Universität Augsburg Institut für Physik

Emissionseigenschaften von Elektroden und deren Auswirkung im Betrieb einer Quecksilber-Edelgas-Niederdruckentladungslampe

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Augsburg

vorgelegt von

Reinhard Langer

Augsburg, April 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Siegfried Horn Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2013

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitung	1					
2.	Quecksilber-Edelgas-Niederdruck-Entladungs-							
	lam	pen	5					
	2.1.	Leuchtstofflampen als Lichtquellen	5					
	2.2.	Plasmaphysikalische Beschreibung 1	0					
	2.3.	Zur Ersetzbarkeit des Quecksilbers	7					
3.	Die	Oxidelektrode 2	3					
	3.1.	Anforderungen an Elektroden	3					
	3.2.	Die Verwendung der Oxidelektrode in Leuchtstofflampen 2	5					
	0	3.2.1. Aufbau und Herstellung	5					
		3.2.2. Verhalten während der Lebensdauer und Betrieb-	2					
		sphasen	0					
	3.3.	Physikalische Beschreibung der Oxidkathode 3	1					
		3.3.1. Halbleiterbild	1					
		3.3.2. Porenleitung	5					
		3.3.3. Adsorption und Oberflächenzustände 3	6					
4.	Unt	ersuchung der Emissionsfähigkeit von						
	Elel	ktroden 3	9					
	4.1.	Elektronenemission aus Oxidelektroden	9					
	-	4.1.1. Austrittsarbeit bei Metallen und Halbleitern 3	9					
		4.1.2. Elektronenemission aus und Brennfleckentste-	-					
		hung an Elektroden	9					
		4.1.3. Austrittsarbeitsbestimmung an Oxidkathoden 5	8					
		4.1.4. Thermische Emission aus Öxidelektroden 6	1					
		4.1.4.1. Beobachtung der Nullfeldemission 6	1					
		4.1.4.2. Beschreibung der thermischen Emissi-						
		on durch die Richardson-Gleichung 6	9					

			4.1.4.3.	Temperaturabhängigkeit der Austritts- arbeit		74
	4.2.	Experi	mente an	unterschiedlich formierten Elektroden		80
	•	4.2.1.	Probenp	räparation		80
		4.2.2.	Charakte	erisisierung anhand der Nullfeldemissi-		
		•	onstemp	eratur		82
			4.2.2.1.	Aufbau und Vorgehen		82
			4.2.2.2.	Temperaturberechnung		84
			4.2.2.3.	Resultat und Bewertung		84
		4.2.3.	Messung	der Austrittsarbeit mittels Richardson'sch	ner	-
			Geraden	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		88
			4.2.3.1.	Aufbau und Vorgehen		88
			4.2.3.2.	Prüfung des Auswerteverfahrens		90
			4.2.3.3.	Diskussion der Ergebnisse		92
			4.2.3.4.	Systematische Messfehler bei der Tem-		
				peraturbestimmung		94
	4.3. Bewertung der			Ergebnisse	1	00
		4.3.1.	Kritische Betrachtung des Temperatur-			
			koeffizie	1	00	
		4.3.2.	Aussage	kraft der Austrittsarbeit von Lampen-		
		4.3.2.	Aussage elektrode	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1	.05
_		4.3.2.	Aussage	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1	.05
5.	Cha	4.3.2.	Aussage elektrode	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1	.05
5.	Cha im s	4.3.2. rakte statio	Aussage elektrode risierun nären B	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1	.05 L3
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. rakte statio	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb Ig des Bariumverlustes etrieb der Lampe on Barium als Indikator für die Emissi-	1 1	.05 L3
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. irakte itatio Linien onsfäh	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb og des Bariumverlustes etrieb der Lampe on Barium als Indikator für die Emissi-	1 1 1	.05 L3
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. rakte statio Linien onsfäh 5.1.1.	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo iigkeit Barium-V	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb og des Bariumverlustes etrieb der Lampe on Barium als Indikator für die Emissi- Verlust als begrenzender Faktor des Lam-	1 1 1	.05 L3
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. rakte statio Linien onsfäh 5.1.1.	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1 1	.05 L 3 .13
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. rakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2.	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1 1	.05 L3 .13 .13
5.	Cha im s 5.1.	4.3.2. arakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2.	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustp	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1 1 1	.05 L3 .13 .13 .16
5.	Cha im s 5.1.	4.3.2. trakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpr aufgelöst	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb og des Bariumverlustes etrieb der Lampe on Barium als Indikator für die Emissi- 	1 1 1 1	.05 L3 .13 .13 .16
5.	Cha im s 5.1.	4.3.2. rakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser Fabry-	Aussage elektrodo risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpi aufgelöst Perot-Inte	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1 1 1 1	.05 L3 .13 .13 .16 .23
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. arakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser Fabry- 5.2.1.	Aussage elektrodo risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpi aufgelöst Perot-Inte Das Fabi	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1 1 1 1	005 L3 113 113 116 223
5.	Cha im 9 5.1.	4.3.2. arakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser Fabry- 5.2.1.	Aussage elektrodo risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpr aufgelöst Perot-Inte Das Fabr auflösend	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb	1 1 1 1 1 1	.05 L3 .13 .13 .16 .23 .23 .26
5.	Cha im s 5.1.	4.3.2. arakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser Fabry- 5.2.1. 5.2.2.	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpr aufgelöst Perot-Inte Das Fabr auflösene Experime	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb		.05 L3 .13 .13 .16 .23 .26 .26
5.	Cha im s 5.1.	4.3.2. arakte statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser Fabry- 5.2.1. 5.2.2.	Aussage elektrode risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpr aufgelöst Perot-Inte Das Fabr auflösene 5.2.2.1.	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb		.05 L3 .13 .13 .16 .23 .26 .26 .26
5.	Cha im s 5.1.	4.3.2. Frakte Statio Linien onsfäh 5.1.1. 5.1.2. Phaser Fabry- 5.2.1. 5.2.2.	Aussage elektrodo risierun nären B breiten vo igkeit Barium-V penleben Verknüp Verlustpr aufgelöst Perot-Inte Das Fabr auflösen Experimo 5.2.2.1. 5.2.2.2	kraft der Austrittsarbeit von Lampen- en im realen Betrieb		.05 L3 .13 .13 .16 .23 .26 .26 .26 .31

	5.3.	Bestim den In 5.3.1. 5.3.2.	nmung vo terferome Wahre u Behandl	on effektiven Barium-Temperaturen aus eterdaten	•	136 136	
			Iempera	Turberechnung	•	144	
			5.3.2.1.	Datenauswertung	•	144	
			5.3.2.2. Zun Kali	humerische Hilfsmittel	•	140	
	- 4	5.3.3. Massa	Zur Kall	bration und Stabilität des Setups	•	150	
	5.4.	Anwondharkoit und Aussagekraft des EDI					
	5.5. Anwendbarken und Aussagekran des FP1					150	
		5.5.1.		Theoretische Betrachtungen zur emit-	•	157	
			5.5.1.1.	tierten Intensität		157	
			5512	Erhöhter Untergrund im Signal	•	161	
			5.5.1.3.	Geringe Intensität bei reiner	•		
			555	Verdampfung	. :	163	
		5.5.2.	Aussage	kraft der Linienbreiten		167	
		5 5	5.5.2.1.	Folgerungen aus dem Barium-Transport		,	
			0.0	in der Nähe des Brennflecks		167	
			5.5.2.2.	Kritische Betrachtung der			
				Phasenauflösung	•	170	
			5.5.2.3.	Bemerkungen zur Liniensymmetrie	•	171	
	5.6.	Altern	ativen für	das FPI	•	172	
6	7115	amme	nfassu	ng und Ausblick	1	75	
0.	245		linassa		-	/ 3	
Α.	Anh	ang			1	85	
	A.1.	Austri	ttsarbeit a	an inhomogenen Oberflächen	•	185	
		A.1.1.	Kontakt	potentiale	•	185	
		A.1.2.	Patch-Ef	fekt: Phänomenologische Beschreibung	•	187	
		A.1.3.	Bedeutu	ng des Patch-Effektes	•	189	
	A.2.	Zusatz	z zur Tem	peraturabhängigkeit der Austrittsarbeit	•	190	

Literatur

193

1. Einleitung

Künstliche Beleuchtung ist eine wesentliche Voraussetzung für unser modernes Leben, um die produktive Zeit über den Sonnenuntergang hinaus zu verlängern, allerdings auch ziemlich energieaufwendig: So wurden 2008 rund 3 Prozent der gesamten in Deutschland verbrauchten Energie, d. h. alle Energieträger eingerechnet, für Beleuchtung aufgewendet. Gewerbebetriebe zahlen im Durchschnitt 41 Prozent ihrer Stromrechnung für elektrische Beleuchtung, Haushalte immerhin noch knappe 9 Prozent [AEe11].

Im Rahmen von EU-Verordnungen wurden 2009 sowohl Haushalte [EK09a] als auch Industrie und Gewerbe [EK09b] zur Energie-Einsparung angehalten, indem weniger effiziente Lichtquellen schrittweise nicht mehr vertrieben werden dürfen.

Deutlich effizienter als thermische Lichtquellen (Glühlampen) sind Niederdruckentladungslampen (Leuchtstofflampen und Kompakt-Leuchtstofflampen) sowie halbleiterbasierte Quellen (LED: light-emitting diode), in deren Effizienzsteigerung derzeit viel investiert wird (Kap. 2.1). Letztgenannte sind punktförmige Lichtquellen und werden zunächst bevorzugt andere punktförmige Quellen wie Glühlampen und Hochdruckentladungslampen ersetzen [Ban10]. Für die linear ausgedehnte Lichtquelle Leuchtstofflampe, wie sie für die großflächige Beleuchtung nicht nur von Lagerhallen eingesetzt wird, werden LED-Lampen mittelfristig nicht konkurrenzfähig sein, zumindest wenn sie in bestehende Beleuchtungsanlagen eingebaut werden sollen. Dies liegt am Preis, der einfachen Handhabbarkeit, der Langlebigkeit und der sehr guten Effizienz von Leuchtstofflampen [Devo8] (vgl. Kap. 2.3), für die ein kostspieliges Umrüsten auf LED-Quellen nicht rentabel ist.

Leuchtstofflampen sind traditionelle Beleuchtungsmittel, deren Anfangsgründe bis an den Anfang des 20.-Jahrhunderts zurückgehen und heute ausgereift erscheinen. Was sind dann die Motive der vorliegenden Arbeit, sich mit einem solchen Massenartikel zu beschäftigen?

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Elektrodenregion, die für die Aufrechterhaltung der Entladung entscheidend ist (Kap. 2.2) und eine effiziente Lichterzeugung erst ermöglicht. Auch die Lampenlebensdauer von über 10.000 h wird entscheidend von der Emissionsfähigkeit der Elektrode bestimmt.

Die Elektroden in einer Gasentladungslampe sorgen für den elektrischen Anschluss des Entladungsplasmas an den äußeren Stromkreis. In dieser Rolle als Schnittstelle von Festkörper und Plasma muss man sowohl Aspekte der Elektrode als Festkörper, als auch deren Wechselwirkung mit dem Plasma betrachten.

Die in Entladungslampen verwendete Elektrode ist eine Oxidelektrode, wie sie früher auch in Verstärkerröhren eingesetzt worden ist. In dieser Zeit wurde sie ausgiebig untersucht [SR28; HW43; HW50], doch gingen mit dem Aufkommen des Transistors (Erfindung des Bipolartransistors durch J. Bardeen, W. Brattain und W. Shockley 1947 [Arn98]) Grundlagenuntersuchungen daran zurück.

Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit ist es, ein "Tor" zu diesem alten gesammelten Wissen zu öffnen und einen Anschluss an Untersuchungen aus neuerer Zeit [Zha84; AFE99; MGSo4] zu schaffen (Kap. 3 und 4).

Aufgrund ihrer ausgiebigen Verwendung in Verstärkerröhren, in denen Vakuum herrscht, gibt es für diese Anwendung viele Untersuchungen, zu den Wechselwirkungen mit dem Plasma in einer Leuchtstofflampe nur wenige. Die Untersuchung der thermischen Emission von Oxidelektroden in einer realen Lampe ist eine weitere Intention dieser Arbeit.

Eine geringe "Elektrodenaktivität", d. h. Fähigkeit zur thermischen Elektronenemission führt in Folge von Plasma-Wechselwirkungen zu einem erhöhten Verlust von Emittermaterial und damit zu einer geringeren Lampenlebensdauer (Kap. 5.1.1).

Deswegen wurde der Emitterverlust im laufenden Betrieb untersucht. Hierzu wurde mittels eines Fabry-Perot-Interferometers die Linienbreite der Bariumresonanzlinie bestimmt [HG10], um daraus auf den Verlustmechanismus (Verdampfung oder Sputtern) von Barium zu schließen (Kap. 5). Dabei wurden zum ersten Mal Untersuchungen an Kompakt-Leuchtstofflampen mit einer komplizierteren Elektrodengeometrie (Triple-Wendel Abb. 3.1 (b)) durchgeführt.

Der Arbeit liegt folgende Gliederung zugrunde:

Zunächst werden Grundlagen von Niederdruck-Entladungslampen dargestellt (Kap. 2) und verschiedene Aspekte der Lampenelektrode betrachtet (Kap. 3), die für das Verständnis der nachfolgenden Untersuchungen wichtig sind.

Nach diesen beiden einführenden Kapiteln folgen die beiden zentralen Kapitel der vorliegenden Arbeit:

Kapitel 4 ist der Untersuchung der thermischen Emission von Elektronen aus Oxidkathoden gewidmet. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Austrittsarbeit dargelegt, insbesondere wie die einzelnen Beiträge hierzu entstehen. Dabei wird stets ein enger Bezug zu der allgemeinen Beschreibung von Oxidkathoden aus Kapitel 3 aufrechterhalten.

Danach wird erklärt, wie verschiedene Emissionsmechanismen beim realen Lampenbetrieb zusammenwirken. Dies ist grundlegend, um anschließend die Herausforderungen an das verwendete Messverfahren zu verstehen, mit dem die rein thermische Emission in einer realen Lampe ermittelt wird. Bei dieser Messung mittels der RichardsonGeraden-Methode wird auch der Temperaturkoeffizient der Austrittsarbeit berücksichtigt. Letzterer wurde in vorausgehenden Arbeiten [Pau10; Bau10] nicht betrachtet und führte zu unrealistisch kleinen Werten für die Austrittsarbeit.

Als nächstes erfolgt eine Beschreibung der hergestellten Proben und der erhaltenen experimentellen Ergebnisse. Bei der abschließenden Diskussion wird das angewandte Messverfahren kritisch beurteilt und hinterfragt, inwieweit damit bei den Bedingungen in einer Lampe eine physikalische Bedeutung der gemessenen Größen gewährleistet ist.

Im Kapitel 5 sollen schließlich die gewonnenen Ergebnisse mit den Fabry-Perot-Messungen in Verbindung gebracht werden.

Nach einer Beschreibung des Aufbaus wird gründlich auf die Auswertung eingegangen, bei der der größte Aufwand darin besteht, die zusätzliche Linienverbreiterung durch den Aufbau herauszurechnen. Hierzu wurde ein numerischer Algorithmus zur Berechnung der komplexen Fehlerfunktion [Wei94] erstmalig auf die Auswertung von Interferometerdaten angewendet. Bei der Fehlerdiskussion wird auf die Grenzen des optischen Aufbaus und der Interpretation der erhaltenen Daten eingegangen.

Im Laufe der Arbeit haben sich viele interessante Aspekte ergeben. Deswegen bilden den Abschluss einige Vorschläge, das altbekannte Material der Oxidkathoden mit modernen Methoden der Festkörperphysik zu untersuchen.

2. Quecksilber-Edelgas-Niederdruck-Entladungslampen

2.1. Leuchtstofflampen als Lichtquellen

Um künstliches Licht zu erzeugen, benötigt man eine Quelle, die Photonen im sichtbaren Spektralbereich zwischen 400 und 800 nm emittiert. Das menschliche Auge hat für das Tageslichtsehen mit den Zapfen als Sinneszellen ein Empfindlichkeitsmaximum bei 555 nm [NE04, S. 139 ff.]. Für die elektrische Beleuchtung wurde historisch zuerst Temperaturstrahlung verwendet. Dabei wird ein Körper, die Wendel in einer Glühlampe oder Halogenglühlampe, durch elektrischen Strom auf eine Temperatur *T* erhitzt. Die Wendel emittiert dann näherungsweise ein Spektrum eines schwarzen Strahlers, dessen Wellenlängenmaximum λ_m gemäß dem Wien-Verschiebungsgesetz [NE04, S. 631] bei

$$\lambda_m = \frac{2,8978 \cdot 10^{-3} \text{ m K}}{T}$$
(2.1)

liegt.

Setzt man darin das Empfindlichkeitsmaximum ein, erhält man T = 5221 K, was in der Größenordnung der Temperatur auf der Sonnenoberfläche von 6000 K liegt [NE04, S. 640]. Möchte man eine effiziente "Glühlampe" konstruieren, sollte die Wendel-Temperatur möglichst nahe an der errechneten Temperatur liegen. Allerdings gibt es kein leitfähiges Material mit solch einem hohen Schmelzpunkt. Selbst wenn man das hochschmelzende Wolfram verwendet (Schmelzpunkt 3695 K [NE04, S. 641]), wird trotzdem nur 12 % der eingesetzten elektrischen Leistung im sichtbaren Bereich abgestrahlt [SK92] (Kap. 2.3).

Eine wesentliche Effizienzsteigerung kann durch Verwendung von Lumineszenz erreicht werden. Darunter versteht man die spontane Emission elektromagnetischer Strahlung im infraroten, sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich (UV) von elektronisch angeregten Zuständen, die zuvor durch Energieabsorption besetzt worden sind. Dabei muss die Energieabgabe durch spontane Emission die rein thermische Strahlung übersteigen [Kaso5, S. 708].

Derzeit wird sehr viel an der Lichterzeugung aus organischen (OLED: organic light-emitting diode) und anorganischen Halbleitern (LED) geforscht [Fri11]. Die angeregten Zustände sind in diesem Fall Exzitonen, Elektron-Loch-Paare, die bei der Rekombination Licht mit einer Energie entsprechend der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleiters abgeben (Band-Band-Übergänge [Kaso5, Kap. 8]).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kompakt-Leuchtstofflampen untersucht, das sind Niederdruck-Quecksilber-Entladungslampen. Am englischen Begriff "fluorescent lamp" wird deutlich, dass auch bei diesen Lampen Lumineszenz eine wichtige Rolle spielt, schließlich ist Lumineszenz ein Oberbegriff für "Fluoreszenz" und "Phosphoreszenz". Dies betrifft jedoch nur die Umwandlung von ultravioletter Strahlung (UV) in sichtbares Licht im Leuchtstoff. Die UV-Strahlung entsteht dabei in einer Gasentladung:

Eine Leuchtstofflampe besteht aus einem Glasrohr aus UV-undurchlässigem Glas, das mit 100-500 Pa (1-5 mbar) eines Edelgas-Gemisches (Ar und Ne bzw. Ar und Kr) gefüllt ist (vgl. Abb. 2.1). In die Lampe werden einige wenige Milligramm Quecksilber eingebracht (vgl. Kap. 2.3), dessen Dampfdruck bei Betriebstemperatur (Kap. 2.3) bei rund 1 Pa liegt.

Der Übergang von Elektronen in den Gasraum geschieht über 2 Oxidelektroden (vgl. Kap. 3). Nach außen hin sind die Wendeln über Glasdurchführungen mit jeweils 2 Anschlussstiften verbunden. Die Glasdurchführungen sind Metalldrähte, die gut vom Glas benetzt werden und das gleiche Ausdehnungsverhalten wie Glas haben, damit die Lampe vakuumdicht wird [SK92, S. 47]. Die Stifte stecken im Sockel einer Leuchte, womit die Verbindung zum Vorschaltgerät bewerkstelligt wird. Auf diese Weise kann eine defekte Lampe einfach entfernt und ersetzt werden, ohne dass man neue Drahtverbindungen herstellen muss. Die Glasinnenwand ist mit einer oxidischen Schutzschicht (meist Al₂O₃) überzogen, die eine Diffusion des Quecksilbers ins Glas verhindern soll und außerdem ultraviolette Strahlung, die nicht im Leuchtstoff absorbiert wurde, in das Lampeninnere zurückreflektiert [SA12]. Auf dieser Schutzschicht haftet schließlich der Leuchtstoff, heutzutage meist Mehrbandenleuchtstoffe, die eine hohe Farbwiedergabe gewährleisten [Lis+04].

Neben der langen Bauform gibt es noch Kompaktleuchtstofflampen (KLL) mit einem oder mehreren zu U-förmigen Bögen geformten Glaskolben [SK92]. Auch die haushaltsübliche Energiesparlampe ist eine Kompaktleuchtstofflampe, bei der das Vorschaltgerät im Schraubsockel integriert ist. Auf diese Weise können Brennstellen bestückt werden, bei denen zuvor Glühlampen zum Einsatz kamen.

Nach dem Start der Lampe funktioniert sie folgendermaßen (vgl. Abb. 2.1):

Von der Elektrode werden thermisch Elektronen emittiert. Diese stoßen mit den Quecksilberatomen inelastisch. Letztere werden angeregt und emittieren bei der Rückkehr in den Grundzustand ein Photon entsprechender Energie. Diese Strahlung im UV wird vom Leuchtstoff in sichtbares Licht umgewandelt. Die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendige Energie (Kap. 2.2) kann entweder über ein elektrisches Wechselfeld von außen eingekoppelt werden, wie bei einer



Abb. 2.1.: Funktionsprinzip einer Hg-Niederdruck-Entladungslampe. Die Betriebsfrequenz von rund 40 kHz wird von einem elektronischen Vorschaltgerät erzeugt. Prozesse, die im Entladungsvolumen ablaufen, sind in schwarzer Schrift: Die aus der Elektrode thermisch austretenden Elektronen führen durch Elektronenstoß einerseits zur Anregung von Hg-Atomen (Hg*), die beim Rückkehr in den Grundzustand UV-Licht emittieren (hv_{UV}), andererseits kommt es auch zur Stoßionisation von Hg (Hg⁺). Diese dient zur Aufrechterhaltung der Entladung, weil die Ladungsträger, Hg-Ionen und Elektronen, ambipolar zur Glaswand diffundieren, dort rekombinieren (Kap. 2.2) und so verloren gehen. Die Rekombination an der Oberfläche ist in grüner Schrift dargestellt, genauso wie der für die Lichterzeugung wichtigste Prozess, nämlich die Umwandlung des UV-Lichts in sichtbares (hv_{vis}). Q_{Stokes} bezeichnet die entstehende Wärme infolge des dabei auftretenden Umwandlungsverlustes (vgl. Stokes-Shift in Kap. 2.3).

elektrodenlosen Entladung [Lis+04], oder wie hier vorliegend durch innere Elektroden.

Leuchtstofflampen (LL) dürfen nicht über einen längeren Zeitraum an Gleichspannung (DC: direct current) betrieben werden, weil unter DC axiale Kathaphorese auftritt: Unter dem Einfluss des konstanten elektrischen Feldes würden Hg-Ionen zur Kathode wandern und die Verteilung des Hg wäre nicht mehr homogen. Auf der der Anode zugewandten Seite der LL würde dann bevorzugt das Grundgas angeregt werden und im Sichtbaren (rötlich-violett) leuchten.

Niederdruckentladungen benötigen eine Strombegrenzung, weil sie einen negativen differentiellen Widerstand besitzen [SK92, S. 28 f.]. Eine leistungsstarke Spannungsquelle, d. h. mit genügend hohem Innenwiderstand, würde bei konstanter Spannung den Strom so lange ansteigen lassen, bis die Lampe zerstört wird.

Für den Start sind hohe Spannungen notwendig, um durch Zünden eines Plasmas eine leitfähige Verbindung zwischen den Elektroden herzustellen [Lan+08; Pau10]. Strombegrenzung und Start werden von einem sogenannten Vorschaltgerät übernommen, wobei heutzutage meist elektronische Vorschaltgeräte in Gebrauch sind. Diese bieten neben einer höheren Lampeneffizienz durch den Betrieb an Hochfrequenz ($f \approx 40$ kHz) (Kap. 2.2) und einer kontrollierten Abschaltung am Ende eines Lampenlebens (Kap. 3.2.2) weitere Vorteile wie beispielsweise den Betrieb an einem batteriegestützten Notstromnetz [SK92, S. 121 ff.].

Der Begriff "Gasentladung" bezieht sich auf historische Versuche, bei denen Kondensatoren (Leidener Flaschen) in ein gasgefülltes Gefäß hinein entladen wurden [Broo5]. Die dabei auftretenden Leuchterscheinungen waren dabei schon früh Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung. So nutzte Heinrich Geissler um 1850 in den nach ihm benannten Röhren aus, dass durch die geschickte Wahl des Füllgases viele verschiedenen Farben erzeugt werden können. Diese "Neonröhren" sind bekannt aus der Werbeindustrie [Way71, S. 11 f.]. Leider werden auch heute noch LL häufig so bezeichnet, obwohl diese überwiegend gar kein Neon mehr enthalten.

Vielmehr sind Leuchtstofflampen Hg-Niederdruckentladungen und wurden um 1900 von Peter Cooper-Hewitt entwickelt und bereits kommerziell vertrieben. In diesen wurde jedoch nur sichtbare Hg-Strahlung ausgenutzt und dementsprechend ineffizient waren sie. In den 1920erJahren wurde festgestellt, dass ein optimaler Quecksilberdampfdruck (vgl. Kap. 2.3) in einem Edelgas eine effiziente Umwandlung elektrischer Energie in UV-Licht zulässt.

Ein Durchbruch, diese UV-Strahlung in sichtbare umzuwandeln, gelang 1942 mit der Entwicklung der Calcium-Halophosphat-Leuchtstoffe [Lis+04]. Für eine effiziente Einkopplung von Energie ist eine Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit notwendig (Kap. 2.2). Ende der 1930er Jahre standen langlebige Oxidelektroden (Kap. 3) zur Verfügung [Way71, S. 12]. Erst danach waren Leuchtstofflampen als Lichtquellen wettbewerbsfähig.

2.2. Plasmaphysikalische Beschreibung

In dieser Arbeit wird die Elektrodenregion untersucht, die Schnittstelle zwischen dem Plasma im Lampeninneren und dem Festkörper, der Elektrode selbst. Um die Wechselwirkungen zu verstehen, die zum Verlust von Emittermaterial führen (Kap. 5) und stets wiederkehrende Begriffe wie Kathodenfall einzuführen, soll nachfolgend die Gasentladung beschrieben werden, bevor in Kap. 3.3 Eigenschaften der Elektrode als Festkörper diskutiert werden.

Wir betrachten zunächst den DC-Betrieb einer Lampe. Zwischen Kathode und Anode liegt eine Potentialverteilung gemäß Abb. 2.2 (b) vor. Wenn man den Leuchtstoff entfernt, kann man eine Schichtstruktur der Leuchterscheinungen in der Lampe sehen (Abb. 2.2 (a)), wie sie für Glimmentladungen typisch ist [Rai91, Kap. 8]. Eine Bogenentladung, die in einer Leuchtstofflampe vorliegt, und eine Glimmentladung unterscheiden sich nur in der Form der Elektronenbefreiung aus der Elektrode. In der Bogenentladung geschieht diese thermisch, in der Glimmentladung durch Sekundärprozesse (vgl. Kap. 4.1.2).



(a) Sichtbare Entladungserscheinungen beim Betrieb einer Leuchtstofflampe (LL) an Gleichspannung. Bei dem in LL herrschenden Druck- und Potentialverhältnissen sind die Kathodenschicht (Länge ca. 0,01 mm [CST93]) und Anodenschicht (Länge ca. 1 mm [Way71]) sehr klein, so dass insbesondere bei der hier vorliegenden Elektrodengeometrie keine weiteren Dunkelräume vor Anode und Kathode ausgemacht werden können [Kap55; Rai91]. Das Glühen der Anode wird durch die Aufheizung durch auftreffende Elektronen verursacht. Der Entladungsstrom beträgt hier ca. 300 mA.



(b) Potentialverlauf in einer DC-betriebenen Leuchtstofflampe. Die räumliche Ausdehnung der Kathodenschicht und die Höhe des Kathodenfalles ist übertrieben dargestellt. Das Zustandekommen der Struktur ist im Text erläutert.

Abb. 2.2.: Leuchterscheinungen und Potentialverlauf einer mit Gleichspannung betriebenen Leuchtstofflampe Für die Lichterzeugung entscheidend ist die positive Säule, ein schwach ionisiertes Gas. Der Begriff positive Säule ist historisch geprägt, um sie vom negativen Glimmlicht abzugrenzen [Rai91, S. 168], aber sie erfüllt mit der Quasineutralität eine wichtige Eigenschaft eines Plasmas.

Die positive Säule ist ein Nichtgleichgewichtsplasma, weil aufgrund der geringen Dichte die Stoßraten zu gering sind, dass es zu einer Thermalisierung von Elektronen und Schwerteilchen, den Gasbestandteilen, kommen könnte [Dak91]. Die effektive Elektronentemperatur darin beträgt ca. 11600 K bei einer Elektronendichte von $5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$, die Temperatur der Schwerteilchen beträgt zwischen 300 und 700 K [Lis+04]. In der Plasmaphysik werden Temperaturen häufig in eV angegeben. Da wegen $E = k_B T$ ein eV rund 11600 K entspricht, beträgt die Elektronentemperatur in der positiven Säule gerade ca. 1 eV.

Das Plasma bleibt ohne ständige Energiezufuhr von außen nicht bestehen, weil aufgrund ambipolarer Diffusion Ionen und Elektronen zur Wand diffundieren und dort rekombinieren. Ambipolare Diffusion bedeutet, dass Ionen und Elektronen mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit zur Wand diffundieren. Die Eigenschaften der positiven Säule werden entscheidend durch den ambipolaren Diffusionsverlust festgelegt [Braoo; Dak91]. Ambipolare Diffusion wird später im Text bei der Beschreibung des Faraday'schen Dunkelraums näher erläutert.

Rekombination an der Wand ist der wichtigste Verlustkanal in Niederdruckentladungen. Aufgrund der geringen Teilchendichte kann Rekombination im Volumen nahezu nicht vorkommen, denn zum einen ist die Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination (direkt, oder kaskadenartig, Rekombinationsleuchten) sehr gering [Rai91], zum anderen muss für eine Dreierstoßrekombination, dem Umkehrprozess zur Stoßionisation, aufgrund von Energie- und Impulserhaltung ein drittes Teilchen beteiligt sein, das die freiwerdende Ionisationsenergie aufnimmt [Kap55, S. 195 ff.]. Dies ist im Falle der Oberflächenrekombination das Glasrohr, das sich dadurch erwärmt. Es kann auch zunächst ein angeregtes Hg-Atom entstehen, die Wand nimmt in diesem Fall den Unterschied zwischen Anregungs- und Ionisationsenergie auf. Über mehrere Zerfälle entsteht dann Infrarotstrahlung [Fin64, S. 76].

Durch Ionisationsprozesse im Plasma muss der Verlust an Ladungsträgern ausgeglichen werden. Dies geschieht durch Stöße von Hg-Atomen und Elektronen, deren Energie höher als die Ionisationsenergie von Hg von 10,4 eV [Ral+11] ist. Da die Energie gemäß einer Maxwell-Verteilung um 1 eV verteilt ist, besitzen nur wenige die dafür notwendige Ionisationsenergie. Die Energie erhalten sie in einem konstanten elektrischen Feld von ca. 100 V/m. Diese Feldstärke ergibt sich für einen geforderten Lampenstrom, typischerweise 300 mA, daraus, dass ambipolare Diffusionsverluste am Rand gerade durch Ionisation im Volumen ausgeglichen werden.

Das Edelgas-Gemisch in der Lampe ist während des Betriebes nur zu ca. 1 % ionisiert [Lis+04] und nimmt die wichtige Rolle eines "Puffergases" ein: Zum einen kann man durch die Wahl des Füllgases und des Fülldrucks den Ladungsträgerverlust durch ambipolare Diffusion einstellen. Dabei ist ein möglichst geringer Verlust für die Lichterzeugung gar nicht wünschenswert, denn bei einem geringeren Verlust muss bei gegebenem Lampenstrom die Ionisationsrate sinken und damit die Elektronentemperatur. Dadurch sinkt aber auch die Anregungsrate von Hg und folglich die Lichterzeugung [Way71]. Weiterhin verringert das Puffergas das Ionenbombardement auf die Elektroden und den Leuchtstoff und streut abgesputtertes Emittermaterial auf die Elektrode zurück. Da das "Lebensende" der Lampe in den meisten Fällen mit dem Aufbrauchen von Emittermaterial erreicht ist und nicht durch die Aufzehrung von Quecksilber, erhöht das Puffergas die Lebensdauer der Lampe beträchtlich. Zu guter Letzt erleichtert es den Lampenstart, indem es die für den Start benötigte Spannung über den Penning-Effekt verringert. Unter Penning-Effekt versteht man die

Ionisation von Hg beim Stoß mit metastabil angeregten Edelgasatomen [RM74; Way71].

Die positive Säule kann nicht unendlich ausgedehnt sein und besitzt einen Rand. An einer Plasmagrenze entstehen immer Raumladungsschichten, meist mit dem englischen Begriff "sheath" bezeichnet. Deren genaue Eigenschaften hängen von den jeweiligen Spezifika von Wand und Plasma ab [OHo5; Allo9]. Sheaths sind gewissermaßen Oberflächen eines Plasmas, in denen genauso eine "gestörte" Ladungsverteilung vorliegt wie an Festkörperoberflächen (Kap. 4.1.1). In der LL gibt es solche "sheaths" an den beiden Elektroden und im Zwischengebiet von Plasma und Glaswand.

Im Rahmen dieser Untersuchung ist die Grenzschicht zur Kathode hin entscheidend, in Abb. 2.2 (b) mit Kathodenschicht bezeichnet: Die Kathode ist negativ geladen, deswegen baut sich eine positive Raumladung auf, um die Kathode abzuschirmen. Der Spannungsabfall zwischen Kathode und dieser positiven Raumladung heißt Kathodenfall. Die positive Raumladung ist in mehrfacher Hinsicht wichtig. Zunächst ist sie die Ursache für das elektrische Feld, um durch Schottky- und Patch-Effekt feldverstärkte thermische Emission zu gewährleisten (vgl. Kap. 4.1.2). In Kap. 4.1.4.1 wird gezeigt , wie durch ein gezieltes Abbauen der positiven Ladung auf die rein thermische Emission geschlossen werden kann.

Weiterhin sorgt ein Strom von Ionen hin zur Kathode für die lokale Aufheizung des Brennflecks (Kap. 4.1.2). Die aus der Elektrode austretenden Elektronen werden zudem stark beschleunigt. Da die Raumladungsschicht vor der Kathode dünner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist, werden die Elektronen auf die volle Kathodenfallspannung beschleunigt, ohne einmal einen Stoß erlitten zu haben, und bilden einen Strahl an monoenergetischen "Beam"-Elektronen, der für die hohe Ionisations- und Anregungsrate im negativen Glimmlicht sorgt [CST93]. In diesem liegt eine negative Raumladung vor [Rai91, S. 169], die sich in der Bezeichnung dieses Entladungsbereichs widerspiegelt.

Das negative Glimmlicht ist für eine selbsterhaltende Ladung, wie sie in einer Leuchtstofflampe vorliegt, essentiell [Braoo]. Selbsterhaltend heißt, dass die Erzeugungsrate von Ladungsträgern so groß wie die Verlustrate ist. Ist das Entladungsgefäß kürzer als für die Ausbildung eines negativen Glimmlichtes notwendig, so kann sich erst gar keine selbsterhaltende Entladung ausbilden [Rai91]. Ist umgekehrt das Entladungsgefäß länger als für die Ausbildung des negativen Glimmlichtes notwendig, so kann eine positive Säule entstehen.

Als Übergangsregion zwischen dem negativen Glimmlicht und der positiven Säule fungiert der Faraday'sche Dunkelraum. Die Elektronendichte im negativen Glimmlicht ist deutlich höher als in der positiven Säule, es entsteht ein Dichtegradient. Da die Elektronen den Gradienten viel schneller durchqueren können als Ionen, entsteht ein ambipolares elektrisches Feld, das Elektronen abbremst und Ionen beschleunigt und so die ambipolare Diffusion von Ladungsträgern in die positive Säule hinein bewirkt. Das ambipolare Feld wirkt entgegengesetzt zum äußeren Feld und führt zum Einbruch im axialen Potentialverlauf (Abb. 2.2 (b)). Die Elektronen werden soweit abgebremst, dass sie keine Anregung bewirken können, weswegen der Faraday'sche Dunkelraum kein Licht emittiert. Im weiteren Verlauf wird der Dichtegradient und das ambipolare Feld geringer, bis die Elektronen durch das äußere Feld genügend Energie für Anregungsprozesse gewinnen können. Dies geschieht am Rand der positiven Säule [CST93].

Je länger eine Leuchtstofflampe ist, desto größer ist infolge des konstanten Feldes in der positiven Säule der Spannungsabfall über der Lampe, der von der äußeren Spannungsquelle aufgebracht werden muss, aber desto größer ist auch der erzeugte Lichtstrom. Die Kathodenfallspannung hingegen ist unabhängig von der Länge der positiven Säule. Deswegen bleiben auch die "Endenverluste" konstant, d. h. die Leistung die im Elektrodenbereich aufgebracht werden muss, um die Entladung aufrechtzuerhalten. Sieht man nun den Spannungsabfall über der positiven Säule als Nutzleistung an, dann steigt die Effizienz einer Lampe mit ihrer Länge.

Die Kathodenfallspannung ist proportional zur notwendigen Energie, um Elektronen aus der Kathode zu befreien. Emittiert die Elektrode diese weitgehend thermisch (Bogenentladung) so liegt der Kathodenfall bei rund 10 V. Durchläuft ein Elektron diesen Kathodenfall, hat es gerade ausreichend Energie, um ein Hg-Atom zu ionisieren [Way71]. Dies wurde auch in einem Modell von Garner bestätigt [Garo8a].

Ist die thermische Emissionsfähigkeit eingeschränkt, muss der Anteil an durch Sekundärprozesse emittierten Elektronen steigen. Dies hat dann nicht nur einen Anstieg des Kathodenfalles und eine verringerte Effizienz zur Folge, sondern auch einen erhöhten Materialverlust an der Elektrode (vgl. Kap. 5) mit einer folglich geringeren Lebensdauer. Die Effizienz sinkt, weil mit dem Kathodenfall die über der Lampe abfallende Spannung (Brennspannung) und die aufgenommene elektrische Leistung ansteigt, der abgegebene Lichtstrom jedoch konstant bleibt.

Im ungünstigsten Fall liegt gar keine thermische Emission mehr vor, sondern nur noch Elektronenemission durch Sekundärprozesse. Dann würde die Lampe in einer Glimmentladung mit Kathodenfallspannungen von einigen hundert Volt betrieben werden, was von den Vorschaltgeräten aber nicht geleistet werden kann.

Da weiterhin eine (ausschließlich) externe Heizung der Leuchtstofflampen-Elektrode nicht in Frage kommt, wie das bei Verstärker-Röhren der Fall ist, mussten erst selbstgeheizte Elektroden entwickelt werden, die bei Stromdurchgang so heiß werden, dass sie ausreichend thermisch emittieren. Dies ermöglichte erst die niedrige Austrittsarbeit von Erdalkalimetall-Oxiden (Kap. 3). Bislang wurde der DC-Fall betrachtet. Im HF-Betrieb bleibt jedoch aufgrund der Trägheit der Ionen deren axialer Dichteverlauf konstant und es bildet sich vor beiden Elektroden eine Struktur aus, die der vor einer Kathode ähnlich ist. Die Übergänge zwischen den Bereichen (insbesondere dem Faraday'schen Dunkelraum) sind zwar nicht mehr so deutlich, aber immer noch erkennbar [Garo8a]. Zudem wird die Lichtausbeute vergleichbar mit DC-Betrieb [SK92, S. 67].

Im Vergleich zum Betrieb an 50 Hz gehen beim HF-Betrieb auch die "Endenverluste" zurück. Dies liegt daran, dass typische Zeitkonstanten für die ambipolare Diffusion bei ca. 1 ms liegen [Way71, S. 110], typische Periodendauern der Versorgungsspannung allerdings bei 25 µs. So bleibt insbesondere die Konzentration von Ionen im negativen Glimmlicht während einer Periode konstant.

Bei Netzfrequenz ist unterhalb einer bestimmten Spannung die Feldstärke für Ionisation zu gering, trotzdem gehen mit konstanter Rate Ladungsträger durch ambipolare Diffusion verloren; es entsteht eine stromlose Pause [SK92, S. 121]. In der nächsten Halbwelle muss dann erst die Spannung einen bestimmten Wert überschreiten, damit erneut Ionisation einsetzt. Um den geforderten Strom zu tragen, müssen aber zuerst all die verlorenen Ladungsträger wieder ersetzt werden. Deswegen ist beim 50-Hz-Betrieb der Kathodenfall im Mittel höher.

2.3. Zur Ersetzbarkeit des Quecksilbers

Mit einer Lichtausbeute von über 100 lm/w gehören Leuchtstofflampen zu den effizientesten Lichtquellen überhaupt [Lis+04], die obendrein noch eine gute Farbwiedergabe gewährleisten und vergleichsweise preiswert sind. Zum Vergleich liegt die Lichtausbeute von Glühlampen bei ca. 10 lm/W [DKV07]. Die Lichtausbeute (Einheit: lm/W) ist der mit der spektralen Empfindlichkeit der Rezeptoren im Auge gewichtete spektrale Strahlungsfluss einer Emissionsquelle bezogen auf die aufgenommene elektrische Leistung [SK92, S. 14].

Wenn auch bislang aus Umweltschutzgründen bereits große Anstrengungen unternommen worden sind, um den Hg-Gehalt zu reduzieren, enthalten LL immer noch einige Milligramm von diesem giftigen Schwermetall. Befinden sich auch während des Betriebes nur ca. 50 µg in der Gasphase [Lis+04], so muss denoch eine höhere Dosierung erfolgen, weil es während der Lebensdauer Verluste gibt, indem sich Quecksilber in Leuchtstoff, Schutzschicht und Glas einlagert [SA12].

In diesem Abschnitt soll kurz auf die ausgezeichnete Stellung des Quecksilbers und auf einige Schwierigkeiten bei dessen Ersetzung eingegangen werden. Wie in Kap. 2.1 erörtert, wird in einer Niederdruckentladung Linienstrahlung über einen Leuchtstoff in breitbandige sichtbare Strahlung umgewandelt. Ein breitbandiges Spektrum ist Voraussetzung für eine gute Farbwiedergabe. So erreichen Na-Niederdruck-Dampflampen in Straßenunterführungen mit ihrer Linienstrahlung bei 589 nm, d. h. direkt im sichtbaren Spektrum, zwar Lichtausbeuten von 200 lm/W , sind aber aufgrund ihrer äußert geringen Farbwiedergabe nicht für die Allgemeinbeleuchtung einsetzbar [Dak91].

Eine Möglichkeit, ein breitbandiges Spektrum im Sichtbaren zu erhalten besteht in der Erhöhung des Fülldruckes in der Lampe. Dies wird in Hg-Hochdruck-Entladungslampen ausgenutzt, deren leistungsstärkste Vertreter aus der Beleuchtung von Stadien bekannt sind [Scho2]. Darauf soll im Folgenden jedoch nicht eingegangen werden, zumal Hochdruckentladungen nicht die lineare Geometrie einer Niederdruckentladung zulassen¹.

¹Auch die LED ist prinzipiell eine Punktlichtquelle, für OLEDs ist diese Einschränkung nicht gegeben [Fri11].

Die Umwandlungseffizienz einer Niederdruckentladung η kann folgendermaßen dargestellt werden (vgl. auch [SD98]):

$$\eta \propto \eta_R q_L \frac{\lambda_R}{\lambda_s} \tag{2.2}$$

Dabei ist η_R die Umwandlungseffizienz elektrischer Energie in Linienstrahlung und q_L die Quantenausbeute des Leuchtstoffs, d. h. das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen. Weiterhin steht $1 - \frac{\lambda_R}{\lambda_s}$ für den Stokes-Shift, den Umwandlungsverlust, der im Leuchtstoff als Wärme verloren geht, wenn ein Photon der Wellenlänge λ_R des Linienstrahlers in ein Photon im sichtbaren Bereich λ_s umgewandelt wird. Der Einfachheit soll λ_s auf das Maximum der Augenempfindlichkeitskurve bei 555 nm gesetzt werden, so dass Gl. (2.2) die Lichtausbeute einer Quelle angibt, die nur 2,2-eV-Photonen emittieren würde.

Gehen wir die einzelnen Faktoren zunächst für die Leuchtstofflampe durch: Bei einer Wandtemperatur von 42 °C können bis zu 70 % der eingesetzten elektrischen Energie für die Umwandlung in 254 und 185 nm Strahlung eingesetzt werden [ML90] wobei die 254-nm-Linie mit nahezu 90 % deutlich überwiegt [KKR63]. Dies liegt erstens daran, dass bei dieser Wandtemperatur die optimale Hg-Dichte für die Lichterzeugung erreicht ist. Zweitens sind die zu den beiden Linien gehörenden Übergänge Resonanzübergänge, d. h. sie enden im Grundzustand und besitzen eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit. Drittens ist die Lage von Niveaus im Termschema derart, dass nahezu die gesamte eingekoppelte Energie in die Anregung einer einzigen Linie überführt wird [Bri12]. q_L ist für Leuchtstoffe in Leuchtstofflampen nahezu eins [Uhr+05].

Setzt man nun $\eta_R = 0, 6, q_L = 1$ und $\lambda_R = 254$ nm erhält man $\eta = 27$ %: Mehr als ein Viertel der aufgenommenen elektrischen Leistung wird als Strahlungsleistung im Maximum der Augenempfindlichkeit

emittiert. Darauf ist die hohe Lichtausbeute der Niederdruckentladung zurückzuführen, trotz des relativ großen Stokes-Shifts.

Ein Hg-Ersatzstrahler muss folgende Anforderungen erfüllen (Vortrag zu [Liso8]):

- Es sollte ein Gas sein, oder ein Stoff mit einem ausreichenden Dampfdruck bei Lampenbetriebstemperatur.
- Dessen (Resonanz-) Linien sollten möglichst im Sichtbaren oder im nahen UV liegen.
- Das Resonanz-Niveau sollte höchstens halb so groß wie das Ionisationspotential sein, damit bevorzugt Anregung statt Ionisation stattfindet.
- Die Substanz darf nicht mit dem Entladungsgefäß oder den Elektroden chemisch reagieren.

Bislang werden all diese Forderungen nur vom Quecksilber erreicht. Beispielsweise emittieren zwar in einer Barium-Argon Entladung Ba-Atome und Ionen nahezu "weißes" Licht" ohne Umwandlung durch einen Leuchtstoff, das zudem fast im Maximum der Augenempfindlichkeit liegt, jedoch muss man das Entladungsgefäß auf 900-1100 K bringen um einen ausreichenden Barium-Partialdruck zu erzeugen [Uhr+05]. Indiumhalogenid-Verbindungen emittieren zwar im nahen UV, reagieren allerdings mit den Elektroden [Bri12].

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von reinen Edelgas-Entladungen, deren Resonanzlinien jedoch im fernen UV liegen. Vor allem bei Verwendung von Xenon, das eine Resonanzlinie bei 147 nm besitzt, sind η_R zwischen 0,16 (experimentell) und 0,46 (theoretisch) möglich [Uhr+05]. Aufgrund des großen Stokes-Shifts $(1 - \frac{\lambda_R}{\lambda_s} = 0,74)$ ist die Effizienz einer solchen Entladungslampe aber gering.

Um Hg zu ersetzen, kann man auch an der zweiten Stufe des Lichterzeugungsprozesses ansetzen, der Umwandlung im Leuchtstoff. Theoretisch ist es möglich, Infrarot-Strahlung in sichtbares Licht zu verwandeln, jedoch besitzen solche Up-Conversion-Leuchtstoffe nur Quantenausbeuten von 6 % [Höpo9]. Für die letztgenannte Xenon-Entladung wäre eine deutliche Effizienzsteigerung durch die Entwicklung eines Quantensplitter-Leuchtstoffs möglich, der ein UV-Photon absorbiert und mehrere im Sichtbaren emittiert. Ein solcher Leuchtstoff könnte $q_L > 1$ erreichen, was bislang allerdings noch nicht gelang [Höpo9].

Die hohe mögliche Effizienz von (zukünftigen) LED-Leuchtmitteln liegt in der Verringerung des Stokes-Shifts begründet. In "weißen" LEDs wird emittiertes Licht im Bereich zwischen 330 und 450 nm aus dem pn-Übergang mittels Leuchtstoffen in sichtbares verwandelt [Höpo9].

3. Die Oxidelektrode

3.1. Anforderungen an Elektroden

Wie in Kap. 2.2 bereits dargelegt wurde, muss für die Aufrechterhaltung eines Plasmas Energie eingekoppelt werden. In LL geschieht dies, indem über innere Elektroden elektrischer Strom durch das Plasma getrieben wird [Braoo]. Dazu muss die Kathode Elektronen emittieren und die Anode aufnehmen.

Die Elektrode muss verschiedenen Anforderungen genügen:

Zunächst muss die Elektrode chemisch resistent gegenüber der Gasfüllung sein (siehe Kap. 2.3). Weiterhin darf sie auch durch physikalische Wechselwirkungen nicht beschädigt werden. Dazu gehören der starke Temperaturanstieg beim Start von Raumtemperatur auf Betriebstemperatur (Kap. 4.1.2) und der Energie-Eintrag einfallender Ionen (Kap. 4.1.2).

Da eine Leuchtstofflampe mit Wechselspannung betrieben wird (Kap. 2.1), fungieren beide Elektroden abwechselnd als Anode und Kathode. In der Kathodenphase findet thermische Emission von Elektronen statt, wozu sie auf Emissionstemperatur gehalten werden muss. Die notwendige Heizleistung geht auf Kosten der Effizienz des Gesamtsystems und sollte deswegen möglichst gering sein.

Hierfür ist eine möglichst kleine Kathode mit einer geringen Austrittsarbeit vorteilhaft (Kap. 4.1.1). In der Anodenphase muss aber die gleiche Elektrode den Elektronenstrom aufnehmen, wofür eine möglichst große Anodenfläche besser ist. Deswegen ist ein Kompromiss nötig [Way71; Ele71].

Letztlich ist auch der Aufwand für die großtechnische Herstellung von Bedeutung. So bieten beispielsweise Wolfram-Thorium-Kathoden (Kap. 3.3.3) eine äußerst gleichmäßige Emission, sind aber von der Herstellung bedeutend aufwendiger [Sim30].

Die Oxidelektrode erfüllt all diese Anforderungen.

Ihre Geschichte begann 1904 mit der Veröffentlichung eines Artikel in den Annalen der Physik [Weho4] durch Arthur Wehnelt (1871-1944). Bei seinen Untersuchungen an Gasentladungen stellte er fest, dass die gleiche Elektronenemission, die bei einem Platindraht bei 1400 °C auftrat, bei dessen Bedeckung mit Erdalkalimetalloxiden (BaO, CaO) schon unter 1000 °C auftrat. Folglich muss die Austrittsarbeit gesunken sein. Von diesen Oxiden hat der Elektrodentyp seinen Namen.

Die Oxidkathode ist während Herstellung und Betrieb anfällig für "Vergiftungen". Dieser Begriff beschreibt die Verminderung ihrer Funktionsfähigkeit durch chemische Reaktionen gasförmiger Substanzen, wie beispielsweise Sauerstoff, mit dem Kathodenmaterial [HW50]. Solche Gase müssen vor dem Abschmelzen der Glasröhre entfernt werden (cf. Kap. 3.3.1). Deswegen erlaubten erst Fortschritte in der Vakuumtechnik den Einsatz von Oxidelektroden in Verstärkerröhren, wo sie dann zunehmend die Wolfram-Thorium-Kathode verdrängten [HW50], weil sie geringere Heizleistungen erforderten und langlebiger waren [Sim30].

Als weitere Anwendung im Hochvakuumbereich wurden Oxidkathoden später in den Kathodenstrahlröhren von Fernsehern und Monitoren verwendet [GE05].

Übrigens ist Wehnelt neben seiner Entdeckung der Oxidkathode für Kathodenstrahlröhren noch in zweiter Hinsicht bedeutsam, denn nach ihm ist auch der Metallzylinder zur Fokussierung von Elektronenstrahlen benannt [GE05]. Durch die Entwicklung in der Halbleitertechnik wurde die Verstärkerröhre verdrängt und auch ihre Verwendung in Kathodenstrahlröhren ist stark rückläufig. Für die Erzeugung von Schwingungen im Terahertz-Bereich mit hoher Leistung sind noch immer Röhren in Verwendung [Wan+11].

Da gasgefüllte Gleichrichter [HW50] nicht mehr verwendet werden, ist die Verwendung in Leuchtstoff- und Energiesparlampen nun die einzige, aber äußerst verbreitete Anwendung in einer Gasentladung.

In einer Leuchtstofflampe ist die gleichmäßige Emission einer Kathode weniger wichtig als in einer Verstärkerröhre. Deswegen findet man auch die meiste Literatur aus der Zeit, als die Oxidkathode in einer Verstärkerröhre eingesetzt wurde, sie verhält sich jedoch unter Gasatmosphäre anders (vgl. Kap 4.3.2).

3.2. Die Verwendung der Oxidelektrode in Leuchtstofflampen

3.2.1. Aufbau und Herstellung

Eine Oxidelektrode besteht aus einem Unterlagemetall und einer funktionalen Beschichtung, dem eigentlich emittierenden Oxid. In Leuchtstofflampen ist das Unterlagemetall Wolfram in Form eines dünnen Drahts (Durchmesser ca. 15 µm). Dieser wird um einen etwas dickeren Kerndraht (Durchmesser ca. 40 µm) gewickelt¹. Der umflochtene Draht wird nochmals aufgewickelt, man erhält eine sogenannte Stabwendel (Abb. 3.1 (a)). Wird diese dann wiederum aufgewickelt, ist das Ergebnis

¹Die angegebenen Durchmesser beziehen sich auf die hier untersuchten Triple-Wendeln, vgl. [Hoe+02, Abb. 2].

eine Triple-Wendel (Abb. 3.1 (b)), bei der der Draht letztlich dreifach ("triple") gewendelt ist.

Die Wolframwendel hat drei Aufgaben. Sie dient erstens als leitfähige Verbindung zur Oxidschicht, stellt zweitens durch ihre große Oberfläche, die sich durch die Kombination aus dickem und dünnen Draht ergibt, eine gute Anbindung der Oxidschicht sicher und gibt ihr mechanische Stabilität, und fungiert drittens als chemischer "Aktivator" der Oxidschicht [Hoe+o2], ohne den die Elektrode nicht einsetzbar ist (Kap. 3.3.1). Weil Wolfram selbst ein guter Aktivator ist, entfällt der Zusatz anderer Aktivatoren wie Aluminium oder Silizium, wie es bei z. B. bei den Hochvakuumröhren mit Nickelunterlage der Fall ist [PRo5]². Die Wahl des hochschmelzenden Wolframs hatte zudem den Vorteil, dass Erfahrungen aus dem Ziehen von feinen Wolframdrähten in der Glühlampenherstellung übernommen werden konnten.

Der Überzug aus den Oxiden der Erdalkalimetalle Barium, Strontium und Calcium ist hygroskopisch und kann deswegen nicht Luft ausgesetzt werden. Dabei würden Hydoxide oder Karbonate entstehen [HW50].

Deswegen werden zunächst die Karbonate dieser Metalle in einer Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und dem Bindemittel Nitrozellulose [HMW49] durch Eintauchen, Aufsprühen oder Kataphorese [Ele71] auf die Wolfram-Wendel gebracht. Man benötigt ein organisches Lösungsmittel, weil Karbonate in Wasser schlecht löslich sind [Rie99].

Mittels der Reaktion, meist als Abbrennen bezeichnet [HW50]

 $MCO_3 \longrightarrow MO + CO_2 M = Ba, Sr, Ca$ (3.1)

²In Verstärkerröhren wird Nickel in Form von Draht oder Bändern verwendet. Nickel wird für diese Anwendung bevorzugt, weil es über der Lebensdauer einer Verstärkerröhre eine stets gleichmäßige Emission gewährleistet [HW50].



(a) Stabelelektrode



(b) Triple-Elektrode

Abb. 3.1.: In Entladungslampen verwendetete Wendeltypen. Die Wolfram-Elektrode ist mit dem Glasdurchführungsdraht (vgl. Abb. 2.1) verklemmt. Die kompaktere Triple-Wendel wird meistens in Energiesparlampen eingesetzt, die einen geringeren Rohrdurchmesser als Leuchtstofflampen besitzen.

erfolgt die Umwandlung der Karbonate in Oxide. Die Zersetzung von BaCO₃ beginnt zwischen 800-900 °C [HCE52], die anderen Karbonate zersetzen sich bereits bei geringeren Temperaturen [HW50, S. 54]. Die notwendige Temperaturerhöhung geschieht durch Stromdurchgang durch die Wolframwendel (vgl. Kap. 4.2.1).

Mischkristalle aus allen drei Erdalkalimetalloxiden besitzen die geringste Austrittsarbeit [Zha84], wobei für die Erniedrigung im wesentlichen Barium verantwortlich ist (vgl. Kap. 3.3.1). Strontium erniedrigt den Dampfdruck der Aktivierungsreaktion Gl. (3.2) [RR57]. So wird der Vorrat an BaO nicht so schnell aufgebraucht und die Lebensdauer verlängert. Zudem ist ein reiner BaO-Emitter ungünstiger in der Herstellung, weil das Abbrennen langsamer geschehen muss. Denn falls das Karbonat zu heiß wird, bevor ein Großteil in das Oxid überführt worden ist, entsteht als Zwischenverbindung ein basisches Karbonat, das bei 900 °C schmilzt [Boeo6] und von der Wendel tropft [HW50, S. 60 f.] [RR57]. Durch CaO wird hauptsächlich die Stabilität der Elektrode beim Start gefördert [HW50, S. 130].

Der Emitter-Mischung wird auch ein kleiner Anteil an ZrO₂ zugefügt [Ele71]. Durch diesen Zusatz wurde die Lebensdauer mehr als verdoppelt, und die Endenschwärzung ging deutlich zurück [Low51]. Die Endenschwärzung wird durch Niederschlag von Emittermaterial auf den Leuchtstoff in der Nähe der Elektrode verursacht. Waymouth [Way71, S. 77] führt den Lebensdaueranstieg auf eine verringerte Verdampfung zurück, Shi [Shi93, Kap. 3] schließt aus Röntgenbeugungsexperimenten, dass entstehendes Bariumzirkonat (BaZrO₃), eine hochschmelzende, harte Keramik, auf der Elektrodenoberfläche eine poröse Struktur bildet, die die Elektrode widerstandsfähiger gegen Sputtern durch hochenergetische Ionen macht (vgl. Kap. 5.1.1). CaZrO₃ wurde in dieser Untersuchung nicht nachgewiesen, weil dessen Bildungstemperatur von 2000 °C weder während der Herstellung noch im Betrieb der Lampe erreicht wird.

Wegen der Hygroskopizität der Oxide und der "vergiftenden" Wirkung des Luftsauerstoffs (Kap. 3.3.1) kann das Umwandeln der Karbonate nur unter Edelgasatmosphäre geschehen. Für das Abpumpen muss die Elektrode aber bereits in den Glaskolben eingeschmolzen sein. Trotz der beim Einschmelzen auftretenden hohen Temperatur muss gewährleistet sein, dass noch keine Zersetzung der Karbonate erfolgt (vgl. Kap. 4.2.1).

Außerdem muss Aufheizen, Abpumpen des entstehenden CO_2 , und das nötige Spülen mit Edelgas, um den Druck wieder in einen Bereich

zu bringen, in dem schnell abgepumpt werden kann [Ele71], zeitlich synchronisiert ablaufen.

Ein reiner BaO-Kristall wäre ein Isolator und somit nicht emissionsfähig. Jedoch bildet sich ab ca. 1000 °C [HCE52] bereits eine Fehlordnung aufgrund der Reduktion des BaO gemäß

$$6 \operatorname{BaO} + W \longrightarrow \operatorname{Ba}_3 WO_6 + 3 \operatorname{Ba}$$
 (3.2)

aus, die für die Emissionseigenschaften verantwortlich ist (Kap. 3.3.1). Dies ist die Aktivierungsreaktion³.

Die Temperaturerhöhung am Beginn des Abbrennens (Gl. (3.1)) hat rasch zu erfolgen, denn die Reaktion

$$BaCO_3 + W \longrightarrow Ba_3WO_6 + 3CO$$
 (3.3)

ist thermodynamisch begünstigt [Rit53; RR57]. Bei dieser Reaktion wird eine Zwischenschicht aus Wolframat zwischen Wolfram und BaO gebildet, aber kein freies Barium.

Außerdem begünstigt ein zu niedriger Druck die letztgenannte Reaktion. Nach Lehmann [Leh12] wurden bei Versuchen im Labor nur funktionslose Elektroden erhalten, falls der Druck während der Formierung lediglich ca. $10^{-7} \dots 10^{-5}$ mbar betrug, für einen etwas höheren Druck, der bereits mit einer Vorpumpe erreicht wird, ca. 10^{-3} mbar, war dies nicht der Fall. Dies steht auch in Einklang mit [HCE52].

Durch den Kohlenstoff im Bindemittel, das bereits bei einigen hundert Grad zerfällt [HW50, S. 63], kann eine zusätzliche Reduktion von

³Im deutschen Sprachraum wird meist nicht zwischen "Abbrennen" und "Aktivierung" unterschieden, sondern zusammenfassend von "Formierung" gesprochen, weil dies im gleichen Produktionsschritt geschieht. Im Englischen werden die Begriffe "breakdown" und "activation" benutzt.

BaO erfolgen [PRo5].

$$BaO + C \longrightarrow Ba + 2CO$$
 (3.4)

3.2.2. Verhalten während der Lebensdauer und Betriebsphasen

Direkt nach der Herstellung ist die Emitterschicht noch nicht homogen, deswegen ändern sich elektrische und photometrische Daten im Lampenbetrieb. Aus diesem Grund wird in der IEC-Norm⁴ 60901 eine Einbrennzeit von 100 h im ungedimmten Zustand vorgeschrieben [Osr11], nach der sich die Lampe sicherlich stabilisiert hat. In dieser Zeit läuft die Aktivierungsreaktion (Gl. (3.2)) noch weiter, bis ein Gleichgewichtszustand von Bariumerzeugung und -verlust an der Grenzfläche zum Plasma erreicht ist. Während der kompletten Lebensdauer muss die Produktion des stöchiometrischen Ba-Überschusses und die Verdampfung von Barium im Gleichgewicht stehen [Küh58b] (Kap. 3.3.1).

Das entstehende Wolframat zersetzt sich nicht mehr und wirkt als Sperrschicht (Dicke ca. 4 µm dick [Her58]), um die Reaktionsrate der Gleichung (3.2) abzubremsen⁵. Andernfalls würde das BaO komplett durchreagieren. Innerhalb von 1000 h wäre all das entstandene Barium verdampft und das Ende der Lampenlebensdauer erreicht [Way71; Shi93].

Der Brennfleck (vgl. Kap. 4.1.2), d. h. die Stelle auf der Elektrode, von der die meisten Elektronen emittiert werden, setzt an der Stelle mit

⁴von engl. International Electrotechnical Commission [Ele71]

⁵vgl. auch Rasterelektronenbild in [Hoe+o2, Abb. 2]. Auf die Möglichkeit, dass durch die Sperrschicht ein Gleichrichtereffekt auftreten kann [HW50], wie bei einer Metall-Isolator-Halbleiter-Schichtstruktur in einem MOSFET (metal–oxide–semiconductor field-effect transistor) wird hier nicht eingegangen, ebenso wenig wie auf den möglichen Schottky-Kontakt an der Grenzfläche Unterlagemetall-Oxidschicht.
der kleinsten Austrittsarbeit an, wodurch es während der Lebensdauer zum Wandern des Brennflecks kommt.

Das Ende der Lampenlebensdauer ist erreicht, wenn eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zum Verlust von Barium eintritt. Der Verlust geschieht durch die bereits erwähnte Verdampfung, oder bei schlecht emittierenden Lampen durch Sputtern (Kap. 5.1.1).

Ist die Elektrode nicht mehr emissionsfähig, steigt der Kathodenfall und damit die Brennspannung an (Kap. 2.2), bis die Entladung nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Dies wird von einem modernen Vorschaltgerät erkannt, das dann die Lampe bereits vorher abschaltet [Leso2], so dass ein "Blinken" der Lampe, wie es bei konventionellen Vorschaltgeräten vorkommt, vermieden wird.

3.3. Physikalische Beschreibung der Oxidkathode

3.3.1. Halbleiterbild

Bis heute [GE05] ist noch kein einheitliches Modell entwickelt worden, mit dem sämtliche Eigenschaften der Oxidkathode erklärt werden können. Im Laufe des 20.-Jahrhunderts wurden mehrere Modelle entwickelt.

Stets wiederkehrende Begriffe in der Oxidkathodenliteratur, die auch in dieser Arbeit bereits gefallen sind, sind "Aktivierung" und "Vergiftung". Nach der Umsetzung der Karbonate sind Leitfähigkeit und Emissionsfähigkeit sehr gering, die Elektroden müssen zunächst gemäß Gl. (3.2) "aktiviert" werden, bevor sie einsatzfähig sind. Dies geschieht entweder, indem über längere Zeit aus der Elektrode Strom gezogen wird ("Stromaktivierung" [HW50, S. 63 f.]), oder die Elektrode kurzzeitig über 1450 K erhitzt wird [Sur68]. Unter Vergiftung versteht man einen Anstieg in der Austrittsarbeit, der durch (gasförmige) Substanzen im Entladungsgefäß verursacht wird. Dabei ist die Wirkung nicht bei allen Gasen gleich. Während Edelgase und Wasserstoff keine "vergiftende" Wirkung besitzen, ist diese bei Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen und CO_2 hoch [HK49]. Letzteres kann beispielsweise durch ungenügendes Abpumpen während der Lampenherstellung verbleiben (Kap. 3.2.1).

Man glaubte ursprünglich, dass eine Monolage von metallischem Barium auf der Oberfläche einer Oxidkathode für deren hohe Emission verantwortlich sei, wie es auch bei Metall-Film-Elektroden der Fall ist [Kol25]. Bei diesen liegt auf einem metallischen Substrat eine Monolage eines elektropositiven Elementes wie Cäsium oder Barium. Infolge eines entstehenden Dipolmoments kommt es zur Absenkung der Austrittsarbeit (Kap. 4.1.1) [Zal68]. Allerdings konnte keine solche Monolage nachgewiesen werden [Ner57].

Mit einem Halbleiterbild konnten viele experimentelle Resultate erklärt werden: Für Halbleiter gelten sowohl für die Leitfähigkeit σ als auch für die Stromdichte der thermischen Elektronenemission j exponentielle Gesetzmäßigkeiten [Zal68].

$$\frac{\sigma(T) \propto \exp\left(\frac{-|\bar{\mu}|}{k_B T}\right)}{j(T) \propto \exp\left(\frac{-(|\bar{\mu}| + \chi)}{k_B T}\right)} \right\} \Rightarrow \frac{\sigma}{j} \propto \exp\left(\frac{-\chi}{k_B T}\right)$$
(3.5)

Zur Wahl der Vorzeichen von Elektronenaffinität χ und elektrochemischem Potential $\bar{\mu}$ siehe Abb. 3.2 und Kap. 4.1.1. Aus dem Verhältnis von *j* und σ kann so χ abgeschätzt werden. Letzteres sollte stark von der Bedeckung mit Barium abhängen (Kap. 4.1.1). Weil sich in den Experimenten χ jedoch als unabhängig von der Höhe der Aktivierung erwiesen hatte, war dies ein weiteres Indiz dafür, dass keine oberflächenaktive Schicht für die hohe Emission verantwortlich ist. Vielmehr ist diese durch eine Fehlordnung im Innern begründet, wie Ergebnisse von Jenkins und Newton [JN49] nahelegen. Sie hatten einen stöchiometrischen Überschuss an Barium-Atomen von $3 \cdot 10^{23} \,\mathrm{m}^{-3}$ gefunden.

BaO kristallisiert in einer NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstanten von 5,539 Å [MGSo4, Ref. 15]. Darin ist der Aufenthalt von Barium auf Zwischengitterplätzen aus energetischer Sicht ungünstig [Sch35], weswegen solche Frenkel-Defekte kaum vorkommen werden. Vielmehr handelt es sich um Schottky-Defekte (Leerstellenbildung) im Barium-Ionengitter und im Sauerstoff-Ionengitter [Zal68]. Diese werden an der Grenzfläche Oxid-Unterlagemetall erzeugt. Die Zahl der Sauerstoff-Fehlstellen im Sauerstoff-Ionengitter wird dabei größer sein als die Zahl an Barium-Fehlstellen im Barium-Ionengitter, weil, wie man anhand Gl. (3.2) sieht, der Sauerstoff vollständig in die Zwischenschicht eingelagert wird.

Der Überschuss an Barium ist so auf einen Mangel an Sauerstoff zurückzuführen. Sauerstoff-Fehlstellen wandern in Folge des Konzentrationsgradienten nach außen und Barium-Fehlstellen nach innen. Auf diese Weise wird netto das an der Grenzfläche erzeugte Barium nach außen transportiert.

An der Grenzfläche Oxidkathode-Gasraum tritt als Verlustprozess Verdampfung von Barium auf. Erzeugung, Diffusion, und Verlust sind temperaturabhängig [HW50, S. 226 ff.]. Deswegen ist das Fehlordnungsgleichgewicht temperaturabhängig. Bei Temperaturänderung benötigt die Elektrode eine Einstellzeit, bis wieder ein Gleichgewicht erreicht ist (vgl. Kap. 4.3.2).

Von Sauerstoff-Fehlstellen können umherdiffundierende Elektronen eingefangen werden und so ein mit zwei Elektronen besetztes Farbzentrum [Poh35] bilden [Sur68]. Deren energetische Lage bei 1,2 eV, 2 eV und 2,6 eV unterhalb des Leitungsbandes (vgl. Abb. 3.2) wurde anhand Leitfähigkeitsuntersuchungen von in Bariumdampf erhitztem BaO erhalten. Diese Farbzentren bilden Donatoren und führen dazu, dass die Oxidkathode ein intrinsischer Überschusshalbleiter vom n-Typ ist, was Hall-Messungen [For54; Yab59] bestätigten. Im Bandschema ist außerdem noch ein Akzeptor-Niveau eingezeichnet. Dieses wurde erhalten, als man unter Sauerstoff-Atmosphäre BaO erhitzte, wodurch Fehlstellen im Barium-Ionengitter entstanden sind, die ebenso Farbzentren darstellen. Folglich konnte p-Leitung auch nur gefunden werden, falls sich die Kathode unter Sauerstoffatmosphäre befand [Ish+51], ansonsten überwiegt im BaO die n-Leitung [Zal68].

Eine "Vergiftung" kann in diesem Halbleiterbild einfach dadurch erklärt werden, dass Fehlstellen in der Elektrode z. B. durch Sauerstoffatome besetzt werden [HW50].



Abb. 3.2.: Bandschema einer BaO-Kathode. Die Werte für die Elektronenaffinität χ stammen aus [Ner56] bzw. [DPHR50], die übrigen Zahlenwerte aus [Zal68, S. 235]. Daneben bezeichnen E_{D_i} die Lagen der donator-artigen Farbzentren und E_A die eines akzeptor-artigen. Weiterhin ist der temperaturabhängige (T) Wert für die Bandlücke E_G zwischen Leitungsbandunter-(E_C) und Valenzbandoberkante (E_V) eingetragen, sowie eine mögliche Lage des elektrochemischen Potentials $\bar{\mu}$ aus Gl. (3.5). Dieses Bandschema versucht lediglich, die Daten aus den angegeben Veröffentlichungen graphisch aufzubereiten, muss allerdings nicht der Realität entsprechen. Im Detail ist die Bedeutung von χ , $\bar{\mu}$ und E_{Vak} , dem Vakuumpotential, im Kapitel zur Austrittsarbeit (Kap. 4.1.1) beschrieben.

3.3.2. Porenleitung

Es gibt jedoch Abweichungen von diesem Halbleiterbild, weil die Elektrode kein Einkristall ist, sondern ein polykristallines Material mit typischen Korngrößen von 1 µm. Aufgrund der Gasentwicklung bei der Umsetzungsreaktion der Karbonate (Gl. (3.1)) entstehen zwischen diesen Kristallen Poren mit einer mittleren Größe von 5 µm [Sur68], vgl. auch [Hoe+02, Abb. 2].

Loosjes und Vink [LV49] maßen über einen weiten Temperaturbereich die Leitfähigkeit σ von Oxidkathoden in planarer Geometrie und stellten in einer logarithmischen Auftragung von σ gegen 1/Tfest, dass die Messdaten am besten mit zwei Geraden verschiedener Steigung angepasst werden können (Abb. 3.3).

Sie folgerten daraus, dass es zwei parallel wirkende Leitungsmechanismen gibt: Die Leitung über die Kristalle gemäß Gl. (3.5) und die Leitung über freie Elektronen, die in den Poren ein Elektronengas bilden.

Für niedrige Temperaturen (T < 800 K) geschieht die Leitung über den Festkörper. Für T > 800 K tritt die Leitung über das Elektronengas in den Poren hinzu, dessen Dichte unterhalb von 800 K zu gering ist.

Dadurch steigt die Leitfähigkeit bedeutend an, was sich in der höheren Steigung im Leitfähigkeitsdiagramm bemerkbar macht. Bei normalen Betriebstemperaturen, d. h. um 1000 K, geschieht 90 % der Leitung über die Poren.

Dieses Modell der Porenleitung wurde durch Hall-Messungen bestätigt, die ergaben, dass die Elektronenmobilität bei hohen Temperaturen deutlich ansteigt. Es ergaben sich mittlere freie Weglängen in der Größenordnung der Poren [For54; Yab59]. In einem anderen Versuch wurde die Elektrode unter Xenon mit einem Druck von 25 atm gesetzt. Dadurch wurde die mittlere freie Weglänge der Elektronen in



Abb. 3.3.: Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm einer Oxidkathode. Man sieht darin eine Gerade mit der Steigung m_t für den Bereich der reinen Festkörperleitung. Diese würde gemäß Gl. (3.5) $\bar{\mu} = 0, 1$ eV entsprechen. Der Geraden mit der höheren Steigung m_h entspricht dem Temperaturbereich, in dem die Porenleitung dominiert. Die beiden Geraden sind die Anpassungsgeraden aus [LV49, Abb. 2] für den Aktivierungszustand VI aus dieser Veröffentlichung. Gestrichelt ist die Kurve angedeutet, auf der die Messdaten liegen. Man beachte den dekadischen Logarithmus auf der y-Achse.

den Poren verkleinert und die Leitfähigkeit ging im Bereich oberhalb 800 K deutlich zurück [HC52].

3.3.3. Adsorption und Oberflächenzustände

Die Porenleitung liefert eine gute Erklärung für die Verhältnisse bei hohen Temperaturen. Jedoch auch im Bereich der Festkörperleitung reicht ein Halbleiterbild der Kathode, das nur Volumeneigenschaften berücksichtigt, nicht aus:

Die Steigung einer Geraden in einem Diagramm $\log(\sigma(T))$ gegen 1/T kann aufgrund Gl. (3.5) mit $\frac{\overline{\mu}}{k_{n}}$ identifiziert werden. Für die in Abb.

3.3 dargestellte Elektrode würde man $\bar{\mu} = 0, 1 \text{ eV}$ erhalten. Um einen solch geringen Wert von $\bar{\mu}$ zu erklären, müsste ein Donatorniveau viel näher an der Leitungsbandunterkante liegen⁶.

Surplice [Sur68] wies darauf hin, dass aufgrund der kleinen Kristalle Oberflächeneigenschaften über Volumeneigenschaften dominieren werden, und erklärte "Vergiftungen" dadurch, dass vergiftende Substanzen wie Sauerstoff akzeptorartige Oberflächenzustände auf dem n-halbleitenden Material bilden. Werden diese von Elektronen aus dem Leitungsband besetzt, baut sich in Folge der Bandverbiegung ein Oberflächenpotential auf, was die Austrittsarbeit erhöht (vgl. Kap. 4.1.1). Auf diese Art erklärte er, dass eine "Vergiftung" der Elektrode unmittelbar nach der Exposition in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre schneller auftritt, als durch Diffusion von Gasen in den Festkörper hinein erklärt werden kann.

Zalm [Zal68] führt die Erniedrigung der Austrittsarbeit einer Elektrode auf die Adsorption des elektropositiven Ba zurück (cf. Kap. 4.1.1), wodurch ein donatorartiger Oberflächenzustand entsteht, dessen Energieniveau 0,1 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt [Bel73]. Dies stünde auch in Einklang mit dem soeben errechneten Wert für μ .

Auf die Adsorbtion von Ba im Innern der Poren basierend schlägt Chi [CCC74] als dritten Leitungsmechanismus neben Festkörperleitung und Porenleitung eine mögliche Oberflächenleitung vor.

In einer Bandstrukturrechnung von Mishra et. al [MGSo4] wurde gezeigt, dass auf Bariumoxid adsorbiertes Barium tatsächlich Oberflächenzustände in der Nähe der Bandkante erzeugt. Dadurch ist einerseits eine ausreichende Leitfähigkeit des emittierenden Materials gewährleistet, eine Voraussetzung, damit das Trägermetall Wolfram Elektronen nachliefern kann, und andererseits die Austrittsarbeit er-

⁶Genau dies wird in [DPHR50; Not56] vorgeschlagen.

niedrigt. Die Autoren zeigten weiterhin, dass adsorbiertes Barium einen Halbmetallcharakter des Emitters induziert.

Die Bedeutung der adsorbierten Ba-Atome erinnert an eine oberflächenaktive Schicht, wie es den ursprünglichen Vorstellungen einer Bedeckung mit metallischem Barium zugrunde lag (Kap. 3.3.1). Das Modell einer oberflächenaktiven Schicht gilt z. B. bei Wolfram-Thorium-Elektroden, bei denen das Wolfram nur mehr Träger für Thoriumatome ist, von denen aus Elektronen emittiert werden [Ebeo9]. Eine Monolage von BaO direkt auf Wolfram würde ebenso zu einer Austrittsarbeitssenkung führen, weil durch die Bindung von Wolfram und Barium-Atomen an der Oberfläche ein Dipolmoment (Kap. 4.1.1) entsteht [AFE99]. Bei Oxidkathoden wird das an der Oberfläche verdampfte Barium durch eine Reaktion von BaO und Wolfram während der Lebensdauer nachgeliefert (Kap. 3.2.2). Weiterhin konnten Shih et al. [SH81] zeigen, dass eine Reaktivierung des Emitters mit einer Adsorption von Barium-Atomen auf der Oberfläche verbunden ist.

Geht man davon aus, dass auf BaO adsorbierte Ba-Atome zur Bildung von Emissionszentren führen [Zha84], kann auch erklärt werden, warum ein Gemisch aus BaO und SrO einen effizienteren Emitter darstellt als ein reiner BaO-Emitter: Ba auf SrO-Kristallen benötigt für die Ablösung von der Oberfläche eine höhere Aktivierungsenergie als Ba auf BaO-Kristallen. Aus diesem Grund gibt es auf SrO mehr Emissionszentren [Zha84]. Dadurch wird sogar die eigentlich niedrigere Austrittsarbeit von Ba auf BaO überkompensiert.

4. Untersuchung der Emissionsfähigkeit von Elektroden

4.1. Elektronenemission aus Oxidelektroden

4.1.1. Austrittsarbeit bei Metallen und Halbleitern

Nachdem im letzten Kapitel Aufgabe und Funktion einer Oxidkathode deutlich gemacht wurde, soll dieses Kapitel dazu dienen, Details zur Emissionsfähigkeit von Elektronen zu beleuchten. Dazu muss zunächst der Begriff Austrittsarbeit definiert werden.

Beim Übergang vom Festkörper in das Vakuum müssen Elektronen eine Potentialschwelle überwinden, andernfalls wäre der Festkörper nicht stabil.

Unter der Austrittsarbeit versteht man die minimal notwendige Energie, um ein Elektron aus dem Innern eines Festkörper nach außen zu bringen. Das Elektron ist nach dem Herausbringen zwar außerhalb der atomaren Mikropotentiale im Inneren des Festkörpers [Kaso5], aber nicht in makroskopischen Entfernungen von der Oberfläche weg. Dies sind Entfernungen in der Größenordnung von 10^{-7} m (vgl. Kap. 4.1.2).



Abb. 4.1.: Schematische Darstellungen der Austrittsarbeit Φ_A . In der linken Darstellung stellt der Nullpunkt ein ruhendes Elektron im Unendlichen dar. Deswegen ist das elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ gerade wie in der Thermodynamik üblich die Arbeit, um ein Elektron in den Festkörper zu bringen. Φ_A ist die Differenz aus $\bar{\mu}$ und Φ_a , eine potentielle Energie, die durch ein elektrostatisches Potential unmittelbar über der Oberfläche hervorgerufen wird. In der rechten Darstellung befindet sich der Nullpunkt auf der Unterkante des Leitungsbands. Dies ist eine sogenannte Potentialtopfdarstellung, wie sie zur Veranschaulichung von elektronischen Zuständen eines Festkörpers üblicherweise in der Literatur zu finden ist. In dieser Darstellung ist Φ_A gerade die Differenz aus der Elektronenaffinität χ und $\bar{\mu}''$. Die gleichen Bezeichnungen werden in Abb. 4.2 verwendet, in der erklärt wird, wie man von der linken zur rechten Darstellung gelangt. Die Potentialkurve am Übergang Vakuum-Festkörper beschreibt das Bildkraftpotential (Kap. 4.1.2). Direkt außerhalb des Festkörpers im Vakuum besitzt das Elektron die elektrostatische potentielle Energie $\Phi_a = -e\varphi_a$. Die Austrittsarbeit Φ_A ist die Differenz von Φ_a und dem elektrochemischen Potential $\bar{\mu}$ bezogen auf ein Elektron [HN49] gerade unterhalb der Oberfläche [Bac68]. Die positive Größe *e* bezeichne dabei die Elementarladung und φ_a das sogenannte Volta-Potential [BGK06; Sch01] im Leiteräußeren¹. Dies ist ein elektrostatisches Potential. Es gilt (vgl. Abb. 4.1):

$$\Phi_A = -\bar{\mu} - e\varphi_a = -\bar{\mu} + \Phi_a \tag{4.1}$$

Die Größe Φ_a beschreibt die Arbeit, um ein Elektron schließlich auch aus dem Wirkungskreis elektrischer Felder direkt über der Oberfläche heraus auf das Vakuumpotential, d. h. das Potential für ein ruhendes Elektron im Unendlichen, zu bringen. Solche elektrische Felder entstehen z. B. an Oberflächen mit inhomogener Austrittsarbeit beim "Patch-Effekt" (vgl. Anhang A.1.2). Für diese Fragestellungen ist es von Vorteil, den Nullpunkt auf das Vakuumpotential außerhalb des Körpers zu legen wie in Gl. (4.1). Diese Wahl ist außerdem unabhängig von der elektronischen Struktur des Festkörpers.

In der Literatur wird allerdings meist nicht auf das Vakuumpotential referenziert, wie in Abb. 4.1 (a), sondern es wird von einer "kristallcharakterisierenden Größe" ausgegangen [HS56] wie z. B. der Unterkante des Leitungsbandes E_C (Abb. 4.1 (b)).

Die Energie χ die man benötigt, um ein Elektron ausgehend von E_C aus dem Festkörper zu befreien, wird, in Anlehnung an den Begriff in der Chemie, mit Elektronenaffinität bezeichnet und repräsentiert die Summe aller Kräfte, die auf ein Elektron wirken, wenn es den Festkörper verlässt [Not56, S. 108].

¹Nur Differenzen im Voltapotential $\Delta \varphi_a$ können gemessen werden. Darauf beruhen Kontakpotentialverfahren zur Bestimmung der Austrittsarbeit, vgl. Anhang A.1.1.

Bevor darauf näher eingegangen wird, soll zunächst anhand von Metallen gezeigt werden, wie man von Abb. 4.1 (a) nach Abb. 4.1 (b) gelangt.

Wir betrachten in Abb. 4.2 die linke Abbildung, die nochmals der Gl. (4.1) entspricht.

Aufgrund der thermodynamischen Relation $\bar{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$ (mit der freien Enthalpie *G*, Druck *p*, Teilchenzahl *N* und Temperatur *T*) ist $\bar{\mu}$ gerade die notwendige Energie, um ein Elektron aus dem Unendlichen kommend isobar bei konstanter Temperatur in den Festkörper zu bringen [HN49; SD85]². Das thermodynamische Potential *G* wurde hier gewählt, weil dessen unabhängige Variablen *T* und *p* die Laborbedingungen am besten beschreiben (vgl. Kap. A.2). Diese Darstellung ergibt sich folglich unmittelbar aus thermodynamischen Überlegungen.

Man kann nun $\bar{\mu}$ formal mittels $\bar{\mu} = \mu - e\varphi_c$ in das chemische Potential μ und einen rein elektrostatischen Anteil im Leiterinneren $\Phi_c = -e\varphi_c$ aufteilen. Zwar kann das elektrochemische Potential gemessen werden, den elektrostatischen und den chemischen Anteil an

²Das totale Differential für G lautet in diesem Fall $dG = -S dT + V dp + \sum_j \overline{\mu}_j dN_j$ mit der Entropie *S*. Betrachten wir hier als Komponente *j* die Elektronen, so gilt für sie dann $\overline{\mu} = \mu - e\varphi_c$ [Kub68].

Abb. 4.2. (nächste Seite): Veranschaulichung des Überganges von der Darstellung gemäß Gl. (4.1) (I) zur Potentialtopfdarstellung (III). In (I) ist das Vakuumpotential E_{Vak} als der Nullpunkt angesehen, von dem aus die Energie gezählt wird. Das elektrochemische Potential $\overline{\mu}$ unterscheidet sich vom chemischen Potential μ um $-e\varphi_c$. In (II) ist der Nullpunkt auf $\Phi_a + \Phi_c$ gelegt, um die Trennung von Oberflächen- und Volumenanteil der Austrittsarbeit zu verdeutlichen. Nun wird E_c , die Unterkante des Leitungsbandes eingeführt, auf die dann in (III) der Nullpunkt gelegt wird. Am unteren Rand ist angegeben, wie die Austrittsarbeit in der jeweiligen Darstellung berechnet wird. Am oberen Rand sind Transformationsgleichungen angegeben, wie die Bestandteile der Austrittsarbeit von einer zur anderen Darstellung umgerechnet werden.



 $\bar{\mu}$ experimentell zu bestimmen, ist jedoch unmöglich [BGKo6, S. 83]. Dabei sind Φ_c und φ_c analog zu Φ_a und φ_a zu sehen.

Während μ für die Beschreibung eines unendlich ausgedehnten Festkörpers adäquat ist, sind Φ_c und Φ_a eine Folge der Begrenzung des Festkörpers³.

Man kann nun Oberflächen- und Volumenanteil an der Austrittsarbeit trennen, indem man den Nullpunkt auf $\Phi_a + \Phi_c$ legt (II in Abb. 4.2). Es gilt dann $\Phi'_A = -\bar{\mu}' + \Phi'_c$. In dieser Darstellung wird dann die volumencharakterisierende Größe E_C eingeführt. Um schließlich auf die Potentialtopfdarstellung zu kommen, werden die Energien relativ zu E_C gerechnet. Man erhält dann

$$\Phi_A^{\prime\prime} = \chi - \bar{\mu}^{\prime\prime}. \tag{4.2}$$

In Abb. 4.2 sind jeweils Umrechnungen zwischen den verschiedenen Darstellungen angegeben. Im Folgenden wird diese Potentialtopfdarstellung verwendet, jedoch der Einfachheit auf die doppeltgestrichenen Größen verzichtet.

Die Elektronenaffinität χ besteht zum einen aus dem Bindungsanteil *eB*, hervorgerufen von Viel-Teilchen-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Ionen-Rümpfen im Gitter (vgl. Kap. 4.1.2), und zum anderen im Potentialsprung *eD* an der Oberfläche des Festkörpers, kurz $\chi = eB + eD$.

An der Grenzfläche des Festkörpers ist die Ladungsverteilung gestört, es kommt zur Ausbildung einer Dipolschicht [Bac68], ausgedrückt im Potentialsprung *eD*. Auch zusätzliche Dipole an der Oberfläche, z. B. durch adsorbierte Fremdatome, gehen in *eD* ein (vgl. Kap. 3.3.3).

³So wird im Jellium-Modell (Elektronengas mit homogener positiver Hintergrundladung) der elektrostatische Anteil im Inneren eines unendlichen Festkörpers zu Null gesetzt [LK70, Anm. 16].



Abb. 4.3.: Austrittsarbeit bei Metallen und Halbleitern. Bei Halbleitern befindet sich $\bar{\mu}$ in der Regel zwischen E_C und der Oberkante des Valenzbandes E_V . Aufgrund der geringeren Elektronendichte können elektrische Felder weiter eindringen; eine typische Eindringtiefe ist der Debye-Hückel-Radius λ_D . Es entsteht ein Oberflächenpotential Φ_S , so dass das elektrochemische Potential an der Oberfläche $\bar{\mu}_S$ sich von $\bar{\mu}$ unterscheidet.

Für Metalle sind im Gegensatz zu Halbleitern schon innerhalb weniger Atomlagen die Verhältnisse im Inneren erreicht, so dass $\bar{\mu}$ bis an die Oberfläche heran wie im Inneren ist [Bac68] (vgl. Abb. 4.3). Deswegen gilt für Metalle:

$$\Phi_A = \chi - \bar{\mu} = eB + eD - \bar{\mu} \tag{4.3}$$

Eine zentrale Frage in dieser Arbeit ist die Temperaturabhängigkeit von Φ_A , wobei in Gl. (4.3) alle Bestandteile temperaturabhängig sind. Dabei muss man bedenken, dass Änderungen in diesen Größen nicht unabhängig voneinander geschehen, da in allen Viel-Teilchen-Wechselwirkungen eingehen.

Vernachlässigt man zunächst sämtliche Wechselwirkungen, d. h. betrachtet man das Modell von freien Elektronen im Metall, so folgt bekanntlich für $\bar{\mu}(T)$ aus der Sommerfeld-Entwicklung (z. B. [HW₄₃; Som₂₈]):

$$\bar{\mu} = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]$$
(4.4)

Beispielsweise beträgt $\Delta \bar{\mu}$ für Wolfram (Fermi-Energie $\varepsilon_F = 5,8 \text{ eV}$ [HW₄₃]) zwischen oK und 1000 K rund 1 meV.

Herring und Nichols [HN49] diskutieren weitere Beiträge für die Temperaturabhängigkeit von Φ_A , wie z. B. die Ausdehnung des Gitters und den inneren elektrostatischen Effekt atomarer Schwingungen. Diese sind in der gleichen Größenordnung wie das berechnete $\Delta \mu$. Da diese Beiträge zusätzlich noch unterschiedliche Vorzeichen haben, wird die Temperaturabhängigkeit von Φ_A bei reinen Metalloberflächen sehr klein und liegt im Bereich von $6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ [HW43], gemessen mit Kontaktpotentialverfahren (vgl. Kap. 4.1.3). Hingegen können adsorbierte Fremdschichten, durch die insbesondere *eD* verändert wird, eine viel größere Temperaturabhängigkeit verursachen [Bac68].

Bei Halbleitern, wie es auch die Oxidkathode ist (vgl. Kap. 3.3.1), kommen neue Aspekte hinzu:

Während bei Metallen aufgrund der großen Ladungsträgerdichte $(10^{28} \text{ m}^{-3} \text{ [Lud78]})$ elektrische Felder innerhalb weniger Atomlagen abgeschirmt werden, können diese bei Halbleitern weiter eindringen. So nimmt der Debye-Hückel-Radius λ_D , eine charakteristische Länge für die Eindringtiefe elektrischer Felder, für eine Ladungsträgerdichte zwischen 10^{20} m^{-3} und 10^{26} m^{-3} Werte zwischen 10^{-6} m und 10^{-8} m an [DG71, S. 121] [Mor55]. Darüber hinaus sind bei Oxidkathoden lokalisierte Oberflächenzustände von Bedeutung [Sur68]:

Strukturelle Oberflächenzustände entstehen durch den Abbruch des idealen Kristallgitters am Rand. Zumeist sind diese aber von Oberflächenzuständen überdeckt, die durch Adsorbatatome an der Oberfläche [Kaso5] oder Fehlstellen [Lud78] induziert werden. Oberflächenzustände können auch in der Bandlücke des vormals ungestörten Kristalls liegen, d. h. eines idealen Kristalls ohne Oberfläche. Sie sind gemäß ihrer energetischen Lage und Dichte, der Dotierung und der Temperatur des Halbleiters besetzt [Bac68] und bilden eine Ladung an der Oberfläche. Da der Körper nach außen hin neutral ist, muss die Oberflächenladung durch eine entsprechende Ladung im Volumen (Raumladung) ausgeglichen werden, es entsteht ein "innerer Dipol" [Mön84]. Diese beiden Effekte, eindringende elektrische Felder und Oberflächenzustände, führen zu einer Bandverbiegung, die sich durch ein zusätzliches Oberflächenpotential Φ_S bemerkbar macht.

Das bedeutet für die Austrittsarbeit (Abb. 4.3):

$$\Phi_A = \chi - \bar{\mu}_S = eB + eD - \bar{\mu}_S \text{ mit } \bar{\mu}_S = \bar{\mu} - \Phi_s = \bar{\mu} + e\varphi_S \qquad (4.5)$$

Im Falle der Oxidkathode entstehen durch adsorbierte Bariumatome donatorartige Oberflächenzustände, weil Barium aufgrund seiner geringen Elektronegativität die Neigung hat, Elektronen abzugeben [Bel73]. Wenn diese Donatoren, abhängig von ihrer Lage zum elektrochemischen Potential, ionisiert werden, entsteht eine positive Oberflächenladung, die durch eine negative Raumladung ausgeglichen wird [Zal68].

Eine starke Besetzung von Oberflächenzuständen führt jedoch wieder zu einer wirksameren Abschirmung von Feldern, so dass die in Kap. 4.1.2 beschriebenen, von elektrischen Feldern im Außenraum hervorgerufenen Effekte voll zur Wirkung kommen können [DG71, S. 124]. Deswegen haben bei Oxidkathoden Patch- und Schottky-Effekt solch eine große Bedeutung (Kap. 4.3.2).

Die Dichte der Oberflächenzustände hängt von der Zahl der adsorbierten Atome ab. Bei einer hohen Adsorbatdichte kann schließlich die Bandverbiegung so groß werden, dass das elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ am Niveau der Donatoren E_D fixiert wird ("pinning" von $\bar{\mu}$ [Kaso5]). In diesem Falle würde die Austrittsarbeit unabhängig vom Dotierniveau werden und für die Oxidkathode hätte das Halbleiterbild (Kap. 3.3.1) gar keine Bedeutung mehr sondern nur noch der Grad an Adsorption von Barium (Kap. 3.3.3) [Zal68]. Bei Halbleitern liegt $\bar{\mu}$ im Allgemeinen in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Deswegen kann in der Umgebung von $\bar{\mu}$ gar kein elektronischer Zustand liegen, von dem aus ein Elektron entfernt werden könnte. In diesem Fall gibt Φ_A eine mittlere Energie an, um Elektronen aus dem Festkörper zu bringen [Bel73]. Behält man nun den Nullpunkt wie für Metalle an der Unterkante des Leitungsbandes bei (Abb. 4.3), so wird $\bar{\mu}$ negativ. Um dies zu vermeiden, wird häufig der Nullpunkt unterhalb der Valenzbandkante gelegt, z. B. [Lud78].

Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von Φ_A ist die Dotierung des Halbleiters eine wichtige Größe, die wesentlich in die temperaturabhängige Lage von $\bar{\mu}$ eingeht.

Betrachtet man beispielsweise nur ein Donatorniveau bei geringen Temperaturen, bei denen die Donatoren nur zu einem kleinen Teil ionisiert sind und keine Übergänge aus dem Valenzband stattfinden, dann gilt für $|\bar{\mu}|$, d. h. den Abstand zwischen Leitungsbandkante und $\bar{\mu}$:

$$|\bar{\mu}| = \frac{\Delta E_D}{2} - \frac{1}{2} k_B T \ln\left(\frac{1}{2} g_D n_D \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m^* k_B T}\right)^{3/2}\right)$$
(4.6)

Diese Gleichung folgt aus [Lud₇8, Gl. (8.79)], wenn man den Nullpunkt an den unteren Rand des Leitungsbandes im Halbleiter verschiebt. Weiterhin sei für die Donatorendichte $n_D = N_D/V$ (N_D : Anzahl Donatoren, V: Volumen) gesetzt. g_D ist das statistische Gewicht für die Donatoren, d. h. das Verhältnis der möglichen Zustände im ionisierten und im neutralen Zustand [Zal68], m^* die effektive Elektronenmasse und ΔE_D der Abstand von Leitungsbandunterkante und Donatorniveau. Die Temperaturabhängigkeit von $\bar{\mu}$ liegt dann bei $1 \cdot 10^{-4} \text{ eV/k}$.

Für mehrere Störstellenniveaus und höhere Temperaturen kann nicht mehr eine solch einfache Gleichung angegeben werden, da auch Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband an Bedeutung gewinnen. Die Anwendbarkeit von Gl. (4.6) auf Oxidkathoden wird in Kapitel 4.1.4.2 näher erläutert.

Die Temperaturabhängigkeit der anderen Faktoren, insbesondere die der Dipolschicht, liegen, zumindest beim in [Bac68] betrachteten Silizium, in der gleichen Größenordnung und heben sich nicht gegenseitig auf. Folglich erwartet man bei Halbleitern eine größere Temperaturabhängigkeit als bei Metallen.

Bei den vorliegenden Oxidkathoden liegt die Temperaturabhängigkeit bei 0,7 \cdot 10⁻³ eV/K [BK75] (Kap. 4.2.3.3).

4.1.2. Elektronenemission aus und Brennfleckentstehung an Elektroden

Bisher wurde die Austrittsarbeit beschrieben, nun soll diskutiert werden, auf welche Weise Elektronen die Potentialschwelle an der Oberfläche überwinden und aus dem Festkörper austreten können. Eine Übersicht über Emissionsmechanismen aus Festkörpern findet sich in [DG71, Kap. 3]. Damit auf der Lampenelektrode ein Brennfleck entsteht, d. h. der heiße Bereich auf der Elektrode, von dem die meisten Elektronen emittiert werden, ist das Zusammenwirken von mehreren Mechanismen entscheidend.

Wir betrachten die Emission von Elektronen aus dem Festkörper. Für die mittlere Besetzungszahl \bar{n} eines Zustandes mit der Energie ε bei einer Temperatur *T* gilt die Fermi-Dirac-Verteilung:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \left(\exp\left[\frac{1}{k_B T}(\varepsilon - \bar{\mu}(T))\right] + 1\right)^{-1}$$
(4.7)

Da in obiger Gleichung nur Energiedifferenzen vorkommen, spielt die Wahl des Nullpunktes keine Rolle. Möchte ein Elektron den Festkörper verlassen, dann muss seine (kinetische) Energie größer als die Potentialschwelle sein, d. h.

$$\varepsilon > \chi$$
 (4.8)

Für kleine *T* besitzen nur wenige Elektronen ausreichend Energie. Um deren Anteil zu erhöhen, kann man μ verschieben, wie es beim Dotieren von Halbleitern gemacht wird, oder die Energie der Elektronen erhöhen.

Betrachten wir zunächst eine Erhöhung der potentiellen Energie, der einer Erniedrigung der Austrittsarbeit gleichkommt.

Eine solche kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die Dipolschicht an der Oberfläche gezielt mit Fremdatomen verändert wird, um den Potentialsprung *eD* an der Oberfläche zu verändern. Ein bekanntes Beispiel ist die Adsorption von elektropositiven Alkalimetallen [Bel73, Kap. 4], z. B. Cs auf W. In gewisser Weise liegt durch die Beschichtung des Wolframs mit Erdalkalioxiden auf Leuchtstofflampenelektroden eine äußerst funktionale Fremdstoffbedeckung vor.

Die Emitterschicht bei der Oxidkathode ist so dick, dass für die Austrittsarbeit das Untergrundmetall keine Rolle mehr spielt [DG71, S. 185][MGS04]. Aus diesem Grund konnte in vorliegender Arbeit Literatur herangezogen werden, in der Nickel als Unterlagemetall verwendet wurde.

Ein Beitrag an *eB* liefert die Korrelationsenergie der Elektronen aufgrund von Coulomb-Kräften. Sie lässt sich in der Nähe der Oberfläche durch das klassisch berechenbare "Bildkraftpotential" ausdrücken. Diesen Ansatz, die Anziehungskraft zwischen einem aus dem Festkörper austretenden Elektron und seiner Spiegelladung im Inneren zu betrachten und zumindest größenordnungsmäßig mit der Austrittsarbeit gleichzusetzen, wurde zuerst von Schottky gewählt [Sch14]. Das Bildkraftpotential ist zudem die langreichweitige Grenze der Wechselwirkungen an der Oberfläche [Bac68, Ref. 8] und nur ca. zwischen 10^{-9} m und 10^{-7} m über der Oberfläche relevant [Not56, Kap. 27]. Wird dieses mit einem beschleunigenden elektrischen Feld überlagert, d. h. die betreffende Elektrode ist negativ bezüglich einer Referenz, erniedrigt sich die Potentialschwelle. Dies nennt man den Schottky-Effekt, vgl. Abb. 4.4.

Die Absenkung von Φ_A durch die Feldstärke E_k , die Schottky-Korrektur, beträgt [Lis+04] (ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante):

$$\Delta \Phi_A = e \sqrt{\frac{eE_k}{4\pi\varepsilon_0}} \tag{4.9}$$

Bei dielektrischen Materialien erhält man aufgrund des Eindringens von elektrischen Feldern einen kleineren Wert von

$$\Delta \Phi_A = e \sqrt{\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}} \sqrt{\frac{eE_k}{4\pi\varepsilon_0}}$$
(4.10)

mit der relativen Dielektrizitätszahl ε_r [HN49].

Stellt man sich vor, dass die Elektronen über die Schwelle Φ_A hinweg verdampfen, ähnlich wie es Moleküle an der Oberfläche einer Flüssigkeit tun, dann wirkt der Schottky-Effekt wie eine Erniedrigung des äußeren Drucks.

Für sehr große elektrische Felder tritt der quantenmechanische Tunneleffekt in Erscheinung: Die Potentialbarriere an der Grenzfläche wird dann so schmal, dass Elektronen auch unterhalb der Fermikante hindurchtunneln können (Abb. 4.4). Dieser Tunnelstrom wird bei der Rastertunnelmikroskopie zur Bestimmung der Austrittsarbeit angewendet [ZT07].

Streng genommen tritt ein kombinierter Effekt auf (z.B. [MG56]), bei kleinen Feldstärken, wie sie insbesondere in vorliegender Arbeit auftreten, genügt es nur die Absenkung der Schwelle zu betrachten.

Neben dem gerade beschriebenen normalen Schottky-Effekt tritt bei Oxidkathoden der anormale Schottky-Effekt auf, auch "Patch-



Abb. 4.4.: Veranschaulichung des Schottky-Effektes. In dieser Darstellung wird nur der Bindungsanteil eB an Φ_A betrachtet, der Klarheit willen werden keine neuen Symbole eingeführt. Außerdem sei Φ_A näherungsweise mit dem Bildladungspotential V_{Bild} , der langreichweitigen Grenze der Korrelationskräfte, gleichgesetzt (vgl. Text). V_{Bild} ist das Potential, das das Elektron beim Verlassen des Festkörpers spürt und bei der rein thermischen Emission (T) überwunden werden muss. In einem äußeren konstanten elektrischen Feld spürt es zusätzlich V_{Feld} . Durch Überlagerung von V_{Feld} und V_{Bild} wird die Austrittsarbeit um $\Delta \Phi_A$ (Gl. (4.9)) auf $\Phi_{A_{eff}}$ verringert. Dies ist der Schottky-Effekt (S). Thermische Emission findet dann mit zusätzlichem Schottky-Effekt statt (T + S). Für starke Felder kann die entstehende Barriere durchtunnelt werden (T + F). In diesem Fall können auch Elektronen unterhalb von $\overline{\mu}$ extrahiert werden, eine solche Emission ist dann theoretisch auch für T = 0 K, d. h. für thermisch nicht angeregte Elektronen möglich, was reine Feldemission (F) bedeutet.

Effekt" genannt, der die Emission bei äußeren elektrischen Feldern noch weiter verstärkt. Dieser ist eine Folge der "fleckigen" (eng. patch: Fleck) Oberfläche, d. h. Inhomogenitäten von Φ_A auf dem Emitter. Bei Oxidkathoden liegen Emissionszentren vor [HW38], die durch verschiedene Kristallorientierungen und die Oberflächenrauhigkeit entstehen. Details sind in Anhang A.1.2 zu finden. Statt der potentiellen kann man genauso gut durch Wechselwirkungen mit anderen Teilchen die kinetische Energie der Elektronen erhöhen. Bei der thermischen Emission geschieht dies durch Phononen (vgl. Kap. 4.1.4). Wird ein Elektron infolge des Auftreffens eines weiteren Teilchens auf der Elektrode emittiert, spricht man von Sekundäremission. Dies kann durch Photonen (Photo-Emissionsspektroskopie z.B. [SH03]), Elektronen und andere geladene Teilchen geschehen [Kap55]. Diese Wechselwirkungen machen sich auch einige Verfahren zur Bestimmung der Austrittsarbeit zu Nutze (vgl. Kap. 4.1.3).

Bei der Lampenelektrode geschieht die Emission von Elektronen thermisch, wobei für eine ausreichende Elektronenemission neben der Absenkung der Wolfram-Autrittsarbeit von 4,5 eV durch den Emitter auf unter 2 eV eine zusätzliche Absenkung durch Patch- und Schottky-Effekt auftreten muss, wie gleich noch gezeigt wird.

Über die Poren des Emitters findet ein Teil der Elektronenleitung statt (Kap. 3.3.1), weswegen sich auch Raumladungszonen innerhalb der Oxidkathode ausbilden können [WW52; HW43] und dort wiederum Schottky- und Patch-Effekt verursachen (cf. Kap. 4.3.2).

Das elektrische Feld in der Leuchtstofflampe wird durch eine positive Raumladung erzeugt. Der sich dadurch einstellende Abfall im axialen Potentialverlauf wird gemeinhin als Kathodenfall bezeichnet (vgl. Kap. 2.2). Dort ist der Anteil des Ionenstroms am Gesamtstrom größer als 10 % [Way71]. Da von der Elektrode keine Ionen aufgenommen werden können, muss dieser Ionenstrom in einen Elektronenstrom umgewandelt werden. Deswegen muss als besondere Form der Elektronenemission die Ion-Elektron-Emission angesehen werden (Referenzen in [Kap55; Rai91]):

Durch das Feld eines sich nähernden positiven Ions wird aus dem Potentialtopf an der Oberfläche der Elektrode eine Potentialbarriere, die aufgrund des hohen Feldes um ein ionisiertes Atom herum recht schmal und niedrig ist. Bei der Feldemission (vgl. Abb. 4.4) geschieht das Gleiche durch ein hohes äußeres elektrisches Feld. So kann dann ein Elektron durch die Barriere tunneln (vgl. Feldemission) und das Ion neutralisieren. Das Elektron wird gar nicht frei, vielmehr findet eine Rekombination direkt an der Kathode statt. Obwohl zunächst Ladungsträger scheinbar vernichtet werden, wird so der äußere Stromkreis geschlossen⁴.

Schließlich kann beim Auftreffen eines metastabilen Atoms mit der Elektrode auch ein Elektron frei werden [Kap55]: Das Atom kehrt strahlungslos in den Grundzustand zurück und die freiwerdende Energie dient der Emission des Elektrons.

Brennfleckentstehung

In Abb. 4.5 (b) ist ersichtlich, dass nur ein kleiner Teil der Elektrode auf hoher Temperatur liegt. Hier treten die meisten Elektronen aus und man bezeichnet diese Ansatzstelle der Entladung als Brennfleck.

Im Folgenden wird anhand einiger Überschlagsrechnungen erörtert, warum im normalen Lampenbetrieb ein Brennfleck entstehen muss. Die angegebenen Elektrodenparameter beziehen sich auf die in Kap. 4.2 verwendeten Proben.

Um einen typischen Lampenstrom von rund 300 mA auf der gesamten bepasteten Oberfläche von 2,04 · 10^{-5} m² rein thermisch zu emittieren, müsste die gesamte Wendel auf 1250 K gebracht werden. Dies wurde mit Gl. (4.17) unter Verwendung der Mengenkonstanten $A_R =$ $100 \text{ A/m}^2 \text{K}^2$ (Kap. 4.3.1) und einer optimalen Nullfeld-Austrittsarbeit von 1 eV [DKV07] bestimmt.

In diesem Fall betragen allein die Strahlungsverluste, berechnet nach dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz für eine Emissivität von ca. 0,3 [HW50] jedoch schon 0,85 W.

⁴Ist die Ionisationsenergie mehr als doppelt so hoch als die Austrittsarbeit der Elektrode, wird eventuell noch ein zweites Elektron frei [Kap55, S. 145].



(a) Photo eines Brennflecks



(b) Typischer Temperaturverlauf entlang einer Stabwendel

Abb. 4.5.: Ausgeprägter Brennfleck bei einer Stabwendel. Der Brennfleck ist in dieser Abbildung so gut sichtbar, weil er bei einem verringerten Lampenstrom von 120 mA aufgenommen worden ist. Bei einem regulären Lampenstrom von 320 mA, wie es in der rechten Abbildung der Fall ist, würde dieser vom leuchtenden Plasma überstrahlt. Das Temperaturprofil wurde freundlicherweise von W. Skopalik zur Verfügung gestellt und gehört nicht zum Brennfleck auf der linken Abbildung. Das dabei verwendete berührungslose Messverfahren ist in [Gar98] beschrieben. Zur Kalibration der detektierten 1,5 µm-Infrarotstrahlung dient die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Wolfram (vgl. Kap. 4.2.2.2).

Dieser emittierte Strom, der für die Aufrechterhaltung der Entladung notwendig ist (vgl. Kap. 2.2), kühlt die Elektrode jedoch noch zusätzlich, weil die austretenden Elektronen Energie forttragen. Diese Kühlleistung beträgt in diesem Modellfall gemäß Gl. (4.30) 0,3 W, vgl. Abb. 4.6. Hier sei vorläufig angenommen, dass der Strom ausschließlich von Elektronen getragen wird.

Die gesamte Kühlleistung beträgt somit über ein 1 W. Im Gegensatz zu Verstärkerröhren wird die Elektrode in einer LL nicht von einer zusätzlichen Spannungsquelle extern geheizt, sondern muss von der Entladung auf Emissionstemperatur gehalten werden, sie ist selbstgeheizt [HW50].

Wenn man als Heizungsmechanismus nur den emittierten Elektronenstrom zulässt, der über den Widerstand der Oxidschicht joule'sche Wärme erzeugt, erhält man eine Heizleistung von lediglich 0,22 W (vgl. Kap. 4.2.3.4). Eine Lampenelektrode kann somit ohne zusätzliche Heizung nicht rein thermisch auf der gesamten Oberfläche emittieren.



Abb. 4.6.: Energiebilanz an einer Kathode. Brennfleckgröße und -temperatur stellen sich gerade so ein, dass der Energieeintrag durch einströmende Ionen (P_i) und der ohm'schen Heizung (P_{ohm}) gerade den Energieverlust durch emittierte Elektronen (P_e) und Wärmestrahlung (-leitung) ausgleicht [Küh58a]. Dabei bezeichnet α den Anteil des Ionenstroms am Gesamtstrom I_d , V_K die Kathodenfallspannung, Φ_A die Austrittsarbeit, und R den Widerstand der Elektrode am Brennfleck.

Um zunächst die Strahlungsverluste zu verringern, wird sich nur ein kleiner Bereich aufheizen. Laut Kühl [Küh58a] (vgl. auch Abb. 4.5(b)) hat der Brennfleck eine Größe von $5 \cdot 10^{-7}$ m², das bedeutet, dass sich der Strahlungsverlust auf 0,02 W reduziert, wenn die gleiche Temperatur wie oben und ein rechteckiges Temperaturprofil angenommen wird. Gleichzeitig steigt die ohmsche Heizung wegen der erhöhten

Stromdichte deutlich an⁵. Im Brennfleck liegt somit eine Stromdichte von $\frac{300 \text{ mA}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2} = 60 \text{ A/cm}^2$ vor.

Um diese bei der oben angegeben Temperatur aufrechtzuerhalten, müsste die Austrittsarbeit gemäß Gl. (4.17) nur noch 0,6 eV betragen. Dies ist ein unrealistisch kleiner Wert, der jedoch zeigt, dass für eine ausreichende Emission die Austrittsarbeitssenkung durch einen kombinierten Patch- und Schottky-Effekt notwendig ist (Kap. A.1.3).

Diese benötigen beide die Anwesenheit eines elektrischen beschleunigenden Feldes, hervorgerufen durch die Raumladung im Kathodenfallbereich. Dadurch bewegen sich Hg-Ionen zur Kathode hin und deponieren beim Auftreffen ihre kinetische Energie. Für den bereits erwähnten Anteil des Ionenstroms am Gesamtstrom von rund 10% ergibt sich bei einem typischen Kathodenfall im normalen Lampenbetrieb von 10 V (Kap. 2.2) eine theoretische zusätzliche Heizleistung von rund 0,4 W (Abb. 4.6) (Rechnungen zur Energiebilanz finden sich in [Szu91; Küh58a])⁶. Weil die emittierten Elektronen Energie mitnehmen, ist der Brennfleck auf mindestens einer Seite durch einen steileren Temperaturgradienten begrenzt, als sich durch die reine Wärmeleitung der Wendel ergeben würde [Küh58a]. Wenn der Brennfleck ganz am Rand des bepasteten Bereichs ansetzt, kann die Elektronenkühlung nur auf einer Seite wirken.

Die hohe Feldstärke im Kathodenfall hat zwei Auswirkungen: Einen deutlichen Anstieg der Ionisationsrate durch Elektronenstoß und die Unterstützung der Elektronenemission aus der Elektrode.

⁵Wenn man annimmt, dass der Emissionsstrom nur im Bereich des Brennflecks die Oxidschicht heizt, würde man eine unrealistische hohe Heizleistung von über 8W erhalten. Jedoch setzt der Brennfleck häufig an einer Übergangsstelle Wolfram zu Oxid an, wodurch sich ein kleinerer Widerstand ergibt. Zudem ist für die Brennflecktemperaturen der Widerstand einer Oxidschicht noch geringer als in Kap. 4.2.3.4 berechnet [LV49]. In [Küh58a] sind die Beiträge zur ohmschen Heizung von Wolframdraht und Oxidschicht getrennt diskutiert.

⁶Effekte infolge der oben besprochenen Ion-Elektron-Emission sind ebenfalls vernachlässigt.

Die in Kap. 4.2 notwendigen Heizleistungen, um eine Nullfeld-Emission, d. h. rein thermische Emission zu erhalten, sind in der Größenordnung von 1 W. Bei dieser zusätzlichen Heizleistung von außen ist die Entladung nicht mehr auf die Ausbildung eines Kathodenfalles angewiesen.

Die obigen Ausführungen betrachten den Lampenbetrieb bei Gleichspannung, in Wirklichkeit werden Leuchtstofflampen allerdings bei Wechselspannung betrieben (Kap. 2.1). In der Anodenphase deponieren die auftreffenden Elektronen ihre kinetische Energie. Dies stellt insbesondere im Hochfrequenzbetrieb eine effiziente Heizung dar [WM93], die hier unberücksichtigt blieb.

4.1.3. Austrittsarbeitsbestimmung an Oxidkathoden

Die Bestimmung von Φ_A ist eine wichtige Aufgabe bei der Charakterisierung eines Festkörpers. Einen Überblick zur Messung von Austrittsarbeiten geben [HW43; SD85], eine Übersicht zur Bestimmung von Φ_A an Oxidelektroden in Vakuumröhren findet sich in [HW50]. Im Folgenden sollen keine Details der Verfahren dargelegt werden, vielmehr verschiedene Ansätzen zur Austrittsarbeitsbestimmung bei Oxidkathoden vorgestellt, deren Übertragbarkeit auf Elektroden in Niederdruckentladungen diskutiert, und am Schluss das in der vorliegenden Arbeit verwendete Verfahren motiviert werden.

Bestimmt man das Kontaktpotential zwischen der zu untersuchenden Elektrode und einer Gegenelektrode bekannter Austrittsarbeit, so kann daraus das zu bestimmende Φ_A berechnet werden (Kap. A.1.1). Dies ist der direkteste Zugang zur Austrittsarbeit.

Für Oxidelektroden wurde dies von Dar [Daro8] mit einer sogenannten "Kelvin-Probe" durchgeführt, die auf das von Zisman [Zis32] entwickelte Prinzip eines schwingenden Kondensators beruht [SD85]. Ortsaufgelöste Bestimmungen von Unterschieden in der Autrittsarbeit bietet die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie, meist mit KPFM (engl.: Kelvin probe force microscopy) abgekürzt [ZT07].

Da die Temperaturabhängigkeit von Φ_A für Oxidelektroden verhältnismäßig groß ist (Kap. 4.1.1 und 4.1.4.3), sind Messungen bei Betriebstemperaturen von Oxidelektroden wünschenswert. Diese liegen für Vakuumröhren bei rund 1000 K [HW50, S. 80], für Lampenelektroden aufgrund der Brennflecktemperaturen deutlich darüber. Messungen mit Hilfe der gerade angedeuteten Kontaktpotentialverfahren für höhere Temperaturen an Oxidelektroden sind dem Autor nicht bekannt. Im weiteren Sinne liegt eine Kontaktpotentialmessung allerdings auch bei der Bestimmung des Schnittpunktes von Anlauf- und Sättigungskurve einer Elektronenröhre vor, bei der eine Elektrode die zu untersuchende Oxidelektrode ist [HW38].

Bei kalorimetrischen Messverfahren wird aus der Kühlwirkung der austretenden Elektronen (Gl. (4.30)) Φ_A bestimmt [DG24].

In Kap. 4.1.4.3 werden außerdem Daten gezeigt, die mit einem Elektronenstrahlverfahren, "Scanning Low Energy Electron Probe" (SLEEP) [HT66], gewonnen wurden. Dabei wird ein Elektronenstrahl mit definierter Energie auf eine Probe gerichtet. Ist am Auftreffpunkt dessen Energie größer als die Austrittsarbeit, wird dieser absorbiert, im anderen Fall reflektiert. Dies wird durch eine Änderung des durch die Probe fließenden Stroms registriert. Tastet man nun die Oberfläche der Probe ab und variiert zusätzlich die Energie des Elektronenstrahls, kann man örtlich aufgelöst die Austrittsarbeit bestimmen, auch bei verschiedenen Temperaturen.

Bei photoelektrischen Messungen muss bei höheren Temperaturen auch die konkurrierende thermische Emission beachtet werden [Kap55, S. 110 ff.][SD85]. Beispiele dafür sind [Mah49; Koz+07].

Messungen der Austrittsarbeit im (Hoch-) Vakuum, wie es bei den gerade beschriebenen Beispielen vorliegt, sind allerdings nicht aussagekräftig, da sie nicht die Verhältnisse in einer Niederdruckentladung widerspiegeln. So fand Cayless [Cay57], dass die Null-Feld-Emission bei einer Argon-Entladung rund eine Größenordnung größer als unter Vakuumbedingungen ist.

Der Grund liegt in Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Plasma [BK75], sowie temperaturabhängigen chemischen Reaktionen, die den Zustand der Aktivierung beeinflussen. Gerade diese Reaktionen führen im Nachhinein gesehen zu Schwierigkeiten bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse (Kapitel 4.3.2).

Wie bereits aus dem Titel der Arbeit hervorgeht, soll die Auswirkung verschieden emissionsfähiger Elektroden auf den Lampenbetrieb untersucht werden. Deswegen muss ein Messverfahren angewendet werden, das zerstörungsfreie Messungen an einer realen Lampengeometrie zulässt.

Da in den Lampen stets Edelgasatmosphäre vorliegt, entfallen so auch experimentelle Herausforderungen, die in der Hygroskopizität des Emitters begründet sind. Dieser darf nach der Herstellung nur kurz der Luft ausgesetzt werden, bevor er z. B. in eine Photoelektronenspektroskopie-Anlage eingebaut wird.

Möchte man Elektronenemission an realen Lampen untersuchen, kommt dafür nur thermische Emission in Frage (Kap. 4.1.4.2). Weiterhin wurde in Kap. 4.1.2 beschrieben, wie elektrische Felder an der Kathodenoberfläche die Elektronenemission verstärken. Um die Emissionsfähigkeit verschiedener Elektroden vergleichen zu können, muss gewährleistet sein, dass bei der Messung von Φ_A keine beschleunigenden Felder vorliegen. Deswegen beschäftigt sich das folgende Kapitel damit, wie man an realen Lampen auf Nullfeldemission schließen kann, d. h. die Emission ohne äußeres Feld.

4.1.4. Thermische Emission aus Oxidelektroden

4.1.4.1. Beobachtung der Nullfeldemission

Bei thermischen Emissionsmessungen treten Elektronen aus der zu untersuchenden Kathode aus. Um diese detektieren zu können, müssen sie zur Anode gelangen. Dazu ist aber eine zusätzliche Saugspannung notwendig, was im Widerspruch zur Forderung nach Feldfreiheit steht. Erst wenn eine gewisse Spannung überschritten wird, wird der gesuchte Sättigungsstrom erhalten. Darunter schirmt eine Raumladung die äußere Saugspannung ab (vgl. Kap. 4.1.4.1). Dieses Problem stellt sich bei kapazitiven Verfahren zur Austrittsarbeitsbestimmung erst gar nicht, weil dabei keine Elektronen aus dem Festkörper austreten und eine Raumladung vor der Elektrode aufbauen können.

Bei Experimenten zur Austrittsarbeitsbestimmung mittels thermischer Emission im Hochvakuum kann durch Messungen des auf der Anode auftreffenden Stroms *I* bei verschiedenen angelegten Beschleunigungsspannungen für eine feste Temperatur *T* auf den Emissionsstron ohne äußeres Feld I_0 geschlossen werden [Not56, Kap. 27]:

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Emissionsstroms von der Austrittsarbeit (Gl. (4.17)) erhält man mit Gl. (4.9):

$$I = I_0 \, \exp\left(\frac{e}{k_B T} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{GV_c}\right) \tag{4.11}$$

Nun braucht lediglich *I* auf die elektrische Feldstärke an der Oberfläche $E_k = 0$ V/m extrapoliert zu werden, um I_0 zu erhalten. Dazu muss jedoch bekannt sein, zu welchem E_k eine äußere Beschleunigungsspannung V_c führt, ausgedrückt im Geometriefaktor *G*. Dieser ist bereits bei einfachen Geometrien von Metallelektroden schwierig zu berechnen, geschweige denn bei einer gewendelten Lampenelektrode. Bei einer kristallinen Probe - wie es auch Oxidkathoden sind - wird dies durch

das Eindringen von Feldern ins Innere des Emitters [Mor55] und der Oberflächenrauhigkeit [HW50] noch erschwert.

Darüber hinaus ist bei einem üblichen Lampenfülldruck von 330 Pa und dem Elekrodenabstand von rund 37 cm der untersuchten Lampen (Kap. 4.2) eine Leitung über den Gasraum gar nicht möglich, sondern muss in diesem Fall über ein leitfähiges Plasma, der positiven Säule einer DC-Entladung, geschehen.

In einer Entladung liegt ein Spannungsprofil wie in Abb. 2.2 (b) vor. Um die positive Säule aufrechtzuerhalten, muss der Spannungsabfall darüber gerade so groß sein, um Ladungsträgerverluste darin auszugleichen (Kap. 2.2). Verändert man nun die Brennspannung, stellt sich ein neues Spannungsprofil ein.

Die Feldstärke direkt an der Kathodenfläche aus einer Bestimmung des Kathodenfalles, dem Spannnungsabfall unmittelbar vor der Kathode, anzugeben ist nur näherungsweise möglich [Garo8b; Garo8a]. Deswegen ist eine Extrapolation auf Nullfeld an der Kathodenoberfläche gar nicht möglich, und folglich ein anderes Kriterium notwendig.

Wir betrachten nun einen Ausschnitt aus dem Potentialverlauf zwischen den beiden Elektroden in einer Lampe im DC-Betrieb (Abb. 2.2 (b)) im Bereich der Kathode, d. h. der Elektrode auf negativem Potential (Abb. 4.7).

Für eine selbstgeheizte Elektrode (Kap. 4.1.2) muss vor der Elektrode ein beschleunigendes elektrisches Feld sein, das von einer positiven Raumladung erzeugt wird. Der Grund liegt darin, dass die rein thermische Emission nicht ausreicht, um den geforderten Entladungstrom I_d zu liefern, sondern Schottky-/Patch-Effekt wirksam werden müssen. Der rein thermische Emissionstrom I_e errechnet sich prinzipiell nach der Richardson-Gleichung bei bekannter Emissionsfläche (Kap. 4.1.4.2).

Im Folgenden werde eine Kathode betrachtet, die mittels externer Heizung homogen auf eine bestimmte Emissionstemperatur T gebracht wird (cf. Kap 4.2.2.2). Die Lampe befindet sich dabei in einer Bogenentladung (Kap. 2.2). Für das Verhältnis von I_d und I_e gibt es nun 3 Möglichkeiten, die in Abb. 4.7 veranschaulicht sind:

Gilt $I_d > I_e$, liegt das bereits beschriebene für Elektronen beschleunigende Feld vor. Reicht die thermische Emission aus ($I_d = I_e$), so braucht sich kein Feld aufbauen. Dies ist dadurch angedeutet, dass die Steigung der Potentialkurve an der Kathodenoberfläche Null ist. Es liegt Nullfeldemission vor. Treten rein thermisch mehr Elektronen aus der Elektrode aus als gebraucht werden ($I_d < I_e$), bilden sie vor der Elektrode eine negative Raumladung. Diese stellt für die Elektronen ein bremsendes Feld dar (Abb. 4.7).

Man kann nun beispielsweise über einen mit der Entladungsröhre in Serie geschalteten Widerstand den Entladungsstrom I_d oder über eine Variation der Temperatur den Emissionsstrom I_e verändern. In Kap. 4.2.2.1 wird die Emissionsfähigkeit von Elektroden bewertet, indem sämtliche Elektroden bei gleichem I_d gemessen werden, und dann die Temperatur bestimmt wird, für die $I_d = I_e$ gilt. Dies ist die Null-Feld-Temperatur. Je höher diese ist, desto schlechter ist die Emissionsfähigkeit der Elektrode, weil sie eine höhere Austrittsarbeit besitzen. Φ_A erhält man durch Messung der Null-Feld-Temperatur bei verschiedenen I_d (Kap. 4.2.3.1).

Eine andere Möglichkeit bestünde darin, den Grenzstrom für eine konstante Temperatur zu finden. Der Grenzstrom ist gerade der Strom, den eine Elektrode bei einer bestimmten Temperatur liefern kann, ohne dass sich ein Kathodenfall aufbauen muss [Weho4], d. h. dass gerade $I_d = I_e$ gilt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Sättigungsstrom: den Strom, den eine Elektrode bei gegebener Temperatur maximal liefern kann.

Ist der Abstand zwischen Kathode und Anode so gering (ca. 1 cm), dass sich keine positive Säule ausbildet (Kap. 2.2), sondern sich an das negative Glimmlicht gleich die Anode anschließt, kann man aus einem Minimum der Entladungsspannung den Grenzstrom ermitteln [PW54; Rud63]. Die Entladungsspannung ist der gesamte über der Entladung abfallende Spannungsabfall. Dieses Minimum entsteht, weil für $I_d = I_e$ weder positive noch negative Raumladungen vorliegen, die durch eine höhere Entladungsspannung ausgeglichen werden müssen⁷.

Wenn man für eine solche kurze Entladungsstrecke eine Kennlinie aufzeichnet, d. h. die Entladungsspannung für verschiedene Entladungsströme aufzeichnet, treten im fallenden Bereich der Kennlinie Schwingungen im Entladungsstrom auf [Yos53a; Yos53b], das sind die von Waymouth [Way71, S. 109 f.] beschriebenen Anodenfallschwingungen, die auch im AC-Niederfrequenzbetrieb von LL vorkommen und deren Frequenz bei einigen kHz liegt.

Für eine lange Entladungsstrecke jedoch, wie sie in dieser Arbeit vorliegt, ist das Minimum vom weitaus größeren Spannungsabfall über der positiven Säule überlagert und deswegen schwer zu detektieren.

Deswegen sind in vorliegender Arbeit folgende zwei Indikatoren verwendet worden:

- Detektion eines rf-Signales am Übergangspunkt [Way60]
- Veränderung in der sichtbaren Erscheinung der Entladung [Weho4; Eis10]

Die erste Methode wird in Kap. 4.2.2.1 benutzt: Bei einer Überemission von Elektronen bildet sich vor der Kathode ein negativer Potentialtopf (Abb. 4.7 links). In diesen Topf fallen positive Ionen hinein und führen kollektive Schwingungen aus. Aufgrund der in Abb. 4.8 zu sehenden Kohärenz der Schwingungen ist davon auszugehen, dass nicht einzelne Hg-Ionen schwingen, sondern eine positive, von diesen Ionen

⁷Der in einer LL entstehende Kathodenfall für $I_d > I_e$ kann als Bereich gesehen werden, in dem ein Strom von positiven Ionen vom Plasma zur Elektrode fließt, der durch eine Ionen-Raumladung begrenzt ist [Way71, S. 95]. In ähnlicher Weise liegt für $I_d < I_e$ ein Elektronenstrom vor, der durch eine negative Raumladung beschrieben ist. Für raumladungsbegrenzte Ströme gilt das Child-Langmuir-Gesetz, also $I \propto U^{3/2}$ [Kaso5, S. 581].



Abb. 4.7.: Verlauf des elektrischen Potentials V entlang der Lampenachse d vor der Kathode für verschiedene Verhältnisse von Entladungsstrom I_d und rein thermischem Emissionstrom I_e . Die Richtung des elektrischen Feldes E_k ist konventionsgemäß für positive Ladungen angegeben. Deswegen liegt für $I_d < I_e$ ein für Elektronen bremsendes und für $I_d > I_e$ ein beschleunigendes Feld vor. V_k : Kathodenfallspannung. Durch das ",+" in der linken Abbildung ist positive Ladung angedeutet, die im negativen Potentialtopf Schwingungen ausführt. Details siehe Text.

gebildete Raumladung [Way60]. Die Frequenz liegt im Bereich von einigen 100 kHz und kann mit einem Kupferband detektiert werden, das das Entladungsgefäß in der Nähe der Kathode umgibt. Man beachte, dass letztere Schwingungen im Kathodenbereich ihren Ursprung haben, die bei kurzen Entladungsröhren genannten im Anodenbereich.

Für $I_d = I_e$ verschwindet der Potentialtopf und damit auch die Schwingungen (Abb. 4.8). Da die Elektrode nicht absolut homogen emittiert, wird nicht überall auf der emittierenden Fläche gleichzeitig das Nullfeld erreicht. Deswegen gibt es einen Übergangsbereich, in dem sich die Stärke des detektierten Signals ändert (vgl. [Way60]).

Ein Vorteil gegenüber der im Folgenden beschriebenen optischen Methode ist, dass sie keine besonders präparierten Lampen benötigt. Die Lampen brauchen nicht in der Nähe der Elektrode vom Leuchtstoff befreit werden, weil diese Frequenzen nicht vom Leuchtstoff abgeschirmt werden.



Abb. 4.8.: Graphische Darstellung der kollektiven, hochfrequenten Schwingungen, die von Hg-Ionen im Potentialtopf ausgeführt werden, falls die Elektrode sehr stark zugeheizt wird, und deswegen der Emissionstrom I_e größer als der Entladungsstrom I_d (hier 10 mA) ist. Für $I_d \ge I_e$ gibt es keine Schwingungen (Details siehe Text). Für eine deutliche Darstellung sind hier die Extremfälle gezeigt (oberes Bild $I_H = 400$ mA, unteres Bild $I_H = 200$ mA), bei den durchgeführten Messungen liegt der Übergangsbereich bei wenigen mA des Zuheizstromes I_H , vgl. Kap. 4.2.2.2. Die Schwingungsfrequenz liegt hier bei 390 kHz und damit rund dreimal so hoch als bei [Way60]. Der Grund dafür wurde nicht untersucht, möglicherweise wird durch das Kupferband eine Oberschwingung aufgezeichnet.

Da in der vorliegenden Arbeit die Glasröhren nicht beschichtet waren, konnte die Nullfeldbedingung in Kap. 4.2.3.1 aus einer Veränderung in der räumlichen Struktur der Lichtemission abgeleitet werden. Diese Strukturänderung hatte bereits Eisenmann 1910 [Eis10] zur Bestimmung des Sättigungsstroms eines mit CaO überzogenen Platindrahtes benutzt. Ist der Emissionstrom größer als der Entladungsstrom, d. h. die Kathode ist deutlich überheizt, so bildet sich vor der Kathode ein Bereich ohne jegliche Lichtemission aus (Abb. 4.9 (a)). Bei Verringerung der Heizleistung wird der dunkle Bereich immer kleiner,


(a) Es liegt ein bremsendes elektrisches Feld vor.



(b) Wir befinden uns am Nullfeldpunkt.



(c) Es liegt ein beschleunigendes elektrisches Feld vor.

Abb. 4.9.: Optisches Verfahren zur Bestimmung des Null-Feld-Überganges.

bis bei Erreichen der Nullfeldbedingung die Wendel komplett von der Entladung eingehüllt ist (Abb. 4.9 (b)).

Verringert man die Heizleistung weiter, dann zieht sich zunächst die positive Säule wieder zurück, es kommt zur Ausbildung des Faraday-Dunkelraums, bis sich schließlich vor der Kathode das negative Glimmlicht ausbildet. Vermindert man die Zuheizung noch weiter, schlägt die Farbe des negativen Glimmlichtes um (Abb. 4.9 (c)).

Der nachfolgende Deutungsversuch stützt sich auf die Veränderung der Raumladungsschicht vor der Kathode (Kap. 2.2):

Für $I_e < I_d$ bildet sich ein Kathodenfall aus und die Raumladungsschicht besitzt die in Kap. 2.2 beschriebenen Eigenschaften. Je geringer die Elektrodentemperatur wird, desto mehr steigt die Kathodenfallspannung an, bis die Elektronen genügend Energie besitzen, Edelgasatome anzuregen. Darauf ist wohl der Farbumschlag im negativen Glimmlicht in Abb. 4.9 (c) zurückzuführen.

Für $I_e = I_d$ braucht sich kein negatives Glimmlicht ausbilden und die positive Säule fungiert gleichsam als bloße leitfähige Verbindung, die die Elektronen weg von der Kathode hin zur Anode transportiert. Das "sheath" ist in diesem Fall die Übergangsregion zwischen Ladungsund Geschwindigkeitsverteilung unmittelbar über der Kathode und der positiven Säule.

Für $I_e > I_d$ schließlich wirkt das Feld der negativen Raumladung über einen größeren Bereich bremsend auf die Elektronen, so dass keine Anregung durch Elektronenstoß geschehen kann. Deswegen emittiert der Bereich in unmittelbarer Nähe der Kathode kein Licht. Im anschließende Bereich liegt gemäß Wehnelt [Weho4] eine "positive Schicht" vor. Dies steht in Einklang mit der Theorie der "Sheaths" (Kap. 2.2). Die negative Raumladung durch die überhöhte Emission wird durch eine positive abgeschirmt. Damit liegen wiederum ähnliche Verhältnisse wie bei der normalen Entladung vor, die Kathode "wächst" gleichsam in die Entladung hinein. Bei der Anwendung dieses Indikators in Kap. 4.2.3.1 wurde stets bei einer deutlich überheizten Elektrode begonnen und danach der Heizstrom zurückgedreht. Die Temperatur wurde bestimmt, wenn nach der vollständigen Einhüllung wieder ein Dunkelraum anfing sich auszubilden.

Da mit dem Einhüllen der Elektrode auch die mit dem Kupferband detektierbaren hochfrequenten Schwingungen verschwinden (vgl. auch [Pau10; Bau10]), eignen sich beide Methoden für die Bestimmung des Nullfeldpunktes. In den letzten beiden genannten Untersuchungen wurden zwar die optisch sichtbaren Veränderungen auch bereits festgehalten, allerdings ohne die Veröffentlichung von Eisenmann zu kennen.

In Abb. 4.10 sind Daten gezeigt, aus denen Φ_A bestimmt wird (Kap. 4.1.4.3). Eine Messreihe wurde mit dem optischen Verfahren (nach Eisenmann [Eis10]) aufgezeichnet, und die andere an der gleichen Elektrode mit dem Schwingungsverfahren von Waymouth [Way60]. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, wie in der Ausgleichsgeraden über alle Punkte sichtbar wird. Die Messungen in Kap. 4.2.3.1 stützen sich deswegen ausschließlich auf diesen optischen Indikator.

4.1.4.2. Beschreibung der thermischen Emission durch die Richardson-Gleichung

Möchte man die thermische Emission verschiedener Materialien vergleichen, muss man zunächst auf die Stromdichte $j = \frac{I}{E}$ (*E*: Emissionsfläche) normieren. Misst man nun beim gleichen Material den Nullfeldemissionstrom bei verschiedenen Temperaturen, kann man die erhaltenen Daten mit Gleichungen der Form (k_B : Boltzmannkonstante)

$$j = A_n T^n \exp\left(-\frac{b_n}{k_B T}\right) \tag{4.12}$$



Abb. 4.10.: Korrespondenz zwischen dem optischen Verfahren und der Schwingungsmethode nach Waymouth. Der mit dem Dreieck gekennzeichnete Punkt wurde mit dem Band gemessen, ging aber nicht in die grüne Kurve, eine Ausgleichsgerade über alle anderen Punkte, mit ein. Die Daten sind für die Bestimmung der Austrittsarbeit aufbereitet. Details finden sich in Kap. 4.1.4.3.

anpassen [Bec35] und erhält dann zwei Stoffkonstanten A_n und b_n . Diese Stoffkonstanten erhalten den Index n, weil sie für unterschiedliche Exponenten der Temperatur T verschiedene Werte annehmen.

Im Folgenden werden mögliche Werte für n diskutiert. Je nachdem, ob man überhaupt eine theoretische Beschreibung für die Emission zugrundelegt (n = 0) bzw. welche Aspekte man für ein Modell verwendet (n > 0), erhält man einen anderen Exponenten.

Experimentell kann der richtige Wert für *n* nicht ermittelt werden, schließlich überragt die Steigung des Boltzmannfaktors $\exp\left(-\frac{b_n}{k_BT}\right)$ die des Monoms $A_n T^n$ bei Weitem.

n = 0

Für die rein empirische Anpassung der erhaltenen Daten [Not56, S. 133] kann eine Funktion

$$j = A_0 \exp\left(-\frac{b_0}{k_B T}\right) \tag{4.13}$$

verwendet werden. Der "Work-Factor" b_0 [Not56] steht dabei für eine Schwellenergie beim Austritt der Elektronen. Mit Gl. (4.13) können verschiedene Emitter im gleichen Temperaturbereich verglichen werden.

n = 1/2

Betrachtet man die Elektronen im Metallinneren als klassisches ideales Gas mit einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung erhält man:

$$j = A_{1/2} T^{1/2} \exp\left(-\frac{b_{1/2}}{k_B T}\right)$$
(4.14)

Diese Ableitung wurde von Richardson gegeben [Ric21], der zuerst systematisch die thermische Emission geladener Teilchen untersuchte. Da der Vorfaktor $A_{1/2}$ proportional zur Elektronendichte im betreffenden Material ist [Kap55], findet sich für die A_n oft noch die historische Bezeichnung der Mengenkonstanten [HW43]. Allerdings stehen die aus $A_{1/2}$ abgeleiteten Elektronendichten im Widerspruch zu den Resultaten aus Untersuchungen anderer Eigenschaften, wie z. B. dem Peltier-Koeffizienten [Bec35]. Diese Widersprüche konnten bekanntlich durch die Verwendung der Fermi-Dirac-Statistik für die Elektronenenergieverteilung aufgehoben werden [Som28]. Deswegen wird der Fall n = 1/2 hier nur aus historischen Gründen angegeben. Da die Größe $b_{1/2}$ temperaturabhängig ist [Kap55], ist dieses Temperaturgesetz nicht korrekt.

n = 2

Eine Gleichung mit diesem Exponenten ist unter dem Stichwort "Thermische Emission" als Richardson-Dushman-Gleichung in jedem Lehrbuch zu finden. Sie ergibt sich sowohl aus thermodynamischen als auch aus statistischen Überlegungen, wie bereits angedeutet.

Richardson [Ric21] hatte schon thermodynamische Ansätze für diese Form geliefert, die darauf basieren, die Elektronenemission als Verdampfung von Elektronen anzusehen und darauf die Clausius-Clapeyron-Gleichung anzuwenden. Dushman [Dus23] erhält die Form

$$j = A_2 T^2 \exp\left(-\frac{b_2}{k_B T}\right) = A_{theo} T^2 \exp\left(-\frac{L_0}{N_A k_B T}\right) \quad (4.15)$$

Dabei ist L_0 die latente Verdampfungswärme des Elektronengases aus dem Metall für 1 mol beim absoluten Nullpunkt und N_A die Avogadrozahl. In der Herleitung wurde angenommen, dass die spezifische Wärme der Elektronen im Metall vernachlässigbar ist und draußen die eines einatomigen idealen Gases vorliegt. Deswegen geht in A_{theo} die Entropiekonstante des idealen Gases nach Sackur und Tetrode ein [Dus23].

In der Herleitung bei Dushman wurde der Spin des Elektrons nicht beachtet, so dass der korrekte Wert

$$A_{theo} = \frac{4\pi emk_B{}^2}{h^3} = 1,204 \cdot 10^6 \frac{A}{m^2 K^2}$$
(4.16)

gerade dem Doppelten von Dushman entspricht. Da in Gl. (4.16) nur Naturkonstanten (Elektronenmasse m, Planck-Konstante h) vorkommen, ist A_{theo} eine materialunabhängige Größe, für die der Begriff Mengenkonstante nicht mehr angebracht ist. Von Sommerfeld [Som28] wurde aus einer statistischen Beschreibung für ein freies Elektronengas in einem Potentialtopf mit der Fermi-Dirac-Verteilung für die Elektronenenergien (Gl. (4.7)) eine Gleichung erhalten

$$j = A_{theo} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_R}{k_B T}\right) = A_{theo} T^2 \exp\left(-\frac{W_a - \mu}{k_B T}\right) \quad (4.17)$$

mit dem gleichen Vorfaktor A_{theo} und einer Richardson-Austrittsarbeit Φ_R . Diese ist temperatur-unabhängig und gleich der Differenz aus Tiefe des Potentialtopfes W_a und chemischem Potential μ der Elektronen.

n = 5/4

Da dieser Exponent bei der Beschreibung der thermischen Emission von Oxidkathoden verwendet wurde [Not56; NITc55; Myo10], soll auch darauf eingegangen werden.

In diese Beschreibung geht die Vorstellung ein, dass die Oxidkathode ein Halbleiter mit einem Donatorniveau ist, so dass Gl. (4.6) die Lage des chemischen Potentials angibt.

Setzt man Gl. (4.6) in Gl. (4.17) ein und identifiziert man vereinfachend W_a mit der Elektronenaffinität χ aus Gl. (4.5), erhält man eine Beziehung, um n_D und $\chi + \Delta E_D/2$ zu bestimmen.

$$j = A_{theo} \sqrt{g_D n_D} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{m^* k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}} T^{5/4} \exp\left(-\frac{\chi + \Delta E_D/2}{k_B T}\right)$$
(4.18)

Wie in Kap. 3.3.1 dargelegt, ist die Vorstellung eines Halbleiters mit nur einem Donatorniveau nicht korrekt. Deswegen wird dieser Ansatz, der nur für einen Spezialfall gilt [Mor55], nicht weiter verfolgt. Wir werden im Folgenden die universell gültige Gleichung (4.17) verwenden [HW50, S. 161]. Dabei muss man jedoch beachten, dass diese Gleichung historisch für Metalle abgeleitet worden ist, bei denen die Näherung freier Elektronen gut experimentelle Beobachtungen erklärt. Insbesondere ist in dieser Näherung die Variation von $\bar{\mu}$ mit der Temperatur sehr gering (Kap. 4.1.1). Deswegen kann in Gl. (4.17) bei der thermischen Elektronenemission von Metallen Φ_R mit genügender Genauigkeit mit Φ_A gleichgesetzt werden.

Für halbleitende Stoffe, wie auch die Oxidkathoden es sind, muss aufgrund der höheren erwarteten Temperaturabhängigkeit von Φ_A eine Korrekturgröße eingeführt werden (folgendes Kapitel 4.1.4.3). Eine mögliche physikalische Bedeutung wird in Kap. 4.3.1 erläutert.

4.1.4.3. Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit

Der Term L_0/N_A aus Gl. (4.15) ist eine auf oK bezogene Größe und kann mit Φ_R aus Gl. (4.17) identifiziert werden. Deswegen ist Φ_R ebenso eine auf oK bezogene Größe:

 Φ_R kann aus der Steigung in einer sog. Richardson-Auftragung $(\ln(j/T^2)$ gegen 1/T)entnommen werden. Dazu wurden zuvor Stromdichten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Jedoch unterscheidet sich Φ_R von der der "wahren" Austrittsarbeit [HN49] Φ_A bei einer bestimmten Temperatur. Es gilt:

$$\Phi_R = \Phi_A - T \frac{\partial}{\partial T} \Phi_A \tag{4.19}$$

Gl. (4.19) folgt aus thermodynamischen Überlegungen zur freien Energie und ist im Anhang A.2 dargestellt. Φ_R ist eine auf T = 0 K extrapolierte Austrittsarbeit. Nur für den theoretischen Fall o K ist $\Phi_R = \Phi_A$.

Deswegen muss Φ_R um eine Temperaturabhängigkeit korrigiert werden, die entweder intrinsisch veranlagt oder eine Folge von Än-

derungen der Oberflächendipolschicht *eD* (Kap. 4.1.1) ist [Bel73, S. 18][SD85]. Solange $\partial \Phi_A / \partial T$ nicht bekannt ist, kann aus dem gemessenen Φ_R nicht auf Φ_A geschlossen werden [Hei34; SR28].

Die Charakterisierung einer Oxidelektrode nur durch Φ_R ist ohne Aussagekraft [BK75], denn die Temperaturabhängigkeit von deren Austrittsarbeit ist so groß, dass sie berücksichtigt werden muss, um realistische Aussagen bei Betriebstemperatur machen zu können [HW50].

Die wahre Austrittsarbeit Φ_A kann mit Kontaktpotentialverfahren [HN49] (Kap. 4.1.3) bestimmt werden, bei denen man direkt Φ_A bei einer bestimmten Temperatur erhält. Durch eine Messung für verschiedene Temperaturen [HW38] kann man unmittelbar die Temperaturabhängigkeit von Φ_A erhalten [DPHR50].

Für die Austrittsarbeitsbestimmung an realen Lampen, wie im Rahmen dieser Arbeit, erweist sich das Richardson-Verfahren jedoch am praktikabelsten (Kap. 4.1.3). In einer dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit [Pau10] wurde nur Φ_R bestimmt und unrealistisch kleine Austrittsarbeiten (unter 1 eV) erhalten.

Wie kann dann beim Verfahren der Richardson-Geraden die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden, wenn schon für die Bestimmung von Φ_R wenigstens Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen notwendig sind ? Φ_R ergibt sich nämlich aus der Steigung der Geraden in einer Richardson-Auftragung ($\ln(j/T^2 \text{ gegen} 1/T)$ (Gl. (4.17)).

In der vorliegenden Untersuchung wurden nur Temperaturunterschiede ΔT von maximal 250 K betrachtet, was klein ist im Vergleich zur Normal-Betriebstemperatur T_0 von ca. 1000 K.

In der Literatur findet man für solch kleine ΔT in allen Richardson-Auftragungen im Rahmen der Messgenauigkeit ausschließlich Geraden. Das bedeutet, dass die Temperaturabhängigkeit von Φ_A in guter Näherung einem linearen Gesetz folgt. Dies gilt auch im Rahmen der vorliegenden Untersuchung. Deswegen beschränken wir uns bei $\Phi_A(T)$ auf eine lineare Näherung um eine Temperatur T_0 [DG71, Kap. 15].

$$\Phi_A(T) = \Phi_A(T_0) + \left. \frac{\mathrm{d}\Phi_A(T)}{\mathrm{d}T} \right|_{T=T_0} (T - T_0) = \Phi_R + \alpha (T - T_0)$$
(4.20)

Genau genommen ist α nur für diesen untersuchten Temperaturbereich gültig, um jedoch eine Beziehung zu Φ_R in Gl. (4.17) zu erhalten, werde die lineare Beziehung über den untersuchten Bereich hinaus nach $T_0 \rightarrow 0$ K extrapoliert.

Dann folgt:

$$\Phi_A(T) = \Phi_R + \alpha T \tag{4.21}$$

Diesen Ansatz in Gl. (4.21) findet man auch in [Myo10][SR28, S. 45 f.].

Die physikalische Interpretation von α als Temperaturkoeffizient ist nur im Bereich ΔT , dem gemessenen Bereich möglich. Für tiefere Temperaturen sind Abweichungen zu erwarten (Abb. 4.11 (a)). Auch wenn das Halbleitermodell für die Oxidkathode nur bedingt verwendbar ist, sieht man anhand der Gleichung (4.6), dass sich für einen n-dotierten Halbleiter $\bar{\mu}$ für T=0K in der Mitte von Leitungsband und Donatorniveau befindet und deswegen Φ_A nur minimal auf $\chi + E_D/2$ sinken kann.

Die Idee ist nun Φ_R in Gl. (4.17) unter Verwendung von Gl. (4.21) durch ein temperaturabhängiges Φ_A zu ersetzen. Für eine Oxidkathode mit der Emissionsfläche *E* (vgl. Seite 69) folgt so:

$$jE = E A_{theo} T^{2} \exp\left(-\frac{\Phi_{R} + \alpha T}{k_{B} T}\right)$$
$$\Rightarrow \ln\left(\frac{jE}{T^{2}}\right) = \underbrace{\ln\left(EA_{theo}\right) - \frac{\alpha}{k_{B}}}_{t} - \underbrace{\frac{\Phi_{R}}{k_{B}}}_{a} \frac{1}{T}$$
(4.22)



(a) Bedeutung der Richardson-Austrittsarbeit (b) Prinzipielle Auswertung der Daten

Abb. 4.11.: Die linke Abbildung (vgl. auch [DG71]) veranschaulicht die Richardson-Austrittsarbeit Φ_R als die Extrapolation eines linear angenommenen Temperaturverlaufs (Steigung α) der wahren Austrittsarbeit Φ_A . In der rechten Abbildung wird deutlich, wie α und Φ_R aus einer Richardson-Auftragung errechnet werden. Dabei entnimmt man Φ_R der Steigung a und α dem Achsenabschnitt t. Da die Extrapolation zu o K sehr weit ist, bewirkt bereits ein geringer Fehler in der Steigung einen großen Fehler in t (vgl. Kap. 4.3.1). E bezeichnet die Emissionsfläche.

Da sich bei Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit von Φ_A im Exponenten der Richardson-Gleichung die Temperatur herauskürzt (Gl. (4.22)), erhält man einen temperaturunabhängigen Faktor exp $\left(-\frac{\alpha}{k_B}\right)$, so dass man in einer Richardson-Auftragung (ln(jE/T^2) gegen 1/T) die gesamte Information über α aus dem Achsenabschnitt t erhält.

Ob dieses α tatsächlich nur die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit betrifft, oder nicht vielmehr in Wahrheit aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist, z. B. als $\alpha = \alpha_E + \alpha_A + \alpha_T$, wobei α_E eine Korrektur der Emissionsfläche, α_A eine Transformation von Metalle zum Halbleiter (Kap. 4.3.1) repräsentiert (A_{theo} wurde für Me-

talle berechnet), und lediglich α_T die Temperaturabhängigkeit betrifft, ist nicht ohne Weiteres zu entscheiden.

Solange man in den Richardson-Auftragungen Geraden erhält, kann man nicht entscheiden, ob Φ_R durch ein lineares αT korrigiert werden muss. Erst Terme höherer Ordnung, die zu einer Krümmung der Richardson-Plots führen, können darüber Aufschluss geben. Dann könnte man jedoch die Auswertung nicht mehr mit Gl. (4.22) durchführen. Durch den einen Faktor berücksichtigt man alle besprochenen Größen gleichzeitig. Deswegen wird man möglicherweise die Temperaturabhängigkeit überschätzen, solange man die anderen Größen nicht kennt (Kap. 4.3.1).

Da wegen gleichmäßiger Heizung die Emissionsflächen sehr ähnlich sind (Kap. 4.2.3.1) und Korrekturen von A_{theo} eine genaue Kenntnis der Struktur des Halbleiters erfordern – so ist in Gl. (4.18) nur eine Art von Donatoren berücksichtigt, wie bereits bemerkt – können solche Korrekturen mangels ausreichender Kenntnis nicht getätigt werden und wir beschränken uns lediglich auf die Temperaturabhängigkeit.

Aus einer linearen Regression der Daten in einer Richardson-Auftragung erhält man dann wegen

$$\ln\left(\frac{jE}{T^2}\right) = t + a\frac{1}{T} \tag{4.23}$$

aus der Steigung *a* den auf T=oK extrapolierten, temperaturunabhängigen Teil der Austrittsarbeit Φ_R und aus dem Achsenabschnitt *t* den Temperaturkoeffizenten α (Abb. 4.11(b)).

Mit diesem Ansatz geht man davon aus, dass die Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit genügt, um eine genügende Darstellung der wahren Austrittsarbeit im Operationsbereich einer Oxidkathode zu erhalten. Benutzt man für $k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV}/\kappa$, so folgt für die Einheiten direkt $[\Phi_R] = \text{eV}$ und $[\alpha] = \text{eV}/\kappa$.

In Abb. 4.12 ist die Austrittsarbeit mit einem Elektronenstrahlverfahren (SLEEP cf. Kap. 4.1.3) für $\Delta T = 600$ K gemessen worden. Für diesen größeren Bereich sieht man die gerade beschriebene Abweichung. Andererseits ist auch erkennbar, dass für beispielsweise $\Delta T = 100$ K die lineare Näherung nur einen geringen Fehler birgt.



Abb. 4.12.: Daten der temperaturabhängigen Messung von Φ_A mit der sogenannten SLEEP-Technik (vgl. Kap. 4.1.3). Nachgezeichnet aus [HST79]. Dargestellt ist die Ausgleichskurve über 6 verschiedene Proben. Die Abweichung zwischen Messwert und Ausgleichskurve liegt bei max. 0,03 eV.

Die Inklusion der Temperaturabhängigkeit in die Mengenkonstante erklärt auf natürliche Weise die erheblichen Abweichungen vom A_{theo} (Gl. (4.16)), die ohne die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit erhalten wird. In Kap. 4.3.1 wird dies ausführlich diskutiert.

4.2. Experimente an unterschiedlich formierten Elektroden

4.2.1. Probenpräparation

Um Messungen im Betrieb einer Niederdruckentladung durchführen zu können (vgl. Kap. 5.1.1), mussten die verwendeten Proben auch einen Betrieb zulassen, d. h. reale Lampen sein. Da zudem im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal Untersuchungen an Triple-Wendeln mittels des Fabry-Perot-Interferometers (FPI) vorgenommen werden sollten, wurde als Probengeometrie die einer kommerziell erhältlichen Kompaktleuchtstofflampe (DULUX L[®] 18 W) mit einem Rohrdurchmesser von 17,3 mm und einer Entladungslänge von ca. 37 cm gewählt, in denen diese Wendeln eingebaut sind. Der gebogene Glaskolben war ohne Schutzschicht und Leuchtstoff (Kap. 2.1), um optische Untersuchungen zu ermöglichen (Abb. 2.2 (a)). Die Triple-Wendel darin (vgl. Abb. 3.1(b)) wurde von Hand mit im Mittel 5,3 mg eines wie in Kap. 3.2.1 beschriebenen Gemischs aus Erdalkalikarbonaten bepastet und die Lampe wurde unter Zugabe von Hg mit 330 Pa Argon gefüllt.

In Kap. 3.3.1 wurde der stöchiometrische Überschuss an freiem Barium als Grund für die gute Emissionsfähigkeit genannt. Zersetzung der Karbonate (Gl. (3.1)) und Aktivierung (Gl. (3.2)) sind endotherme Reaktionen [HCE52], die Menge der Reaktionsprodukte hängt deswegen von der Energiezufuhr beim Formieren ab. Die Aufheizung der Elektrode während der Produktion einer Lampe kann aus praktischen Gründen nur durch Durchgang von elektrischem Strom durch den Wolframdraht bewerkstelligt werden (Kap. 3.2.1), und wird durch ein Formierschema beschrieben. Ein solches gibt im vorliegenden Fall Höhe und Zeitdauer des verwendeten DC-Stromes bei einer stromkonstanten Formierung an. Mit Hilfe der folgenden Formierschemata wurde versucht, Elektroden mit verschiedenen Aktivierungsgraden herzustellen, in Klammern ist jeweils angegeben, mit welchem Bezeichner (z. B. "normalformiert") auf dieses Formierschema in den späteren Abbildungen verwiesen wird.

- 460 mA, 20 s (normalformiert)
- 460 mA, 40 s (überformiert (Zeitdauer))
- 550 mA, 40 s (überformiert (Strom und Zeitdauer))
- zunächst an Luft 10s mit 340 mA beaufschlagt, danach normalformiert (vorformiert)

Das Schema "normalformiert" stellt dar, wie unter den vorliegenden Bedingungen (Wendeltyp, durchschnittliches Emittergewicht) erfahrungsgemäß eine gut emissionsfähige Elektrode hergestellt werden kann. Bei den "überformierten" sollte die Emissionsfähigkeit geringer ausfallen, da erwartungsgemäß bereits während der Herstellung eine beträchtliche Sperrschicht aus Wolframaten entstehen und die Verdampfung von Ba stark anwachsen sollte. Auf diese Weise sollte sich das Gleichgewicht von Bariumproduktion und -verlust zu den Verlustprozessen verschieben, ähnlich wie es am Ende der Lampenlebensdauer der Fall ist (vgl. Kap. 3.2.2), und Elektroden geringerer Aktivität entstehen.

Das Schema "vorformiert" simuliert den Fehlerfall, dass an der Elektrode eine zu hohe Temperatur vorliegt, wenn sie sich noch an Luft befindet (cf. Kap. 3.2.1).

Nach der Herstellung von Hand wurden die Lampen zunächst beim Nennstrom von 320 mA für 100 h (Schaltrhythmus: 165 min Brennen, 15 min Pause) gealtert (vgl. Kap. 3.2.2).

Anschließend erfolgte die im folgenden Kapitel beschriebene Charakterisierung anhand der Nullfeldemissionsfähigkeit. Dabei wurden auch fehlerhafte Lampen aussortiert, bei denen aufgrund einer mangelhaften Verklemmung von Wendel und Glasdurchführungsdraht (Abb. 3.1) der Kaltwiderstand nicht reproduzierbar gemessen worden konnte, und somit keine Berechnung von Wendeltemperaturen möglich ist (Kap. 4.2.2.2).

Die übrigen wurden anhand der Fabry-Perot-Messungen (Kap. 5.1.1) im Betrieb untersucht. An einigen ausgewählten erfolgten noch detailliertere Messungen zur Austrittsarbeit (Kap. 4.2.3). Bei all diesen Messungen brannten die Lampen möglichst kurz, um eine Änderung ihrer Eigenschaften zu verhindern.

4.2.2. Charakterisisierung anhand der Nullfeldemissionstemperatur

4.2.2.1. Aufbau und Vorgehen

Bei dieser Messung wurde die Temperatur bestimmt, bei der die Elektrode ohne Ausbildung eines beschleunigenden Feldes einen konstanten Strom (hier 11 mA) rein thermisch emittieren kann. Die Temperatur wird aus Wendelzuheizstrom I_W und der sich einstellenden Wendelspannung U_W berechnet. Um den Fehler einer zusätzlichen Aufheizung durch den Entladungstrom möglichst gering zu halten (Kap. 4.2.3.4), wurde dieser im Vergleich zum normalen Betriebsstrom geringe Wert für I_d gewählt. Der Nullfeldpunkt wurde mit Hilfe der hochfrequenten Schwingungen gefunden (Kap. 4.1.4.1). Die erhaltene Temperatur T_{ZFTE} (ZFTE: "zero field thermionic emission") lässt einen Vergleich der Emissionsfähigkeit verschiedener Elektroden zu. In Kap. 5.4 werden die T_{ZFTE} den Resultaten der Fabry-Perot-Interferometer-Messungen in Verbindung gebracht.

Beide Elektroden der gerade beschriebenen Lampen wurden von Klaus Pankratz (Mitarbeiter von OSRAM) vermessen, der dafür den



Abb. 4.13.: Aufbau zur Bestimmung der Null-Feld-Emissionstemperatur T_{ZFTE} .

Versuchsaufbau in Abb. 4.13 verwendete: Die Hochspannungsquelle (max. 350 V) dient dem Aufrechterhalten der Entladung, mit der Niederspannungsquelle (max. 20 V) erfolgt die Heizung der Elektroden. Ein Kupferband in Höhe der zu untersuchenden Elektrode umringt den Glaskolben und dient dem Empfang der hochfrequenten Schwingungen (Abb. 4.8). Diese werden verstärkt und auf einem Oszilloskop dargestellt.

Dabei wird wie folgt verfahren (ausführlich in [Pau10]): Man heizt die Wendeln vor, indem der Widerstand R_H auf einen kleinen Wert gestellt wird, zündet die Lampe durch Anlegen einer hohen Spannung, und stellt danach mit Hilfe des regelbaren Widerstandes R_V den gewünschten Entladungstrom von hier 11 mA ein. Danach regelt man den Zuheizstrom mittels R_H so ein, dass man auf dem Oszilloskop die Schwingungen sieht. Nun wird R_H so lange erhöht, bis gerade keine Schwingungen mehr feststellbar sind. An diesem Nullfeldpunkt werden I_W und U_W abgelesen. Aus diesen Angaben wurden vom Autor gemäß Gl. (4.24) die zugehörigen T_{ZFTE} berechnet.

4.2.2.2. Temperaturberechnung

Für die Bestimmung der Elektrodentemperatur wird der positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von Wolfram ausgenutzt. Eine elektrische Leitung über die Oxidbeschichtung wird vernachlässigt (Kap. 4.2.3.4). Es gilt der Zusammenhang:

$$\frac{T}{K} = 298 \left(\frac{R_w - R_S}{R_k - R_S}\right)^{0.821}$$
(4.24)

Dabei ist R_w der Warmwiderstand, der aus I_W und U_W berechnet wird. Der Kaltwiderstand R_k wird zu Beginn einer Messung durch Vierleitermessung bei Zimmertemperatur T_k an den Lampenpins außen (Abb. 2.1) bestimmt. Hier betrage T_k konstant 25 °C. Von R_k und R_w muss noch der Widerstand der Wendelzuleitungen (Abb. 3.1) R_S abgezogen werden, schließlich trägt dieser nicht zur Aufheizung bei. Hier beträgt R_S stets 1,1 Ω .

Gl. (4.24) erhält man, indem man Messungen des Wolframwiderstands bei verschiedenen Temperaturen [For25; Lan16] durch den Wert bei T_k teilt und den Verlauf als Funktion der Temperatur durch ein Potenzgesetz anpasst. Die hier verwendete Formel stammt von Wharmby (Vortrag zu [Whao4] unter Verwendung von Daten aus [DGo2])⁸.

4.2.2.3. Resultat und Bewertung

In Abb. 4.14 sind die erhaltenen Temperaturen dargestellt, angeordnet nach den Formierschemata. Da es sich hier um eine Vorcharakterisierung handelt, werden keine Fehler angegeben. Diese Temperaturen

⁸In der Literatur findet sich auch ein Exponent von 0,814, dabei wird meist [Mor98] zitiert.

werden, um auf diese Charakterisierung hinzuweisen, in allen folgenden Graphen mit T_{ZFTE} bezeichnet. Weiterhin erlauben die angegebenen Elektrodenbezeichnungen eine Zuordnung der Datenpunkte in verschiedenen Graphen.

Zunächst fällt auf, dass sich die unterschiedliche Formierung nicht eindeutig äußert, sondern die Streuung unter den Elektroden des gleichen Formierschemas bereits sehr groß ist.



Abb. 4.14.: Übersicht über die erhaltenen Nullfeldemissionstemperaturen T_{ZFTE} für $I_d = 11 \text{ mA}$.

Folglich führen offensichtlich Unterschiede in den einzelnen Elektroden zu größeren Unterschieden in der Formierung und damit der Emissionsfähigkeit als die verschiedenen Formierschemata selbst.

Zu diesen gehört zunächst der Kaltwiderstand der Elektrode R_k , aus dem man auch die Temperatur bestimmt (cf. Kap. 4.2.2.2). Bei der manuellen Herstellung der Elektrode liegt die Verklemmung der Stromzuführung nicht immer an der gleichen Stelle. Folglich variiert R_k . Mögliche Übergangswiderstände an der Verklemmung von Stromzuführung und Wendel (vgl. Kap. 4.2.2.3), die bei den Elektroden nicht gleich zu sein brauchen und während des Formierprozesses möglicherweise noch Änderungen unterworfen sind, können nicht berücksichtigt werden. Das verändert den Energieeintrag bei der Formierung.

In Folge der manuellen Bepastung streut auch die aufgebrachtete Emittermenge m_E , die nur vor der Formierung genau bestimmt werden kann.

Aus der Streuung von R_k und m_E folgen unterschiedliche Aufheizkurven für die einzelnen Elektroden. Aufheizkurven wurden nicht gemessen. Der spezifische Energie-Eintrag ρ bezogen auf die Emittermenge während des Formierens werde wie folgt abgeschätzt:

$$\rho = \frac{R_k \ I_F^2 \ t_F}{m_E} \tag{4.25}$$

In Abb. 4.15 ist T_{ZFTE} für die Probenreihe "normalformiert" und "überformiert (Zeit)" gegen ρ aufgetragen. Für "überformiert (Strom und Zeit)" wurde m_E nicht bestimmt und das Schema "vorformiert" ist wegen der teilweisen Formierung an Luft nicht vergleichbar.

Als Grenze für die Einteilung in "gut" und "schlecht" wurde die Temperatur gewählt, die sich für $\Phi_A = 1,9$ eV aus Abb. 4.17 in Kap. 4.2.3.2 ergibt. Dort ist zwar für $I_d = 10$ mA gerechnet worden, dies ergibt jedoch nur eine geringe Abweichung für die Grenztemperatur. Den genannten Wert für die Austrittsarbeit gibt Kühl [Küh58a] als Maximalwert für eingebrannte Kathoden an. Die Grenze stimmt auch mit der Erkenntnis überein, dass "gute" Elektroden im Fabry-Perot nicht gemessen werden konnten, da nur schlechte Elektroden ein auswertbares Ba-Signal aufgrund von Sputterprozessen zeigten (Kap. 5.4).



Abb. 4.15.: T_{ZFTE} gegen den spezifischen Energie-Eintrag beim Formieren ρ gemäß Gl. (4.25).

Da die meisten Elektroden in der mit "schlecht" bezeichneten Hälfte liegen und die T_{ZFTE} anscheinend mit steigendem ρ fällt, sind die meisten Elektroden vermutlich nicht ausreichend formiert worden.

Um Auswirkungen unterschiedlicher Formierschemata zu untersuchen, müsste zunächst die Streuung in R_k verkleinert werden, indem man beispielsweise die Wolframwendel mit den Stromzuführungen stets an der gleichen Stelle durch einen Schweißpunkt verbindet. Schwankungen in der aufgebrachten Emittermenge m_E können nicht gänzlich vermieden werden. Um dann den auf m_E bezogenen Formierenergie-Eintrag zu erreichen, sollte die Formierung nicht stromkonstant wie vorliegend, sondern leistungskonstant erfolgen. Schließlich gibt auch die Vorschaltgerätenorm für die Vorheizung von Elektroden an, dass vor dem Lampenstart mit bestimmten Energien vorgeheizt werden muss [DGo2]. Eine solche Vorschrift sollte man auch für die Formierung entwickeln.

4.2.3. Messung der Austrittsarbeit mittels Richardson'scher-Geraden

4.2.3.1. Aufbau und Vorgehen

Bei 15 der 26 charakterisierten Elektroden aus der Vorcharakterisierung (Kap. 4.2.2) wurde der temperaturunabhängige Anteil der Austrittsarbeit Φ_R und der Temperaturkoeffizient α mittels dem Richardson-Geraden-Verfahren (Kap. 4.1.4.2) bestimmt.

Dazu muss die Nullfeldemissionstemperatur bei verschiedenen Entladungsströmen bestimmt werden. Dies könnte prinzipiell am gleichen wie im letzten Kapitel beschriebenen Aufbau erfolgen, jedoch zog der Autor vor, einen eigenen Aufbau (Abb. 4.16) zu verwenden.

Die Zuheizung der Wendel erfolgte stromgeregelt mit einem stabilisierten Netzgerät (Gossen Metrawatt SSP 240-80), das auch eingebaute Digitalinstrumente zur Messung von I_W und U_W besitzt. Die Versorgung der Lampe mit dem Entladungsstrom I_d geschah ebenfalls stromgeregelt (Heinzinger HNs 2500-04 pos).

Bei diesem Aufbau stand der in Abb. 4.13 erwähnte Verstärker nicht zur Verfügung, so dass die hochfrequenten Schwingungen auf einem Oszilloskop nicht aufgelöst werden konnten⁹. Deswegen wurde hier die optische Methode aus Kap. 4.1.4.1 zur Bestimmung des Nullfeldes angewandt. Die Übereinstimmung dieser beiden Methoden wurde bereits in Abb. 4.10 gezeigt.

Für die Messung wurden (mindestens) 8 verschiedene Werte für I_d eingestellt, beginnend mit dem höchsten Entladungstrom (45 mA) mit

⁹Dies war bei den hier verwendeten Lampenkolben ohne Beschichtung der Fall, wurden Lampen mit Beschichtung verwendet, konnte auch ohne Verstärker das Hg-Signal aufgezeichnet werden. Ob dafür eine Wirkung des Leuchtstoffes als Dielektrikum verantwortlich ist, wurde nicht eingehender untersucht. Für die Gegenüberstellung von Waymouth- und Eisenmann-Methode wurde in Abb. 4.10 eine Lampe verwendet, die nur im Bereich der Elektrode vom Leuchtstoff befreit war. Mit dieser Lampe wurde auch Abb. 4.8 angefertigt.



Abb. 4.16.: Aufbau zur Bestimmung der Austrittsarbeit, der Vorwiderstand von 680Ω dient zur Stromstabilisierung.

einem Abstand von rund 5 mA. Am Nullfeldpunkt (Abb. 4.9 (b)) wurden I_W und U_W abgelesen und daraus wie in Kap. 4.2.2.2 beschrieben jeweils Temperaturen berechnet.

Aus einer linearen Regression der Daten in einer sog. Richardson-Auftragung (ln(I_d/T^2) gegen 1/*T*, Abb. 4.11 (b)) erhält man dann neben Φ_R und α (cf. Kap. 4.1.4.3) die dazugehörigen Fehler $\Delta \Phi_R$ und $\Delta \alpha$, die für die Berechnung des Fehlers der temperaturabhängigen Austrittsarbeit Φ_A gebraucht werden.

Für die Berechnung von α ist die emitterende Fläche einzusetzen. Man geht davon aus, dass die Wendel gleichmäßig über den gesamten bepasteten Bereich emittiert und sich kein Brennfleck bildet. Dazu wurde der bepastete Bereich der Wendel mit Hilfe eines Digitalmikroskops ausgemessen. Es ergab sich ein mittlerer Wert von 2, $04 \cdot 10^{-5}$ m² (vgl. Kap. 4.3.1). Für die Berechnung von $\Delta \alpha$ in Gl. (4.28) wurde eine Abweichung von 10 % in der Emissionsfläche angenommen.

4.2.3.2. Prüfung des Auswerteverfahrens

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass die Messung der Nullfeldemissionstemperatur zuverlässig durchgeführt wurde und die Aufspaltung der Austrittsarbeit in einen temperaturunabhängigen und in einen linear von der Temperatur abhängigen Beitrag sinnvoll ist. Zunächst berechnen wir für die Nullfeldemissionstemperaturen $T_{10 \text{ mA}}$, die wir bei den verschiedenen Elektroden für $I_d = 10 \text{ mA}$ beobachtet haben (d. h. $T_{10 \text{ mA}} := T(I_d = 10 \text{ mA}))$, mit Hilfe der Richardson-Gleichung (Gl. (4.17)) einen Austrittsarbeitswert Φ_{10mA} . Dazu multiplizieren wir Gl. (4.17) mit der Emissionsfläche *E* und ersetzen Φ_R durch Φ_A . So folgt

$$I_d = j E = E A_{theo} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_A}{k_B T}\right)$$
(4.26)

und mit $\Phi_{10\,\mathrm{mA}} := \Phi_A(I_d = 10\,\mathrm{mA})$

$$\Phi_{10\,\text{mA}} = 2\,k_B T \ln(T) - k_B T \ln\left(\frac{I_d}{EA_{theo}}\right) \Big|_{T = T_{10\,\text{mA}}, I_d = 10\,\text{mA}, E = 2,04 \cdot 10^{-5}\,\text{m}^2}$$
(4.27)

Hierbei sei der mittlere Wert für *E* verwendet (Kap. 4.2.3.1). Diese errechneten Φ_{10mA} sind in Abb. 4.17 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Andererseits lässt sich die Austrittsarbeit durch Messung der Nullfeldemissionstemperaturen bei verschiedenem I_d für jede Probe in der Form $\Phi_A = \Phi_R + \alpha T$ darstellen. Setzt man nun die für die jeweilige Elektrode ermittelten Werte Φ_R und α sowie $T_{10 \text{ mA}}$ ein, erhält man:

$$\Phi_A(T_{10 \text{ mA}}) = \Phi_R + \alpha T_{10 \text{ mA}}$$

mit $\Delta \Phi_A(T_{10 \text{ mA}}) = \Delta \Phi_R + T_{10 \text{ mA}} \Delta \alpha + \alpha \Delta T_{10 \text{ mA}}$ (4.28)



Abb. 4.17.: Ergebnisse der Emissionsfähigkeitsmessungen für unterschiedlich formierte Lampen. Zu jedem eingetragenen Punkt gehört eine andere Elektrode. Im Diagramm sind die Vorhersagen dargestellt, die man gemäß Gl. (4.27) für Φ_A bei einem $I_d = 10 \text{ mA}$ als Ergebnis der zugehörigen Nullfeldemissionstemperaturen $T_{10 \text{ mA}}$ erhält (durchgezogene Linie). Messungen, die für einen Emissionstrom von 10 mA gelten (Gl. (4.28)), sind bei der zugehörigen Temperatur $T_{10 \text{ mA}}$ eingetragen (Punkte). Zur Grenzziehung "gut" und "schlecht" cf. Kap. 4.2.2.3.

Die Fehler $\Delta \alpha$ und $\Delta \Phi_R$ erhält man aus dem Fehler der Regressionsgeraden (Kap. 4.2.3.1). Die so bestimmten Werte $\Phi_A(T_{10 \text{ mA}})$ sind als schwarze Punkte in Abb. 4.17 eingetragen.

An dieser Stelle sei auch der Größtfehler für die Temperatur (Gl. (4.24)) angegeben.

$$\Delta T = \left| \frac{\partial T}{\partial R_k} \Delta R_k \right| + \left| \frac{\partial T}{\partial I_W} \Delta I_W \right| + \left| \frac{\partial T}{\partial U_W} \Delta U_W \right|$$
(4.29)

Darin gehen $\Delta I_W = 5 \text{ mA}$, $\Delta U_W = 0,01 \text{ V}$, und $\Delta R_k = 0,01 \Omega$ ein. Die genaue Bestimmung des Umschlagpunktes ist aufgrund der Inhomo-

genität es Emitters nicht eindeutig möglich (Kap. 4.1.4.1). Deswegen werde für ΔI_W , dem Fehler für I_W , ein größerer Wert angenommen.

Es ist zu sehen, dass die Punkte auf der theoretischen Geraden liegen, d. h. $\Phi_{10 \text{ mA}} = \Phi_A(T_{10 \text{ mA}})$. Dies zeigt zum einen, dass die Bestimmung der Nullfeldemissionstemperaturen und das Hindurchlegen der Anpassungsgeraden für die einzelnen Elektroden zuverlässig funktioniert, und zum anderen, dass die Darstellung von Φ_A als $\Phi_A = \Phi_R + \alpha T$ sinnvoll ist. Die großen Fehlerbalken für Φ_A offenbaren jedoch auch, dass Φ_R und α mit vielen Fehlern behaftet sind und nur eingeschränkte Bedeutung zugemessen werden kann. Dies ist Gegenstand der folgenden Kapitel.

4.2.3.3. Diskussion der Ergebnisse

In Abb. 4.18 ist für jede gemessene Elektrode Φ_R und α aufgetragen: Für Φ_R wurden Werte zwischen 0,35 eV und 1 eV ermittelt, in der Literatur werden Werte für Φ_R von 0,7 eV [HW50] und 1,33 eV [Way60] angegeben. Der Temperaturkoeffizient α liegt in der vorliegenden Untersuchung zwischen $7 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/\text{K}$ und $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}/\text{K}$, in [Not56, S. 83] sind für α Werte von $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/\text{K}$ bis $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/\text{K}$ für gutaktivierte Elektroden angegeben. Im Vergleich zu den Literaturdaten fällt auf, dass Φ_R unrealistisch klein und α viel zu groß ist.

In Abb. 4.18 sieht man, dass die α -Werte als Funktion der Φ_R -Werte für die einzelnen Elektroden durch zwei Geraden mit verschiedener Steigung angepasst werden können: Die Elektroden, die in Abb. 4.17 als "gut" bewertet wurden (schwarze Punkte) durch die schwarze Gerade¹⁰, und die "schlechten" (rote Punkte) mit der roten.

Da, wie man anhand von Abb. 4.17 sieht, die Elektroden um die rote Gerade deutlich höhere Emissionstemperaturen zeigen als die um die schwarze, und sich auch deren Verhalten unterscheidet, sei

¹⁰Die Elektrode 11_3 fällt da etwas heraus.



Abb. 4.18.: Darstellung von α und Φ_R für die einzelnen Elektroden, die Elektrode 15_30 ist aufgrund ihres großen Fehlerbalkens weggelassen worden. Der Pfeil deutet die Abfolge der Elektroden in Abb. 4.17 an.

im Folgenden in einen "Hoch-" und einen "Niedertemperaturbereich" unterschieden.

Niedertemperaturbereich

Für diese "guten" Elektroden geht mit steigendem Φ_R die Temperaturabhängigkeit zurück. Ein solcher Zusammenhang wurde auch in der Literatur berichtet [HW50, S. 170] und kann mit einer Vergrößerung der Austrittsarbeitsunterschiede mit steigender "Aktivierung" erklärt werden (ausführlich in Kap. 4.3.1). Eine steigende Aktivierung werde vorliegend mit einem sinkenden Φ_R gleichgesetzt. Durch den schwarzen Pfeil in Abb. 4.18 ist angedeutet, dass die Abfolge der Elektrodenbezeichnungen die gleiche wie in Abb. 4.17 ist.

Hochtemperaturbereich

Für diese Elektroden liegt bei (fast) allen gemessenen Stromwerten die bestimmte Elektrodentemperatur über der in Kap. 4.3.2 beschriebenen Einfriertemperatur von ca. 1050 K.

Bei solchen Temperaturen ändert sich bei jedem eingestellten Stromwert die Aktivierung, d. h. für jedes I_d liegt gleichsam eine andere Elektrode vor. Die erhaltenen Daten werden dann zwar mit einer Geraden angepasst, deren Achsenabschnitt und Steigung besitzen allerdings nicht mehr die Bedeutung von Φ_R und α , sondern es tritt ein scheinbarer Temperaturkoeffizent auf (Kap. 4.3.2).

4.2.3.4. Systematische Messfehler bei der Temperaturbestimmung

Bei den gerade beschriebenen Messungen geht man davon aus, dass die Elektrode durch den Heizstrom I_H im Wolframdraht von innen geheizt wird, um die Kühlungsverluste durch Strahlung, Wärmeleitung und den emittierten Elektronenfluss I_d außen an der Elektrode auszugleichen. I_H und I_d werden als unabhängig voneinander angesehen.

Die thermische Anbindung der Oxidschicht an den Wolframdraht sei dabei so gut, dass sich in kurzer Zeit eine homogene Temperatur über den Wendelquerschnitt einstellt. Wir nehmen weiterhin eine homogene Temperaturverteilung entlang der Wendel an. Diese liegt allerdings nur näherungsweise vor, weil nicht die komplette Wendel bepastet ist, und so die Wärmeabstrahlung unterschiedlich sein wird. Auch die Wärmeleitung über die Stromzuführungen nach außen wird zu einem Temperaturgradienten und folglich zu einem unterschiedlichen Widerstandsverlauf längs der Wendel führen.

Diese Annahmen mögen für kleine I_d auch gerechtfertigt sein [Küh58a], für größere gibt es Abweichungen, die im Folgenden diskutiert werden.



Abb. **4.19***.: Aufgenommene Richardson-Auftragung für Probe* 9_18*. Über ca.* 860 K ändert sich die Steigung. In diesem Bereich wird offensichtlich die Temperatur unterschätzt.

Abb. 4.19 stellt die erhaltenen Messdaten für die Elektrode 9_18 dar, die aufgrund ihrer Emission in Abb. 4.17 als gut eingestuft worden ist. Man sieht dass die Steigung oberhalb ca. 860 K zunimmt. Die Nullfeldemissionstemperaturen fallen geringer aus, als bei dem Emissionsstrom zu erwarten wäre. Vermutlich fließt der eingestellte Heizstrom nicht nur durch den Wolframdraht. Dadurch wird der Spannungsabfall über der Elektrode geringer, als wenn der Heizstrom ausschließlich über den Wolframdraht fließen würde. Da jedoch die Widerstandsberechnung und somit auch die Temperaturberechnung gerade letzteren Fall annimmt, erhält man zu niedrige Temperaturen für die Elektrode.

Man könnte zunächst annehmen, dass man die Änderung in der Leitfähigkeit der Oxidschicht beim Übergang zur Porenleitung sieht, zumal diese Änderung in der Steigung bei der gleichen Temperatur auftritt wie in Abb. 3.3. Ein Stromfluss durch das Innere der Oxidschicht ist jedoch unwahrscheinlich. Für 1100 K, eine Temperatur bei der Porenleitung auftritt, entnimmt man aus Abb. 3.3 einen spezifischen Widerstand $\sigma_0 = 100 \,\Omega \,\mathrm{cm}$, der relativ zum spezifischen Widerstand des Wolframs σ_W von rund 27,9 · 10⁻⁶ Ω cm bei dieser Temperatur [Lan16] sehr groß ist. Selbst wenn man davon ausginge, dass über die komplette Länge der Wendel (1,5 cm) der komplette Querschnitt mit Emitter ausgefüllt wäre ($\approx 10^{-6} \,\mathrm{m}^2$), was vermutlich nicht der Fall ist, erhält man einen Widerstand von über 10 kΩ, das ist viel mehr als die gemessenen Widerstände von ca. 15 Ω.

Da ist es wahrscheinlicher, dass für die höheren Entladungsströme eine Leitung über das Elektronengas im Außenraum oder gar das Plasma einsetzt, denn schließlich nimmt auch dort die Ladungsträgerdichte aufgrund der vermehrt emittierten Elektronen zu (Abb. 4.20). Auch deGroot [Groo7] fand diesen Effekt bei stark zugeheizten Elektroden in HF-Entladungen. Die Übereinstimmung mit der Übergangstemperatur von Loosjes und Vink [LV49] in Abb. 3.3 ist vermutlich eher zufällig. Auf diese Weise werden Windungen der Triple-Wendel (Abb. 3.1 (b)) kurzgeschlossen.

Ein Grund dafür, dass in dieser Arbeit generell die Steigungen in den Richardson-Plots und folglich Φ_R zu gering ausgefallen ist, liegt möglicherweise an einer zusätzlichen Heizleistung des Emissionstroms beim Durchgang durch die Oxidschicht. Dieser Effekt tritt vor allem bei höheren Werten von I_d in Erscheinung.

Betrachten wir dazu das Verhältnis aus Wärmeerzeugung durch die Oxidschicht und den Verlust durch die austretenden Elektronen. Sei hierfür $I_d = 30 \text{ mA}$. Wir gehen davon aus, dass die Emission gleichmäßig über die komplette Oxidfläche erfolgt. Beim Austritt von Elektronen führt I_d zu einer Abkühlung gemäß [HW43; Küh58a]

$$P_K = \frac{I_d \Phi_A}{e} + I_d \frac{2k_B T}{e}.$$
(4.30)



Abb. 4.20.: Betrachtung möglicher Strompfade bei der Nullfeldmessung. Die Schichtstruktur Wolfram-Draht, Wolframat-Zwischenschicht und Oxid ist nur in einer Richtung gezeichnet, in Wirklichkeit ist sie auf beiden Seiten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Heizstrom I_H auch in der Nähe der Oxidschicht fließt und so einen Teil der Windungen der Triple-Elektrode (Abb. 3.1 (b)) aus Wolfram (spezifischer Widerstand σ_W) überbrückt. Der Entladungsstrom I_d führt beim Durchgang durch die Sperrschicht aus Wolframate (σ_S) und der Oxidschicht (σ_O) zur Aufheizung.

Der erste Summand beschreibt die Arbeit beim Austritt der Elektronen und der zweite die kinetische Energie der Elektronen nach dem Austritt. Dieser ist im Vergleich zum ersten klein und wird vernachlässigt¹¹. Für $\Phi_A = 2 \text{ eV}$ müssen rund 0,06 W durch (Fremd-) Heizung ausgeglichen werden.

Für die ohm'sche Leistung, die beim Durchgang von I_d durch die Oxidschicht für Aufheizung sorgt (Abb. 4.20), gilt mit dem Widerstand

¹¹Bei der kinetischen Energie würde man aufgrund des Gleichverteilungssatzes statt $2k_B T$ eher $\frac{3}{2}k_B T$ erwarten. Dies wird genauer in [Ric21, Kap. 5] und [DG71, Kap. 20] ausgeführt.

der Sperrschicht R_S und dem des Oxides R_O :

$$P_H = I_d^2 \left(R_S + R_O \right) \tag{4.31}$$

Der angegebene spezifische Widerstand von 100 Ω cm ist typisch für "gut" aktivierte Elektroden (Abb. 4.17). Man erhält mit diesem Wert, der verwendeten Oberfläche sowie einer angenommenen Emitterdicke von 50 µm für $R_O = 2,45 \Omega$, d. h. die Aufheizleistung des Oxides beträgt bei diesem Entladungstrom lediglich 2,2 mW, was im Vergleich zur Abkühlungsleistung gering ist.

Der spezifische Widerstand von Oxidschichten kann bis auf $\sigma_O = 500 \,\Omega \,\mathrm{cm}$ steigen [CCC74], was bei den als "schlecht" eingestuften Elektroden durchaus der Fall sein kann. Bei diesen liegt vermutlich eine ausgeprägte Sperrschicht aus Wolframaten vor, deren spezifischer Widerstand rund 10mal größer ist als der von BaO [PR05].

Auf diese Weise kann der Beitrag der zusätzlichen Aufheizleistung in der Emitterschicht merklich steigen, wodurch es einerseits zu einem hohen Wärmeeintrag und einer ständig veränderten Aktivierung kommt ([DG71] und Kap. 4.3.2), und andererseits die notwendige Zuheizleistung und so die Temperatur unterschätzt wird.

Eine von der Zuheizung unabhängige Temperaturbestimmung, z. B. durch Ankopplung von Thermoelementen wie in [Mah49] ist natürlich wünschenswert, aber in einer fertigen Entladungslampe nicht möglich.

Die Temperaturbestimmung hätte verbessert werden können, indem der Einfluss von I_d berücksichtigt wird: Dazu schaltet man am Nullfeldpunkt die Lampenstromversorgung ab und verfolgt Heizstrom und –Spannung mit einem Oszilloskop. Da die Entladung innerhalb weniger Millisekunden zusammenbricht, es allerdings aufgrund der großen Wärmekapazität der Elektrode sehr viel länger dauert, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellt (vgl. Kap. 4.3.2), ist die Temperatur einige Millisekunden nach dem Ausschalten eine gute Repräsentation für die Elektrodentemperatur, wenn die Entladung an ist [Way71, S. 91].

Ferner ist vorstellbar, aus einem Vergleich der Abkühlkurven einer Elektrode, wenn sie lediglich geheizt wird und wenn sie zusätzlich Strom emittiert, auf Kühl- oder Nachheizeffekte zu schließen. Für eine genauere Behandlung müssen dann elaboriertere thermische Modelle der Elektrode herangezogen werden [Hav+o2; Garo8a; BDo4]. Dieser experimentelle Aufwand wurde nicht getrieben, weil in den Richardson-Auftragungen keine wesentlichen Abweichungen von der Linearität feststellbar waren.

Eine Ausnahme sieht man in Abb. 4.21. Diese Elektrode 15_20 besitzt nach Abb. 4.17 das zweithöchste Φ_A . Man sieht, dass für steigende Temperatur die Steigung abnimmt. Dieses könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Elektrode auf der Außenseite aufgrund der Elektronenkühlung eine niedrigere Temperatur besitzt, als man mit Hilfe des Wolfram-Drahtes misst. Dies tritt auf, wenn die thermische Anbindung der Oxidschicht an den Draht gering ist. Die rot eingezeichnete Linie ist ein möglicher realer Verlauf, bei dem die Messpunkte von den niedrigen Temperaturen ausgehend extrapoliert wurden. Man sieht wie Φ_R ansteigt und α fällt, und damit in den Bereich von realistischeren Werten kommen.



Abb. 4.21.: In den erhaltenen Messpunkten (schwarz) für die Elektrode 15_20 ist eine Krümmung zu sehen. Möglicherweise wird die Temperatur überschätzt, weil der Wolfram-Draht heißer ist, als eigentlich für die geforderte Elektronenemission notwendig. Dadurch wird Φ_R unterschätzt. Die rote Linie zeigt einen Verlauf, wie man ihn von den Messpunkten bei den niedrigen Temperaturen ausgehend erwarten würde.

4.3. Bewertung der Ergebnisse

4.3.1. Kritische Betrachtung des Temperaturkoeffizienten

Für den Umgang mit der Temperaturabhängigkeit sind in dieser Arbeit zwei verschiedenen Ansätze verfolgt worden. In Kap. 4.1.4.3 wurde aus einer mehrmaligen Messung der Nullfeldemission aus der Steigung in einem Richardson-Diagramm Φ_R , die auf oK extrapolierte Austrittsarbeit, und aus dem Achsenabschnitt α bestimmt.

Anstatt den Temperaturkoeffizenten einzuführen, könnte man auch ein probenspezifisches A_R einführen, so dass die Richardson-Gleichung

(Gl. (4.17)) lautet:

$$j = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_R}{k_B T}\right) \tag{4.32}$$

Wegen Gl. (4.22) gilt der Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten α

$$A_R = A_{theo} \exp\left(-\frac{\alpha}{k_B}\right). \tag{4.33}$$

Ein größeres α macht sich in einem kleineren A_R bemerkbar.

Für die $\Phi_{10 \text{ mA}}$ in Abb. 4.17 hingegen wurde eine Temperaturabhängigkeit von Φ_A ignoriert und die Richardson-Gleichung (4.17) als bloße mathematische Beziehung verwendet, um die Nullfeldemissionstemperatur in die neue Größe $\Phi_{10 \text{ mA}}$ umzurechnen.

Dieses errechnete $\Phi_{10 \text{ mA}}$ ist die Maximalinformation, die man aus einer einmaligen Messung der Emissionsfähigkeit erhalten kann. Dabei ist A_{theo} eine universelle Konstante und $\Phi_{10 \text{ mA}}$ ist eine effektive Austrittsarbeit, die nicht zwingend mit der (temperaturabhängigen) Potentialstufe, der wahren Austrittsarbeit Φ_A in Kap. 4.1.1, gleichgesetzt werden kann [JVW66].

Durch die Auswertung des zusätzlichen Parameters A_R konnten die zu kleinen Werte für die Austrittsarbeit in [Pau10], die sich durch die bloße Betrachtung von Φ_R ergaben, korrigiert werden.

Die in der Literatur veröffentlichten Werte für A_R und folglich α streuen sehr. So findet man in [HW50] $A_R = 10 \text{ A}/(\text{m}^2\text{K}^2)$, entspricht gemäß Gl. (4.33) $\alpha = 10^{-3} \text{ eV}/\text{K}$. Werte in dieser Größenordnung wurden auch in dieser Untersuchung ermittelt (vgl. Kap. 4.2.3.3). Aus dem in Abb. 4.22 angegebenen Wert für $A_R = 2500 \text{ A}/(\text{m}^2\text{K}^2)$ erhält man $\alpha = 5, 3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/\text{K}$.

Eine Ursache dafür liegt in der experimentellen Unsicherheit bei der Bestimmung von A_R , denn Fehler in der Temperaturbestimmung gehen exponentiell ein [Dus23] (vgl. auch Kap. 4.2.3.4).

Ein weiterer Grund für die großen Streuungen sind Faktoren, die ebenso A_R verändern, aber bislang nicht beachtet wurden. Dies kann man ausdrücken in [JVW66]:

$$\widetilde{A_{R}}(T) = A_{theo} \, S \, \overline{E} \exp\left(-\frac{\partial \Phi_{A}(T)}{\underbrace{\partial T}}_{\alpha(T)} \frac{1}{k_{B}}\right) \tag{4.34}$$

Jede der Größen

$\alpha(T)$:	ein nichtlinearer Temperaturkoeffizient
Ē:	der Oberflächenanteil an gut emittierenden Zen-
	tren auf der Oberfläche aufgrund von Inhomoge-
	nitäten
ς.	ain Transmissionskooffiziont authoush tempera

S: ein Transmissionskoeffizient, evtl. auch temperaturabhängig

werde im Folgenden nun behandelt.

Temperaturkoeffizient

Wie in Kap. 4.1.4.3 ausgeführt, ist in den betrachteten kleinen Temperaturintervallen eine Abweichung von der Linearität nicht aufgefallen. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass ein ermitteltes α von der Mittentemperatur T_0 des betrachteten Temperaturintervalls ΔT abhängt (Abb. 4.11 (a)). Wenn man das Intervall ΔT zu einem kleineren T_0 verschiebt, sieht man eine Änderung der Steigung. Somit wird α selbst wieder zu einer temperaturabhängigen Größe.

Inhomogenität der Oberfläche

In Anhang A.1.2 wird erklärt, wie eine bezüglich der Austrittsarbeit inhomogene Oberfläche bei externen elektrischen Feldern
Φ_A erniedrigt. Bei der Betrachtung von Gleichungen für die thermische Emission (Kap. 4.1.4.2) wurde bislang die Topographie außer Acht gelassen und von einem Einkristall ausgegangen.

Ortsaufgelöste Messungen der Austrittsarbeit finden sich bei [HST79; JVW66; HW38]. Misst man über einen größeren Bereich, dominiert der Emissionsstrom der gut emittierenden Stellen [HW38] und man misst ein gemitteltes Φ_R , das zum Wert der gut emittierenden Bereiche hin verschoben ist [SD85], A_R wird jedoch kleiner [DG71, Kap. 28], wodurch gemäß Gl. (4.33) α überschätzt wird. Dadurch, dass \overline{E} den Anteil an gut emittierenden Zentren an der Gesamtoberfläche darstellt, erhält A_R wieder den Charakter einer Mengenkonstanten (vgl. Kap. 4.1.4.2), auch wenn mit "Menge" nicht die Elektronendichte gemeint ist.

In der vorliegenden Arbeit ist der Oberflächenanteil der gut emittierenden Zentren nicht bekannt (cf. Kap. 4.2.3.1), deswegen wurde für die emittierende Fläche *E* der mit Emitter bepastete Bereich auf der Wendel angenommen. Zwar wird die effektive Oberfläche aufgrund der Rauheit und der Porösität der Emitterschicht bedeutend größer sein, aber andererseits ist die Emitteroberfläche nur zu einem Zehntel von gut emittierenden Emissionszentren besetzt [HW38]. Die Emission des blanken Wolframdrahts wurde vernachlässigt.

Der Einfluss der Oberflächentopographie erklärt vermutlich auch den Zusammenhang zwischen α und Φ_R , der in Abb. 4.18 für die Elektroden im "Niedertemperaturbereich" gefunden wurde. In einigen Arbeiten [DPHR50, Ref. 14] [KN32] wurde zwischen A_R und Φ_R für Elektroden verschiedener Aktivierung ein Zusammenhang gefunden

$$\Phi_R = c_1 \ln A_R + c_2 \tag{4.35}$$

mit den Konstanten c_1 und c_2 . Deswegen erhält man mit einem steigendem Φ_R ein sinkendes α (Gl. (4.33)), was man darauf zurückführen kann, dass mit steigender Aktivierung, d. h. sinkendem Φ_R , der Unterschied in der maximalen und minimalen Austrittsarbeit auf der Kathodenoberfläche zunimmt, was sich in einem steigendem α äußert [HW50, S. 170].

Transmissionskoeffizent

Ein Effekt, der bereits bei homogenen Oberflächen auftreten kann, ist die Reflexion von Elektronen beim Austritt aus der Festkörperoberfläche. Bei der Herleitung von Gl. (4.17) wurde davon ausgegangen, dass ein Elektron, dessen Energie hoch genug ist, die Energieschwelle auch überwindet. Dies ist jedoch quantenmechanisch betrachtet nicht selbstverständlich, man denke dabei nur an die Streuung einer einfallenden Welle über einem darunterliegenden Potentialtopf.

So würde man für einen Potentialsprung an der Oberfläche für den Austritt von Elektronen aus einem Metall für *S* Werte zwischen 0,18 und 0,24 erhalten [Nor28b]. Dipolschichten an der Oberfläche würden nicht nur die Austrittsarbeit, sondern auch A_R verändern¹². Von Nordheim [Nor28a] wurde für Metalle gezeigt, dass für einen sanften Potentialübergang, wie er unter Zugrundelegung des Bildkraftpotentials (vgl. Kap. 4.1.2) vorliegt, *S* nahezu eins wird.

Ein weiterer Aspekt bei der Betrachtung der Reflexion ergibt sich aus der Halbleiterphysik: Die Richardson-Gleichung kann auch für den Stromtransport in Halbleiter-Heterostrukturen [GL98] verwendet werden. Nach Grinberg [Gri86] kommt es zur Reflexion von Elektronen an der Grenzfläche, wenn ein Elektron von der Seite mit der größeren effektiven Masse in einen Bereich

¹²In [Nor28b] finden sich auch Ansätze, Oberflächenschichten zu berücksichtigen.

kleinerer effektiver Masse übertreten möchte. Deswegen ist in die Richardson-Konstante A_R die kleinere der beiden effektiven Massen einzusetzen. Der Wert für $A_{theo} = 1,204 \cdot 10^{6} \text{ A}/(\text{m}^2 \text{ K}^2)$ aus Gl. (4.16) gilt für die Emission von Elektronen aus Metallen ins Vakuum, deswegen ist in A_{theo} die Masse eines freien Elektrons enthalten [Gri86]. Eine kleinere effektive Masse in dem halbleitenden Oxid auf der Elektrode könnte durchaus zu einer zusätzlichen Verkleinerung von A_R führen.

Die vorstehenden Ausführungen erklären, dass die Korrekturgröße α nicht allein die Temperaturabhängigkeit von Φ_A abbildet, wie zunächst in Kap. 4.1.4.3 angenommen. Deswegen wird mit thermischen Austrittsarbeitsmessungen auch eine zu große, scheinbare Temperaturabhängigkeit erhalten. Auf die reale Temperaturabhängigkeit kann mit dieser Messmethode allein nicht geschlossen werden.

Darüber hinaus entsteht durch Strukturänderungen im Material bei höheren Temperaturen ein weiterer scheinbarer Temperaturkoeffizient, der im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

4.3.2. Aussagekraft der Austrittsarbeit von Lampenelektroden im realen Betrieb

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurde die thermische Emission aus Oxidkathoden betrachtet, ohne zu hinterfragen, inwiefern die Bestimmung der Austrittsarbeit mit der Richardson-Gleichung bei Elektroden in Leuchtstofflampen (LL) zu aussagekräftigen Resultaten führt. Die Emissionseigenschaften wurden analog zu denen von Kathoden im Vakuum, was für Verstärkerröhren und der Braunschen Röhre zutrifft (Kap. 3.1), erachtet.

Dabei unterscheidet sich die Röhrenelektrode von der Lampenelektrode in mehrfacher Hinsicht: Zunächst wird die Kathode einer Vakuumröhre fremdgeheizt und emittiert, zumindest bei Röhren kleiner Leistung, bei Temperaturen unter 1000 K [HW50, S. 80] gleichmäßig über die ganze Fläche. Die Elektrode einer Gasentladungslampe ist selbstgeheizt und es entsteht ein Brennfleck mit Temperaturen deutlich über 1000 K (Kap. 4.1.2).

Weiterhin ist der geforderte Entladungsstrom in der Röhre stets kleiner als der Sättigungsstrom [Küh58b], d. h. der bei der Betriebstemperatur maximal mögliche Strom, der durch rein thermische Emission der Kathode entnommen werden kann (vgl. Kap. 4.1.4.1). Der Emissionsstrom ist raumladungsbegrenzt und das elektrische Feld an der Elektrodenoberfläche ist Null [Rud63]¹³. Bei Leuchtstofflampenelektroden wirkt das Elektronen beschleunigende elektrische Feld des Kathodenfalles (vgl. Kap. 4.1.2).

Schließlich befindet sich die LL-Elektrode auch noch unter Hg-Edelgasatmosphäre.

Wie im Kapitel 3.3.1 beschrieben, liegt in der Oxidkathode eine Fehlordnung vor, die sich in einem stöchiometrischen Barium-Überschuss äußert. Die daran beteiligten Prozesse wurden bereits genannt: Entstehung des Barium-Überschusses an der Grenzfläche Oxid-Wolfram gemäß Gl. (3.2), Diffusion von Sauerstoff-Fehlstellen durch die Oxidschicht und der Verlust von Ba durch Verdampfung an der Grenzfläche zum Plasma. Diese Prozesse sind jeweils temperaturabhängig und überlagern das von Hause aus vorliegende intrinsische, temperaturabhängige Fehlstellengleichgewicht im [BaSrCa]O-Kristall.

An der Verdampfung ist der Einfluss der Gasatmosphäre deutlich erkennbar: Je größer der Druck und je schwerer das Füllgas in der Lampe ist, desto geringer ist die Verdampfung und damit der Verlust des Bariums [Lis+04]. Wenn aber nun die Produktionsrate des Bariums gleich bleibt, erhöht sich die Konzentration von freiem Barium in

¹³Dies stimmt genaugenommen nur dann, wenn man die Anfangsgeschwindigkeit der austretenden Elektronen vernachlässigt [SR28, S. 245].

der Kathode, und damit die "Aktivierung" [Way60]. Für die gleiche Temperatur steigt der Nullfeldstrom an. Bereits Cayless [Cay57] stellte für eine Elektrode unter Argon-Atmosphäre eine 10-fach höhere Nullfeldemission fest als für im Hochvakuum betriebene Elektroden. Dabei war die scheinbare Austrittsarbeit, d. h. Φ_R , in beiden Fällen gleich. Ändert sich die Temperatur, so stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen diesen Prozessen ein und es verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Nachlieferung des Bariums (vgl. auch [Küh58b]).

Dadurch verändert sich jedoch auch die Anzahl der fehlgeordneten Atome und damit die "Aktivierung" Die Einstellung des neuen Gleichgewichts bedarf einer gewissen Zeit. Diese Einstellzeit t_E vergrößert sich mit fallender Temperatur.

Da für Temperaturen überhalb ca. 1000 K t_E in der Größenordnung von wenigen Sekunden liegt [Way60], ist die Veränderung des Emissionstroms während der Aufzeichnung einer Richardson-Gerade nicht nur auf eine veränderte Temperatur, sondern auch auf eine geänderte "Aktivierung" zurückzuführen. Deswegen tritt bei den Messungen im "Hochtemperaturbereich" (Kap. 4.2.3.3) ein scheinbarer zusätzlicher Temperaturkoeffizent auf. Dieser macht sich in dem Übergang zu einer geringeren Steigung für T > 1000 K in einer Richardson-Auftragung bemerkbar (Abb. 4.22). Unterhalb von 1000 K wird t_E so groß, dass der Zustand der Aktivierung gleichsam eingefroren ist.

Zum Ausgleich des Konzentrationsunterschiedes zwischen Überschuss am Ort der Ba-Entstehung an der Grenzfläche Oxid-W und dem Mangel durch den Verlust an der Grenzfläche Oxid-Plasma dient die Diffusion von Sauerstoff-Leerstellen [HW50]. Rudolph [Rud58] führte Leitfähigkeitsuntersuchungen an BaO durch, das sich in einer Atmosphäre mit ansteigendem Sauerstoff-Partialdruck befand. Unterhalb von 1000 K konnte er keine Änderungen in der Leitfähigkeit mehr feststellen. Dies könnte ebenso auf die genannte "Einfriertemperatur" von 1000 K hindeuten.

In der vorliegenden Untersuchung benötigte man für einen Punkt in einer Richardson-Auftragung wenigstens 30 s, so dass nur bei den Proben Φ_R und α eine Bedeutung zugemessen werden kann, bei denen während der Messung diese Einfriertemperatur nicht überschritten worden ist, d.h. für Messungen im "Niedertemperaturbereich" in Kap. 4.2.3.3. Für Messungen über 1000 K müsste ein Verfahren entwickelt werden, mit dem eine komplette Richardson-Gerade in $t < t_E$ aufgezeichnet werden kann. Ein solches wurde für Röhrenkathoden entwickelt [KN32].

Zudem führt ein elektrisches Feld dazu, dass nur eine gute Nullfeldemissionsfähigkeit, wie sie für die Hochvakuumröhre wichtig ist, für eine Lampenelektrode an Bedeutung verliert.

Viel wichtiger ist, wie gut eine Elektrode auf eine rasche Änderung der Elektronenanforderung innerhalb einer Periode des Lampenstroms reagieren kann. Eine typische Zeitkonstante für die Temperaturänderung einer Lampenelektrode liegt bei $2 \cdot 10^{-2}$ s [Pau63] und typische Periodendauern bei elektronischen Vorschaltgeräten liegen bei $2 \cdot 10^{-5}$ s. Die Temperatur der Elektrode bleibt während einer Lampenperiode folglich konstant und so auch die Nullfeldemission. Der Auf- und Abbau von elektrischen Feldern vor der Kathode geschieht bedeutend schneller und die Emissionserhöhung aufgrund von Patchund Schottky-Effekt gewinnt an Bedeutung [Garo8a].

Die Effizienz des Patch-Effektes hängt von der Größe der "Patches" und dem Unterschied in der Austrittsarbeit ab. So erhöht sich theoretisch der Emissionsstrom um einen Faktor 100 im Vergleich zur Nullfeldemission, falls der Unterschied in der Austrittsarbeit der gut und schlecht emittierenden Zentren bei 1 eV liegt [Way71], eine Differenz die bei ortsaufgelösten Messungen durchaus erhalten wird [HST79].



Abb. 4.22.: Ergebnis von Waymouth, nach [Way60, Abb. 13]. Die schwarzen Punkte stellen von Waymouth erhaltene Werte für j/T^2 für eine Lampenelektrode mit ca. 1 cm² Emissionsfläche dar. Eingezeichnet ist in schwarz eine Anpassungsgerade für die Nullfeldtemperaturen, die unterhalb von 1050 K liegen. Waymouth erhält für diese genannten Messpunkte ein $A_R = 2500 \text{ A/(m^2 K^2)}$, aus dem gemäß Gl. (4.33) $\alpha = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ folgt, und für $\Phi_R = 1,33 \text{ eV}$. Die rote Gerade ist eine Anpassung für die Punkte im "Hochtemperaturbereich" gemäß Kap. 4.2.3.3. Man sieht deutlich das Abknicken in der Steigung aufgrund der einsetzenden Strukturänderung. In der vorliegenden Arbeit wurde nicht über einen solch weiten Temperaturbereich gemessen, so dass sich die Messpunkte entweder alle im Hoch- oder im Niedertemperaturbereich befanden.

Dagegen gibt die vorliegend gemessene Nullfeldaustrittsarbeit Φ_R nur einen Mittelwert an (vgl. Kap. 4.1.2).

In Gegenwart eines elektrischen Feldes geschieht der Transport der Sauerstoff-Fehlstellen nicht nur aufgrund des Konzentrationsgradienten, sondern auch aufgrund des Gradienten im Potential.

Die Reaktivierung von Kathoden ist ungefähr doppelt so groß, wenn beim Glühen über 1250 K auch noch Strom aus der Kathode gezogen wird [Cay57]. Auch eine Elektrode, deren Aktivierung aufgrund vieler Lampenstarts vermindert war, konnte durch längeres Brennenlassen, also durch Ziehen von Strom, besser reaktiviert werden als durch pures Glühen [Pau10].

Im Betrieb führt zudem der Energie-Eintrag durch einfallende Ionen nicht nur zu einer Temperaturerhöhung im Brennfleck, sondern auch zu einer Reaktivierung der Oberfläche [BK75]. Vermutlich werden dabei inaktivierende Fremdschichten "abgesputtert" [HW50].

Im Übrigen geht bei der Herleitung der Richardson-Gleichung (4.17) ein, dass die Impulsverteilung der Elektronen im Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht sphärisch-symmetrisch ist. Wenn allerdings Felder eindringen, bildet sich eine Vorzugsrichtung aus, dies trifft natürlich im Besonderen auf das Elektronengas in den Poren zu. Die Konsequenzen auf die Beschreibung der thermischen Emission sind in [DG71, Kap. IX] abgeleitet.

Weiterhin geht man bei der theoretischen Behandlung der thermischen Emission (Kap. 4.1.4.2) davon aus, dass die Elektronen im Außenraum im thermodynamischen Gleichgewicht mit denen innerhalb des Materials sind, obwohl ein Transport von Elektronen stattfindet. Inwiefern dies zulässig ist und welchen Fehler man dabei macht, soll im Rahmen dieser Arbeit nicht beleuchtet werden.

Am Schluss dieses Kapitels bleibt folgendes Resümee:

Möchte man die "wahre" Austrittsarbeit Φ_A für eine bestimmte Temperatur bestimmen, so ist aufgrund all vorstehend beschriebener Einschränkungen das gewählte Richardson-Verfahren in der vorliegenden Probengeometrie sicher nicht die erste Wahl. Photoemissionsmessungen oder Kontaktpotentialverfahren liefern für diese Fragestellung sicherlich zuverlässigere Ergebnisse.

Die ausschließliche Betrachtung einer Nullfeldaustrittsarbeit erlaubt keinen Rückschluss auf die Emissionsfähigkeit einer Elektrode. Dazu müssen mehrere Größen, z. B. Temperatur und auch der Kathodenfall gemessen werden, die sich zudem auch noch gegenseitig beeinflussen. Gerade die Messung des Kathodenfalles ist für nicht besonders präparierte Lampen schwierig [Garo8b].

Die Bestimmung von T_{ZFTE} für den gleichen Entladungsstrom (Kap. 4.2.2) besticht jedoch durch ihre Einfachheit und erlaubt einen Vergleich von Elektroden untereinander. Deswegen sollen hinsichtlich eines weiteren Kriteriums die gerade gemessenen Elektroden im realen Betrieb untersucht werden, um zu überprüfen, ob und inwiefern aus T_{ZFTE} Schlüsse auf die Elektrodenqualität gezogen werden können. Dies ist Inhalt des nächsten Kapitels.

5. Charakterisierung des Bariumverlustes im stationären Betrieb der Lampe

5.1. Linienbreiten von Barium als Indikator für die Emissionsfähigkeit

5.1.1. Barium-Verlust als begrenzender Faktor des Lampenlebens

Rekapitulieren wir nochmals die Funktion der Kathode im laufenden stationären Betrieb: In der Lampe liegt im normalen Betrieb eine Bogenentladung vor (Abb. 5.1). Wie in Kap. 4.1.1 gezeigt, müssen Patchund Schottky-Effekt zu einer notwendigen Verringerung der Austrittsarbeit führen, damit die thermische Emission genügend Elektronen zur Aufrechterhaltung des für die Entladung erforderlichen Lampenstroms zur Verfügung stellen kann.

Gewissermaßen wird lokal Temperatur- und Feldverteilung so eingestellt, dass die feldunterstützte, thermische Emission den zu einer bestimmten Phasenlage geforderten Strom zur Verfügung stellt. Dazu muss bereits die Nullfeld-Austrittsarbeit gering sein (vgl. Kap. 4.1.1). Wie in Kap. 3.3.1 beschrieben, ist dafür der stöchiometrische Ba-Überschuss aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen verantwortlich. Dieser wird durch die Reaktion (3.2) an der Grenzfläche Wolfram-BaO aufgebaut, und schwindet aufgrund von Verlustprozessen an der Übergangsstelle Emitter-Gasraum (Kap. 3.2.2). Der Vorrat an Bariumoxid beschränkt die Lebensdauer. Die Aufzehrung des Emitters ist praktisch mit dem Ende der Lampenlebensdauer gleichzusetzen¹. Verloren geht das Barium im stationären Betrieb bei gut emittierenden Elektroden im wesentlichen durch Verdampfung [Kob+10], worauf die Temperatur natürlich einen wesentlichen Einfluss hat. Für den Dampfdruck p_{BaO} gilt [RR57]:

$$\log \frac{p_{BaO}}{\text{Torr}} = -\frac{19.700 \,\text{K}}{T} + 8,87 \tag{5.1}$$

Obige Gleichung gilt für die Verdampfung in das Vakuum. Waymouth berücksichtigt den reduzierten Verlust in Gegenwart des Füllgases in einem einfachen Diffusionsmodell [Way71] und erhält eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden, was den realen Lebensdauern bereits recht nahe kommt.

Für ein verbessertes Modell müsste man gemäß Gl. (3.2) die Entstehung des Barium betrachten, dessen Dampfdruck zwei Größenordnungen größer ist als der von BaO in Gl. (5.1), den Transport von Fehlstellen durch die Oxidschicht und eventuell durch Diffusionssperrschichten (Kap. 3.2.2), die Ablösung von Barium an der Oberfläche

¹Dies gilt für den vorgeheizten Start und den Lampenbetrieb. Bei Kaltstarts muss stets die Glimmentladung durchlaufen werden, um die Kathode erst einmal aufzuheizen. Aufgrund der relativ hohen kinetischen Energie mit der die Ionen auf die Wendel treffen, wird auch Wolfram abgesputtert, das sich dann auf der Elektrodenoberfläche niederschlägt [Pau10] und die Austrittsarbeit erhöht [Küh58a]. Infolge sehr häufiger Kaltstarts kann auch die Wendel durchgesputtert werden [Hav+02], der Emitter ist noch intakt. Solche Startphänomene sollen hier nicht betrachtet werden.

[Had+07a; Rac+09; Rac+10] und schließlich den Ba-Rücktransport zur Elektrode [Sig+10; Kob+10].

Durch spektroskopische Messungen wurde festgestellt, dass bei den im Vakuum betriebenen Oxidkathoden der Materialabtrag größtenteils durch verdampfendes BaO erfolgt, in der Gasentladung jedoch überwiegend atomar [Kra51].



Abb. 5.1.: Energetische Verhältnisse an der Elektrode bei verschiedenen Verlustmechanismen. Durch blaue Pfeile sind Energieabflüsse und durch rote Pfeile Energiezuflüsse zur Elektrode beschrieben. Die Dicke der Pfeile steht für den Betrag des Energieflusses. Die rechte Abbildung entspricht im wesentlichen Abb. 4.6. Dort sind auch Formeln für einige Beiträge angegeben. Φ_A : Austrittsarbeit, V_k : Kathodenfall.

Für schlecht emittierende Elektroden, die entweder schon nach der Produktion schlechte Nullfeld-Emissionseigenschaften hatten, oder die sich im Laufe des Betriebes aufgrund einer Verarmung von Ba in der Emitterschicht verschlechterten, muss der feldinduzierte Anteil des Emissionstroms steigen (Abb. 5.1) und somit der Kathodenfall.

Da genauso wie bei den Beam-Elektronen (vgl. Kap. 2.2) auch keine Stöße zwischen Hg-Ionen und Edelgasatomen stattfinden, ist die Energie der auf die Kathode treffenden Ionen durch den Kathodenfall bestimmt [Had+07a]. Oberhalb einer bestimmten Kathodenfallspannung erhalten die Hg-Ionen soviel Energie, dass beim Auftreffen Schäden an der Oberflächenstruktur auftreten (Sputtern) [Beh64; Gna99], die die Emissionseigenschaften z. B. für den Patch-Effekt verschlechtern. Auch lagert sich abgesputtertes Material, das vom Puffergas (Kap. 2.2) "zurückreflektiert" wird, nur unstrukturiert wieder an der Oberfläche an [Way71]. Eine Verschlechterung der Emissionsfähigkeit lässt wiederum die Sputterrate ansteigen, wodurch es zu einer wesentlichen Verkürzung der Lebensdauer kommt.

Die Schwelle für das Sputtern liegt bei Kathodenfallspannungen von etwa 20 V, ist jedoch nicht genau bekannt. Auch die Messung der Kathodenfallspannung ist mit Unsicherheiten behaftet [Garo8b], so wäre es wünschenswert, einen direkten Nachweis für das Auftreten von Sputtern zu haben, zumal die Kathodenfallspannungen im Normalbetrieb von rund 14-15 V nur wenig unter der Sputterschwelle liegen.

Bei den bisherigen Messungen wurde die Emissionsfähigkeit bestimmt. Bei den im Folgenden beschriebenen Messungen geht es nun darum zu überprüfen, inwiefern eine schlechte thermische Emission mit dem Auftreten von Sputtern einhergeht.

5.1.2. Verknüpfung von Linienbreiten und Barium-Verlustprozessen

Im Ansatz geht man davon aus, dass im laufenden Betrieb die emittierte Strahlung des wichtigsten Emitterbestandteils, nämlich des Bariums in der Nähe des Brennflecks, Hinweise darauf gibt, durch welchen Erosionsprozess es in das Lampenplasma hinein freigesetzt worden ist. Wir betrachten dazu den Resonanzübergang (Kap. 2.3) des Bariums vom angeregten Zustand 6s6p ${}^{1}P_{3}^{0}$ in den Grundzustand 6s 2 ${}^{1}S_{0}$, dem eine in Luft gemessene Wellenlänge von 553,5481 nm entspricht [Curo4].

Ein Spektrum aufzuzeichnen bedeutet letztlich, die spektrale Response des Detektors auf die Anzahl und die Energie der registrierten Photonen darzustellen. Bereits bei einem einzelnen, wechselwirkungsfreien, gegenüber dem Detektor ruhenden, angeregten Atom, was bei endlichen Temperaturen nie der Fall ist, hat das Spektrum I(s) nicht die Form einer Delta-Funktion $I(s) = I_0 \delta(s - s_0)$, wobei hier s und s_0 beliebige spektrale Variablen (Wellenlänge, Wellenzahl, Frequenz) sind, sondern es zeigt wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation (Energie-Zeit-Unschärfe) bereits eine Verbreiterung.

Diese natürliche Linienverbreiterung ist eine Folge der endlichen Lebensdauer von angeregten Zuständen bei spontaner Strahlungsemission (gedämpfter Oszillator [TLJ99]). Das Linienprofil $L(\nu)$ berechnet sich gemäß [Arm67]

$$L(\nu) = \frac{\alpha_L}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2}$$
 Hz (5.2)

mit der Frequenz ν , der Mittenfrequenz ν_0 und der Halbwertsbreite α_L . Die Einheit Hz auf der rechten Seite ist hinzugefügt, damit $L(\nu)$ einheitenlos wird. Die Mittenfrequenz ergibt sich dabei aus den Energieniveaus des betrachteten Überganges. Bei der Angabe der Breite herrscht in der Literatur Uneinigkeit, ob die ganze Breite bei der halben Peakhöhe verwendet wird (Full Width Half Maximum: *FWHM*), wie z. B. in [TLJ99]) oder nur die halbe Breite (Half Width Half Maximum: *HWHM*) wie in [Arm67]. Hier sind bis auf eine Ausnahme in Kap. 5.3.1 HWHM-Größen verwendet worden. Bei der Berechnung von Frequenzen aus Wellenlängen ist darauf zu achten, stets Vakuumwellenlängen zu verwenden, sie beträgt für den hier betrachteten Übergang 553,7019 nm [Ral+11]².

Typische natürliche Linienbreiten liegen in der Größenordnung von 10 MHz. Die natürliche Linienbreite ist im sichtbaren Spektralbereich ca. 2 Größenordnungen kleiner als die im Folgenden behandelte Dopplerverbreiterung, und wird deshalb vernachlässigt. Da die natürliche Verbreiterung für alle Atome eines Ensembles gleich ist, ist diese Verbreiterung homogen [Meso4, S. 321]. In Kap. 5.3.1 werden wir sehen,

²Üblicherweise werden Wellenlängen über 200 nm nämlich in Luft angegeben.

wie Gl. (5.2) zur Beschreibung der scheinbaren Verbreiterung, verursacht durch den optischen Aufbau, verwendet wird.

Bewegt sich das Atom allerdings, wie es für T > 0 K immer der Fall ist, dann kommt es aufgrund des bekannten Dopplereffektes zu einer Verschiebung des emittierten Lichts. Richtung und Betrag dieser Verschiebung hängen von Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung ab, weil das Photon bei der Emission auch Impuls fortträgt. Für ein Atom mit der Geschwindigkeit \vec{v} , das ein Photon mit Wellenvektor \vec{k} emittiert, gilt für die gemessene Kreisfrequenz ω' und der Ruhekreisfrequenz ω dann $\omega' = \omega + \vec{v} \cdot \vec{k}$ [Meso4]. Der Betrachter misst eine kürzere Wellenlänge, wenn sich das Atom auf ihn zu bewegt, und eine längere, wenn von ihm weg.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Ba-Atome drückt sich in direkter Weise im spektralen Profil um die Mittenfrequenz v_0 aus. Nun ist die Geschwindigkeitsverteilung für die oben besprochenen Verlustmechanismen unterschiedlich, und so charakterisiert das Profil den Mechanismus des Bariumverlusts. Die Funktion, mit der das Profil beschrieben wird, heiße im Folgenden Quellfunktion (Kap. 5.3.1).

Im Falle der Verdampfung liegt am Brennfleck thermisches Gleichgewicht vor und die Geschwindigkeitsverteilung der abgedampften Ba-Atome ist eine isotrope Maxwell-Verteilung, die zur Brennflecktemperatur *T* gehört. Wir betrachten dabei nur die Projektion der Geschwindigkeit auf die Beobachtungsrichtung v_t . Die Quellfunktion ist folglich eine Gauß'sche Glockenkurve und man erhält für deren Halbwertsbreite (Dopplerbreite) auf einer Frequenz- (δv_D) bzw. Wellenlängenskala ($\delta \lambda_D$) (jeweils HWHM) [Arm67]

$$\delta\nu_D = \alpha_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} = 3,58 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{KM}} \nu_0 \quad \text{bzw.}$$

$$\delta\lambda_D = \frac{c}{\nu_0^2} \delta\nu_D \tag{5.3}$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Masse des Barium-Atoms *m* und der molaren Masse *M* von 137,33 u. In Analogie zu α_L in Gl. (5.2) wird α_D eingeführt. Die Dopplerverbreiterung ist eine inhomogene Verbreiterung [Meso4, S. 321], weil die Wahrscheinlichkeit für Absorption oder Emission eines Photons von der Geschwindigkeit des Atoms abhängt, und diese ist ja nicht für alle Atome gleich.

Beim Sputtern fliegen schnelle Ionen aus dem Kathodenfallraum auf die Elektrode und schlagen, falls deren Energie über einem von Ionentyp und Material abhängigen Schwellwert liegt, Atome aus ihrem Verbund. Die Geschwindigkeitsverteilung der herausgeschlagenen Atome ist nicht genau bekannt, besonders für die geringen Projektilenergien, wie sie in der Leuchtstofflampe vorkommen.

In diesem Fall ist natürlich kein thermisches Gleichgewicht gegeben, es liegt keine Maxwell-Verteilung vor, die durch Angabe einer (thermodynamischen) Temperatur charakterisiert werden könnte. Man kann lediglich der mittleren kinetischen Energie der Atome $\langle E \rangle$ mittels $\langle E \rangle = k_B T_{eff}$ eine effektive Temperatur T_{eff} zuordnen. Erneut geht nur die beobachtete Geschwindigkeitskomponente v_t ein (Kap. 5.5.1).

Garner [Garo5] führte Absorptionsmessungen an Barium während des Startvorgangs an ungeheizten Elektroden durch. Aus dem Absorptionssignal leitete er ab, dass die Energieverteilung aus einer Maxwell-verteilten Komponente und einer, gerade zu hohen Energien hin ausgeprägten, nicht-Maxwellschen Komponente besteht.

Der Maxwell'schen Komponente konnte eine Temperatur von über 2000 K zugeordnet werden, eine viel höhere Temperatur als die der Wendel während des Kaltstartes. Da bei diesem keine thermische Emission möglich ist, sondern nur Sekundäremission (Kap. 4.1.1), wird diese hohe (effektive) Temperatur vermutlich durch das Sputtern des Bariums verursacht. Die nicht-Maxwell'sche, asymmetrische Komponente wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet (vgl. Kap. 5.5.1). Deswegen wird gefolgert, dass zusätzlich zur Verdampfung Sputtern vorliegt, wenn die gemessene effektive Ba-Temperatur deutlich höher ist als die Brennflecktemperatur zwischen 1200 und 1400 K [Rac+10]. Berücksichtigt man neben dem Unterschätzen der Temperatur auch Abweichungen bei der Temperaturberechnung (Kap. 5.3.1), ist die Grenzziehung bei den gerade genannten 2000 K wohl eine gute Wahl.

Dass die Annahme einer Maxwell-Verteilung auch im Sputter-Fall zulässig ist, zeigt die folgende Überlegung: Hadrath und Garner [HG10] gingen von einer sogenannten Kaskadenverteilung für die Energie *E* der gesputterten Atome aus [WC92].

$$f_{Kask}(E) = \frac{2EU}{(U+E)^3}$$
 J (5.4)

Durch den Aufprall des einfallenden Ions wird eine Stoßkaskade im Material ausgelöst und ein Atom kann sich von der Oberfläche ablösen, wenn seine Rückstoßenergie größer als die Oberflächenbindungsenergie U [Gna99] ist. Sie wird hier mit der Sublimationsenergie gleichgesetzt (Kap. 5.5.1).

Gl. (5.4) wurde von den Autoren in eine Geschwindigkeitsverteilung für die beobachtete Komponente v_t überführt. Dabei nahmen sie an, dass diese auch beim Sputtern isotrop sei (vgl. Kap. 5.5.1). Leider kann für f_{Kask} keine Standardabweichung berechnet werden, und folglich nicht durch Angabe einer skalaren Größe wie der (effektiven) Temperatur beschrieben werden. Wird sie aber trotzdem mit einer Gauß-Kurve angepasst, mit der Halbwertsbreite als freiem Parameter, erhält man gemäß Gl. (5.3) einen Temperaturwert. Dessen entsprechende Energie unterschätzt U nur um 13 % [HG10, Appendix B]. Im Sputterfall sollte man also eine effektive Temperatur erhalten, die ungefähr der Bindungsenergie entspricht. Abweichungen davon sind auf eine rasche Thermalisierung zurückzuführen (Kap. 5.5.2.1). Für beide Verlustszenarien wird eine Gaußverteilung zugrunde gelegt [Arm67].

$$G(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\alpha_D} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\alpha_D^2}\right) \, \text{Hz}$$
 (5.5)

Dabei steht der Index D für Dopplerverbreiterung im Gegensatz zur oben angeführten lorentzförmigen Verbreiterung (α_L in Gl. (5.2)). Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite α_D und der meist hergenommenen Standardabweichung in der Dichte einer Normalverteilung σ ist $\alpha_D = \sqrt{2 \ln 2} \sigma$. Im Übrigen kann für das Lorentzprofil keine Standardabweichung berechnet werden [BR03, S. 32], wie es auch bei der Kaskadenverteilung der Fall ist. In Abb. 5.14 im Kap. 5.3.2.2 ist für die gleiche Halbwertsbreite Lorentz- und Gaußfunktion veranschaulicht. In der vorliegenden Untersuchung liegen die Dopplerverbreiterungen typischerweise bei rund 1 GHz.

Bei den bislang beschriebenen Verbreiterungsmechansimen wurden wechselwirkungsfreie Atome betrachtet. Nun noch einige Bemerkungen zu möglichen Wechselwirkungen, die auch zu asymmetrisch verbreiterten Spektrallinien führen können (Genaueres in [TLJ99]):

In der Kathodenfallregion kommt es zu einer starken Ansammlung von Ionen, dass deren elektrisches Feld zu einer Stark-Aufspaltung³ führen könnte, die dann gemittelt über verschieden starke Felder zu einer Verbreiterung und Asymmetrie der Linie führen könnte.

Für die Dicke der Kathodenfallschicht von 0,01 mm bei 10 V (Kap. 2.2) erhält man schon erhebliche Feldstärken von 10^6 V/m. Bei dem hier betrachteten Resonanzübergang ist allerdings kein großer Effekt der Felder zu erwarten, denn der Effekt ist für höher angeregte Zustände bei leichteren Atomen deutlich ausgeprägter [TLJ99]. Solche

³Die Aufhebung der Entartung von Zuständen durch elektrische Felder heißt Stark-Effekt.

Effekte sind auch nicht beobachtet worden. Auch Stoßverbreiterungen sind vernachlässigbar, weil sie höchstens zu Verbreiterungen in der Größenordnung von einigen zehn MHz führen [HG10].

Es wurden bereits Experimente zur Feldstärken-Bestimmung mittels des Stark-Effektes in Glimmentladungen an höher angeregten Krypton-Atomen durchgeführt [Jia+05], allerdings nicht auf passiv spektroskopischem Wege, sondern indem der optogalvanische Effekt ausgenutzt wurde. Bei diesem wird ausgenutzt, dass eine Wechselwirkung von resonanter Strahlung (Laserlicht) mit Atomen oder Molekülen in einer Entladung zu einer Änderung von deren elektrischen Eigenschaften führen kann [BBS90].

In Abb. 5.2 ist ein Beispiel für eine phasenaufgelöste Messung der effektiven Ba-Temperatur bei 500 Hz zu sehen. Dort ist auch die Grenze für Sputtern eingezeichnet. In der Anodenphase ist das Signal so schwach, dass keine Auswertung der Temperatur möglich ist (Kap. 5.5.1). Deutlich ist zu sehen, dass erst über einem bestimmten Stromwert (blau, gestrichelt), Sputtern auftritt. Dann nämlich ist der Kathodenfall so groß, dass die Ionen auf genügend hohe Energien beschleunigt werden.



Abb. 5.2.: Prinip der Diagnostik, gemessen an einer T8-Lampe bei 75 mA Lampenstrom. Die Wahl für diesen Lampentyp ist in Kap. 5.5.1 erklärt. Die Anodenphase ist ausgeblendet, weil währenddessen keine Messung möglich ist. Oben: Verlauf der effektiven Ba-Temperatur, unten: Lampenspannung und -strom (zur besseren Unterscheidbarkeit invertiert).

5.2. Phasenaufgelöste Bestimmung von Linienbreiten mittels Fabry-Perot-Interferometrie

5.2.1. Das Fabry-Perot-Interferometer (FPI) als hochauflösendes spektrales Instrument

Auf einer Wellenlängenskala entspricht der eben genannten Verbreiterungsfrequenz des in dieser Arbeit betrachteten Ba-Überganges von 1 GHz gemäß Gl. (5.3) einer Wellenlängendifferenz von rund $\delta\lambda = 1 \text{ pm}$. Für den betrachteten Übergang müsste das dafür verwendete optische Instrument eine Auflösung $N = \lambda/2\delta\lambda > 2,75 \cdot 10^5$ sein. Die Auflösung ist für FWHM-Größen definiert, deswegen tritt der Faktor 2 auf (cf. Kap. 5.3.1).

Mit einem gewöhnlichen Gitterspektrographen (Brennweite 0,5-1 m und ein Gitter mit 1200 ^{Linien}/mm) erhält man lediglich $\delta \lambda = 40 \text{ pm}$ (FWHM) bzw. $N = 1,38 \cdot 10^4$ [Fano6].

Hinsichtlich der Auflösung sind Fabry-Perot-Interferometer (FPI) Gitterspektrometern deutlich überlegen. Dieser Typ von Interferometer wurde um 1900 von Charles Fabry und Alfred Perot entwickelt [FP01; PF99] und schon bald als hoch auflösendes Spektrometer verwendet. Beispielsweise führte damit Peter Zeeman den Nachweis der Aufspaltung von Spektrallinien unter dem Einfluss von Magnetfeldern durch [Zee08]. Neben der Anwendung als spektroskopisches Instrument ist das Verständnis eines FPI auch wichtig, um die Funktionsweise eines Lasers zu verstehen, denn im wesentlichen ist ein FPI eine optische Kavität, was auch der Resonator in Lasern ist [Mes04].

Die Auflösung eines FPIs ist

$$N = \frac{2ndF^*}{\lambda} \tag{5.6}$$

mit einer Finesse F^* (vgl. Kap. 5.3.3), dem Brechungsindex n und dem Plattenabstand d. Die (effektive) Finesse beträgt im vorliegenden Fall rund 30. (Kap. 5.3.3). Für den hier vorliegenden Fall des Betriebes an Luft $n \approx 1$ und d = 1 cm wird beim betrachteten Ba-Übergang $N > 10^6$.

Im Zusammenhang mit dem Fabry-Perot-Interferometer muss der im Folgenden immer wieder vorkommende Begriff des Interferogramms eingeführt werden: Wie in Kap. 5.1.2 erwähnt, ist ein Spektrogramm theoretisch eine Auftragung der Anzahl von Photonen (wenn ein absolut kalibriertes Spektrometer vorliegt) gegenüber ihrer Energie $E = hv = h\frac{c}{\lambda}$. Zur Aufnahme eines solchen ist ein wellenlängenkalibriertes, dispersives Element notwendig, ein Prisma oder ein Gitter.

Anders verhält es sich bei Interferometern, bei denen ein einfallender Strahl in mehrere Teilbündel aufgeteilt wird, die unterschiedlich lange optische Wege durchlaufen und wieder überlagert werden [Demoo]. Die am Ausgang registrierte Intensität ist dann kein Maß für die Photonenzahl, sondern dafür, wie gut die Interferenzbedingung erfüllt ist. Die Phasendifferenz ist neben der Wellenlänge des einfallenden Lichts auch vom Weg der interferierenden Strahlen abhängig, und wird durch irgendeinen Scanparameter p (Kap. 5.3.1) verändert, wie vorliegend dem Abstand der FPI-Platten.

Das Prinzip, nach dem das FPI auch im vorliegenden Fall verwendet wird, ist in Abb. 5.3 veranschaulicht. Man kann es sich als hochauflösendes Filter vorstellen, das auf dem Prinzip der Vielstrahlinterferenz beruht (Kap. 5.3.1). Ein Interferogramm ist die Aufzeichnung der transmittierten Intensität in Abhängigkeit des Scanparameters *p*. Aus diesem kann dann auf eine Wellenlängen- oder Frequenzverschiebung zurückgerechnet werden (Kap. 5.3.1). Auf der x-Achse liegt nurmehr eine relative Größe vor.



Abb. 5.3.: Das Fabry-Perot-Interferometer als Filter. Die transmittierte Wellenlänge hängt von d ab. Das einfallende Spektrum ist nur zur besseren Darstellung so breitbandig gezeichnet. Nur wenn das Spektrum am Eingang auf eine Bandbreite von 15 GHz beschränkt wird, das ist im vorliegenden Fall der freie Spektralbereich (Kap. 5.3.1), ist die Frequenz am Ausgang eindeutig.

Bei Interferometern ist die transmittierte Intensität eine periodische Funktion des Gangunterschiedes (Gl. (5.9)). Daraus folgt aber auch, dass für eine bestimmte Konfiguration des Interferometers sehr viele Wellenlängen zu einem Transmissionsmaximum führen (Gl. (5.8)). In vorliegendem Fall bedeutet das, dass das FPI für einen eingestellten Plattenabstand *d* theoretisch sämtliche Frequenzen im Abstand des freien Spektralbereichs (Gl. (5.12)) hindurchlässt.

Um im Falle eines ausgedehntes Spektrum eine Spektrallinie eindeutig zuordnen zu können (Kap. 5.3.1), wird ein zusätzliches, dispersives Element benötigt, wie vorliegend in Form eines Monochromators (vgl. Kap. 5.2.2.1).

5.2.2. Experimentelles Vorgehen

5.2.2.1. Beschreibung des Setups

Das ursprünglich von Hadrath und Garner [HG10] entwickelte Setup wurde im Verlauf dieser Arbeit verbessert. Bei der Empfindlichkeit konnten Verbesserungen durch den Austausch von Linsen und den Einbau des Interferenzfilters (Abb. 5.4) erreicht werden; die Synchronisation zwischen der Lampenbetriebsfrequenz und der Bewegung der FPI-Spiegel wurde durch einen Neuaufbau der Triggerung (Abb. 5.6) verbessert. Der Versuchsaufbau besteht aus einem elektrischen und einem optischen Teil:

Optischer Teil:

Im vorliegenden Aufbau wird durch eine Veränderung des Abstandes *d* der FPI-Spiegel die Frequenz geändert, die transmittiert wird. Diese Änderung geschieht durch Piezo-Elemente im FPI (EXFO TL-0015), deren Auslenkung proportional zu einer anliegenden Hochspannung ist. Ein Spiegel ist dabei fest und der andere bewegt sich relativ dazu. Der maximale Fahrweg beträgt dabei ca. 2 µm.



Abb. 5.4.: Das optische Setup, Beschreibung der Elemente im Text.

Dazu wird definiert, nämlich synchronisiert zum Lampenstrom, eine Spannungsrampe durchlaufen. Der Rampengenerator (EXFO RG-93) erhält vom AD/DA-Board (DataTranslation UM9832) eine Sägezahn-Spannung mit einer Periodenlänge von 1 s und verstärkt diese (typischer Verstärkungsfaktor 100). Dieses Board enthält Digital-Analog und Analog-Digital-Wandler. Einer steigenden Spannung entspricht einer Verkleinerung des Plattenabstandes und einer "Verstimmung" der Resonanz des FPIs hin zu höheren Frequenzen (Kap. 5.3.1)⁴.

Für eine hohe Auflösung des FPIs (Kap. 5.3.1) muss der einfallende Lichtstrahl möglichst parallel sein. Deswegen steht das FPI im Brennpunkt der Linse L2. Da jedoch die Brennfleck-Region keine ideale Punktquelle ist, kann L2 auch keinen idealen Parallelstrahl erzeugen. Deswegen bildet die Linse L1 (Brennweite 100 mm) den Hotspot auf die Lochblende B ab (Durchmesser 100 μ m). Diese stellt dann nahezu eine Punktquelle dar, wodurch die Winkeldispersion des in das FPI einfallenden Strahls minimiert wird. In [HG10, Appendix A] ist der

⁴Da in der vorliegenden Untersuchung nur Halbwertsbreiten von symmetrischen Peaks betrachtet werden, ist es egal, ob mit einer höheren Spannung kleinere oder größere Frequenzen angefahren werden. Betrachtete man auch asymmetrisch verbreiterte Peaks, müsste dies natürlich beachtet werden, vgl. Kap. 5.6.

Einfluss der Winkeldispersion auf das Instrumentenprofil analytisch berechnet. Durch den Abstand von 400 mm zwischen L1 und L2 wird eine 1:1-Abbildung des Brennflecks erreicht.

Am Ausgang des FPIs fokussiert Linse L3 das transmittierte Licht auf den Eingangsspalt eines 0,5 m-Monochromators (Jobin-Yvon HR460) mit einem 1200 Linien/ mm-Gitter. Der Monochromator dient der groben Wellenlängenauswahl, um sicherzustellen, dass auch wirklich die Ba-Linie vermessen wird (Kap. 5.2.1) und nicht eine andere, die für den gleichen Plattenabstand zu einem Maximum führt [Demoo] (vgl. Kap. 5.2.2.3). Die Spaltbreite beträgt ca. 0,5 mm, um möglichst viel Licht durchzulassen.

Detektiert wird die Strahlung am Ausgang des Monochromators von einem Photomultiplier (Hamamatsu R₃896). Der Stromverstärker (Stanford Research Systems SR₅70) gibt eine dem Photostrom proportionale Spannung aus, die dann letztendlich vom AD/DA-Board digitalisiert wird. Vor das FPI kann noch ein Interferenzfilter angebracht werden, um störende Quecksilber-Peaks zu unterdrücken (Kap. 5.2.2.3). Durch diesen wird der einfallende Wellenlängenbereich auf 1 nm eingeschränkt. Mit der zweiten Blende direkt vor dem FPI kann man schräg einfallende Randstrahlen ausblenden. Dadurch steigt die effektive Finesse (vgl. Kap. 5.3.1).

Elektrischer Aufbau und Synchronisation:

Der Funktionsgenerator (Rohde&Schwarz ADS) in Abb. 5.5 erzeugt ein Sinus-Signal, das vom Leistungsverstärker (Spitzenberger&Spiess EM 800 B) verstärkt wird. Vorliegend wurden 500-Hz-Lampenfrequenz verwendet, prinzipiell sind auch andere Frequenzen [HG10] möglich (vgl. Kap. 5.4). Als Begrenzungswiderstand R_V dient ein 420 Ω -Widerstand. Eine Seite der Lampe ist geerdet.

Die Messung des Lampenstroms erfolgt mittels eines 1 Ω -Shunt-Widerstandes R_S , die Lampenspannung wird von einem Differenti-



Abb. 5.5.: Der elektrische Aufbau. Zur besseren Darstellung ist eine stabförmige Lampe eingezeichnet. Über die beiden DC-Quellen geschieht die Wendelvorheizung (Heizstrom I_H). Der Lampenstrom I_L wird über den 1 Ω -Shuntwiderstand (R_S) abgegriffen. Der Vorwiderstand R_V dient der Strombegrenzung. Die Messung der Lampenspannung U_L erfolgt über einen Differentialtastkopf.

altastkopf abgegriffen. Für den Start werden die Elektroden extern mit zwei DC-Quellen (Gossen Metrawatt SSP 240-80) vorgeheizt. Diese sind nicht potentialfrei, so dass für die nicht geerdete Seite ein Trenntransformator nötig ist.

Für eine phasenaufgelöste Messung der Ba-Temperatur müssen der Rampengenerator, die Datenaufzeichnung des Photomultipliers und der Lampenstrom synchronisiert werden, nur so ist eine Zuordnung zur jeweiligen Phasenlage des Stromes möglich (vgl. Kap. 5.2.2.2).

Der Frequenzgenerator gibt zusätzlich ein 10-MHz-Clock-Signal an den Delay-Generator (Stanford Research Systems DG645), der dann ein 500-Hz-Taktsignal für die Steuerung der Rampe und ein 250-kHz-Signal für den Digitalisierungstakt (Kap. 5.2.2.2) an das AD/DA-Board liefert (Abb. 5.6). Dies erzeugt, wie oben beschrieben, das Sägezahnsignal für die FPI-Steuerung, digitalisiert gleichzeitig das Photomultiplier-Signal und liefert Daten an den Messrechner.



Abb. 5.6.: Der Aufbau der Synchronisation für die Phasenauflösung.

Die Messung wird manuell gestartet, die Rampe fährt einmal hoch und bei der fallenden Flanke beginnt dann die Datenaufzeichnung (ausgelöst durch einen internen Trigger vgl. Abb. 5.6). Dadurch ist ein Referenzpunkt definiert.

Vorgehensweise:

Vor Beginn einer Messung muss man die Spiegel des FPIs möglichst parallel ausrichten und die Instrumentenfunktion messen (Kap. 5.3.3). Damit die Datenauswertung (Kap. 5.3.2.1) funktioniert, muss sichergestellt sein, dass sich im Interferogramm zwei Peaks des gesuchten Ba-Überganges befinden, aber auch nicht mehr. Deswegen müssen Ruhelage und Fahrweg des beweglichen FPI-Spiegels eingestellt werden. Dazu kann man am Rampengenerator manuell Spannungsoffset und Amplitude der durchfahrenen Spannung anpassen. Erfahrungsgemäß benötigen die Piezos ca. 30 Minuten Rampenbetrieb als "Aufwärmphase". Erst danach bleibt der Offset beim Fahrweg stabil. Nach einer längeren Pause und Abschalten der Hochspannung, z. B. zwischen zwei Messtagen, müssen die Piezos wieder neu eingestellt werden. Für diese Einstellung wird statt der Wendel die Glimmentladung in einer Ba-Hohlkathodenlampe [JW60] auf die Lochblende fokussiert. In einer Hohlkathodenlampe kommt es zum Absputtern von Kathodenmaterial, das wegen einer besonderen Elektronen-Energie-Verteilung (Pendelelektronen) besonders effizient angeregt wird. Die infolge hohe Intensität des emittierten Lichts macht sie für die spektroskopische Anwendung als Eichquelle interessant [HMD10].

Anschließend wird die Hohlkathodenlampe durch die zu untersuchende Lampe ausgetauscht. Diese wird computergesteuert vorgeheizt, gestartet und dann 15 Minuten bei konstantem Nennstrom eingebrannt. Während dessen justiert man den Brennfleck auf die Lochblende.

Die eigentliche Datenaufzeichnung geschieht mittels eines LabviewTM-Programmes automatisiert. Das Photomultiplier-Signal wird eine vorher eingestellte Zahl von Rampenläufen gemittelt (hier meist 512). Anschließend werden die Daten für die Phasenauflösung umsortiert (Kap. 5.2.2.2) und die Temperatur berechnet (Kap. 5.3.2.1).

5.2.2.2. Beschreibung der Phasenauflösung

Da die Phasenauflösung in [Garo5; HG10] nur angedeutet ist, soll sie hier ausführlich erklärt werden. Dazu muss für jede Phasenlage Φ_i des Lampenstroms ein Interferogramm aufgezeichnet werden. Für ein solches wiederum muss jeweils bei einer vorgegebenen Anzahl von Plattenabständen die vom Photomultiplier detektierte Lichtintensität gemessen werden.

Dazu würde man intuitiv versuchen, nacheinander für jede Phasenlage ein Interferogramm aufzuzeichnen. Da aber die Hochspannungsrampe (Kap. 5.2.2.1) maximal 50-mal pro Sekunde durchlaufen werden kann und die Lampe mit höherer Frequenz betrieben wird, muss anders vorgegangen werden: Wir beschränken uns bei der Beschreibung



Abb. 5.7.: Zuordnen von Rohdaten des Photomultipliers (PM) zu einer bestimmten Phase des Lampenstroms. Der Fahrweg während eines Rampendurchlaufs muss so gewählt werden, dass zwei Peaks entstehen, d. h. es muss zwei Plattenabstände geben, für das die Transmission in Gl. (5.9) maximal wird. Nur dann kann in Kap. 5.3.2.1 die Umrechnung in Frequenzen erfolgen.

des verwendeten Multiplexverfahrens auf eine Betriebsfrequenz von 500 Hz, die vorliegend fast ausschließlich verwendet wurde.

Die Rampe läuft in 1 s einmal hoch, und zwar in 500 Schritten d_i . Diesen 500 Rampenschritten entsprechen so auch 500 Punkte für ein Interferogramm.

Gleichzeitig wird das Photomultiplier-Signal mit 250 kHz gesampelt. Nach einem Rampendurchlauf stehen 250.000 Datenpunkte s_i zur Verfügung, die sich folgendermaßen auf die d_i verteilen:

$$d_{1} = \{s_{1}, s_{2}, \dots, s_{500}\}$$

$$d_{2} = \{s_{501}, s_{502}, \dots, s_{1.000}\}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$d_{499} = \{s_{249.001}, s_{249.002}, \dots, s_{249.500}\}$$

$$d_{500} = \{s_{249.501}, s_{249.502}, \dots, s_{250.000}\}$$

Da bei einer Betriebsfrequenz von 500 Hz bei jedem Rampenschritt d_i eine ganze Periode des Lampenstroms durchlaufen wird, können in eindeutiger Weise die s_i zu 500 Phasenlagen Φ_i zugeordnet werden.

$$\Phi_{1} = \{s_{1}, s_{501}, s_{1.001}, \dots\}$$

$$\Phi_{2} = \{s_{2}, s_{502}, s_{1.002}, \dots\}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad (5.7)$$

$$\Phi_{499} = \{s_{499}, s_{999}, s_{1.499}, \dots\}$$

$$\Phi_{500} = \{s_{500}, s_{1.000}, s_{1.500}, \dots, s_{250.000}\}$$

So betrachtet ist nach einem Durchlauf, dem eine Sekunde entspricht, die Messung beendet. Jedoch benötigt man eine Mittelung über viele (die erwähnten 512) Durchläufe, damit das Signal-Rausch-Verhältnis überhaupt eine Datenauswertung zulässt. Deswegen wird mit 250 kHz kontinuierlich über die Zahl der Durchläufe digitalisiert. Jeder Datenpunkt s_i stellt eine Mittelung über die Zahl der Rampendurchläufe dar. Danach erfolgt die Umsortierung gemäß Gln. (5.7). Bei der Auswertung (Kap. 5.3.2.1) werden dann die 500 Interferogramme, die gerade den Φ_i entsprechen, der Reihe nach abgearbeitet. Für Vielfache der Lampenfrequenz von 500 Hz ist die erreichbare Phasenauflösung geringer.

5.2.2.3. Hg-Störlinien im Interferogramm

Wie bereits in Kap. 5.2.1 erwähnt, ist der Monochromator notwendig, um eindeutig den Ba-Peak identifizieren zu können⁵. Theoretisch würde eine Spektrallinie, die 15 GHz (oder ein ganzzahliges Vielfaches davon) von der gesuchten entfernt ist, für die gleiche optische Weglängendifferenz ein Maximum ergeben, denn so groß ist im vorliegenden Fall der freie Spektralbereich (Kap. 5.3.1). Deswegen wählt der Monochromator zusätzlich den gesuchten Übergang mit aus. Damit dieser allerdings nicht die transmittierte Intensität zu sehr verkleinert, sind die Spalte relativ weit offen (Kap. 5.2.2.1).

In den Interferogrammen sieht man neben den gesuchten Ba-Peaks (Abb. 5.8 oben) noch einen weiteren Peak. Betrachtet man das Spektrum in der Nähe der gesuchten Ba-Linie (Abb. 5.9), liegt die Vermutung nahe, dass dieser von der ausgeprägten 546-nm-Hg-Linie verursacht wird. Diese Hg-Linie ist im Vergleich zu der gesuchten Barium-Linie um viele Größenordnungen stärker. In dieser Abbildung ist die abfallende Flanke dieser Spektrallinie nur gestrichelt angedeutet, weil der Wellenlängenbereich zu der Hg-Linie hin ausgeblendet worden ist, um eine Sättigung des Detektors (hier iCCD-Array⁶) zu vermeiden.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurden vor das FPI Interferenzfilter (Omega Optical) mit einer Halbwertsbreite von ca. 1 nm gebracht, einmal einen, der die 553-nm-Linie des Bariums hindurchlässt und einen, der für die 546-nm-Spektrallinie des Quecksilbers durchlässig ist (Abb. 5.8). Dass keine weiter entfernt liegende Linie für diesen

⁵Details zu dieser üblichen Anordnung aus FPI und Spektrograph finden sich in [Demoo], in [NE04; Wil41] wird auch auf die Vorselektion mit Hilfe eines weiteren FPIs eingegangen.

⁶intensified charge-coupled device



Abb. 5.8.: Identifikation der Hg-Störlinie mittels Interferenzfilter.

zusätzlichen Peak verantwortlich ist, für die der Interferenzfilter eventuell wieder durchlässig wird, wurde durch zusätzliche Kantenfilter ausgeschlossen.

Man sieht auch, dass durch die Verwendung des Ba-Interferenzfilters der Untergrund in den Interferogrammen deutlich abnimmt. Jedoch hat sich nicht bei allen durchgeführten Messungen bewährt, den Ba-Interferenzfilter im Strahlengang zu belassen, denn für den gesuchten Ba-Übergang beträgt die Transmission des Filters nominell auch nur 53 %. Meist war es praktikabler, die zusätzlichen Hg-Peaks einfach bei der Anpassungsroutine (Kap. 5.3.2.1) zu berücksichtigen.



Abb. 5.9.: Spektrum in der Nähe der Ba-Linie. Die y-Achsen sind so skaliert, dass die Ba-Peakhöhe gleich bleibt, um die Wirkung des Interferenzfilters besser zu verdeutlichen. In Wirklichkeit beträgt die Transmission des Filters nur 53 %. Diese Spektren sind dankenswerterweise von W. Skopalik mit einem hochauflösenden, empfindlichen Gitterspektrometer aufgenommen worden.

5.3. Bestimmung von effektiven Barium-Temperaturen aus den Interferometerdaten

5.3.1. Wahre und im Fabry-Perot-Interferometer gemessene Linienprofile

Nachdem nun für jede Phasenlage die Daten vorliegen, muss die effektive Ba-Temperatur berechnet werden. Leider lässt sich dies nicht durch einen einfachen Gaußfit an die Daten bewerkstelligen, wie man nach Kap. 5.1.2 denken könnte. Dies liegt am erheblichen Einfluss des FPIs auf die Linienbreite. Ähnlich wie bei einem Gitterspektrometer Beugungseffekte eine bestimmte Linienverbreiterung erzeugen und deswegen eine obere Grenze für die Auflösung darstellen, gibt es auch bei FPI intrinsische, vom "Gerät" hervorgerufene Linienverbreiterungen, das sogenannte Apparateprofil. Dieser Abschnitt soll klären, wie diese Verbreiterung beim FPI entsteht und wie sie in in dieser Arbeit berücksichtigt wird.

Das Fabry-Perot-Interferometer besteht im Wesentlichen aus zwei semitransparenten Spiegeln, die einander zugewandt in einem Abstand *d* stehen (Abb. 5.10). Darin wird einfallendes Licht sehr oft hin- und herreflektiert. Schließlich überlagern sich die transmittierten (oder auch reflektierten) Strahlen.



Abb. 5.10.: Zum Funktionsprinzip eines FPIs. λ : Wellenlänge des einfallenden Lichts, d, θ : Abstand der Spiegel und Einfallswinkel, n: Brechungsindex.

Wir betrachten nun einfallendes monochromatisches Licht der Wellenlänge λ (Abb. 5.10), das unter dem Winkel θ in das FPI fällt. Die Materie im FPI besitze den Brechungsindex *n*, außerhalb sei der Brechungsindex eins. Die Phasendifferenz zwischen zwei benachbarten, transmittierten Strahlen (T_1 , T_2), oder gleichwertig, zwei reflektierten Strahlen (R_1 , R_2), beträgt [Demoo, S. 101]:

$$\phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) 2 d \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} + \Delta \phi \tag{5.8}$$

 $\Delta \phi$ gibt den Phasensprung bei Reflexion an einem Spiegel an. Für konstruktive Interferenz muss diese Differenz $\phi = 2m\pi$ mit $m \in \mathbb{Z}$ sein. Für eine vorgegebene Konfiguration von θ , d, n wird dies nur von bestimmten Wellenlängen erfüllt. Um die Interferenzbedingung zu modifizieren und so einen Wellenlängenbereich abzutasten, kann man den Auftreffwinkel verändern, wie es z. B. bei Interferenzfiltern⁷ getan wird, den Brechungsindex, z. B. durch Änderung des Luftdruckes zwischen den Platten [Heco9, S. 689], oder eben wie in vorliegender Arbeit, den Spiegelabstand⁸ (vgl. Abb. 5.11 (b)).

Für die Transmission *T* eines FPIs folgt nach Summation über viele Strahlen (Vielstrahlinterferenz) [Heco9, S. 680 f.] die bekannte Airy-Formel [Air₃₃]:

$$T(\phi) = \frac{1}{1 + K \sin^2(\phi/2)}$$
(5.9)

Wie man in Abb. 5.11 (a) sieht, liegt bei konstruktiver Interferenz ein Maximum in der Transmission vor. Der Finessekoeffizient K ist ein geräteabhängiger Parameter und hängt im idealisierten Fall gemäß

$$K = \frac{4R}{(1-R)^2}$$
(5.10)

nur von der Reflektivität R der Spiegel ab [Demoo, S. 102]. Die Transmission ist für zwei verschiedene Werte von R eingezeichnet. Hält man sich vor Augen, dass die hohe Reflektivität von 0,87 bei

⁷Interferenzfilter sind im Wesentlichen auch FPIs mit einem konstanten Plattenabstand [Her86, S. 46].

⁸Wenn man solch eine Veränderung vornehmen kann, spricht man im engeren Sinne von einem FPI. Ist kein Durchstimmen möglich, heißt es nur Etalon.


Abb. 5.11.: Links: Darstellung der Airy-Funktion (Gl. (5.9)) für zwei verschiedene Reflexionsgrade (Gl. (5.10)) unter Vernachlässigung von Absorption. Man beachte die Zunahme der Halbwertsbreite $\Delta \phi_{FWHM}$ für kleinere Reflexionsgrade R und eine Abnahme des Kontrastes, des Verhältnisses aus maximaler und minimaler Transmission [Demoo, S. 103]. Der Abstand zwischen zwei Peaks (2 π) entspricht gerade dem freien Spektralbereich Δv_{ESB} . Aus Kenntnis dieser gemäß Gl. (5.12) geräteabhängigen Größe kann man die Frequenzhalbwertsbreite Δv_{FWHM} bestimmen. Rechts: Veranschaulichung des Frequenzscans durch Veränderung des Spiegelabstandes. Eine höhere Frequenz des eingestrahlten Lichts führt bei einem geringeren Spiegelabstand zu einem Maximum. Der Spiegelabstand ist eine zeitliche Funktion der Piezo-Spannung, vgl. Kap. 5.2.2.1. Obiges Diagramm wurde mit dem durchstimmbaren Single-Mode-Laser aus Kap. 5.3.3 angefertigt. Eingezeichnet ist weiterhin der freie Spektralbereich von $\Delta v_{FSB} = 15 \text{ GHz}$. Man beachte, dass sich genaugenommen für verschiedene Frequenzen des einfallenden Lichtes bei gleichem Spiegelfahrweg die Abstände der Peaks ändern. Für Frequenzänderungen innerhalb Δv_{ESB} , wie hier dargestellt, ist dies nicht sichtbar.

Vernachlässigung von Absorption nur eine Transmission von 13% bedeutet, so verwundert es zunächst, dass trotzdem die Transmission für bestimmte Phasendifferenzen nahezu 100% beträgt. Dies liegt daran, dass sich im Inneren sehr viele Strahlen überlagern und einen optischen Resonator bilden [Meso4, S. 150]. Zwar ist die Phasendifferenz ϕ eine kontinuierliche Größe, jedoch sieht man an Gleichung Gl. (5.9) dass *T* periodisch Maxima und Minima annimmt. Der Spektralbereich zwischen 2 Minima bzw. Maxima der Transmission, heißt freier Spektralbereich Δv_{FSB} [Demoo, S. 103], oder auch Dispersionsgebiet [NE04, S. 347], und lautet in Frequenzund Wellenlängeneinheiten:

$$\Delta \nu_{FSB} = \frac{c}{2d\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \qquad \Delta \lambda_{FSB} = \frac{\lambda^2}{2d\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \tag{5.11}$$

Nur in diesem Bereich ist die eindeutige Zuordnung eines Interferenzpeaks zu einer Spektrallinie möglich. Kann man, wie auch im vorliegenden Fall, den Brechungsindex gleich eins setzen (Luft) und erfolgt der Einfall (nahezu) senkrecht (θ =0), vereinfacht sich Gl. (5.11) zu (c: Vakuum-Lichtgeschwindigkeit)

$$\Delta v_{FSB} = \frac{c}{2d}.$$
(5.12)

Der Dispersionsbereich liegt bei dem hier gegebenen Plattenabstand *d* von 1 cm in der Ruhelage bei 15 GHz (Abb. 5.11 (b)). Man beachte, dass auf einer Frequenzskala der freie Spektralbereich eine rein geräteabhängige Größe ist, da keine Wellenlänge vorkommt. Deswegen werden auch in dieser Arbeit Frequenzeinheiten bevorzugt.

Betrachtet man nun Abb. 5.11 (a) nochmals, fällt auf, dass bereits beim hier betrachteten monochromatischen Licht die Peaks eine gewisse Breite Δv_{FWHM} besitzen. Wie bereits anhand Gl. (5.6) diskutiert, ist für eine hohe Auflösung eines FPIs eine hohe Finesse F^* notwendig:

$$F^* = \frac{2\pi}{\Delta\phi_{FWHM}} = \frac{\Delta\nu_{FSB}}{\Delta\nu_{FWHM}}$$
(5.13)

In Gl. (5.13) ist ausnahmsweise eine FWHM-Größe (vgl. Kap. 5.1.2) genannt, weil der Abstand zweier Peaks, was Δv_{FSB} entspricht, und

die Halbwertsbreite einer monochromatischen Linie, was Δv_{FWHM} entspricht, Größen sind, die z. B. sehr leicht von einem Oszilloskop abgelesen werden können [Meso4, S. 149]. Auf diese Weise kann man leicht experimentell F^* bestimmen.

Betrachtet man nur die Reflektivität R so besteht zwischen dem Finessekoeffizienten K (Gl. (5.10)) und F^* der Zusammenhang:

$$F^* = \frac{\pi}{2}\sqrt{K} \tag{5.14}$$

In der Praxis hängt F^* allerdings nicht nur von R ab, sondern auch von der Oberflächenrauhigkeit und dem Durchmesser der Spiegel [Her86]. Neben der Reflektionsfinesse können so weitere Finesse-Faktoren eingeführt werden [Wil85]. Der Hersteller des verwendeten Fabry-Perots gibt aufgrund der Spiegelreflektivität und der Oberflächenrauhigkeit eine Finesse von wenigstens 150 an. Dabei ist R für den betrachteten Ba-Übergang optimiert und nimmt für andere Wellenlängen ab.

Des Weiteren führen Abweichungen von einem parallelen Strahlengang zu einer zusätzlichen Verbreiterung. In Abb. 5.12 (a) sieht man, dass ein schräger Einfall und eine erhöhte Winkeldispersion zu einer Verbreiterung des Interferenzpeaks führen. Ein schräger Einfall hat, wie in Abb. 5.12 (b) deutlich wird, eine Verstimmung hin zu kürzeren Wellenlängen zur Folge, ein Effekt der bei Interferenzfiltern ausgenutzt wird. Wie bereits bei der Beschreibung des Aufbaus in Kap. 5.2.2.1 angedeutet, ist die Justage des FPIs entscheidend für eine hohe Auflösung.

Durch die Lochblende wird die Strahldivergenz zwar verkleinert, dennoch liegt kein Parallelstrahl vor. Der Strahlengang innerhalb des FPIs ist empfindlich auf Erschütterungen und thermische Ausdehnung z. B. der Spiegelführungen. Darum muss vor jedem Messtag die Ausrichtung der FPI-Spiegel überprüft werden.



(a) Divergenz des einfallenden Strahls er- (b) Abweichung vom senkrechten Einfall höht sich

Abb. 5.12.: Auswirkungen von Divergenz und Einfallswinkel auf die FPI-Antwort. Die Graphen wurden mit Hilfe des Single-Mode-Lasers aus Kap. 5.3.3 erhalten, der anstelle einer zu untersuchenden Lampe in den Strahlengang eingebaut wurde. Um die Divergenz zu erhöhen wurde der Abstand der Linse L2 zum FPI vergrößert (Abb. 5.4). So stand das FPI nicht mehr im Brennpunkt. Der Einfallswinkel wurde durch leichtes Verkippen des FPIs verändert.

Die gesamte Instrumentenverbreiterung liegt bei rund 500 MHz (Kap. 5.3.3)⁹, so dass die effektive Finesse gemäß Gl. (5.13) bei rund 30 statt der vom Hersteller angegeben 150 liegt. Ferner ist sie in der gleichen Größenordnung wie die erwartete Dopplerverbreiterung, und muss deswegen bei der Datenauswertung berücksichtigt werden:

Dazu wollen wir gleich etwas weiter abstrahieren und uns die Instrumentenfunktion $\tilde{R}(p)$ des FPIs für monochromatisches Licht [Wil85] ansehen¹⁰. Eine Veränderung der Phasendifferenz ϕ aus Gl. (5.8) soll durch einen beliebigen, geräteabhängigen Scanparameter p bewerkstelligt werden. Das kann die Einstellung einer Millimeterschraube sein,

⁹Dies ist eine FWHM-Größe.

¹⁰In [Wil85] ist sehr genau zwischen Transmission als Funktion einer spektralen Variable (Wellenlänge, Frequenz) und Instrumentenfunktion als Funktion eines Scanparameters (Geräteeinstellung) unterschieden.

oder, wie in unserem Fall, der Wert einer Spannungsrampe zu einer bestimmten Zeit. Aufgrund eines gegebenen funktionalen Zusammenhangs von p und ϕ gehen wir für den Ansatz von $\widetilde{R}(p)$ ebenso von Gl. (5.9) aus.

Gelte weiterhin $\pi p = \phi/2$ und bricht man die Taylorentwicklung in πp um p = 0 nach dem ersten Term ab, so folgt mit $\beta_L^{-2} = (\pi^2 K)$

$$\widetilde{R}(p) = \frac{1}{1 + K \sin^2(\pi p)} \approx \frac{1}{1 + \pi^2 K p^2} = \frac{\beta_L^2}{\beta_L^2 + p^2} = \pi \beta_L \left(\frac{\beta_L}{\pi} \frac{1}{\beta_L^2 + p^2}\right) = \pi \beta_L L(p)$$
(5.15)

Diese Entwicklung ist gerechtfertigt, wenn wir zunächst einmal voraussetzen, dass die Instrumentenverbreiterung klein gegenüber dem freien Spektralbereich ist ($\nu_{FWHM} \ll \nu_{FSR}$ [HG10] oder gleichbedeutend $K \gg p$ [Mes04]).

Vergleicht man diese letztgenannte Darstellung mit Gl. (5.2), erkennt man, dass $\tilde{R}(p)$ ebenfalls eine Lorentzkurve mit dem Parameter β_L ist. Ab jetzt beschreibe ein α_L die Linienverbreiterung, die sich aus dem Instrumentenprofil ergibt, und hat nichts mehr mit der natürlichen Linienbreite aus Kap. 5.1.2 zu tun.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Näherung für die Auswertung (Kap. 5.3.2.1) verwendet und die Instrumentenverbreiterung (effektive Finesse) auch durch die Anpassung der mit einem Single-Mode-Laser erhaltenen Daten mit einer Lorentzkurve erhalten (Kap. 5.3.3). Da man weiß, dass der freie Spektralbereich hier 15 GHz beträgt, kann man das aufgezeichnete β_L (beliebige Einheiten) in ein α_L (Einheit GHz) umrechnen (Abb. 5.13).

Garner und Hadrath [HG10] konnten zeigen, dass auch im Falle der hier vorliegenden verringerten Finesse ($\nu_{FWHM} < \nu_{FSR}$) die Annahme einer Lorentzverteilung bei der Temperaturberechnung nur einen Fehler von ca. 5 % bewirkt. Bei einer gemessenen Ba-Temperatur von 2000 K liegt dieser bei nur 100 K. Dieser Fehler ist bei der Grenzziehung von 2000 K berücksichtigt, ab der eine Elektrode als sputternd angesehen wird (Kap. 5.1.2).

Wir betrachten nun den Fall einer im Frequenzbereich ausgedehnten Quellfunktion $S(\nu)$ und wollen die "Antwort" des Instruments A(p)darauf wissen. In diesem Fall gilt [Wil85]:

$$A(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \widetilde{R}(\nu - p) S(\nu) d\nu$$
(5.16)

Da im vorliegenden Fall als Quellfunktion stets eine Gaußfunktion angenommen wird, ist A(p) eine Faltung aus Gauß- und Lorentzfunktion, ein sogenanntes Voigt-Profil (Abb. 5.14) [Demoo, S. 57]. Die Datenauswertung (Kap. 5.3.2.1) besteht darin, aus den aufgezeichneten Interferometerdaten A(p) die Quellfunktion S(v) mit dem Parameter α_D zu bestimmen (vgl. Gl. (5.5)), um daraus endlich eine effektive Temperatur gemäß Gl. (5.3) zu berechnen.

5.3.2. Behandlung der Apparateverbreiterung und Temperaturberechnung

5.3.2.1. Datenauswertung

Die Datenauswertung geschieht mit Hilfe eines selbstgeschriebenen "Octave"-Programmes (www.octave.org). Dies ist eine Interpretersprache, deren Syntax sehr ähnlich zu "Matlab ®" ist. Zu Beginn werden die Daten so umsortiert, dass man zu jeder Phasenlage ein Interferogramm erhält (Kap. 5.2.2.2). Ein solches besteht aus 500 Punkten, die gegen ein Intervall von 1 bis 100 aufgetragen werden. Die Wahl des Intervalls ist beliebig. Anschließend werden mit zwei Lorentzkurven die erhaltenen Daten angepasst. Man erhält die beiden Positionen der Peaks¹¹ und die Halbwertsbreite der Lorentzkurven. Aus dem Abstand der beiden Peaks, der ja gerade einem freien Spektralbereich von vorliegend 15 GHz entspricht (Gl. (5.12)), wird die x-Achse von bislang willkürlich gewählten Einheiten auf eine Frequenzskala umgerechnet (Abb. 5.13). Die Halbwertsbreite auf der Frequenzskala aus dieser letzten Anpassung heiße γ_L . Man beachte, dass dies nur Frequenzverschiebungen $\Delta \nu$ und keine absoluten Frequenzen sind.



Abb. 5.13.: Umrechnen der x-Achse von beliebigen Einheiten des Scanparameters auf eine Frequenzachse. Dazu benutzt man die Tatsache, dass die Peaks gerade 15 GHz auseinanderliegen.

Anschließend hat die Bestimmung der Dopplerverbreiterung α_D zu erfolgen. Dazu wird mit Hilfe der Implementierung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Pre+92] in Octave, die Funktion "leasqr", eine optimale Anpassungsfunktion an die Daten errechnet, die als Parameter gerade die gesuchte Dopplerbreite α_D enthält und im folgenden Abschnitt (Gl. (5.28)) beschrieben ist .

Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus benutzt für die Bestimmung einer nichtlinearen Anpassungsfunktion die Methode der kleinsten Quadrate und konvergiert dank eines intelligenten Schrittverfahrens

¹¹Die Positionen der Peaks sollte zwar theoretisch konstant bleiben, es bewährte sich allerdings, diese jedesmal neu bestimmen zu lassen.

sehr schnell. Dem Algorithmus müssen Startwerte für die Parameter übergeben werden.

Der Startwert für α_D wird so bestimmt: γ_L wird näherungsweise der Breite eines Voigt-Profiles α_V gleichgesetzt und daraus mit Hilfe einer Näherungsformel [OL77] ein Anfangswert für den Fitparameter α_D errechnet.

$$\alpha_D = \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_V - 0,5346\,\alpha_L)^2 - 0,2166\,\alpha_L^2}$$
(5.17)

Die Bestimmung der echten Instrumentenverbreiterung α_L ist in Kap. 5.3.3 erklärt.

Wird ein festgelegter Wert für die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Datenpunkt und Anpassungskurve unterschritten, hält der Algorithmus an und liefert als Ergebnis die Dopplerbreite α_D , aus der schließlich mit Hilfe von Gl. (5.3) die effektive Barium-Temperatur bestimmt wird.

Für den statistischen Gewichtungsfaktor der Datenpunkte wird die Varianz des Photomultiplier-Dunkelstroms verwendet. Den Fehler für α_D und folglich auch für die Temperatur erhält man standardmäßig aus der Kovarianzmatrix **C** [Pre+92], errechnet während der Anpassung, zu

$$\Delta \alpha_D = \sqrt{\mathbf{C}_{\beta\beta}} \tag{5.18}$$

wobei, β für den Index steht, der gerade zum Fitparameter α_D gehört.

Bei einer Variante dieses Programms werden auch die Störpeaks durch Quecksilber (Kap. 5.2.2.3) berücksichtigt.

5.3.2.2. Numerische Hilfsmittel

1

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, wie durch ein Umskalieren der x-Achse die gemessene Antwortfunktion A(p) zu einer Funktion der Frequenzverschiebung $A(\Delta \nu)$ wird. Um die Dopplerbreite zu bestimmen, muss eine Funktion $F(\Delta \nu)$ gefunden werden, die die erhaltenen Daten möglichst gut wiedergibt. Dies soll jetzt genauer betrachtet werden. Der Einfachheit schreiben wir im Folgenden statt Δv nur noch v, jedoch sind dennoch stets nur Frequenzverschiebungen gemeint.

Betrachten wir zunächst nur einen Peak, der eine Faltung $I(\nu)$ der bei ν_0 zentrierte Lorentzfunktion $L(\nu)$ (Gl. (5.2)), durch die vorliegend die Instrumentenfunktion gemäß Kap. 5.3.1 beschrieben wird, mit der auf Null zentrierten Gaußfunktion $G(\nu)$ (Gl. (5.5)), der Quellfunktion (Kap. 5.1.2), ist.

Damit lauten G(v) und L(v) nochmals ausgeschrieben:

$$G(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\alpha_D} \exp\left(-\frac{\nu^2 \ln 2}{\alpha_D^2}\right)$$

$$L(\nu) = \frac{\alpha_L}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2}$$
(5.19)

G und *L* sind außerdem normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\nu) \, d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} L(\nu) \, d\nu = 1 \tag{5.20}$$

Man erhält für die Faltung:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\nu')L(\nu - \nu')d\nu' =$$

=
$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_L}{\pi \alpha_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\exp\left(-\nu'^2 \ln 2/\alpha_D^2\right)}{(\nu - \nu_0 - \nu')^2 + \alpha_L^2} d\nu'$$
(5.21)

In Abb. 5.14 sind eine Gauß- und eine Lorentzkurve mit der gleichen Halbwertsbreite und das sich daraus ergebende Voigt-Profil dargestellt.



Abb. 5.14.: Vergleich Instrumentenfunktion (Lorentzprofil Gl. (5.2)) und Quellfunktion (Dopplerprofil Gl. (5.5)) für gleiche Halbwertsbreite ($\alpha_L = \alpha_D = 1$) und jeweils auf eins gemäß Gl. (5.20) normiert. Die Voigt-Funktion, die Faltung dieser beiden Funktionen (Gl. (5.21)), das gemessene A(p), ist ebenfalls dargestellt. Die Funktionen sind für eine beliebige Variable x aufgetragen, mit x_0 als dem jeweiligen Maximum. Zum Vergleich ist auch die Standardabweichung σ für die Gauß'sche Glockenkurve eingetragen. Es gilt: $\alpha_D = \sigma \sqrt{2 \ln 2}$.

Dieses Faltungsintegral muss während der Anpassungsprozedur für jeden Datenpunkt (hier 500) und für jeden Schritt des Levenberg-Marquardt-Algorithmus berechnet werden. Benutzt man dafür numerische Integrationsverfahren, ist dies eine zeitaufwändige Prozedur. Im Folgenden soll ein Weg gezeigt werden, wie durch den Übergang in die komplexe Ebene eine erhebliche Geschwindigkeitssteigerung (ca. 5-fach auf dem gleichen Rechner) erreicht worden ist.

Wir führen folgende neue Variablen ein [Arm67; Uns68]

$$\alpha = \frac{\alpha_L \sqrt{\ln 2}}{\alpha_D} \qquad y = \frac{\nu' \sqrt{\ln 2}}{\alpha_D} \qquad u = \frac{(\nu - \nu_0) \sqrt{\ln 2}}{\alpha_D} \tag{5.22}$$

und erhalten dann für $I(\nu)$ in α und u:

$$I(\alpha, u) = \frac{1}{\alpha_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} K(\alpha, u) \quad \text{mit } K(\alpha, u) = \frac{\alpha}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{(u-y)^2 + \alpha^2} \, dy$$
(5.23)

Für die Voigt-Funktion $K(\alpha, u)$ gilt [Arm67]:

$$K(\alpha, u) + iL(\alpha, u) = w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{z - y} dy =$$

= $\exp(-z^2)(1 - \exp(-iz))$
mit $z = u + i\alpha, \alpha > 0$ (5.24)

mit erf als komplexer Fehlerfunktion [Wel99]. Dabei ist die Integraldarstellung in Gl. (5.24) der sogenannten Faddeeva-Funktion w(z), auch Plasma-Dispersionsfunktion genannt,

$$w(z) = \exp(-z^2)(1 - \exp(-iz))$$
(5.25)

nur gültig, falls Im(z) > 0 [Wei94]. Der Imaginärteil von w(z), $L(\alpha, u)$, ist für unsere Zwecke uninteressant. Für die Berechnung dieser Faddeeva-Funktion gibt es einen schnellen numerischen Algorithmus, der die Berechnung auf eine schnelle Fourier-Transformation zurückführt. Details sind in [Wei94] aufgeführt. In vorliegender Arbeit wird eine Implementierung von Ikuma [Ikuo8] verwendet.

Die Variable z errechnet sich zu

$$z = u + i\alpha = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\alpha_D} \left[i\alpha_L + (v - v_0) \right]$$
 (5.26)

und schließlich folgt für

$$I(\alpha, u) = \frac{1}{\alpha_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \operatorname{Re} w(z).$$
(5.27)

Für die Anpassung eines Peaks wird letztlich benutzt:

$$F(\nu) = F_0 \operatorname{Re} w(z) + r$$
 (5.28)

Der Amplitudenfaktor F_0 dient dazu F(v) auf die erhaltenen Daten zu skalieren, schließlich sind die Messdaten nicht auf eins normiert. Der Offset r beschreibt eine konstante Verschiebung der Daten auf der y-Achse (Untergrund Kap. 5.5.1.2). Analog wird eine um 15 GHz verschobenen Funktion für den anderen Peak verwendet.

5.3.3. Zur Kalibration und Stabilität des Setups

Um α_L am Beginn eines Messtages zu bestimmen, wird als Emissionsquelle $S(\nu)$ ein Single-Mode-Laser (New Focus Vortex 6000) verwendet, dessen spektrale Breite kleiner als 1 MHz ist. Dies ist viel kleiner als der freie Spektralbereich und kann mit einem δ -Peak angenähert werden:

$$S(\nu) = I_0 \,\delta(\nu - \nu_0) \tag{5.29}$$

Eingesetzt in Gl. (5.16) folgt:

$$A(p) = I_0 \widetilde{R}(\nu_0 - p) \tag{5.30}$$

Für eine δ -förmige Quelle entspricht der Antwortfunktion das Apparateprofil. Der hier verwendete Single-Mode-Laser emittiert bei $\lambda = 649.9$ nm und kann um 70 GHz verstimmt werden, was bei die-

ser Wellenlänge 0,1 nm entspricht. Diese Durchstimmbarkeit ist für die Kalibration nicht notwendig, war jedoch für die Anfertigung von Abb. 5.11 (b) nützlich. Die Wellenlänge dieses Laser ist nicht optimal, weil ja die Reflektivität der Spiegel für den Ba-Resonanzübergang bei 553,5 nm optimiert ist (Kap. 5.3.1), jedoch stand kein Single-Mode-Laser zur Verfügung, der näher an dieser Wellenlänge lag. Dieser Fehler ist angesichts der zu erwartenden deutlich größeren Verbreiterung durch den optischen Aufbau vernachlässigbar.

Zum Vorgehen: Anstatt einer Lampe wird der Single-Mode-Laser eingebaut und der Photomultiplier (Abb. 5.4) durch einen Halbleiterdetektor (EXFO DA-100) ersetzt. Die Intensität des Lasers ist für den Photomultiplier zu hoch. Während der Rampendurchläufe wird mittels verschiedener Mikrometerschrauben im Setup der Strahlengang so optimiert, dass die Interferenzpeaks möglichst hoch und schmal werden. Ist die Einstellung abgeschlossen, werden die Daten aufgezeichnet und mit einer Lorentzkurve angepasst, ähnlich wie bei der normalen Datenauswertung (Kap. 5.3.2.1). Die erhaltene Instrumentenverbreiterung lag stets unter 300 MHz.

Es kann auch ein Mehrmoden-Laser verwendet werden, sofern die Eigenfrequenzen der Resonatormoden weit genug auseinanderliegen, um nicht im FPI zu überlappen. Abb. 5.15 (b) ist mit einem handelsüblichen, grünen Laserpointer entstanden, es ergab sich ungefähr das gleiche α_L wie beim Single-Mode-Laser. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Verbreiterung für alle Peaks gleich ist.

Weiterhin wurde durch eine Messung von α_L am Beginn und Ende eines Messtages festgestellt, dass sich die Instrumentenverbreiterung während eines Tages um gerade mal 0,02 GHz erhöht. Welchen Einfluss hat dies auf die Bestimmung der Ba-Temperatur?

Dazu wurden Messdaten A(p) simuliert. Zunächst wurde ein Dopplerprofil mit $\alpha_D = 0,64$ GHz berechnet (Abb. 5.16 (a)), was bei dem betrachteten Ba-Resonanzübergang 1500 K entspricht (Gl. (5.3)). Die-



Abb. 5.15.: Bestimmung der Instrumentenverbreiterung mittels Laser. Links: Da die spektrale Breite eines Single-Mode-Lasers viel kleiner als der freie Spektralbereich ist, entspricht den aufgezeichneten Daten direkt das Apparateprofil mit hier $\alpha_L = 286$ MHz. Rechts: Wenn die einzelnen Moden im FPI aufgelöst werden können, kann man auch einen Multimode-Laser verwenden, wie hier einen handelsüblichen Laserpointer.

se Temperatur wurde gewählt, um zu prüfen, ob eine Elektrode, die am Beginn eines Messtages als "rein verdampfend" eingestuft wurde (T=1500 K), am Abend dann durch eine Dejustierung der Anlage und einer folglich fehlerhaften Temperaturberechnung fälschlicherweise als "sputternd" eingestuft würde.

Dieses einmalig errechnete Dopplerprofil wurde nun mit einem Lorentzprofil (Apparateprofil) gefaltet (Gl. (5.16)) und mit statistischem Rauschen versehen. Das verwendete α_L wurde schrittweise erhöht, beginnend bei 0,275 GHz.

Anschließend wurden die simulierten Daten gemäß Kap. 5.3.2.1 mit konstantem $\alpha_L = 0,275$ GHz ausgewertet. Auf diese Weise wurde eine Dejustierung (z.B. durch Vibrationen oder thermische Ausdehnung) mit einem Ansteigen der Instrumentenverbreiterung als Folge nachgestellt.



Abb. 5.16.: Simulation der Auswirkung einer Dejustierung des Setups. Das Dopplerprofil für eine effektive Ba-Temperatur von 1500 K (links) wurde mit einem Apparateprofil gefaltet, dessen Verbreiterung schrittweise zunahm. Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem konstanten Profil (rechts). Auf diese Weise kann abgeschätzt werden, zu welchem scheinbaren Temperaturanstieg eine sukzessive Dejustierung des FPIs führt.

Ein Punkt in Abb. 5.16 (b) entspricht einer Mittelung über 5 Simulationen mit gleichem α_L . Aufgrund des Rauschens werden leicht unterschiedliche Temperaturen bestimmt.

Abb. 5.16 (b) entnimmt man, dass der Anstieg in der Instrumentenverbreiterung von 0,02 GHz einem Temperaturanstieg von rund 80 K entspricht. Dies ist klein im Vergleich zur Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung von rund 150 K bei realen Messungen, der sich aus dem Fehler von α_D in Kap. 5.3.2.1 ergibt.

5.4. Messergebnisse

An den Lampen aus Kap. 4.2.1 wurden phasenaufgelöste Messungen im FPI durchgeführt. Der Lampenstrom betrug $I_{eff} = 320$ mA. Zunächst erfolgten Messungen bei 25 kHz. Dabei konnte kein Bariumsignal aufgezeichnet werden. Erst bei einer Frequenz von 500 Hz war die Intensität des Bariums hoch genug, um nachgewiesen werden zu können. Solch ein Anstieg in der Ba-Intensität ist auch zu erwarten, denn einerseits ist bei niedrigeren Frequenzen die Hotspot-Temperatur höher [Wat95], sodass mehr Barium verdampft, andererseits steigt auch der Kathodenfall an [WM93], verbunden mit einer erhöhten Anregungsrate (Kap. 5.5.1.3). Für 500 Hz sind jedoch die Verhältnisse des normalen HF-Betriebes (Kap. 2.2) nahezu gegeben.

Beispielhaft ist in Abb. 5.17 eine Messung dargestellt. Die Ba-Temperatur vor der Elektrode stieg zu Beginn der Kathodenphase bei allen gemessenen Lampen sprungartig an, änderte sich im weiteren Verlauf nur wenig, um dann nahezu genauso sprungartig wieder abzufallen. Dies steht im Gegensatz zu Messungen an Stablampen, in denen die Ba-Temperatur dem Stromverlauf folgt (Abb. 5.2). Deswegen wurde über alle Werte gemittelt, die in der Kathodenphase 900 K überschritten hatten. Die Phasenauflösung besitzt so natürlich keine Aussagekraft mehr (vgl. Kap. 5.5.2.2). In der Anodenphase konnte kein Signal gemessen werden, weil die Anregungsbedingungen ungünstig sind und deswegen nur wenig Ba-Resonanzstrahlung emittiert wird (Kap. 5.5.1.1). Zudem ist die Barium-Atomdichte geringer, weil während der Anodenphase als Verlustmechanismus nur Verdampfung in Frage kommt (Kap. 5.5.1.3).

Das Ergebnis der jeweiligen Mittelung ist in der Abb. 5.18 gegen die gemessene Nullfeldemissionstemperatur (T_{ZFTE}) aus Kap. 4.2.3.3 aufgetragen. An einigen Proben sind auch Fehlerbalken eingezeichnet; sie stehen stellvertretend für typische Standardabweichungen bei der gerade erklärten Mittelung.

Die rote Linie stellt die Grenze zwischen beginnendem Sputtern und reinem Verdampfen dar (Kap. 5.1.2) und die schwarze Linie teilt die Elektroden gemäß ihrer Emissionstemperatur ein (Abb. 4.17 in Kap. 4.2.3.3). Dadurch entstehen vier Bereiche:



Abb. **5.17***.: Beispiel einer phasenaufgelösten Messung an der Elektrode* **11**<u>16</u> (*vgl. Kap.* **4.2.1**) *bei* 500 Hz. *In der Anodenphase ist die Ba-Intensität zu gering, als dass eine Temperatur berechnet werden könnte (Kap.* **5.5.1.3**).

Im Bereich ① finden sich Elektroden mit niedrigen Emissionstemperaturen, die jedoch im FPI kein, oder kein auswertbares Signal zeigten, weil das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht war. Bei diesen Lampen liegt vermutlich reines Verdampfung vor, das aber bei Triple-Wendeln mit diesem Aufbau nicht nachgewiesen werden kann (Kap. 5.5.1). Für diese Elektroden wurde eine Temperatur von 1400 K angegeben, eine typische Wendeltemperatur für rein thermische Emission [Garo8b].

Die Ergebnisse im Bereich ② sind widersprüchlich, denn einerseits liegen die erhaltenen Temperaturen im Bereich "gut", die FPI-Ergebnisse sprechen jedoch deutlich für Sputtern. Diese Resultate werden nicht weiter betrachtet. Stehen im Bereich ③ auch die Ergebnisse der beiden Messungen im Einklang, liegt dennoch keine Korrelation zwischen effektiver Ba-Temperatur und Emissionstemperatur vor, wie man zunächst denken könnte. Dass es bei näherem Hinsehen unwahrscheinlich ist, eine solche zu erhalten, zeigt Kap. 5.5.1.



Abb. 5.18.: Korrelationsplot zwischen FPI-Temperatur und T_{ZFTE}.

Die Elektroden in Bereich ④ schließlich waren im FPI nicht messbar, da der Hotspot nicht sichtbar war. In Ermangelung eines anderen Resultats wurden diese ebenso auf 1400 K gesetzt, wenn auch aufgrund ihrer hohen Austrittsarbeit (Abb. 4.17) Sputtern zu erwarten ist.

5.5. Anwendbarkeit und Aussagekraft des FPI

Im Abschnitt 5.1.2 wurde vorgestellt, wie vom Prinzip auf den Verlust von Emittermaterial geschlossen werden kann. Im vorigen Kapitel 5.4 wurde deutlich, dass Messungen an Triple-Wendeln nur bedingt gelungen sind. In diesem Abschnitt sollen zum einen Limitierungen der erfolgten Messungen, und zum anderen die Ergebnisse der erfolgreichen Messungen (Bereich ③) kritisch diskutiert werden. Schließlich soll bewertet werden, inwiefern Messungen mit dem Fabry-PerotInterferometer geeignet sind, den Verlust von Emittermaterial genauer zu verstehen. Dabei wird der Fokus auf die transmittierte Intensität (Kap.5.5.1.3) und die Breite der Linien (Kap. 5.5.2) gelegt.

Am Schluss werden Alternativen zum FPI aufgezeigt.

5.5.1. Ursachen für eine verminderte Empfindlichkeit

5.5.1.1. Theoretische Betrachtungen zur emittierten Intensität

Bislang wurde nur die Breite der Spektrallinien diskutiert, doch wenn erst gar keine Intensität in das FPI fällt, kann auch keine Linienbreite gemessen werden. In der Diskussion in Kap. 5.3.1 ist man von idealen Interferometern ausgegangen, in der Realität ist die transmittierte Intensität jedoch bedeutend kleiner (vgl. Kap. 5.5.1.3). Deswegen muss die einfallende Intensität groß genug sein.

Zudem stellt sich die Frage nach der Interpretation gemessener Intensitäten bei dem passiven Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie ganz allgemein, denn auch wenn Atome vorhanden sind, müssen diese erst einmal angeregt werden. Die Überlegungen im vorliegenden Abschnitt sind deswegen allgemein gehalten, und werden in den folgenden Abschnitten 5.5.1.2 und 5.5.1.3 auf die vorliegenden Untersuchungen angewendet.

Sei I_{λ} die über eine Linienbreite integrierte Strahlungsleistung bezogen auf das betrachtete Volumen. Für diese gilt dann [LL94, S.266]:

$$I_{\lambda} = k_D(\lambda) \, n_{Ba} \int_0^\infty 4\pi \, v^2 \, Q_{Ba^*}(p, n_e) \, \sigma_{Ba^*}(v) \, b_{\lambda} \, f_e(v) \, v \, dv \qquad (5.31)$$

Dabei ist $k_D(\lambda)$ die Detektorempfindlichkeit bei λ , vorliegend 553,4 nm, n_{Ba} die Dichte von Bariumatomen im Grundzustand, $Q_{Ba^*}(p, n_e)$ beschreibt den Anteil angeregter Atome, die unter Abgabe eines Photons relaxieren (Quantenausbeute), $\sigma_{Ba^*}(v)$ ist der Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines Barium-Atoms (Ba) vom Grundzustand in den angeregten Zustand Ba^{*} durch Elektronenstoß [CG76] und b_{λ} ist das Verzweigungsverhältnis [CG76] für die Emission eines Photons der Wellenlänge λ aus dem angeregten Zustand Ba^{*}.

Es gibt auch den Übergang 6s6p ${}^{1}P_{1}^{0} \longrightarrow 6s5d {}^{1}D_{2}$ bei $\lambda = 1499,985$ nm [Ral+11]. Das Verzweigungsverhältnis zwischen dem hier betrachteten Resonanzübergang und letzterem Übergang beträgt 600:1 [CG76], folglich kann b_{λ} hier eins gesetzt werden. Weiterhin bezeichnet p den Druck und n_{e} die Elektronendichte. Die Integration läuft über die Elektronengeschwindigkeiten v, dabei wird vorausgesetzt, dass deren Verteilung $f_{e}(v)$ isotrop ist¹².

Da im vorliegenden Fall ein Resonanzübergang in einer Niederdruckentladung betrachtet wird (*p* klein), kann auch $Q_{Ba^*} = 1$ gesetzt werden, d. h. alle angeregten Ba-Atome relaxieren unter Photonenabgabe. Ein Resonanzübergang ist ein Übergang, der im Grundzustand endet und ganz allgemein eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission besitzt [Bri12].

Stellen wir nun Gl. (5.31) vereinfacht dar:

$$I_{\lambda} = k_D(\lambda) \, n_{Ba} \left\langle X_{Ba} \left(n_e, T_e \right) \right\rangle \tag{5.32}$$

¹²Die hier angegebene Geschwindigkeitsverteilung $f_e(v)$ ist Lösung der Boltzmann-Gleichung (vgl. [Rai91, Kap. 5]). Allgemein ist $f_e(\vec{r}, \vec{v})$. Von \vec{v} gelangt man durch Übergang in Kugelkoordinaten zu $v = |\vec{v}|$. Da Isotropie vorausgesetzt wird, liefert die Winkelintegration den Faktor 4π .

Für die über das Beobachtungsvolumen gemittelte Anregungsratenkonstante $\langle X_{Ba} \rangle$ gilt folglich:

$$X_{Ba}(n_e, T_e) = 4\pi \int_{0}^{\infty} v^2 \sigma_{Ba^*} f_e(v) v \, dv \quad \text{mit} \quad \int_{0}^{\infty} 4\pi v^2 f_e(v) \, dv = n_e$$
(5.33)

Das letzte Integral stellt den Zusammenhang zur Elektronendichte n_e im Beobachtungsvolumen her. Ist $f_e(v)$ eine isotrope Maxwell-Verteilung [Rai91; SJB66] genügt zur Charakterisierung die Elektronentemperatur T_e .

Im Falle einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung kann man zur Elektronen-Energie-Verteilungsfunktion $g_e(u)$ mit der kinetischen Elektronenenergie $u = 1/2 m_e v^2$ übergehen [Broo5].

In dieser Darstellung gilt [Sig+10]:

$$\int_{0}^{\infty} \sqrt{u} g_{e}(u) \, du = n_{e} \text{ und } X_{Ba} = \frac{1}{n_{e}} \sqrt{\frac{2}{m_{e}}} \int_{0}^{\infty} u \, \sigma_{Ba^{*}} g_{e}(u) \, du \quad (5.34)$$

Die Entladungsbedingungen beeinflussen entscheidend $f_e(v)$ bzw. $g_e(u)$ und damit X_{Ba} (Abb. 5.19). Deswegen muss in Gl. (5.32) eine Veränderung von I_{λ} nicht notwendigerweise von einer Änderung in n_{Ba} herrühren [LL94].

In der wichtigsten Konsequenz führt die Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen dazu, dass bei den Messungen die effektive Barium-Temperatur nie in der Anodenphase bestimmt werden konnte (z. B. Abb. 5.17), obwohl die Ba-Dichte während der Anodenphase höher als in der Kathodenphase ist [Had+07a] (cf. Kap. 5.5.2.1).

Schwankungen in T_e und n_e während einer Periode des Lampenstromes, besonders stark in der Nähe der Elektrode [Garo8a], führen zu erheblichen Änderungen der Anregungsrate. Beide durchlaufen in





(a) X_{Ba} für 10 V Kathodenfall (reine Verdampfung)

(b) X_{Ba} für 20 V Kathodenfall (zusätzliches Sputtern)

Abb. 5.19.: Veranschaulichung von X_{Ba} aus Gl. (5.34). Dargestellt ist bei 0,5 mm vor der Brennfleckoberfläche der isotrope Teil der Elektronenergieverteilung $g_e(u)$ für ein Gemisch aus 90 % Ar und 90 % Kr + Hg mit 210 Pa im Gegensatz zum vorliegenden reinen Ar mit 330 Pa [Sig+10]. Links für eine Kathodenfallspannung von 10 V und rechts für 20 V. Weiterhin ist jeweils der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{Ba^*}(v)$ für die Anregung eines Ba-Atoms aus dem Grundzustand in den Resonanzzustand $6s6p^{1}P_{1}^{0}$ dargestellt. Dabei wurden die Werte aus [CG76] im gleichen Energiebereich aufgetragen (die Verbindung durch gerade Linien dient lediglich der besseren Darstellung). Der grau-gefärbte Bereich steht für X_{Ba}, für das nur Energien oberhalb der Anregungsenergie $U_{\rm s} = 2,24 \, {\rm eV}$ einen Beitrag liefern. Der Faktor u aus dem Faltungsintegral wurde nicht berücksichtigt. Deutlich erkennbar ist, wie aufgrund einer Vielzahl inelastischer Stöße (Anregung, Ionisation) mit Gas-Atomen eine deutliche Abweichung von einer Maxwell-Verteilung vorliegt. Der Peak bei 10 V bzw. 20 V ist von den "monoenergetischen" Elektronen verursacht, die im Kathodenfallraum keinen Stoß erlitten hatten und deswegen auf die volle Kathodenfallspannung beschleunigt wurden (Kap. 2.2) [Sig+10].

der Anodenphase ein Minimum, so finden kaum Anregungsprozesse statt und deswegen kann bei der phasenaufgelösten Messung in der Anodenphase nichts detektiert werden.

Für die Diskussion der Limitierungen der Fabry-Perot-Messungen ist wichtig, den Unterschied in X_{Ba} bei den betrachteten Ba-Verlustprozessen Verdampfen und Sputtern zu kennen. In Abb. 5.19 ist X_{Ba} durch die graue Einfärbung für eine Kathodenfallspannung von 10 V veranschaulicht, bei der Ba nur verdampft (Abb. 5.19 (a)) und für 20 V, bei der auch Sputtern auftritt [Sig+10]. Man sieht, dass beim Verdampfen X_{Ba} geringer ist, und deswegen gemäß Gl. (5.32) im Falle der reinen Verdampfung mit einer geringeren Intensität zu rechnen ist (Kap. 5.5.1.3).

5.5.1.2. Erhöhter Untergrund im Signal

Wir wollen nun die in Gl. (5.32) vorkommenden Größen am vorliegenden Versuchsaufbau diskutieren.

Beginnen wir mit $k_D(\lambda)$: Damit Strahlung überhaupt detektiert wird, muss zunächst die Nachweisschwelle des Detektors überschritten werden. Durch die Verwendung eines Photomultipliers mit kleinem Dunkelstrom und dem Stromverstärker (Abb. 5.4) stellt dies vorliegend keine Einschränkung dar.

Daneben muss ein auswertbares Signal sich weit genug vom Untergrund abheben, d. h. das Signal-Rausch-Verhältnis muss groß genug sein, um eine sinnvolle Auswertung zuzulassen, wie hier in Form der Temperaturberechnung.

In Abb. 5.20 sind Interferometersignale für eine Messung an einer stabförmigen Leuchtstofflampe (Stablampe) mit Stabwendel und einer Kompaktlampe mit Triple-Wendel dargestellt (Abb. 3.1). Beide Messungen wurden ohne den zusätzlichen Interferenzfilter durchgeführt, um die Hg-Linie abzuschirmen (Kap. 5.2.2.3). Nun wird der Fußpunkt der Peaks als Untergrund definiert. Bei einer Kompaktlampe ist der Untergrund ca. dreimal höher als bei der Stablampe.



Abb. 5.20.: Interferometersignale für Stablampe (Durchmesser 25,4 mm, 75 mA Entladungsstrom) und Kompaktlampe (Durchmesser 17,3 mm, 320 mA Entladungsstrom). Beide Lampen zeigten Ba-Temperaturen über 2000 K. Bei geringerem Durchmesser ist ein deutlich höherer Untergrund im detektierten Photostrom im Detektor auszumachen.

Dies liegt vermutlich am kleineren Durchmesser der hier verwendeten Dulux®-Lampen von 17,3 mm (Kompaktlampe) im Gegensatz zu den 25,4 mm der Stablampe. Je geringer der Rohrdurchmesser, desto höher sind Verluste aufgrund ambipolarer Diffusion. Den erhöhten Ladungsträgerverlust muss eine gesteigerte Ionisationsrate wettmachen [Way71], und f_e sich zu höheren Geschwindigkeiten verschieben, was einem Anstieg in T_e gleichkommt. Wegen Gl. (5.32) steigt die Anregung von Quecksilber, was letztendlich einen Anstieg der Hg-Linie und ihrem Untergrund bedeutet (siehe Kap. 5.2.2.3).

Dies konnte experimentell bestätigt werden: Unter Verwendung des Ba-Interferenzfilters wurde der Strom einer Kompaktleuchtstofflampe im Bereich von 30-130% des Nennstromes mit einer Periodendauer von 1s amplitudenmoduliert. Die Ba-Peakhöhe und auch die Höhe des Untergrundes gingen dabei synchron zum Lampenstrom. Eine Erhöhung des Stromes geht wie eine Verringerung des Durchmessers mit steigendem T_e einher [Way71; Braoo]. Beim gleichen Versuch mit einer Stabwendel war solch eine Änderung des Untergrundes nicht auszumachen. Da mit einem kleineren Effektivwert des Stroms auch eine geringere mittlere Elektronendichte einhergeht, wird weniger Hg angeregt [Way71] und der Hg-Peak bei der Stabwendel in Abb. 5.20 ist fast nicht auszumachen.

5.5.1.3. Geringe Intensität bei reiner Verdampfung

Der Untergrund bei der Stablampe stellt gewissermaßen eine untere Grenze für die Empfindlichkeit des gesamten FPI-Setups dar. Nimmt man nun diese untere Grenze des Photostromes von ca. 30 nA (Abb. 5.20) und berücksichtigt die Eigenschaften des Versuchsaufbaues (Empfindlichkeit und Gain des Photomultipliers R3896, Transmission des gesamten Aufbaues¹³ von ca. 25%, Abbildung des Hotspots durch L1 mit Brennweite f=100 mm und Durchmesser 5 cm) schätzt man als untere Grenze für die einfallende, spektrale Strahldichte des Ba-Resonanzüberganges $0, 6 \cdot 10^{-7} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr})$ ab.

Eine typische Ba-Emission des Hotspots bei einer Stablampe mit Stabwendel liegt im Normalbetrieb (nur Verdampfung) bei $0,8 - 1,3 \cdot 10^{-7}$ W/(cm² sr) [Sko12]. Wir liegen demnach schon bei der Stabwendel an der Grenze, um Verdampfen von Emitter im Normalbetrieb nachzuweisen. Nur durch die Mittelung über 512 Durchläufe, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis um einen Faktor von ca. $\sqrt{512}$ sinkt, kann überhaupt ein auswertbares Signal erhalten werden. Hadrath und Garner ist es in [HG10] gelungen, in einer Stablampe reines Verdampfen nachzuweisen.

¹³Diese hängt natürlich in hohem Maße davon ab, wie gut die parallele Ausrichtung der FPI-Spiegel ist.

Die Art des Ba-Verlustes ist eng mit n_{Ba} und X_{Ba} (Gl. (5.32)) verknüpft: Die Verlustrate von Barium durch bloßes Verdampfen ist sehr gering [Way71, S. 107 f.]. Die Elektronentemperatur und damit die Anregungsrate ist eine Funktion des Kathodenfalles [Garo8a], weil anschaulich gesagt, die Elektronen in einem größeren elektrischen Feld stärker beschleunigt werden (cf. Kap. 5.1.1). Bei reinem Verdampfen ist der Kathodenfall klein (ca. 10 V) und eine geringe Ba-Anregungsrate zu erwarten (Abb. 5.19 (a)), I_{λ} wird klein.

Sputtern (und übermäßiges Verdampfen) ist mit einem höheren Materialabtrag verbunden, deswegen steigt n_{Ba} an. Damit Sputtern auftritt, muss ein erhöhter Kathodenfall vorliegen. Man nimmt an, dass er über einer Schwelle von leicht unter 20 V liegt [Garo8b]. Deswegen ist zu erwarten, dass die Energieverteilung der Elektronen zu höheren Energien hin verschoben ist und mehr Atome angeregt werden (Abb. 5.19 (b)). Weil folglich beim Sputtern n_{Ba} und $X_{Ba}(n_e, T)$ in Gl. (5.32) ansteigen, sollte I_{λ} (registrierte Intensität) größer als beim Verdampfen sein.

Bei der Kompaktlampe liegt der Untergrund drei- bis viermal höher, deswegen kann bei diesem Lampentyp reine Verdampfung nicht nachgewiesen werden; die damit verbundene Ba-Intensität ist einfach zu gering, um über den Untergrund hinauszuragen.

In Abb. 5.21 sieht man oben nochmals den Temperaturverlauf über die Kathodenphase für eine Stablampe, bei der Sputtern festgestellt wurde. Unten ist die Peakhöhe der Ba-Peaks zur jeweiligen Phasenlage angegeben (vgl. Abb. 5.2). Darin sind die gerade angestellten Überlegungen nochmals graphisch dargestellt. Die rote und die blaue Linie zeigen wiederum den Untergrund für die beiden Wendeltypen, die gestrichelte Linie stellt eine Verknüpfung von Sputtergrenze und Photostrom (Strahlungsleistung) her, um die Schwierigkeiten bei dem kleineren Lampendurchmesser zu veranschaulichen.



Abb. 5.21.: Nachweisgrenzen für die Verwendung des FPIs bei den beiden Lampentypen. Aufgrund des hohen Untergrundes lassen Kompaktlampen nur ein Signal zu erwarten, wenn die Elektrode sputtert.

Mit Hilfe von Abb. 5.21 kann man auch erklären, warum in Abb. 5.18 nur Elektroden im FPI erfolgreich geprüft werden konnten, bei denen die Ba-Emission aufgrund Sputterns hoch genug war (Bereich ③), sofern der Brennfleck überhaupt abgebildet werden konnte (Abb. 5.22). Lampen mit guter Wendelqualität wurden vom Untergrund überdeckt (rote Linie in Abb. 5.21).

Im Übrigen wurde bei Stablampen, deren Elektroden korrekt formiert wurden, nur dann Sputtern festgestellt, wenn sie bei niedrigem Lampenstrom betrieben wurden (vgl. auch [HG10]). Deswegen ist in Abb. 5.20 für die Stabwendel auch der niedrige Strom von 75 mA angegeben.

Bei einer sputternden Lampe sollte durch Zuheizung die Sputterrate wieder zurückgehen, weil der Anteil des Lampenstroms an thermisch emittierten Elektronen zunimmt. Dies kann indes nicht aus der bloßen Peakhöhe abgeleitet werden, denn dazu müssten bei der gleichen



Abb. 5.22.: Ein Hotspot bei der Triple-Wendel, aufgenommen mit lediglich $I_d = 100 \text{ mA}$ zur besseren Sichtbarkeit (vgl. Abb. 4.5 (a)). Bei Triple-Wendeln kann der Hotspot auch hinter einer Windung versteckt liegen. Eine Messung ist dann unmöglich. Dies sind die Lampen in Abb. 5.18, Bereich (4).

Phasenlage absolut gleiche Plasmabedingungen vorliegen, aber gerade diese werden durch das Zuheizen verändert. Durch Zuheizen sinkt zum einen die Kathodenfallspannung vom Betrag her [Groo7], zum anderen verschiebt sich die Phasenlage, bei der die Kathodenfallspannung stark zu steigen beginnt [Garo8a; Had+07b], um genügend feldunterstützte Elektronemission zu liefern (Brennfleckentstehung in Kap. 4.1.2).

Bei einer solchen Plasmamodulation, wie sie durch Zuheizen bewirkt wird, lässt nur eine über die komplette Kathodenphase aufintegrierte Ba-Peakhöhe den Schluss zu, dass mit steigender Zuheizung zunächst die Zahl an gesputterten Atomen zurückgeht, und dann die Zahl verdampfter Atomen ansteigt [HG10]. In der vorliegenden Arbeit ist die Höhe der Peaks nicht weiter betrachtet worden.

5.5.2. Aussagekraft der Linienbreiten

5.5.2.1. Folgerungen aus dem Barium-Transport in der Nähe des Brennflecks

In den letzten Kapiteln wurde wiederholt mit der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen $f_e(v)$ bzw. deren Energieverteilung $g_e(u)$ (Kap. 5.5.1.1) argumentiert. Nun soll der Blick wieder auf die Geschwindigkeitsverteilung der Ba-Atome $f_{Ba}(v)$ gerichtet sein:

Die Idee hinter den FPI-Messung (Kap. 5.1.2) ist, aus der Dopplerbreite der Ba-Resonanzlinie auf eine effektive Ba-Temperatur zu schließen und daraus über den Verlustmechanismus, Sputtern oder reine Verdampfung, zu entscheiden.

Die effektive Ba-Temperatur wiederum kann mit $f_{Ba}(v)$ identifiziert werden, die vorliegend maxwellverteilt angenommen wird. Allerdings ist $f_{Ba}(v)$ wesentlich mit dem Transportproblem des Bariums im Hot-Spot-Bereich [Sig+10] verknüpft, so dass n_{Ba} orts- und zeitabhängig wird.

Die Ba-Dichte fällt aufgrund von Diffusionsprozessen exponentiell mit der Entfernung vom Brennfleck ab, die mittlere Abfalllänge liegt bei ca. 2 mm. Dies ist aus Absorptionsmessungen [Dra94], bzw. LIF-Messungen (Laser induced fluorescence) [Rac+09] bekannt. Diese Messungen wurden durchgeführt bei rein thermischem Verdampfen ohne Einfluss des Plasmas.

Mit Plasma ist in der Kathodenpase sogar mit einer noch geringeren Ba-Konzentration zu rechnen: In der Kathodenphase besitzen n_e und T_e ein Maximum, deswegen werden sehr viele Ba-Atome ionisiert, so dass n_{Ba} im betrachteten Volumen sogar sinkt [Had+07a]. Die Nachlieferung von Ba durch Verdampfen bleibt konstant, weil sich die Hotspot-Temperatur bei den hier vorliegenden Frequenzen nicht ändert. Dafür ist die Wärmekapazität der Wendel zu groß [Garo8a] (auch Kap. 4.3.2). Die genaue Ausrichtung des Brennfleckes auf die Lochblende (Abb. 5.4) wird nur "per Auge" durchgeführt. Der Abstand des detektierten Volumens vom Brennfleck wird von Messung zu Messung unterschiedlich sein. Allein deswegen ist die Bariumdichte von Messung zu Messung verschieden. Liegt der Hotspot ungünstig, z. B. innen in der Windung (vgl. Abb. 5.22), passiert es leicht, dass gar kein Ba mehr nachgewiesen werden kann.

Die Beobachtung der Hotspot-Region stellt sich schematisch (Abb. 5.23) so dar:



Abb. 5.23.: Illustration der Verhältnisse in der Nähe des Hot-Spots. Dort finden Stöße zwischen Barium (blau) und überwiegend Edelgasatomen (rot) statt, nur zu einem geringen Anteil mit Quecksilber (grün). Die mittlere freie Weglänge ist klein im Vergleich zu dem beobachteten Gebiet, wie es durch die Abbildung auf die Lochblende mit $d = 100 \,\mu\text{m}$ begrenzt wird.

Wenn ein Bariumatom mit der Masse m_{Ba} von der Elektrode freigesetzt wird, stößt es nach einer mittleren freien Weglänge *s* mit einem Atom aus der Lampenfüllung zusammen. Im Folgenden werde nur die Konzentration von Argon (n_{Ar}) betrachtet, da die Konzentration von Hg im Vergleich dazu vernachlässigt werden kann. Für s gilt

$$s = \frac{1}{n_{Ar}\sigma_{Ba}}$$
 mit (ideales Gasgesetz) $n_{Ar} = \frac{p}{k_B T}$. (5.35)

Mit dem Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag von $\sigma_{Ba} = 5,72 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ [HG10], einem Lampenfülldruck *p* von 333 Pa und einer Temperatur in unmittelbarer Nähe des Brennfleckes von 1000 K erhält man 7,25 µm. Hierbei wird vereinfachend thermisches Gleichgewicht unmittelbar vor dem Brennfleck angenommen, um die obige Gleichung verwenden zu können. Dies ist natürlich schon allein wegen der auf den Brennfleck einströmenden Ionen (Brennfleckentstehung in Kap. 4.1.2) nicht mehr gegeben.

Beim Stoß mit einem Grundgas-Atom der Masse m_{Ar} verliert es im Mittel [CL30] rund

$$\chi = \frac{2m_{Ar}m_{Ba}}{(m_{Ar} + m_{Ba})^2} = 35\%$$
(5.36)

seiner kinetischen Energie.

Wenn das Atom durch Sputtern die Elektrodenoberfläche verlässt, dann müsste man eine effektive Temperatur bestimmen, die der Sublimationsenergie von Barium entspricht (Kap. 5.1.2). Jedoch wurde eine effektive Temperatur von 37.800 K, der einer Sublimationsenergie von 3,26 eV/Teilchen entspricht [HG10], nie gemessen.

Die Ursache dafür ist, dass das abgesputterte Teilchen im Gasraum im Mittel alle 7,25 µm einen Stoß erfährt; nach zwei Stößen hat es die Hälfte seiner Energie bereits verloren. Die Bewegungsenergie wird folglich rasch thermalisieren und je nachdem, wie exakt das Beobachtungsvolumen auf dem Brennfleck liegt, misst man eine mehr oder weniger hohe Restenergie, schon allein deswegen, weil der Durchmesser des Beobachtungsvolumens (100 $\mu m)$ viel größer als die mittlere freie Weglänge ist.

Es ist also gar nicht verwunderlich, dass in Abb. 5.18 keine Korrelation zwischen T_{ZFTE} , was sich in eine Austrittsarbeit Φ_A umrechnen lässt (Abb. 4.17), und der effektiven Ba-Temperatur gefunden werden kann. Noch dazu ist das Ablösen von Ba-Atomen durch Sputtern ein Schwellwertprozess, d. h. erst wenn die einfallenden Ionen eine bestimmte Mindestenergie überschritten haben, kann eine Ablösung von Substratatomen erfolgen (cf. Kap. 5.1.2).

5.5.2.2. Kritische Betrachtung der Phasenauflösung

Die stattfindende Thermalisierung schränkt auch die Aussagekraft der Phasenauflösung ein.

Ist während einer Lampenphase einmal eine Temperatur über den besagten 2000 K (Kap. 5.1.2) gemessen worden und ändert sie sich dann oder sinkt gar unter die Sputterschwelle, dann sind dafür vermutlich Änderungen in den Relaxationsbedingungen verantwortlich; Rückschlüsse auf Änderungen in der Sputterrate sind nicht möglich.

Wegen der Überlegungen in Kap. 5.5.1.3 ist auch eine zusätzliche Auswertung der Peakhöhe wenig zielführend. Man kann eine Elektrode lediglich als "gut", d. h. genügend emissionfähig, betrachten, wenn sie während der ganzen Phase keine hohen Temperaturen zeigt. Um aus den phasenaufgelösten Messungen Rückschlüsse auf die Verhältnisse an der Elektrode ziehen zu können, muss unbedingt der Ba-Transport berücksichtigt und Ba-Flüsse berechnet werden [Sig+10; HG10].

Da die emittierte Intensität an der Nachweisschwelle liegt, muss über viele Durchläufe gemittelt werden, um überhaupt Daten auswerten zu können.

Weiterhin wurde bereits beschrieben, wie sensitiv Intensität und Linienbreite auf Abstandsänderungen zum Brennfleck sind. Kleine (periodische) Verlagerungen des Brennfleckes während des Betriebs überdecken dann völlig die Einflüsse, die sich durch die veränderte Phasenlage in Lampenstrom und -spannung ergeben würden, sodass die Schwankungen im Signal (Abb. 5.17), nicht mehr interpretierbar sind. Gerade bei Elektroden mit hoher Austrittsarbeit, wie es auch hier der Fall ist, treten häufig Änderungen der Brennfleckposition auf [Kra51].

Die Phasenauflösung besitzt insgesamt nur wenig Aussagekraft: Kurzzeitige Schwankungen, kleiner als 1 s, werden nämlich gar nicht erst aufgezeichnet, weil ein Rampendurchlauf bereits so lange dauert, und längerfristige führen nur zu einem Mittelwert, der die Phasenauflösung zunichte macht.

Bei höheren Betriebsfrequenzen ist eine Phasenauflösung gar nicht mehr sinnvoll. Der Betrieb bei erhöhten Frequenzen bringt im Vergleich zum Betrieb an Netzfrequenz einen deutlichen Zugewinn an Effizienz und Lebensdauer (Kap 2.2). Wie [HG10] zeigen konnten, wird bei hoher Frequenz in Anoden- und Kathodenphase eine nahezu konstante Temperatur bestimmt. Dies liegt vermutlich daran, dass dann Periodendauer des Stroms und typische Ba-Transportzeiten in der gleichen Größenordnung liegen (Vortrag zu [Garo5]).

5.5.2.3. Bemerkungen zur Liniensymmetrie

Theoretisch müsste ein veränderter Freisetzungsmechanismus des Bariums auch in den Interferogrammen sichtbar werden. Man ging in Kap. 5.1.2 davon aus, dass bei der Verdampfung ein thermisches Gleichgewicht vorliegt und das Abdampfen der Atome in alle Richtungen isotrop verläuft. Beim Sputtern sollte es aber eine Vorzugsrichtung geben.

Da nun aber, wie weiter oben bereits angemerkt die Geschwindigkeitsverteilung direkt in die Quellfunktion eingeht, sollten auch asymmetrische Peaks in den Interferogrammen sichtbar werden, zumindest wenn man unterschiedliche Komponenten der Geschwindigkeit v_t (Kap. 5.1.2) wählt. Dies kann z. B. durch eine Veränderung der Lage von Elektrode zur Lochblende geschehen. Solche Asymmetrien sind bislang nicht gefunden worden.

Vermutlich ist bislang die Thermalisierung (vgl. Kap. 5.5.2.1) zu stark, weil nur ein sichtstrahlintegriertes Signal über alle Ba-Atome im Beobachtungsvolumen gemessen wird.

5.6. Alternativen für das FPI

Wie oben dargestellt, schränkt das starke Untergrundrauschen die Empfindlichkeit des FPI-Aufbaus ein. Aufgrund der vielen notwendigen Mittelungen sind aussagekräftige Messungen auf der Zeitskala der Lampenbetriebsfrequenz nicht möglich.

Neben der Empfindlichkeit ist auch der auflösbare Temperaturbereich des FPIs beschränkt. Die Instrumentenverbreiterung liegt, wie in Kap. 5.3.1 bemerkt, in der gleichen Größenordnung wie die hier erwarteten Dopplerverbreiterungen. Die Temperatur der Grundgasatome liegt aber nur unwesentlich über der Zimmertemperatur. Wenn nun Ba nach vollständiger Thermalisierung diese Temperatur angenommen hat, wird die Dopplerbreite kleiner als die Instrumentenverbreiterung. Eine Temperaturbestimmung ist dann nicht mehr möglich.

Ein großer Nachteil der passiven optischen Emissionsspektroskopie besteht im Einfluss des Plasmas (Gl. (5.32)), das eine einfache, direkte Bestimmung von Teilchendichten verbietet. Gerade für die Untersuchung von Transportprozessen ist die Kenntnis von absoluten Dichten der untersuchten Spezies nötig [Sig+10].

Dies kann durch aktive spektroskopische Verfahren [Fano6] erreicht werden, bei denen Lichtenergie in das System eingekoppelt wird. Für Ba-Atome in der Elektrodenregion wurde dies mit Hilfe von laserinduzierter Fluoreszenz durchgeführt [Had+07a].

In einer Niederdruckentladung befinden sich nahezu alle Atome im Grundzustand. Nimmt man nun eine intensive Lichtquelle wie den Laser, werden alle Atome in einen spezifischen Zustand angehoben, nämlich gerade dem, der der Laserwellenlänge entspricht. Die angeregten Atome relaxieren in einen weiteren Zustand und aus dem Fluoreszenzsignal kann die Grundzustandsdichte errechnet werden [Hado6].

Bei der Absorption ist die Fläche unter der Kurve des Absorptionssignals der Zahl der absorbierenden Atome [Demoo] proportional, sofern man einen Resonanzübergang betrachtet.

Bestimmungen der Ba-Grundzustandsdichte mit Hilfe einer Ba-Hohlkathodenlampe (vgl. Kap. 5.2.2.1) wurden in [Shi93; Dra94] durchgeführt, zeitaufgelöste Messungen der effektiven Barium-Temperatur während des nicht-vorgeheizten Starts von Leuchtstofflampen mit Hilfe von Laser-Absorptionsmessungen sind in [Garo5] dargestellt.

Um Laser-Absorptionsmessungen durchführen zu können, muss die Laserstrahlung über den betrachteten Übergang gescannt werden. Gerade durchstimmbare Laserdioden entwickelten sich in den letzten Jahren sehr weiter [NJ13] und vielleicht stehen auch bald für den hier betrachteten Ba-Resonanzübergang Laser-Dioden zur Verfügung. Mit einem solchen empfindlichen System könnten dann womöglich gar zu erwartende Asymmetrien in den Absorptionsprofilen (Kap. 5.5.2.3) nachgewiesen werden, zumal erwartungsgemäß nicht so viele Mittelungen notwendig sein sollten.
6. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektrodenregion in Kompakt-Leuchtstofflampen untersucht. Diese Region ist als Schnittstelle zwischen Gas und Festkörper der wichtigste Teil einer Gasentladung überhaupt, in dem eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Plasma vorkommen. Die wichtigsten darunter sind Patch- und Schottky-Effekt. Diese werden von elektrischen Feldern in der Nähe der Elektrode verursacht, und dienen dazu die rein thermische Emission (Kap. 4.1.2) so zu variieren, dass zu jeder Phasenlage des Wechselstroms, der für den Lampenbetrieb verwendet wird, jeweils genügend Elektronen für den geforderten Lampenstrom emittiert werden.

Die Elektrode in einer Leuchtstofflampe ist eine Oxidkathode, der gleiche Elektrodentyp, der auch in Fernsehröhren vorkommt. Im Unterschied zu letzteren Elektroden, die von einer zusätzlichen Spannungsquelle geheizt werden, liegen in Niederdruckentladungslampen selbstgeheizte Elektroden vor, d. h. sie werden durch den Strom, der auch für die Aufrechterhaltung der Entladung notwendig ist, auf die notwendige Emissionstemperatur gebracht (Kap. 4.1.2). Dies ist eine wesentliche Bedingung für eine einfache Handhabung und für Energie-Effizienz. Dafür muss einerseits die Austrittsarbeit der Elektroden gering sein und der ohmsche Widerstand hoch genug, beides Voraussetzungen, die von einer halbleitenden Oxidschicht (Emitter) erfüllt werden.

In der Leuchtstofflampe besteht diese aus Oxiden der Erdalkalimetalle Barium, Calcium und Strontium, wobei für die Absenkung der Austrittsarbeit im wesentlichen BaO verantwortlich ist. BaO für sich ist aufgrund der großen Bandlücke eigentlich ein Isolator und erhält die halbleitenden Eigenschaften erst durch eine chemische Reaktion mit dem Auflagemetall Wolfram, bei der im Material Sauerstoff-Fehlstellen entstehen, gleichbedeutend mit einem Bariumüberschuss. Dabei entsteht eine Sperrschicht aus Wolframaten. Auf diese Art kommt die sogenannte "Aktivierung" des Materials zustande. Diese geschieht bereits während der Herstellung der Elektrode. Da während des Betriebs beispielsweise durch Verdampfung Ba verloren geht, muss diese Reaktion auch während des Lampenlebens weiterlaufen.

Weil die genannten Oxide hygroskopisch sind, werden auf das Wolfram zunächst die entsprechenden Karbonate aufgebracht, die dann direkt in der späteren Lampe in die Oxide umgewandelt werden. Dieser Vorgang heißt Formierung. Gleichzeitig findet auch die Aktivierung statt. Die notwendige Temperaturerhöhung wird durch ohmsche Heizung eines durchfließenden Stromes erreicht.

Die Idee bei der Probenpräparation war, durch Variation von Dauer und Höhe des Formierstroms (Formierschema) unterschiedliche Elektroden herzustellen. Dies geschah in vier Gruppen mit unterschiedlichem Formierschema.

Im ersten experimentellen Teil der Arbeit sollte die Emissionsfähigkeit der Elektroden mit Hilfe der thermischen Emission untersucht werden.

Bei der Wahl des Messverfahrens war ein Kriterium, dass die Lampen nicht zerstört werden sollten, weil im Anschluss daran noch Messungen im Betrieb erfolgen sollten. Eine weitere Anforderung bestand darin, die Variation des Emissionsstroms durch den angesprochenen Patch- bzw. Schottky-Effekt auszuschließen, d. h. die elektrische Feldstärke vor der Kathode sollte Null sein (Nullfeldbedingung). Aufgrund der Elektrodengeometrie ist eine Messung der Feldstärke vor der Elektrode nur äußerst ungenau möglich. Diese Anforderungen erfüllt ein Verfahren nach Waymouth [Way60], das auf die Detektion von Radiofrequenz-Strahlung aus der Elektrodenregion beruht.

Als Vergleichskriterium wurde in einer Vorcharakterisierung die Temperatur T_{ZFTE} (ZFTE: zero field thermionic emission) bestimmt, bei der die hergestellten Elektroden einen Strom von 11 mA rein thermisch liefern können. Die Heizleistung wird bei diesen Untersuchungen von einer externen Stromquelle aufgebracht. Der im Gegensatz zum normalen Betriebsstrom von ca. 300 mA niedrige Entladungsstrom wurde gewählt, um eine zusätzliche Heizung durch denselben möglichst gering zu halten. So wird auch der Fehler bei der Temperaturberechnung über das Verhältnis von Warm- zu Kaltwiderstand der Wolframwendel geringer, weil der Warmwiderstand aus Zuheizstrom und -spannung ermittelt wird.

Das Ergebnis war, dass die Streuung von T_{ZFTE} der Elektroden innerhalb der gleichen Gruppe so groß war, dass anhand der Emissionstemperaturen keine Zuordnung zu einem bestimmten Formierschema möglich war. Als Grund dafür wurde der stark streuende Energie-Eintrag während des Formierens ausgemacht. Dieser ist vermutlich eine Folge der Herstellung von Hand, wodurch der Kaltwiderstand der Elektroden und die aufgebrachte Emittermenge streut. Auf diese Weise wurden größere Unterschiede in der Aktivierung verursacht als durch die unterschiedlichen Formierschemata.

Letztlich wurden die Elektroden nur in "gut" und "schlecht" eingeteilt. Dazu diente eine Grenztemperatur von 1100 K, die in Einklang mit Ergebnissen der Charakterisierung des Barium-Verlustes (Kap. 5.1.1) stand. Um ein Material gewöhnlich zu charakterisieren wird die Austrittsarbeit (Kap. 4.1.1) angegeben. Bei deren Ermittlung mit dem Richardson-Verfahren (Kap. 4.1.4.2) werden für mehrere Emissionsströme die notwendigen Temperaturen bestimmt und aus der Steigung einer Richardson-Auftragung die Austrittsarbeit berechnet.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Pau10] wurde dies bereits bei Lampenelektroden durchgeführt und dabei unrealistisch kleine Austrittsarbeitswerte von unter 1 eV erhalten. In der vorliegenden Arbeit sollte dem gründlich nachgegangen werden.

Bisher wurde nicht beachtet, dass man aus der Steigung in einem Richardson-Plot nur eine auf T = 0 K extrapolierte Austrittsarbeit Φ_R erhält, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit der realen Austrittsarbeit Φ_A so hoch (ca. $0, 5 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$), dass bei der Elektrodenbetriebstemperatur von über 1000 K Φ_A um wenigstens 0,5 eV unterschätzt wird.

Diese Temperaturabhängigkeit wurde berücksichtigt, indem aus der zusätzlichen Auswertung des Achsenabschnittes im Richardson-Plot ein Temperaturkoeffizent α gewonnen wurde. Im Rahmen dieser Austrittsarbeitsuntersuchungen wurde die Nullfeldbedingung aus einer Änderung der sichtbaren Entladungsstruktur abgeleitet. Das Verfahren stützt sich dabei auf Beobachtungen, die bereits von Wehnelt [Weho4], dem "Erfinder" der Oxidkathoden 1904 gemacht wurden. Die Übereinstimmung des damit erhaltenen Richardson-Plots mit dem aus oben genannten Verfahren nach Waymouth erhaltenen wurde gezeigt.

Unter Berücksichtigung von α (Gl. (4.21)) liegt $\Phi_A = \Phi_R + \alpha T_{ZFTE}$ zwischen 1,37 und 2,46 eV, durchaus realistische Werte, jedoch liegen für alle untersuchten Elektroden im Vergleich zur Literatur viel zu kleine Φ_R und zu große α vor. Als generelle Erklärung für diesen Fehler kann die ungenaue Temperaturbestimmung angesehen werden. Die Annahme, dass Entladungs- und Heizstrom unabhängig voneinander sind, war doch etwas optimistisch: Zum einen fließt vermutlich ein Teil des Heizstroms über das Plasma im Außenraum der Elektrode, zum anderen führt gerade bei den "schlechten" Elektroden der hohe Widerstand einer Wolframat-Schicht zwischen Wolfram und Oxid zu einer solch hohen Aufheizung, dass für sämtliche angeforderten Emissionsströme zwischen 10 und 45 mA die Temperaturen über 1000 K lagen. Für solche Temperaturen sind die Einstellzeiten für das temperaturabhängige Fehlordnungsgleichgewicht der Sauerstofffehlstellen so kurz, dass sich von Messpunkt zu Messpunkt die Austrittsarbeit an sich ändert, und den berechneten Φ_R und α keine Bedeutung mehr zugemessen werden kann.

Da sich im normalen Betrieb einer Leuchtstofflampe ein Brennfleck mit Temperaturen über 1200 K ausbildet, ist die Bestimmung dieser beiden Größen wenig aussagekräftig. Der bloße Vergleich von Emissionstemperaturen T_{ZFTE} für einen konstanten Strom, wie bei der Vorcharakterisierung geschehen, ist wohl das einzig Sinnvolle.

Weiterhin wurden Effekte diskutiert, die zu einem scheinbar erhöhten Temperaturkoeffizienten führen können. Dies sind neben der exponentiellen Abhängigkeit des Emissionsstroms von der Temperatur, die dazu führt, dass kleine Fehler in der Temperaturbestimmung große Fehlern in α verursachen, weitere Faktoren wie eine inhomogene Austrittsarbeit an der Oberfläche, die Reflexion an der Oberfläche für austretende Elektronen sowie eine von der Ruhemasse unterschiedliche effektive Elektronenmasse im halbleitenden Oxid.

Im zweiten experimentellen Teil der Arbeit sollte herausgefunden werden, wie sich eine unterschiedliche Emissionsfähigkeit auf den Verlust von Barium im Betrieb der Lampe auswirkt.

Im Betrieb ist die lokale Aufheizung der Elektrode am Brennfleck durch auftreffende Ionen von entscheidender Bedeutung. Ihre Energie erhalten sie im Kathodenfall (Kap. 2.2). Dadurch verdampft bei einer gut konditionierten Elektrode im normalen Betrieb das Barium von der Oberfläche, wodurch die Lebensdauer beschränkt ist. Die Elektrode ist ein selbstregelndes System, so dass in einem weiten Bereich auch Elektroden mit schlechter Emissionsfähigkeit den geforderten Strom zur Verfügung stellen können. Für eine schlechter emittierende Elektrode erhöht sich der Kathodenfall und die Ionen erhalten mehr Energie. Ab einer kritischen Kathodenfallspannung (ca. 16 V) kommt es jedoch zum Sputtern der Emitteroberfläche, wodurch der Emitterverlust stark ansteigt und die Lebensdauer fällt.

Deswegen sollte untersucht werden, ob es einen kritischen Wert für die Emissionsfähigkeit gibt, ab dem dieses Sputtern eintritt. Als Maß für die Emissionsfähigkeit wurde T_{ZFTE} genommen.

Ob zusätzlich zur Verdampfung Sputtern auftritt, kann mittels eines Fabry-Perot-Interferometers entschieden werden. Die auf Hadrath und Garner zurückgehende Idee [HG10] wurde dabei auf die in vorliegender Arbeit verwendeten Lampen übertragen: Gesputterte Ba-Atome zeigen eine deutlich höhere Geschwindigkeit als verdampfte. Die Geschwindigkeit wird dabei aus der Dopplerverbreiterung der Ba-Resonanzlinie bei 553,5 nm bestimmt. Die hierfür notwendige Auflösung kann nur mit einem Fabry-Perot-Interferometer erreicht werden. Eine Synchronisation der Lampenstromversorgung und des optischen Aufbaus erlaubt sogar phasenaufgelöste Messungen. Diese Phasenauflösung stellte sich im Nachhinein als wenig aussagekräftig heraus, da aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses über viele Perioden des Lampenstroms gemittelt werden musste.

Das aufgezeichnete Signal (Dopplerprofil) ist durch das Apparateprofil (Lorentzprofil) zusätzlich verbreitert. Da im verwendeten Aufbau die Dopplerverbreiterung in der gleichen Größenordnung wie die Instrumentenverbreiterung war, bestand eine wesentliche Aufgabe darin, aus den Messdaten die ursprüngliche Dopplerverbreiterung herauszurechnen.

Eine über die Kathodenphase gemittelte effektive Ba-Temperatur wurde T_{ZFTE} gegenübergestellt. Ein Ergebnis dabei war, dass nur Lampen mit schlechter Emissionsfähigkeit, d. h. sputternde Lampen, im

FPI gemessen werden konnten. Bei Lampen, die vermutlich nur Verdampfung zeigten, war das FPI-Signal zu gering. Dies liegt vermutlich daran, dass die untersuchten Lampen einen geringeren Durchmesser besitzen als bei Hadrath und Garner. Dadurch kommt es zu einer höheren Anregung von Hg und zu einem erhöhten Untergrund im FPI-Signal. Nur das intensive Ba-Signal im Falle des Sputterns konnte diesen Untergrund übertreffen.

Eine fehlende Korrelation zwischen der effektiven Ba-Temperatur und T_{ZFTE} wird auf die verhältnismäßig rasche Thermalisierung der gesputterten Atome im Beobachtungvolumen zurückgeführt und darauf, dass das beobachtete Volumen aufgrund der Ausrichtung auf den Brennfleck per bloßem Auge nicht immer im gleichen Abstand zur Elektrode ist.

Ba-Temperaturänderungen brauchen nichts mit veränderten Sputterraten zu tun haben, sondern können auch Ergebnis veränderter Anregungsbedingungen für Barium sein.

Am Schluss der Arbeit wurde auf Absorptionsmessungen als Alternative zu den vorliegend erfolgten Emissionsmessungen hingewiesen.

Ausblick

Die Leuchtstofflampe wird auch in Zukunft bedeutsam sein, weil sie im Gegensatz zu LEDs eine ausgedehnte Lichtquelle ist. Die flächenhafte Beleuchtung werden in mittlerer Zukunft wohl organischen Leuchtdioden übernehmen [Fri11], die derzeit aufgrund ihrer geringen Effizienz und Lebensdauer noch nicht mit Leuchtstofflampen konkurrieren können. Letztere sind zwar hinsichtlich ihrer Effizienz kaum mehr verbesserungsfähig, jedoch hinsichtlich ihrer Lebensdauer. Dazu ist ein vertieftes Verständnis der Elektrode-Plasma-Wechselwirkungen notwendig. Entwicklung und Verbesserung der Leuchtstofflampe beruhte nahezu ausschließlich auf empirischem Vorgehen, weil es moderne Kenntnisse und Untersuchungsmethoden größtenteils noch gar nicht gab. Dies betrifft im Besonderen die halbleitende Oxidkathode, die in großem Maßstab in Verstärkerröhren eingesetzt wurde. Da seit dem Siegeszug des Transistors systematische Untersuchungen an diesem Elektrodentyp kaum mehr durchgeführt wurden, besteht ein Anliegen dieser Arbeit auch darin, die umfangreichen Untersuchungen aus dieser Zeit wieder ins Bewusstsein zu rücken, schließlich ist die Herstellung von Scandium-dotierten, hoch emissionsfähigen Oxidelektroden ganz aktuell [Wan+11]. Solche werden für Hochleistungsröhren im Terahertz-Bereich verwendet, weil es dafür noch keinen Ersatz auf Halbleiterbasis gibt.

Da jedoch, wie in dieser Arbeit aufgezeigt, die Erdalkalioxide halbleitenden Charakter haben, können für deren weitere Untersuchung sämtliche Erkenntnisse aus der Halbleiterphysik angewendet werden. Man würde dabei nicht vermuten, dass solch einfache Ausgangsstoffe wie CaCO₃, das ja beim Abbinden von Kalkmörtel entsteht, oder BaCO₃, das als Rattengift dient [Rie99], derartig interessante Facetten zeigen.

Ein Augenmerk könnte auf dem temperaturabhängigen Fehlstellengleichgewicht liegen, das ja unter 1000 K einfriert. So ist ein Versuch denkbar, bei dem das Gleichgewicht durch eine Änderung des Entladungsstroms über 1000 K verändert wird, danach die Entladung abgeschaltet wird und so die Fehlordnung einfriert. Nun könnte man die Farbzentren, mit Elektronen besetzte Fehlstellen, beispielsweise mit Elektronenspinresonanz oder durch Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie [Kaso5] untersuchen. Dazu ist zunächst die Konstruktion einer zerlegbaren Lampe notwendig, um die Fehlstellenkonzentration vorher und nachher zu untersuchen. In einer solchen Lampe könnten dann all die in vorliegender Arbeit dargestellten Überlegungen systematisch überprüft werden. Dadurch wären auch andere Einflussfaktoren auf ein solches industrielles Massenprodukt leichter kontrollierbar.

Die Untersuchung von Farbzentren wäre ein ganz neuer Zugang, die Elektrodenaktivität zu verstehen.

In dieser Arbeit wurde der Emissionsstrom während der Aufzeichnung eines Richardson-Plots langsam verändert. Dadurch steht der Elektrode genügend Zeit zur Verfügung, um sich auf einen neuen Zustand einzustellen. Es wäre nun denkbar, den angeforderten Strom schnell zu verändern. Vermutlich lässt dann der zeitliche Verlauf des sich einstellenden Kathodenfalls und der Elektrodentemperatur Schlüsse auf die Entwicklung der Fehlordnung im Inneren zu (vgl. Hysteresekurven in [Wri49; Rud63]).

A. Anhang

A.1. Austrittsarbeit an inhomogenen Oberflächen

A.1.1. Kontaktpotentiale

Im Kapitel 4.1.2 wurde bereits der Schottky-Effekt beschrieben. Dieser erklärt die Absenkung der Austrittsarbeit für Emitter, bei denen die Austrittsarbeit konstant über der Oberfläche ist, als Folge der Überlagerung des Bildkraftpotentials eines austretenden Elektrons mit dem Potential eines äußeren angelegten elektrischen Feldes. Ist die Austrittsarbeit über der Oberfläche nicht konstant, führt dies in Anwesenheit eines äußeren Feldes zu einer Absenkung der mittleren Austrittsarbeit, die noch größer als durch den Schottky-Effekt ist [Garo8a]. In diesem Anhang soll erläutert werden, wie es dazu kommt. Im Laufe dieser Diskussion soll auch klar werden, welche Bedeutung Φ_a hat, das in Kap. 4.1.1 eingeführt wurde, ohne auf dessen Hintergrund einzugehen.

Um Inhomogenitäten auf einer kleinen Skala zu verstehen, behandeln wir zunächst das Kontaktpotential, das sich zwischen (makroskopischen) Körpern verschiedener Austrittsarbeit einstellt (Abb. A.1).

Dazu betrachten wir in der von der Bandstruktur des Festkörpers unabhängigen Darstellung (Abb. 4.1 (a)) zwei Körper, für deren jeweilige Austrittsarbeiten Φ_A gelten soll: $\Phi_{A_1} > \Phi_{A_2}$. Dabei soll der Außenwert $\Phi_{a'}$ d. h. die notwendige Energie um ein Elektron vom Unendlichen an den jeweiligen Körper heranzubringen [Scho1], zunächst gleich sein (Abb. A.1 (a)).

Werden diese beiden Körper nun leitend verbunden, z. B. über einen leitenden Draht oder durch direkten Kontakt (Abb. A.1 (b)), dann fließen zunächst einige Elektronen (Größenordnung 10⁶ [DG71, S. 51]) vom Körper mit Φ_{A_2} zum Körper mit Φ_{A_1} . Dadurch wird Körper 1 negativ und Körper 2 positiv aufgeladen. Der Ladungstransport geschieht so lange bis sich durch das entstehende Gegenfeld ein Gleichgewicht ausbildet. Auf diese Weise gleichen sich die elektrochemischen Potentiale an. Dies ist ein ähnlicher Vorgang, der sich bei der Diffusion von Elektronen und Löchern am pn-Übergang abspielt.

Für die Kontaktpotential
differenz (als elektrisches Potential) V_{12} gilt dann:

$$-eV_{12} = \Phi_{A_2} - \Phi_{A_1} = \Phi_{a_1} - \Phi_{a_2} \tag{A.1}$$

Weil die Elektronenladung -e ist, befindet sich Φ_{a_2} zwar auf geringerer potentieller Energie, aber auf höherem elektrostatischem Potential.

Da im Vergleich zur Gesamtzahl nur sehr wenige Elektronen transportiert werden, bleiben die Einzel-Austrittsarbeiten konstant [DG71], nur ihre jeweiligen Fußpunkte werden auf die gleiche Lage verschoben. Deswegen ist die Kontaktpotentialdifferenz direkt mit den Einzelaustrittsarbeiten verknüpft. Auf diese Überlegungen basieren Kontaktpotentialverfahren wie die Kelvin-Probe [ZT07; Daro8]. Man sieht daran, dass das Voltapotential $\varphi_a = \frac{\Phi_a}{-e}$ für sich keine Messgröße ist (Kap. 4.1.1), sondern nur Differenzen davon, eben das Kontaktpotential V_{12} . Deswegen muss für eine Absolutbestimmung der Austrittsarbeit, z. B. von Körper 2, diejenige von Körper 1 bekannt sein (vgl. [Daro8]).



Abb. A.1.: Kontaktpotential zwischen zwei makroskopischen Körpern (E: Energie eines Elektrons, x: Ortsachse senkrecht zur Oberfläche).

A.1.2. Patch-Effekt: Phänomenologische Beschreibung

Die Oberfläche eines Festkörpers besitzt in der Regel keine homogene Austrittsarbeit, wie bislang angenommen wurde. Da die Austrittsarbeit von der Oberflächenstruktur abhängig ist, sind neben den Unterschieden, die sich aus verschiedenen Kristallorientierungen an der Ober-



Abb. A.2.: Ausbildung des Patch-Feldes.

fläche ergeben, auch adsorbierte Fremdatome bedeutsam, wie es die Ba-Atome auf Oxidkathoden sind (vgl. Kap. 3.3.3).

Wir betrachten im Folgenden gleich große "Patches" der linearen Ausdehnung *d* auf einem makroskopischen Festkörper, typischerweise im µm-Bereich, in denen die Austrittsarbeit jeweils konstant sei. Weil sich im gesamten Festkörper im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes das gleiche elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ einstellen muss, kommt es an der Oberfläche infolge der unterschiedlichen Austrittsarbeiten zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, dem sogenannten "Patch"-Feld E_p , ähnlich wie auf makroskopischer Skala bei den Kontaktpotentialen¹ [Garo8a; Way71; HN49; Bec35] (Anhang A.1.1).

Bestimmt man die Austrittsarbeit eines Festkörpers wie einer Oxidkathode, nicht mit einer hohen Auflösung im Bereich von *d* [HST79], sondern z. B. mittels thermischer Emission, so erhält man eine mittlere Austrittsarbeit $\overline{\Phi_A}$. Sei nun der Nullpunkt der Energieskala so gesetzt, dass $\overline{\Phi_A} + \overline{\mu} = 0$ ist.

Nun betrachten wir Abb. A.3, in der nun die Abszisse der Abstand zur Kathodenoberfläche ist. Infolge des "Patch-Feldes" besitzen nun Elektronen über Bereichen mit der größeren Austrittsarbeit direkt über der Elektrode eine größere potentielle Energie gegenüber den Elektronen über Bereichen mit der kleineren Austrittsarbeit. Für größere Entfernungen nähern sich die Potentiale $\overline{\Phi}_A$ an, weil die Wirkung des Patch-Feldes nur über Entfernungen in der Größe von *d* wirksam ist. Das bedeutet, dass elektrostatische Kräfte auf Elektronen in Bereichen mit hoher Austrittsarbeit weg (F_1) und bei denen mit kleiner hin zur Oberfläche (F_2) gerichtet sind. Hat ein Elektron aus Patch 2 zwar die kleinere Austrittsarbeit überwunden, so kann es doch nicht zur Gegenelektrode fliegen, weil es auch noch Φ_{a_2} überwinden muss.

¹In [HT66] wurden auch Patch-Felder gemessen, sie betragen bis zu 1500 V/cm.

Deswegen ist die Austrittsarbeit auch als die Arbeit definiert, um ein Elektron aus dem Wirkungsbereich von inneren Feldern unmittelbar über die Oberfläche zu bringen, allerdings nicht bis in makroskopische Entfernungen. Dies wird dann durch Φ_a beschrieben.

Nun werde der Potentialverlauf des Patch-Potentials mit dem Potential eines konstanten äußeren elektrischen Feldes überlagert. Das Patch-Potential übernimmt nun die Rolle des Bildkraft-Potentials bei der Beschreibung des Schottky-Effektes (Kap. 4.1.2). Nun müssen die Elektronen, die aus Patch 2 austreten, nurmehr eine kleinere Barriere $\Phi_{A_{aff}}$ überwinden.

Auf diese Art steigt die Anzahl der Elektronen, die aus dem Festkörper entkommen können, beträchtlich an (vgl. folgendes Kapitel).



Abb. A.3.: Der Patch-Effekt bei zusätzlichen äußeren Feldern.

A.1.3. Bedeutung des Patch-Effektes

Um den Patch-Effekt quantitativ zu beschreiben, muss man die Laplace-Gleichung $\triangle \varphi(\vec{r}) = 0$ mit $\varphi = \frac{\Phi}{-e}$ und dem Ortsvektor \vec{r} für den positiven Halbraum, d. h. außerhalb des Emitters lösen. Dabei sei die Emitteroberfläche als unendlich ausgedehnt angenommen. Auf der Emitteroberfläche muss dann die Patchstruktur simuliert werden, z. B. mit Streifen [Garo8a] abwechselnd großer Austrittsarbeit. Im vorliegenden Fall sind dann die Randbedingungen durch abwechselnde Bereiche mit Φ_{a_1} und Φ_{a_2} entlang einer Achse auf der Oberfläche bestimmt. Details dazu finden sich in [Garo8a, Appendix A]. In dieser Veröffentlichung ist auch die Überlagerung von Patch- und Schottky-Effekt behandelt worden.

Garner untersuchte in einem Modell, um wieviel der Emissionstrom unter Wirkung dieser beiden feldinduzierten Effekte gegenüber der rein thermischen Emission in der Kathodenphase ansteigt. Dabei fand er für zwei typische Austrittsarbeiten von 2 eV und 2,4 eV bei gewöhnlichen Bedingungen in einer Leuchtstofflampe, dass der Schottky-Effekt den Null-Feld-Emissionstrom auf das ca. 1,6-fache und der Patch-Effekt um ca. das 3-fache ansteigen lässt. Der kombinierte Effekt ergibt dann einen 5-fach höheren Emissionstrom. Da bei der HF-Entladung sich die Kathodentemperatur während einer Stromperiode nicht verändert, können nur durch die Wirkung dieser beiden Effekte stets für den Entladungsstrom genügend Elektronen bereitgestellt werden.

A.2. Zusatz zur Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit

Im Folgenden soll Gl.(4.19) aus Kap. 4.1.4.3 motiviert werden, dies geschieht in Anlehnung an [DG71, S. 178 f.].

$$\Phi_R = \Phi_A - T \frac{\partial}{\partial T} \Phi_A \tag{A.2}$$

Dazu beginnen wir mit der Relation zwischen der freien Energie F, der inneren Energie U und der Entropie S.

$$F = U - TS \tag{A.3}$$

Für die freie Energie F(T, V, N) sind die unabhängigen Variablen Temperatur *T*, Volumen *V* und die Elektronenzahl *N*. Unter Laborbedingungen ist es jedoch nicht möglich ein konstantes Volumen einzuprägen (vgl. Kap. 4.1.1). Deswegen wäre die Beschreibung mit der freien Enthalphie G(T, p, N) mit dem Druck *p* angemessener. Da gilt G(T, p, N) = U(S, V, N) - TS + pV = F(T, V, N) + pV [BL78] und Änderungen des Volumens eines Festkörpers vernachlässigbar sind, hält sich der Fehler in Grenzen. Für konstante *T* und *V* folgt für die partielle Ableitung nach *N*:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}$$
(A.4)

Unter Verwendung von $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$ und

$$\bar{\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{A.5}$$

folgt:

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} + T\left(\frac{\partial}{\partial T}\bar{\mu}\right)_{N,V} =$$

$$= -\bar{\mu} + T\left(\frac{\partial}{\partial T}\bar{\mu}\right)_{N,V}$$
(A.6)

Dabei wird ausgenutzt, dass für F als eine Zustandsfunktion die Reihenfolge der partiellen Ableitungen vertauschbar ist. Unter Verwen-

dung von $\Phi_a = 0$ in Gl. (4.1) kann man identifizieren

$$\Phi_A = -\bar{\mu} \quad \text{und} \quad \Phi_R = -\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}$$
(A.7)

so dass letztlich folgt:

$$\Phi_R = \Phi_A - T \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi_A\right)_{N,V} \tag{A.8}$$

Nach der Entfernung eines Elektrons ist das thermodynamische Gleichgewicht gestört. Um dieses wieder zu erreichen, muss noch Wärme ausgetauscht werden [DG71, S. 179]. Dies kommt in der letzten Gleichung zum Ausdruck. Solche Überlegungen sind auch für die Behandlung thermoelektrischer Effekte von Bedeutung.

Literatur

[AEe11]	AGEB AG Energiebilanzen e.V. Anwendungsbilanzen für die Endenergiesektoren in Deutschland im Jahr 2008: Studie beauf- tragt vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie Projektnummer: 40/08. 2011. URL: http://www.bmwi.de/ Dateien/BMWi/PDF/studie-anwendungsbilanz-2009- 2010, property=pdf, bereich=bmwi2012, sprache=de, rwb=true.pdf (besucht am 05.04.2013).
[AFE99]	J. Almanstötter, T. Fries und B. Eberhard. »Electronic struc- ture of fluorescent lamp cathode surfaces: BaO/W(001)«. In: <i>Journal of Applied Physics</i> 86.1 (1999), S. 325–328.
[Air33]	G. B. Airy. »Ueber die Erscheinungen bei Newton's Rin- gen, wenn sie zwischen Substanzen von ungleicher Brech- kraft gebildet werden«. In: <i>Annalen der Physik</i> 104.5 (1833), S. 75–90.
[Allo9]	J. E. Allen. »The plasma-sheath boundary: its history and Langmuir's definition of the sheath edge«. In: <i>Plasma Sources Science and Technology</i> 18.1 (2009), S. 014004.
[Arm67]	B. H. Armstrong. »Spectrum line profiles: The Voigt func- tion«. In: <i>Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative</i> <i>Transfer</i> 7.1 (1967), S. 61–88.
[Arn98]	R.G. Arns. »The other transistor: early history of the metal- oxide semiconductor field-effect transistor«. In: <i>Enginee-</i> <i>ring Science and Education Journal</i> 7.5 (1998), S. 233–240.
[BBS90]	B. Barbieri, N. Beverini und A. Sasso. »Optogalvanic spectroscopy«. In: <i>Reviews of Modern Physics</i> 62.3 (1990), S. 603–644.
[BD04]	D. Buso und J. J. Damelincourt. »Thermodynamic model- ling of fluorescent lamp electrodes«. In: <i>Light Sources 2004</i> . Hrsg. von G. Zissis. Bristol und Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2004, S. 499–500.

[BGK06]	HJ Butt, K. Graf und M. Kappl. <i>Physics and chemistry of interfaces</i> . 2., erg. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH, 2006.
[BK75]	A. Bouwknegt und A. G. van der Kooi. »Calorimetric measurements of the emission properties of oxide catho- des in a low-pressure gas discharge«. In: <i>Journal of Physics</i> <i>D: Applied Physics</i> 8.8 (1975), S. 952–963.
[BL78]	R. Becker und W. Ludwig. <i>Theorie der Wärme</i> . 2. erg. Aufl. Berlin: Springer, 1978.
[BR03]	P. R. Bevington und D. K. Robinson. <i>Data reduction and error analysis for the physical sciences</i> . 3. Aufl. Boston: McGraw-Hill, 2003.
[Bac68]	R. Bachmann. »Temperaturabhängigkeit der Austrittsar- beit von Silizium«. In: <i>Zeitschrift für Physik B Condensed</i> <i>Matter</i> 8.1 (1968), S. 31–57.
[Ban10]	K. Bando. »Performance of high-luminous efficacy white LEDs«. In: <i>Proceedings of the 12th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources and 3rd International Conference on White LEDs and Solid State Lighting</i> . Hrsg. von M. Haverlag, G. M. W. Kroesen und I. Taguchi. Sheffield: FAST-LS, 2010, S. 333–337.
[Bau10]	KD Bauer. Private schriftliche Mitteilung. 2010.
[Bec35]	J. A. Becker. »Thermionic Electron Emission and Adsorption Part I. Thermionic Emission«. In: <i>Reviews of Modern Physics</i> 7.2 (1935), S. 95–128.
[Beh64]	R. Behrisch. »Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß«. In: <i>Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften</i> 35 (1964), S. 295–443.
[Bel73]	R. L. Bell. <i>Negative electron affinity devices</i> . Monographs in Electrical and Electronic Engineering. Oxford: Clarendon Press, 1973.
[Boeo6]	H. E. Boeke. Ȇber das Verhalten von Baryum- und von Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen«. In: <i>Zeitschrift</i> <i>für anorganische Chemie</i> 50.1 (1906), S. 244–248.
[Braoo]	N. St. J. Braithwaite. »Introduction to gas discharges«. In: <i>Plasma Sources Science and Technology</i> 9 (2000), S. 517–527.

[Bri12]	S. Briefi. »Spectroscopic Investigation of Indium Halides as Substitutes of Mercury in Low Pressure Discharges for Lighting Applications«. Dissertation. Augsburg: Uni- versität Augsburg, 2012. URL: http://nbn-resolving. de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:384-opus4- 19268.
[Broo5]	W. J. M. Brok. »Modelling of transient phenomena in gas discharges«. Dissertation. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. URL: http://alexandria.tue.nl/extra2/200512799.pdf (besucht am 05.04.2013).
[CCC ₇₄]	T. N. Chin, R. W. Cohen und M. D. Coutts. »Electronic Processes in Oxide Cathodes«. In: <i>RCA review</i> 35 (1974), S. 520–538.
[CG76]	S. T. Chen und A. Gallagher. »Excitation of the Ba and Ba ⁺ resonance lines by electron impact on Ba atoms«. In: <i>Physical Review A</i> 14.2 (1976), S. 593–601.
[CL30]	K. T. Compton und I. Langmuir. »Electrical Discharges in Gases. Part I. Survey of Fundamental Processes«. In: <i>Reviews of Modern Physics</i> 2.2 (1930), S. 123–242.
[CST93]	S. E. Coe, J. A. Stocks und A. J. Tambini. »An investigation of the cathode region of a fluorescent lamp«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 26.8 (1993), S. 1203–1210.
[Cay57]	M. A. Cayless. »The emission from oxide cathodes in low pressure discharges«. In: <i>British Journal of Applied Physics</i> 8 (1957), S. 331–336.
[Curo4]	J. J. Curry. »Compilation of Wavelengths, Energy Levels, and Transition Probabilities for Ba I and Ba II«. In: <i>Journal of Physical and Chemical Reference Data</i> 33.3 (2004).
[DG02]	J. W. F. Dorleijn und L. H. Goud. »Standardisation of the static resistances of fluorescent lamp cathodes and new data for preheating«. In: <i>Industry Applications Conference</i> , 2002. <i>Conference Record of the 37th IAS Annual Meeting</i> . Bd. 1. 2002, S. 665–672. DOI: 10.1109/IAS.2002. 1044169.

[DG24]	C. Davisson und L. H. Germer. »The Thermionic Work Function of Oxide Coated Platinum«. In: <i>Physical Review</i> 24.6 (1924), S. 666–682.
[DG71]	L. N. Dobretsov und M. V. Gomoyunova. <i>Emission Electro-</i> <i>nics: Transl. from Russian by I. Shechtman.</i> Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1971.
[DKV07]	P. Dobrinski, G. Krakau und A. Vogel. <i>Physik für Inge- nieure</i> . 11. Aufl. Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2007.
[DPHR50]	F. K. Du Pré, R. A. Hutner und E. S. Rittner. »On the Interpretation of Conduction and Thermionic Emission of (Ba—Sr)O Cathodes«. In: <i>Physical Review</i> 78.5 (1950), S. 567–571.
[Dak91]	J. T. Dakin. »Nonequilibrium Lighting Plasmas«. In: <i>IEEE Transactions on Plasma Science</i> 19.6 (1991), S. 991–1002.
[Daro8]	F. Dar. »Work Function Measurement of Alkaline Earth Metals Oxides Coated Tungsten Electrodes of Fluorescent Lamp«. Masterarbeit. Augsburg: Universität Augsburg, 2008.
[Demoo]	W. Demtröder. <i>Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken</i>.4. Aufl. Berlin: Springer, 2000.
[Devo8]	R. Devonshire. »The Competitive Technology Environ- ment for LED Lighting«. In: <i>Journal of Light & Visual Envi-</i> <i>ronment</i> 32.3 (2008), S. 275–287.
[Dra94]	S. Drawert. »Untersuchungen zur Absolutbestimmung von Abdampfraten des Emittermaterials an Leuchtstoff- lampenelektroden mittels Atomabsorptionsspektrometrie«. Dissertation. Ilmenau: Technische Universität Ilmenau, 1994.
[Dus23]	S. Dushman. »Electron Emission from Metals as a Functi- on of Temperature«. In: <i>Physical Review</i> 21 (1923), S. 623– 636.
[EK09a]	EU-Kommission. Verordnung (EG) Nr. 244/2009 der Kommission. 2009.

[EKo9b]	EU-Kommission. Verordnung (EG) Nr. 245/2009 der Kommission. 2009.
[Ebeo9]	B. Eberhard. »Computer Simulations for Thorium doped Tungsten Crystals«. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2009. URL: http://nbn-resolving.de/urn/ resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:384-opus-17609.
[Eis10]	K. Eisenmann. »Grenzstrom und Sättigungsstrom«. In: <i>Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft</i> 12.3 (1910), S. 725–730.
[Ele71]	W. Elenbaas. <i>Fluorescent lamps</i> . Philips technical library. London: Macmillan, 1971.
[FP01]	Ch Fabry und A. Perot. »On a New Form of Interferome- ter«. In: <i>Astrophysical Journal</i> 13 (1901), S. 265–273.
[Fano6]	U. Fantz. »Basics of plasma spectroscopy«. In: <i>Plasma Sources Science and Technology</i> 15.4 (2006), S137–S147.
[Fin64]	W. Finkelnburg. <i>Einführung in die Atomphysik</i> . 9./10. Aufl. Berlin: Springer, 1964.
[For25]	W. E. Worthing A. G. Forsythe. »The Properties of Tungsten and the Characteristics of Tungsten Lamps«. In: <i>The Astrophysical Journal</i> 61 (1925), S. 146–185.
[For54]	R. Forman. »Measurement and Theoretical Study of Elec- trical Conductivity and Hall Effect in Oxide Cathodes«. In: <i>Physical Review</i> 96.6 (1954), S. 1479–1486.
[Fri11]	J. Frischeisen. »Light extraction in organic light-emitting diodes«. Dissertation. Augsburg: Universität Augsburg, 2011. URL: http://nbn-resolving.de/urn/resolver. pl?urn:nbn:de:bvb:384-opus-18320.
[GE05]	G. Gaertner und D. den Engelsen. »Hundred years an- niversary of the oxide cathode—A historical review«. In: <i>Applied Surface Science</i> 251.1–4 (2005), S. 24–30.
[GL98]	A. A. Grinberg und S. Luryi. »On electron transport across interfaces connecting materials with different effective masses«. In: <i>Electron Devices, IEEE Transactions on</i> 45.7 (1998), S. 1561–1568.

[Garo5]	R. C. Garner. »Time Resolved Measurements of Velocity Distributions of Sputtered Barium in Fluorescent Lamps«. In: <i>IEEE International Conference on: Plasma Science, 2005.</i> <i>IEEE Conference Record - Abstracts. ICOPS '05.</i> 2005, S. 315.
[Garo8a]	R. Garner. »Dynamics of plasma-electrode coupling in fluorescent lamp discharges«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 41.14 (2008), 144010 (200p).
[Garo8b]	R. Garner. »Interpretation of the external band technique for cathode fall measurements of fluorescent lamps«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 41.14 (2008), 144 009 (13pp).
[Gar98]	R. Garner. »A temperature and emissivity diagnostic for flourescent lamp electrodes«. In: <i>Proceedings of the 8th</i> <i>International Symposium on the Science and Technology of</i> <i>light Sources</i> . Hrsg. von Babucke G. Greifswald: IOP, 1998, S. L 15/374.
[Gna99]	H. Gnaser. <i>Low-energy ion irradiation of solid surfaces</i> . Bd. 146. Springer tracts in modern physics. Berlin: Springer, 1999.
[Gri86]	A. A. Grinberg. »Thermionic emission in heterosystems with different effective electronic masses«. In: <i>Phys. Rev. B</i> 33.10 (1986), S. 7256–7258.
[Gr007]	J. J. de Groot. »Electrode temperature and cathode fall of dimmed flourescent lamps«. In: <i>Light sources 2007</i> . Hrsg. von M. Q. Liu und R. Devonshire. Sheffield: FAST-LS, 2007, S. 49–50.
[HC52]	R. C. Hughes und P. P. Coppola. »Conductivity of Oxide Emitters«. In: <i>Physical Review</i> 88.2 (1952), S. 364–368.
[HCE52]	R. C. Hughes, P. P. Coppola und H. T. Evans. »Chemical Reactions in Barium Oxide on Tungsten Emitters«. In: <i>Journal of Applied Physics</i> 23.6 (1952), S. 635–641.
[HG10]	S. Hadrath und R. Garner. »Fabry–Perot measurements of barium temperature in fluorescent lamps«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 43.16 (2010), 165203 (17pp).

- [HK49] G. Herrmann und O. Krieg. »Der Einfluß von Gasen und Dämpfen auf die Emission von Oxydkathoden«. In: Annalen der Physik 439.8 (1949), S. 441–464.
- [HMD10] G. J. M. Hagelaar, D. B. Mihailova und J. van Dijk. »Analytical model of a longitudinal hollow cathode discharge«. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010), 465204 (11pp).
- [HMW49] N. B. Hannay, D. MacNair und Addison H. White. »Semi-Conducting Properties in Oxide Cathodes«. In: *Journal of Applied Physics* 20.7 (1949), S. 669–681.
- [HN49] C. Herring und M. H. Nichols. »Thermionic Emission«. In: *Reviews of Modern Physics* 21.2 (1949), S. 185–271.
- [HS56] H.-U. Harten und W. Schultz. »Die Eigenschaften der Oberfläche von Germanium und Silizium«. In: Halbleiterprobleme in Referaten des Halbleiterausschusses des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften Mainz 1955. Hrsg. von W. Schottky. Bd. III. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1956, S. 76–153.
- [HST79] G. A. Haas, A. Shih und R. E. Thomas. »Electronic and chemical surface studies in oxide cathodes«. In: *Applicati*ons of Surface Science 2.2 (1979), S. 293–321.
- [HT66] G. A. Haas und R. E. Thomas. »Electron beam scanning technique for measuring surface work function variations«. In: Surface Science 4.1 (1966), S. 64–88.
- [HW38] W. Heinze und S. Wagener. »Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bei der Aktivierung von Oxydkathoden«. In: Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 110.3 (1938), S. 164–188.
- [HW43] G. Herrmann und S. Wagener. *Die Oxydkathode: 1. Teil Physikalische Grundlagen*. Leipzig: Johann Ambrosius Barth, 1943.
- [HW50] G. Herrmann und S. Wagener. Die Oxydkathode: 2. Teil Technik und Physik. 2. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth, 1950.

[Had+07a]	S. Hadrath u. a. »Determination of absolute Ba densities during dimming operation of fluorescent lamps by laser- induced fluorescence measurements«. In: <i>Journal of Physics</i> <i>D: Applied Physics</i> 40.1 (2007), S. 163–167.
[Had+07b]	S. Hadrath u. a. »Time resolved measurements of cathode fall in high frequency fluorescent lamps«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 40.22 (2007), S. 6975–6981.
[Hado6]	S. Hadrath. »On electrode erosion in fluorescent lamps du- ring instant start«. Dissertation. Greifswald: Ernst-Moritz- Arndt-Universität, 2006. URL: http://nbn-resolving. de/urn:nbn:de:gbv:9-000337-1.
[Hav+02]	M. Haverlag u. a. »High-frequency cold ignition of fluore- scent lamps«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 35.14 (2002), S. 1695–1701.
[Heco9]	E. Hecht. Optik. 5. Aufl. München: Oldenbourg, 2009.
[Hei34]	W. Heinze. »Die Bestimmung der Austrittsarbeit an Oxyd- kathoden«. In: <i>Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen aus</i> <i>dem Osram-Konzern</i> . Hrsg. von Wissenschaftlich-Technische Dienststelle des Osram-Konzerns. Bd. 3. Berlin: Springer, 1934, S. 66–70.
[Her58]	R. Herrmann. Ȇber den Verbrauch der Emissionsmasse von Oxydkathoden in der Niederdruckgasentladung«. In: <i>Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesell-</i> <i>schaft</i> . Hrsg. von W. Mayer. Bd. 7. Berlin: Springer, 1958, S. 95–102.
[Her86]	G. Hernandez. <i>Fabry-Perot Interferometers</i> . Bd. 3. Cambridge Studies in modern optics. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
[Hoe+o2]	W. J. van den Hoek u. a. »Emitter depletion studies on electrodes of 50 Hz mercury/noble gas discharge lamps during ignition«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 35.14 (2002), S. 1716–1726.
[Höpo9]	H. A. Höppe. »Recent Developments in the Field of In- organic Phosphors«. In: <i>Angewandte Chemie International</i> <i>Edition</i> 48.20 (2009), S. 3572–3582.

[Ikuo8]	K. Ikuma. Faddeeva function (FFT based). Hrsg. von Ma- thworks.com. 2008. URL: http://www.mathworks.com/ matlabcentral/fileexchange/22207-faddeeva-function- fft-based (besucht am 05.04.2013).
[Ish+51]	Y. Ishikawa u. a. »P-N Transition of an Oxide-Coated Ca- thode«. In: <i>Physical Review</i> 84.2 (1951), S. 371–372.
[JN49]	R. O. Jenkins und R. H. C. Newton. »Free Barium and the Oxide Cathode«. In: <i>Journal of Scientific Instruments</i> 26.5 (1949), S. 172–174.
[JVW66]	C. G. J. Jansen, A. Venema und Th H. Weekers. »Non- uniform Emission of Thermionic Cathodes«. In: <i>Journal of</i> <i>Applied Physics</i> 37.6 (1966), S. 2234–2245.
[JW6o]	W. G. Jones und A. Walsh. »Hollow-cathode discharges- the construction and characteristics of sealed-off tubes for use as spectroscopic light sources«. In: <i>Spectrochimica Acta</i> 16 (1960), S. 249–254.
[Jia+05]	T. Jiang u. a. »Measurement of the Electric Field in a Plas- ma by Stark Spectroscopy of Krypton Atoms«. In: <i>Proc.</i> <i>27th. International Conference on Phenomena on Ionised Gases.</i> Hrsg. von E. M van Veldhuizen. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2005, S. 08–446.
[KKR63]	M. Koedam, A. A. Kruithof und J. Riemens. »Energy balance of the low-pressure mercury-argon positive co-lumn«. In: <i>Physica</i> 29.5 (1963), S. 565–584.
[KN32]	H. Kniepkamp und C. Nebel. »Zum Problem des Emissi- onsmechanismus von Oxydkathoden«. In: <i>Wissenschaftli-</i> <i>che Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern</i> 11 (1932), S. 75–87.
[Kap55]	N. A. Kapcov. <i>Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum</i> . Berlin: Dt. Verl. d. Wiss, 1955.
[Kaso5]	R. Kassing. <i>Festkörper</i> . Bd. 6. Bergmann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik. Berlin: de Gruyter, 2005.

[Kob+10]	I. Kobayashi u. a. »Modelling of Emitter Loss in Fluo- rescent Lamps«. In: <i>Proceedings of the 12th International</i> <i>Symposium on the Science and Technology of Light Sources</i> <i>and 3rd International Conference on White LEDs and Solid</i> <i>State Lighting</i> . Hrsg. von M. Haverlag, G. M. W. Kroesen und I. Taguchi. Sheffield: FAST-LS, 2010, S. 211–212.
[Kol25]	L. R. Koller. »Electron Emission From Oxide Coated Fila- ments«. In: <i>Physical Review</i> 25.5 (1925), S. 671–676.
[Koz+07]	H. Kozakura u. a. »Photoelectric Work Function Measu- rement of an Electrode in a Low Pressure Hg Discharge Lamp«. In: <i>Light sources 2007</i> . Hrsg. von M. Q. Liu und R. Devonshire. Sheffield: FAST-LS, 2007, CP115.
[Kra51]	E. Krautz. »Spektroskopische Untersuchungen des Ver- haltens von Oxydkathoden in Gasentladungen«. In: <i>Zeit-</i> <i>schrift für Naturforschung A</i> 6 (1951), S. 16–24.
[Kub68]	R. Kubo. <i>Thermodynamics: An advanced course with pro-</i> <i>blems and solutions</i> . Amsterdam: North-Holland Publis- hing Company, 1968.
[Küh58a]	B. Kühl. »Entstehung und Stabilisierung des Brennfleckes in der Niederdruckentladung«. In: <i>Technisch-wissenschaftliche</i> <i>Abhandlungen der Osram-Gesellschaft</i> . Hrsg. von W. Mayer. Bd. 7. Berlin: Springer, 1958, S. 73–84.
[Küh58b]	B. Kühl. »Über das Verhalten von Oxydkathoden in der Niederdruckentladung«. In: <i>Technisch-wissenschaftliche Ab-</i> <i>handlungen der Osram-Gesellschaft</i> . Hrsg. von W. Mayer. Bd. 7. Berlin: Springer, 1958, S. 84–94.
[LK70]	N. D. Lang und W. Kohn. »Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy«. In: <i>Physical Review</i> <i>B</i> 1.12 (1970), S. 4555–4568.
[LL94]	M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. <i>Principles of plasma discharges and materials processing</i> . A Wiley Interscience publication. New York und NY: Wiley, 1994.
[LV49]	R. Loosjes und H. J. Vink. »The conduction mechanism in oxide-coated cathodes«. In: <i>Philips research reports</i> 4 (1949), S. 449–475.

[Lan+08]	R. Langer u. a. »Propagation of ionization waves during ignition of fluorescent lamps«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 41.14 (2008), 144011 (9pp).
[Lan16]	I. Langmuir. »The Characteristics of Tungsten Filaments as Functions of Temperature«. In: <i>Physical Review</i> 7.3 (1916), S. 302–330.
[Leh12]	W. Lehmann. Private mündliche Mitteilung. 2012.
[Leso2]	J. N. Lester. »Fluorescant Lamp End-of-Life Shutdown Sense Methods«. In: <i>Journal of the Illuminating Engineering</i> <i>Society</i> Summer 2002 (2002), S. 78–85.
[Lis+04]	G. G. Lister u.a. »The physics of discharge lamps«. In: <i>Reviews of Modern Physics</i> 76.2 (2004), S. 541–598.
[Liso8]	G. G. Lister. »Plasma Physics for Gas Discharge Lighting«. In: <i>IEEE International Conference on: Plasma Science - IEEE Conference Records — Abstracts. ICOPS 2008.</i> 2008, 105 (PL4).
[Low51]	E. F. Lowry. »Thermionic Cathodes For Flourescent Lamps and Their Behavior«. In: <i>Illuminating Engineering</i> 46 (1951), S. 288–294.
[Lud78]	W. Ludwig. <i>Festkörperphysik</i> . 2. Aufl. Wiesbaden: Akade- mische Verlagsanstalt, 1978.
[MG56]	E. L. Murphy und R. H. JR. Good. »Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region«. In: <i>Physical</i> <i>Review</i> 102.6 (1956), S. 1464–1473.
[MGS04]	K. C. Mishra, R. Garner und P. C. Schmidt. »Model of work function of tungsten cathodes with barium oxide coating«. In: <i>Journal of Applied Physics</i> 95.6 (2004), S. 3069– 3074.
[ML90]	J. Maya und R. Lagushenko. »Progress in Low Pressure Mercury-Rare-Gas Discharge Research«. In: <i>Advances in</i> <i>atomic, molecular, and optical physics</i> 26 (1990), S. 321–373.
[Mah49]	G. W. Mahlman. »Work Functions and Conductivity of Oxide-Coated Cathodes«. In: <i>Journal of Applied Physics</i> 20.2 (1949), S. 197–202.

[Meso4]	D. Meschede. <i>Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics.</i> Weinheim: WILEY-VCH, 2004.
[Mor55]	N. D. Morgulis. »Moderne Thermokathoden«. In: <i>Fortschritte der Physik</i> 3.2 (1955), S. 57–95.
[Mor98]	G. W. Mortimer. »Real-time measurements of dynamic filament resistance«. In: <i>Journal of the Illuminating Enginee-ring Society</i> Winter 1998 (1998), S. 22–28.
[My010]	M. Myojo. »Thermionic Emission Properties of Emissive Oxides«. In: <i>Journal of Light & Visual Environment</i> 34.1 (2010), S. 24–34.
[Mön84]	W. Mönch. »Work Function and Band Bending at Semicon- ductor Surfaces«. In: <i>Chemistry and physics of solid surfaces</i> <i>V</i> . Hrsg. von R. Vanselow und R. Howe. Springer Series in Chemical Physics. Berlin: Springer, 1984, S. 501–534.
[NE04]	H. Niedrig und HJ Eichler. <i>Optik.</i> 10. Aufl. Bd. 3. Berg- mann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik. Berlin: de Gruyter, 2004.
[NITc55]	J. Nakai, Y. Inuishi und Y. Tsung-che. »On the Relations between Electron Emission, Conduction and Noise of Oxide-coated Cathodes«. In: <i>Journal of the Physical Society</i> <i>of Japan</i> 10.6 (1955), S. 437–443.
[NJ13]	H. Nasim und Y. Jamil. »Recent advancements in spectros- copy using tunable diode lasers«. In: <i>Laser Physics Letters</i> 10.4 (2013), S. 043001.
[Ner56]	L. S. Nergaard. »Electron and Ion Motion in Oxide Ca- thodes«. In: <i>Halbleiterprobleme in Referaten des Halbleiteraus-</i> <i>schusses des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften</i> <i>Mainz</i> 1955. Hrsg. von W. Schottky. Bd. III. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1956, S. 154–202.
[Ner57]	L. S. Nergaard. »The physics of the cathode«. In: <i>RCA review</i> 18 (1957), S. 486–511.

[Nor28a]	L. W. Nordheim. »The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals«. In: <i>Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character</i> 121.788 (1928), S. 626–639.
[Nor28b]	L. W. Nordheim. »Zur Theorie der thermischen Emissi- on und der Reflexion von Elektronen an Metallen«. In: <i>Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei</i> 46.11-12 (1928), S. 833–855.
[Not56]	W. B. Nottingham. »Thermionic Emission«. In: <i>Handbuch der Physik</i> . Hrsg. von S. Flügge. Bd. 21. Berlin: Springer, 1956, S. 1–174.
[OH05]	L. Oksuz und N. Hershkowitz. »Plasma, presheath, col- lisional sheath and collisionless sheath potential profiles in weakly ionized, weakly collisional plasma«. In: <i>Plasma</i> <i>Sources Science and Technology</i> 14.1 (2005), S. 201–208.
[OL77]	J. J. Olivero und R. L. Longbothum. »Empirical fits to the Voigt line width: A brief review«. In: <i>Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer</i> 17.2 (1977), S. 233–236.
[Osr11]	Osram. Economical long-life light sources with plug-in ba- se: Compact fluorescent lamps OSRAM DULUX®. Techni- cal Guide. 2011. URL: http://www.osram.de/media/ resource/hires/334200/Technical-guideOSRAM- DULUX-pin-base.pdf (besucht am 05.04.2013).
[PF99]	A. Perot und Fabry Ch. »On the Application of Interfe- rence Phenomena to the Solution of Various Problems of Spectroscopy and Metrology«. In: <i>Astrophysical Journal</i> 9 (1899), S. 87–115.
[PR05]	F. Poret und J. M. Roquais. »The base metal of the oxide- coated cathode«. In: <i>Applied Surface Science</i> 251.1–4 (2005), S. 31–41.
[PW54]	A. E. Pengelly und D. A. Wright. »The emission from hot cathodes in gas discharges«. In: <i>British Journal of Applied Physics</i> 5.11 (1954), S. 391–395.

[Pau10]	I. Paul. »Untersuchung des Glimmzeitverhaltens beim Kaltstart von Leuchtstofflampen«. Diplomarbeit. Augs- burg: Universität Augsburg, 2010.
[Pau63]	A. Paulisch. »Über den Wärmeausgleichsvorgang zwi- schen Wendel und Emissionsoxid bei Oxidkathoden für Leuchtstofflampen«. In: <i>Technisch-wissenschaftliche Abhand-</i> <i>lungen der Osram-Gesellschaft</i> . Hrsg. von A. Lompe. Bd. 8. Berlin: Springer, 1963, S. 106–112.
[Poh35]	R. W. Pohl. Ȇber die Farbzentren der Alkalihalogenid- kristalle«. In: <i>Colloid & polymer science</i> 71.3 (1935), S. 257– 261.
[Pre+92]	W. H. Press u. a. <i>Numerical recipes in C: The art of scienti- fic computing</i> . 2. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
[RM74]	W. J. Roche und H. W. Milke. »Fluorescent lamp star- ting aids - how and why they work«. In: <i>Journal of the</i> <i>Illuminating Engineering Society</i> 4.1 (1974), S. 29–36.
[RR ₅₇]	W. C. Rutledge und E. S. Rittner. »Studies on the Mechanism of Operation of the L Cathode. II«. In: <i>Journal of Applied Physics</i> 28.2 (1957), S. 167–173.
[Rac+09]	K. Rackow u. a. »Investigation of barium evaporation and diffusion in fluorescent lamps«. In: <i>IEEE International Conference on: Plasma Science - Abstracts, 2009. ICOPS 2009.</i> 2009. DOI: 10.1109/PLASMA.2009.5227674.
[Rac+10]	K. Rackow u. a. »Emitter erosion in fluorescent lamps«. In: <i>Proceedings of the 12th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources and 3rd International Conference on White LEDs and Solid State Lighting</i> . Hrsg. von M. Haverlag, G. M. W. Kroesen und I. Taguchi. Sheffield: FAST-LS, 2010, S. 415–421.
[Rai91]	Y. P. Raizer. Gas discharge physics. Berlin: Springer, 1991.
[Ral+11]	Y. Ralchenko u. a. NIST Atomic Spectra Database (version 4.1.0). Gaithersburg, 2011. URL: http://physics.nist.gov/asd3 (besucht am 05.04.2013).

[Ric21]	O. W. Richardson. <i>The emission of electricity from hot bodies</i>.2. Aufl. London: Longmans, 1921.
[Rie99]	E. Riedel. <i>Anorganische Chemie</i> . 4. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1999.
[Rit53]	E. S. Rittner. »A theoretical study of the chemistry of the oxide cathode«. In: <i>Philips research reports</i> 8 (1953), S. 184–238.
[Rud58]	J. Rudolph. »Der Einfluß von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf auf die elektrische Leitfähigkeit von Bariumoxyd und Barium-Strontiumoxyd«. In: <i>Zeitschrift für Naturforschung A</i> 13a.9 (1958), S. 757–767.
[Rud63]	J. Rudolph. Ȇber die Elektronenemission der Oxidka- thode in der Niederdruckgasentladung«. In: <i>Technisch- wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft</i> . Hrsg. von A. Lompe. Bd. 8. Berlin: Springer, 1963, S. 100–106.
[SA12]	A. Santos Abreu. »Einfluss von Metalloxidschutzschich- ten auf die Quecksilberaufzehrung in Leuchtstofflam- pen: Messung und Modellierung«. Dissertation. Augs- burg: Universität Augsburg, 2012. URL: http://nbn- resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb: 384-opus4-21216.
[SD85]	L. W. Swanson und P. R. Davis. »Work Function Measurements«. In: <i>Methods of Experimetal Physics</i> . Hrsg. von R. Celotta und J. Levine. Bd. 22. Orlando: Academic Press, 1985, S. 1–22.
[SD98]	T. J. Sommerer und A. D. Douglas. »Radiometric characte- rization of xenon positive column discharges«. In: <i>Journal</i> <i>of Physics D: Applied Physics</i> 31.20 (1998), S. 2803.
[SH03]	W. Schattke und M. A. van Hove. <i>Solid-state photoemissi-</i> <i>on and related methods: Theory and experiment</i> . Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
[SH81]	A. Shih und G. A. Haas. »Poisoning and reactivation processes in oxide-type cathodes: Part I. Polycrystalline mixed oxides«. In: <i>Applications of Surface Science</i> 8.1–2 (1981), S. 125–144.

[SJB66]	I. P. Shkarofsky, T. W. Johnston und M. P. Bachynski. <i>The particle kinetics of plasmas</i> . Reading (Massachusetts): Addison-Wesley, 1966.
[SK92]	C. H. Sturm und E. Klein. <i>Betriebsgeräte und Schaltungen für elektrische Lampen: Vorschaltgeräte, Transformatoren, Starter, Lampen und Leuchten, Normen.</i> 6. Aufl. Berlin: Siemens-Aktienges. [Abt. Verl.], 1992.
[SR28]	W. Schottky und H. Rothe. <i>Physik der Glühelektroden</i> . Bd. 13,2. Handbuch der Experimentalphysik. Leipzig: Akad. Verl Ges, 1928.
[Scho1]	T. Schwebel. »Gasdetektion auf der Basis thermischer Emissionsströme von Festkörperoberflächen«. Dissertati- on. Gießen: Justus-Liebig-Universität, 2001. URL: http:// bibd.uni-giessen.de/ghtm/2001/uni/d010141.htm (besucht am 05.04.2013).
[Scho2]	H. Schöpp. »Elektrische und strahlungsphysikalische Ei- genschaften von Hochdruckentladungen - insbesondere Quecksilberdampfentladungen - für die Beleuchtungs- technik«. Dissertation. Berlin: Technische Universität, 2002. URL: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv: 83-opus-4465.
[Sch14]	W. Schottky. »Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektro- nenemission der Metalle«. In: <i>Physikalische Zeitschrift</i> 15 (1914), S. 872–878.
[Sch35]	W. Schottky. Ȇber den Mechanismus der Ionenbewe- gung in festen Elektrolyten«. In: <i>Zeitschrift für physikalische</i> <i>Chemie B</i> 29.5 (1935), S. 335–355.
[Shi93]	J. Shi. »Advanced research on the electrode area of a low presure Hg-Ar discharge lamp«. Dissertation. Pennsylva- nia: The Pennsylvania State University, 1993.
[Sig+10]	F. Sigeneger u. a. »Barium transport in the hot spot region of fluorescent lamps«. In: <i>Journal of Physics D: Applied</i> <i>Physics</i> 43.38 (2010), 385201 (10pp).

[Sim30]	H. Simon. »Die Entwicklung im Elektronenröhrenbau«. In: <i>Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen aus dem Osram-</i> <i>Konzern</i> . Hrsg. von Hauptstelle für wissenschaftliche Be- richterstattung des Osram-Konzerns. Bd. 1. Berlin: Sprin- ger, 1930, S. 303–316.
[Sk012]	W. Skopalik. Private mündliche Mitteilung. 2012.
[Som28]	A. Sommerfeld. »Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik: I. Teil: Allgemeines, Strö- mungs- und Austrittsvorgänge«. In: <i>Zeitschrift für Physik</i> <i>A Hadrons and Nuclei</i> 47.1 (1928), S. 1–32.
[Sur68]	N. A. Surplice. »A unified model of the oxide cathode which gives prominence to the role of localized surface states on small crystals«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> 1.10 (1968), S. 1245–1256.
[Szu91]	S. Szuba. »Phase-resolved thermal modeling of a fluore- scent lamp electrode as a function of current waveshape and frequency«. In: <i>IEEE Transactions on Industry Applica-</i> <i>tions</i> 27.3 (1991), S. 459–470.
[TLJ99]	A. Thorne, U. Litzén und S. Johansson. <i>Spectrophysics: Principles and Applications</i> . Berlin und Heidelberg: Springer, 1999.
[Uhr+05]	D. Uhrlandt u. a. »Low-pressure mercury-free plasma light sources: experimental and theoretical perspectives«. In: <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> <u>38.17</u> (2005), S. <u>3318–</u> <u>3325</u> .
[Uns68]	A. Unsöld. <i>Physik der Sternatmosphären: Mit besonderer Be-</i> <i>rücksichtigung der Sonne.</i> 2. Aufl. Berlin: Springer, 1968.
[WC92]	H. F. Winters und J. W. Coburn. »Surface science aspects of etching reactions«. In: <i>Surface Science Reports</i> 14.4-6 (1992), S. 162–269.
[WM93]	Y. Watanabe und S. Murayama. »Cathode Fall Characteristics of Fluorescent Lamps under High-Frequency Operation«. In: <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> 32 (1993), S. 3593–3600.

[WW52]	D. A. Wright und J. Woods. »The Emission from Oxide- coated Cathodes in an Accelerating Field«. In: <i>Proceedings</i> <i>of the Physical Society. Section B</i> 65.2 (1952), S. 134–148.	
[Wan+11]	Y. Wang u. a. »Emission mechanism of high current densi- ty scandia-doped dispenser cathodes«. In: <i>Journal of Vacu-</i> <i>um Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer</i> <i>Structures</i> 29.4 (2011), 04E106 (9 Seiten).	
[Wat95]	Y. Watanabe. »Dependency of cathode temperature on operation frequencies of fluorescent lamps«. In: <i>Journal of the Illuminating Engineering Society</i> 24.1 (1995), S. 48–57.	
[Way60]	J. F. Waymouth. »The measurement of Thermionic Emission in Discharge Tubes«. In: <i>The Sylvania technologist</i> 13.1 (1960), S. 2–10.	
[Way71]	J. F. Waymouth. <i>Electric Discharge Lamps</i> . 1. Aufl. Cambridge und Massachussetts: UIT Press, 1971.	
[Weho4]	A. Wehnelt. »Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen«. In: <i>Annalen der Physik</i> 14.8 (1904), S. 426–468.	
[Wei94]	J. A. C. Weideman. »Computation of the Complex Error Function«. In: <i>SIAM Journal on Numerical Analysis</i> 31.5 (1994), S. 1497–1518.	
[Wel99]	J. S. Wells. »Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives«. In: <i>Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer</i> 62 (1999), S. 29–48.	
[Whao4]	D. Wharmby. »Cathode heating rate and life prediction in fluorescent lamps«. In: <i>Light Sources 2004</i> . Hrsg. von G. Zissis. Bristol und Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2004, S. 235–236.	
[Wil41]	W. E. Williams. <i>Applications of Interferometry</i> . London: Methuen, 1941.	
[Wil85]	P. A. Wilksch. »Instrument function of the Fabry-Perot spectrometer«. In: <i>Applied Optics</i> 24.10 (1985), S. 1502–1511.	
[Wri49]	D. A. Wright. »Hall Effect in Oxide Cathode Coatings«. In: <i>Nature</i> 164 (1949), S. 714–715.	
----------	--	--
[Yab59]	T. Yabumoto. »Hall Effect in Oxide Cathodes«. In: <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> 14.2 (1959), S. 134–139.	
[Yos53a]	H. Yosimoto. »Oscillatory Phenomena of Arc in Hot Ca- thode Discharge Tube (1) Experimental (Characteristics of Oscillation)«. In: <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> 8.1 (1953), S. 59–68.	
[Yos53b]	H. Yosimoto. »Oscillatory Phenomena of Arc in Hot Ca- thode Discharge Tube (2) Theoretical (Mechanism of Os- cillation)«. In: <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> 8.1 (1953), S. 69–76.	
[ZT07]	U. Zerweck-Trogisch. »Auflösungsvermögen und Genau- igkeit der Kelvinsonden-Rasterkraftmikroskopie und de- ren Anwendung an molekularen Systemen«. Dissertation. Dresden: Technische Universität, 2007. URL: http://nbn- resolving.de/urn:nbn:de:swb:14-1196782873906- 79057.	
[Zal68]	P. Zalm. »Thermionic Cathodes«. In: <i>Advances in electronics and electron physics</i> 25 (1968), S. 211–275.	
[Zeeo8]	P. Zeeman. »Beobachtung der magnetischen Auflösung von Spektrallinien mittels der Methode von Fabry und Perot«. In: <i>Physikalische Zeitschrift</i> 9.7 (1908), S. 209–212.	
[Zha84]	E. Q. Zhang. »On the emission mechanism of oxide catho- des: International Journal of Electronics«. In: <i>International</i> <i>Journal of Electronics</i> 56.4 (1984), S. 457–465.	
[Zis32]	W. A. Zisman. »A new method of measuring contact potential differences in metals«. In: <i>Review of Scientific Instruments</i> 3.7 (1932), S. 367–370.	

Danksagung

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein (1879-1955)

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe von vielen Menschen nicht entstanden. Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Siegfried Horn für die Begleitung all die Jahre hindurch bei dieser Industriekooperation, dass ich viel selbstständig agieren durfte und reichlich Möglichkeit bekommen habe, Erfahrungen bei der Betreuung von Studenten zu machen.
- Prof. Dr. Achim Wixforth für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Priv.-Doz. Dr. Reinhard Tidecks für sein unermüdliches Interesse, die vielen Diskussionen und Nachfragen, die erheblich das Verständnis vertieft haben, und den stetigen Rückhalt.
- Dr. Gerd Lieder (OSRAM) für seine Betreuung, sein Korrekturlesen und dass er mich öfters auf den Boden der realen Welt zurückgeholt hat.
- Dr. Stephan Hadrath (OSRAM) für die Einweisung ins Fabry-Perot-Interferometer und Tipps für den optischen Aufbau.

- Dr. Jürgen Reichardt (OSRAM) für die Bereitstellung des äußeren Rahmens.
- Dr. Achim Hilscher (OSRAM) für die Möglichkeit, mich in den letzten Jahren mit unterschiedlichen Fragestellungen zu Niederdruckentladungen zu beschäftigen.
- Klaus Pankratz (OSRAM) für die Mithilfe bei der Charakterisierung der Lampenproben.
- Josef Schlecht und Viktor Malik (OSRAM) für die Herstellung der Versuchslampen.
- Vielen weiteren Kollegen für die Hilfe bei Materialbeschaffung, PC-Problemen usw.
- Irina Paul, deren Diplomarbeit ich betreuen durfte und dabei zum ersten Mal mit den Schwierigkeiten der Null-Feld-Austrittsarbeit konfrontiert worden bin und ich mich deswegen zum ersten Mal intensiv damit beschäftigt habe.
- Farrukh Dar, mit dem ich während der Betreuung seiner Masterarbeit viel über Kontaktpotentiale gelernt habe.
- Meinem ehemaligen Bürokollegen Emmeram Stark für die vielen Diskussionen zum Emitter und den Problemen bei der Herstellung einer funktionsfähigen Oxidkathode.
- Dr. Richard Garner von den Central Research & Services Laboratory von OSRAM SYLVANIA in den USA, von dem ich bereits während meiner Diplomarbeit viel lernen durfte, für die ausführliche Beantwortung meiner Fragen.
- Dr. Claus Müller fürs Korrekturlesen und einige außergewöhnliche Ideen und Anstöße.
- Priv.-Doz. Dr. Karl-Heinz Höck fürs Korrekturlesen.
- Meiner Gvantsa und meinen Eltern für die stete Aufmunterung in den zurückliegenden Jahren und den Glauben an mich.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Geburtsdatum: Geburtsort: Familienstand: Reinhard Langer 09. April 1981 Mindelheim verheiratet

Berufliche Erfahrung:

April 2007 — Mai 2012 Freier Mitarbeiter in der Entwicklungsabteilung Kompaktleuchtstofflampen der OSRAM AG am Standort Augsburg

Universitäre Ausbildung:

seit Januar 2009	Promotion am Lehrstuhl für Experimental- physik II (Universität Augsburg)
Mai 2003 – März 2007	Studium der Physik an der Universität Augsburg
	Diplomarbeit in Kooperation mit OSRAM "Untersuchungen zum Startverhalten von Niederdruck-Quecksilberdampflampen", dabei 2-monatiger Messaufenthalt in Be- verly, Massachussetts (USA)
Mai 2001 – November	Studium des Lehramts Mathema-
2005	tik/Physik am Gymnasium bis zum Staatsexamen Erziehungswissenschaften

Wehrdienst:

Juli 2000 – April 2001 Luftv

Schulbildung:

Oktober 1991 – Juni Maristenkolleg Mindelheim (Abitur) 2000