoretische Untersuchung der Schichten nach (9) wurde neuerdings von WEBER<sup>18</sup> durchgeführt. Dabei wurden erstmalig Schichten dieses Typs unter UHV-Bedingungen hergestellt und untersucht. In den Entstehungsphasen der Schicht konnten die thermische Emission, die Energieverteilung und die absol. spektrale photoelektr. Empfindlichkeit gemessen werden. Zugleich wurde erstmalig ein Energie-Bändermodell der Schicht aufgestellt (siehe Abb. 8). Damit erfährt diese Schicht die physikalische Unterbauung, die ihr angesichts der fortgeschrittenen Festkörperphysik schon lange zukommt. Bisher war sie im wesentlichen ein Kind der Empirie. Ausführliche Mitteilungen über diese grundlegenden Untersuchungen erscheinen an anderer Stelle.

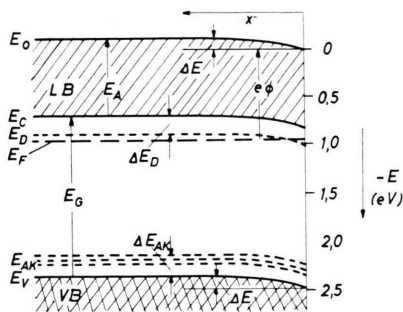


Abb. 8. Bändermodell eines Emitters mit dem Strukturschema [Ag]— $\text{Cs}_2\text{O}$ , Cs, Ag—Cs ( $E_D$  Donatoren-Niveau,  $E_F$  FERMI-Niveau,  $E_{AK}$  Akzeptoren-Niveau,  $E_A$  Elektronenaffinität,  $E_G$  Breite des verbotenen Bandes,  $\Delta E$  Bandabsenkung).

<sup>18</sup> S. WEBER, Dissertation, Institut für Gasentladungen und Photoelektronik der Technischen Hochschule Stuttgart, im Druck.

## 6. Halbleitende thermische Emittoren

Bei der Verwendung halbleitender Emittoren in thermionischen Energiewandlern ist neben der Austrittsarbeit die Leitfähigkeit der Emitterschicht von Bedeutung. Ohmsche Verluste in der Emitterschicht können nämlich die Ausgangsspannung des Energiewandlers und damit auch den Wirkungsgrad wesentlich verringern.

Im edelgasgefüllten thermionischen Konverter<sup>15</sup> wird die Elektronenraumladung vor dem Emitter durch Edelgasionen kompensiert, die in einer Hilfsentladung erzeugt werden. Zur Messung der wesentlichen Emittorenkenngrößen, d. h. Leitfähigkeit und Austrittspotential, wird ebenfalls eine Hilfsentladung in Edelgas angewandt<sup>19</sup>. Dadurch läßt sich erreichen, daß unmittelbar vor dem Emitter keine hohen elektrischen Feldstärken auftreten, welche das Austrittspotential und die Leitfähigkeit beeinflussen.

Das Verfahren mit einer Hilfsentladung bietet verschiedene Vorteile. In Abb. 9 ist ein Schaltbild und der prinzipielle Verlauf der Meßkurven wiedergegeben. Aus der Verschiebung der Kennlinien bei verschiedener Stromstärke der Hilfsentladung kann die Leitfähigkeit der Emitterschicht gemessen werden. Mit dem Abküh-

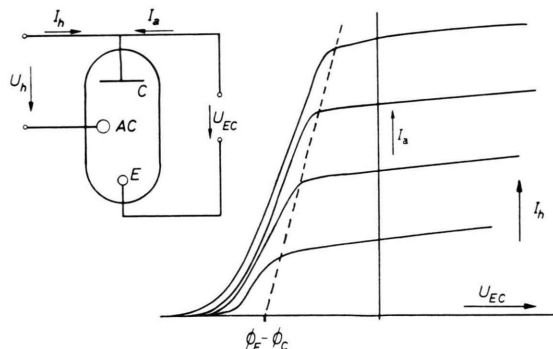


Abb. 9. Kennlinien und Schaltbild zur Messung des Emitterschichtwiderstandes. E Emitter; C Kollektor; AC Hilfselektrode.

lungseffekt am Emitter kann weiter ein mittleres Austrittspotential während des Emissionsvorgangs gemessen werden. Dabei fallen besonders die an der Emission stark beteiligten Flecken niedrigen Austrittspotentials ins Gewicht. Aus Stationaritätsuntersuchungen des Emissionsstromes können außerdem Schlüsse über den Aufbau der Emitterschicht und über den Emissionsmechanismus gezogen werden. Vergleichende Untersuchungen an einer  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ -Emitterschicht mit einer kompakten  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ni}$ -Sinterkathode als Emitter zeigen, daß die Abhängigkeit des Schichtwiderstandes bei beiden Emittertypen mit der Temperatur übereinstimmt. Der Widerstand der Sinterkathode bei tieferen Temperaturen konnte wegen des kleinen Emissionsstromes

<sup>19</sup> W. BLOSS u. D. STÜTZLE, Physikertagung Tübingen, April 1963.

nicht mehr gemessen werden (Abb. 10). Die beiden Bereiche, bei tiefen Temperaturen die Leitfähigkeit des Halbleiters, bei Temperaturen über etwa 880 °C die Porenleitfähigkeit, lassen sich deutlich unterscheiden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde außerdem zwischen zwei Metallelektroden gemessen. Bei der BaO-Schicht ergibt sich derselbe Verlauf. Da-

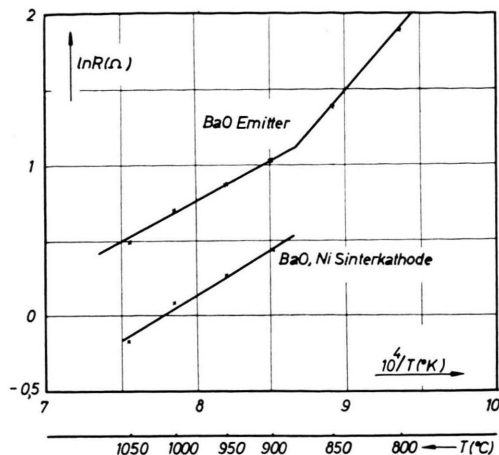


Abb. 10. Schichtwiderstand verschiedener Emittertypen in Abhängigkeit von der Temperatur.

gegen erhält man mit der Sinterkathode eine metallische Leitfähigkeit. Da sich andererseits aus den Emissionsmessungen dasselbe Verhalten wie mit einer BaO-Schicht ergibt, kann geschlossen werden, daß sich bei der Sinterkathode oberflächlich eine BaO-Schicht ausbildet, die für die Emission verantwortlich ist. Durch

Änderung der Polarität bei den Leitfähigkeitsmessungen zwischen zwei metallischen Elektroden kann gezeigt werden, daß sich im stationären Zustand am Übergang Metall-Halbleiter eine Raumladungsschicht ausbildet, die der Emissionsstrom in Sperrichtung durchfließt.

Zur Befreiung von Elektronen aus dem Emittor muß ihm die Leistung  $I[\Phi_E + 2kT/e]$  zugeführt werden. Während des Emissionsvorgangs kühlt sich der Emittor notwendigerweise um einen bestimmten Betrag ab. Um nun die ursprüngliche Temperatur am Emittor wiederherzustellen, ist eine zusätzliche Leistung mit dem gleichen Betrag erforderlich. Daraus läßt sich im Prinzip das Austrittspotential des Emittors messen. Da alle halbleitenden Emittor einen z. Tl. erheblichen Schichtwiderstand  $R_s$  aufweisen, muß die Verlustgröße  $I^2 R_s$  bei der Bestimmung des Austrittspotentials berücksichtigt werden. Für den BaO, SrO-Emittor erhält man so ein Austrittspotential von 1,4 V, für den o. a. Sinteremittor dagegen etwa 2,2 V. Diese Werte entsprechen den effektiven Austrittspotentialen nach der Definition von HENSLEY<sup>20</sup> aus der Beziehung (1). Mit Hilfe der im allgemeinen üblichen Methode der RICHARDSON-Geraden erhält man dagegen kleinere Werte, für beide Emittortypen etwa 1 V. Diese Diskrepanz läßt sich durch die starke Abhängigkeit des Austrittspotentials von der Temperatur erklären. Das Austrittspotential steigt mit der Temperatur des Emittors an. In diesen Fällen kann also das Bestimmungsverfahren mit der RICHARDSON-Geraden nicht angewandt werden.

Meine Mitarbeiter W. BLOSS, K. BAUER, E. PETER, D. STÜTZLE und S. WEBER haben für die vorliegende Veröffentlichung wesentliche Beiträge geliefert, für die ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

<sup>20</sup> E. B. HENSLEY, J. Appl. Phys. **32**, 301 [1961].