

Untersuchungen zur thermionischen Erzeugung von Alkali-Ionenstrahlen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Stephan Schuld, M.Sc.
geboren in Hadamar

Marburg, 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2012 bis Januar 2017 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Bernd Harbrecht

Einreichungstermin: 01.02.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 15.03.2017

Hochschulkennziffer: 1180

Der einzige allgemeine Grundsatz, der den Fortschritt nicht

behindert, lautet: Anything goes.

-Paul Feyerabend (1924-1994)-

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit. Ich danke ihm zudem für die fachlichen Ratschläge und Diskussionen, aber auch die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Forschungsprojektes. Herrn Prof. Dr. Bernd Harbrecht danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie die Möglichkeit Ressourcen seiner Arbeitsgruppe für die Herstellung der Emittiermaterialien zu nutzen.

Den Mitarbeitern des Fachgebiets Oberflächenforschung der TU Darmstadt, Herrn Dr. Mathias Fingerle und Herrn Dr. René Hausbrand, danke ich für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Ionenemission aus Lithium-Cobalt-Oxid.

Frau Anneli Hein und Herrn Dr. Martin Schäfer gilt mein Dank für die Durchsicht des Manuskripts. Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der AG Weitzel danke ich für das angenehme Arbeitsklima, es war eine schöne Zeit mit euch.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt des Fachbereichs Chemie danke ich für die Unterstützung bei Aufbau, Umbauten und Reparaturen an den verwendeten Messapparaturen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Danke Sonja.

Wissenschaftlicher Werdegang

Veröffentlichung

S. Schuld, M. Diekmann, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *The work function for Li^+ -ion emission from spodumene - a complete characterization of thermionic emission*, J. Appl. Phys., 120, **2016**, 185102.

Poster

S. Schuld, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *The Formation of Alkali Ion Beams from $MAlSi_2O_6$ by Thermionic Emission*, Bunsentagung 2016, Rostock.

N. Reusch, S. Schuld, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Formation of Metal and Molecular Ions*, Fachbereichstag Chemie 2016, Marburg.

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind Studien zur thermionischen Erzeugung von Alkali-Ionen. Ausgangspunkt waren dabei die in der Arbeitsgruppe Weitzel existierenden Alkali-Ionen-Emitter auf Basis von $MAlSi_2O_6$ mit $M = K, Rb, Cs$. Diese Emitter basieren auf der Einbettung des Emittermaterials $MAlSi_2O_6$ in einer Metallmatrix und sind in der Lage, einen hochreinen Ionenstrahl mit einer Stromstärke im Bereich von etwa 100 nA zu erzeugen. Im Verlauf dieser Arbeit zeigte sich, dass es mit diesem Aufbau nicht möglich ist, Lithium- und Natrium-Ionen aus $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na$ zu erzeugen und sich die erhaltenen Kenngrößen für die Emission, wie beispielsweise die Austrittsarbeit, deutlich von Probe zu Probe unterscheiden.

Als Alternative wurden sogenannte Filament-Emitter, bei denen eine Metallfolie als Widerstandsheizung und Probenträger eingesetzt wird, durch Aufschmelzen des reinen Emittermaterials auf das Filament hergestellt. Dabei wurde auf den Zusatz eines Matrixmetalls verzichtet. Mit der Verwendung von Emittermaterialien der Zusammensetzungen $MAlSiO_4$ und $MalSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ war es möglich, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionenstrahlen zu erzeugen. Weiterhin eröffneten systematische Studien der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Emission den Zugang zu Kenngrößen der thermionischen Emission. Die Austrittsarbeit zeigt beispielsweise eine deutliche Abhängigkeit von der Struktur der Emittermaterialien. Der Einfluss des anionischen Gitters wurde durch Einsatz von $CsMSi_2O_6$ und $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$ als Emittermaterial untersucht. Für die Feldabhängigkeit wurde für alle untersuchten Emittermaterialien der Übergang von der raumladungsbegrenzten zur feldverstärkten Emission beobachtet. Die Analyse der kinetischen Energie der erzeugten Ionenstrahlen wurde durch Bremsfeldmessungen realisiert. Die erhaltenen Ergebnisse für $LiAlSi_2O_6$ sind in guter Übereinstimmung mit numerischen Simulationen des Emissionsverhaltens.

Zum Abschluss der Arbeit wurde die thermionische Emission erstmals als Zugangsweg zur Bestimmung der ionischen Austrittsarbeit für Lithium aus Lithium-Cobalt-Oxid genutzt. Die so erhaltene ionische Austrittsarbeit von etwa $4eV$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit einem aus theoretischen Überlegungen abgeleiteten Wert von $3.6 - 4.5 eV$.

Abstract

The aim of this work was the investigation of the underlying processes of the thermionic generation of alkali-ions. Therefore, ion emitters based on a mixture of the emittermaterial $MAlSi_2O_6$ with $M = K, Rb, Cs$ and a metal powder are used. These emitters had previously been developed in the group of Prof. Weitzel and can be used to obtain high purity ion beams with an ion current of about 100 nA . Using this type of emitter it was not possible to create a lithium or sodium ion beam from $MAlSi_2O_6$ with $M = Li, Na$. Furthermore, it is found that the obtained work functions are very different for each sample, despite the samples are created from the same batch of material.

In filament emitters a metal foil is used as sample support and resistance heating device. The emitter material is molten on top of the filament without adding a metal powder as matrix. With this technique and by using emitter materials of the composition $MAlSiO_4$ and $MAlSi_2O_6$ with $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ion beams of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium are accessible. By studying the temperature- and fielddependence of the emission the work function can be accessed, showing a clear structure dependence of the material. To investigate the influence of the anionic framework materials of the composition $CsMSi_2O_6$ and $CsMGe_2O_6$ with $M = B, Al, Ga, Fe$ are used. For all investigated samples the transition from space charge limited to field assisted emission is observed. By employing retarding field analyses the kinetic energy of the emitted ions is determined. For $LiAlSi_2O_6$ the observed emission characteristics show an excellent agreement with numerical simulations.

Last but not least, the thermionic emission was used to measure the ionic work function for lithium from lithium-cobalt-oxide for the first time. The observed value of about 4 eV is in excellent agreement with a work function of $3.6 - 4.5\text{ eV}$ obtained from theoretical considerations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Erzeugung von Ionen - Oberflächen Ionisation	5
2.1.1	Alkali-Alumosilicat-Ionenquellen	5
2.1.2	Kontakt-Ionenquellen	9
2.2	Struktur der verwendeten Emittmaterialien	11
2.2.1	Eukryptit-Typ $MAISiO_4$	11
2.2.2	Spodumen-Typ $MAISi_2O_6$	17
2.2.3	Lithiumcobaltat $LiCoO_2$	22
2.3	Messmethoden	24
2.3.1	Quadrupolmassenspektrometrie	24
3	Experimenteller Teil	31
3.1	Herstellung der Emittmaterialien	31
3.2	Apparaturen zur Untersuchung des Emissionsverhaltens	34
3.2.1	Ionenquellen	34
3.2.2	Charakterisierungsapparaturen	38
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Messungen mit Hülse-Emitttern	45
4.1.1	Massenspektrometrische Analyse	46
4.1.2	Temperaturabhängigkeit der Alkali-Ionenemission	48
4.1.3	Erzeugung von Alkali-Ionenstrahlen aus Alkali-Carbonaten	51
4.2	Messungen mit Filament-Emitttern	54
4.2.1	Massenspektrometrische Analyse	54
4.2.2	Temperaturabhängigkeit der Alkali-Ionenemission	60

4.2.3	Feldabhängigkeit der Alkali-Ionenemission	81
4.2.4	Untersuchungen zur kinetischen Energie der erzeugten Alkali-Ionen	107
4.2.5	Numerische Simulation des Emissionsverhaltens von $LiAlSi_2O_6$. .	116
4.2.6	Bestimmung der ionischen Austrittsarbeit aus Lithium-Cobalt-Oxid	119
5	Zusammenfassung und Ausblick	125
6	Literatur	129
A	Auswertung nach Richardson-Dushman	139
B	Auswertung nach Child-Langmuir	149
C	Auswertung nach Schottky	167
D	Bestimmung der Austrittsarbeit aus den Schottky-Auftragungen	187
E	Austrittsarbeiten bei unterschiedlichen elektrischen Feldern	199
F	Analyse der kinetischen Energie	251
G	Bestimmung der ionischen Austrittsarbeit von Lithium aus Lithium-Cobalt-Oxid	269

1 Einleitung

Die Nutzung von Ionenstrahlen, also Strahlen, die aus geladenen Atomen oder Molekülen bestehen, ist in der aktuellen Forschung, aber auch für verschiedene technische Anwendungen weit verbreitet. In der Medizin werden Ionenstrahlen beispielsweise zur Behandlung von Tumoren oder zur Herstellung von Radionukliden für Therapie und Diagnostik verwendet.^[1] Anwendungen in der Forschung und Industrie nutzen Ionenstrahlen zur Modifikation von Materialien^[2], hier sind beispielhaft die Strukturierung von Oberflächen^[3,4], aber auch die Dotierung von Halbleitern zu nennen.^[5,6] In der Raumfahrttechnik^[7-10] wird die Nutzung von Ionenstrahlen als Antrieb diskutiert und im Bereich der Plasmatechnik dienen Ionenstrahlen der Charakterisierung der erzeugten Plasmen.^[11,12] Weitere analytische Anwendungen erfahren Ionenstrahlen im Bereich der Mikroskopie, wo sie in Focused-Ion-Beam-Verfahren (FIB) eingesetzt werden,^[13-15] oder in der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).^[16-19] Weiterhin können Ionenstrahlen zur Untersuchung des Ionen transports in unterschiedlichen Materialien eingesetzt werden. Dazu wurde in der Arbeitsgruppe Weitzel mit dem Bombardement-Induzierten-Ionen transport (BIIT) eigens eine Technik entwickelt.^[20,21]

Zur Erzeugung von Ionenstrahlen sind unterschiedliche Methoden bekannt, zu denen auch die thermionische Emission gehört. Diese ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und basiert auf folgendem Prinzip: Durch Erhitzen eines Emittermaterials werden Ionen aus diesem herausgelöst und können so als Ionenstrahl für verschiedene Experimente genutzt werden. Thermionische Emitter eignen sich hervorragend für die Erzeugung von Alkali-Ionenstrahlen.^[22-25] Diese sind für wissenschaftliche und technische Fragestellungen aus den unterschiedlichsten Gesichtspunkten interessant. Im Bereich der Energiespeicherung und Energiekonversion spielen Transport-Prozesse von Lithium- und Natrium-Ionen eine zentrale Rolle^[26-28], während Natrium- und Kalium-Ionen im physiologischen Bereich, wie beispielsweise der Reizleitung involviert sind.^[29] Cäsium-Ionen-Emitter kommen aufgrund der relativ großen Masse des Cäsium-Ions häufig für Sput-

terprozesse^[30] zum Einsatz, dabei kann es zum einen um die bereits erwähnte Strukturierung von Oberflächen oder aber die Erzeugung von Sekundärionen für beispielsweise die Sekundärionen-Massenspektrometrie gehen.^[31,32] In der Plasmadiagnostik werden Lithium-, Natrium-, Kalium- und Cäsium-Ionen-Emitter eingesetzt,^[11,12,33] um Ionenstrahlen für Beam-Emission-Spectroscopy (BES) oder Heavy-Ion-Beam-Probe (HIBP) Experimente zu erzeugen. Zudem werden starke Lithium-Ionen-Emitter im Bereich der Fusionsforschung genutzt.^[34-38] In der Arbeitsgruppe Weitzel werden Alkali-Ionenquellen auf Basis von Silikaten im Rahmen der BIIT-Experimente verwendet, um die Ionenleitfähigkeit unterschiedlicher Materialien zu untersuchen. Diese Methode bietet in Kombination mit der Tiefenprofilierung mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie, sowie der Simulation des Ionentransports auf Basis der Nernst-Planck-Poisson-Theorie die Möglichkeit, den Transportmechanismus für Ionen in den untersuchten Materialien zu verstehen.^[20,21,39-43]

Die Entwicklung thermionischer Ionenquellen beginnt mit den Arbeiten von Richardson zur thermionischen Emission, in denen er neben der Emission von Elektronen aus geheizten Metallen auch feststellte, dass verschiedene Substanzen auch Kationen emittieren.^[44] Die so erzeugten Kationenstrahlen wurden unter anderem von Dempster massenspektrometrisch untersucht. Es zeigte sich in diesen Arbeiten, dass sich beispielsweise Aluminium-Phosphat-Verbindungen für die Erzeugung von Alkali-Ionenstrahlen eignen.^[45] Zunächst wurden diese Ionenquellen zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse der verschiedenen Alkali-Ionen eingesetzt.^[46-48] In weiteren Arbeiten wurden dann verschiedene Materialien auf ihre Fähigkeit zur Ionen-Emission hin untersucht^[49-52], bevor Blewett und Jones eine systematische Studie zur Erzeugung von Alkali-Ionen aus Alkali-Alumosilikaten publizierten. Aus dieser Studie leiteten sie die Voraussetzungen ab, die Materialien erfüllen sollten, damit sie gut als thermionische Emitter geeignet sind und stellten zudem fest, dass sich β -Eucryptit besonders gut zur Erzeugung von Lithium-Ionen eignet.^[22]

Seit den 1960er Jahren wurde eine Vielzahl von Arbeiten auf dem Gebiet der thermionischen Emission von Alkali-Ionen veröffentlicht. Ein großer Teil dieser Arbeiten hatte das Ziel, möglichst intensive Ionenstrahlen zu erzeugen und die dazu geeigneten Materialien zu bestimmen. Andere Arbeiten befassen sich mit dem Design von Ionenquellen, um diese auf spezielle Experimente anzupassen.^[33,53-69] Obwohl in diesen Arbeiten auch teilweise Austrittsarbeiten für die Ionen aus dem jeweiligen Material bestimmt werden, ist der

Emissionsprozess meistens von untergeordneter Bedeutung, meist liegt der Fokus darauf, möglichst intensive Alkali-Ionenstrahlen mit definierten Parametern zu erzeugen. Im Gegensatz dazu stehen systematische Studien, wie die von Chow et al. aus dem Jahre 1967, in der der Einfluss der Beimischung eines Matrixmetalls zum eigentlichen Emittermaterial untersucht wurde.^[24] Weitere Studien dienten der Untersuchung von verschiedenen Stoffsystemen wie Mordenit^[23] oder Zeolith A.^[25] Zudem wurden Arbeiten publiziert, in denen die Verunreinigungen in thermionisch erzeugten Ionenstrahlen behandelt werden.^[70] Die Untersuchung von Emittermaterialien verschiedener Zusammensetzung zeigte immer wieder, dass die Emitter auf Basis der β -Eukryptit Zusammensetzung $MAlSiO_4$ die potentesten Emitter liefern.^[22,71-73] In Experimenten von Delmore et al. aus dem Jahre 1994 wurde der Entstehungsort der Ionen untersucht, um Rückschlüsse auf den Emissionsmechanismus zu ziehen. Dabei wurde festgestellt, dass die Ionenemission hauptsächlich von den untersuchten Silicatverbindungen ausgeht, was den Schluss zulässt, dass die im Material vorhandenen Ionen lediglich austreten und Effekte der Oberflächen-Ionisation nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ichikawa et al. postulieren in einer Arbeit aus 1999, dass der Emission eine nicht stöchiometrische Reaktion zugrunde liegt.^[74]

Im 21. Jahrhundert ist die Anzahl der publizierten Arbeiten auf den Gebiet der thermionischen Emission sehr begrenzt. Viele Publikationen befassen sich lediglich mit der Entwicklung von Ionenquellen für spezielle Anwendungen in der Plasmaphysik, sei es zur Diagnostik oder zur Präparation definierter Zustände^[11,12,35-37,75] oder aber mit Anwendungen in der analytischen Chemie.^[31,32,76]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden systematische Studien zur Untersuchung der thermionischen Emission aus unterschiedlichen Silikaten durchgeführt. Dabei war es zunächst das Ziel, alle Alkali-Ionen zugänglich zu machen, bevor dann die Abhängigkeit der Emission von experimentellen Parametern, wie der Temperatur und dem angelegten elektrischen Feld untersucht wurde. Aus den experimentellen Daten wurden verschiedene Materialkonstanten, wie beispielsweise die Austrittsarbeit φ , die Emissionskonstante κ und die Schottky-Temperatur T_S ermittelt. Weiterhin sollte mit Hilfe der thermionischen Emission die ionische Austrittsarbeit von Lithium aus Lithium-Cobalt-Oxid bestimmt werden. Dazu wurde die Emission in Bezug auf ihre Temperatur und Feldabhängigkeit hin untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Erzeugung von Ionen - Oberflächen Ionisation

Zur Erzeugung von Ionen gibt es eine Vielzahl von Methoden, denen allen eines gemein ist, der zu ionisierenden Spezies muss eine gewisse Energie zugeführt werden, um sie in Ionen zu überführen. In Wissenschaft und Technik werden zur Erzeugung von Ionen Ionenquellen eingesetzt. Die Ionisationsenergie kann den zu ionisierenden Spezies dabei auf unterschiedliche Weise zugeführt werden. So ist es möglich Atome oder Moleküle durch den Beschuss mit Elektronen oder Photonen zu ionisieren. Die Ionisierungsenergie kann auch als elektrische oder thermische Energie zugeführt werden. In dieser Arbeit werden die Materialien zur Ionenerzeugung allesamt aufgeheizt, weshalb in diesem Abschnitt vor allem Methoden der Ionenerzeugung betrachtet werden sollen, die auf der thermischen Anregung der zu untersuchenden Spezies beruhen. Solche Ionenquellen sind beispielsweise Oberflächen-Ionenquellen, bei denen die Ionenerzeugung an geheizten Oberflächen stattfindet. Die Gruppe der Oberflächen-Ionenquellen lässt sich nach Joe W. Kwan in zwei Untergruppen aufteilen, dies sind zum Einen die Kontakt-Ionenquellen und zum Anderen die Alkali-Alumosilicat-Ionenquellen.^[34,77]

2.1.1 Alkali-Alumosilicat-Ionenquellen

Die thermisch induzierte Freisetzung von Alkali-Ionen aus Alumosilicaten wird in der Literatur erstmals zu Beginn des 20. Jahrhunderts erwähnt.^[22,48] Im Rahmen der durchgeführten Studien wurde versucht, den der Emission zugrundeliegenden Prozess zu verstehen und zu beschreiben. Eine vollständige Beschreibung des Emissionsprozesses existiert aber bis heute nicht. Allerdings wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts einige Voraussetzungen erkannt, die ein Material erfüllen sollte, damit es sich als Basismaterial für eine Ionenquelle eignet. Diese Voraussetzungen wurden von J. P. Blewett und E. J. Jones im Jahre 1936 in einer Arbeit zusammengefasst.^[22] So sollen geeignete Materialien

über ein ionisches Kristallgitter verfügen, in dem die Alkali-Ionen nur schwach gebunden sind. Weiterhin müssen die zur Emission eingesetzten Materialien thermisch stabil sein, damit die zur Emission notwendige Energie in Form von Wärme zugeführt werden kann. Eine Stoffklasse, die diese Voraussetzungen erfüllt, sind die Alkali-Alumosilicate. In Abbildung 2.1 ist die Kristallstruktur des Leucits, eines Kalium-Alumosilicats der Zusammensetzung $KAlSi_2O_6$, in der Hochtemperatur-Modifikation gezeigt.

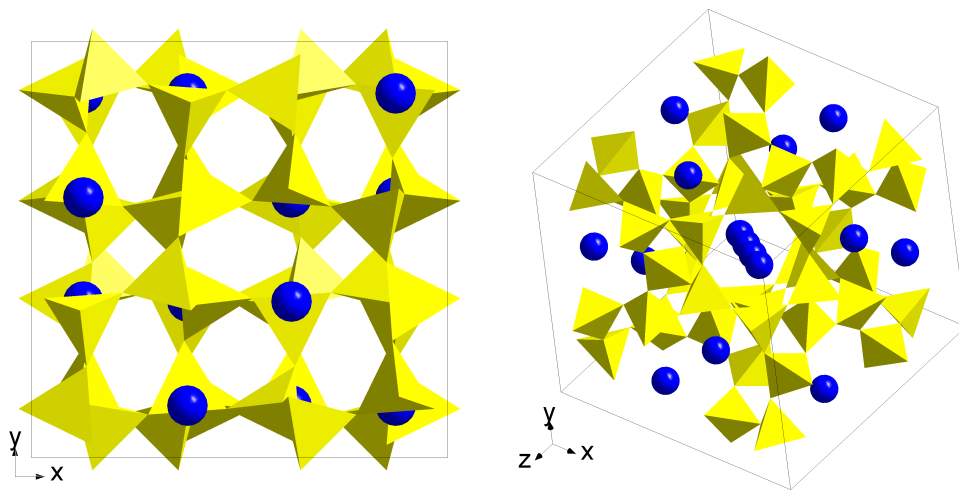


Abbildung 2.1: Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Leucits ($KAlSi_2O_6$). Blau: K^+ und gelb Aluminat- bzw. Silicat-Koordinationspolyeder. In der rechten Darstellung sind die Ionenkanäle erkennbar.^[78]

In dieser Darstellung sind Ionenkanäle erkennbar, in denen die Kalium-Ionen eingelagert sind. Diese Ionenkanäle tragen vermutlich zur Eignung dieser Substanzklasse als Materialien für die Emission von Alkali-Ionen bei. Einige Publikationen weisen auch der Ionenleitfähigkeit einen Einfluss auf die Emissionsfähigkeit zu.^[74,79,80]

Zur mathematischen Beschreibung der Freisetzung von Alkali-Ionen aus Alkali-Alumosilicaten eignet sich das von Richardson entwickelte Modell der thermisch induzierten Freisetzung von Elektronen aus geheizten Metallen. Daher wird in diesem Zusammenhang auch oftmals die Bezeichnung thermionische Emission von Alkali-Ionen für dieses Phänomen verwendet. Richardson geht in seinem Modell davon aus, dass sich die im Leitungsband des Metalls enthaltenen Elektronen relativ frei im Material bewegen können und durch die thermisch zugeführte Energie eine gewisse Geschwindigkeit erhalten. Überschreitet die kinetische Energie der Elektronen eine Schwellenenergie, die als Aus-

trittsarbeit φ bezeichnet wird, sind sie in der Lage das Metall zu verlassen. Die Beschreibung der emittierten Ionenstromdichte J in Abhängigkeit der Temperatur erfolgt durch die Richardson-Dushman-Gleichung 2.1

$$J = A_R \cdot T^2 \cdot \exp \left\{ -\frac{\varphi}{k_B \cdot T} \right\}. \quad (2.1)$$

Neben der Temperatur T und der Austrittsarbeit φ gehen in diese Gleichung die sogenannte Richardson-Konstante A_R , eine Material-Konstante, und die Boltzmann-Konstante k_B ein. Die Möglichkeit mit diesem Modell auch die thermisch induzierte Freisetzung von Ionen zu beschreiben wurde bereits durch Richardson und im späteren Verlauf auch von einer Reihe weiterer Wissenschaftler nachgewiesen.^[44,62]

Dennoch ist der der Ionenemission zugrunde liegende Prozess bis heute nicht vollständig verstanden und die Beschreibung mithilfe der Richardson-Dushman-Gleichung ist rein empirisch und spiegelt nicht exakt die zugrundeliegenden physikalischen Effekte wieder. Mögliche Abweichungen zwischen Theorie und Realität ergeben sich unter anderem dadurch, dass es sich bei den verwendeten Alkali-Alumosilicaten um elektrische Isolatoren handelt, die lediglich eine Ionenleitfähigkeit aufweisen. So kann es beispielsweise zu einer partiellen Aufladung der Oberfläche des Emitters im Verlauf des Emissionsprozesses kommen, die eine Variation der Austrittsarbeit zur Folge haben könnte. Mögliche Aufladungen der Oberfläche müssen durch Ionenbewegung neutralisiert werden, die aus dem Bulk-Material zur Oberfläche diffundieren.^[34,77]

Neben der Temperatur hat auch das angelegte elektrische Feld einen Einfluss auf die Emission von Ionen oder auch Elektronen. Auch hier können wieder für Elektronen entwickelte Modelle für die Beschreibung der Feldabhängigkeit der Emission von Ionen verwendet werden. Interessant sind zunächst die beiden Grenzbereiche großer bzw. kleiner elektrischer Felder. Für diese beiden Extremfälle gibt es zwei verschiedene Modelle, die das Verhalten der Ionenstromdichte beschreiben.

Im Falle kleiner elektrischer Felder gilt das Raumladungsgesetz nach Child und Langmuir. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass sich vor dem Emitter eine Raumladungszone ausbildet, die das elektrische Feld vor dem Emitter abschirmt. Dadurch wird der Ionenaustritt aus dem Material gehemmt, sodass ein kleinerer Ionenstrom als nach Richardson-Dushman erwartet detektiert wird. Zur mathematischen Beschreibung der erwarteten Ionenstromdichte J dient Gleichung 2.2

$$J = \kappa \cdot \left\{ \frac{U_{Rep}^{\frac{3}{2}}}{d_{Col}^2 \cdot \sqrt{M_{Ion}}} \right\}. \quad (2.2)$$

Mit der Materialkonstanten κ , der Repeller-Spannung U_{Rep} , dem Abstand zwischen Emitter und Abziehlinse d_{Col} , sowie der Masse des untersuchten Ions M_{Ion} .

Für den Fall großer elektrischer Felder, die bereits auf Ionen wirken, die das Emittermaterial noch nicht verlassen haben, tritt der sogenannte Schottky-Effekt auf. Dieser Effekt äußert sich in einer Reduzierung der effektiven Austrittsarbeit und damit einem erhöhten Ionenstrom im Vergleich zu Richardson-Dushman. Beschreiben lässt sich dieser Sachverhalt mit Gleichung 2.3

$$J = J_0 \cdot T^2 \cdot \exp \left\{ \frac{e \cdot \sqrt{e \cdot E}}{k_B \cdot T_S} \right\}. \quad (2.3)$$

J_0 entspricht in dieser Gleichung der emittierten Ionenstromdichte nach Richardson-Dushman. Weiterhin gehen das angelegte Feld $E = \frac{U}{d_{Col}}$ und eine weitere Materialkonstante, die sogenannte Schottky-Temperatur T_S ein. Die Schottky-Gleichung wurde zunächst zur Beschreibung der Emission von Elektronen aus geheizten Metallen entwickelt.^[81,82] In diesem Fall entspricht die Schottky-Temperatur der Emitter-Temperatur, werden jedoch anstelle von Metallen andere Materialien, wie beispielsweise Halbleiter, eingesetzt, so nimmt T_S von der Emitter-Temperatur T verschiedene Werte an.^[83] Durch Einsetzen der Werte für die Elementarladung e und die Boltzmann-Konstante k_B kann der folgende Ausdruck hergeleitet werden

$$J = J_0 \cdot \exp \left\{ \frac{4.389 \cdot \sqrt{U}}{\sqrt{d} \cdot T_S} \right\}. \quad (2.4)$$

Mit der Richardson-Gleichung für J_0 wird die folgende Gleichung erhalten

$$J = A_R \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{\varphi}{k_B \cdot T} \right) + \frac{4.389 \cdot \sqrt{U}}{\sqrt{d} \cdot T_S} \right\}. \quad (2.5)$$

Mit Gleichung 2.5 kann sowohl die Emission von Elektronen aus geheizten Metallen, als auch die Emission von Alkali-Ionen aus Alumosilicaten beschrieben werden. Weiterhin wird die Reduzierung der effektiven Austrittsarbeit anhand dieser Gleichung deutlich.^[23] Zwischen dem Bereich der raumladungsbegrenzten Emission bei kleinen angelegten elektrischen Feldern und dem Bereich der durch den Schottky-Effekt verstärkten Emission gibt es einen Übergangsbereich, der sich mit keinem der beiden Modelle beschreiben

lässt. Dieser Übergangsbereich wurde von Kolling et. al. zum ersten Mal in der Literatur beschrieben.^[84] Die Ionenstromdichte in diesem Feldbereich ist durch die Richardson-Dushman-Gleichung 2.1 dominiert.

2.1.2 Kontakt-Ionenquellen

Neben Alumosilicat-Ionenquellen, die auf der thermionischen Emission von Alkali-Ionen basieren, stellen Kontakt-Ionenquellen eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Alkali-Ionen dar. Die Erzeugung der Ionen basiert bei diesen Ionenquellen auf der Verdampfung eines Materials von einer geheizten Metalloberfläche. Anfang des 20. Jahrhunderts beobachteten Taylor und Langmuir die Adsorption von Cäsium auf einer Wolfram-Oberfläche und untersuchten unter anderem die Desorptionsraten von atomarem Cäsium, Cäsium-Ionen, sowie die Elektronen-Emission in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades und der Temperatur der Wolfram-Oberfläche.^[85] Diese Arbeit kann als grundlegende Arbeit auf dem Gebiet der Kontakt-Ionenquellen angesehen werden. Die Ionisation erfolgt bei diesen Ionenquellen über einen Tunnelprozess, bei dem ein Elektron des zu ionisierenden Atoms in das Fermi-Niveau eines Metalls transferiert wird. Daher erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Ionisation, wenn die Ionisationsenergie des Atoms (I_a) unterhalb der Elektronenaustrittsarbeit (φ_{e-}) des verwendeten Metalls liegt. Dies hat zur Folge, dass Kontaktionenquellen vorwiegend zur Erzeugung von Alkali-Ionen, speziell Cäsium oder Kalium, eingesetzt werden. Zur Beschreibung des Verhältnisses zwischen desorbierten Ionen (v_i) und Atomen (v_a) dient die Saha-Langmuir-Gleichung

$$\frac{v_i}{v_a} = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp \left[\frac{e(\varphi_{e-} - I_a)}{k_B \cdot T} \right]. \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung sind g_i und g_a Gewichtungsfaktoren, φ_{e-} ist die Elektronenaustrittsarbeit der verwendeten Metalloberfläche, I_a die Ionisierungsenergie des Alkali-Atoms, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.^[77]

Als Alternative zu Wolfram-Oberflächen wird wegen seiner hohen Elektronenaustrittsarbeit häufig Iridium als Material für die Ionisationsoberfläche eingesetzt. Der Nachteil von Iridium liegt in seinen deutlich höheren Kosten. Für Ionenquellen, die einen großen Strom liefern sollen ist es notwendig die Temperatur der Ionenquelle zu erhöhen um eine hohe Desorptionsrate des gewünschten Metalls zu erreichen. Die Erhöhung der Temperatur hat allerdings zur Folge, dass ein wesentlich größerer Anteil an Neutralteilchen emittiert wird.

Abbildung 2.1.2 zeigt den berechneten Verlauf für das Verhältnis $\frac{v_i}{v_a}$ bei der Verdampfung von Cäsium an einer Wolfram-Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur.

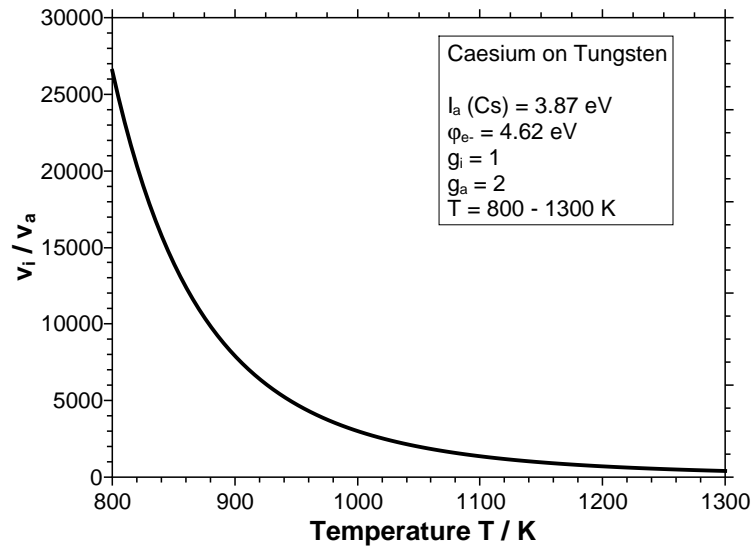


Abbildung 2.2: Berechneter Verlauf des Verhältnisses $\frac{v_i}{v_a}$ in Abhängigkeit der Temperatur T nach Saha-Langmuir für Cäsium an einer Wolfram-Oberfläche. Die zur Berechnung notwendigen Parameter wurden der Literatur entnommen. [77]

Um die Kontaktionisation zur Erzeugung von Ionenstrahlen zu nutzen, muss elementares Alkali-Metall auf die Ionisationsoberfläche aufgebracht werden. Dazu werden in der Literatur drei Verfahren beschrieben. Eine Möglichkeit besteht darin, das Alkali-Metall als Neutralteilchenstrahl über eine Düse aufzubringen. Zudem ist es möglich in eine solche Düse einen Stopfen aus porösem Wolfram einzubringen, der dann als Ionisationsoberfläche dient. Die dritte Variante bedient sich wiederum eines Pellets aus porösem Refraktär-Metall, wie beispielsweise Wolfram, jedoch kann bei dieser Methode auf eine kontinuierliche Zufuhr des Alkali-Metalls verzichtet werden, indem das Pellet vor dem Einsatz als Ionenquelle mit Alkali-Carbonaten beschickt wird. Dazu wird das Pellet mit einer wässrigen Lösung eines Alkali-Carbonats behandelt. Nach dem Trocknen zersetzt sich das Carbonat unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid bei Temperaturen um etwa 1000 K. Es bildet sich ein Alkali-Oxid, dieses zersetzt sich bei hohen Temperaturen langsam und liefert elementares Alkali-Metall. [77]

2.2 Struktur der verwendeten Emittermaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien auf ihre Eigenschaften zur thermionischen Emission hin untersucht. Dies waren Alkali-Alumosilicate, Alkali-Aluminiumsilicate und Lithium-Cobalt-Oxid. In diesem Abschnitt soll die Struktur der einzelnen Materialien vorgestellt werden, dazu erfolgt eine Einteilung zunächst anhand der Zusammensetzung, bevor dann auf die Struktur der einzelnen Materialien genauer eingegangen wird.

2.2.1 Eukryptit-Typ $MAlSiO_4$

Unter dem Begriff „Eukryptit-Typ“ werden im Rahmen dieser Arbeit alle Materialien zusammengefasst, die eine Zusammensetzung der Art $MAlSiO_4$ (mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$) aufweisen. Hierbei wird auf die Kristallstruktur der Verbindung zunächst keine Rücksicht genommen.

Im Gegensatz zu den später näher beschriebenen Materialien des „Spodumen“-Typs handelt es sich bei den Emittermaterialien des „Eukryptit“-Typs ausschließlich um sogenannte Alkali-Alumosilicate. Das heißt, Silicium und Aluminium sind in diesen Verbindungen jeweils tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Anhand ihrer Kristallstruktur lassen sich die Emittermaterialien des Eukryptit-Typs in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfasst die Verbindungen β -Eukryptit ($LiAlSiO_4$), Nephelin ($Na_4Al_4(SiO_4)_4$) und Kalsilit ($KAlSiO_4$), während der zweiten Gruppe die Verbindungen der Zusammensetzung $RbAlSiO_4$ und $CsAlSiO_4$ zugeordnet werden können.

β -Eukryptit ($LiAlSiO_4$), Nephelin ($Na_4Al_4(SiO_4)_4$) und Kalsilit ($KAlSiO_4$)

Die Materialein β -Eukryptit, Nephelin und Kalsilit kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem. Die Raumgruppe für β -Eukryptit lautet $P6_222$, während für Nephelin und Kalsilit die Raumgruppe $P6_3$ bekannt ist. In Abbildung 2.3 ist zunächst die Kristallstruktur des β -Eukryptits bei 920 K dargestellt.

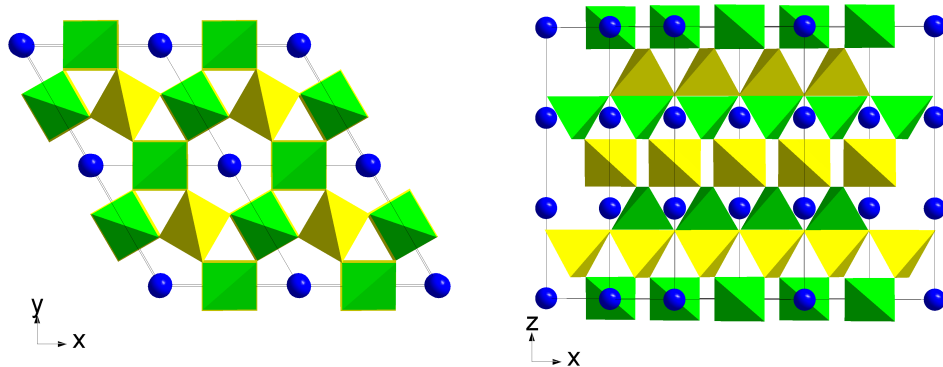


Abbildung 2.3: Kristallstruktur des β -Eukryptits bei 920 K.^[86] In den Abbildungen sind Li^+ in blau, die Koordinationspolyeder des Al^{3+} in gelb und die Koordinationspolyeder des Si^{4+} in grün dargestellt.

Die Kristallstruktur des β -Eukryptits ist aus Ecken-verknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut, es wird ein anionisches Netzwerk gebildet und die negative Ladung, die durch den Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} zustande kommt wird durch die Einlagerung von Li^+ in Ionenkanälen ausgeglichen. Diese Ionenkanäle verlaufen parallel zur z-Achse. In Abbildung 2.3 (links) sind die Ionenkanäle zu erkennen. Des weiteren ist in dieser Abbildung auch zu sehen, dass die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder eine Schichtstruktur bilden. Nephelin ($Na_4Al_4(SiO_4)_4$) und Kalsilit ($KAlSiO_4$) kristallisieren ebenfalls im hexagonalen Kristallsystem. Die Raumgruppe beider Substanzen wird mit $P6_3$ angegeben. In Abbildung 2.4 sind die Kristallstrukturen von Nephelin und Kalsilit im Vergleich dargestellt.

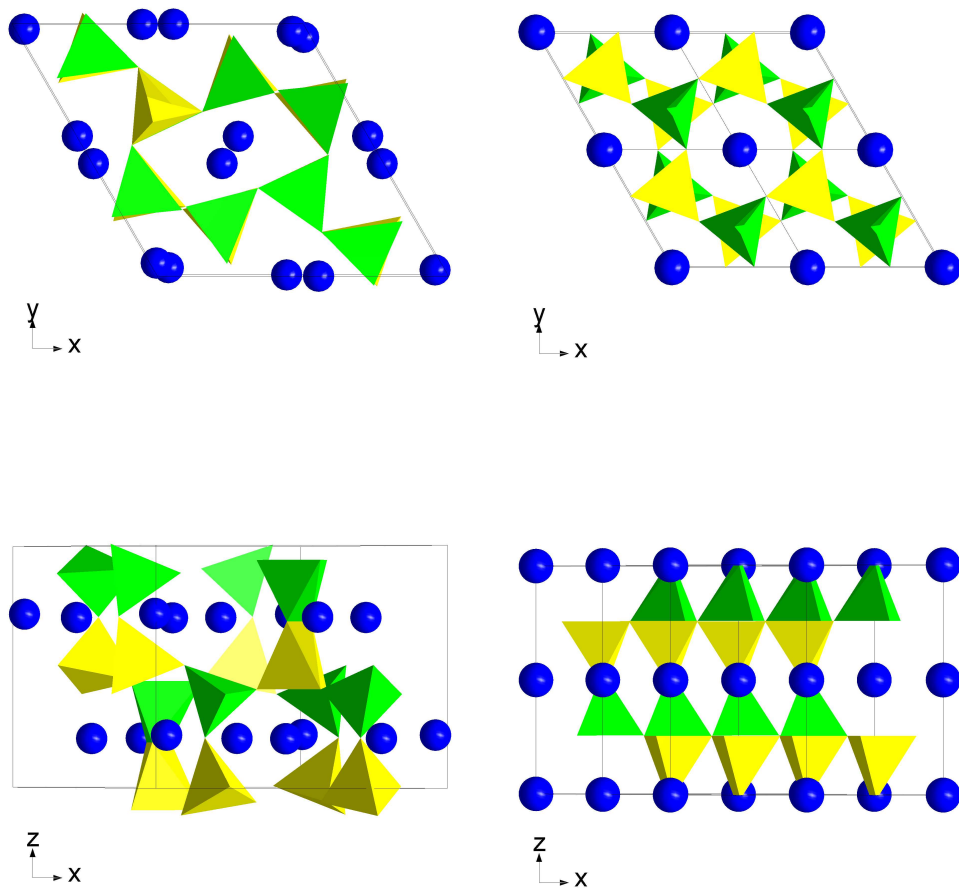


Abbildung 2.4: Kristallstruktur des Nephelins (links)^[87] und des Kalsilits (rechts).^[88] In den Abbildungen sind Alkali-Ionen (M^+) in blau, die Koordinationspolyeder des Al^{3+} in gelb und die Koordinationspolyeder des Si^{4+} in grün dargestellt.

Beide Verbindungen verfügen über ein Netzwerk aus Ecken-verknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern. Der Ladungsausgleich geschieht auch hier durch den Einbau von Alkali-Ionen M^+ ($M = Na, K$) in Ionenkanälen. Diese Ionenkanäle werden durch sechsgliedrige Ringe gebildet, die im Falle des Nephelins verzerrt vorliegen. Ein weiteres Merkmal für beide Substanzen ist eine Schichtstruktur von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern.

In Tabelle 2.1 sind die Strukturparameter der in diesem Abschnitt beschriebenen Substanzen β -Eukryptit, Nephelin und Kalsilit zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Informationen zur Elementarzelle für Emittiermaterialien der Zusammensetzung $MAlSiO_4$.

	$LiAlSiO_4$	$Na_4Al_4(SiO_4)_4$	$KAlSiO_4$
Raumgruppe	$P6_22$	$P6_3$	$P6_3$
a / nm	0.52850	0.99780	0.51515
c / nm	1.11000	0.83360	0.86908
V_{EZ} / nm^3	0.2685	0.71875	0.19968
Z_{EZ}	3	2	2
Literatur	[86]	[87]	[88]

RbAlSiO₄*, *CsAlSiO₄

RbAlSiO₄ und *CsAlSiO₄* kristallisieren im orthorombischen Kristallsystem. Die Raumgruppe für beide Verbindungen wird in der Literatur mit $Pna2_1$ angegeben.^[89-92] In Abbildung 2.5 ist die Kristallstruktur des *CsAlSiO₄* bei einer Temperatur von 898 K dargestellt.

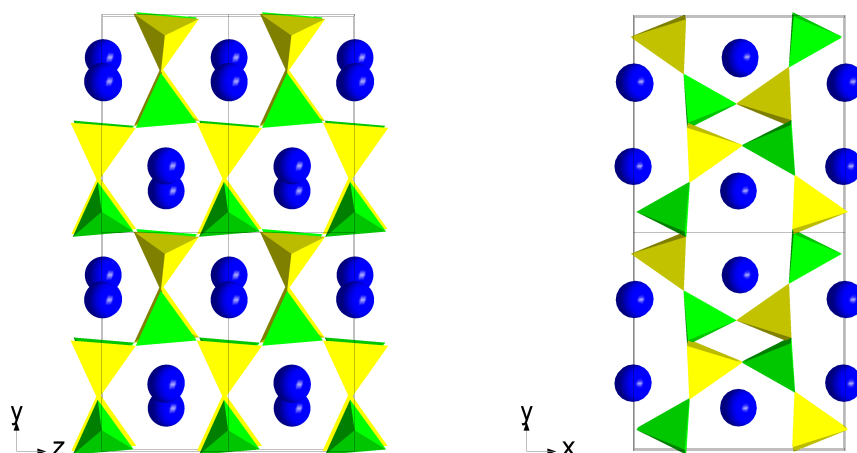


Abbildung 2.5: Kristallstruktur des *CsAlSiO₄* bei 898 K.^[92] In den Abbildungen sind Cs^+ in blau, die Koordinationspolyeder des Al^{3+} in gelb und die Koordinationspolyeder des Si^{4+} in grün dargestellt.

Die anionische Grundstruktur beider Verbindungen besteht aus Ecken-verknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die streng alternierend angeordnet sind. In Richtung der x-Achse verfügt die Struktur über Ionenkanäle, die durch sechsgliedrige Ringe gebildet werden. In diesen Ionenkanälen sind die Alkali-Ionen (Rb^+ , Cs^+) zum Ausgleich der Ladungsdifferenz eingebettet, die durch den Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} hervorgerufen wird.

Tabelle 2.2: Informationen zur Elementarzelle für Emittiermaterialien der Zusammensetzung $MAlSiO_4$.

	$RbAlSiO_4$	$CsAlSiO_4$
Raumgruppe	$Pna2_1$	$Pna2_1$
a / nm	0.87410	0.91205
b / nm	0.92260	0.93797
c / nm	0.53370	0.54341
V_{EZ} / nm^3	0.43040	0.46487
Z_{EZ}	4	4
Literatur	[89-91]	[92]

2.2.2 Spodumen-Typ $MAlSi_2O_6$

Als „Spodumen-Typ“ werden im Rahmen dieser Arbeit Emittermaterialien der Zusammensetzung $MAlSi_2O_6$ (mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$) bezeichnet. Auch hier spielt die Kristallstruktur für die Einteilung zunächst keine Rolle. Es soll jedoch im Folgenden gezeigt werden, dass nicht alle Verbindungen des Spodumen-Typs, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, identische Kristallstrukturen aufweisen. Die Verbindungen der Zusammensetzung $MAlSi_2O_6$ können in Alkali-Aluminiumsilicate für $M = Li, Na$ und Alkali-Alumosilicate für $M = K, Rb, Cs$ unterteilt werden. Entscheidend für die Unterscheidung ist hier die Koordination des Aluminiums. In Alkali-Alumosilicaten sind Aluminium und Silicium tetraedrisch koordiniert, während in Alkali-Aluminiumsilicaten Silicium tetraedrisch und Aluminium oktaedrisch koordiniert ist.

Alkali-Aluminiumsilicate $MAlSi_2O_6$ ($M = Li, Na$)

In diesem Abschnitt wird die Struktur der Alkali-Aluminiumsilicate Spodumen ($LiAlSi_2O_6$) und Jadeit ($NaAlSi_2O_6$) dargestellt. Abbildung 2.6 zeigt die Kristallstruktur von Spodumen bei einer Temperatur von 1033 K.

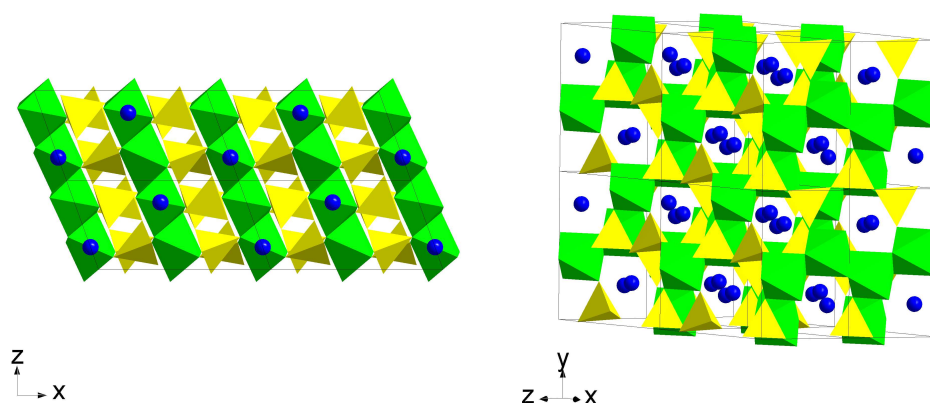


Abbildung 2.6: Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Spodumens ($LiAlSi_2O_6$). Blau: Li^+ , gelb Koordinationstetraeder des Si^{4+} und grün die Koordinationsoktaeder des Al^{3+} . In der rechten Darstellung sind die Ionenkanäle des Materials erkennbar.^[93]

Spodumen und Jadeit kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, die Raumgruppe

trägt die Bezeichnung $C2/c$. Eine Elementarzelle enthält jeweils vier Formeleinheiten der jeweiligen Substanz.

Die Kristallstruktur der Alkali-Aluminiumsilicate ist geprägt durch eine Schichtstruktur, die aus Ketten von Ecken-verknüpften SiO_4 -Tetraedern und kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern besteht. Die Oktaeder bilden dabei zickzackförmige Ketten. Zusammen bilden die SiO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder eine anionische Grundstruktur, die Ionenkanäle aufweist. In diesen Ionenkanälen befinden sich Alkali-Ionen, die je nach Größe des Ions sechs- oder acht-fach von Sauerstoff koordiniert sind. Die Alkali-Ionen sind in diesen Kanälen nur schwach gebunden. In Tabelle 2.3 sind die Informationen zur Elementarzelle für Spodumen und Jadeit zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Informationen zur Elementarzelle für Spodumen und Jadeit.

	$LiAlSi_2O_6$	$NaAlSi_2O_6$
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
a / nm	0.94890	0.94830
b / nm	0.84600	0.86300
c / nm	0.52360	0.52490
$\beta / ^\circ$	109.88	107.59
V_{EZ} / nm^3	0.39528	0.40948
Z_{EZ}	4	4
Literatur	[93]	[93]

Alkali-Alumosilicate $MAlSi_2O_6$ ($M = K, Rb, Cs$)

Alkali-Alumosilicate, wie Leucit ($KAlSi_2O_6$), Rb-Leucit ($RbAlSi_2O_6$) oder Pollucit ($CsAlSi_2O_6$), bestehen aus einem Silicat-Grundgerüst, dass aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut ist. In diesem Silicat-Grundgerüst ist ein Teil der Silicium-Atome durch Aluminium-Atome ersetzt. Die Ladungsdifferenz, die durch Ersatz von Si^{4+} mit Al^{3+} entsteht, wird durch die Einlagerung von Alkali-Ionen in den Ionenkanälen des anionischen Grundgerüsts kompensiert. Abbildung 2.7 zeigt die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Leucits ($KAlSi_2O_6$) bei 970 K.

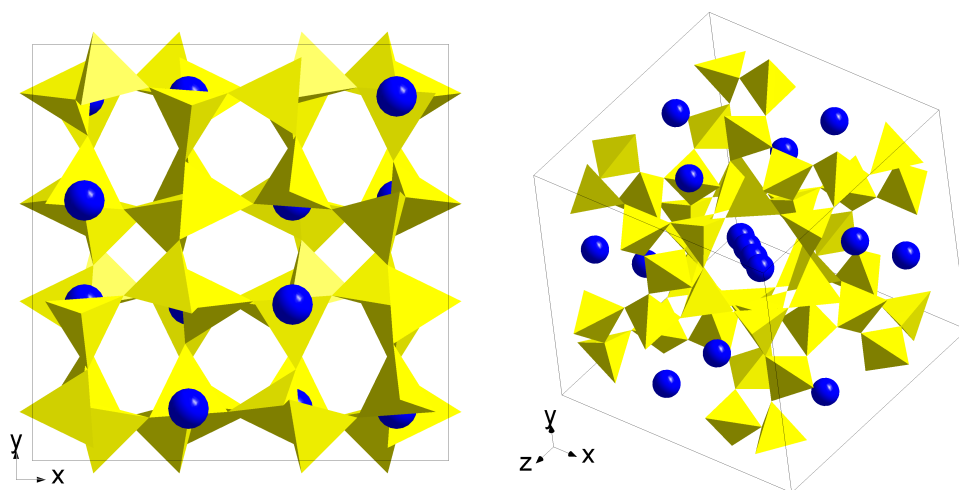


Abbildung 2.7: Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Leucits ($KAlSi_2O_6$). Blau: K^+ und gelb Aluminat- bzw. Silicat-Koordinationspolyeder. In der rechten Darstellung sind die Ionenkanäle erkennbar.

Leucit ($KAlSi_2O_6$) in der Hochtemperaturmodifikation kristallisiert im kubischen Kristallsystem und trägt für die Raumgruppe die Bezeichnung $Ia\bar{3}d$. In einer Elementarzelle sind 16 Formeleinheiten der Substanz enthalten. In Abbildung 2.7 sind die Koordinationspolyeder von Si^{4+} bzw. Al^{3+} in gelb dargestellt. Es sind deutlich die Ionenkanäle zu erkennen, in denen sich die Alkali-Ionen bewegen können. Für die Anordnung der AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder gilt die Löwenstein-Regel, die besagt, dass niemals zwei AlO_4 -Tetraeder in direkter Nachbarschaft zueinander auftreten.^[94] In Tabelle 2.4 sind die Gitterparameter der in dieser Arbeit verwendeten Alkali-Alumosilicate zusammengefasst.

Leucit ($KAlSi_2O_6$) zeigt bei einer Temperatur von 898 K bis 948 K einen Phasen-

Tabelle 2.4: Informationen zur Elementarzelle für Leucit, Rb-Leucit und Pollucit in der kubischen Hochtemperaturmodifikation.

	$KAlSi_2O_6$	$RbAlSi_2O_6$	$RbAlSi_2O_6$
Raumgruppe	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$
a / nm	1.35360	1.360000	1.36770
V_{EZ} / nm^3	2.48011	2.51546	2.55842
Z_{EZ}	16	16	16
Literatur	[78]	[95,96]	[97]

übergang von der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation zur oben beschriebenen kubischen Hochtemperaturmodifikation.^[78,95,98,99] Auch für Rb-Leucit ($RbAlSi_2O_6$) und Pollucit ($CsAlSi_2O_6$) kann dieser Phasenübergang beobachtet werden, jedoch liegt er mit Phasenübergangstemperaturen von 673 K bis 743 K ($RbAlSi_2O_6$) und 248 K bis 273 K ($CsAlSi_2O_6$) nicht innerhalb des für diese Arbeit relevanten Temperaturbereiches.^[95,98,100–102] Die Gitterparameter für Leucit, Rb-Leucit und Pollucit in der Tieftemperaturmodifikation sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Informationen zur Elementarzelle für Leucit, Rb-Leucit und Pollucit in der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation.

	$KAlSi_2O_6$	$RbAlSi_2O_6$	$RbAlSi_2O_6$
Raumgruppe	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$
a / nm	1.30620	1.32918	1.365244
c / nm	1.37440	1.37412	1.372164
V_{EZ} / nm^3	2.34494	2.42768	2.55754
Z_{EZ}	16	16	16
Literatur	[103]	[98]	[98]

Derivate des Pollucits $CsAX_2O_6$ ($A = Al, B, Fe, Ga$ und $X = Si, Ge$)

Im Folgenden werden verschiedene Derivate des Pollucits vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Untersuchung des Einflusses des anionischen Gitters auf die thermionische Emission eingesetzt wurden. Alle Substanzen haben die Zusammensetzung $CsAX_2O_6$, mit $A = Al, B, Fe, Ga$ und $X = Ge, Si$. Alle Derivate des Pollucits kristallisieren im kubischen Kristallsystem, sie unterscheiden sich lediglich in der Raumgruppe. Die Strukturdaten für die Derivate des Pollucits sind in den Tabellen 2.6 und 2.7 zusammengefasst.

Tabelle 2.6: Strukturinformationen zu Derivaten des Pollucits ($CsMSi_2O_6$).

	$CsAlSi_2O_6$	$CsBSi_2O_6$	$CsGaSi_2O_6$	$CsFeSi_2O_6$
Raumgruppe	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$I\bar{4}3d$	$Ia\bar{3}d$
a / nm	1.36770	1.29935	1.37321	1.3847
V_{EZ} / nm^3	2.55842	2.6550	2.5895	2.6550
Z_{EZ}	16	16	16	16
Literatur	[97]	[104]	[105]	[106]

Tabelle 2.7: Strukturinformationen zu Derivaten des Pollucits ($CsMGe_2O_6$).

	$CsAlGe_2O_6$	$CsBGe_2O_6$	$CsGaGe_2O_6$	$CsFeGe_2O_6$
Raumgruppe	$Ia\bar{3}d$	$I\bar{4}3d$	$I\bar{4}3d$	$Ia\bar{3}d$
a / nm	1.39322	1.36981	1.3982701	1.41038
V_{EZ} / nm^3	2.70421	2.57028	2.73384	2.80501
Z_{EZ}	16	16	16	16
Literatur	[106]	[105]	[107]	[106]

Abbildung 2.8 zeigt die Kristallstruktur von $CsAlSi_2O_6$ (Pollucit), mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$, im Vergleich zu $CsGaGe_2O_6$, welches in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ kristallisiert.

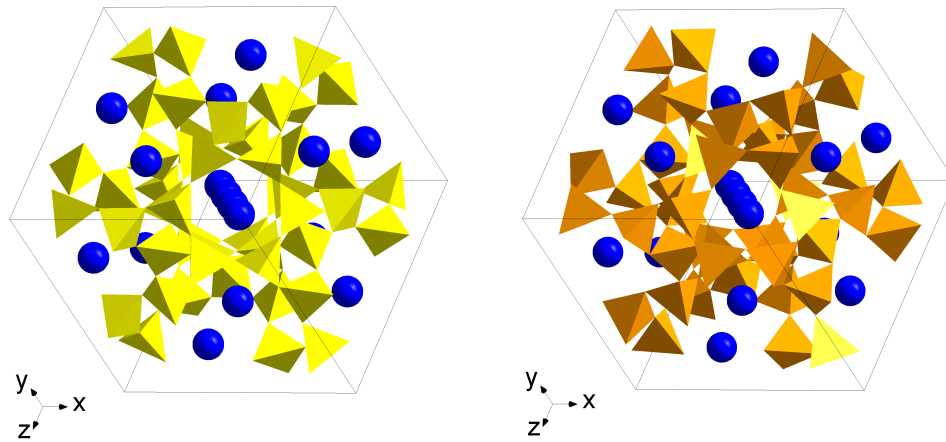


Abbildung 2.8: Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des $CsAlSi_2O_6$ (Pollucit) (links) und des $CsGaGe_2O_6$ (rechts) im direkten Vergleich. In blau ist Cs^+ dargestellt, die Koordinationspolyeder des Al^{3+} und Si^{4+} in gelb und die Koordinationspolyeder des Ga^{3+} und Ge^{4+} in orange.

Anhand dieser Abbildung wird die strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen sehr deutlich. Beide Strukturen verfügen über Ionenkanäle, in denen die Alkali-Ionen nur schwach gebunden sind, sodass sie die Anforderungen an die Struktur einer Verbindung für effiziente Ionenemitter erfüllen, wie Blewett und Jones sie 1936 formuliert haben.^[22]

2.2.3 Lithiumcobaltat $LiCoO_2$

Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) ist ein Material, das im Bereich der Energiespeicherung von großem Interesse ist. Es wird sehr häufig als Kathoden-Material in Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt.^[108,109]

LCO kristallisiert im trigonalen Kristallsystem, die Raumgruppe wird mit $R\bar{3}m$ angegeben. Es ergibt sich eine Schichtstruktur aus kantenverknüpften Oktaedern, in deren Zentrum die Cobalt-Ionen sitzen und Lithium-Ionen. In Abbildung 2.9 ist die Struktur des Lithium-Cobalt-Oxids grafisch dargestellt.

Die Lithium-Ionen können aus dem Lithium-Cobalt-Oxid entfernt werden, wodurch sich die Struktur des Materials nicht ändert.^[109,111] Bei der Delithierung erfahren allerdings die Strukturparameter des Lithium-Cobalt-Oxids eine Veränderung, so führt eine Verringerung des Lithiumgehalts zu einer Zunahme des Volumens der Elementarzelle. Der Zellparameter a sinkt mit dem Lithiumgehalt, während der Zellparameter c zunimmt. In

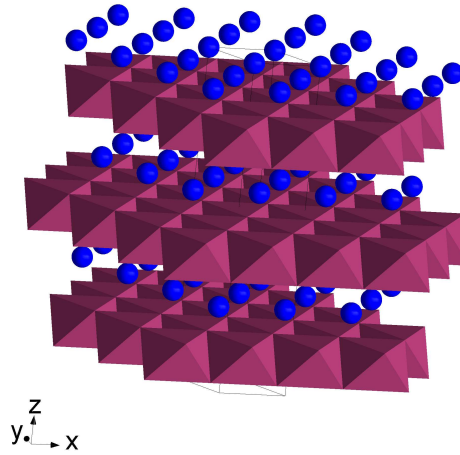


Abbildung 2.9: Kristallstruktur des Lithium-Cobalt-Oxids.^[110] In Blau sind die Lithium-Ionen dargestellt, während in violett die Koordinationspolyeder des Cobalts gezeigt sind.

Tabelle 2.8 sind die Zellparameter für stöchiometrisches und ein delithiertes Lithium-Cobalt-Oxid zusammengefasst.

Tabelle 2.8: Informationen zur Elementarzelle für Lithium-Cobalt-Oxid.

	$LiCoO_2$	$Li_{0.17}CoO_2$
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
a / nm	0.2828	0.28085
c / nm	1.4175	1.44451
V_{EZ} / nm^3	0.0987	
Z_{EZ}	3	3
Literatur	[110]	[109]

Neben den Zellparametern zeigt auch die elektrochemische Zellspannung eine Abhängigkeit vom Lithierungsgrad des Materials, so nimmt die elektrochemische Zellspannung mit sinkendem Lithium-Anteil zu.^[108,109] Die mittlere elektrochemische Zellspannung für Lithium-Cobalt-Oxid gegen Lithium wird mit 4.2 V angegeben.^[112]

Aufgrund seiner guten Delithierbarkeit scheint das Material für die thermionische Emission geeignet zu sein. Zudem kann die thermionische Emission als Zugangsweg zur ioni-

schen Austrittsarbeit für das Lithium aus Lithium-Cobalt-Oxid genutzt werden.

2.3 Messmethoden

2.3.1 Quadrupolmassenspektrometrie

Zur Analyse der Reinheit von Ionenstrahlen werden diese massenspektrometrisch untersucht. In der Massenspektrometrie werden verschiedene Methoden der Massenseparierung unterschieden. Wichtige Typen sind Flugzeit-Massenspektrometer, Sektorfeld-Massenspektrometer und Quadrupol-Massenspektrometer. Diese dienen alle zur Bestimmung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses der zu untersuchenden Spezies, wobei die Auftrennung der Ionen auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien basiert. Dadurch ergeben sich unter anderem spezielle Anforderungen an die Ionenerzeugung, da diese mit der entsprechenden massenspektrometrischen Methode kompatibel sein muss. Im Fall von kontinuierlichen Ionenstrahlen, wie sie über die thermionische Emission erzeugt werden, bietet sich die Verwendung von Sektorfeld-Massenspektrometern oder aber Quadrupol-Massenspektrometern an, da diese nicht die Erzeugung von Ionenpulsen voraussetzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse der Ionenstrahlzusammensetzung eingesetzt, daher wird im Folgenden der Aufbau und die Funktion dieses Massenspektrometer-Typs beschrieben.

Quadrupol-Massenspektrometer zeichnen sich durch eine kompakte Bauweise der Massenfilter, sowie geringe Kosten und eine gute Bedienerfreundlichkeit aus. Ionen werden in solchen Massenspektrometern durch elektrische Felder anhand ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses ($\frac{m}{z}$) getrennt.^[113,114]

Ein Quadrupol besteht aus vier Stäben, die idealerweise einen hyperbolischen Querschnitt aufweisen sollten, um im Inneren des Quadrupols ein homogenes elektrisches Feld zu erhalten. Da es in der Praxis schwer ist Stäbe mit einem hyperbolischen Querschnitt herzustellen, kommen meist zylindrische Stäbe zum Einsatz. Dabei wird das Verhältnis von Innenradius r_0 des Quadrupols und Stabdurchmesser r in der Regel so gewählt, dass Gleichung 2.7 erfüllt ist.^[115,116]

$$r = 1.148 \cdot r_0 \tag{2.7}$$

Das Feld im Inneren eines Quadrupols mit zylindrischen Stäben kommt jenem eines idealen Quadrupols sehr nahe.

Die gegenüberliegenden Stäbe eines Quadrupols werden elektrisch miteinander verbunden, an die so gebildeten Stabpaare wird eine Gleichspannung angelegt, die mit einer Wechselspannung überlagert wird. Die Gleichspannung unterscheidet sich für die beiden Stabpaare in ihrem Vorzeichen, während die Wechselspannung eine Phasenverschiebung von π aufweist. Abbildung 2.10 zeigt die Beschaltung eines Quadrupols. U_1 ist in der Skizze die angelegte Gleichspannung, während U_2 die Amplitude der Wechselspannung repräsentiert. ω steht für die Kreisfrequenz der Wechselspannung und t ist die Zeit.

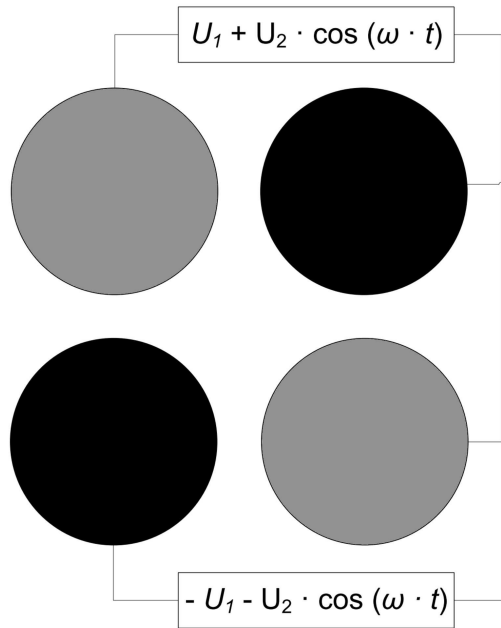


Abbildung 2.10: Beschaltung der Quadrupolstäbe. ^[117]

Für das Potential ϕ im Inneren des Quadrupols gilt

$$\phi = (U_1 + U_2 \cdot \cos(\omega \cdot t)) \cdot \frac{x^2 - y^2}{2 \cdot r_0^2}. \quad (2.8)$$

Eine Betrachtung der Potentialgradienten für die einzelnen Raumrichtungen ergibt

$$E_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{[U_1 + U_2 \cdot \cos(\omega \cdot t)] \cdot x}{r_0^2} \quad (2.9)$$

$$E_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y} = -\frac{[U_1 - U_2 \cdot \cos(\omega \cdot t)] \cdot y}{r_0^2} \quad (2.10)$$

$$E_z = -\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0. \quad (2.11)$$

Zur Herleitung der Bewegungsgleichungen eines Teilchens im Quadrupol ist es notwendig die auf das Teilchen wirkende Kraft, gegeben durch $F = m \cdot a = z_l \cdot e \cdot E$, mit der Masse des Teilchens m und der Beschleunigung a ($a = \frac{d^2x}{dt^2}$), sowie der Ladungszahl z_l , der Elementarladung e und dem elektrischen Feld E , in die vorherigen Gleichungen einzusetzen. Es werden die folgenden Differentialgleichungen für die Beschleunigung des Teilchens im Quadrupol erhalten

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{z_l \cdot e}{m} \cdot E_x = -\frac{z_l \cdot e}{m} \cdot [U_1 + U_2 \cdot \cos(\omega \cdot t)] \cdot \frac{x}{r_0^2} \quad (2.12)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{z_l \cdot e}{m} \cdot E_y = \frac{z_l \cdot e}{m} \cdot [U_1 + U_2 \cdot \cos(\omega \cdot t)] \cdot \frac{y}{r_0^2} \quad (2.13)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = \frac{z_l \cdot e}{m} \cdot E_z = 0. \quad (2.14)$$

Durch Lösen der erhaltenen Differentialgleichungen kann die Flugbahn des Ions im Inneren des Quadrupols beschrieben werden. Mit Gleichung 2.14 wird klar, dass Teilchen keine Beschleunigung in z-Richtung innerhalb des Quadrupols erfahren. Zur Lösung der Gleichungen 2.12 und 2.13 werden die folgenden Parameter definiert

$$\alpha = \frac{4 \cdot z_l \cdot U_1}{\omega^2 \cdot r_0^2 \cdot m} \quad (2.15)$$

$$\beta = \frac{2 \cdot z_l \cdot e \cdot U_2}{\omega^2 \cdot r_0^2 \cdot m}. \quad (2.16)$$

$$\tau = \frac{\omega \cdot t}{2} \quad (2.17)$$

Einsetzen in Gleichung 2.12 und 2.13 liefert

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (\alpha + 2 \cdot \beta \cdot \cos(2 \cdot \tau)) \cdot x = 0 \quad (2.18)$$

$$\frac{d^2y}{d\tau^2} - (\alpha + 2 \cdot \beta \cdot \cos(2 \cdot \tau)) \cdot y = 0. \quad (2.19)$$

Gleichung 2.18 und 2.19 sind in der Literatur als Mathieu'sche-Gleichungen bekannt. Die Lösungen dieser Gleichungen hängen lediglich von den Parametern α und β ab, nicht aber von den Anfangsbedingungen.^[118] Es können zwei Klassen von Lösungen für die

Mathieu'schen-Gleichungen unterschieden werden. Die erste Klasse beschreibt Lösungen mit beschränkter Amplitude, wodurch im Falle eines Quadrupols die stabilen Flugbahnen beschrieben werden, auf denen Ionen durch den Massenfilter geführt werden. Die zweite Klasse beinhaltet Lösungen mit exponentiell ansteigender Amplitude; übertragen auf einen Quadrupol sind dies Lösungen, die zu einer instabilen Trajektorie führen. Dies hat zur Folge, dass Ionen auf einer instabilen Flugbahn aus dem Ionenstrahl herausgefiltert werden. Mit Hilfe der Lösungen der Mathieu'schen-Gleichungen lassen sich sogenannte Stabilitätsdiagramme erstellen. Ein solches Stabilitätsdiagramm im $U_1 - U_2$ -Raum ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

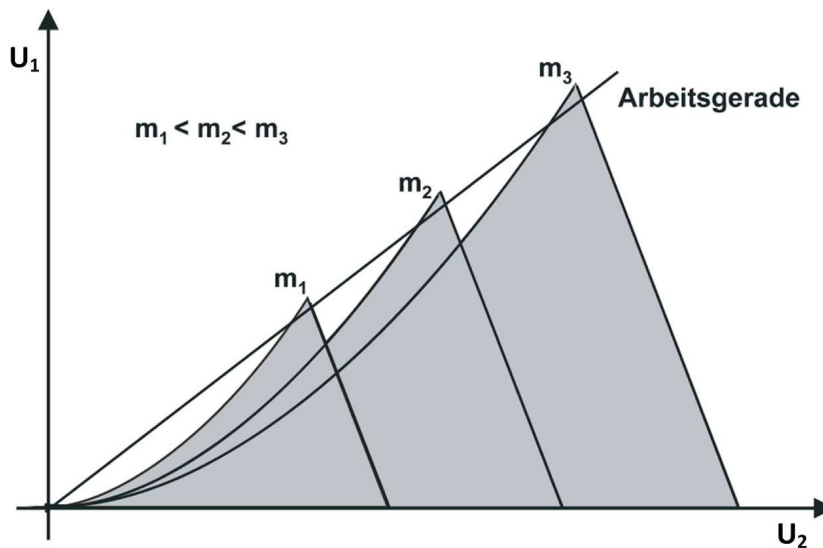


Abbildung 2.11: Stabilitätsdiagramm 1. Ordnung im (U_1, U_2) -Raum. ^[113]

Weiterhin ist in diesem Stabilitätsdiagramm eine sogenannte Arbeitsgerade eingezeichnet. Bei einem Massenscan mittels Quadrupol-Massenspektrometer wird das Verhältnis von Gleichspannung U_1 zur Amplitude der Wechselspannung U_2 konstant gehalten. Dieses Verhältnis definiert die Steigung der Arbeitsgeraden. Für eine möglichst gute Massenauflösung sollte die Arbeitsgerade genau durch die Spitzen der Stabilitätsdreiecke verlaufen, die ebenfalls in Abbildung 2.11 gezeigt sind.

Die Ionen, welche mittels Quadrupol-Massenfilter nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis getrennt wurden, müssen nach dem Passieren des Massenfilters detektiert werden. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Detektoren eingesetzt, auf deren Aufbau und Funktionsweise im Folgenden eingegangen wird.

Kanal-Elektronenvervielfacher - Channeltron

Kanal-Elektronenvervielfacher oder auch Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) sind in der Massenspektrometrie weit verbreitete Detektoren, da sie in der Lage sind, einzelne Ionen nachzuweisen. Aufgebaut ist ein Kanal-Elektronenvervielfacher aus einem gebogenen Glastrichter, der als kontinuierliche Dynode dient. Die Innenseite des Trichters ist mit einer Schicht aus Zink/Zinkoxid überzogen. Abbildung 2.12 zeigt den Aufbau eines Kanal-Elektronenvervielfachers.

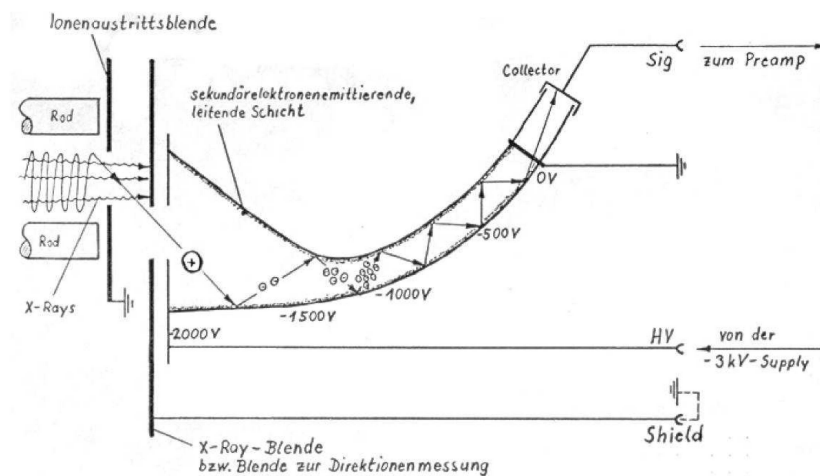


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des verwendeten Kanal-Elektronenvervielfachers. [114]

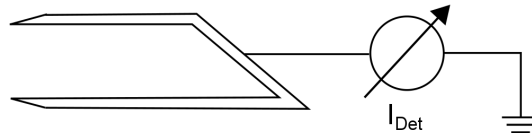
Ionen, die den Massenfilter passiert haben treffen auf der Dynode auf und schlagen aus dieser 2-3 Elektronen heraus. Die Elektronen werden durch das über die Dynode kontinuierlich abfallende Potential hin zum Kollektor beschleunigt. Auf ihrem Weg zum Kollektor kollidieren die Elektronen immer wieder mit der Dynode, wodurch eine Verstärkung des Ausgangssignals um einen Faktor von bis zu 10^5 erreicht wird. Die Elektronen fließen vom Kollektor über einen Transimpedanzverstärker ab und der gemessene Strom dient als Signal für das Massenspektrum. Mit dieser Technik ist der Nachweis einzelner Ionen möglich.

Faraday-Auffänger - Faraday-Cup

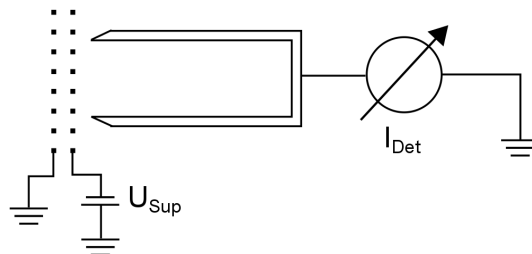
Neben den Sekundärelektronenvervielfachern kommen in der Massenspektrometrie häufig auch sogenannte Faraday-Auffänger als Ionendetektoren zum Einsatz. Faraday-Auffänger sind in der Lage Ionen- oder Elektronenströme absolut zu messen. Weiterhin sind Faraday-

Auffänger aufgrund ihrer einfachen Konstruktion sehr robust und zuverlässig. Zudem ist die Empfindlichkeit zeitlich konstant und zeigt keine Massenabhängigkeit. Im Gegensatz zum SEV hat der Faraday-Auffänger eine schlechtere Nachweisempfindlichkeit und verfügt über eine geringe Bandbreite.

Der Aufbau eines Faraday-Auffänger ist vergleichsweise einfach, üblicherweise bestehen diese Detektoren aus einem Metallbecher, daher auch der Name Faraday-Becher (engl. Faraday-Cup). Ladungsträger, die in den Becher gelangen, laden diesen auf und mittels Transimpedanzverstärker kann ein Neutralisationsstrom gemessen werden. Abbildung 2.13 zeigt die typische Beschaltung eines Faraday-Auffängers.



(a) Faraday-Auffänger mit angeschlossenem Transimpedanzverstärker.



(b) Faraday-Auffänger mit Supressor-Elektrode zur Vermeidung von Sekundärelektronenemission.

Abbildung 2.13: Schematische Darstellungen verschiedener Faraday-Auffänger. Zeichnung nach^[119].

Problematisch sind reflektierte Elektronen oder Ionen, sowie aus der Detektoroberfläche herausgeschlagene Sekundärelektronen, die den Faraday-Auffänger verlassen, da diese zu einer Verfälschung des Messsignals führen. Dies wird üblicherweise durch die geometrische Form des Faraday-Auffängers oder aber eine sogenannte Supressorelektrode verhindert.

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Emittermaterialien

In dieser Arbeit kamen Alkali-Alumosilikate und Alkali-Aluminiumsilikate als Materialien für die Herstellung thermionischer Emitter zum Einsatz. Die Herstellung dieser Materialien wird im Folgenden beschrieben. Die Synthese der Materialien erfolgte in einer Festkörperreaktion aus den Alkali-Carbonaten (M_2CO_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliciumdioxid (SiO_2). Dazu wurden die Edukte im jeweiligen Stoffmengenverhältnis miteinander in einer Kugelmühle gemischt und im Anschluss in ein Korundrohr gepresst. In einem Kammerofen erfolgte die Reaktion unter Atmosphäre. Im ersten Schritt der Reaktion wurde zunächst Kohlenstoffdioxid aus der Reaktionsmischung ausgetrieben und es bildet sich die gewünschte Verbindung. An diesen ersten Tempersschritt schließt sich nach gründlicher Zerkleinerung der Probe und erneutem Einpressen in das Korundrohr ein zweiter Tempersschritt an, der zur Vervollständigung der Reaktion und Erzielung einer besseren Phasenreinheit dient.



Die Bedingungen für die einzelnen Tempersschritte sind je nach Zielsubstanz in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für den 1. Temperschnitt zur Herstellung der verwendeten Alkali-Alumosilicate bzw. Alkali-Aluminiumsilicate der Zusammensetzung $MAlSiO_4$ bzw. $MAlSi_2O_6$.

Zusammensetzung	Aufheizrate / Kh^{-1}	Temperatur / K	Zeit / h	Abkühlrate / Kh^{-1}
$LiAlSiO_4$	300	1483	24	300
$LiAlSi_2O_6$	300	1483	24	300
$NaAlSiO_4$	300	1373	24	300
$NaAlSi_2O_6$	300	1373	24	300
$KAlSiO_4$	100	1173	48	100
$KAlSi_2O_6$	100	1173	30	100
$RbAlSiO_4$	100	1123	30	100
$RbAlSi_2O_6$	100	1123	30	100
$CsAlSiO_4$	300	1073	24	300
$CsAlSi_2O_6$	100	1073	30	100

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für den 2. Temperschnitt zur Herstellung der verwendeten Alkali-Alumosilicate bzw. Alkali-Aluminiumsilicate der Zusammensetzung $MAlSiO_4$ bzw. $MAlSi_2O_6$.

Zusammensetzung	Aufheizrate / Kh^{-1}	Temperatur / K	Zeit / h	Abkühlrate / Kh^{-1}
$LiAlSiO_4$	300	1483	48	300
$LiAlSi_2O_6$	300	1483	48	300
$NaAlSiO_4$	300	1373	48	300
$NaAlSi_2O_6$	300	1373	48	300
$KAlSiO_4$	300	1473	48	300
$KAlSi_2O_6$	100	1473	12	100
$RbAlSiO_4$	300	1273	48	300
$RbAlSi_2O_6$	300	1273	48	300
$CsAlSiO_4$	300	1273	48	300
$CsAlSi_2O_6$	300	1273	48	300

Auch die Herstellung der Analoga des Pollucits ($CsM(1)M(2)_2O_6$) erfolgte mittels Festkörpersynthese. Cäsiumcarbonat und die entsprechenden Oxide wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und dann analog zu den Alkali-Alumosilicaten getempert. Bei diesen Verbindungen konnte auf den zweiten Temperschnitt verzichtet werden. Für die Herstellung gilt die folgende allgemeine Reaktionsgleichung.



Die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der Pollucit-Analoga sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für den 1. Temperschritt zur Herstellung der verwendeten Pollucit-Analoga der Zusammensetzung $CsM(1)M(2)_2O_6$.

Zusammensetzung	Aufheizrate / Kh^{-1}	Temperatur / K	Zeit / h	Abkühlrate / Kh^{-1}
$CsBSi_2O_6$	50	1123	30	50
$CsGaSi_2O_6$	50	1123	30	50
$CsFeSi_2O_6$	50	1073	15	50
$CsBGe_2O_6$	50	1123	30	50
$CsAlGe_2O_6$	50	1073	10	50
$CsGaGe_2O_6$	50	1123	30	50
$CsFeGe_2O_6$	50	1123	30	50

Nach der Reaktion in einem Kammerofen wurden die erhaltenen Produkte in einer Kugelmühle vermahlen. Es wurden weiße bis leicht graue Pulver erhalten, Ausnahmen stellten hier lediglich die eisenhaltigen Verbindungen dar, die eine rotbraune Färbung aufwiesen. Die weitere Verarbeitung der Materialien erfolgte in Abhängigkeit des verwendeten Emittertyps.

3.2 Apparaturen zur Untersuchung des Emissionsverhaltens

3.2.1 Ionenquellen

Filament-Ionenquellen

Zur Untersuchung verschiedener alkalihaltiger Substanzen auf ihre Fähigkeit Alkali-Ionen zu emittieren wurde eine Filament-Ionenquelle eingesetzt. Der genutzte Emitteraufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Eine Skizze des verwendeten Aufbaus dieser Filament-Ionenquelle ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Die Ionenquelle besteht aus einem Metall-Filament der Abmessungen $25 \cdot 1 \cdot 0.05mm$, dieses dient zum Einen als Heizung und zum Anderen zur Aufnahme des Emittiermaterials. Das Emittiermaterial wurde in Isopropanol suspendiert und mittels Spritze auf das Filament aufgebracht. Zur Fixierung wurde es anschließend aufgeschmolzen. Das Filament

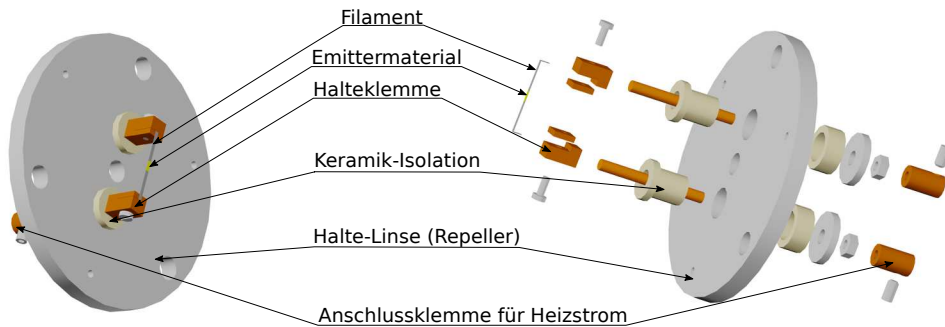


Abbildung 3.1: Darstellung der verwendeten Filament-Ionenquelle. Die linke Ansicht zeigt den Emittter in zusammengesetzter Form, während rechts eine Explosionskizze die einzelnen Baugruppen darstellt.

wird durch die beiden aus Kupfer gefertigten Halteklemmen in seiner Position gehalten, die gleichzeitig der elektrischen Kontaktierung dienen. Diese Halteklemmen sind über Gewindestäbe aus Kupfer mit den Anschlussklemmen für die Heizstromversorgung verbunden. Diese Kupferstäbe dienen in Verbindung mit Keramik-Isolatoren der Fixierung des Emitters an der Haltelinse, die wiederum die Verbindung zum Stabsystem auf dem Flansch herstellt. In den durchgeführten Experimenten wurden vorwiegend Filamente aus Molybdän verwendet, aber auch Platin kam als Material zur Herstellung der Filamente zum Einsatz.

Für Molybdän-Filamente erfolgte die Bestimmung der Temperatur über den spezifischen Widerstand des Molybdänbandes. Abbildung 3.2 zeigt den spezifischen Widerstand für Molybdän in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist im für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich ($500\text{ K} - 2000\text{ K}$) ein linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur zu erkennen.

Alternativ stand für die Bestimmung der Filament-Temperatur ein Pyrometer der Firma DIAS-INFRARED SYSTEMS vom Typ „Pyrospot DGF 11N“ zur Verfügung. Dieses Pyrometer verfügte über eine Vorsatzoptik vom Typ „FOH II-65“ innerhalb der Vakuumkammer, die über einen Lichtwellenleiter angekoppelt war. Die Optik war während der Messungen hinter dem Filament angebracht. Abbildung 3.3 zeigt eine Darstellung des Emitteraufbaus mit Pyrometer-Optik.

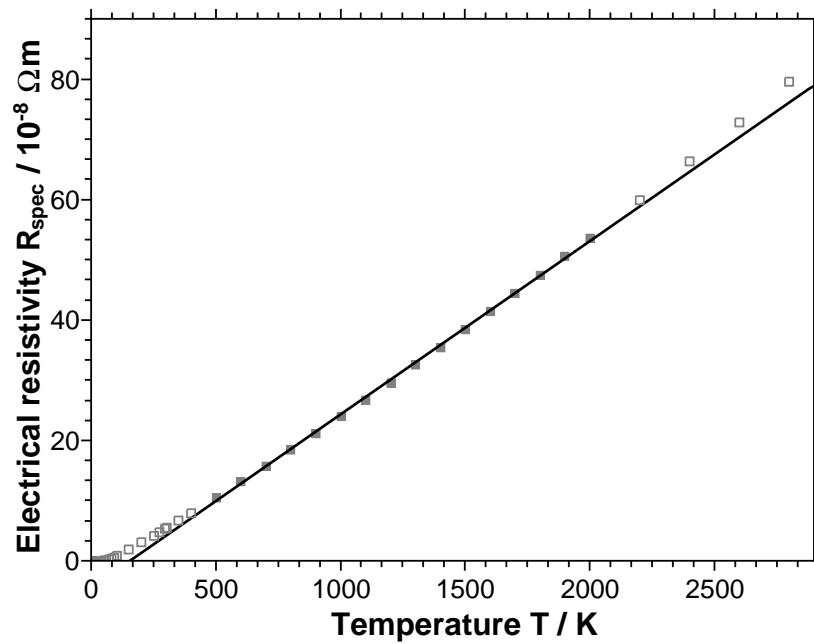


Abbildung 3.2: Spezifischer Widerstand von Molybdän (Mo) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Daten wurden aus der Literatur^[120] entnommen.

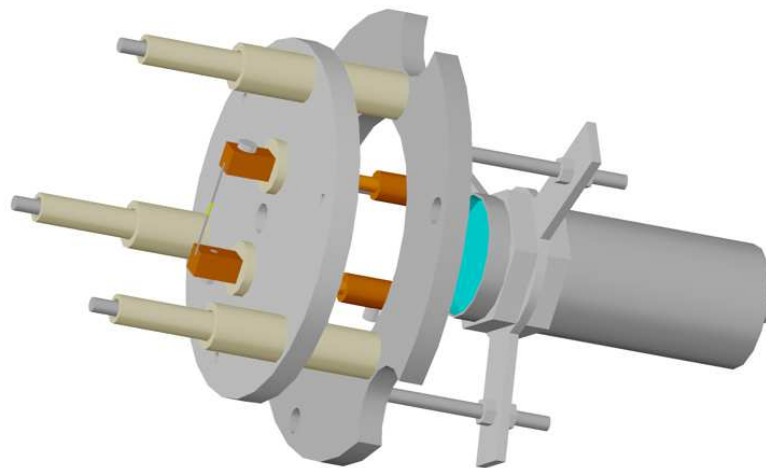


Abbildung 3.3: CAD-Zeichnung des verwendeten Filamentaufbaus mit Pyrometeroptik zur optischen Temperaturmessung.

Emitteraufbau für Langzeitstudien (Hülsen-Emitter)

Neben den Filament-Ionenquellen kamen im Rahmen dieser Arbeit auch Ionenquellen zum Einsatz, die mit einer größeren Menge an Emitttermaterial ausgerüstet werden konnten, dies hat eine Steigerung der Einsatzzeit der Ionenquellen zur Folge. Dies ist vor allem relevant, wenn die Ionenquellen in Transportstudien eingesetzt werden sollen. Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau eines Ionenemitters, wie er in der Arbeitsgruppe Weitzel für Experimente zum Ionentransport eingesetzt wird.

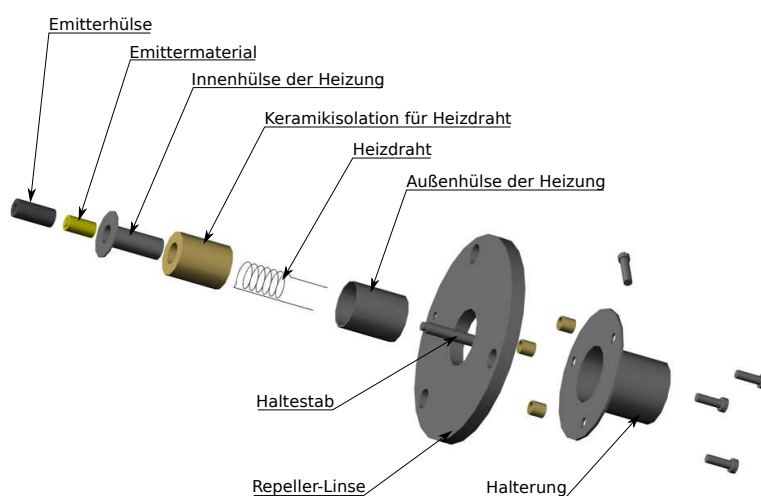


Abbildung 3.4: Explosionsansicht des verwendeten Emittteraufbaus für Langzeitstudien. [117]

Diese Ionenquelle besteht aus einer Edelstahlhülse, die mit einer Mischung aus einem alkalihaltigen Material und einem Metallpulver gefüllt ist. Das Metallpulver dient zur Verbesserung der thermischen und Herstellung der elektrischen Leitfähigkeit des Emitttermaterials. In dieser Arbeit wurde neben Molybdän auch Wolfram und Nickel als Matrix-Metall eingesetzt. Die Emittterhülse wird in eine Heizung eingesetzt, die aus zwei Edelstahlteilen besteht. Als Widerstandsheizung wird ein Molybdändraht verwendet, der in Keramikgießmasse des Typs Ceramacast 646N der Firma Karger eingebettet wird. Neben dem Heizdraht ist in der Gießmasse zusätzlich ein Keramikrohr zur Aufnahme eines Thermoelementes eingebettet um die Temperatur des Emitters im Betrieb messen zu können. In der Apparatur wird die Heizung über einen Haltstab mit der an der Repellerlinse fixier-

ten Halterung mechanisch und elektrisch verbunden. Weiterhin ist es über den Haltestab möglich die Emitteroberfläche exakt auszurichten.

3.2.2 Charakterisierungsapparaturen

Die Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Emitter erfolgte mit unterschiedlichen Apparaturen. Allen Apparaturen ist gemein, dass es sich um Hochvakuum Apparaturen handelt, um die Experimente bei vermindertem Druck ($< 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) durchführen zu können. Zum Einen wurde unter Verwendung von Quadrupolmassenspektrometern die Zusammensetzung der erzeugten Ionenstrahlen untersucht, während andere experimentelle Aufbauten der Untersuchung der Feld- und Temperaturabhängigkeit der Emission dienten. Dieser Abschnitt stellt die unterschiedlichen experimentellen Anordnungen vor.

Massenspektrometer

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der erzeugten Ionenstrahlen wurde zu Beginn der Arbeit ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 4600 eingesetzt. Dieses Gerät wurde ursprünglich als GC/MS-Kopplung betrieben und für die Belange dieser Arbeit umgebaut. Abbildung 3.5 zeigt ein Foto des verwendeten TQMS.

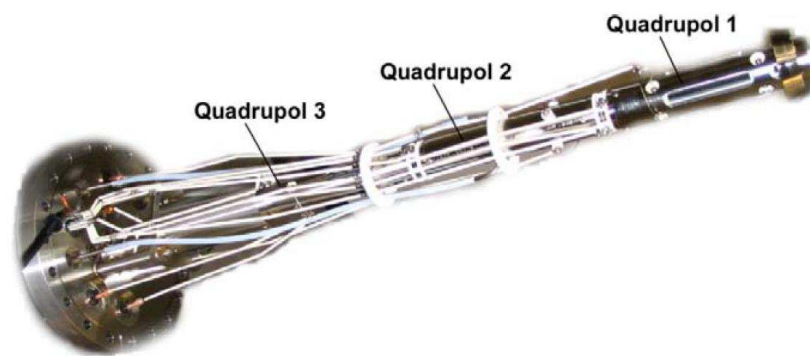


Abbildung 3.5: Foto des verwendeten Triple-Quadrupol-Massenspektrometers.^[121]

Es besteht aus drei hintereinanderliegenden Quadrupolen (Q1, Q2, Q3), zwischen denen elektrostatische Linsen montiert sind. Die Detektion der Ionen erfolgt mit einem Kanal-Elektronenvervielfacher, der hinter Q3 angebracht ist. Die Quadrupole Q1 und Q3 können in diesem Gerät als pulscher Massenfilter betrieben werden, während Q2 lediglich der Ionenführung dient. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Massenselektion mit Hilfe des

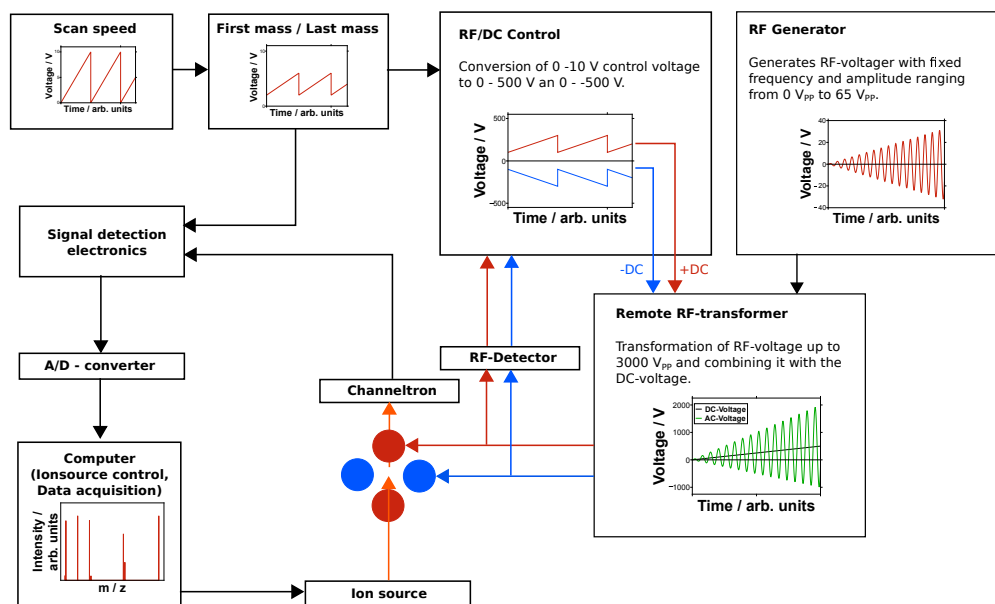


Abbildung 3.6: Darstellung der Steuerung des Triple-Quadrupol-Massenspektrometers.

Quadrupols Q3. Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Darstellung der Steuerung des TQMS.

Die vom Kanalelektronenvervielfacher erzeugten Ströme werden mittels Transimpedanzverstärker gemessen und als Funktion der Steuerspannung dargestellt. Die Aufnahme der Messdaten erfolgt mit einem Computer, der über ein USB-Modul der Firma National Instruments mit der Nachweiselektronik des Massenspektrometers verbunden ist. Durch Aufnahme mehrerer Massenspektren hintereinander und deren Mittelung kann eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erzielt werden.

Für weitere Messungen wurde außerdem ein Quadrupolmassenspektrometer vom Typ Balzers QMS 311 eingesetzt. Dieses Massenspektrometer verfügt im Gegensatz zum TQMS lediglich über einen Quadrupol als Massenfilter. Zur Detektion der transmittierten Ionen dient ein Faraday-Cup. Dieser wird mit einem Transimpedanzverstärker ausgelesen und das erhaltene Messsignal über ein USB-Modul der Firma National Instruments vom Typ USB-6009 an den Messrechner übergeben. Abbildung 3.7 zeigt eine schematische Darstellung der Steuerung des Massenspektrometers in Verbindung mit der Filament-Ionenquelle.

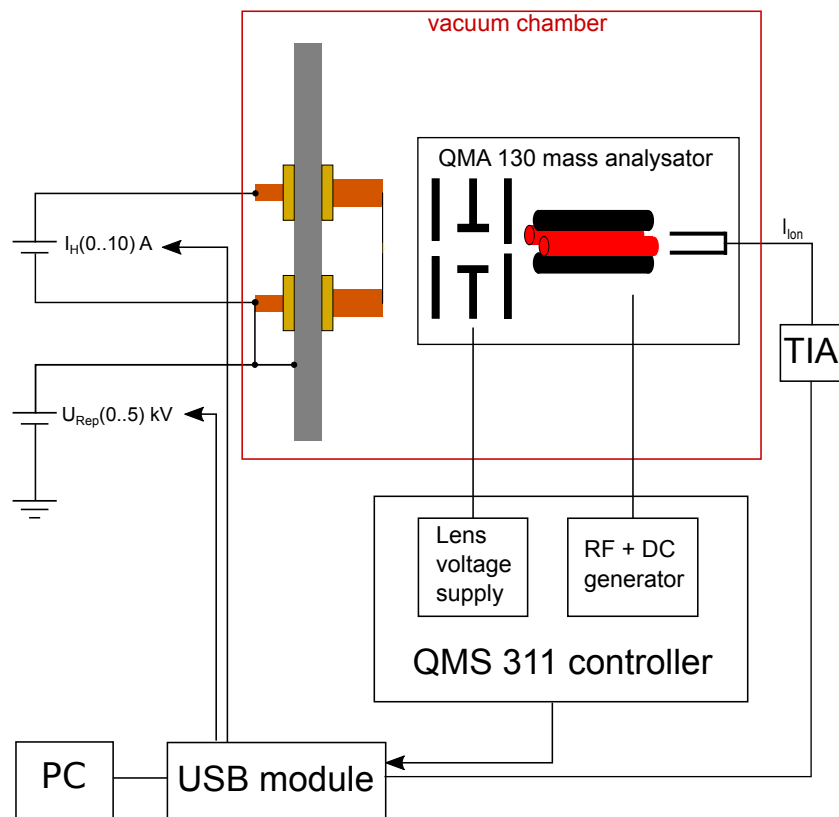


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Ionenstrahlzusammensetzung.

Aufbau für die Charakterisierung der Hülsen-Emitter

In Abbildung 3.8 ist der verwendete Aufbau zur Untersuchung der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Emission gezeigt, der für die Untersuchung der sogenannten Hülsenemitter eingesetzt wurde.

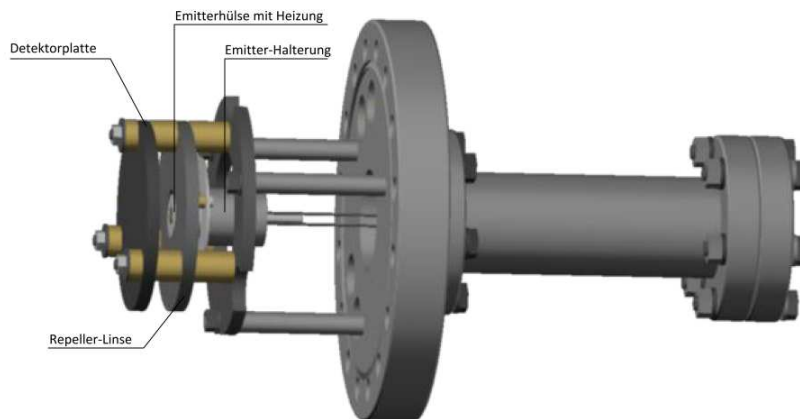


Abbildung 3.8: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Feld- und Temperaturabhängigkeit der Emission bei Verwendung der Hülsen-Emitter.^[117]

Als Detektor dient bei diesen Experimenten eine Edelstahlplatte. Der emittierte Ionenstrom wird mittels Transimpedanzverstärker gemessen und über ein USB-Modul mit angeschlossenem Messrechner aufgezeichnet. Die Messung der Temperatur erfolgt mit einem Thermoelement Typ K, das über ein Multimeter mit dem Messplatzrechner verbunden ist. So kann neben dem Ionenstrom auch die Temperatur aufgezeichnet werden. Abbildung 3.9 zeigt eine Schaltskizze der verwendeten Versuchsanordnung.

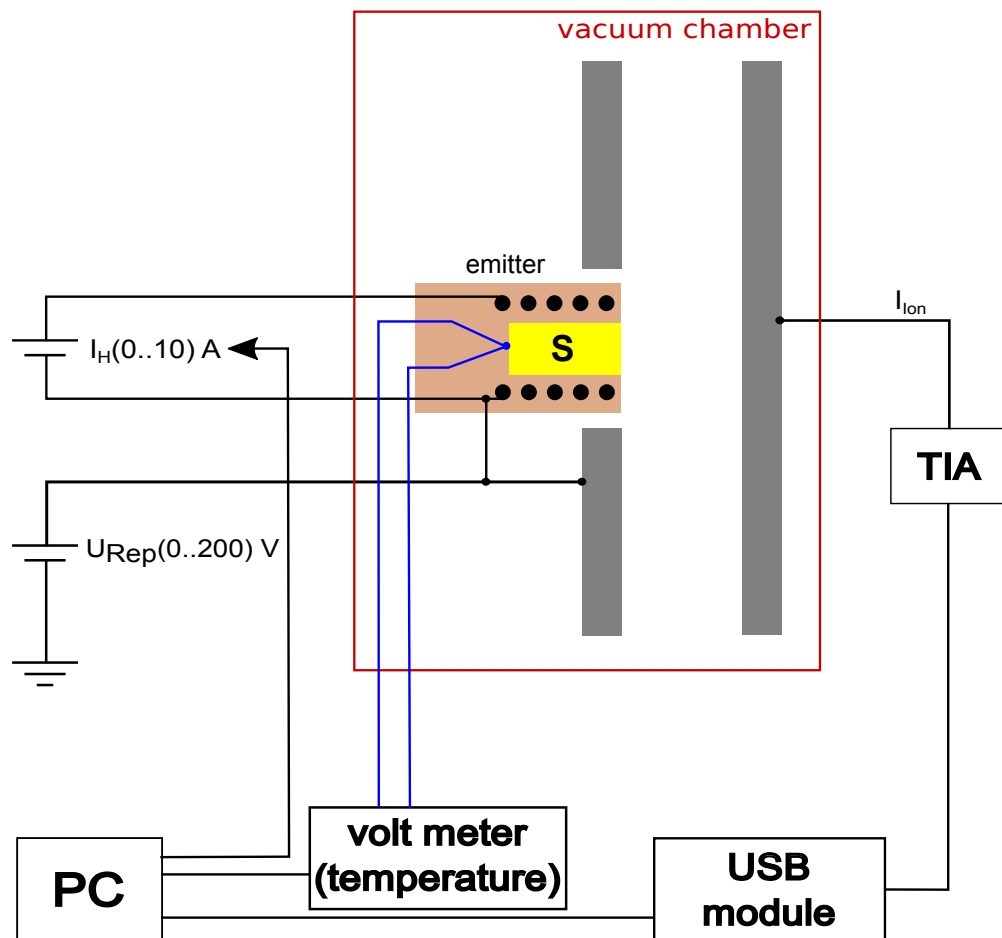


Abbildung 3.9: Schaltskizze für die Messungen der Temperatur- und Feldabhängigkeit bei Verwendung der Hülsen-Emitter. Adaptiert nach^[117]

Charakterisierungsapparatur für Filament-Ionenquellen

Für die Charakterisierung der Filament-Ionenquellen wurde die in Abbildung 3.10 als CAD-Zeichnung und in Abbildung 3.11 schematisch dargestellte Versuchsanordnung verwendet.

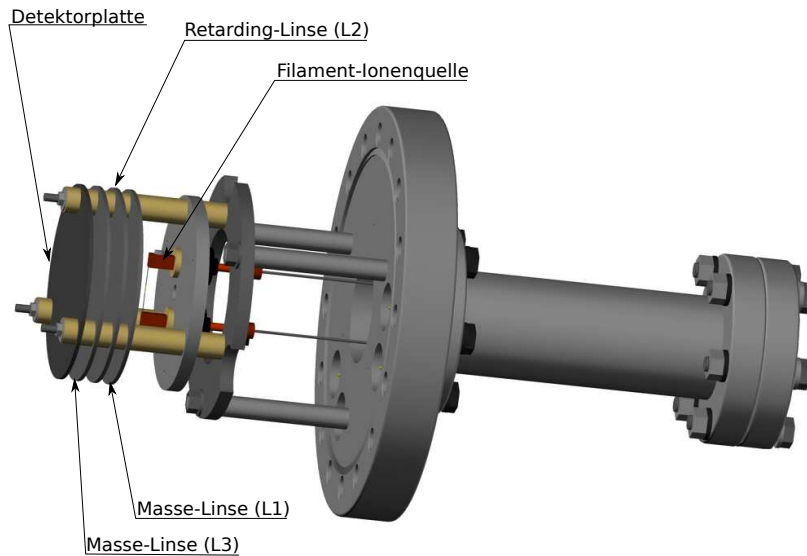


Abbildung 3.10: CAD-Zeichnung der Apparatur zur Charakterisierung der Filament-Ionenquellen.

Der Aufbau besteht aus der bereits beschriebenen Filament-Ionenquelle. Die erzeugten Ionen werden in eine Ionenoptik geleitet, die zur Charakterisierung des Ionenstrahls dient. Diese Ionenoptik besteht aus drei hintereinanderliegenden elektrostatischen Linsen aus Edelstahl, deren Innendurchmesser zunimmt, um eine Diskriminierung von Ionen auszuschließen. Alle Linsen sind mit Nickelnetzen (Industrial Netting) versehen um ein homogenes elektrisches Feld zwischen den Linsen zu erzielen. Als Detektor wird in dieser Anordnung eine Edelstahlplatte eingesetzt, die über einen Transimpedanzverstärker ausgelesen wird. Die Linsen L1 und L3 sind Masse-Linsen, die zur Abschirmung des Bremsfeldes, welches an der Linse L2 angelegt werden kann, dienen.

Mit diesem Aufbau ist es möglich neben der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Emission auch die kinetische Energie der Ionen über sogenannte Bremsfeldmessungen (engl. Retarding-Field) zu bestimmen. Die Variation der Temperatur erfolgte über den angelegten Heizstrom, der im Bereich von 0 A bis 10 A gewählt werden konnte. Für die

Repellerspannung stand ein Bereich von 0 V bis 5000 V zur Verfügung. Die Bremsfeldmessungen wurden mit Repellerspannungen von 2.0 V bis 8.0 V durchgeführt. Die für die Analyse der kinetischen Energie notwendige Spannungsrampe (0 – 10 V) wurde mit einem Funktionsgenerator (Picotest G5100A) erzeugt. Dieser Funktionsgenerator lieferte auch gleichzeitig das Triggersignal für den Start der Messdatenaufnahme.

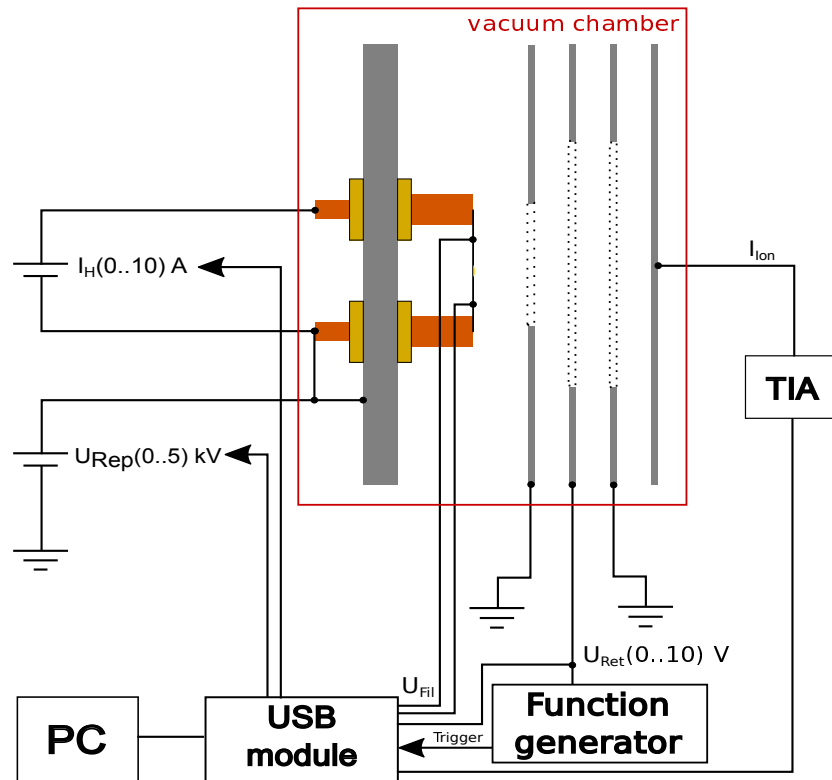


Abbildung 3.11: Schaltskizze der Charakterisierungsapparatur zur Untersuchung der Filament-Ionenemitter.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Das Kapitel besteht aus zwei Teilen, die sich hinsichtlich des verwendeten Emitteraufbaus unterscheiden. Im ersten Abschnitt werden die Ergebnisse diskutiert, welche mit den Emittern für den Langzeitbetrieb gewonnen wurden, während sich der zweite Abschnitt den Emittern auf Filament-Basis widmet.

4.1 Messungen mit Hülsen-Emittern

Der Aufbau der in diesem Abschnitt verwendeten Emitters ist im experimentellen Teil (Kapitel 3.2.1) beschrieben, Abbildung 4.1 zeigt noch einmal eine CAD-Darstellung. Der hier eingesetzte Emitteraufbau wurde in der Arbeitsgruppe Weitzel für die Untersuchung des Ionentransports durch verschiedenste Materialien entwickelt. Er zeichnet sich durch eine modulare Bauweise und hohe mechanische Stabilität aus. Auch verfügen Emitters dieser Bauart über eine lange Haltbarkeit (zum Teil mehrere Jahre), die sich in der vergleichsweise großen Menge an Emittersmaterial begründet, welches in diesen Emitters zum Einsatz kommt.

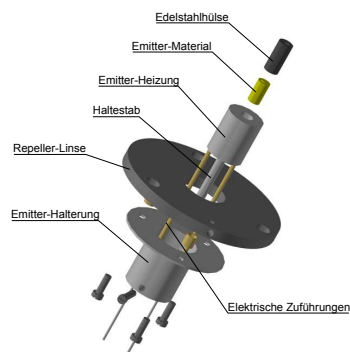


Abbildung 4.1: Darstellung des Emittersaufbaus mit Hülse.^[117]

4.1.1 Massenspektrometrische Analyse

Da die Reinheit des Ionenstrahls ein wichtiges Qualitätskriterium der Emitter darstellt, wird diese zunächst mittels Quadrupol-Massenspektrometrie untersucht. Emitter dieser Bauart eignen sich besonders zur Erzeugung von Kalium-, Rubidium- oder Caesium-Ionen. Lithium- oder Natrium-Emission konnte im Rahmen dieser Arbeit trotz intensiver Bemühungen mit diesem Aufbau nicht erzielt werden. In Abbildung 4.2 sind Massenspektren für Hülsenemitter unter Verwendung verschiedener Alkali-Alumosilikate mit Molybdän als Matrix-Metall dargestellt.

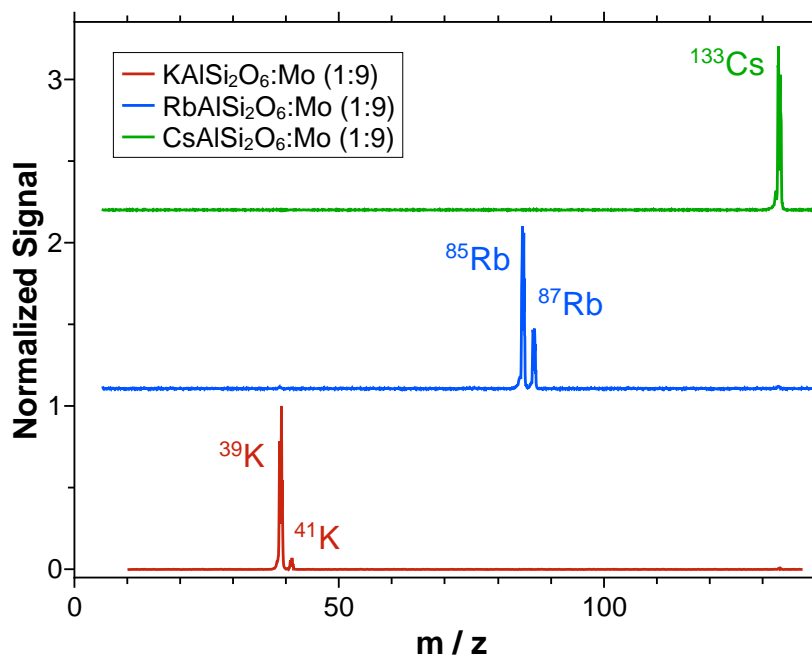


Abbildung 4.2: Massenspektren für Hülsenemitter auf Basis von $MAlSi_2O_6$ ($M = K, Rb, Cs$) in Mo -Matrix im Verhältnis 1:9.

In den erhaltenen Massenspektren sind keine Verunreinigungen zu erkennen. An dieser Stelle ist jedoch festzuhalten, dass der Austausch der Emitterhülse ohne Heizungswechsel zur Verschleppung von Alkali-Ionen führen kann, wodurch bei einer massenspektrometrischen Analyse des erzeugten Ionenstrahls Verunreinigungen detektiert werden. Diese Verunreinigungen lassen sich nicht durch intensive Reinigung der Heizungsbauteile entfernen, woraus abzuleiten ist, dass für jede Ionensorte Heizungen vorgehalten werden sollten.

Durch Integration der Massenspektren ist es möglich, die Isotopenverhältnisse zu bestimmen. Für die in Abbildung 4.2 dargestellten Massenspektren ergeben sich die in

Tabelle 4.1 zusammengefassten Werte.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der aus den Massenspektren bestimmten Isotopenverhältnisse, sowie Vergleich mit Literaturwerten.

Alkali-Ion	Isotop	Anteil Messung <i>MAlSi₂O₆ : Mo</i>	Anteil Literatur / % [122]
<i>K</i>	³⁹ <i>K</i>	93.8	93.3
	⁴¹ <i>K</i>	6.2	6.7
<i>Rb</i>	⁸⁵ <i>Rb</i>	70.0	72.2
	⁸⁷ <i>Rb</i>	30.0	27.8

Es zeigt sich, dass die im Ionenstrahl gefundenen Isotopenverhältnisse gut mit den natürlichen Isotopenverhältnissen übereinstimmen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Emission in erster Näherung unabhängig von der Masse des jeweiligen Isotops ist.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Alkali-Ionenemission

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Emission dient zur Bestimmung von Materialkonstanten, wie beispielsweise der Austrittsarbeit. Diese ermöglichen es, verschiedene Emittoren untereinander zu vergleichen. Dazu wird der Ionenstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei einem konstanten elektrischen Feld vor dem Emittor gemessen. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch den Verlauf der Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur für einen Kalium-Emitter der Zusammensetzung $KAlSi_2O_6 : Mo$ (1 : 9). Es ist ein Anstieg der Ionenstromdichte mit der Temperatur zu erkennen.

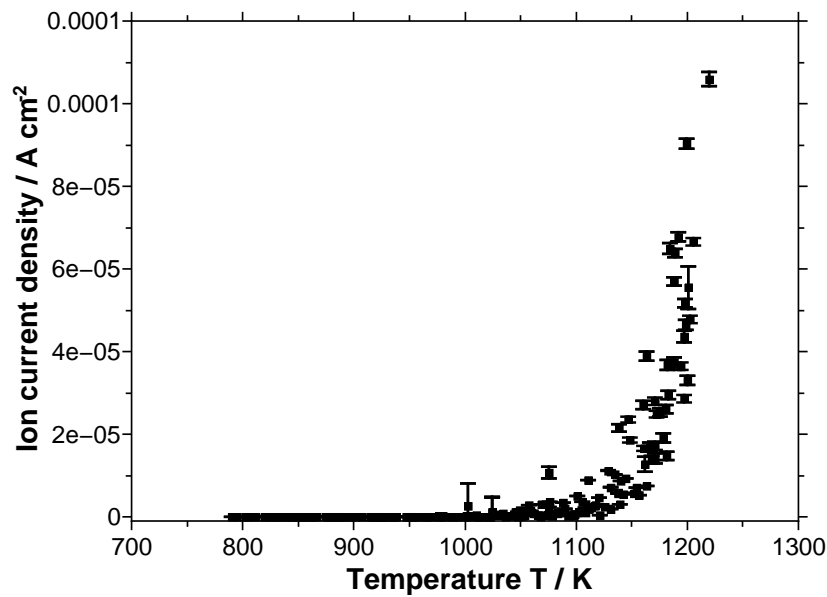


Abbildung 4.3: Darstellung der Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur für einen Kalium-Emitter.

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit erfolgt eine Auftragung von $\ln(\frac{J}{T^2})$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung m die Austrittsarbeit φ und aus deren y-Achsenabschnitt b die Richardson-Konstante A_R berechnet werden können.

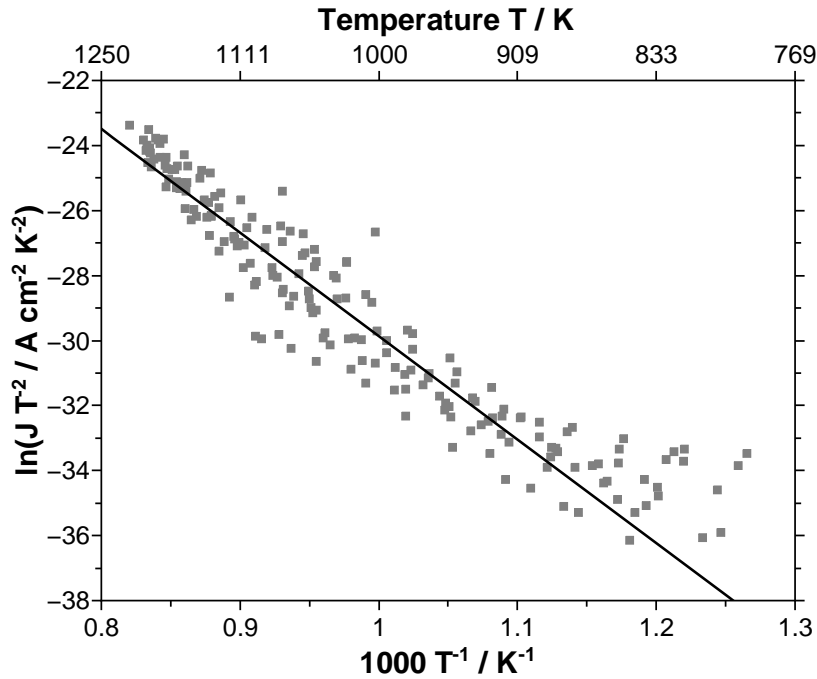


Abbildung 4.4: Auftragung zur Bestimmung der Austrittsarbeit φ und der Richardson-Konstante A_R .

Für die Austrittsarbeit ergibt sich anhand des dargestellten Graphen ein Wert von $\varphi = 2.74 \pm 0.07 \text{ eV}$. Für die Richardson-Konstante wurde in diesem Beispiel ein Wert von $A_R = 0.271(+0.276/ - 0.137) \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ bestimmt.

In Abbildung 4.5 sind Austrittsarbeiten für Kalium-Emitter mit der Zusammensetzung $KAlSi_2O_6 : Mo (1 : 9)$ dargestellt, die in unterschiedlichen Messreihen ermittelt wurden. Die bestimmten Austrittsarbeiten zeigen große Schwankungen, die nicht allein über die Herstellungsprozedur bei verschiedenen Proben oder zeitliche Effekte bei der Mehrfachmessung einer Probe erklärt werden können.

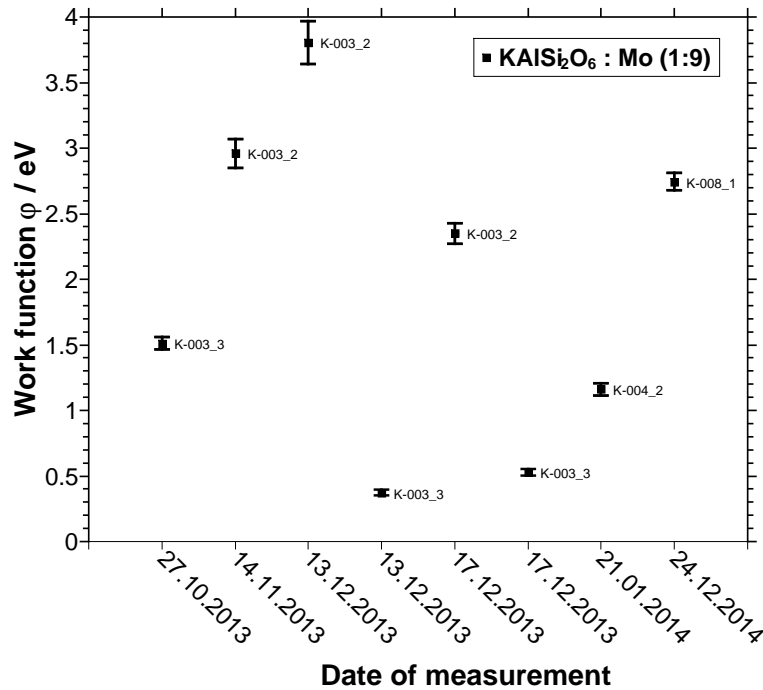


Abbildung 4.5: Austrittsarbeiten für $KAlSi_2O_6 : Mo (1 : 9)$ aus verschiedenen Messreihen. Zudem sind die Probenbezeichnungen mit angegeben.

Allerdings können diese Schwankungen vermutlich auf eine Reihe von Faktoren zurückgeführt werden, deren Kontrolle im Rahmen dieser Arbeit nur bedingt möglich war. So könnten die Partikelgrößen des Matrixmetalls und auch des verwendeten Silicates Einfluss auf die Emission haben. Weiterhin ist die Durchmischung des Materials als Faktor zu nennen. Außerdem spielt vermutlich die Struktur der Oberfläche des verwendeten Emitters eine Rolle, die sich aufgrund verschiedener Effekte, wie der thermischen Ausdehnung, im Laufe eines Experimentes stark verändert. Somit sind diese Emitters für Studien der thermionischen Emission nur bedingt geeignet, da Rückschlüsse auf die Einflüsse verschiedener Eigenschaften, wie beispielsweise Oberflächenbeschaffenheit oder Kristallstruktur nur sehr schwer möglich sind. Für den Einsatz in Transportstudien, wie sie in Form des Bombardement induzierten Ionentransports (BIIT) in der Arbeitsgruppe Weitzel durchgeführt werden, sind diese Emitters jedoch gut geeignet.^[20,39,40] In diesen Experimenten sind die Reinheit der emittierten Ionenstrahlen und der erzeugte Ionenstrom von Bedeutung. Diese Parameter sind vor dem Einsatz solcher Emitters in einem separaten Experiment zu überprüfen. Für die Untersuchung der thermionischen Emission wurde im weiteren Verlauf der Arbeit auf Filament-Emitters zurückgegriffen.

4.1.3 Erzeugung von Alkali-Ionenstrahlen aus Alkali-Carbonaten

Neben der Erzeugung von Ionenstrahlen durch den Einsatz von alkalihaltigen Silikat-Verbindungen in Metallmatrices lassen sich auch sehr einfach Ionenquellen herstellen, indem Alkalicarbonate mit Refraktärmetallpulvern (hier Molybdän) vermischt und dann erhitzt werden. Abbildung 4.6 zeigt mit solchen Emitttern aufgenommene Massenspektren.

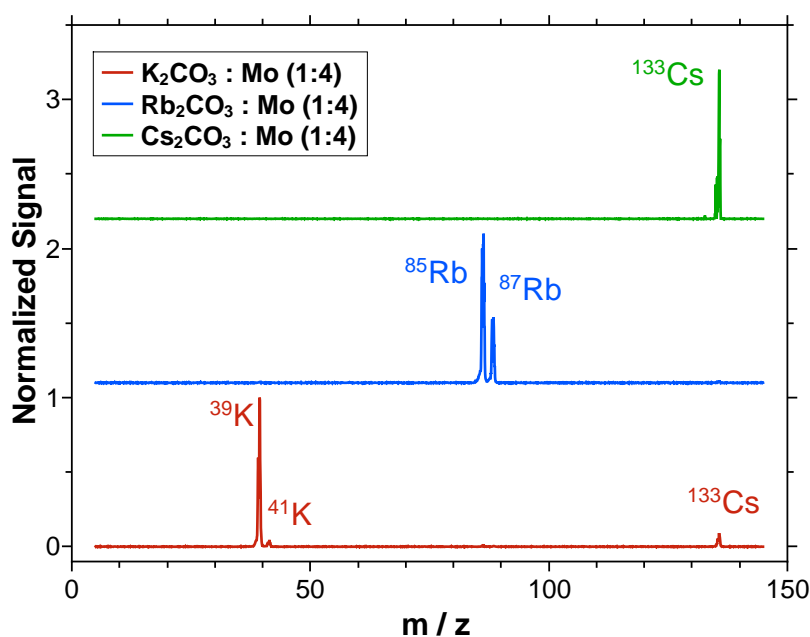


Abbildung 4.6: Alkali-Ionenemission aus Alkali-Carbonaten. Es wurden Mischungen mit 20% Alkali-Carbonat und 80% Molybdän eingesetzt.

Die Massenspektren zeigen eine gute Reinheit der erzeugten Ionenstrahlen. Lediglich im Falle des Kalium-Emitters ist eine Verunreinigung mit Cäsium (8%) zu erkennen. Diese Verunreinigung könnte auf eine Kontamination der verwendeten Heizung zurück zu führen sein, da diese bereits zuvor mit einem Cäsium-Emitter betrieben wurde.

Der Emission liegt im Falle dieser Emittler der Prozess der sogenannten Kontaktionisation zugrunde. Die Grundlagen hierzu wurden bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Mit Molybdän als Matrixmetall eignen sich Emittler auf Basis von Alkali-Carbonaten für die Erzeugung von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionenstrahlen. Sie liefern mit mehreren 10 nA bei einer Emittertemperatur von etwa 1000 K einen relativ starken Ionenstrom, haben aber eine geringere Haltbarkeit als vergleichbare Emittler auf Basis von Silicaten. Zudem ist der erhaltene Ionenstrom Schwankungen unterworfen, deren Ursache unter An-

derem im Transport des jeweiligen Alkali-Atoms zur Oberfläche liegen könnte. Diesem Schritt ist weiterhin die Zersetzung des jeweiligen Carbonates vorgelagert, die ebenfalls einen Einfluss auf den emittierten Ionenstrom haben könnte. Abbildung 4.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Alkali-Ionenemission für Carbonat-Emitter der Zusammensetzungen $Rb_2CO_3 : Mo$ (1 : 4) und $Cs_2CO_3 : Mo$ (1 : 4) über einen Zeitraum von 100 Stunden. Die Messung wurde bei einer Emittertemperatur von 1060 K durchgeführt.

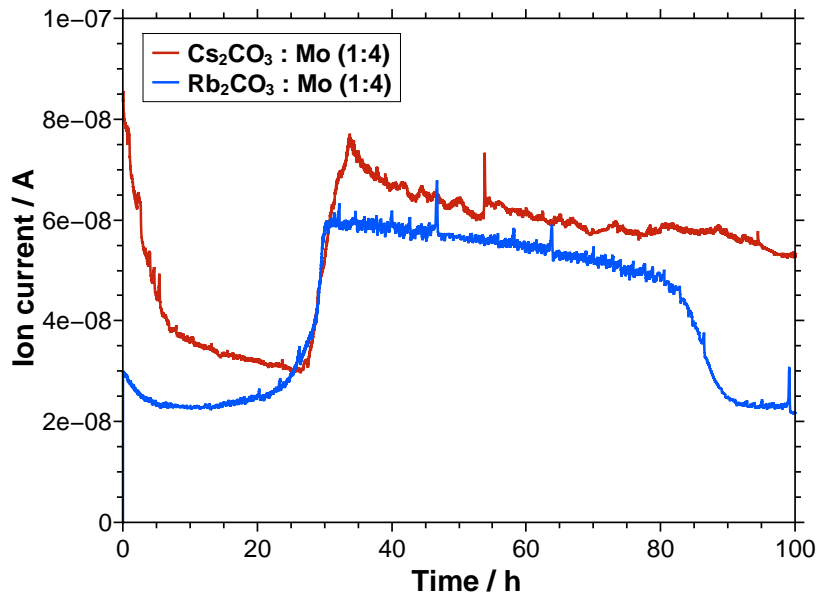


Abbildung 4.7: Zeitlicher Verlauf der Alkali-Ionenemission aus $Cs_2CO_3 : Mo$ und $Rb_2CO_3 : Mo$ über einen Zeitraum von 100 h. Die Temperatur des Emitters wurde konstant bei 1060 K gehalten.

Für die beiden hier vorgestellten Emitter wurden Ionenströme im Bereich von 20 nA bis 80 nA gemessen. Emitter auf Basis von Carbonaten sind leichter zugänglich, da vor dem Befüllen der Emitterhülse lediglich eine Mischung aus dem Alkali-Carbonat und Molybdän hergestellt werden muss. Sofern Schwankungen im Ionenstrom keinen nennenswerten Einfluss auf das geplante Experiment haben, können diese Ionenquellen als Alternative zu Emittlern auf Basis von Alkali-Alumosilicaten gesehen werden. Für BIIT-Experimente, wie sie in der Arbeitsgruppe Weitzel durchgeführt werden, ist dies bei einigen Messungen der Fall. Bei diesen Messungen ist der detektierte Rückseitenstrom (I_{back}) nicht vom Eingangstrom (I_{blind}) abhängig, sondern wird durch die Leitfähigkeit der Probe limitiert.^[20] Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms durch

eine Glasprobe von der angelegten Repeller-Spannung (U_R).

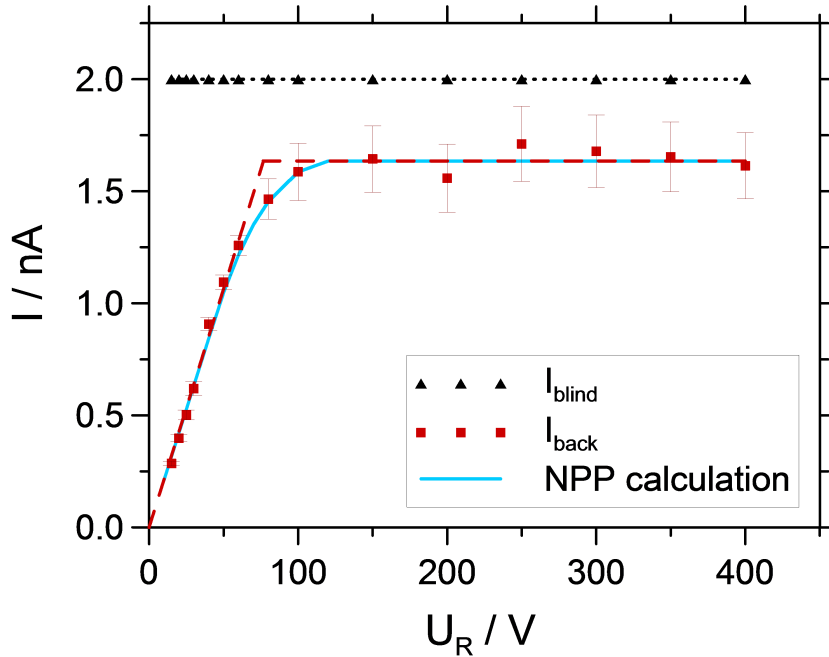


Abbildung 4.8: Typischer Verlauf des Ionenstroms in Abhängigkeit der Repeller-Spannung für ein BIIT-Experiment.^[20]

Das hier gezeigte Experiment wurde mit einem Emittter auf Basis von $KAlSi_2O_6$ durchgeführt. Die Grafik dient zur Verdeutlichung der verschiedenen Regime bei der Durchführung von BIIT-Messungen. Im Bereich kleiner Repeller-Spannungen, von $0 V$ bis etwa $50 V$, wird ein linearer Anstieg des Ionenstroms mit der Repeller-Spannung beobachtet. Hier ist der detektierte Ionenstrom (I_{back}) von Eingangsstrom (I_{blind}) unabhängig. Bei höheren Repeller-Spannungen geht der detektierte Ionenstrom in eine Sättigung über, die durch den Eingangsstrom hervorgerufen wird.

4.2 Messungen mit Filament-Emittern

In Kapitel 4.1 wurden Probleme in Bezug auf die Reproduzierbarkeit bei der Untersuchung der thermionischen Emission mittels Hülsen-Emitter herausgearbeitet. Diese Probleme waren auf die Strukturen der verwendeten Proben zurückzuführen, die sich unter anderem aus Menge und Zusammensetzung der eingesetzten Mischung aus Silicat und Molybdän ergaben. Daher wurden zur Vermeidung dieser Probleme die Filament-Emitter entwickelt. Bei diesen Emittern wird keine Metallmatrix verwendet, in die das Emittermaterial eingebettet ist und es kommt deutlich weniger Emittermaterial ($\tilde{1}$ mg im Gegensatz zu $\tilde{200}$ mg) zum Einsatz. Im folgenden Kapitel werden die mit den Filament-Emittern erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Der einsetzende Filament-Emitteraufbau ist noch einmal in Abbildung 4.9 gezeigt. Der Emitter besteht aus einem Molybdänstreifen, der von zwei Kupferklemmen gehalten wird. Auf das Molybdänband wird das Emittermaterial als Suspension in Isopropanol aufgebracht und durch aufschmelzen fixiert.

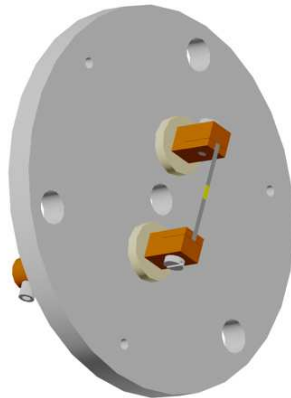


Abbildung 4.9: Darstellung des verwendeten Emitteraufbaus. In gelb ist auf dem Molybdän-Filament das Emittermaterial dargestellt.

4.2.1 Massenspektrometrische Analyse

Mittels Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) wurden die erzeugten Ionenstrahlen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Die erhaltenen Massenspektren sind für die Systeme $MAlSiO_4$ und $MAlSi_2O_6$, mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$, in Abbildung 4.10 und 4.11 dargestellt.

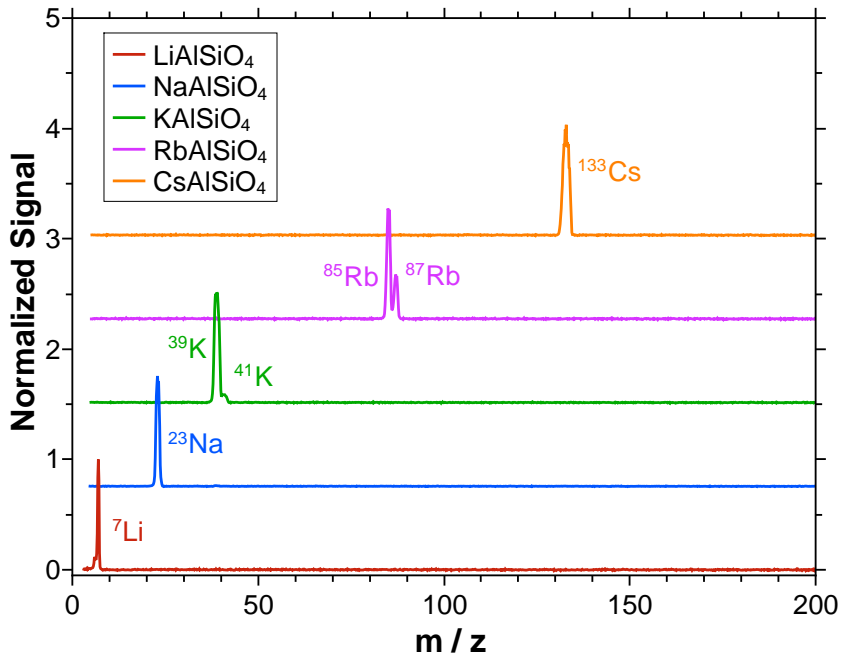


Abbildung 4.10: Massenspektren für Emittier auf Basis von $MAISiO_4$, mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$.

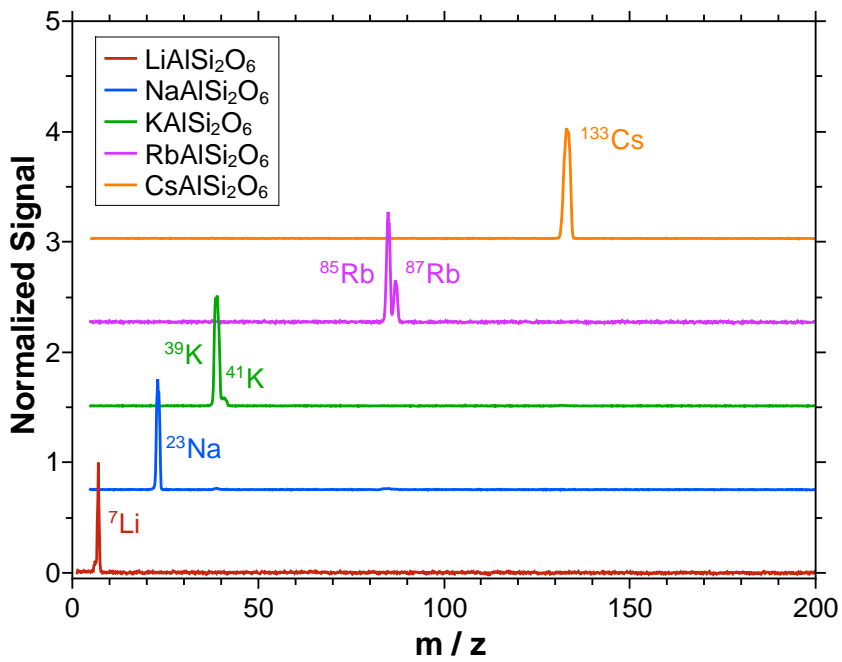


Abbildung 4.11: Massenspektren für Emittier auf Basis von $MAISi_2O_6$, mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$.

Alle Massenspektren zeigen Signale bei dem für das jeweilige Alkali-Ion erwarteten Masse-zu-Ladungsverhältnis; da in den Massenspektren keine weiteren Signale auftreten, kann an dieser Stelle von reinen Alkali-Ionen-Strahlen gesprochen werden.

Weiterhin wurden Massenspektren der Ionenstrahlen aufgenommen, die aus Derivaten des Pollucits erzeugt wurden. Für die Derivate des Pollucits mit der Zusammensetzung $CsASi_2O_6$, mit $A = B, Al, Ga, Fe$, sind die erhaltenen Massenspektren in Abbildung 4.12, für die Derivate des Pollucits mit der Zusammensetzung $CsAGe_2O_6$, mit $A = B, Al, Ga, Fe$ in Abbildung 4.13 dargestellt.

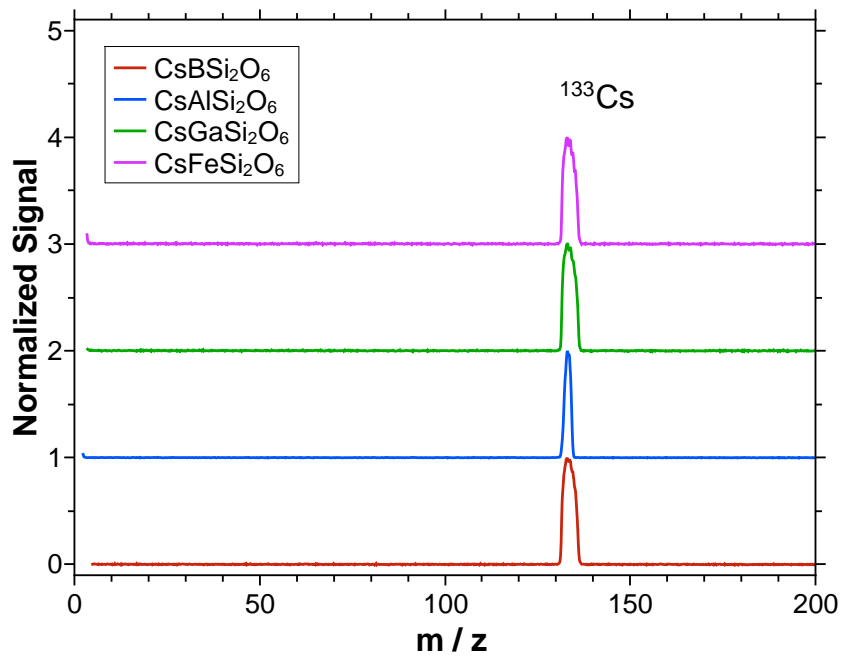


Abbildung 4.12: Massenspektren für Emitter auf Basis von $CsASi_2O_6$, mit $A = B, Al, Ga, Fe$.

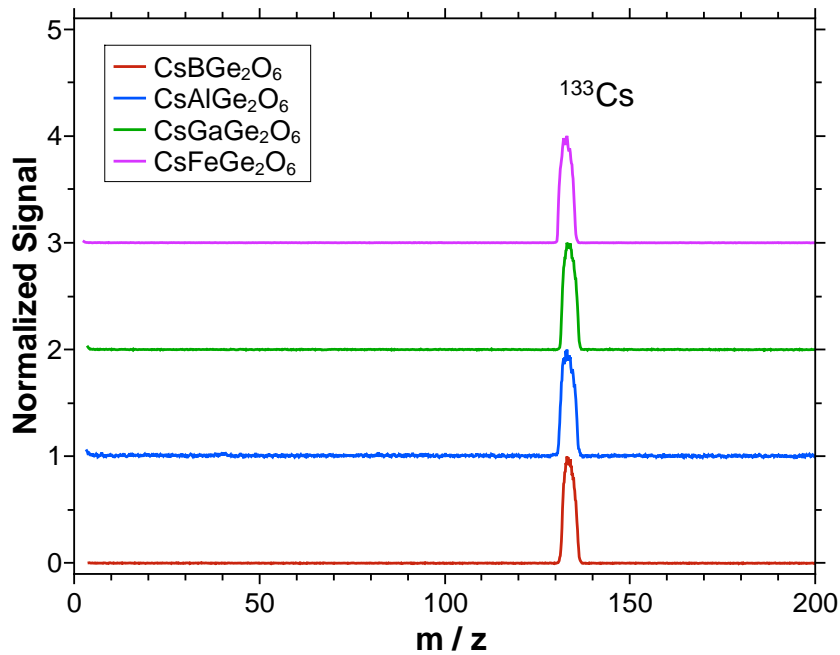


Abbildung 4.13: Massenspektren für Emittter auf Basis von $CsAGe_2O_6$, mit $A = B, Al, Ga, Fe$.

Auch hier zeigen die Massenspektren lediglich das für einen Cäsium-Emitter erwartete Signal bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis $m/z = 133$. Verunreinigungen durch andere Ionen sind nicht zu erkennen.

Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Lithium, Kalium und Rubidium

Die Alkali-Elemente Lithium (Li), Kalium (K) und Rubidium (Rb) besitzen verschiedene natürliche Isotope. Diese konnten im Rahmen dieser Arbeit auch bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Ionenstrahlen nachgewiesen werden, die mittels Filament-Emitter erzeugt wurden. Aus den Massenspektren, die in Abbildung 4.14 und 4.15 dargestellt sind, erfolgte die Berechnung der Isotopenverhältnisse durch Integration der Massenpeaks. Die Ergebnisse und Literaturdaten zum Vergleich sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

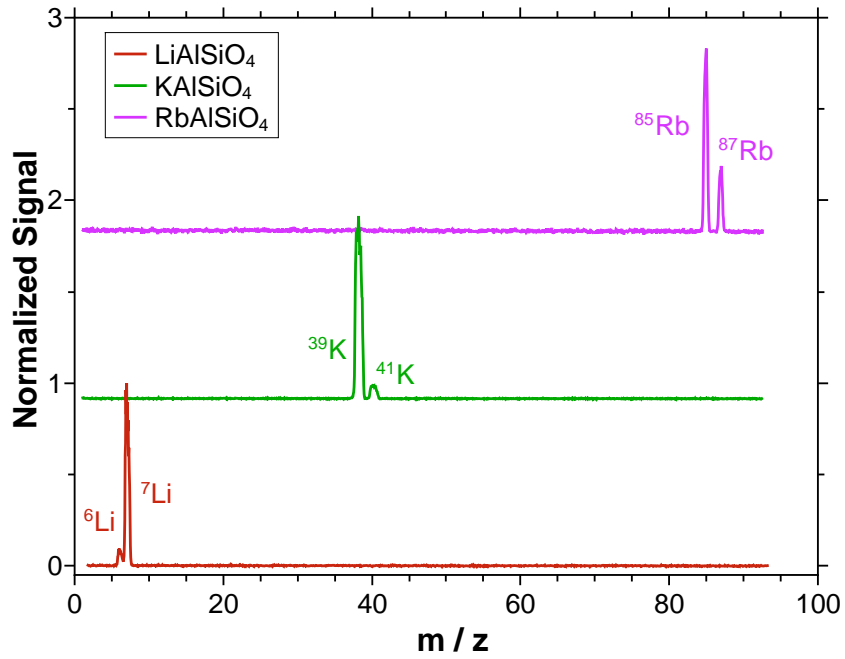


Abbildung 4.14: Massenspektren zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse in den erzeugten Ionenstrahlen aus $MAAlSiO_4$.

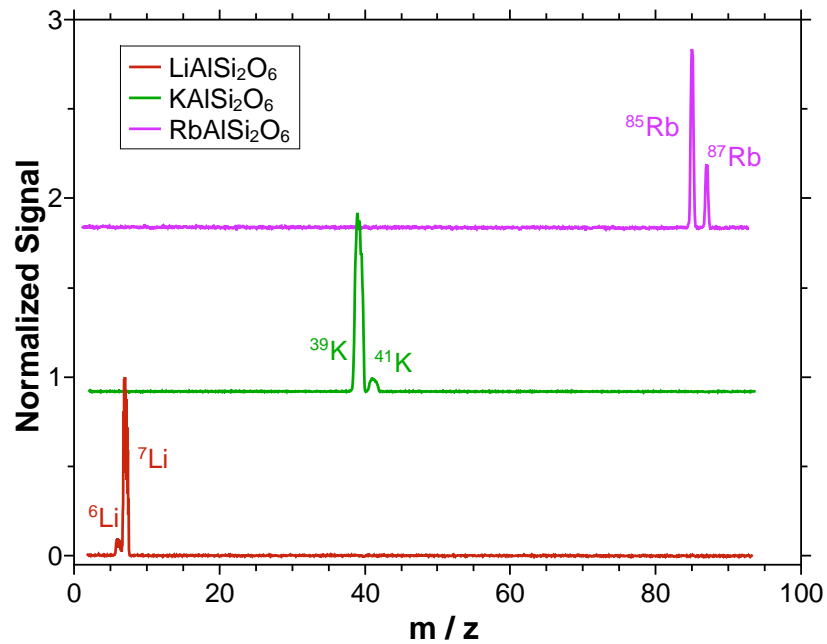


Abbildung 4.15: Massenspektren zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse in den erzeugten Ionenstrahlen aus $MAAlSi_2O_6$.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der aus den Massenspektren bestimmten Isotopenverhältnisse, sowie Vergleich mit Literaturwerten.

Alkali-Ion	Isotop	Anteil Messung / %		Anteil Literatur / %
		$MALSiO_4$	$MALSi_2O_6$	[122]
<i>Li</i>	6Li	9.0	9.4	7.5
	7Li	91.0	90.6	92.5
<i>K</i>	${}^{39}K$	93.0	93.1	93.3
	${}^{41}K$	7.0	6.9	6.7
<i>Rb</i>	${}^{85}Rb$	74.6	74.2	72.2
	${}^{87}Rb$	25.4	25.8	27.8

Es zeigt sich, dass die in dieser Arbeit bestimmten Isotopenverhältnisse gut mit den in der Literatur angegebenen natürlichen Isotopenverhältnissen übereinstimmen. Daher ist auch bei der Verwendung der Filament-Emitter in erster Näherung ein Einfluss der Isotopenmasse auf das Emissionsverhalten der untersuchten Alkali-Ionen auszuschließen.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Alkali-Ionenemission

In Abschnitt 2.1.1 wurde die Temperaturabhängigkeit der Alkali-Ionenemission aus Alkali-Alumosilicaten erläutert. Diese lässt sich empirisch mit der Richardson-Dushman-Gleichung (2.1) beschreiben. Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Datensätze zur Temperaturabhängigkeit der Ionenemission dargestellt und diskutiert werden. Die so gewonnenen Daten für die Austrittsarbeiten eröffnen die Möglichkeit verschiedene Emittiermaterialien untereinander zu vergleichen und beispielsweise den Einfluss der Struktur des Emittiermaterials auf die Emission zu untersuchen. Außerdem werden Austrittsarbeiten im Rahmen dieser Arbeit noch aus verschiedenen anderen Messreihen bestimmt. Durch einen Vergleich der Austrittsarbeiten kann somit ein Rückschluss darauf gezogen werden, ob die erhaltenen Messreihen selbstkonsistent sind.

Zunächst soll an dieser Stelle jedoch die Kalibration der Temperaturmessung für die Untersuchung der Filament-Emitter überprüft werden. Dazu wurden zwei unterschiedliche Messungen durchgeführt. Zum Einen erfolgte der Vergleich der über den Widerstand berechneten Temperaturen mit Messwerten, die mit einem Pyrometer der Firma DIAS INFRARED SYSTEMS aufgenommen wurden. Zum Anderen erfolgte die Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeit aus Molybdän.

In Abbildung 4.16 ist der Vergleich der berechneten mit den pyrometrisch ermittelten Temperaturen gezeigt.

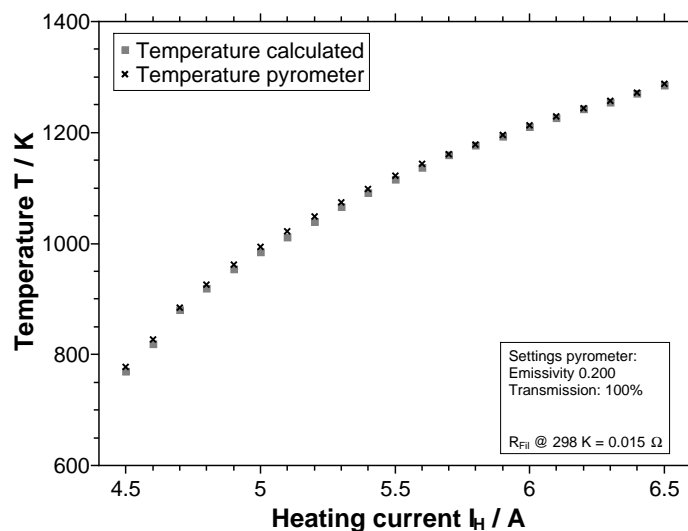


Abbildung 4.16: Vergleich der berechneten Temperatur mit der pyrometrisch gemessenen Temperatur.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen Messwerte.

In Abbildung 4.17 ist die Auftragung der Messwerte für die Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeit aus Molybdän gezeigt.

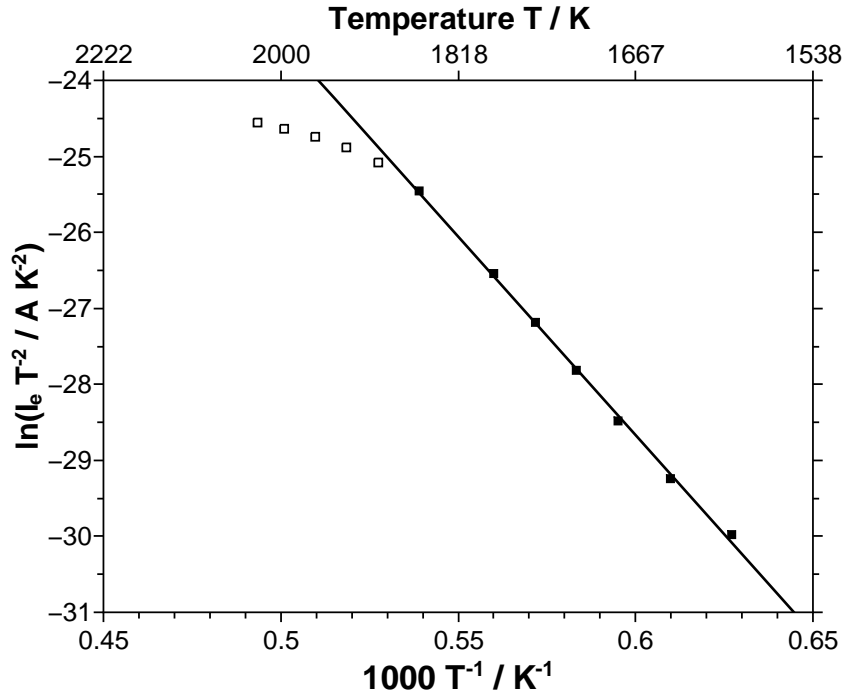


Abbildung 4.17: Auftragung nach Richardson-Dushman für die Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeit aus Molybdän.

Aus der Steigung der linearen Regression wurde die Elektronenaustrittsarbeit φ_{e^-} und aus dem Achsenabschnitt die Richardson-Konstante A_R bestimmt. Die erhaltenen Werte für φ_{e^-} und A_R sind in Tabelle 4.3 zusammen mit Werten aus der Literatur wiedergegeben.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Richardson-Dushman-Auswertung für die Emission von Elektronen aus Molybdän.

	Gemessen	Literatur	Referenz
Austrittsarbeit φ_{e^-} / eV	4.50 ± 0.08	4.36 – 4.95	[123]
		4.6	[124]
Richardson-Konstante $A_R / A m^{-2} K^{-2}$	$7.2(+5.0 / - 3.0) \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^6$	[125]

Die erhaltene Austrittsarbeit liegt in dem nach der Literatur zu erwartenden Bereich.

Dabei ist anzumerken, dass sich die Werte aus dem CRC-Handbook^[123] auf unterschiedliche Kristallorientierungen beziehen, während Michaelson einen Wert von 4.6 eV für eine polykristalline Probe angibt.^[124] Für die Richardson-Konstante ergibt sich eine leichte Abweichung, die sich mit dem Einfluss des Metalls und dem Einfluss der Oberfläche auf die Emission begründen lässt. Damit zeigt auch diese Messung, dass die über den Widerstand des Filamentes errechneten Temperaturen in guter Übereinstimmung mit den realen Temperaturen liegen. Somit kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass sich das angewendete Verfahren zur Bestimmung der Temperatur während der Aufnahme der Messreihen eignet.

Alkali-Ionenemission aus $NaAlSi_2O_6$

Die Bestimmung der Austrittsarbeit für das entsprechende Alkali-Ion aus dem Emittermaterial erfolgte anhand temperaturabhängiger Messungen des Ionenstroms. Abbildung 4.18 zeigt beispielhaft eine solche Messung. Es ist der Ionenstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem elektrischem Feld ($E = 6.25\text{ V cm}^{-1}$) vor dem Emitter dargestellt.

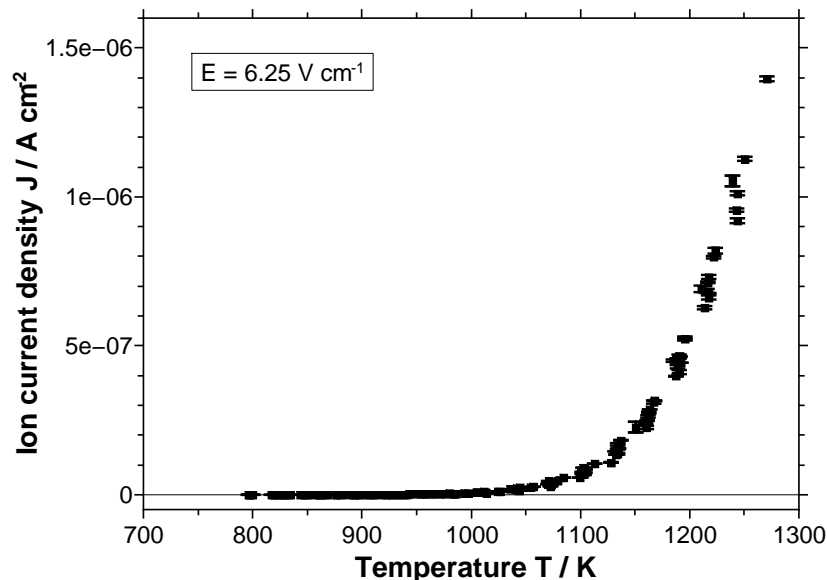


Abbildung 4.18: Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur zur Bestimmung der Austrittsarbeit. Das elektrische Feld vor dem Emitter war mit $E = 6.25\text{ V cm}^{-1}$ konstant. Als Emittermaterial wurde $NaAlSi_2O_6$ verwendet.

Bei der Wahl des Feldes wurde darauf geachtet, dass die Messungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nicht im raumladungsbegrenzten Betrieb (Child-Langmuir) des Emitters durchgeführt wurden. Dazu zeigt Abbildung 4.19 eine Darstellung des Emissionsstromes bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes. In dieser Abbildung sind die drei unterschiedlichen Bereiche gekennzeichnet. Die durch die Richardson-Dushman-Gleichung bestimmte Emission ist durch das Absättigen des Emissionsstromes bei elektrischen Feldern mittlerer Stärke zu erkennen.

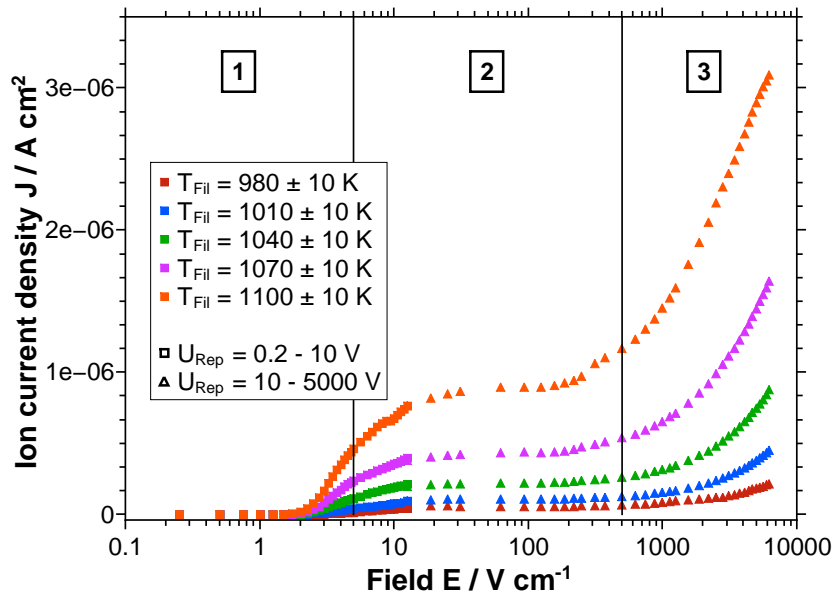


Abbildung 4.19: Feldabhängigkeit der Ionenstromdichte bei unterschiedlichen Temperaturen für einen Natrium-Ionen-Emitter der Zusammensetzung $NaAlSi_2O_6$. Es ist der Übergang von der raumladungsbegrenzten Emission (1) zur Schottky-verstärkten Emission (3) zu erkennen. Im Übergangsbereich (2), der durch die Absättigung der Ionenstromdichte gekennzeichnet ist gilt die Richardson-Dushman Gleichung. In der Grafik ist auch der Wechsel zwischen zwei Netzgeräten für die Repellerspannung durch verschiedene Symbole angezeigt, der aus technischen Gründen notwendig war.

Eine Auftragung von $\ln(\frac{J}{T^2})$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur ($\frac{1}{T}$) liefert einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden lässt sich die Austrittsarbeit φ bestimmen, während aus dem Achsenabschnitt die Richardson-Konstante A_R berechnet werden kann. A_R wird im Falle der thermionischen Emission oft als eine

emitterabhängige Konstante behandelt, der keine größere Bedeutung beigemessen wird. Abbildung 4.20 zeigt beispielhaft eine Darstellung zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Na^+ aus $NaAlSi_2O_6$.

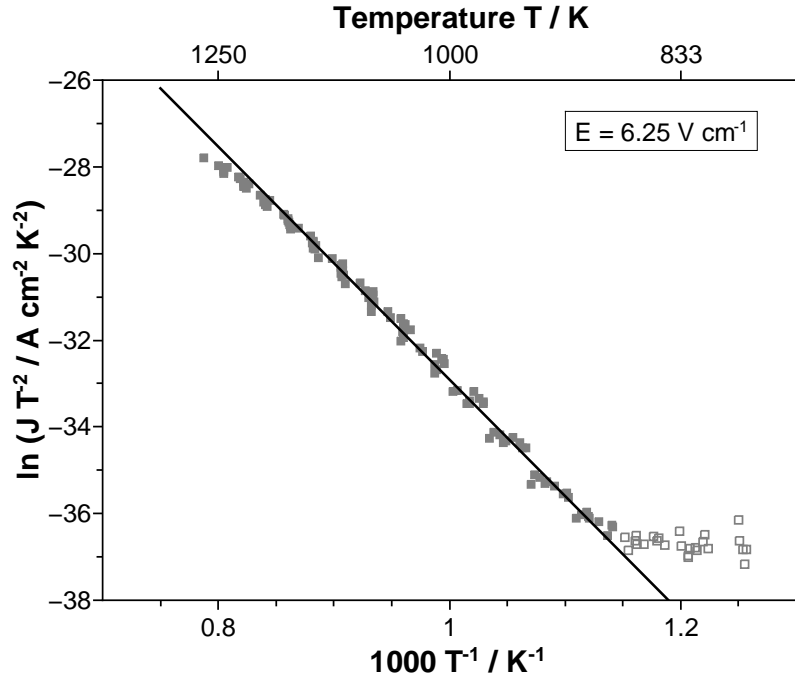


Abbildung 4.20: Auswertung nach Richardson-Dushman für einen Natrium-Emitter der Zusammensetzung $NaAlSi_2O_6$. Als schwarze Linie ist die Anpassung des linearen Bereichs gezeigt. Die offenen Symbole wurden in der Regression nicht berücksichtigt.

Im Bereich von $900 K$ bis $1250 K$ ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Unterhalb von $900 K$ war die Emission so schwach, dass sie im Rahmen der durchgeführten Experimente nicht detektiert werden konnte. Die Daten für die gezeigte lineare Anpassung sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Mit Hilfe dieser Daten werden die Austrittsarbeit φ und die Richardson-Konstante A_R im Folgenden berechnet.

Aus der Steigung m kann die Austrittsarbeit berechnet werden

$$\varphi = k_B \cdot m. \quad (4.1)$$

Somit ergibt sich für die Emission von Natrium aus $NaAlSi_2O_6$ für die Austrittsarbeit

$$\varphi = k_B \cdot 25.968 K = 2.24 eV \quad (4.2)$$

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regression aus Abbildung 4.20.

Parameter	Wert	Fehler
Steigung m / K	-25.968	± 0.202
y-Achsenabschnitt b	-6.942	± 0.190
R^2	0.994	

Die Richardson-Konstante A_R berechnet sich aus dem Achsenabschnitt b nach

$$A_R = e^b. \quad (4.3)$$

Für die Richardson-Konstante A_R ergibt sich im vorliegenden Fall

$$A_R = e^{-6.942} = 9.66 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2} \text{ K}^{-2} \quad (4.4)$$

So konnten für die Emitter auf Basis von $MAlSi_2O_6$ die in Tabelle 4.5 zusammengefassten Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R bestimmt werden. Die übrigen Auftragungen zur Auswertung sind in Anhang A.1 wiedergegeben.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der ermittelten Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R für die Alkali-Ionenemission aus $MAlSi_2O_6$.

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	Richardson-Konstante $A_R / \text{Acm}^{-2} \text{ K}^{-2}$
$LiAlSi_2O_6$	$2.46 \pm 0.02^{[126]}$	$2.19(+0.59 / - 0.46) \cdot 10^{-2}$
$NaAlSi_2O_6$	2.24 ± 0.02	$9.66(+2.02 / - 1.67) \cdot 10^{-4}$
$KAlSi_2O_6$	1.64 ± 0.03	$1.67(+0.59 / - 0.44) \cdot 10^{-5}$
$RbAlSi_2O_6$	1.50 ± 0.01	$1.58(+0.25 / - 0.21) \cdot 10^{-6}$
$CsAlSi_2O_6$	1.21 ± 0.01	$1.30(+0.23 / - 0.20) \cdot 10^{-8}$

Anhand der Daten ist zu erkennen, dass die Austrittsarbeit φ der Alkali-Ionen mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Die berechneten Richardson-Konstanten A_R zeigen ebenfalls eine Abnahme mit steigender Ordnungszahl. Abbildung 4.21 zeigt eine Auftragung der Austrittsarbeiten in Abhängigkeit der Ordnungszahl des jeweiligen Alkali-Ions.

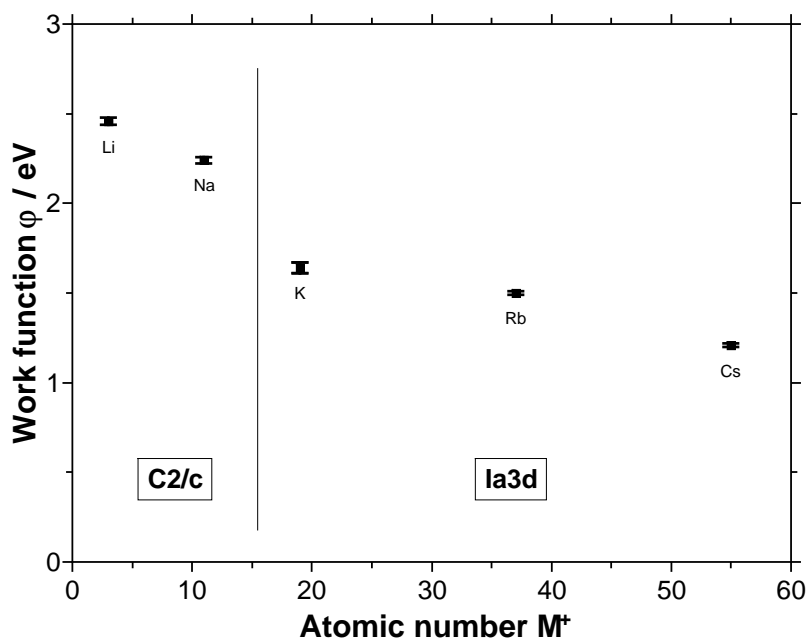


Abbildung 4.21: Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Ordnungszahl für die Emission von Alkali-Ionen aus $MAlSi_2O_6$. Zudem sind die Raumgruppen der Verbindungen in der Graphik wiedergegeben.

Die Austrittsarbeiten in dieser Auftragung lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Eine mögliche Erklärung für deren Bildung ist ein Unterschied in der Struktur der verwendeten Materialien. So handelt es sich bei $LiAlSi_2O_6$ und $NaAlSi_2O_6$ um sogenannte Alkali-Aluminiumsilicate, während $KAlSi_2O_6$, $RbAlSi_2O_6$ und $CsAlSi_2O_6$ der Gruppe der Alkali-Aluminosilicate zugeordnet werden können. Diese verschiedenen Verbindungstypen unterscheiden sich hinsichtlich der Koordination des Aluminiums sowie in ihrer Kristallstruktur. Während das Aluminium in Alkali-Aluminosilicaten tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist, hat es in Alkali-Aluminiumsilicaten eine oktaedrische Koordination. Bezüglich der Kristallstruktur haben die verwendeten Alkali-Aluminiumsilicate die Raumgruppe $C2/c$, während die Raumgruppe für die Alkali-Aluminosilicate mit $Ia\bar{3}d$ angegeben wird.

Eine Auftragung, die die unterschiedliche Koordination des Aluminiums berücksichtigt, ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Hier ist die Austrittsarbeit φ als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von Alkali-Ion zu Aluminium in der jeweiligen Koordination dargestellt. Für die Alkali-Ionen wurden die Radien für den Fall sechsfach-koordinierter Ionen eingesetzt.

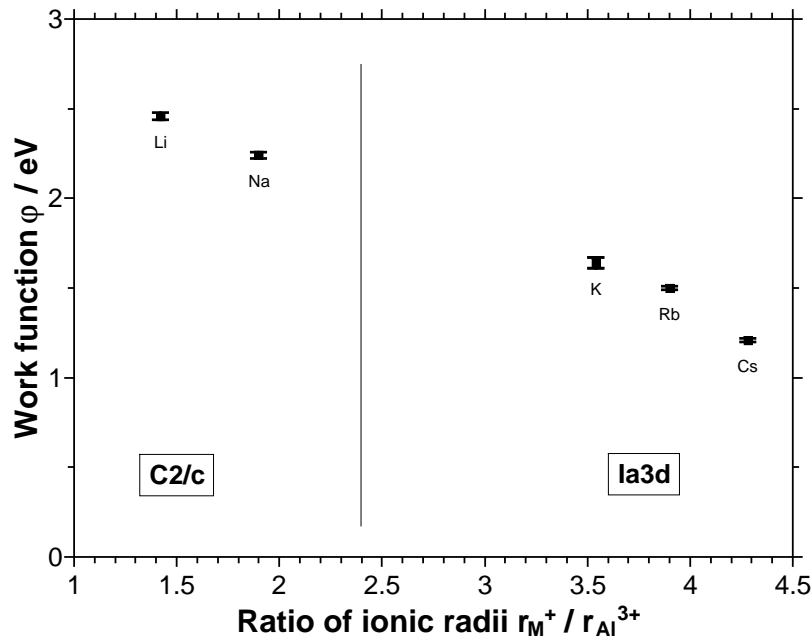


Abbildung 4.22: Austrittsarbeit für $MAAlSi_2O_6$ in Abhängigkeit des Radienverhältnisses r_M/r_{Al} , zudem sind die Raumgruppen der jeweiligen Verbindung angegeben.

Es ergibt sich aus dieser Auftragung ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Ionenradien und der Austrittsarbeit.

Aus der Literatur sind Austrittsarbeiten für die Emission von Alkali-Ionen aus Alkali-Aluminiumsilcaten bzw. Alkali-Alumosilcaten der Zusammensetzung $MAAlSi_2O_6$ bekannt. In Tabelle 4.6 sind diese Werte im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werten zusammengestellt.

Es wird deutlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Austrittsarbeiten mit denen anderer Autoren in Bezug auf die Größenordnung vergleichbar sind. Auch zeigt sich, dass generelle Trends aus der Literatur reproduziert werden konnten. Bezüglich der Vergleichbarkeit ist an dieser Stelle anzumerken, dass der Prozess der thermionischen Emission sehr stark von den Eigenschaften der jeweiligen Probe abhängt. So sind Oberflächeneigenschaften ebenso von Bedeutung, wie die eigentliche Zusammensetzung. Hier zeigt sich, dass beispielsweise der Zusatz eines Matrixmetalls und auch dessen mengenmäßiger Anteil die Austrittsarbeit maßgeblich beeinflusst.^[24]

Tabelle 4.6: Vergleich der ermittelten Austrittsarbeiten für $MAlSi_2O_6$ mit Literaturdaten.

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	Anmerkung	Referenz
$LiAlSi_2O_6$	2.46 ± 0.02		[126]
	4 – 2.7	Abnahme mit Zeit.	[22]
	1.07	85% Mo als Matrix	[24]
	3.26	96% Mo als Matrix	[24]
$NaAlSi_2O_6$	2.24 ± 0.02		
	1.38	90% Ni als Matrix	[24]
	3.41	95% Ni als Matrix	[24]
$KAlSi_2O_6$	1.64 ± 0.03		
	1.69	90% Ni als Matrix	[24]
	1.01 ± 0.07	80% Mo als Matrix	[84]
	0.87	50% Mo als Matrix	[127]
$RbAlSi_2O_6$	1.50 ± 0.01		
	1.27	80% Mo als Matrix	[127]
$CsAlSi_2O_6$	1.21 ± 0.01		
	0.88 ± 0.05	66% Mo als Matrix	[84]
	0.92	33% Mo als Matrix	[127]

Alkali-Ionenemission aus $MAlSiO_4$

Analog zur Bestimmung der Austrittsarbeiten für $MAlSi_2O_6$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) wurden auch die Austrittsarbeiten für die Alkali-Ionen aus $MAlSiO_4$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) bestimmt. Beispielhaft ist die dazu verwendete Richardson-Dushman-Auftragung für $LiAlSiO_4$ in Abbildung 4.23 gezeigt. Alle weiteren Abbildungen zur Bestimmung der Austrittsarbeiten finden sich in Anhang A.2.

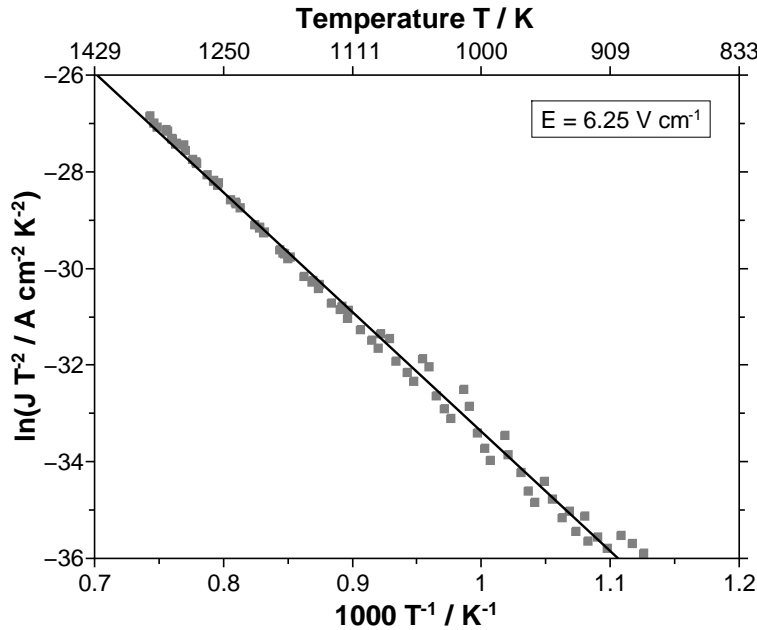


Abbildung 4.23: Auftragung nach Richardson-Dushman für einen Filament-Emitter mit $LiAlSiO_4$ als Emittermaterial.

In Tabelle 4.7 sind alle ermittelten Austrittsarbeiten φ für $MAlSiO_4$, sowie die zugehörigen Richardson-Konstanten A_R zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der ermittelten Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R für die Alkali-Ionenemission aus $MAlSiO_4$.

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	Richardson-Konstante A_R / $Acm^{-2}K^{-2}$
$LiAlSiO_4$	2.33 ± 0.01	$1.13(+0.14/ - 0.12) \cdot 10^{-3}$
$NaAlSiO_4$	1.99 ± 0.02	$1.36(+0.37/ - 0.29) \cdot 10^{-4}$
$KAlSiO_4$	1.55 ± 0.03	$1.73(+0.87/ - 0.58) \cdot 10^{-6}$
$RbAlSiO_4$	1.34 ± 0.02	$5.30(+1.15/ - 0.95) \cdot 10^{-7}$
$CsAlSiO_4$	1.04 ± 0.02	$1.03(+0.33/ - 0.24) \cdot 10^{-8}$

Auch die Austrittsarbeiten φ für Verbindungen der Zusammensetzung $MAlSiO_4$ zeigen mit zunehmender Ordnungszahl eine Abnahme. Genauso verhält es sich mit den Richardson-Konstanten A_R , die ebenfalls mit zunehmender Ordnungszahl abnehmen. Auch hier erfolgt eine Auftragung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Ordnungszahl des jeweiligen Ions, woraus sich Abbildung 4.24 ergibt.

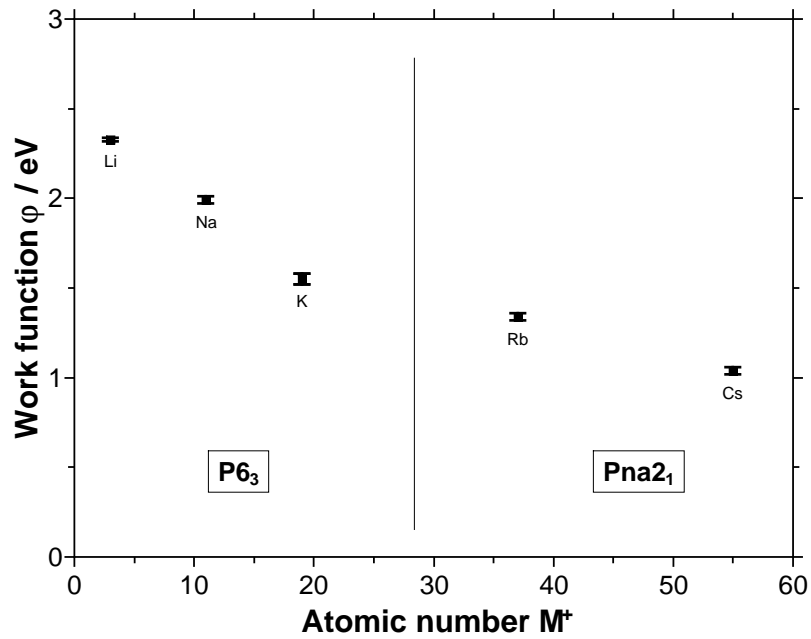


Abbildung 4.24: Austrittsarbeiten in Abhängigkeit der Ordnungszahl für $MAlSiO_4$, sowie die Raumgruppen der verwendeten Verbindungen.

Auch für $MAlSiO_4$ bilden die ermittelten Austrittsarbeiten zwei Gruppen, die auch in diesem Fall mit einem Unterschied in der Kristallstruktur der verwendeten Materialien korreliert werden können. So kristallisieren $LiAlSiO_4$, $NaAlSiO_4$ und $KAlSiO_4$ im hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3$, während $RbAlSiO_4$ und $CsAlSiO_4$ im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pna2_1$ kristallisieren.

Eine Auftragung der Austrittsarbeit als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von Alkalimetall und Aluminium ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

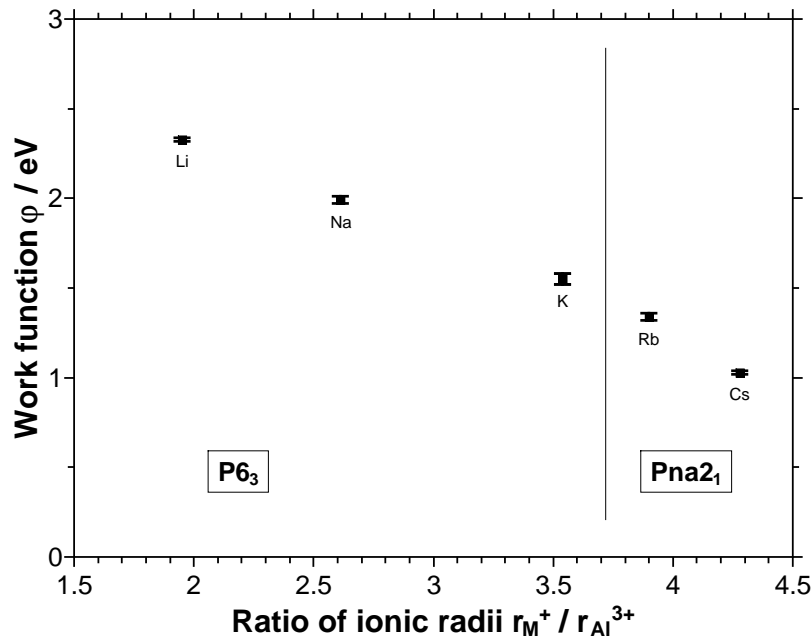


Abbildung 4.25: Austrittsarbeit als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von Alkalimetall und Aluminium, zudem sind die Raumgruppen der Verbindungen angegeben.

Es zeigt sich auch in diesem Fall, dass die Austrittsarbeit linear mit dem Verhältnis der Ionenradien abnimmt.

In Tabelle 4.8 sind die ermittelten Werte für die Austrittsarbeit aus $MAISiO_4$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ zusammengefasst. Außerdem sind Literaturdaten zum Vergleich angegeben.

Tabelle 4.8: Vergleich der Austrittsarbeiten für $MAlSiO_4$ mit Literaturdaten.

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	Anmerkung	Referenz
$LiAlSiO_4$	2.33 ± 0.01		
	4 – 2.7	Abnahme mit Zeit.	[22]
	2.42		[66]
	1.94		[73]
$NaAlSiO_4$	1.99 ± 0.02		
$KAlSiO_4$	1.55 ± 0.03		
$RbAlSiO_4$	1.34 ± 0.02		
$CsAlSiO_4$	1.04 ± 0.02		

Mit den Daten aus Tabelle 4.8 wird deutlich, dass die für die Emission von Lithium-Ionen aus β -Eucryptit erhaltene Austrittsarbeit in einem Bereich liegt, der schon in anderen Arbeiten beschrieben wurde. Für die übrigen Alkali-Ionen waren in der Literatur keine Vergleichswerte zugänglich.

Nachdem in die Untersuchungen zu den Zusammensetzungen der Emittmaterialien, $MAlSi_2O_6$ und $MAlSiO_4$, eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit φ von der Struktur des jeweiligen Materials vermuten lassen^[128], soll dieser Aspekt nun im Vergleich mit weiteren Literaturdaten diskutiert werden. Dazu werden eine Studie von Pargellis und Seidl aus dem Jahre 1978 und eine Studie von Satoh, Takebe und Iinuma aus 1987 herangezogen. Pargellis und Seidl verwenden in ihrer Studie Mordenit, ein Zeolith, das kommerziell unter Anderem als Natrium-Mordenit $Na_8Al_8Si_{40}O_{96}$ erhältlich ist. Durch eine Ionenaustauschreaktion ist es möglich das Natrium durch andere Alkali-Ionen zu ersetzen. Dieser Ionenaustausch gelang im Rahmen der zitierten Arbeit für Kalium, Rubidium und Cäsium, sodass Emitt für Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ zur Verfügung standen. Für Lithium war der Ionenaustausch nicht erfolgreich.^[23] In der Arbeit von Satoh, Takebe und Iinuma kommt als Emittmaterial Zeolith A zum Einsatz. Als Ausgangsmaterial wird die Natrium-Form $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ verwendet, die durch Austausch der Alkali-Ionen in das gewünschte Emittmaterial überführt wurde.^[25]

Zunächst sollen die Austrittsarbeiten miteinander verglichen werden. Die dazu notwendigen Werte sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Vergleich der Austrittsarbeiten für $MAISiO_4$, $MAISi_2O_6$ und Literaturdaten für Mordenit^[23] und Zeolith A.^[25]

Ion	Austrittsarbeit φ / eV			
	$MAISiO_4$	$MAISi_2O_6$	Mordenit	Zeolith A
<i>Li</i>	2.33 ± 0.01	2.46 ± 0.02 ^[126]		3.2
<i>Na</i>	1.99 ± 0.02	2.24 ± 0.02	2.2	2.8
<i>K</i>	1.55 ± 0.03	1.64 ± 0.03	2.1	1.8
<i>Rb</i>	1.34 ± 0.02	1.50 ± 0.01	1.84	
<i>Cs</i>	1.04 ± 0.02	1.21 ± 0.01	1.49	1.3

Die hier gezeigten Austrittsarbeiten nehmen für alle untersuchten Verbindungen vom Lithium zum Cäsium hin ab. Da der vermutete Einfluss der Struktur für $MAISi_2O_6$ und $MAISiO_4$ bereits in der Auftragung der Austrittsarbeit als Funktion der Ordnungszahl gesehen werden konnte, ist eine solche Auftragung für die Werte aus Tabelle 4.9 in Abbildung 4.26 dargestellt.

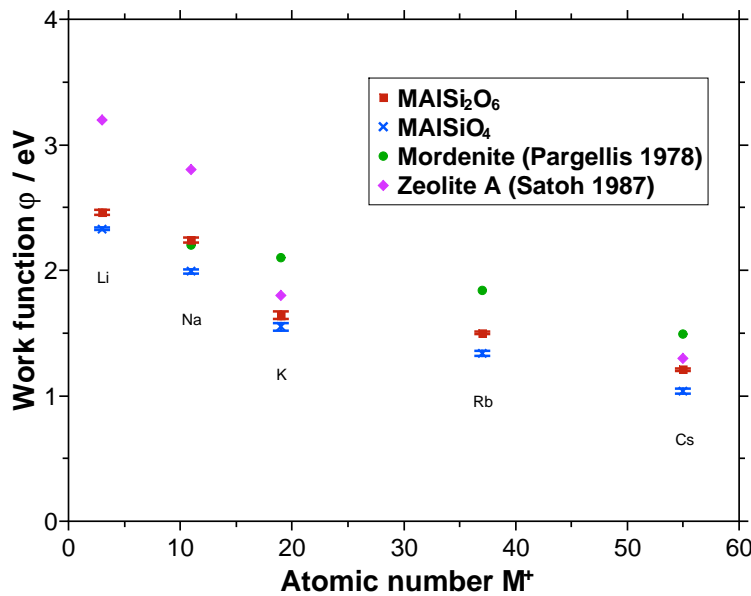


Abbildung 4.26: Darstellung der Austrittsarbeiten in Abhängigkeit der Ordnungszahl für $MAISi_2O_6$, $MAISiO_4$, Mordenit und Zeolith A.

Es zeigt sich, dass die Austrittsarbeiten für die Verbindungen auf Basis des Mordenits auf einer Geraden liegen, während für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbin-

dungen, $MAISiO_4$ und $MAISi_2O_6$, der bereits vermutete Einfluss der Struktur in dieser Auftragung deutlich wird.^[128] Für die Daten auf Basis des Zeolith A aus der Arbeit von Satoh et al. zeigt sich kein linearer Verlauf. Dies kann eventuell damit erklärt werden, dass in der Struktur des Zeolith A bei der Ionenaustauschreaktion speziell für Cäsium nicht alle in der Struktur enthaltenen Alkali-Ionen ausgetauscht werden können.^[25] Auf die Reinheit des emittierten Ionenstromes hat dies zwar keinen Einfluss, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich ein Einfluss in der Austrittsarbeit zeigt. Es kann außerdem in Abbildung 4.26 eine Abfolge der Austrittsarbeiten festgestellt werden. So besitzen Alkali-Ionen aus $MAISiO_4$ durchweg die niedrigsten Austrittsarbeiten, gefolgt von Alkali-ionen aus $MAISi_2O_6$. Eine Ausnahme stellt hier Natrium aus Mordenit dar, das eine niedrigere Austrittsarbeit als Natrium aus $MAISi_2O_6$ aufweist. Lithium und Natrium haben die größte Austrittsarbeit aus Zeolith A, während Kalium, Rubidium und Cäsium für Mordenit die größte Austrittsarbeit zeigen. Im Folgenden sollen nun weiter potentielle Einflussgrößen betrachtet werden.

In den vorhergehenden Analysen wurde bereits das Verhältnis der Ionenradien von Alkali-Metall zu Aluminium angeführt. Die zugehörige Auftragung zum Vergleich der Austrittsarbeiten aus dieser Arbeit und Literaturdaten ist in Abbildung 4.27 dargestellt.

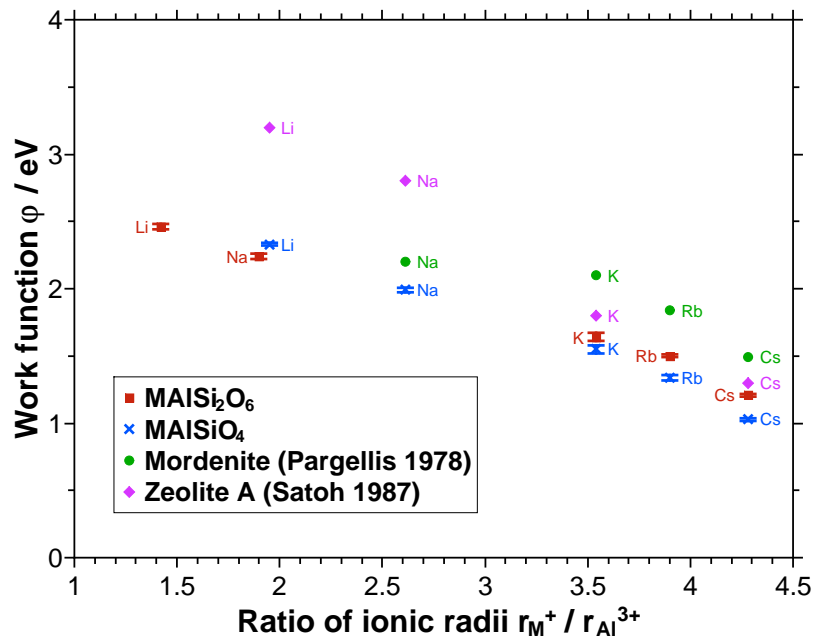


Abbildung 4.27: Austrittsarbeiten für $MAISi_2O_6$, $MAISiO_4$, Mordenit und Zeolith A in Abhängigkeit des Verhältnisses der Ionenradien von Alkali-Ion zu Aluminium.

In dieser Abbildung zeigen alle dargestellten Austrittsarbeiten eine Abnahme mit steigendem Verhältnis r_M/r_{Al} . Für die Verbindungen der Zusammensetzung $MAISiO_4$, $MAISi_2O_6$ und Zeolith A wird ein linearer Abfall beobachtet, während dies für Mordenit nur für die Verbindungen mit K , Rb und Cs zutrifft.

Weiterhin könnte auch das Volumenverhältnis von Ionen (V_{Ion}) in einer Elementarzelle zu deren Gesamtvolumen ($V_{Unit\ cell}$) als Parameter zur Analyse herangezogen werden. Zur Berechnung der Volumina der Alkali-Ionen wurde von sechsfach-koordinierten Ionen ausgegangen und das Kugelvolumen aus dem jeweiligen Ionenradius berechnet. Die so erhaltenen Werte wurden mit der Anzahl der Alkali-Ionen in einer Elementarzelle multipliziert und durch das Volumen der Elementarzelle geteilt. Die Werte für die Volumina der Elementarzellen wurden aus der Literatur entnommen.^[129–131] Die erhaltenen Verhältnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Verhältnisse des Alkali-Ionenvolumens zum Gesamtvolumen der jeweiligen Elementarzelle.

Ion	Verhältnis $\frac{V_{Ion}}{V_{Unit\ cell}}$			
	$MAISiO_4$	$MAISi_2O_6$	Mordenit	Zeolith A
<i>Li</i>	0.020	0.186	0.005	0.013
<i>Na</i>	0.049	0.434	0.013	0.028
<i>K</i>	0.110	0.071	0.032	0.071
<i>Rb</i>	0.137	0.094	0.042	0.095
<i>Cs</i>	0.168	0.122	0.056	0.126

Mit den Ergebnissen für die Austrittsarbeit aus den unterschiedlichen Materialien, sowie den Literaturdaten aus den Arbeiten von Satoh et al. und Pargellis und Seidl, wurde Abbildung 4.28 generiert.

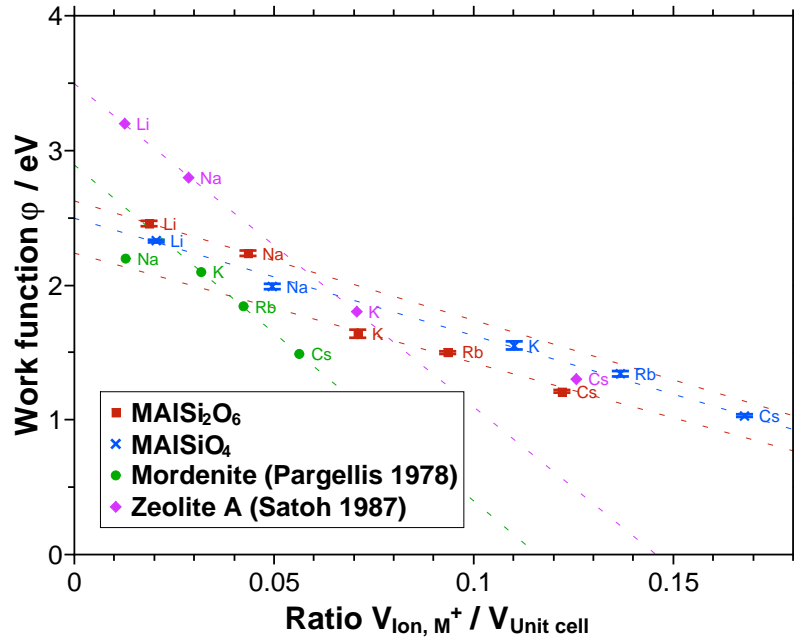


Abbildung 4.28: Austrittsarbeit in Abhängigkeit des Verhältnisses von Alkali-Ionen-Volumen zum Volumen der Elementarzelle.

Auch in dieser Auftragung zeigt sich, dass mit Zunahme des Verhältnisses von V_{Ion} zu $V_{Unit\ cell}$ die Austrittsarbeit sinkt. Für die Austrittsarbeiten aus $MAISi_2O_6$ wird wieder eine Gruppenbildung beobachtet, die auf die unterschiedliche Koordination des Aluminiums zurückgeführt werden könnte. So liegen die Werte für $LiAlSi_2O_6$ und $NaAlSi_2O_6$ auf einer Geraden, während die Gerade durch die Werte für $KAlSi_2O_6$, $RbAlSi_2O_6$ und $CsAlSi_2O_6$ zur ersten Gerade verschoben ist, aber eine identische Steigung aufweist. Die Austrittsarbeiten aus $MAISiO_4$ liegen alle auf einer Geraden. Für Mordenit weicht wiederum der Wert für Natrium vom linearen Verhalten der übrigen drei Werte ab. Werden die Austrittsarbeiten für den substituierten Zeolith A betrachtet, so kann eine Abweichung für Cäsium gefunden werden, die ihre Ursache in der unvollständigen Substitution des Natriums haben könnte.

Cäsium-Ionenemission aus Pollucit und seinen Analoga

Neben dem Einfluss des entsprechenden Alkali-Ions auf die Emission sollte im Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss des anionischen Gitters auf die Emission untersucht werden. Dazu wurden Analoga des Pollucits mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Diese lassen sich anhand ihrer Zusammensetzung in zwei Gruppen einteilen. Dies sind zum einen Silicate mit der Zusammensetzung $CsASi_2O_6$ mit $A = B, Al, Ga, Fe$ und zum anderen Germanate mit der Zusammensetzung $CsAGe_2O_6$ mit $A = B, Al, Ga, Fe$. Für beide Stoffgruppen wurden zunächst die Austrittsarbeiten bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analysen werden im Folgenden vorgestellt.

Auch für diese Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit die Austrittsarbeiten über das Messen der Temperaturabhängigkeit der Emission bestimmt. Die Bestimmung erfolgte analog zu der bereits beschriebenen Methode durch Auftragung von $\ln(J \cdot T^{-2})$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$. Abbildung 4.29 zeigt diese Auftragung, sowie die lineare Regression für $CsFeSi_2O_6$ die übrigen Auftragungen zur Bestimmung von φ sind in Anhang A.3 und A.4 wiedergegeben.

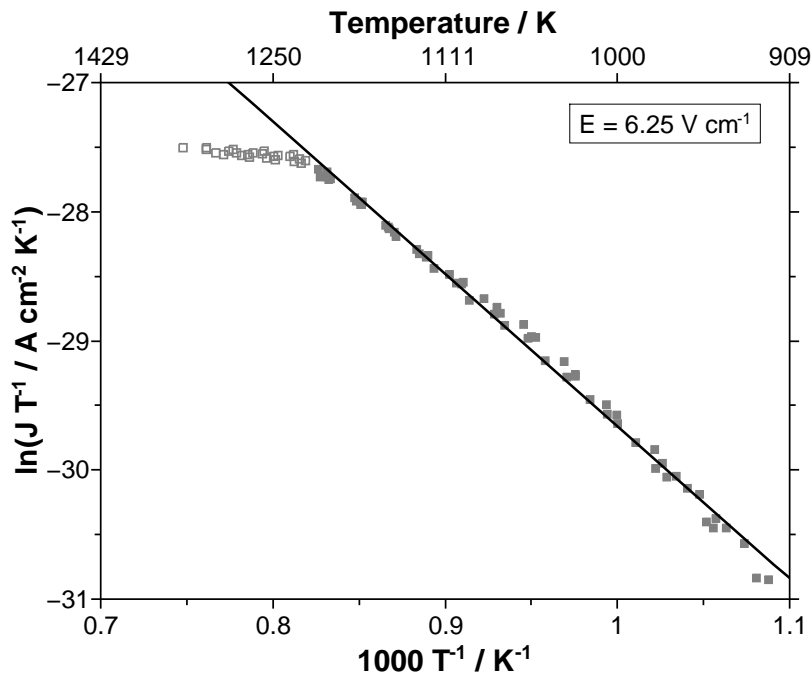


Abbildung 4.29: Auftragung zu Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsFeSi_2O_6$.

Es wurden die in Tabelle 4.11 wiedergegebenen Austrittsarbeiten und Richardson-Konstanten für die Silicate ($CsMSi_2O_6$) erhalten.

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der ermittelten Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R für die Cäsium-Ionenemission aus $CsMSi_2O_6$.

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	Richardson-Konstante $A_R / Acm^{-2}K^{-2}$
$CsBSi_2O_6$	1.78 ± 0.03	$3.95(+2.54/ - 1.54) \cdot 10^{-3}$
$CsAlSi_2O_6$	1.21 ± 0.01	$1.30(+0.23/ - 0.20) \cdot 10^{-8}$
$CsGaSi_2O_6$	1.06 ± 0.07	$9.59(+8.27/ - 4.44) \cdot 10^{-11}$
$CsFeSi_2O_6$	1.01 ± 0.01	$1.76(+0.21/ - 0.19) \cdot 10^{-8}$

In Abbildung 4.30 sind die Daten aus Tabelle 4.11 als Funktion der Ordnungszahl des dreiwertigen Kations M^{3+} (B, Al, Ga, Fe) dargestellt.

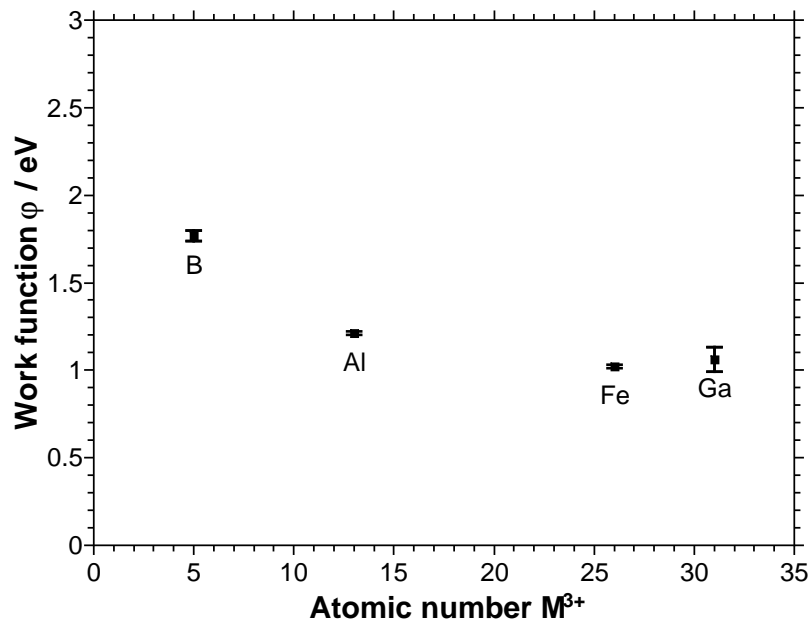


Abbildung 4.30: Austrittsarbeiten φ für $CsMSi_2O_6$ als Funktion der Ordnungszahl von M^{3+} .

Es zeigt sich eine Abnahme der Austrittsarbeiten mit steigender Ordnungszahl des dreiwertigen Kations, wobei die Austrittsarbeiten für die Emission aus $CsFeSi_2O_6$ und $CsGaSi_2O_6$ im Rahmen der bestimmten Fehlergrenzen konstant sind. Für die Richardson-Konstante kann an dieser Stelle zunächst kein Trend gefunden werden.

Die für die Germanate der Zusammensetzung $CsMGe_2O_6$ erhaltenen Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst.

Tabelle 4.12: Zusammenfassung der ermittelten Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R für die Cäsium-Ionenemission aus $CsMGe_2O_6$.

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	Richardson-Konstante $A_R / Acm^{-2}K^{-2}$
$CsBGe_2O_6$	1.71 ± 0.05	$7.32(+7.69/ - 3.75) \cdot 10^{-4}$
$CsAlGe_2O_6$	2.25 ± 0.08	$1.08(+1.06/ - 0.53) \cdot 10^{-6}$
$CsGaGe_2O_6$	1.26 ± 0.03	$2.65(+1.26/ - 0.86) \cdot 10^{-8}$
$CsFeGe_2O_6$	1.02 ± 0.03	$1.93(+0.88/ - 0.60) \cdot 10^{-10}$

In Abbildung 4.31 sind die ermittelten Austrittsarbeiten für Cs^+ aus $CsMGe_2O_6$ als Funktion der Ordnungszahl des dreiwertigen Kations M^{3+} (B, Al, Ga, Fe) aufgetragen.

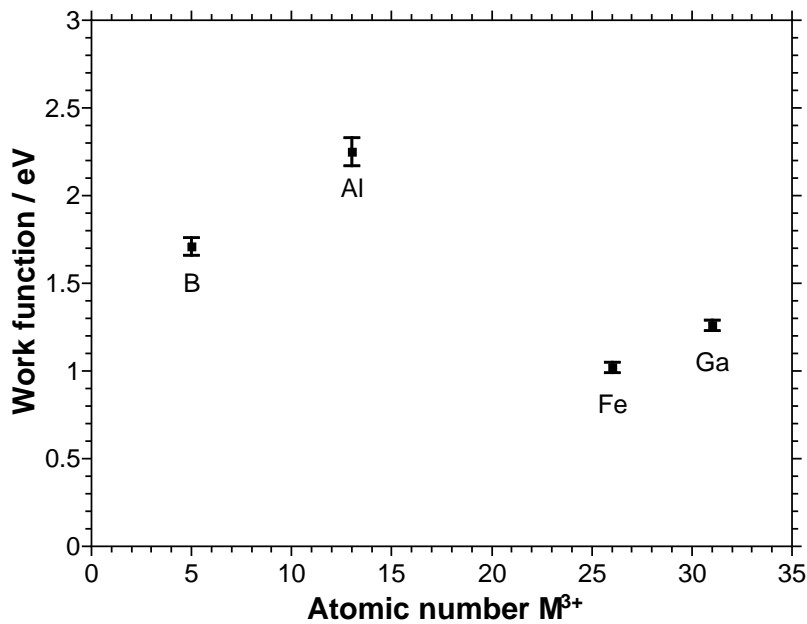


Abbildung 4.31: Austrittsarbeiten φ für $CsMGe_2O_6$ als Funktion der Ordnungszahl von M^{3+} .

Die Austrittsarbeiten für Cäsium aus $CsMGe_2O_6$ zeigen ein Maximum für $CsAlGe_2O_6$, während für $CsFeGe_2O_6$ ein Minimum gefunden wird. Damit findet sich in diesem Fall keine Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Ordnungszahl des dreiwertigen Kations M^{3+} , wie sie für die Verbindungen der Zusammensetzung $CsMSi_2O_6$ gefunden wurde. Die Richardson-Konstante zeigt auch für die Verbindungen der Zusammensetzung $CsMGe_2O_6$ keinen Trend.

Zur weiteren Untersuchung der Abhängigkeit der Austrittsarbeit wird das Verhältnis des dreiwertigen Kations M^{3+} zu Si^{4+} bzw. Ge^{4+} betrachtet. In Abbildung 4.32 sind die ermittelten Austrittsarbeiten für $CsMSi_2O_6$ und $CsMGe_2O_6$ als Funktion des Verhältnisses von M^{3+} zu Si^{4+} bzw. Ge^{4+} dargestellt.

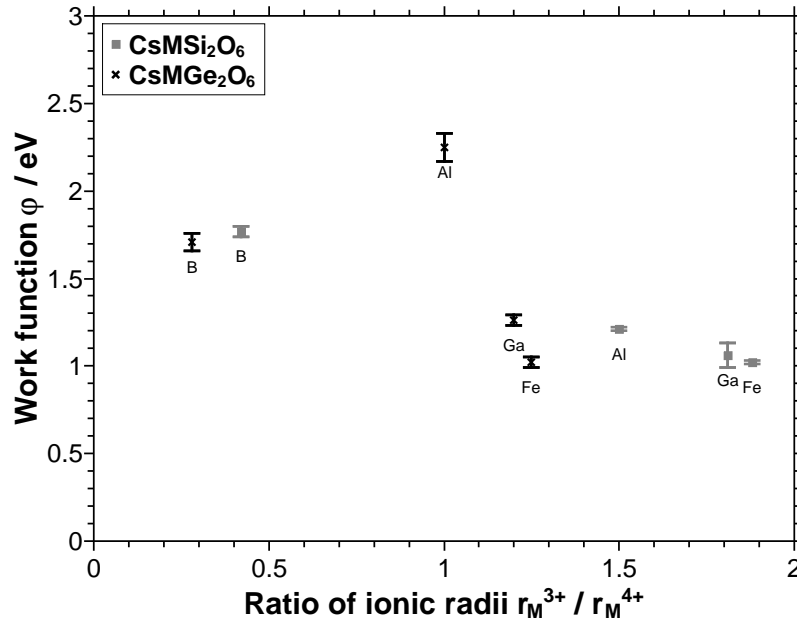


Abbildung 4.32: Austrittsarbeiten als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von M^{3+} zu M^{4+} .

Die maximale Austrittsarbeit im Rahmen dieser Messungen wurde bei einem Verhältnis der Ionenradien r_M^{3+} zu r_M^{4+} von eins erhalten. Mit der Zu- oder Abnahme des Quotienten $\frac{r_{M^{3+}}}{r_{M^{4+}}}$ sinken die ermittelten Austrittsarbeiten monoton. Lediglich für $CsFeGe_2O_6$ wird eine Abweichung von diesem Trend beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten der Austrittsarbeiten liefert das Missverhältnis der Ionenradien, welches zu mechanischen Spannungen im Kristallgitter führt. Durch Phasenumwandlungen in Folge der Cäsium-Emission können diese Spannungen dann gelöst werden. Hinweise darauf, dass es im Nachgang der thermionischen Emission von Alkali-Ionen aus Alkali-Alumosilikaten zu Phasenumwandlungen kommt, fanden Blewett und Jones bereits in den 1930er Jahren.^[22] Sie beschreiben in ihrer Arbeit den Unterschied zwischen Röntgenpulver-Diffraktogrammen, die vor und nach dem Betrieb eines thermionischen Emitters aufgenommen wurden. Den Unterschied in diesem Diffraktogrammen schreiben sie der Bildung einer zweiten Phase infolge der Emission zu. Welche kristallographische Phase sie im Rahmen ihrer Arbeit beobachtet haben, beschreiben sie

in ihrer Arbeit jedoch nicht genauer.

4.2.3 Feldabhängigkeit der Alkali-Ionenemission

Neben der Temperatur hat auch das angelegte elektrische Feld einen großen Einfluss auf die Emission. Auf diesen Einfluss soll im Folgenden näher eingegangen werden. Dabei lässt sich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte elektrische Spannungsbereich in drei unterschiedliche Abschnitte unterteilen. In Abbildung 4.19 sind diese drei unterschiedlichen Regime bereits dargestellt. Im Bereich kleiner elektrischer Felder erfolgt eine Begrenzung des Ionenstromes durch einen Raumladungszone, die sich vor dem Emitter ausbildet, weshalb auch von raumladungsbegrenzter Emission gesprochen wird. Im Bereich großer elektrischer Felder wird die Emission durch den sogenannten Schottky-Effekt verstärkt. Zwischen diesen beiden Bereichen gibt es einen Übergangsbereich, der im wesentlichen durch die Emission nach der Richardson-Dushman-Gleichung dominiert wird. Dieser Bereich wurde bereits im Rahmen der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Emission analysiert. Daher sollen im Folgenden die Bereiche kleiner und großer elektrischer Felder nacheinander genauer betrachtet werden.

Emission im Bereich kleiner elektrischer Felder - Raumladungsbegrenzte Emission

Wie einführend erwähnt, wird der Ionenstrom im Bereich kleiner elektrischer Felder durch eine Raumladungszone dominiert, die sich vor der Emitteroberfläche bildet. Abbildung 4.33 zeigt exemplarisch die emittierte Ionenstromdichte in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes bei unterschiedlichen Temperaturen für einen Lithium-Ionen-Emitter der Zusammensetzung $LiAlSiO_4$. Die Repeller-Spannung U_{Rep} wurde für diese Messungen zwischen 10 V und 0.2 V variiert. Aufgrund der Schaltung des Filament-Emitters muss für die Berechnung des angelegten elektrischen Feldes die Heizspannung U_H berücksichtigt werden. Daher wird im Folgenden für die Diskussion der Feldabhängigkeit der Emission die Anodenspannung U_A diskutiert. Diese ergibt sich als Summe der Repellerspannung (U_{Rep}) und der Hälfte der Heizspannung (U_H).

$$U_A = U_{Rep} + \frac{U_H}{2} \quad (4.5)$$

Die Heizspannung beträgt in den durchgeführten Experimenten maximal 500 mV und variiert je nach Temperatur. Somit ergeben sich für diese Messungen elektrische Felder

im Bereich von 0.25 V cm^{-1} bis etwa 13 V cm^{-1} .

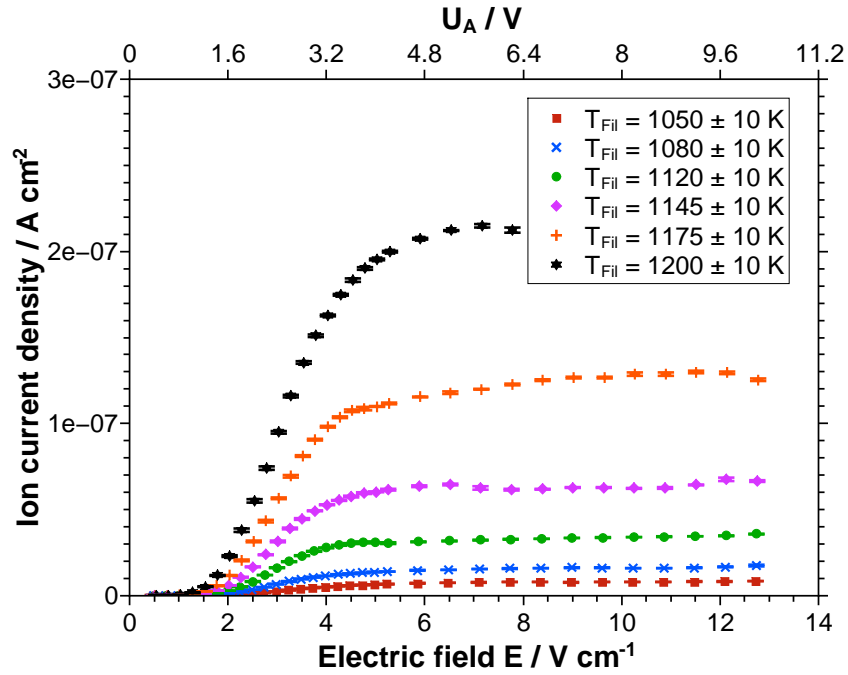


Abbildung 4.33: Ionstromdichte in Abhängigkeit des elektrischen Feldes im Bereich von 0.25 V cm^{-1} bis 13 V cm^{-1} für einen Lithium-Ionen-Emitter mit der Zusammensetzung LiAlSiO_4 .

Unterhalb einer elektrischen Feldstärke von etwa 1 V cm^{-1} erfolgt keine Emission, dann steigt die Ionenstromdichte an und geht in eine Sättigung über. Der Anstieg kennzeichnet das raumladungsbegrenzte Regime, welches in diesem Abschnitt untersucht werden soll. Zur Auswertung mit Hilfe des Raumladungsgesetzes nach Child und Langmuir erfolgt eine Auftragung der Ionenstromdichte in Abhängigkeit von $U_A^{\frac{3}{2}}$. In Abbildung 4.34 ist diese Auftragung nach Child-Langmuir gezeigt.

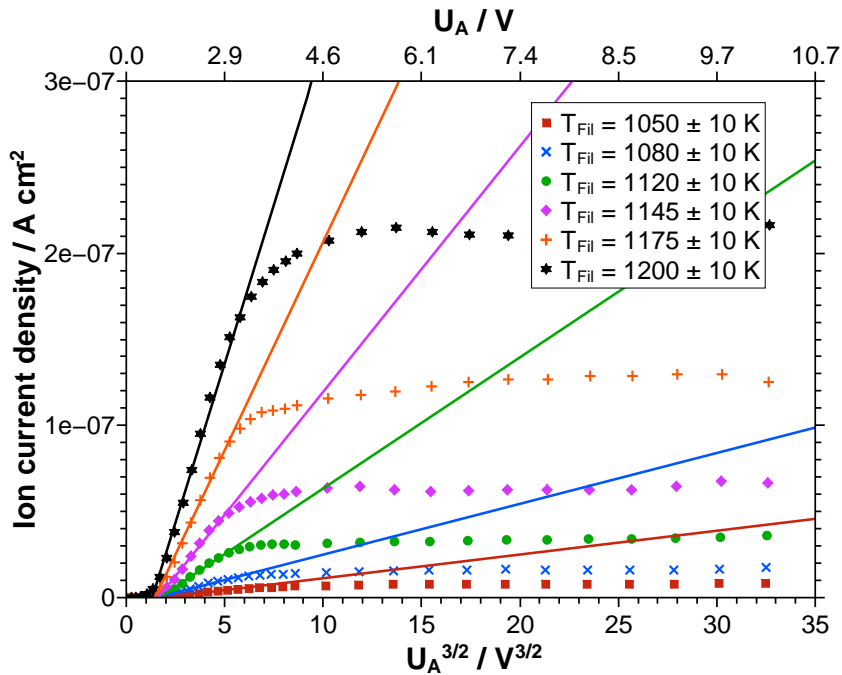


Abbildung 4.34: Auftragung nach Child-Langmuir zur Untersuchung der raumladungs-
begrenzten Emission für einen Lithium-Ionen-Emitter der Zusammen-
setzung $LiAlSiO_4$. Neben den erhaltenen Messpunkten sind die linearen
Regressionen zur Ermittlung von κ und U_{Offset} eingezeichnet.

Zur Analyse des beobachteten Verhaltens wird zunächst der lineare Anstieg der Kurven
angepasst. Aus der Steigung m kann zusammen mit dem Abstand des Emitters von der
ersten Masse-Linse $d = 8 \text{ mm}$ und der Masse des untersuchten Ions M_{Ion} die Emissions-
konstante κ berechnet werden.

$$\kappa = m \cdot d^2 \cdot \sqrt{M_{Ion}} \quad (4.6)$$

Aus dem Achsenabschnitt b lässt sich zudem eine Offsetspannung (U_{Offset}) bestimmen,
die in der ursprünglichen Form des Raumladungsgesetzes (Gleichung 2.2) nicht berücksich-
tigt wird.

$$U_{Offset} = \left(-\frac{b}{m} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.7)$$

In Tabelle 4.13 sind die erhaltenen Daten für κ , sowie die berechneten Offsetspannungen
zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Zusammenfassung von κ und U_{Offset} für einen Lithium-Ionen-Emitter der Zusammensetzung $LiAlSiO_4$.

Temperatur / K	$\kappa / 10^{-21} \sqrt{kg} A V^{\frac{3}{2}}$	U_{Offset} / V
1050 ± 10	0.09 ± 0.01	1.51 ± 0.27
1080 ± 10	0.20 ± 0.01	1.33 ± 0.35
1120 ± 10	0.52 ± 0.01	1.41 ± 0.22
1145 ± 10	0.98 ± 0.03	1.38 ± 0.25
1175 ± 10	1.66 ± 0.05	1.29 ± 0.22
1200 ± 10	2.54 ± 0.08	1.20 ± 0.24

Für die Material-Konstante κ wird ein Anstieg mit der Temperatur beobachtet. In Abbildung 4.35 sind die Werte für κ aus Tabelle 4.13 in Abhängigkeit der Temperatur graphisch dargestellt.

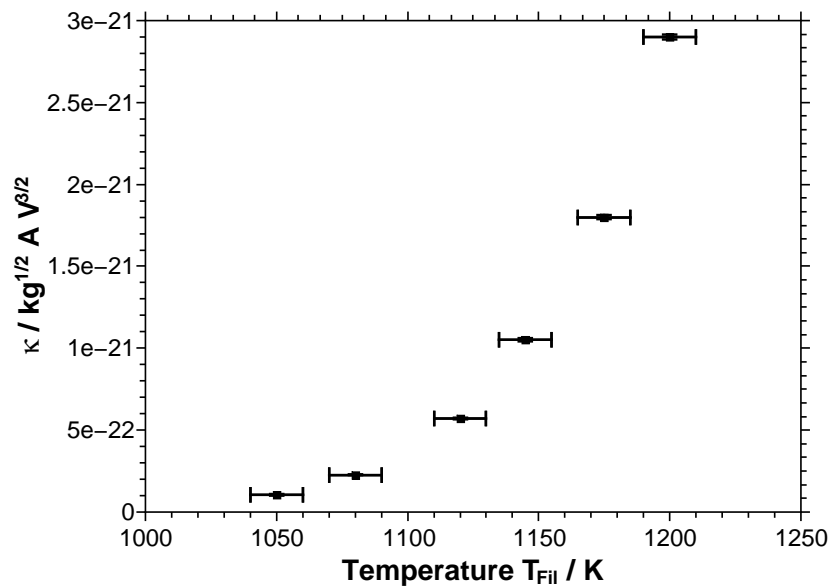


Abbildung 4.35: κ in Abhängigkeit der Temperatur für $LiAlSiO_4$.

Diese Abbildung legt nahe, dass κ mit T^2 zunimmt. Eine Änderung von κ mit der Temperatur lässt sich jedoch zunächst nicht mit dem hier angewendeten Modell der raumladungsbegrenzten Emission nach Child und Langmuir beschreiben. Um diese Abweichung des Modells von den Ergebnissen der hier vorgestellten Analysen zu verstehen, ist es notwendig, sich die Annahmen noch einmal vor Augen zu führen, die diesem Modell zu-

grunde liegen. Beim Child-Langmuir'schen Raumladungsgesetz handelt es sich um eine aus rein elektrostatischen Überlegungen abgeleitete Gleichung. Diese Gleichung vernachlässigt Temperatureffekte, wie die Energieverteilung der erzeugten Ionen. Zudem werden geometrische Faktoren, wie Form und Ausdehnung der Raumladungszone ebenso wenig berücksichtigt, wie lokale Änderungen in der Austrittsarbeit, die durch Aufladungen des Emittermaterials hervorgerufen werden könnten. Wird die Geschwindigkeitsverteilung der erzeugten Ionen mit in die Betrachtung einbezogen, so ist nach Wagener^[132] eine Abhängigkeit von \sqrt{T} zu erwarten. Diese Abhängigkeit wird in Arbeiten weiterer Autoren bestätigt.^[133] Im Rahmen der Analyse der in dieser Arbeit experimentell erhaltenen Daten konnte eine solche Abhängigkeit allerdings nicht gefunden werden, was darauf hindeutet, dass die Energieverteilung im Ionenstrahl nicht die einzige Größe ist, die sich mit der Temperatur ändert und somit zur Temperaturabhängigkeit von κ beiträgt. Wird die Temperaturabhängigkeit des gemessenen Offsets untersucht so, zeigt sich, dass dieses im Rahmen der durchgeführten Messungen keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Abbildung 4.36 verdeutlicht dies.

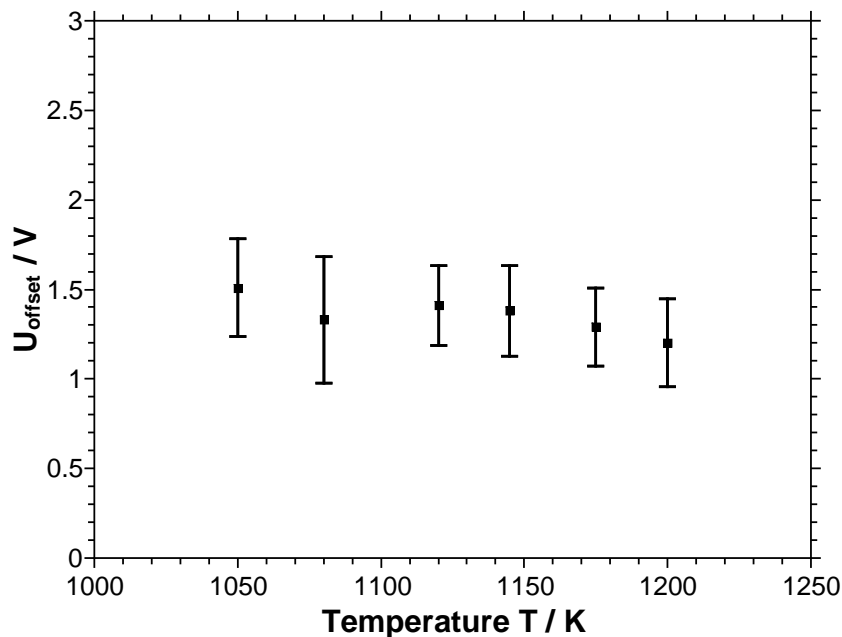


Abbildung 4.36: Offset in Abhängigkeit der Temperatur für $LiAlSiO_4$.

Um das erhaltene Offset zu erklären, ist eine Betrachtung der für den Emissions- und Detektionsprozess erforderlichen Energien notwendig. Dazu wurde die in Abbildung 4.37 dargestellte Auftragung entwickelt, die die relevanten Energiebeiträge miteinander verknüpft.^[126]

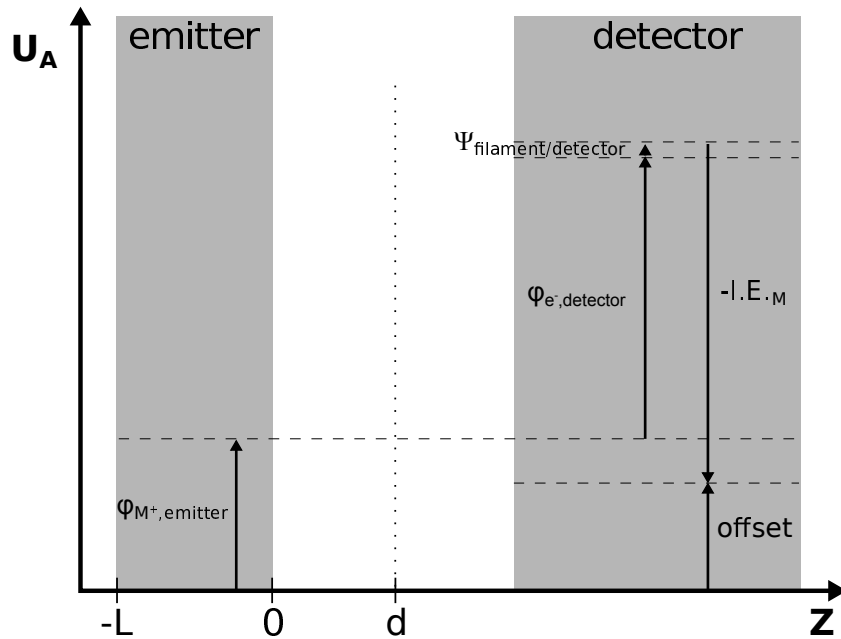


Abbildung 4.37: Energieschema zur Beschreibung des Offsets in den Messungen der Feldabhängigkeit im Bereich kleiner elektrischer Felder.^[126]

Die Emitteroberfläche befindet sich bei dieser Darstellung bei $z = 0$, die Oberfläche des verwendeten Metallfilamentes liegt bei $Z = -L$, in der Entfernung d befindet sich ein Netz, welches geerdet ist, um das Feld vor dem Emitter zu definieren. Hinter dem Netz ist als Detektor eine Edelstahlplatte montiert, die über einen Transimpedanzverstärker ebenfalls geerdet ist. Für die Emission der Ionen muss zunächst die Austrittsarbeit $\varphi_{M^+, \text{Emitter}}$ aufgebracht werden. Die erzeugten Ionen werden dann durch das angelegte elektrische Feld in Richtung des Detektors beschleunigt, wo sie neutralisiert werden und der Neutralisationsstrom gemessen werden kann. Zur Neutralisation muss aus dem Detektormaterial ein Elektron austreten, wozu die Elektronenaustrittsarbeit $\varphi_{e^-, \text{Detektor}}$ aufgebracht werden muss. Bei der Neutralisation wird die Rekombinationsenergie frei, die der Ionisationsenergie ($I.E.Li$) des jeweiligen Alkali-Ions (M^+) entspricht. Zudem liefert das Kontaktpotential zwischen Filament und Detektor $\Psi_{\text{Filament/Detektor}}$ noch einen kleinen Beitrag im Rahmen dieser Energiebilanz. Somit ergibt sich der zu erwartende Offset

nach Gleichung 4.8.

$$U_{Offset} = \varphi_{M^+,Emitter} + \varphi_{e^-,Detektor} + \Psi_{Filament/Detektor} - I.E.M \quad (4.8)$$

Für die Emission von Lithium-Ionen aus $LiAlSiO_4$ wird nach diesem Modell mit den Daten aus Tabelle 4.14 somit ein Offset von $U_{Offset} = 1.548 \text{ eV}$ erwartet. Aus den experimentellen Daten wurde hier ein mittleres Offset von $U_{Offset,Exp} = 1.35 \pm 0.26 \text{ V}$ ermittelt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert.

Tabelle 4.14: Daten zur theoretischen Berechnung von U_{Offset} für $LiAlSiO_4$.

Größe	Wert	Referenz
$\varphi_{Li^+} / \text{eV}$	2.33 ± 0.01	diese Arbeit
$\varphi_{e^-,Stahl} / \text{eV}$	4.46	[134]
$\Psi_{Mo/Stahl} / \text{eV}$	0.15	[124,134]
$I.E.Li / \text{eV}$	5.392	[122]

Nachdem die Emission bei kleinen elektrischen Feldern anhand des $LiAlSiO_4$ vorgestellt wurde, soll nun ein Vergleich der verschiedenen Emittiermaterialien erfolgen. Dazu wurden Ionenstrommessungen mit kleinen elektrischen Feldern ausgewertet. Die dazu notwendigen Auftragungen der Ionenstromdichte als Funktion von $U_A^{3/2}$ finden sich in Anhang B. Außerdem sind in diesem Anhang die Ergebnisse zur Bestimmung der Kenngrößen tabellarisch zusammengefasst. In Abbildung 4.38 ist die Emissionskonstante κ als Funktion der Temperatur für die Verbindungen der Zusammensetzung $MAlSiO_4$ dargestellt.

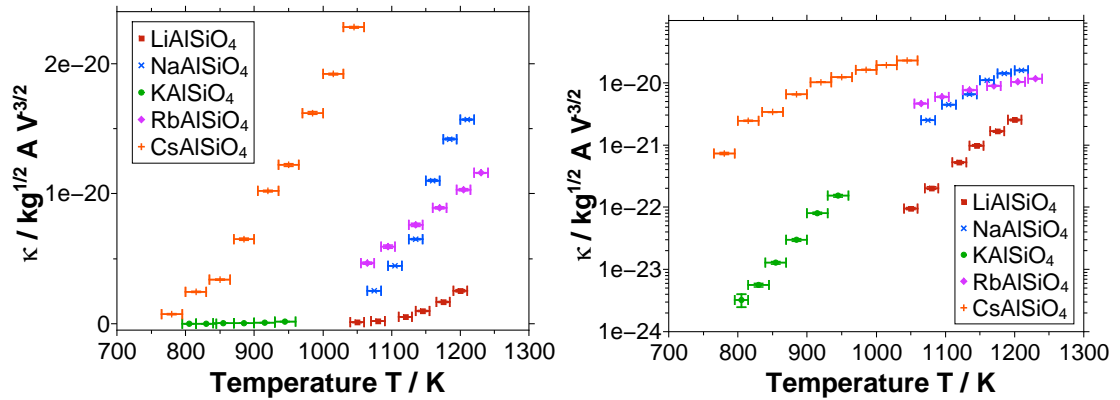


Abbildung 4.38: κ als Funktion der Temperatur für $MAAlSiO_4$. Links in linearer Skalierung, rechts als semi-logarithmische Auftragung.

Für die untersuchten Verbindungen der Zusammensetzung $MAAlSiO_4$ zeigt κ eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. In allen Fällen ist ein Anstieg von κ mit T^2 zu finden. Jedoch finden wir für die mit diesen Verbindungen erhaltenen Werte von κ ansonsten keine weitere Systematik, mit denen die Abfolge der erhaltenen Kurven erklärt werden kann. Anders verhält es sich mit den erhaltenen Daten für κ bei der Betrachtung der Feldabhängigkeit der Emission aus $MAAlSi_2O_6$. In Abbildung 4.39 ist κ als Funktion der Temperatur dargestellt.

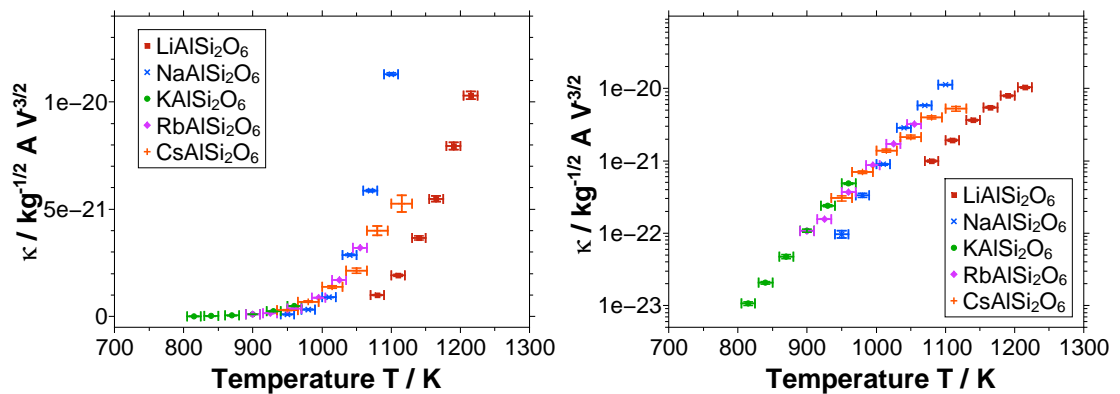


Abbildung 4.39: κ als Funktion der Temperatur für $MAAlSi_2O_6$. Links in linearer Skalierung, rechts als semi-logarithmische Auftragung.

Auch für $MAAlSi_2O_6$ zeigt κ eine quadratische Temperaturabhängigkeit. Es ist in dieser Auftragung eine Gruppierung der erhaltenen Datensätze zu erkennen. Die Alkali-Aluminiumsilicate $LiAlSi_2O_6$ und $NaAlSi_2O_6$ bilden die erste Gruppe, während die Alkali-Alumosilicate $KAlSi_2O_6$, $RbAlSi_2O_6$ und $CsAlSi_2O_6$ die zweite Gruppe bilden.

Somit zeigt sich in dieser Auftragung wiederum ein Einfluss der Struktur der verwendeten Emittiermaterialien auf das Emissionsverhalten.

Auch für die Emittiermaterialien der Zusammensetzungen $CsMSi_2O_6$ und $CsMGe_2O_6$ zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit der Emissionskonstante κ . Diese ist in den Abbildungen 4.40 und 4.41 grafisch dargestellt.

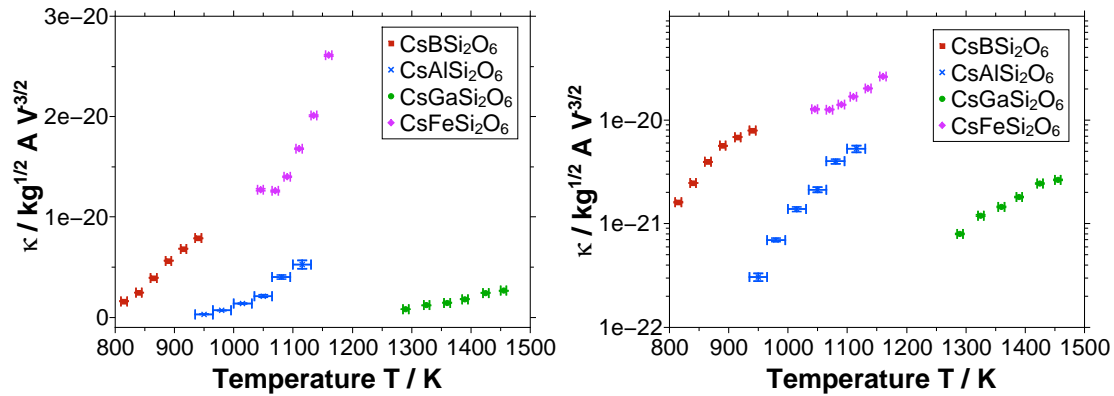


Abbildung 4.40: κ als Funktion der Temperatur für $CsMSi_2O_6$. Links in linearer Skalierung, rechts als semi-logarithmische Auftragung.

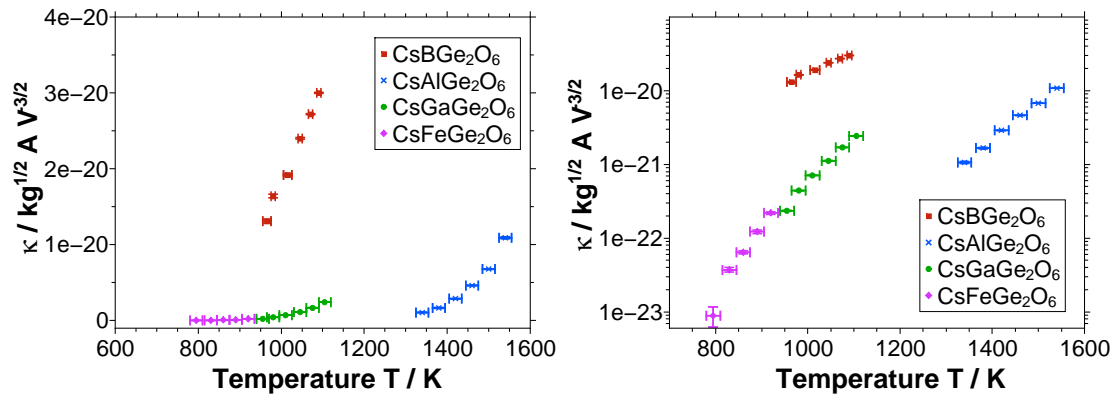


Abbildung 4.41: κ als Funktion der Temperatur für $CsMGe_2O_6$. Links in linearer Skalierung, rechts als semi-logarithmische Auftragung.

Auch in diesen Abbildungen zeigt κ vorwiegend eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur.

Im Folgenden soll nun das Modell zur Beschreibung des Offsets noch einmal aufgegriffen und überprüft werden. Dazu werden die aus den Auftragungen in Anhang B ermittelten Offsets mit den nach dem vorgestellten Modell erwarteten Werten verglichen. In Tabelle 4.15 sind die Daten für $MAlSiO_4$, $MAlSi_2O_6$, $CsXSi_2O_6$ und $CsXGe_2O_6$ ge-

genübertgestellt. Dabei wurden die erhaltenen Offset-Spannungen bei unterschiedlichen Temperaturen gemittelt. Für einige der untersuchten Verbindungen zeigte sich eine Abhängigkeit der Offset-Spannung von der Temperatur, weshalb für diese Verbindungen kein mittlerer Offset angegeben ist.

Tabelle 4.15: Vergleich von berechneten und gemessenen Werten für U_{Offset} .

Verbindung	theoretischer Wert $U_{Offset,theo}/V$	gemessener Wert U_{Offset}/V
<i>LiAlSiO₄</i>	1.548	1.35 ± 0.26
<i>LiAlSi₂O₆</i>	1.678	2.07 ± 0.29
<i>NaAlSiO₄</i>	1.461	0.91 ± 0.14
<i>NaAlSi₂O₆</i>	1.711	1.69 ± 0.32
<i>KAlSiO₄</i>	1.819	2.23 ± 0.66
<i>KAlSi₂O₆</i>	1.909	2.43 ± 0.35
<i>RbAlSiO₄</i>	1.773	1.16 ± 0.74
<i>RbAlSi₂O₆</i>	1.933	
<i>CsAlSiO₄</i>	1.756	
<i>CsAlSi₂O₆</i>	1.926	1.88 ± 0.40
<i>CsBSi₂O₆</i>	2.496	
<i>CsGaSi₂O₆</i>	1.776	1.15 ± 0.16
<i>CsFeSi₂O₆</i>	1.726	
<i>CsBGe₂O₆</i>	2.426	
<i>CsAlGe₂O₆</i>	2.966	
<i>CsGaGe₂O₆</i>	1.976	
<i>CsFeGe₂O₆</i>	1.736	2.14 ± 0.77

Es zeigt sich, dass die gemessenen und gemittelten Offset-Spannungen in guter Übereinstimmung mit den nach dem vorgestellten Modell erwarteten Offset-Spannungen liegen. Eine Aussage, wann eine Abhängigkeit der Offset-Spannung von der Temperatur vorliegt, kann mit den erhobenen Messdaten nicht erfolgen. In Abbildung 4.42 sind die ermittelten Offset-Spannungen noch einmal als Funktion der Temperatur dargestellt, um die Frage der Temperaturabhängigkeit noch einmal zu verdeutlichen.

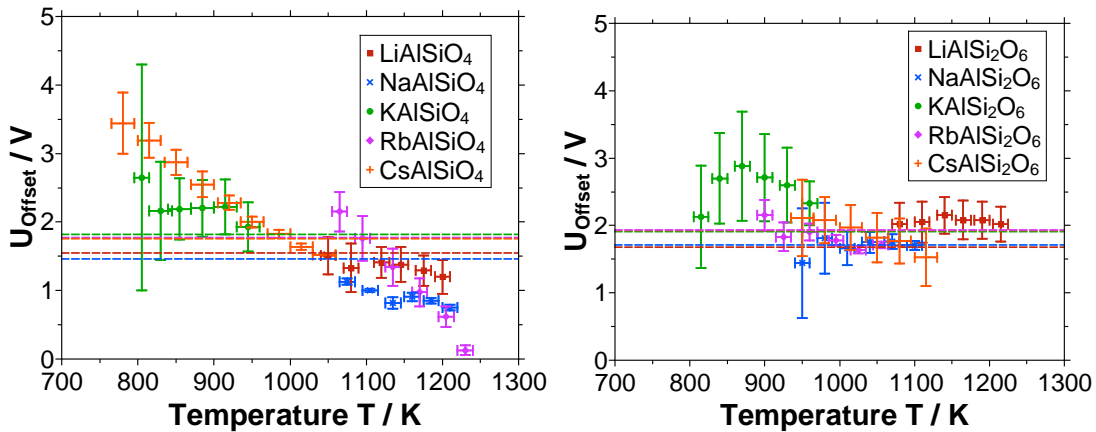


Abbildung 4.42: Auftragung der ermittelten Offset-Spannungen als Funktion der Temperatur für $MAISiO_4$ (links) und $MAISi_2O_6$ (rechts), sowie die theoretisch erwarteten Offsets.

Für die Emission von Cäsium aus $CsMSi_2O_6$ und $CsMGe_2O_6$ zeigt sich, wie bereits erwähnt, eine starke Abhängigkeit des ermittelten Offsets von der Temperatur. Dies wird in Abbildung 4.43 deutlich.

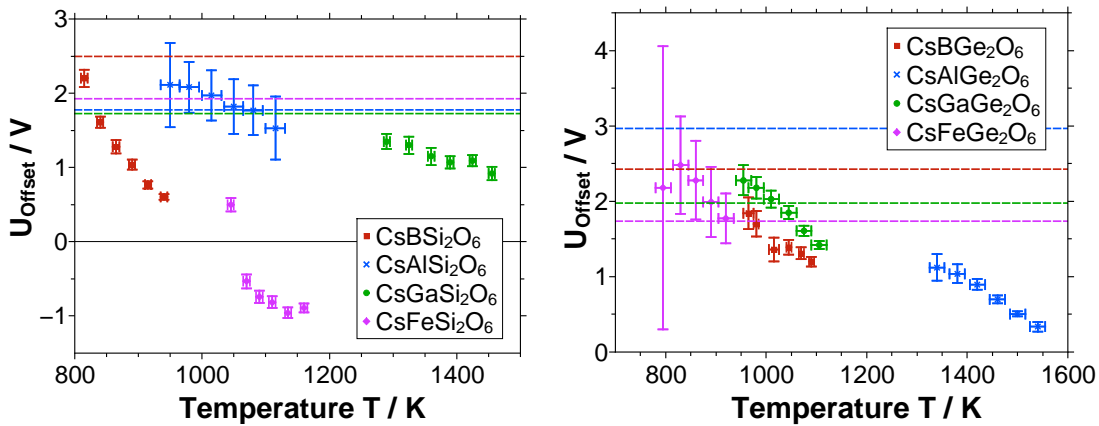


Abbildung 4.43: Offset-Spannung U_{Offset} als Funktion der Temperatur für $CsMSi_2O_6$ (links) und $CsMGe_2O_6$ (rechts), sowie die theoretisch erwarteten Offsets.

Die Abhängigkeit der Offset-Spannung von der Temperatur ist vermutlich auf Effekte zurückzuführen, die von dem hier vorgestellten Modell nicht erfasst werden. Ein solcher Effekt könnte beispielsweise das Schmelzen und/oder Verdampfen des Alkali-Metalls sein, welches auf der Detektorplatte abgeschieden wurde. Elementares Cäsium schmilzt bei 301.65 K, während sein Dampfdruck bei einer Temperatur von 298 K mit $2 \cdot 10^{-6}$ mbar

angegeben wird.^[123] Somit ist davon auszugehen, dass sich unter den verwendeten Versuchsbedingungen auf der Detektorplatte kein Cäsium-Film ausbildet und somit andere Versuchsbedingungen vorliegen als bei der Untersuchung der Lithium-Emitter.

Eine weitere Überprüfung des vorgeschlagenen Modells erfolgte durch den Austausch des Filament-Materials. Dazu wurde die Lithium-Emission aus $LiAlSi_2O_6$ untersucht, welches auf ein Platin-Filament aufgebracht war. Die erhaltene Ionenstromdichte in Abhängigkeit von $U_{Rep}^{3/2}$ ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Eine Korrektur um die angelegte Heizspannung wurde nicht durchgeführt, da diese nicht bekannt ist. Die Messung der Temperatur des Filaments erfolgte pyrometrisch.

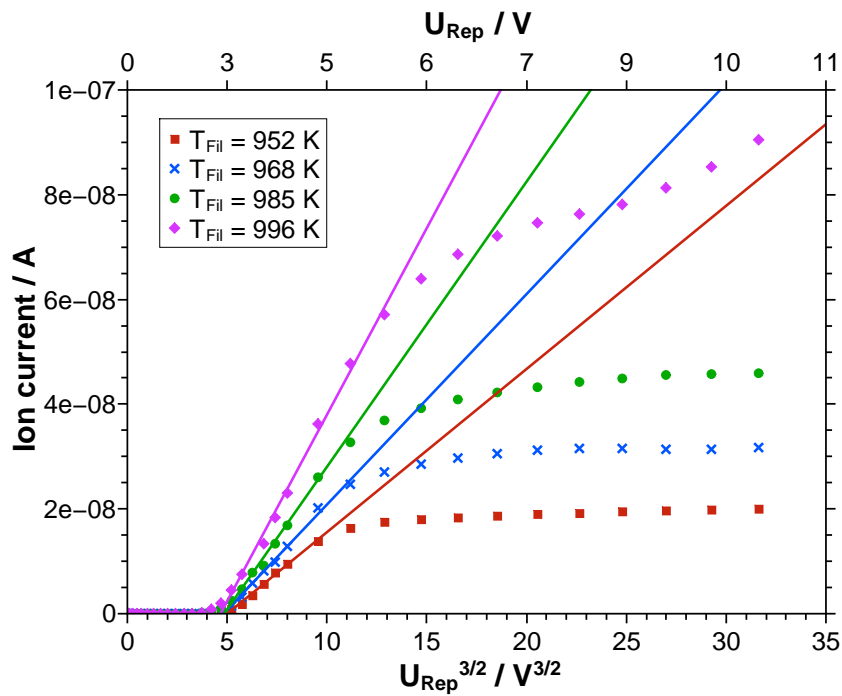


Abbildung 4.44: Ionenstrom als Funktion von $U^{3/2}$ für $LiAlSi_2O_6$ auf Platin.

Tabelle 4.16: Daten zur theoretischen Berechnung von U_{Offset} für $LiAlSi_2O_6$.

Größe	Wert	Referenz
φ_{Li^+} / eV	2.46 ± 0.02	diese Arbeit
$\varphi_{e^-, Stahl} / eV$	4.46	[134]
$\Psi_{Pt/Stahl} / eV$	1.19	[124,134]
$I.E.Li / eV$	5.392	[122]

Im Rahmen dieser Messungen konnte ein mittleres Offset von $2.87 \pm 0.40 \text{ eV}$ ermittelt werden. Anhand des zugrunde gelegten Modells wird mit den Werten aus Tabelle 4.16 ein Offset von 2.718 eV erwartet. Es wurde somit eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und theoretisch erwartetem Wert gefunden.

Emission im Bereich großer elektrischer Felder - Feldverstärkte Emission

Wird die Ionenstromdichte in Abhängigkeit des elektrischen Feldes im Bereich großer Feldstärken betrachtet, so beobachten wir einen Anstieg der Ionenstromdichte. Abbildung 4.45 zeigt eine Darstellung der Ionenstromdichte in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für einen Li-Ionen-Emitter der Zusammensetzung $LiAlSiO_4$.

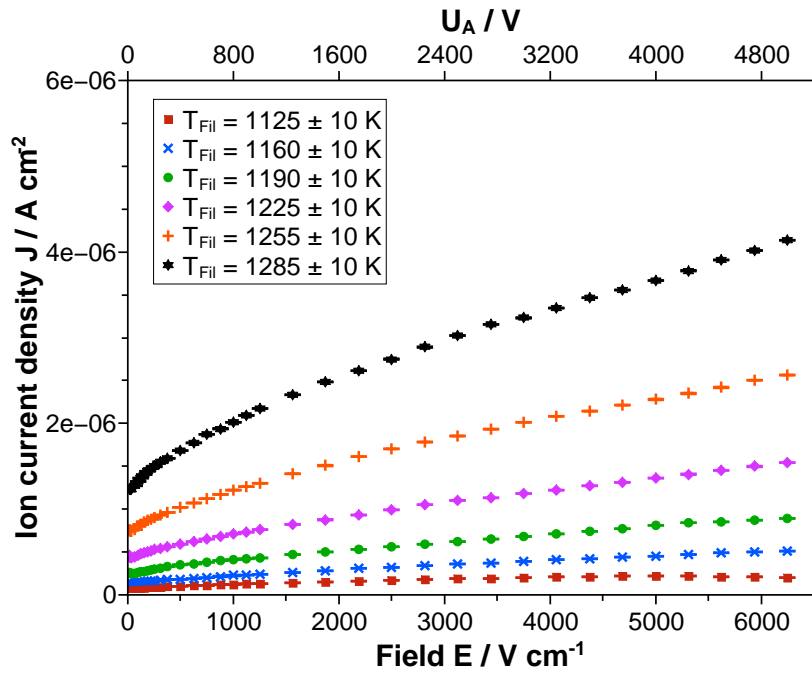


Abbildung 4.45: Ionenstromdichte als Funktion des elektrischen Feldes im Bereich von 12.5 Vcm^{-1} bis 6250 Vcm^{-1} . Es sind die Daten für einen Li-Ionen-Emitter der Zusammensetzung $LiAlSiO_4$ gezeigt.

Dieser Anstieg der Ionenstromdichte bei zunehmendem Feld kann auf den Schottky-Effekt zurückgeführt werden. Dieser Effekt wird oft auch als feldverstärkte Emission bezeichnet. Das bedeutet, dass es durch das starke angelegte elektrische Feld zu einer Reduzierung der effektiven Austrittsarbeit kommt. Die charakteristische Größe für diesen Effekt ist die sogenannte Schottky-Temperatur, die aus einer Auftragung von $(\ln(J/A\text{cm}^{-2}))$ in Abhängigkeit von $\sqrt{U_{Rep}}$ bestimmt werden kann. Die Auftragung der Messwerte aus

Abbildung 4.45 nach Schottky ist in Abbildung 4.46 dargestellt.

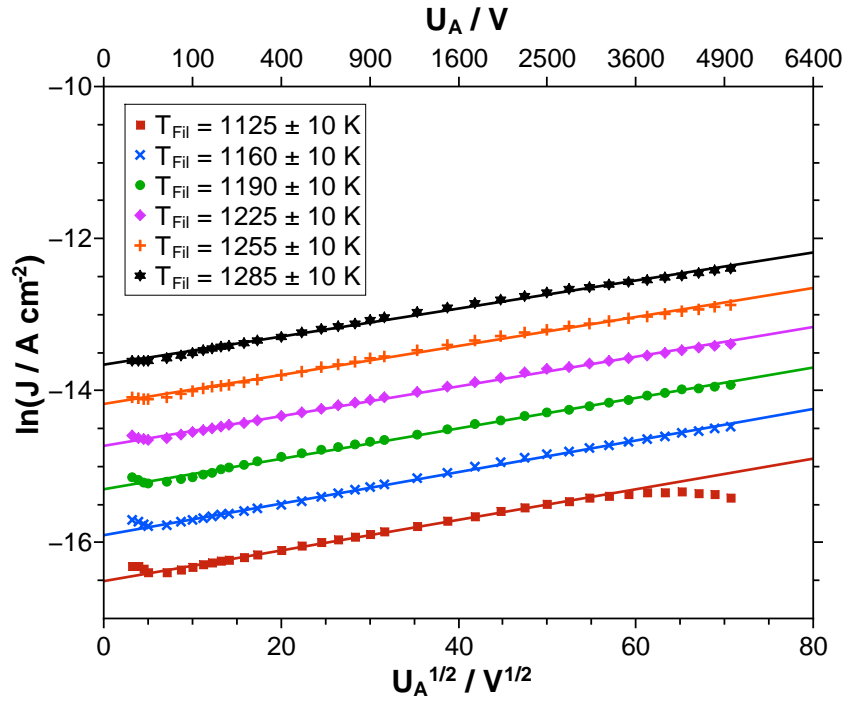


Abbildung 4.46: Schottky-Auftragung der Daten aus Abbildung 4.45.

Die Schottky-Temperatur T_S ergibt sich aus der Steigung m der gezeigten Regressionsgeraden nach

$$T_S = \frac{4.389}{\sqrt{d_{\text{col}} \cdot m}}. \quad (4.9)$$

Aus dem Achsenabschnitt b lässt sich zudem die Ionenstromdichte ohne elektrisches Feld J_0 berechnen

$$J_0 = e^b \quad (4.10)$$

Die so ermittelten Werte für T_S und J_0 für den Li-Emitter auf Basis von $LiAlSiO_4$ sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst.

Tabelle 4.17: Schottky-Temperatur T_S un Ionenstromdichte J_0 für $LiAlSiO_4$ bestimmt aus den Daten in Abbildung 4.46.

Temperatur / K	Schottky-Temperatur T_S / K	J_0 / Acm^{-2}
1125 ± 10	243.6 ± 2.4	$6.77 \pm 0.04 \cdot 10^{-8}$
1160 ± 10	236.3 ± 1.8	$1.24 \pm 0.01 \cdot 10^{-7}$
1190 ± 10	245.1 ± 2.5	$2.27 \pm 0.02 \cdot 10^{-7}$
1225 ± 10	251.0 ± 2.3	$4.01 \pm 0.03 \cdot 10^{-7}$
1255 ± 10	257.2 ± 3.0	$6.97 \pm 0.06 \cdot 10^{-7}$
1285 ± 10	265.9 ± 3.3	$1.17 \pm 0.01 \cdot 10^{-6}$

Sowohl T_S als auch J_0 zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur. Für J_0 wird nach der Richardson-Dushman-Gleichung ein Anstieg mit der Temperatur erwartet und auch für T_S gibt es Angaben in der Literatur, die eine Temperaturabhängigkeit erwarten lassen.^[23] In Abbildung 4.47 ist die Schottky-Temperatur T_S als Funktion der Emitter-Temperatur dargestellt.

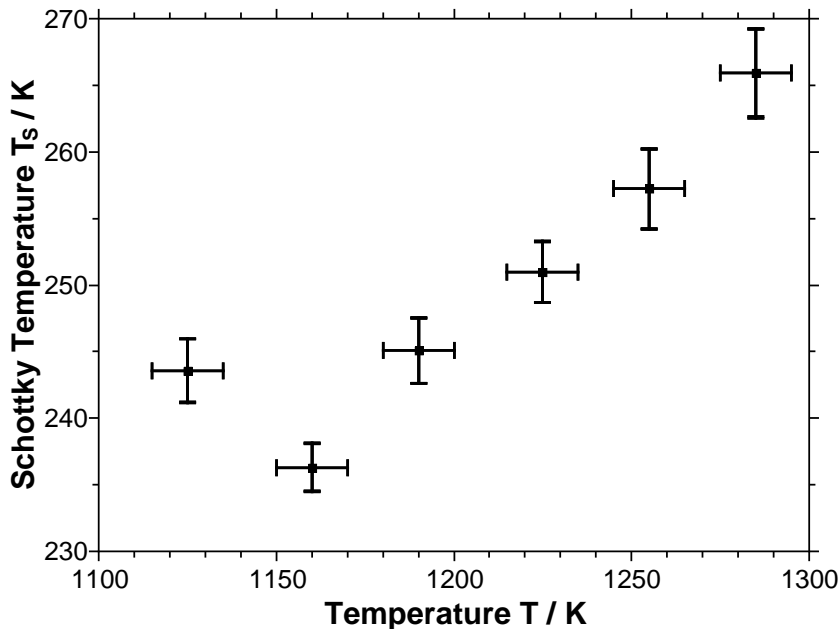


Abbildung 4.47: Schottky-Temperatur T_S als Funktion der Emitter-Temperatur T .

Es zeigt sich, bei Vernachlässigung des ersten Datenpunktes, ein linearer Anstieg der Schottky-Temperatur T_S mit der Temperatur. Nach Pargellis und Seidl^[23] ist ein solcher

Anstieg auch zu erwarten, so fanden die Autoren in ihren Studien der thermionischen Emission von Alkali-Ionen aus verschiedenen Zeoliten für Natrium und Kalium einen linearen Anstieg der Schotky-Temperatur mit der Temperatur, während sie für Rubidium und Cäsium eine lineare Abnahme beobachteten.

Werden die ermittelten Werte für J_0 betrachtet, zeigt sich ein Anstieg von J_0 mit der Temperatur. Diese Daten lassen sich anhand der Richardson-Dushman-Gleichung auswerten, um die Austrittsarbeit zu ermitteln. Dazu erfolgt eine klassische Auftragung nach Richardson-Dushman, diese ist in Abbildung 4.48 dargestellt.

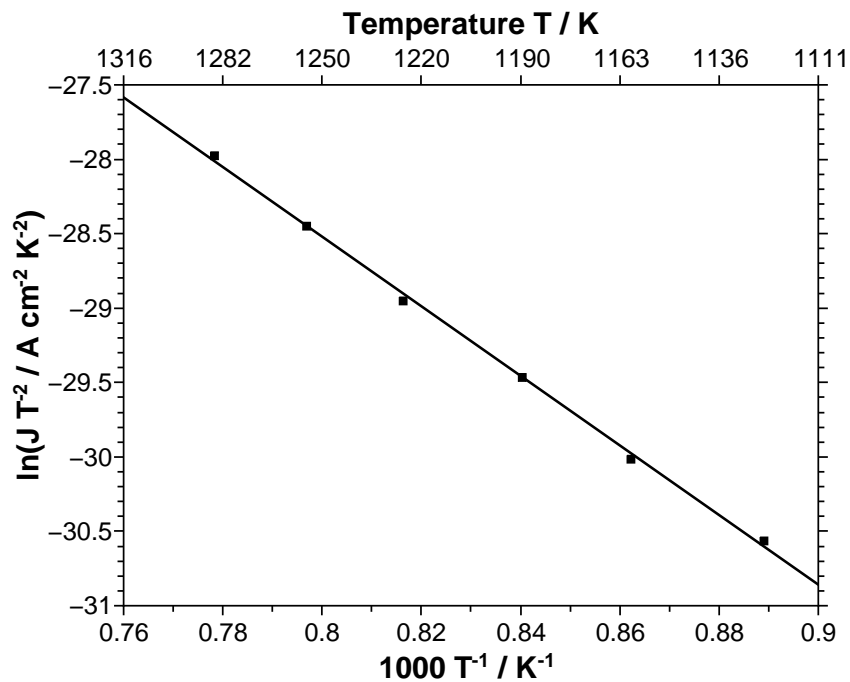


Abbildung 4.48: Auftragung nach Richardson-Dushman unter Verwendung der Daten aus der Schottky-Auswertung für $LiAlSiO_4$.

Durch lineare Regression lassen sich dann, wie bereits beschrieben, die Austrittsarbeit φ und die Richardson-Konstante A_R bestimmen. Die so erhaltenen Werte sind für den hier untersuchten Emitter in Tabelle 4.18 zusammengefasst, zudem erfolgt ein Vergleich der hier ermittelten Daten mit jenen, die aus den Richardson-Dushman-Messungen bestimmt wurden (vgl. Kapitel 4.2.2).

Tabelle 4.18: Austrittsarbeiten φ und Richardson-Konstanten A_R für die thermionische Emission aus $LiAlSiO_4$. Vergleich der Daten aus der Schottky-Auswertung mit jenen aus der Richardson-Dushman-Auswertung (Kapitel 4.2.2).

	Schottky Auswertung	Richardson-Dushman-Auswertung
φ / eV	2.04 ± 0.04	2.33 ± 0.01
$A_R / Acm^{-2}K^{-2}$	$5.56(+2.54/ - 1.74) \cdot 10^{-5}$	$1.13(+0.14 - 0.12) \cdot 10^{-3}$

Es zeigt sich, dass in Bezug auf die Austrittsarbeit mit Hilfe der hier durchgeführten Auswertung ähnliche Ergebnisse erhalten wurden, wie zuvor bei der Auswertung der Richardson-Dushman-Messungen. Für die Richardson-Konstante ergibt sich eine deutliche Abweichung der beiden bestimmten Werte. Die Abweichungen der Austrittsarbeit lassen sich vermutlich auf die Bestimmung der Temperatur zurückführen, diese wurde während der Messung im Bereich großer elektrischer Felder ($U_{Rep} = 10 - 5000 V$) nicht direkt mitgemessen, sondern in einer separaten Messung bestimmt. Im Folgenden sollen nun weitere Austrittsarbeiten, ermittelt aus den Schottky-Messungen, mit jenen Werten aus den Richardson-Dushman-Messungen verglichen und diskutiert werden. Die berechneten Austrittsarbeiten finden sich in Tabelle 4.19, während die Richardson-Dushman-Darstellungen in Anhang D zusammengefasst sind.

Tabelle 4.19: Vergleich der Austrittsarbeiten φ aus der Schottky-Auswertung mit jenen aus der Richardson-Dushman-Auswertung (Kapitel 4.2.2).

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV	
	Schottky Auswertung	Richardson-Dushman Auswertung
<i>LiAlSiO₄</i>	2.04 ± 0.04	2.33 ± 0.01
<i>NaAlSiO₄</i>	2.09 ± 0.19	1.99 ± 0.02
<i>KAlSiO₄</i>	2.35 ± 0.08	1.55 ± 0.03
<i>RbAlSiO₄</i>	0.37 ± 0.11	1.34 ± 0.02
<i>CsAlSiO₄</i>	2.46 ± 0.10	1.04 ± 0.02
<i>LiAlSi₂O₆</i>	2.46 ± 0.01	2.46 ± 0.02
<i>NaAlSi₂O₆</i>	2.36 ± 0.11	2.24 ± 0.02
<i>KAlSi₂O₆</i>	2.19 ± 0.05	1.64 ± 0.03
<i>RbAlSi₂O₆</i>	0.44 ± 0.04	1.50 ± 0.01
<i>CsAlSi₂O₆</i>	2.42 ± 0.10	1.21 ± 0.01
<i>CsBSi₂O₆</i>	2.16 ± 0.46	1.78 ± 0.03
<i>CsGaSi₂O₆</i>	2.00 ± 0.12	1.06 ± 0.07
<i>CsFeSi₂O₆</i>	2.08 ± 0.25	1.01 ± 0.01
<i>CsBGe₂O₆</i>	1.29 ± 0.11	1.71 ± 0.05
<i>CsAlGe₂O₆</i>	4.92 ± 0.46	2.25 ± 0.08
<i>CsGaGe₂O₆</i>	1.98 ± 0.10	1.26 ± 0.03
<i>CsFeGe₂O₆</i>	0.63 ± 0.05	1.02 ± 0.03

Es zeigt sich, dass für die Emission von Lithium und Natrium sehr ähnliche Austrittsarbeiten erhalten werden, wie sie zuvor aus den Richardson-Dushman Analysen bestimmt wurden. Für die Austrittsarbeiten von Kalium, Rubidium und Cäsium werden deutliche Unterschiede gefunden. Die leichten Unterschiede der Austrittsarbeiten von Lithium und Natrium können über die Bestimmung der Emitter-Temperatur erklärt werden, da diese, wie bereits erwähnt, nicht während der Messungen mit großen elektrischen Feldern direkt gemessen werden konnte sondern in einer separaten Messung bestimmt wurde. Dies führt zu leichten Unterschieden zwischen den angenommenen und tatsächlichen Temperaturen. Um die Abweichungen der Austrittsarbeiten für Kalium, Rubidium und

Cäsium zu erklären, reicht dieser Ansatz jedoch nicht aus. Hier ist davon auszugehen, dass noch weitere Effekte eine Rolle spielen, so ist zunächst anzumerken, dass sich die verwendeten Alkali-Metalle hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie beispielsweise Schmelztemperatur und Siedetemperatur deutlich unterscheiden. In Tabelle 4.20 sind Schmelz- und Siedetemperaturen der Alkali-Elemente zusammengefasst.

Tabelle 4.20: Schmelz- und Siedetemperaturen der Alkali-Metalle bei Normaldruck.^[123]

Alkali-Element	Schmelztemperatur T_m / K	Siedetemperatur T_b / K
Li	453.65	1615.15
Na	370.95	1156.15
K	336.65	1032.15
Rb	312.45	961.15
Cs	301.65	944.15

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass gerade für die Schmelztemperaturen für Rubidium und Cäsium sehr nahe an der Raumtemperatur ($T \approx 298 K$) liegen. Im Rahmen der Durchführung der hier gezeigten Experimente ist zudem von einer Erwärmung der Detektorplatte auszugehen. Dies hätte zur Folge, dass gerade Rubidium und Cäsium auf der Detektorplatte schmelzen. Weiterhin ist zu beachten, dass die hier gezeigten Experimente nicht bei Normaldruck, sondern unter Hochvakuumbedingungen ($p \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) durchgeführt wurden, was zu einer leichten Reduzierung der Schmelztemperatur, aber auch zu einer deutlichen Erhöhung des Dampfdrucks der Alkali-Metalle führt. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks der Alkali-Metalle wird aus diesem Grund im Anschluss an die Untersuchung der Temperatur der Detektorplatte diskutiert.

Um die Temperatur der Detektorplatte zu überprüfen, wurde im Rahmen eines Kontrollexperimentes auf der Detektorplatte ein Pt-100 Thermoelement befestigt. Die Detektortemperatur wurde in Abhängigkeit der Filamenttempertaur bestimmt, weiterhin wurde der Einfluss der Repellerspannung untersucht, indem die Messung einmal mit 15 V Repellerspannung und einmal mit 5000 V Repellerspannung durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 4.49 dargestellt.

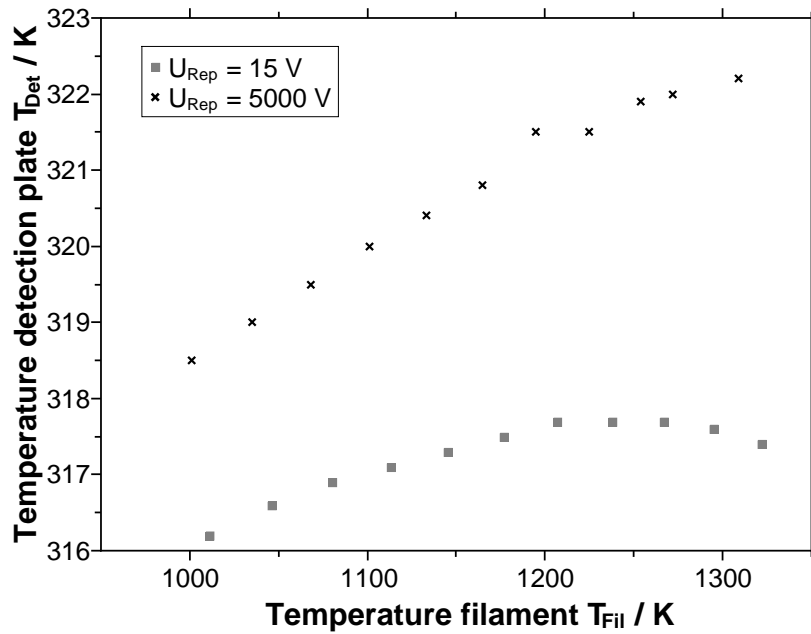


Abbildung 4.49: Temperatur der Detektorplatte in Abhängigkeit der Filament-Temperatur bei verschiedenen Repellerspannungen.

Es zeigt sich, dass die Detektorplatte für alle Messungen eine Temperatur von mehr als 316 K aufweist, zudem konnte eine leichte Abhängigkeit der Detektortemperatur von der angelegten Repeller-Spannung gefunden werden. Eine mögliche Komplikation bei der Durchführung der beschriebenen Messungen ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks für die verschiedenen Alkali-Metalle. Abbildung 4.50 zeigt den Dampfdruck als Funktion der Temperatur für die untersuchten Alkali-Metalle.

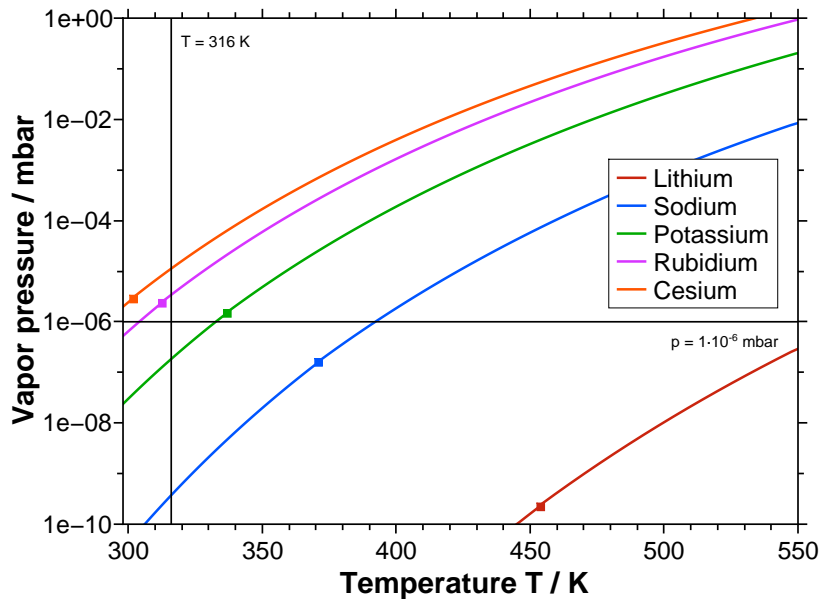


Abbildung 4.50: Dampfdruck der Alkali-Metalle als Funktion der Temperatur. Die Symbole markieren die Schmelztemperatur der Alkali-Metalle bei Normaldruck. [123]

Diese Abbildung verdeutlicht, dass gerade für Cäsium, Rubidium und Kalium der Dampfdruck sehr nahe am angenommenen Druck der Vakuum-Apparatur von etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ liegt. Dies hat zur Folge, dass auf der Detektorplatte neutralisierte Alkali-Ionen sich nicht als Alkali-Film abscheiden, sondern sofort wieder in die Gasphase übergehen. Die so erzeugten Alkali-Atome befinden sich dann zwischen Ionenquelle und Detektorplatte, wodurch sie Einfluss auf die jeweilige Messung nehmen können, da sie als Stoßpartner für die Alkali-Ionen zur Verfügung stehen. Die Beeinflussung der Messergebnisse durch die Präsenz von Alkali-Atomen sollte zudem mit deren Anzahl korrelieren. Dies erklärt, warum Probleme bei der Durchführung von Messungen vorwiegend bei großen elektrischen Feldern auftreten. Im Rahmen dieser Messungen treten durchweg größere Ionenströme auf, als bei den Messungen mit Feldern unter 12.5 V cm^{-1} , wodurch auch die Anzahl der neutralen Alkali-Atome vor der Detektorplatte erhöht wird, was wiederum zu einer Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit führt.

Alternativ lässt sich die Austrittsarbeit für das jeweilige Alkali-Ion auch bei verschiedenen Feldern bestimmen. Dazu erfolgt eine Auftragung der Messdaten nach Richardson-Dushman bei konstantem Feld. Aus der Steigung kann dann wie bereits beschrieben die Austrittsarbeit berechnet werden. Somit ergeben sich Werte für die feldabhängige

Austrittsarbeit. Abbildung 4.51 stellt die Austrittsarbeit φ als Funktion des elektrischen Feldes E für $LiAlSi_2O_6$ dar. Die Bestimmung der Austrittsarbeit ohne angelegtes elektrisches Feld erfolgt durch Extrapolation. Dazu wird die Austrittsarbeit als Funktion von \sqrt{E} aufgetragen, auch diese Darstellung findet sich in Abbildung 4.51.

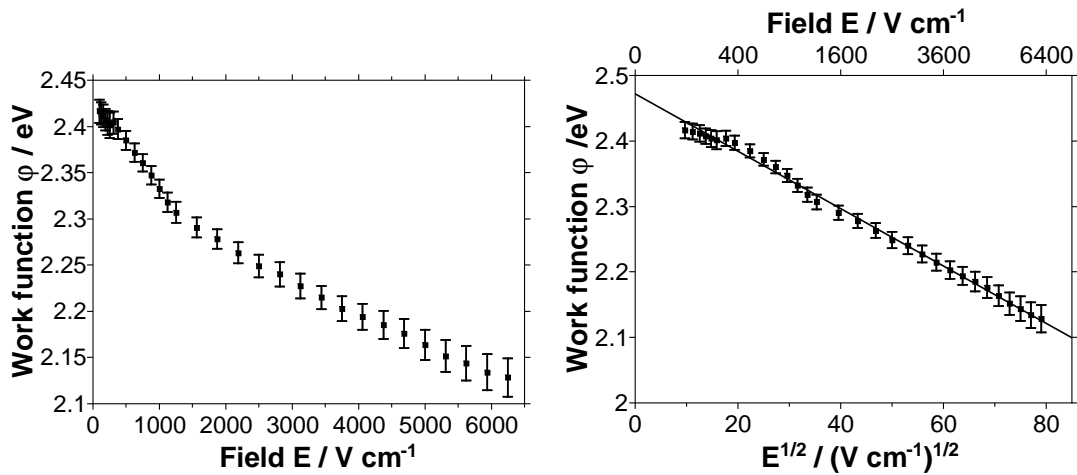


Abbildung 4.51: Austrittsarbeit als Funktion des elektrischen Feldes E für $LiAlSi_2O_6$.

Es zeigt sich, dass die Austrittsarbeit, wie nach der Schottky-Gleichung erwartet, linear mit \sqrt{E} skaliert. Die extrapolierte Austrittsarbeit für $LiAlSi_2O_6$ beträgt 2.47 ± 0.01 eV, dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Werten für die Austrittsarbeit von Lithium aus $LiAlSi_2O_6$. In Tabelle 4.21 sind die ermittelten Austrittsarbeiten für die untersuchten Emittmaterialien im Vergleich noch einmal zusammengefasst. Die Graphen zur Bestimmung der Austrittsarbeiten, sowie die Auftragungen zur Extrapolation sind in Anhang E wiedergegeben.

Tabelle 4.21: Vergleich der Austrittsarbeiten φ für die untersuchten Emittiermaterialien nach drei verschiedenen Bestimmungsmethoden. (RD: Richardson-Dushman (Kapitel 4.2.2), $S - J_0$: Extrapolation von J_0 aus den Schottky-Auswertungen, $S - \sqrt{E}$: Extrapolation von φ vs. \sqrt{E})

Verbindung	Austrittsarbeit φ / eV		
	RD	$S - J_0$	$S - \sqrt{E}$
<i>LiAlSiO₄</i>	2.33 ± 0.01	2.04 ± 0.04	2.18 ± 0.07
<i>NaAlSiO₄</i>	1.99 ± 0.02	2.09 ± 0.19	
<i>KAlSiO₄</i>	1.55 ± 0.03	2.35 ± 0.08	1.86 ± 0.01
<i>RbAlSiO₄</i>	1.34 ± 0.02	0.37 ± 0.11	
<i>CsAlSiO₄</i>	1.04 ± 0.02	2.46 ± 0.10	2.48 ± 0.07
<i>LiAlSi₂O₆</i>	2.46 ± 0.02	2.46 ± 0.01	2.47 ± 0.01
<i>NaAlSi₂O₆</i>	2.24 ± 0.02	2.36 ± 0.11	2.36 ± 0.03
<i>KAlSi₂O₆</i>	1.64 ± 0.03	2.19 ± 0.05	2.01 ± 0.05
<i>RbAlSi₂O₆</i>	1.50 ± 0.01	0.44 ± 0.04	1.07 ± 0.05
<i>CsAlSi₂O₆</i>	1.21 ± 0.01	2.42 ± 0.10	2.33 ± 0.15
<i>CsBSi₂O₆</i>	1.78 ± 0.03	2.16 ± 0.46	
<i>CsGaSi₂O₆</i>	1.06 ± 0.07	2.00 ± 0.12	3.09 ± 0.08
<i>CsFeSi₂O₆</i>	1.01 ± 0.01	2.08 ± 0.25	2.09 ± 0.03
<i>CsBGe₂O₆</i>	1.71 ± 0.05	1.29 ± 0.11	
<i>CsAlGe₂O₆</i>	2.25 ± 0.08	4.92 ± 0.46	4.15 ± 0.04
<i>CsGaGe₂O₆</i>	1.26 ± 0.03	1.98 ± 0.10	1.89 ± 0.02
<i>CsFeGe₂O₆</i>	1.02 ± 0.03	0.63 ± 0.05	

Sofern eine Extrapolation der Austrittsarbeiten möglich war, ergeben sich für Lithium und Natrium Werte, die eine gute Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Austrittsarbeiten zeigen. Für Kalium, Rubidium und Cäsium weichen die Austrittsarbeiten je nach Bestimmungsmethode voneinander ab. Eine mögliche Erklärung wurde zuvor bereits diskutiert. Die Abweichungen können vermutlich auf die Verdampfung der Alkali-Metalle zurückgeführt werden.

Zum Abschluss der Diskussion der Emission im Bereich großer elektrischer Felder soll

nun noch einmal auf die Schottky-Temperatur eingegangen werden. Diese zeigt für die Emission aus $LiAlSiO_4$ einen linearen Anstieg mit der Emittertemperatur. In Abbildung 4.52 sind die ermittelten Schottky-Temperaturen für $MAlSiO_4$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

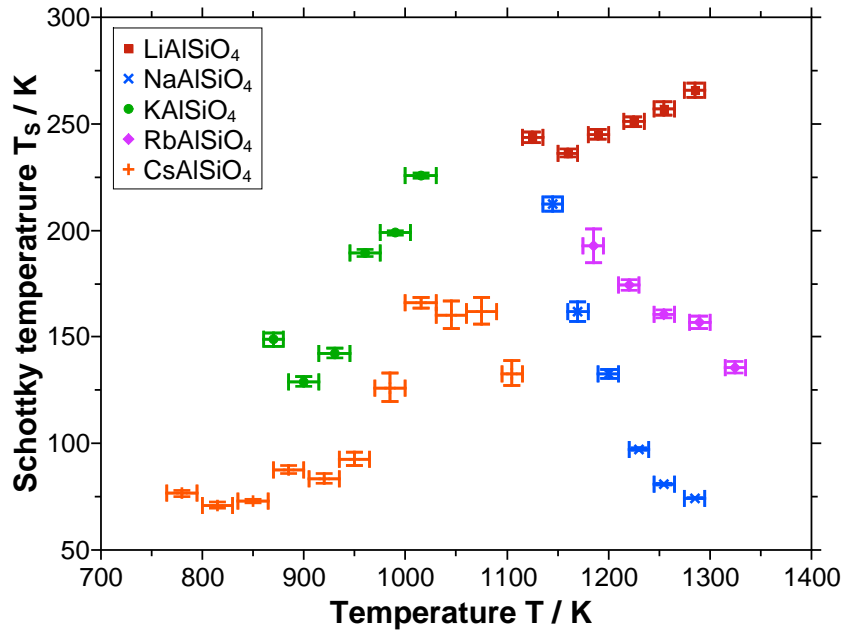


Abbildung 4.52: Schottky-Temperatur T_S in Abhängigkeit der Temperatur T für die Emission aus $MAlSiO_4$.

Für die Emission von Lithium, Kalium und Cäsium aus $MAlSiO_4$ steigen die Schottky-Temperaturen mit der Emittertemperatur an, während für die Emission von Natrium und Rubidium ein Abfall der Schottky-Temperatur bei steigender Emittertemperatur beobachtet wird. Eine lineare Abhängigkeit, wie sie von Pargellis und Seidl^[23] beschrieben wird, kann an dieser Stelle nicht für alle untersuchten Substanzen gefunden werden. Abbildung 4.53 zeigt die Schottky-Temperaturen als Funktion der Temperatur für die Emission aus $MAlSi_2O_6$.

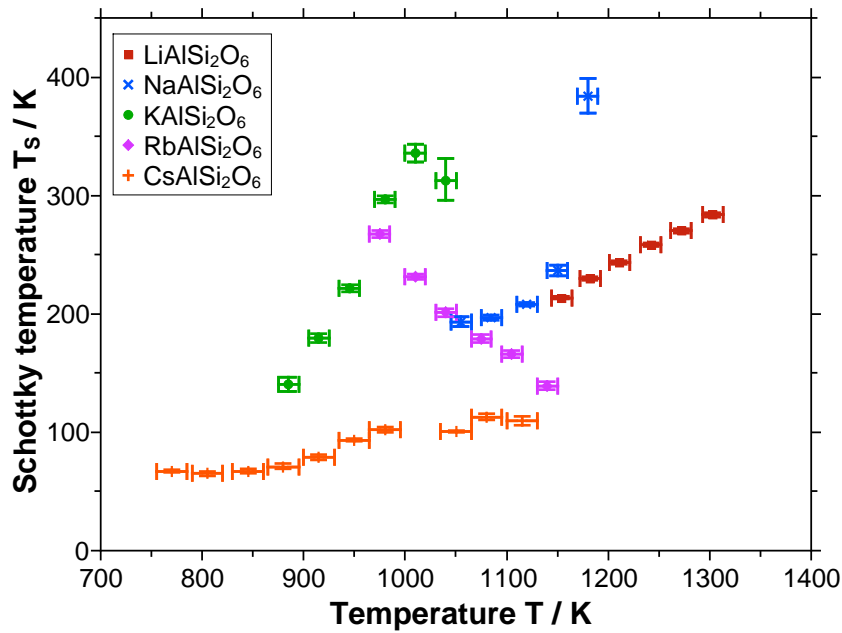


Abbildung 4.53: Schottky-Temperatur T_S in Abhängigkeit der Temperatur für die Emission aus $MAAlSi_2O_6$.

Für die Emission aus $MAAlSi_2O_6$ steigt die Schottky-Temperatur für alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme des $RbAlSi_2O_6$ an. Auch hier sind nicht ausschließlich lineare Abhängigkeiten zwischen Schottky-Temperatur und Emittertemperatur zu beobachten. In der Arbeit, in der Pargellis und Seidl die Abhängigkeit der Schottky-Temperatur von der Emittertemperatur zeigen, wird allerdings lediglich die Beobachtung dieser linearen Abhängigkeit beschrieben ohne eine Erklärung zu formulieren.^[23]

In Abbildung 4.54 sind die Schottky-Temperaturen für die Pollucit-Derivate als Funktion der Temperatur dargestellt.

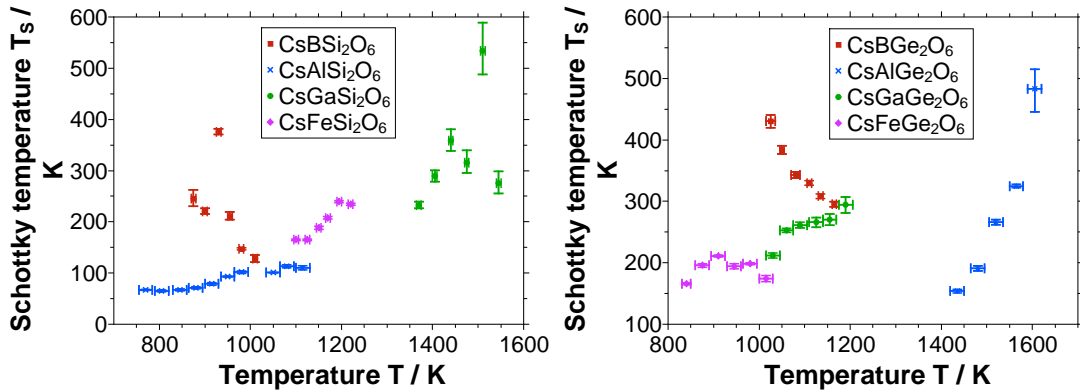


Abbildung 4.54: Schottky-Temperaturen T_S in Abhängigkeit der Emittentemperatur T für $CsMSi_2O_6$ und $CsMGe_2O_6$.

Für die Schottky-Temperaturen, die hier ermittelt wurden, konnte keine Systematik gefunden werden. Die Abweichungen lassen sich vermutlich auch auf die bereits beschriebene Problematik der Temperatur der Detektorplatte zurückführen.

Die Schottky-Temperaturen, welche in dieser Arbeit bestimmt wurden, liegen im Bereich von 50 K bis 400 K . Für die Emission aus β -Eucryptit, die von Johnson untersucht wurde, finden sich in der Literatur Werte in einer ähnlichen Größenordnung, wobei die Schottky-Temperatur bei Johnson mit steigender Emittentemperatur abnimmt.^[53] Andere Werte in der Literatur liegen bei deutlich höheren Temperaturen (Pargellis: 800 K bis 1800 K bei Emittentemperaturen von 1100 K bis 1700 K ; Kolling: 1250 K bis 1400 K bei einer Emittentemperatur von 815 K)^[23,84] Damit entsprechen diese in der Literatur angegebenen Werte für die Schottky-Temperatur in etwa der Emittentemperatur, was für die Emission von Elektronen aus Metallen erwartet wird. Bei der Elektronen-Emission wird eine deutliche Reduzierung der Schottky-Temperatur beispielsweise bei Oxid-Kathoden beobachtet. Hier sind in der Literatur Schottky-Temperaturen im Bereich von 150 K bis 450 K dokumentiert, wobei der Emittentemperatur von 1100 K hatte.^[83] Der Unterschied in den Schottky-Temperaturen für Metalle und Oxid-Kathoden, bei denen die Emission der Elektronen aus Halbleiter-Materialien erfolgt, wird auf unterschiedliche Transportmechanismen für Elektronen in den beiden Materialien zurückgeführt.^[83] Zur Erklärung des Unterschieds der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Schottky-Temperaturen zu denen aus früheren Arbeiten, ist dieser Ansatz allerdings nur bedingt geeignet, da in den Arbeiten von Pargellis und Seidl beispielsweise ein sehr ähnlicher experimenteller Aufbau zu Untersuchung der Emission verwendet wurde. In der Arbeit von Kolling et. al.

wurde dem Emittiermaterial Molybdän zugesetzt, somit könnte hier auch das Molybdän noch einen Einfluss auf die Schottky-Temperatur haben. Dieser Ansatz der Erklärung der unterschiedlichen Schottky-Temperaturen erweist sich jedoch unter Berücksichtigung weiterer Abschlussarbeiten aus der Arbeitsgruppe Weitzel nicht als richtig. In diesen Arbeiten wurden Schottky-Temperaturen im Bereich von 100 K bis 300 K bestimmt.^[135–137] Die in diesen Arbeiten verwendeten Ionenquellen entsprachen denen, die Kolling et. al. verwendet haben. Die Emittiertemperaturen lagen im Bereich von 650 K bis 900 K . Somit bleibt an dieser Stelle unklar, wodurch die deutlichen Unterschiede in den Schottky-Temperaturen verursacht werden.

4.2.4 Untersuchungen zur kinetischen Energie der erzeugten Alkali-Ionen

Die kinetische Energie der erzeugten Alkali-Ionen ist beim Einsatz der thermionischen Emitter in anderen Experimenten von Interesse. Im Rahmen von BIIT-Messungen wird die Variation der kinetischen Energie der Ionen genutzt um die Leitfähigkeit verschiedener Proben zu bestimmen.^[20] Dabei ist es wichtig, dass die kinetische Energie der Alkali-Ionen linear von angelegten der Beschleunigungsspannung abhängt. Sollen Offsets in den Strom-Spannungskurven diskutiert werden, so ist es notwendig, den genauen Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung und kinetischer Energie der Ionen zu kennen. Gerade im Bereich kleiner Beschleunigungsspannungen ist die Analyse der kinetischen Energie interessant, da hier kleine Abweichungen zu einem großen Effekt für die Auswertung anderer Messungen führen. Hier sei noch einmal auf die Bestimmung der Leitfähigkeit verwiesen.

Im Bereich niedriger Repeller-Spannungen ($U_{Rep} = 2.0\text{--}8.0\text{ V}$) wurde die kinetische Energie der erzeugten Ionen mittels Bremsfeldmessungen (engl. retarding field) untersucht. Dazu wurden die Alkali-Ionen mittels Beschleunigungsspannung U_A ($U_A = U_{Rep} + \frac{U_H}{2}$) in Richtung des Detektors beschleunigt. Durch eine an eine elektrostatische Linse angelegte Bremsspannung R_{Ret} wurden die Ionen mit einer kinetischen Energie unterhalb der Bremsspannung aus dem Ionenstrahl herausgefiltert, während Ionen mit einer höheren kinetischen Energie detektiert werden konnten. Es wurde der Ionenstrom in Abhängigkeit der Bremsspannung gemessen, wodurch die integrierte Energieverteilung des Ionenstrahls erhalten wird. Abbildung 4.55 zeigt den Ionenstrom in Abhängigkeit der angelegten Bremsspannung (U_{Ret}) für einen Lithium-Ionenemitter der Zusammensetzung LiAlSiO_4 . Die gezeigten Messungen wurden bei unterschiedlichen Beschleunigungsspan-

nungen U_A und einer Temperatur $T = 1120 \pm 5 \text{ K}$ durchgeführt.

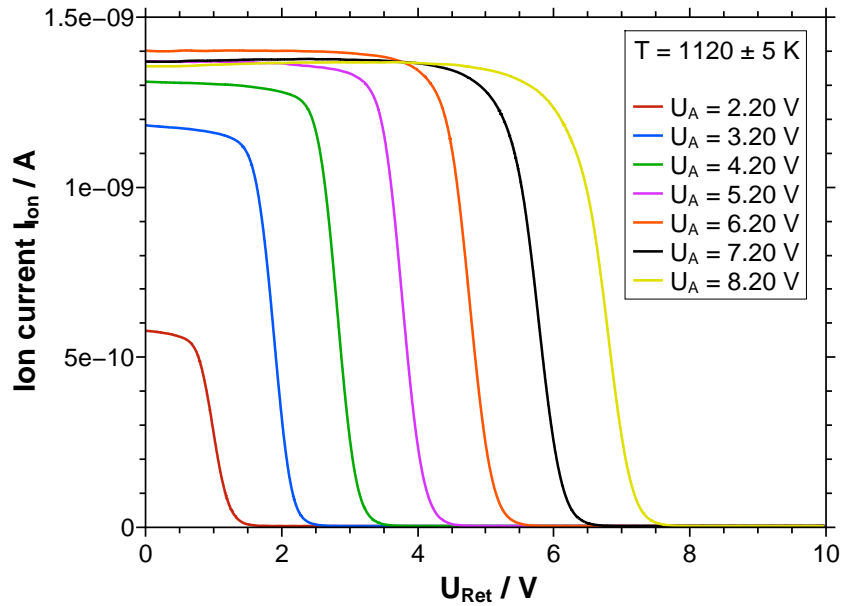


Abbildung 4.55: Ionenstrom in Abhängigkeit der Bremsspannung U_{Ret} bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen U_A und einer Temperatur $T = 1120 \pm 5 \text{ K}$.

Der Ionenstrom hat zunächst einen konstanten Wert und fällt dann auf null ab, wenn die kinetische Energie der Ionen kleiner ist, als die angelegte Bremsspannung U_{Ret} . Die Berechnung der kinetischen Energie erfolgt durch Multiplikation der angelegten Bremsspannung U_{Ret} mit der Ladungszahl z des untersuchten Ions und der Elementarladung e . Unterschiede im initialen Ionenstrom bei kleinen Anoden-Spannungen ($U_A = 2.20 \text{ V}$) sind auf Raumladungseffekte zurückzuführen. Hier ist das angelegte Feld zu klein, um alle Ionen, die emittiert werden, abzuziehen, sodass sich eine Raumladungszone vor dem Emitter ausbildet (vgl. Kapitel 4.2.3).

$$E_{\text{kin}} = U_{\text{Ret}} \cdot z \cdot e \quad (4.11)$$

Die häufigste kinetische Energie im Ionenstrahl wird durch den Wendepunkt der Kurve angezeigt. Die Bestimmung des Wendepunktes erfolgt durch das Differenzieren der in Abbildung 4.55 dargestellten Kurven. Es werden die in Abbildung 4.56 dargestellten Graphen erhalten, diese sind auf das Peakmaximum normiert. Die x-Koordinate des Peakmaximums markiert zugleich den gesuchten Wendepunkt.

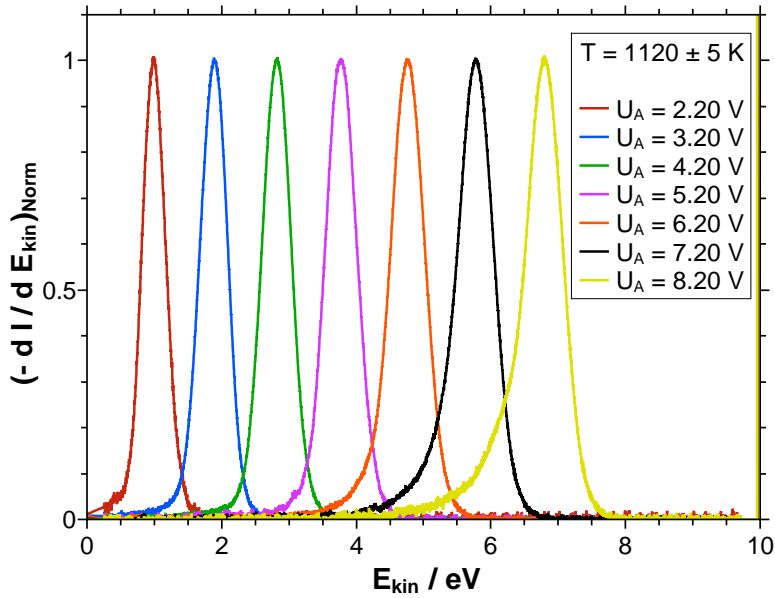


Abbildung 4.56: Ableitung des Ionenstromes nach der kinetischen Energie für $LiAlSiO_4$ bei $T = 1120 \pm 5 \text{ K}$. Alle Kurven wurden auf das Peakmaximum normiert.

Abbildung 4.56 zeigt die Verteilung der kinetischen Energie im Ionenstrahl. Das Maximum der erhaltenen Energieverteilungen verschiebt sich, wie erwartet, mit zunehmender Beschleunigungsspannung zu höheren kinetischen Energien. Bei einer Auftragung der ermittelten kinetischen Energie (E_{kin}) in Abhängigkeit Beschleunigungsspannung (U_A) erwarten wir einen linearen Zusammenhang. Abbildung 4.57 zeigt diese Auftragung für die zuvor dargestellten Daten. In Tabelle 4.22 sind die Parameter der linearen Regression zusammengefasst.

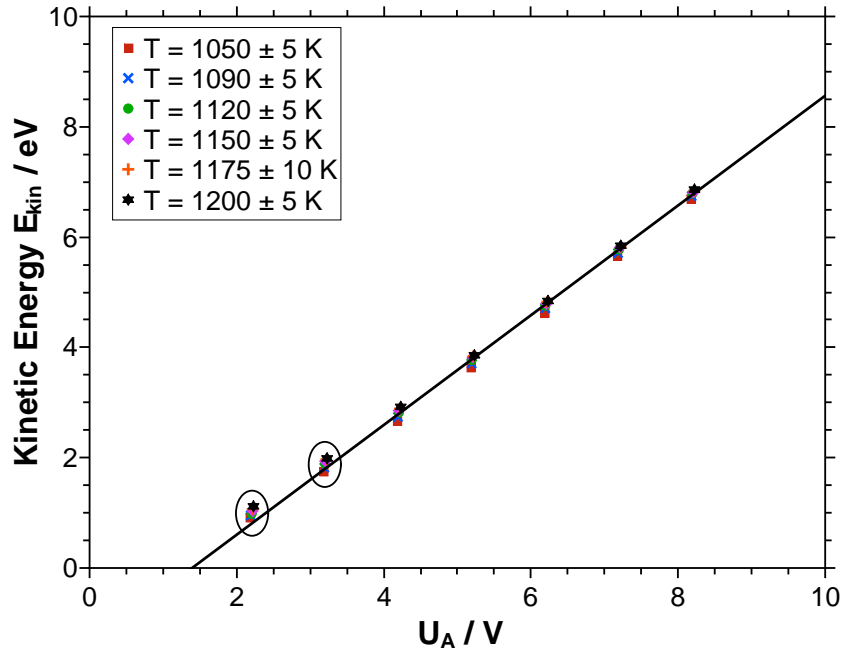


Abbildung 4.57: Häufigste kinetische Energie der Ionen im erhaltenen Ionenstrahl bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen U_A für die Emission aus $LiAlSiO_4$. Die markierten Datenpunkte wurden in der dargestellten Regression nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.22: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regression aus Abbildung 4.57.

Parameter	Wert	Fehler
Steigung $m / \frac{eV}{V}$	0.995	± 0.008
y-Achsenabschnitt b / V	-1.391	± 0.050
R^2	0.998	

Die lineare Regression liefert eine Steigung von etwa eins; dies zeigt, dass nur das angelegte Feld Einfluss auf die kinetische Energie der erzeugten Ionen nimmt. Das Auftreten eines Offsets zeigt an, dass ein Teil der durch das Feld zugeführten Energie für einen anderen Prozess benötigt wird und somit nicht als kinetische Energie zur Verfügung steht. Dieser Prozess könnte beispielsweise, wie im Abschnitt der Feldabhängigkeit der Emission für Lithium diskutiert, die Übertragung eines Elektrons aus dem Detektormaterial auf das zuvor erzeugte Alkali-Ion sein, um dieses zu neutralisieren und so den Ionenstrom zu

messen. Im Rahmen der Untersuchung der Feldabhängigkeit der Emission wurde ein x-Offset von $1.35 \pm 0.26 \text{ eV}$ bestimmt. Das x-Offset aus der Analyse der kinetischen Energie der Ionen konnte mit $1.41 \pm 0.04 \text{ eV}$ ermittelt werden und ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem zuvor genannten Wert. Eine solche Analyse wurde unter anderem auch für $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ durchgeführt und bereits publiziert.^[126]

Neben der häufigsten kinetischen Energie der erzeugten Ionen ist die Halbwertsbreite der Energieverteilung eine weitere interessante Größe, die mittels Bremsfeldmessungen bestimmt werden kann. Im Falle einer rein thermischen Energieverteilung sollte diese lediglich von der Temperatur des für die Ionenerzeugung verwendeten Filaments abhängig sein. So wird für die thermische Breite der Energieverteilung ein Wert von $\frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T$ erwartet. In Abbildung 4.58 ist die Halbwertsbreite der ermittelten Energieverteilungen für die Emission aus LiAlSiO_4 in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannungen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

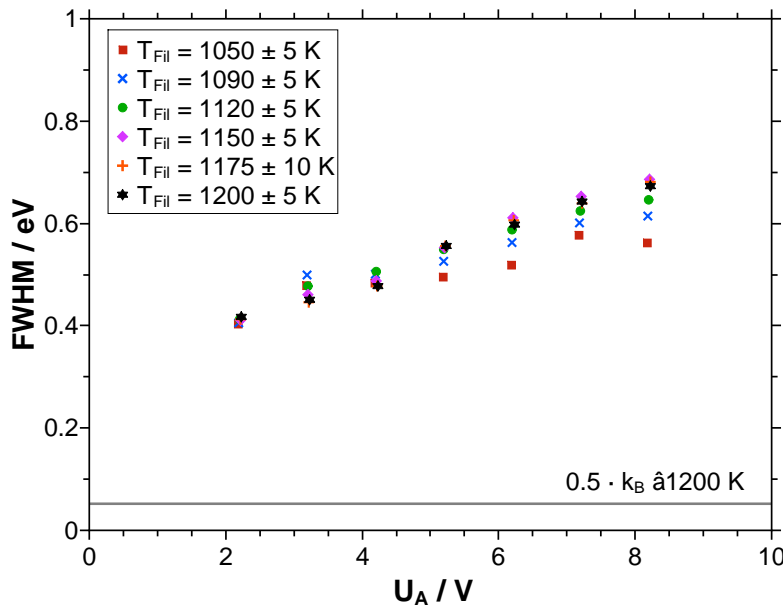


Abbildung 4.58: Halbwertsbreite der Verteilungen der kinetischen Energien für die Emission aus LiAlSiO_4 in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung U_A bei unterschiedlichen Temperaturen T .

Es zeigt sich, dass die Breite der Energieverteilung eine deutliche Abhängigkeit von der angelegten Beschleunigungsspannung zeigt, während für die Temperaturabhängigkeit in dieser Abbildung kein eindeutiger Trend gefunden werden kann. Weiterhin zeigt sich, dass die gefundenen Breiten der Energieverteilung alle deutlich über dem erwarteten

Wert von $\frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T$ liegen. Für die Elektronenemission aus Oxid-Kathoden ist ein solches Verhalten in der Literatur dokumentiert^[83], während für die Emission von Alkali-Ionen eine Arbeit von Haskell et al. existiert, die eine gute Übereinstimmung von Emittertemperatur und erwarteter Breite der Energieverteilung beschreibt.^[54] Effekte, die an dieser Stelle Einfluss auf die Energieverteilung nehmen können, sind neben der elektrostatischen Aufladung der Probenoberfläche durch die Emission, der Spannungsabfall über das Filament durch den angelegten Heizstrom. Weiterhin kann die Geometrie des verwendeten Analysators zur Verbreiterung der gemessenen Energieverteilung führen. In der Theorie wird von einer ebenen Äquipotentialfläche vor der Analysatorlinse ausgegangen, bei näherer Betrachtung ist dies allerdings nicht der Fall. Vielmehr haben die Einzeldrähte des verwendeten Netzes Einfluss auf den Feldlinienverlauf.^[138]

Im Folgenden soll ein Vergleich aller durchgeführten Analysen der kinetischen Energie erfolgen. Dazu soll zunächst die Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen von der angelegten Beschleunigungsspannung untersucht werden. In Tabelle 4.23 sind die erhaltenen Regressionsparameter für die untersuchten Verbindungen zusammengefasst. Die zugrundeliegenden Auftragungen sind in Anhang F zusammengefasst. Für die Verbindungen der Zusammensetzungen $RbAlSiO_4$, $CsBSi_2O_6$, $CsFeSi_2O_6$ und $CsBGe_2O_6$ wurde eine starke Temperaturabhängigkeit gefunden. Daher sind die für diese Verbindungen erhaltenen Regressionsdaten in den Tabellen F.9, F.11, F.13 und F.14 in Anhang F zusammengefasst.

Tabelle 4.23: Zusammenfassung der Regressionsdaten für die Analysen der kinetischen Energie.

Verbindung	Steigung $m / \frac{eV}{V}$	Achsenabschnitt b / eV	R^2
<i>LiAlSiO₄</i>	0.998 ± 0.008	-1.391 ± 0.050	0.998
<i>LiAlSi₂O₆</i>	0.984 ± 0.014	-1.679 ± 0.088	0.994
<i>NaAlSiO₄</i>	0.930 ± 0.017	-1.079 ± 0.103	0.987
<i>NaAlSi₂O₆</i>	0.858 ± 0.005	-1.080 ± 0.031	0.999
<i>KAlSiO₄</i>	0.839 ± 0.019	-1.567 ± 0.109	0.982
<i>KAlSi₂O₆</i>	0.690 ± 0.007	-1.286 ± 0.043	0.996
<i>RbAlSiO₄</i>			
<i>RbAlSi₂O₆</i>	0.714 ± 0.011	-1.354 ± 0.067	0.991
<i>CsAlSiO₄</i>	0.787 ± 0.024	-0.525 ± 0.146	0.966
<i>CsAlSi₂O₆</i>	0.786 ± 0.006	-1.742 ± 0.035	0.998
<i>CsBSi₂O₆</i>			
<i>CsGaSi₂O₆</i>	0.604 ± 0.010	-0.761 ± 0.062	0.989
<i>CsFeSi₂O₆</i>			
<i>CsBGe₂O₆</i>			
<i>CsAlGe₂O₆</i>	0.748 ± 0.011	-1.148 ± 0.064	0.993
<i>CsGaGe₂O₆</i>	0.818 ± 0.015	-0.782 ± 0.091	0.987
<i>CsFeGe₂O₆</i>	0.838 ± 0.008	-0.629 ± 0.047	0.997

Es zeigt sich für die Steigung der Regressionsgeraden, dass diese mit zunehmender Masse das Alkali-Ions tendenziell abnimmt. Diese Abnahme lässt sich evtl. über die Abschirmung des wirkenden elektrischen Feldes hervorgerufen durch das Emittermaterial erklären. Aus Achsenabschnitt und Steigung lassen sich die x-Offsets für die einzelnen Verbindungen bestimmen, die mit dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Modell erklärt werden können. In Tabelle 4.24 sind die Werte aus der Analyse der kinetischen Energie, zusammen mit den theoretisch erwarteten Offsets und jenen aus der Analyse der Feldabhängigkeit wiedergegeben. In einigen Fällen wurde auch in dieser Analyse eine Abhängigkeit des Offsets von der Temperatur gefunden, weshalb hier kein Wert angegeben ist.

Tabelle 4.24: Vergleich der ermittelten Offset-Spannungen U_{Offset} aus den Analysen der kinetischen Energie und den Untersuchungen der Feldabhängigkeit, sowie theoretisch erwartete Werte.

Verbindung	$U_{Offset,E_{kin}} / V$	$U_{Offset,theo}/V$	$U_{Offset,Feld}/V$
<i>LiAlSiO₄</i>	1.41 ± 0.04	1.548	1.35 ± 0.26
<i>LiAlSi₂O₆</i>	1.73 ± 0.07	1.678	2.07 ± 0.29
<i>NaAlSiO₄</i>	1.21 ± 0.09	1.461	0.91 ± 0.14
<i>NaAlSi₂O₆</i>	1.26 ± 0.03	1.711	1.69 ± 0.32
<i>KAlSiO₄</i>	1.93 ± 0.09	1.819	2.23 ± 0.66
<i>KAlSi₂O₆</i>	1.88 ± 0.04	1.909	2.55 ± 0.63
<i>RbAlSiO₄</i>		1.773	1.16 ± 0.74
<i>RbAlSi₂O₆</i>	1.93 ± 0.06	1.933	
<i>CsAlSiO₄</i>	0.83 ± 0.16	1.756	
<i>CsAlSi₂O₆</i>	2.23 ± 0.03	1.926	1.88 ± 0.40
<i>CsBSi₂O₆</i>		2.496	
<i>CsGaSi₂O₆</i>	1.30 ± 0.08	1.776	1.15 ± 0.16
<i>CsFeSi₂O₆</i>		1.726	
<i>CsBGe₂O₆</i>		2.426	
<i>CsAlGe₂O₆</i>	1.56 ± 0.06	2.966	
<i>CsGaGe₂O₆</i>	1.01 ± 0.09	1.976	
<i>CsFeGe₂O₆</i>	0.76 ± 0.05	1.736	

Es zeigt sich auch hier wieder eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit den theoretischen Erwartungen und auch mit den Werten, die für die Offset-Spannungen aus anderen Messungen ermittelt wurden. Auch in diesen Messungen zeigt sich, dass sich große Abweichungen von den theoretische erwarteten Werten vor allem für die schweren Alkali-Ionen ergeben. Als Begründung kann an dieser Stelle wieder auf die deutlichen Unterschiede in Bezug auf den Dampfdruck unter den gegebenen experimentellen Bedingungen verwiesen werden. Eine Ausnahme bildet im Rahmen dieser Untersuchung zudem das *NaAlSi₂O₆*, hier liegt der gemessene Wert für den Offset deutlich unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes. Ein Grund für dieses Verhalten kann an dieser Stelle

nicht angegeben werden.

Die Halbwertsbreite steigt, wie bereits in Abbildung 4.58 gezeigt, für alle untersuchten Verbindungen mit zunehmender Beschleunigungsspannung an. Die zugehörigen Abbildungen sind in Anhang F zusammengefasst. Eine Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Filament-Temperatur lässt sich lediglich in wenigen Fällen finden. Der überwiegende Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigt eine solche Abhängigkeit nicht. Tabelle 4.25 fasst die Abhängigkeiten der Halbwertsbreiten von Temperatur und Beschleunigungsspannungen für die untersuchten Emitter noch einmal zusammen.

Tabelle 4.25: Abhängigkeiten der Halbwertsbreiten der gemessenen Energieverteilungen von der Beschleunigungsspannung und der Filament-Temperatur.

Verbindung	Abhängigkeit	
	Beschleunigungsspannung U_A	Filament-Temperatur T_{Fil}
$LiAlSiO_4$	Anstieg	kein Trend
$LiAlSi_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$NaAlSiO_4$	Anstieg	Anstieg
$NaAlSi_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$KAlSiO_4$	Anstieg	Anstieg
$KAlSi_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$RbAlSiO_4$	Anstieg	kein Trend
$RbAlSi_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$CsAlSiO_4$	Anstieg	Anstieg
$CsAlSi_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$CsBSi_2O_6$	Anstieg	Anstieg
$CsGaSi_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$CsFeSi_2O_6$	Anstieg	Anstieg
$CsBGe_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$CsAlGe_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$CsGaGe_2O_6$	Anstieg	kein Trend
$CsFeGe_2O_6$	Anstieg	kein Trend

4.2.5 Numerische Simulation des Emissionsverhaltens von $LiAlSi_2O_6$

In diesem Abschnitt sollen die durch Dr. Martin Schäfer im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführten numerischen Simulationen vorgestellt und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen werden.

Die numerische Simulation des Emissionsverhaltens erfolgte mit Hilfe eines theoretischen Modells auf Basis der Richardson-Dushman-Gleichung (2.1), der Schottky-Gleichung (2.4) und dem Child-Langmuirschen-Raumladungsgesetz (2.2). Der maximale Ionenstrom ist somit bei einem definierten Feld entweder durch das Raumladungsgesetz oder die Schottky-Gleichung bestimmt. Daher wurde der Ionenstrom in den Simulationen als Minimum der beiden Gleichungen (2.2) und (2.4) berechnet. Dieses Modell beschreibt jedoch lediglich den Ionenstrom vor der Emitteroberfläche, sodass nun eine Erweiterung des Modells auf Grundlage der Nernst-Planck und Poisson Gleichung dazu führen soll, dass auch der Ionenstrom im Emittermaterial Berücksichtigung findet.

Die Nernst-Planck-Gleichung (4.12) beschreibt den Ionenstrom innerhalb des Emittermaterials.

$$J_\nu = -D_\nu \cdot \left(\frac{\partial n_\nu}{\partial z} + n_\nu \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot \frac{Z_\nu \cdot e}{k_B \cdot T} \right) \quad (4.12)$$

Diese Gleichung beschreibt den Teilchenfluss J für die Spezies ν in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_ν , des Konzentrationsgradienten $\frac{\partial n_\nu}{\partial z}$ und des Potentialgradienten $\frac{\partial \phi}{\partial z}$. $Z_\nu \cdot e$ repräsentiert die Ladung des Ions, während k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur stehen.

Durch die Bewegung der Ladungsträger im Material wird das elektrische Potential verändert, welches selbst-konsistent mit der Poission-Gleichung (4.13) berechnet werden kann.

$$\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -Z_\nu \cdot e \cdot (n_\nu - n_\nu^0) \quad (4.13)$$

In diese Gleichung gehen die elektrische Permittivität im Medium ($\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$) und die Differenz zwischen der aktuellen Ionenkonzentration und der Anfangs-Ionenkonzentration ($n_\nu - n_\nu^0$) ein.

Die Zeitabhängigkeit des Ionentransportes wird durch das 2. Ficksche Gesetz (4.14) beschrieben.

$$\frac{\partial n_\nu}{\partial t} = -\frac{\partial J_\nu}{\partial z} \quad (4.14)$$

Unter der Annahme, dass sich im Emittiermaterial lediglich die Lithium-Ionen bewegen können, kann der Index v vernachlässigt werden und Z nimmt den Wert 1 an.

Weitere Randbedingungen für die durchgeführten Simulationen ergeben sich aus den experimentellen Bedingungen. Das Emittiermaterial wird auf ein Filament aufgebracht, an welches auch die Repellerspannung angelegt wird. Dies führt dazu, dass die Rückseite des Emittiermaterials auf einem definierten Potential liegt, das der Repellerspannung entspricht, wenn Grenzflächeneffekte vernachlässigt werden. Das Potential an der Emittieroberfläche ergibt sich aus der Ladungsträgerverteilung vor der Oberfläche und einem Potentialsprung, wenn die Ionen das Material verlassen. Das Potential vor der Emittieroberfläche lässt sich selbst-konsistent berechnen

$$U(z > 0) = U_J + (U_F - U_J) \cdot \left(\frac{d - z}{d} \right) + U_0 \quad (4.15)$$

mit

$$U_J = \left(\frac{J \cdot \sqrt{M_{Ion}}}{\kappa} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot d^{\frac{4}{3}} \quad (4.16)$$

$(d - z)$ ist der das Feld definierende Abstand und U_0 das Offset, welches bereits im Rahmen der Messungen mit kleinen elektrischen Feldern diskutiert wurde.

Mit diesem Modell ist es nun möglich, die experimentell erhaltenen Daten für die Emission von Li^+ aus $LiAlSi_2O_6$ anzupassen, um die verschiedenen Kenngrößen für die Emission zu ermitteln. In Abbildung 4.59 sind die aus der Simulation erhaltenen Kurven zusammen mit den Messdaten dargestellt.

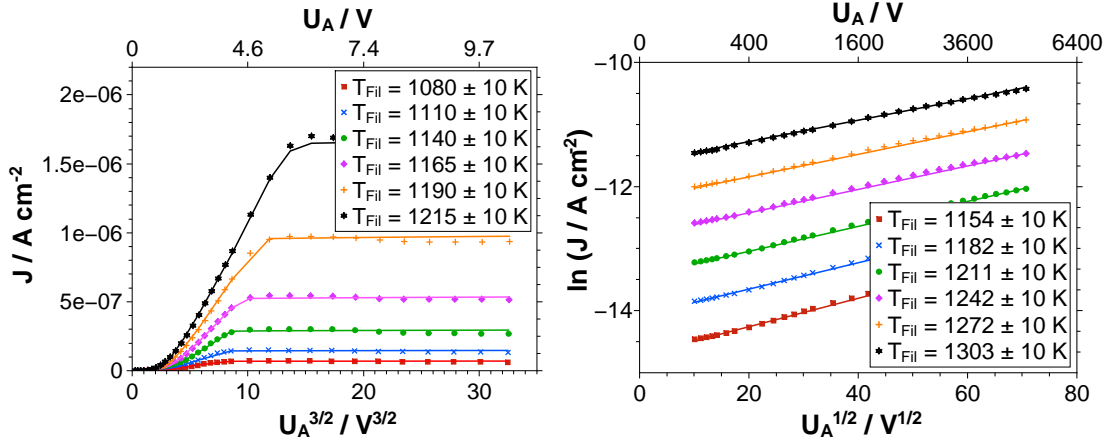


Abbildung 4.59: Vergleich der gemessenen und simulierten Feld- und Temperaturabhängigkeit der Emission aus $LiAlSi_2O_6$. Links ist die Emission im Bereich kleiner elektrischer Felder dargestellt, während die rechte Abbildung den Bereich der feldverstärkten Emission zeigt.^[126]

Es wird eine sehr gute Übereinstimmung der durchgeführten Simulationen mit den Messdaten erhalten. Für die Austrittsarbeit ergibt sich aus den Simulationen ein Wert von $2.48 \pm 0.004 \text{ eV}$. Dieser ist in sehr guter Übereinstimmung mit der in Kapitel 4.2.2 bestimmten Austrittsarbeit von $2.46 \pm 0.02 \text{ eV}$. Zudem ergeben sich aus der Simulation Werte für die Materialkonstante κ und das Offset U_0 , diese Werte sind in Abhängigkeit der Temperatur in Tabelle 4.26 zusammengefasst.

Tabelle 4.26: Zusammenfassung der Werte für κ und U_0 aus den durchgeführten Simulationen.

Temperature T / K	$\kappa / 10^{-21} \sqrt{kg} AV^{-\frac{3}{2}}$	U_0 / V
1080 ± 10	1.63	1.73
1110 ± 10	2.9	1.71
1140 ± 10	5.1	1.73
1165 ± 10	8.15	1.75
1190 ± 10	11.15	1.71
1215 ± 10	14.00	1.62

Der ermittelte mittlere Offset von $1.72 \pm 0.02 \text{ V}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Offset von $2.07 \pm 0.29 \text{ V}$. Der Vergleich der experimentellen und

theoretischen Werte für κ ist in Abbildung 4.60 gezeigt.

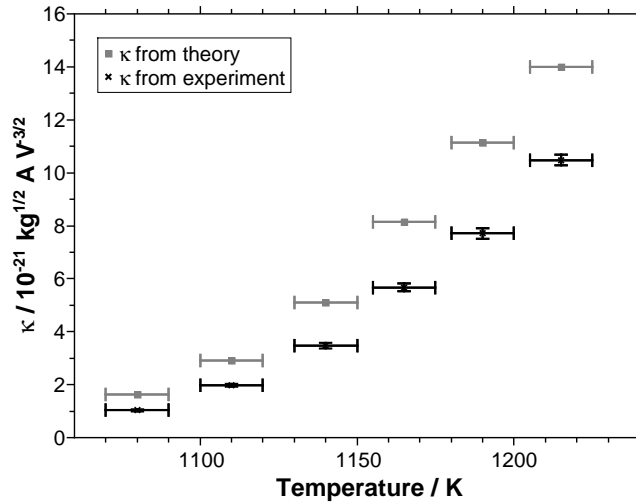


Abbildung 4.60: Vergleich der erhaltenen Werte für κ aus den Simulationen und experimentell ermittelten Werten.

Beide Kurven zeigen eine quadratische Abhängigkeit für κ von der Temperatur. Die absoluten Werte für κ weichen systematisch voneinander ab, so ergeben sich aus dem Experiment immer kleinere Werte als aus der Simulation.

4.2.6 Bestimmung der ionischen Austrittsarbeit aus Lithium-Cobalt-Oxid

Lithium-Cobalt-Oxid wird als Material für die Herstellung von Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Um ein Verständnis für die Prozesse während der Energiespeicherung und -abgabe in solchen Batterien zu entwickeln, ist es notwendig, die an den Grenzflächen ablaufenden Teilschritte des Elektronen- bzw. Ionentransfers zu betrachten. In diesem Zusammenhang werden ionische und elektronische Beiträge zur Zellspannung diskutiert.^[139] Eine Quantifizierung dieser Beiträge ist möglich, zusätzlich bietet Messung der elektronischen Austrittsarbeit einen Zugang zur elektronischen Bandstruktur der verwendeten Materialien.^[140–142] Durch Messung der ionischen Austrittsarbeit ist es möglich, ergänzende Informationen zu erhalten und so die entwickelten Modelle für die elektronische Bandstruktur zu überprüfen. Dies soll anhand der Untersuchung des Lithium-Cobalt-Oxids im Folgenden gezeigt werden.^[143]

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Lithium-Ionen aus Lithium-Cobalt-Oxid wurden Titan-Filamente verwendet, die an der TU Darmstadt durch Herrn Dr. Mathias Fingerle mit Lithium-Cobalt-Oxid besputtert worden sind. Die Zusammensetzung des

Materials wurde ebenfalls an der TU Darmstadt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Bei allen untersuchten Proben wurde stöchiometrisches Lithium-Cobalt-Oxid gefunden.^[144]

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wurde die Emission aus Lithium-Cobalt-Oxid bei unterschiedlichen Temperaturen und elektrischen Felder gemessen. Die Temperatur für die Messungen wurde aufgrund der Stabilität des Lithium-Cobalt-Oxids auf maximal 900 K beschränkt. Bei der Anwendung höherer Temperaturen wurde beobachtet, dass die Beschichtung des Filaments verschwindet. In Abbildung 4.61 ist der gemessenen Ionenstrom in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt.

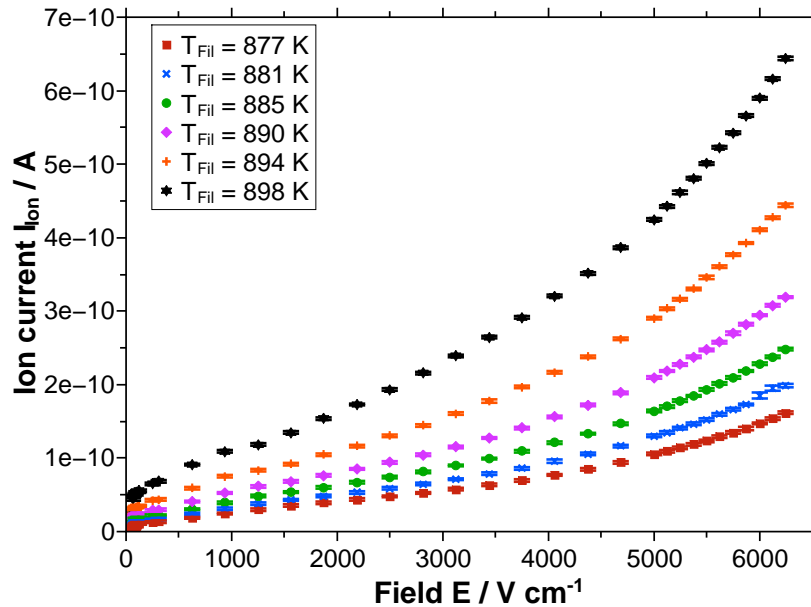


Abbildung 4.61: Ionenstrom I_{Ion} in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes für Lithium-Cobalt-Oxid.

Aus diesen Daten kann die gewünschte Austrittsarbeit auf zwei unterschiedlichen Wegen bestimmt werden. Zuerst soll die Auswertung anhand der Schottky-Gleichung vorgestellt werden. Dazu wird I_0 bei verschiedenen Temperaturen durch lineare Regression in den Schottky-Auftragungen ermittelt. Diese Auftragungen sind in Anhang G.2 zusammengefasst. Mit Hilfe einer Auftragung von $\ln(I_0 \cdot T^{-2})$ in Abhängigkeit von $1000 \cdot T^{-1}$ kann durch lineare Regression die Austrittsarbeit φ berechnet werden. Die dazu benötigte Auftragung ist in Abbildung 4.62 gezeigt.

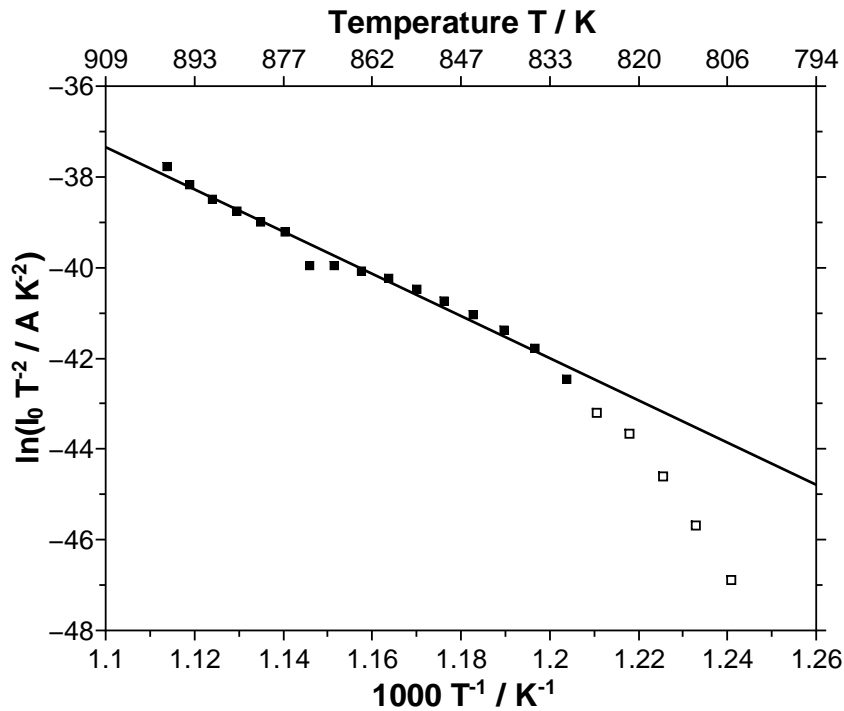


Abbildung 4.62: Richardson-Dushman-Auftragung für die Bestimmung der Austrittsarbeit aus den extrapolierten Werten für J_0 .

Somit ergibt sich auf Grundlage dieser Abbildung eine ionische Austrittsarbeit von $4.02 \pm 0.15 eV$.

Die alternative Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit geht von einer Richardson-Dushman-Analyse bei unterschiedlichen Feldern aus. Die dazu notwendigen Auftragungen sind in Anhang G.1 zusammengefasst. Die erhaltenen Austrittsarbeiten sind als Funktion von \sqrt{E} in Abbildung 4.63 gezeigt.

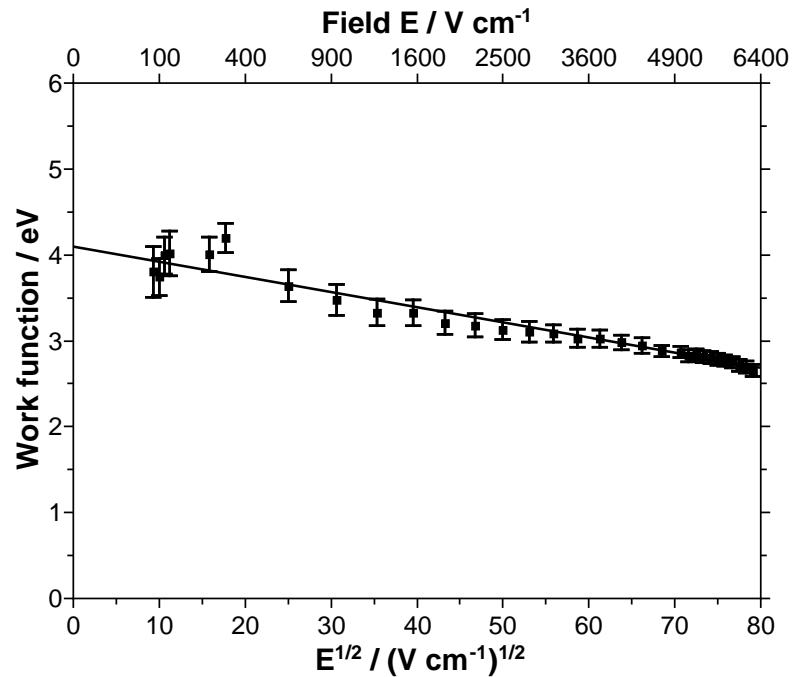


Abbildung 4.63: Austrittsarbeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes.

Die linear extrapolierte Austrittsarbeit beträgt $4.10 \pm 0.08 \text{ eV}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu dem zuvor bestimmten Wert von $4.02 \pm 0.15 \text{ eV}$.

Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich das in Abbildung 4.64 dargestellte Energie-Diagramm, mit dem die ionische Austrittsarbeit von Lithium-Cobalt-Oxid abgeschätzt werden kann.^[145]

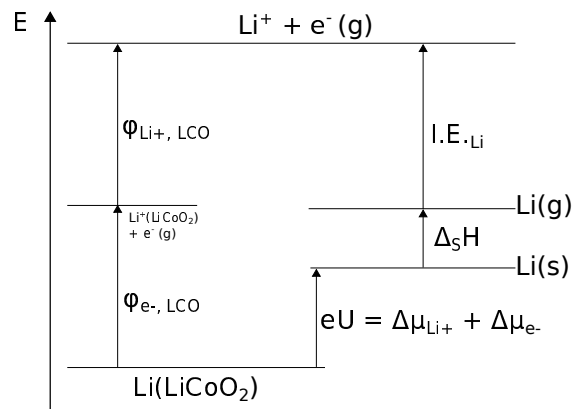


Abbildung 4.64: Energieschema zur Abschätzung der Austrittsarbeit aus Lithium-Cobalt-Oxid.^[145]

Wird diese Abbildung in eine Gleichung übersetzt, so ergibt sich die Austrittsarbeit für

Lithium-Ionen aus Lithium-Cobalt-Oxid nach

$$\varphi_{Li^+, LCO} = eU + I.E.Li + \Delta_S H - \varphi_{e^-, LCO}. \quad (4.17)$$

Die für die Abschätzung notwendige Zellspannung U kann als Differenz der Elektronen-Austrittsarbeiten für Lithium und Lithium-Cobalt-Oxid abgeschätzt werden.

$$U = \frac{\varphi_{e^-, LCO} - \varphi_{e^-, Li}}{e} \quad (4.18)$$

Die Sublimations-Enthalpie $\Delta_S H$ ergibt sich aus der Summe der Schmelz- und Verdampfungsenthalpie.

$$\Delta_S H = \Delta_M H + \Delta_V H \quad (4.19)$$

In Tabelle 4.27 sind die Literaturwerte zur theoretischen Berechnung der Austrittsarbeit zusammengefasst.

Tabelle 4.27: Literaturwerte zur Abschätzung der Austrittsarbeit von Li^+ aus $LiCoO_2$.

Größe	Wert	Referenz
$\Delta_V H / eV$	1.36	[146]
$\Delta_M H / eV$	0.03	[147]
$I.E.Li / eV$	5.4	[122]
$\varphi_{e^-, LCO} / eV$	5.0 - 5.3	[148]
$\varphi_{e^-, Li} / eV$	2.6 - 2.9	[123,124,149]

Somit ergibt sich aus diesen Werten eine theoretische Austrittsarbeit für Lithium-Ionen aus Lithium-Cobalt-Oxid ein Wert von $3.6 - 4.5 eV$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmten Austrittsarbeit von etwa $4 eV$.

Die gemessene Zellspannung für vollständig lithiiertes Lithium-Cobalt-Oxid gegen Lithium wird in der Literatur mit $2.6 - 3.0 eV$ angegeben.^[148,150] Angaben von etwa $4 V$ Zellspannung beziehen sich auf teilweise delithiiertes Material, wie es in Batterien nach dem Aufladen vorliegt.^[148,151] Die signifikanten Unterschiede zwischen der gemessenen und der aus den Austrittsarbeiten berechneten Zellspannung U ergeben sich vermutlich aufgrund von Oberflächenpotentialen und oder Doppelschicht-Effekten.^[148] Einsetzen der

gemessenen Zellspannung liefert für die erwartete Austrittsarbeit von Lithium-Ionen aus Lithium-Cobalt-Oxid einen Wert von $4.1 - 4.8 \text{ eV}$. Dieser Wert liegt oberhalb des von uns gemessenen Wertes.

Wird der weitere Verlauf der Messung betrachtet, so nimmt der extrahierbare Ionenstrom bei konstanter Temperatur und konstantem Feld mit der Zeit deutlich ab. Diese Abnahme kann vermutlich auf die Zunahme der Austrittsarbeit zurückgeführt werden, diese ergibt sich, wenn die Zellspannung durch die Delithierung des Materials zunimmt.^[148,151]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit erstmals die ionische Austrittsarbeit für Lithium-Ionen aus Lithium-Cobalt-Oxid direkt gemessen werden. Der erhaltene Wert von etwa 4 eV ist in guter Übereinstimmung mit der Austrittsarbeit, die aus theoretischen Überlegungen abgeleitet wurde.^[145] Außerdem lässt sich die Abnahme des extrahierbaren Ionenstroms mit zunehmender Betriebsdauer des Emitters durch das vorgestellte Modell erklären.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermionische Erzeugung von Ionen aus alkalihaltigen Verbindungen untersucht, um für die Emission charakteristische Kenngrößen, wie beispielsweise die Austrittsarbeit zu erhalten. Zur Untersuchung der thermionischen Emission wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Emitteraufbauten eingesetzt. Anhand dieser Emitteraufbauten lassen sich die durchgeführten Untersuchungen in zwei Kategorien einteilen. Dies sind zum einen die Hülsen-Emitter, die aufgrund der Menge des enthaltenen Emittermaterials sehr gut für die Erzeugung von langzeit-stabilen Ionenstrahlen geeignet sind und zum anderen die Filament-Emitter, bei denen eine sehr geringe Menge von Emittermaterial ausreicht, um Experimente zur Bestimmung wissenschaftlicher Kenngrößen durchzuführen.

Mit den Hülsen-Emittern konnten aus Mischungen von alkalihaltigen Silikat-Verbindungen mit Metallpulvern langzeit-stabile Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionenstrahlen mit hoher Reinheit erzeugt werden. Die Erzeugung von Lithium- und Natrium-Ionen war mit diesem Aufbau nicht möglich. Durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Emission war es möglich, Austrittsarbeiten für die verschiedenen Emittermaterialien $KAlSi_2O_6$, $RbAlSi_2O_6$ und $CsAlSi_2O_6$ zu erhalten. Probleme zeigten sich in diesem Zusammenhang jedoch mit der Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse, da verschiedene Einflussgrößen, wie beispielsweise die Struktur der Oberfläche oder die Durchmischung von Metall und Silicat, nicht gut genug kontrollierbar sind. Weiterhin war es mit diesem Aufbau möglich, Emitter direkt aus den Alkali-Carbonaten herzustellen, indem diese mit Metallpulvern gemischt wurden. Diese Emitter nutzen das Phänomen der Oberflächen-Ionisation. Die Verwendung von Alkali-Carbonat basierten Emittern konnte lediglich Emitter zur Erzeugung von Kalium-, Rubidium und Cäsium-Ionen genutzt werden. In Zukunft sollte zur Erzeugung von Lithium- und Natrium-Ionen mittels Hülsenemitter versucht werden das Emittermaterial nach dem Mischen mit dem Metall noch einmal aufzuschmelzen. Die dazu notwendigen Temperaturen nicht mit der verwendete-

ten Emitterheizung erreichbar sind, könnte dieser Arbeitsschritt auch in einem separaten Ofen realisiert werden. Hier ist jedoch darauf zu achten, dass das verwendete Hülsenmaterial mit diesen Temperaturen kompatibel sein muss und entsprechend gewählt werden sollte. Weiterhin sollte der Vorgang entweder unter Vakuum oder Schutzgas durchgeführt werden, um eine Oxidation des Matrixmetalls zu vermeiden.

Mit der Entwicklung der Filament-Emitter war es möglich, aus verschiedenen Emittermaterialien der Zusammensetzungen $MAlSiO_4$ und $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$, sowie $CsXSi_2O_6$ und $CsXGe_2O_6$ mit $X = B, Al, Ga, Fe$ Alkali-Ionenstrahlen zu erzeugen. Es wurden für alle Emittermaterialien reine Ionenstrahlen des enthaltenen Alkali-Ions erhalten. Zudem wurde die Emission für alle Emittermaterialien hinsichtlich der Temperatur- und Feldabhängigkeit untersucht. Aus diesen Datensätzen erfolgte die Bestimmung der Austrittsarbeit φ , der Richardson-Konstante A_R , der Emissionskonstante κ , der Offsetspannung U_{Offset} und der Schottky-Temperatur T_S . Weitere Experimente dienten zur Untersuchung der kinetischen Energie der erzeugten Ionen mittels Bremsfeldmessungen.

Die Austrittsarbeit zeigt Abhängigkeiten von der Struktur der verwendeten Emittermaterialien. Für $MAlSiO_4$ und $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ wurde eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom Verhältnis der Ionenradien von M^+ und Al^{3+} gefunden; die Austrittsarbeit nimmt mit Zunahme des Quotienten $\frac{r_{M^+}}{r_{Al^{3+}}}$ ab. Bei der Untersuchung der Austrittsarbeiten von Cs^+ aus $CsMSi_2O_6$ und $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$ zeigt sich eine Abhängigkeit vom Verhältnis der Ionenradien $\frac{r_{M^{3+}}}{r_{M^{4+}}}$. Bei einem Wert von 1 zeigt sich ein Maximum der Austrittsarbeit.

Die Feldabhängigkeit der thermionischen Emission lässt sich in vier Bereiche einteilen. Im Bereich mit den niedrigsten Feldstärken wird keine Emission beobachtet. Mit Erreichen einer Schwellenspannung setzt die messbare Emission ein. Die Ursache für diesen Effekt konnte in dieser Arbeit durch die Betrachtung der für den Emissions- und Detektionsprozess notwendigen Energien erklärt werden. Mit Überschreiten der Schwellenspannung steigt der Ionenstrom mit $U^{3/2}$ an, was auf den raumladungsbegrenzten Betrieb des Emitters hindeutet. Dieser Anstieg geht anschließend in eine Sättigung über. In diesem Bereich kann die Emission durch die Richardson-Dushman-Gleichung beschrieben werden, bevor im Anschluss aufgrund des Schottky-Effektes ein weiterer Anstieg des Ionenstroms erfolgt. Dieses Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit für alle Emitter beobachtet. Die aus den Messungen während des raumladungsbegrenzten Betriebs bestimmte Emissions-

konstant κ zeigt in allen untersuchten Fällen einen Anstieg mit der Temperatur. Für die Schwellenspannung (U_{Offset}), die zur Detektion eines Ionenstromes nötig ist, zeigte sich in den meisten Fällen keine Abhängigkeit von der Temperatur. Temperaturabhängigkeiten von U_{Offset} wurden lediglich für schwere Alkali-Ionen (Rb, Cs) beobachtet. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte das Verdampfen von Rubidium und Cäsium aufgrund der Temperatur der Detektorplatte sein. Ansonsten wurde eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte für U_{Offset} mit den theoretisch erwarteten Werten gefunden. Aus den Messungen mit großen elektrischen Feldern im Bereich bis zu 6250 V cm^{-1} wurde die Schottky-Temperatur T_S bestimmt. Hier konnte keine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Schottky-Temperatur von der Emittertemperatur nachgewiesen werden. Durch Extrapolation der Ionenstromdichte auf $E = 0 \text{ V cm}^{-1}$ war es möglich, aus diesen Messungen die Austrittsarbeit φ zu extrahieren. Für Lithium und Natrium wurden gute Übereinstimmungen mit den zuvor bestimmten Austrittsarbeiten erhalten. Die gefundenen Abweichungen könnten wiederum auf Effekte zurückzuführen sein, die durch die Verdampfung des Alkali-Metalls von der Detektorplatte verursacht werden. Um solche Effekte in Zukunft auszuschließen oder gezielt zu provozieren, ist es sinnvoll, eine Möglichkeit zur Temperierung der Detektorplatte zu schaffen. Hier würde sich beispielsweise ein Peltier-Element anbieten, mit dem die Platte geheizt und gekühlt werden könnte.

Aus den Untersuchungen der kinetischen Energie der Ionen wurde ebenfalls die bereits beschriebene Offset-Spannung U_{Offset} bestimmt. Die erhaltenen Werte sind hier in guter Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Werten, sofern eine Bestimmung möglich war. Außerdem zeigt sich eine Abhängigkeit der Breite der Energieverteilung von der angelegten Beschleunigungsspannung, die auf den geometrischen Aufbau des Experiments zurückzuführen ist.

Komplettiert wurden die Untersuchungen durch numerische Simulationen. So war es möglich das gesamte Emissionsverhalten des Emitters auf Basis von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit Hilfe eines einheitlichen Parametersatzes über den kompletten Temperatur- und Feldbereich zu beschreiben. Die bei der Anpassung erhaltenen Daten für die Austrittsarbeit φ und κ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten. Ergänzend zu den Rechnungen für $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ sollten auch weitere Datensätze in Zukunft simuliert werden, um die Belastbarkeit des verwendeten Modells zu überprüfen.

Den Abschluss der Arbeit bildet die Bestimmung der ionischen Austrittsarbeit aus LiCoO_2 ,

einem Material, welchem in der Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren eine große Bedeutung zukommt. Die aus den durchgeführten Messungen erhaltenen Daten für die ionische Austrittsarbeit sind in guter Übereinstimmung zu jenen Werten, die sich aus theoretischen Überlegungen ergeben. Somit bietet das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Experiment einen möglichen Zugangsweg zur Messung kritischer elektrochemischer Kenngrößen. Durch Variation der Materialien sollte die Übertragbarkeit auf andere Systeme überprüft werden. Weiterhin wären apparative Änderungen am jetzigen Versuchsaufbau sinnvoll, um den eine Kontamination der Probe durch Bestandteile der Luft beim Transfer zu vermeiden.

6 Literatur

- [1] R. W. Hamm, M. E. Hamm, *Phys. Today* **2011**, *64*, 46.
- [2] W. Ensinger, *Radiat. Meas.* **2005**, *40*, 712–721.
- [3] B. Ziberi, F. Frost, T. Höche, B. Rauschenbach, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 235310.
- [4] B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach, T. Höche, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 033113.
- [5] K. Potzger, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2012**, *272*, 78–87.
- [6] S. Prucnal, M. O. Liedke, S. Zhou, M. Voelskow, A. Mücklich, M. Turek, J. Zuk, W. Skorupa, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2013**, *312*, 104–109.
- [7] C. Bartoli, H. v. Rohden, S. P. Thompson, J. Blommers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1984**, *17*, 2473–2483.
- [8] C. Bartoli, H. v. Rohden, S. P. Thompson, J. Blommers, *Vacuum* **1984**, *34*, 43–46.
- [9] M. Tajmar, A. Genovese, W. Steiger, *J. Propul. Power* **2004**, *20*, 211–218.
- [10] S. Mazouffre, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2016**, *25*, 033002.
- [11] G. Anda, G. Petravich, S. Zoletnik, S. Bató, *Fusion Eng. Des.* **2005**, *74*, 715–719.
- [12] Y. Zhang, H. Boehmer, W. W. Heidbrink, R. McWilliams, D. Leneman, S. Vincena, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013302.
- [13] L. A. Giannuzzi, J. L. Drown, S. R. Brown, R. B. Irwin, F. A. Stevie, *Microsc. Res. Tech.* **1998**, *41*, 285–290.
- [14] L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, *Micron* **1999**, *30*, 197–204.
- [15] T. C. Pekin, F. I. Allen, A. M. Minor, *J. Microsc.* **2016**, *264*, 59–63.
- [16] R. F. K. Herzog, F. P. Viehböck, *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 855–856.

- [17] H. W. Werner, *Vacuum* **1972**, *22*, 613–617.
- [18] M. Kessel, R. A. de Souza, M. Martin, *PCCP* **2015**, *17*, 12587–12597.
- [19] C. Dellen, H.-G. Gehrke, S. Möller, C.-L. Tsai, U. Breuer, S. Uhlenbruck, O. Guillon, M. Finsterbusch, M. Bram, *J. Power Sources* **2016**, *321*, 241–247.
- [20] P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, K.-M. Weitzel, *PCCP* **2011**, *13*, 20123–20128.
- [21] K. M. Weitzel, *DF* **2016**, *6*, 107–143.
- [22] J. P. Blewett, E. J. Jones, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 464–468.
- [23] A. N. Pargellis, M. Seidl, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 4933–4938.
- [24] K. K. Chow, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10*, 256–258.
- [25] Y. Satoh, M. Takebe, K. Iinuma, *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 138–140.
- [26] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- [27] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 947–958.
- [28] M. Wakihara, *Mater. Sci. Eng. R* **2001**, *33*, 109–134.
- [29] A. Bigiani, V. Ghiaroni, F. Fieni, *Prog. Biophys. Mol. Bio.* **2003**, *83*, 193–225.
- [30] R. Middleton, *Nucl. Instrum. Methods* **1977**, *144*, 373–399.
- [31] M. Perego, S. Ferrari, S. Spiga, M. Fanciulli, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *203-204*, 110–113.
- [32] S. Ferrari, M. Perego, M. Fanciulli, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *203-204*, 52–55.
- [33] D. M. Thomas, W. P. West, K. McCormick, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 1735.
- [34] J. W. Kwan, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2005**, *33*, 1901–1910.
- [35] P. K. Roy, W. G. Greenway, J. W. Kwan, P. A. Seidl, W. L. Waldron, J. K. Wu, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 013304.
- [36] P. K. Roy, W. G. Greenway, J. W. Kwan, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 043303.

- [37] P. K. Roy, W. G. Greenway, D. P. Grote, J. W. Kwan, S. M. Lidia, P. A. Seidl, W. L. Waldron, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2014**, *733*, 112–118.
- [38] W. L. Waldron, W. J. Abraham, D. Arbelaez, A. Friedman, J. E. Galvin, E. P. Gilson, W. G. Greenway, D. P. Grote, J.-Y. Jung, J. W. Kwan, M. Leitner, S. M. Lidia, T. M. Lipton, L. L. Reginato, M. J. Regis, P. K. Roy, W. M. Sharp, M. W. Stettler, J. H. Takakuwa, J. Volmering, V. K. Vytla, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2014**, *733*, 226–232.
- [39] S. Schulze, M. Schäfer, A. Greiner, K.-M. Weitzel, *PCCP* **2013**, *15*, 1481–1487.
- [40] V. Wesp, M. Hermann, M. Schäfer, J. Hühn, W. J. Parak, K.-M. Weitzel, *PCCP* **2016**, *18*, 4345–4351.
- [41] J. Martin, *Dissertation*, Philipps-Universität, Marburg, **2016**.
- [42] V. Wesp, *Dissertation*, Philipps-Universität, Marburg, **2015**.
- [43] M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *PCCP* **2011**, *13*, 20112–20122.
- [44] O. W. Richardson, *The Emission of Electricity from Hot Bodies*, Longmans, Green and Co., London, **1916**.
- [45] A. J. Dempster, *Phys. Rev.* **1918**, *11*, 316–325.
- [46] K. T. Bainbridge, *J. Frankl. Inst.* **1931**, *212*, 317–339.
- [47] K. T. Bainbridge, *J. Frankl. Inst.* **1931**, *212*, 489–506.
- [48] J. L. Hundley, *Phys. Rev.* **1927**, *30*, 864–870.
- [49] F. G. Cottrell, C. H. Kunsman, R. A. Nelson, *Rev. Sci. Instrum.* **1930**, *1*, 654.
- [50] F. G. Cottrell, C. H. Kunsman, R. A. Nelson, *Rev. Sci. Instrum.* **1930**, *1*, 654–661.
- [51] H. A. Barton, G. P. Harnwell, C. H. Kunsman, *Phys. Rev.* **1926**, *27*, 739–746.
- [52] C. H. Kunsman, *J. Frankl. Inst.* **1927**, *203*, 635–646.
- [53] F. M. Johnson, *RCA Rev.* **1962**, *23*, 427–446.
- [54] H. B. Haskell, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, *37*, 607.

- [55] R. E. Weber, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, *37*, 112.
- [56] O. Heinz, *Rev. Sci. Instrum.* **1968**, *39*, 1229.
- [57] W. Möller, D. Kamke, *Nucl. Instrum. Methods* **1972**, *105*, 173–177.
- [58] E. H. Hirsch, I. K. Varga, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1974**, *7*, 2355–2361–1.
- [59] E. H. Hirsch, I. K. Varga, *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 338.
- [60] W. Schlagheck, W. Möller, *Nucl. Instrum. Methods* **1974**, *120*, 189–191.
- [61] J. Vukanić, I. Terzić, *Nucl. Instrum. Methods* **1973**, *111*, 117–124.
- [62] R. K. Feeney, W. E. Sayle, J. W. Hooper, *Rev. Sci. Instrum.* **1976**, *47*, 964–967.
- [63] D. W. Hughes, R. K. Feeney, D. N. Hill, *Rev. Sci. Instrum.* **1980**, *51*, 1471.
- [64] F. U. Haq, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1986**, *19*, 275–276.
- [65] H. D. Wizemann, K. H. Gaukler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *72*, 299–312.
- [66] H. D. Wizemann, R. Jeske, K. H. Gaukler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *85*, 81–90.
- [67] S. I. Kim, M. Seidl, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 2704.
- [68] A. E. Souzis, W. E. Carr, S. I. Kim, M. Seidl, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 788.
- [69] S. I. Kim, Y. O. Ahn, M. Seidl, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 5671.
- [70] M. J. Hogan, P. P. Ong, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 1338.
- [71] M. J. Hogan, P. P. Ong, J. L. Ang, K. K. Cheang, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *116*, 249–256.
- [72] T. L. Tan, P. P. Ong, T. M. Fong, K. A. Soo, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *134*, 221–228.
- [73] T. Fujii, M. Ohta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1995**, *28*, 1268–1272.
- [74] T. Ichikawa, K. Akiyama, G. Satoh, H. Koizumi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 129–133.

- [75] P. A. Seidl, W. W. Greenway, D. P. Grote, J.-Y. Jung, J. W. Kwan, S. M. Lidia, P. K. Roy, J. Takakuwa, J.-L. Vay, W. L. Waldron, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **2012**, *15*, 040101.
- [76] M. Tabrizchi, Z. S. Hosseini, *Meas. Sci. Technol.* **2008**, *19*, 075603.
- [77] I. G. Brown, *The physics and technology of ion sources*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2004**.
- [78] M. T. Dove, T. Cool, D. C. Palmer, A. Putnis, E. Salje, B. Winkler, *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 486–492.
- [79] K. V. Rakov, A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *73*, 135–137.
- [80] K. V. Rakov, A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, O. L. Tyutin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *44*, 90–93.
- [81] W. Schottky, *Z. Physik* **1923**, *14*, 63–106.
- [82] N. B. Reynolds, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 158–171.
- [83] L. S. Nergaard, *RCA Rev.* **1952**, *13*, 464–545.
- [84] T. Kolling, A. Schlemmer, C. Pietzonka, B. Harbrecht, K.-M. Weitzel, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 014105.
- [85] J. B. Taylor, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1933**, *44*, 423–458.
- [86] W. W. Pillars, D. R. Peacor, *Am. Mineral.* **1973**, *58*, 681–690.
- [87] R. Dimitrijevic, V. Dondur, P. Vulic, S. Markovic, S. Macura, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1623–1633.
- [88] Y. Andou, A. Kawahara, *Mineral. J.* **1984**, *12*, 153–161.
- [89] R. Klaska, O. Jarchow, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 299.
- [90] R. Klaska, O. Jarchow, *Z. Kristallogr.* **1973**, *137*, 452–453.
- [91] R. Klaska, O. Jarchow, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1975**, *142*, 225–238.

- [92] D. G. Gatta, M. Merlini, P. Lotti, A. Lausi, M. Rieder, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *163*, 147–152.
- [93] M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt, J. J. Papike, *Am. Mineral.* **1973**, *58*, 594–618.
- [94] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92–96.
- [95] A. A. Kosorukov, L. G. Nadel, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1986**, *31*, 148–151.
- [96] A. A. Kosorukov, L. G. Nadel, *Kristallografiya+* **1986**, *31*, 252–257.
- [97] S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 1773–1777.
- [98] D. C. Palmer, M. T. Dove, R. M. Ibberson, B. M. Powell, *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 16–29.
- [99] Y. Ito, *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 120–123.
- [100] I. Yanase, Kobayashi, H. Shibasaki, Y. Mitamura, T., *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2693–2695.
- [101] I. Yanase, H. Kobayashi, T. Mitamura, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *57*, 695–705.
- [102] A. A. Kosorukov, L. G. Nadel, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1985**, *30*, 795–798.
- [103] J. Maixner, A. Klouzkova, M. Mrazova, M. Kohoutkova, *Z. Kristallogr.* **2007**, 531–536.
- [104] E. S. Derkacheva, M. G. Krzhizhanovskaya, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, *Glass. Phys. Chem.* **2011**, *37*, 572–578.
- [105] L. M. Torres-Martinez, A. R. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *573*, 223–230.
- [106] D. W. Richerson, F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 269–273.
- [107] X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, D. Zhao, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13389–13397.
- [108] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*, 171–174.

- [109] A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 126–129.
- [110] G. Godillot, L. Guerlou-Demourgues, L. Croguennec, K. M. Shaju, C. Delmas, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9065–9075.
- [111] M. A. Rodriguez, D. Ingersoll, D. H. Doughty, *Adv. X-Ray Anal.* **2002**, *45*, 182–187.
- [112] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghlib, H. Groult, *Inorganics* **2014**, *2*, 132–154.
- [113] K. Blaum, *Massenspektrometrie und Teilchenfallen: Vorlesungsskript*, **2008**.
- [114] *Finnigan MAT 4500 Operator's Manual*, **1982**.
- [115] D. R. Denison, *J. Vac. Sci. Technol.* **1971**, *8*, 266–269.
- [116] P. E. Miller, M. B. Denton, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 617–623.
- [117] S. Schuld, *Masterarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2012**.
- [118] Mathieu, E., *J. Math. Pure Appl.* **1868**, 137–203.
- [119] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, S. C. Greer, *Building scientific apparatus*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, 4th ed., **2009**.
- [120] P. D. Desai, T. K. Chu, H. M. James, C. Y. Ho, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 1069–1096.
- [121] S. Schulze, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2009**.
- [122] *Periodensystem der Elemente: Nach Fluck und Heumann unter Berücksichtigung der IUPAC-Empfehlungen bis 2006*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [123] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 84th ed., **2003**.
- [124] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 4729.
- [125] S. Dushman, *Phys. Rev.* **1923**, *21*, 623–636.
- [126] S. Schuld, M. Diekmann, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 185102.

- [127] T. Kolling, *Dissertation*, Philipps-Universität, Marburg, **2009**.
- [128] S. Schuld, K.-M. Weitzel, *Publikation in Vorbereitung*.
- [129] T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5972–5977.
- [130] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5963–5972.
- [131] B. Tyburce, C. Kappenstein, P. Cartraud, E. Garnier, *Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2849–2853.
- [132] S. Wagener, *Die Oxydkathode, 1. Teil Physikalische Grundlagen*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, **1943**.
- [133] P. Martin, G. Donoso, *Phys. Fluids B* **1989**, *1*, 247–251.
- [134] X. Wang, D. Li, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3939–3947.
- [135] S. Schuld, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2010**.
- [136] S. Tiedt, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2010**.
- [137] B.-P. Sui, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2011**.
- [138] C. L. Enloe, J. R. Shell, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 1788.
- [139] H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2297.
- [140] D. Tonti, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16093–16099.
- [141] R. Hausbrand, D. Becker, W. Jaegermann, *Prog. Solid State Chem.* **2014**, *42*, 175–183.
- [142] A. Schwöbel, W. Jaegermann, R. Hausbrand, *Solid State Ionics* **2016**, *288*, 224–228.
- [143] S. Schuld, R. Hausbrand, M. Fingerle, W. Jaegermann, K.-M. Weitzel, *Publikation in Vorbereitung*.
- [144] M. Fingerle, *Persönliche Mitteilung*.

- [145] R. Hausbrand, *Persönliche Mitteilung*.
- [146] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 328–337.
- [147] W. H. Evans, R. Jacobson, T. R. Munson, D. D. Wagman, *J. Res. Natl. Bur. Stan.* **1955**, *55*, 83–96.
- [148] R. Hausbrand, A. Schwöbel, W. Jaegermann, M. Motzko, D. Ensling, *Z. Phys. Chem.* **2015**, *229*, 1387–1414.
- [149] B. B. Alchagirov, L. K. Afaunova, F. F. Dyshekova, R. K. Arkhestov, *Tech. Phys.* **2015**, *60*, 292–299.
- [150] A. Thißen, D. Ensling, M. Liberatore, Q.-H. Wu, F. J. Fernandez Madrigal, M. S. Bhuvanewari, R. Hunger, W. Jaegermann, *Ionics* **2009**, *15*, 393–403.
- [151] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 212–221.

A Auswertung nach Richardson-Dushman

In diesem Anhang sind die Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeiten und Richardson-Konstanten nach Richardson-Dushman zusammengefasst.

A.1 $MA\text{AlSi}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

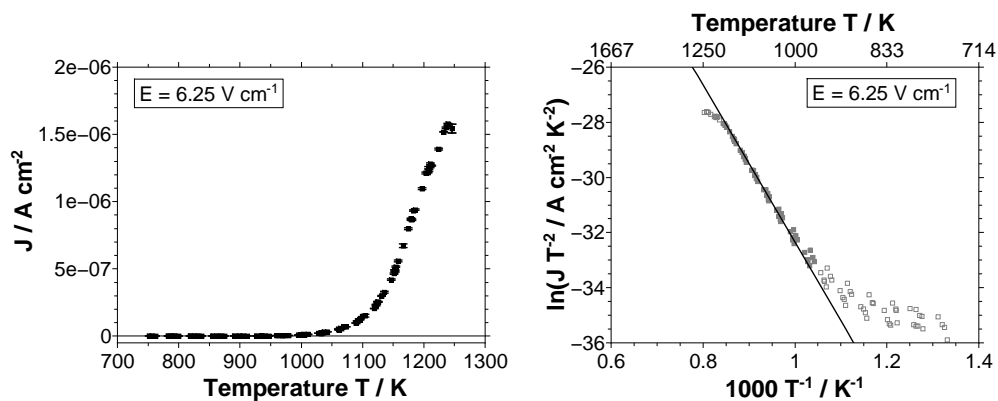


Abbildung A.1: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

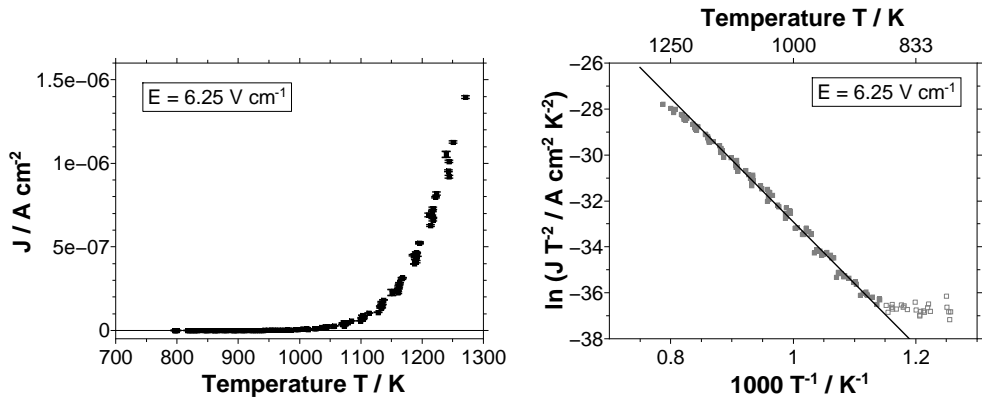


Abbildung A.2: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $NaAlSi_2O_6$.

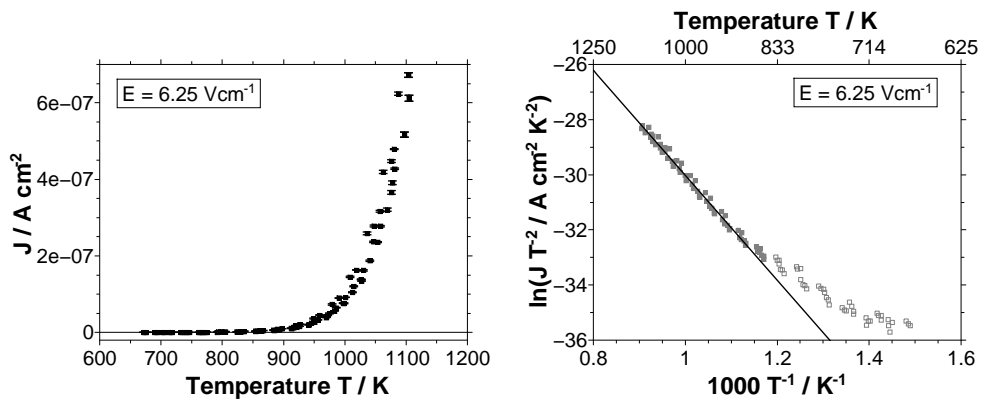


Abbildung A.3: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $KAlSi_2O_6$.

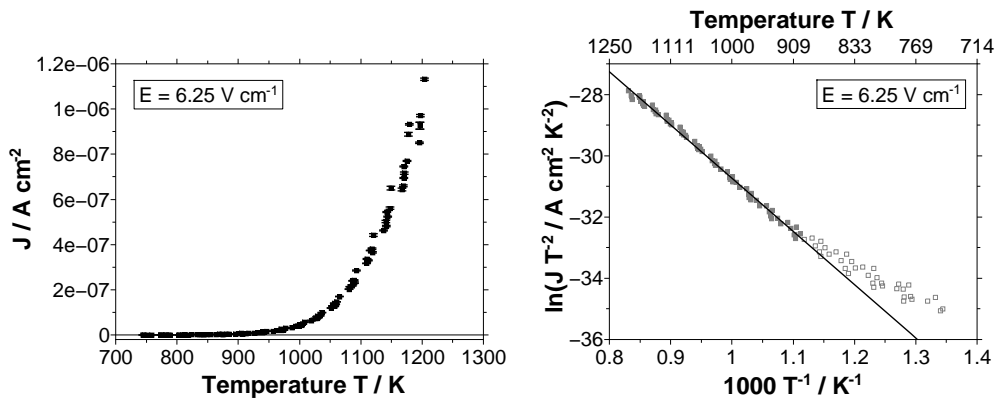


Abbildung A.4: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $RbAlSi_2O_6$.

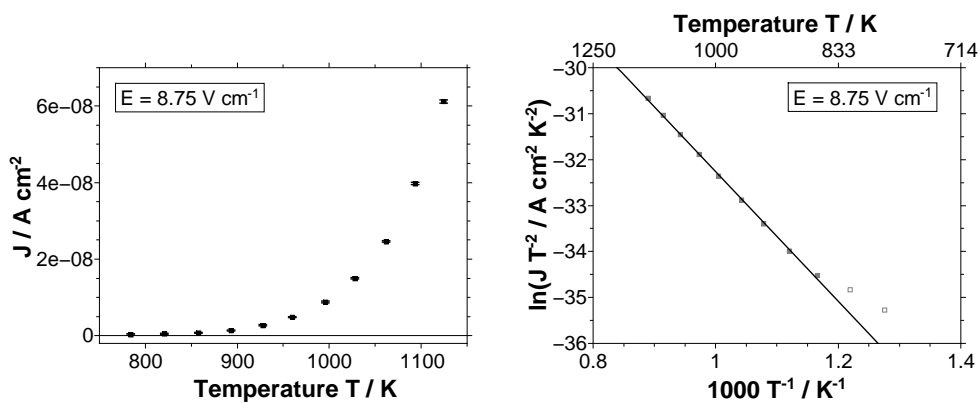


Abbildung A.5: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsAlSi_2O_6$.

Tabelle A.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen A.1-A.5.

Emittermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$LiAlSi_2O_6$ (A.1)	-28.519 ± 0.270	-3.822 ± 0.238	0.9996
$NaAlSi_2O_6$ (A.2)	-25.968 ± 0.202	-6.942 ± 0.190	0.994
$KAlSi_2O_6$ (A.3)	-19.022 ± 0.298	-10.999 ± 0.302	0.987
$RbAlSi_2O_6$ (A.4)	-17.373 ± 0.153	-13.359 ± 0.145	0.995
$CsAlSi_2O_6$ (A.5)	-14.102 ± 0.163	-18.160 ± 0.166	0.999

A.2 $MAISiO_4$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

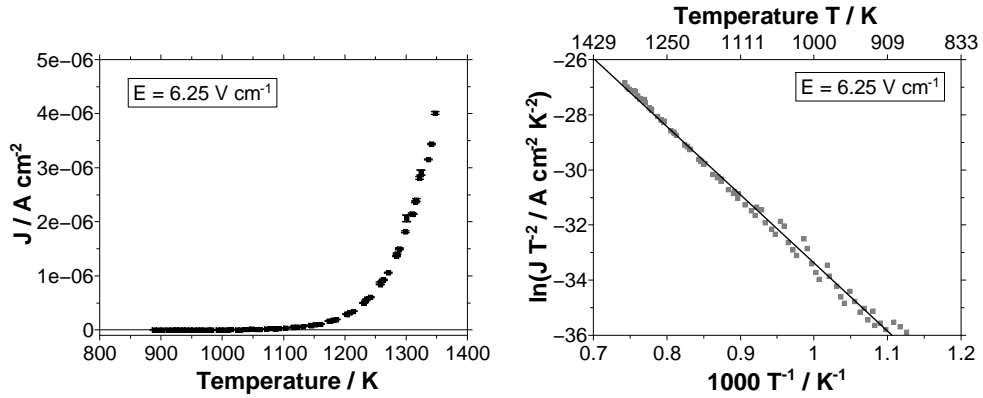


Abbildung A.6: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $LiAlSiO_4$.

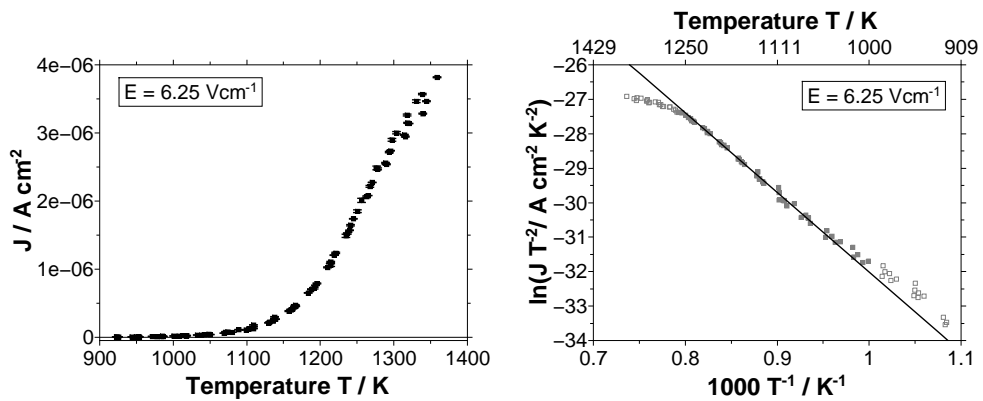


Abbildung A.7: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $NaAlSiO_4$.

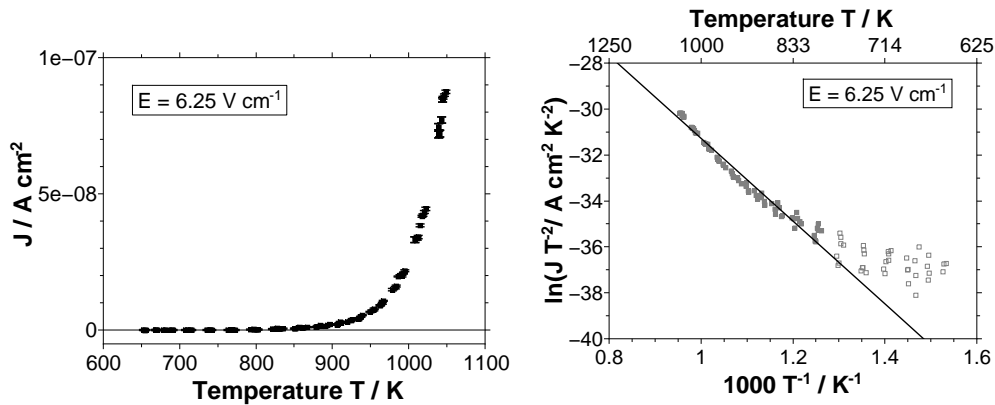


Abbildung A.8: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $KAlSiO_4$.

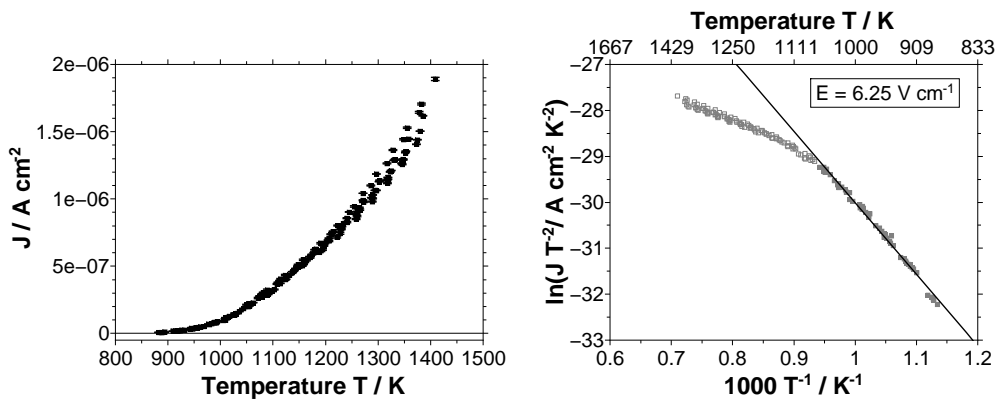


Abbildung A.9: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $RbAlSiO_4$.

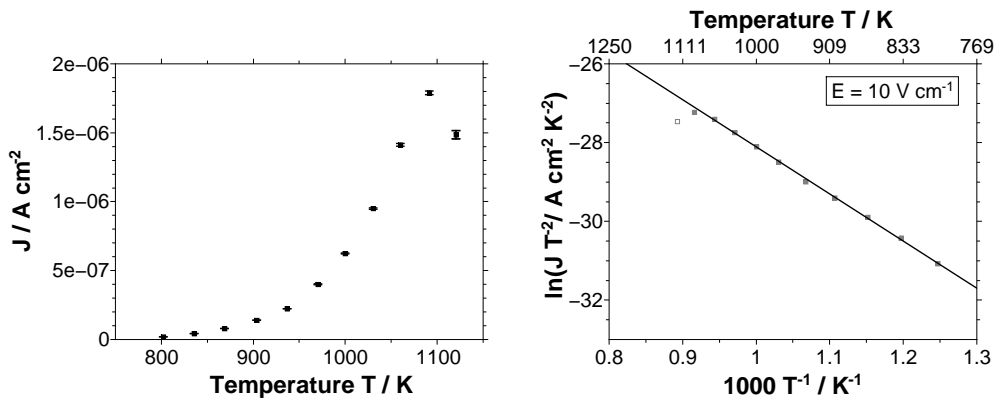


Abbildung A.10: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsAlSiO_4$.

Tabelle A.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen A.6-A.10.

Emittermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$LiAlSiO_4$ (A.6)	-27.006 ± 0.140	-6.788 ± 0.114	0.999
$NaAlSiO_4$ (A.7)	-23.114 ± 0.273	-8.900 ± 0.241	0.994
$KAlSiO_4$ (A.8)	-18.009 ± 0.376	-13.266 ± 0.408	0.969
$RbAlSiO_4$ (A.9)	-15.559 ± 0.190	-14.451 ± 0.197	0.993
$CsAlSiO_4$ (A.10)	-11.966 ± 0.136	-16.141 ± 0.147	0.985

A.3 $CsMSi_2O_6$ mit $M = B, Ga, Fe$

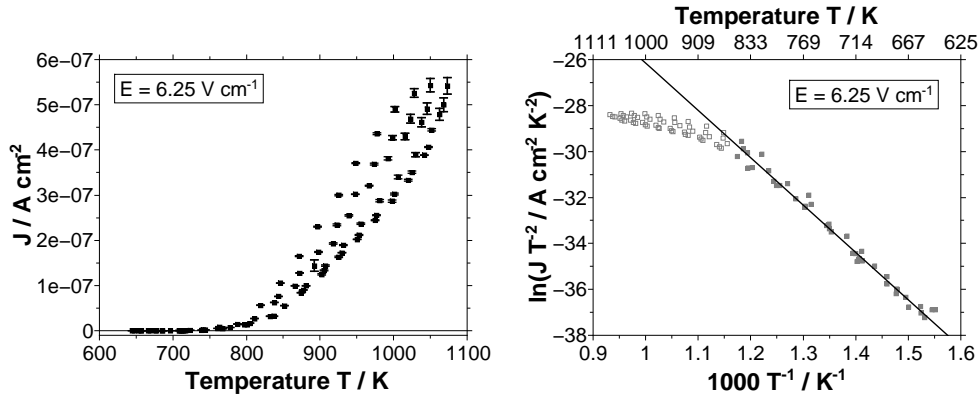


Abbildung A.11: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsBSi_2O_6$.

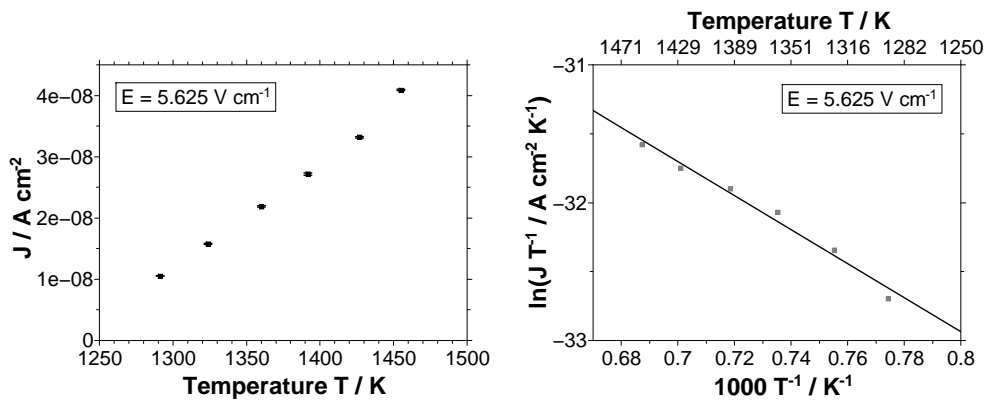


Abbildung A.12: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsGaSi_2O_6$.

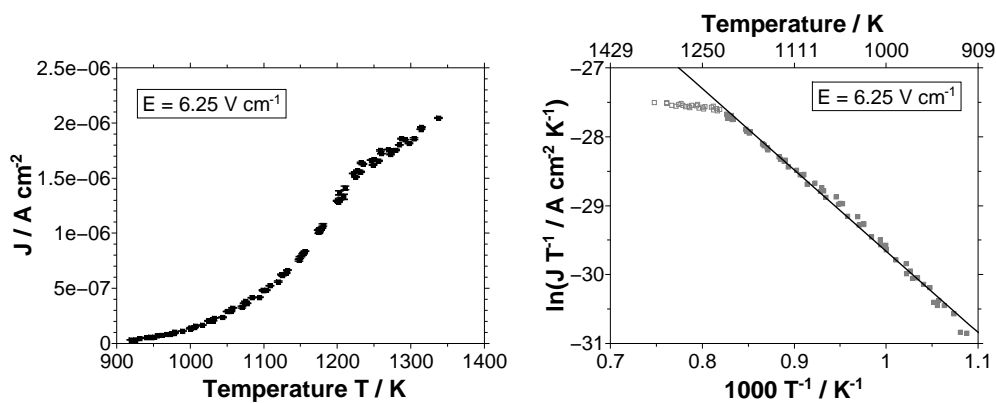


Abbildung A.13: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsFeSi_2O_6$.

Tabelle A.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen A.11-A.13.

Emittermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$CsBSi_2O_6$ (A.11)	-20.614 ± 0.367	-5.534 ± 0.496	0.987
$CsGaSi_2O_6$ (A.12)	-12.335 ± 0.853	-23.068 ± 0.622	0.969
$CsFeSi_2O_6$ (A.13)	-11.804 ± 0.119	-17.857 ± 0.113	0.994

A.4 $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$

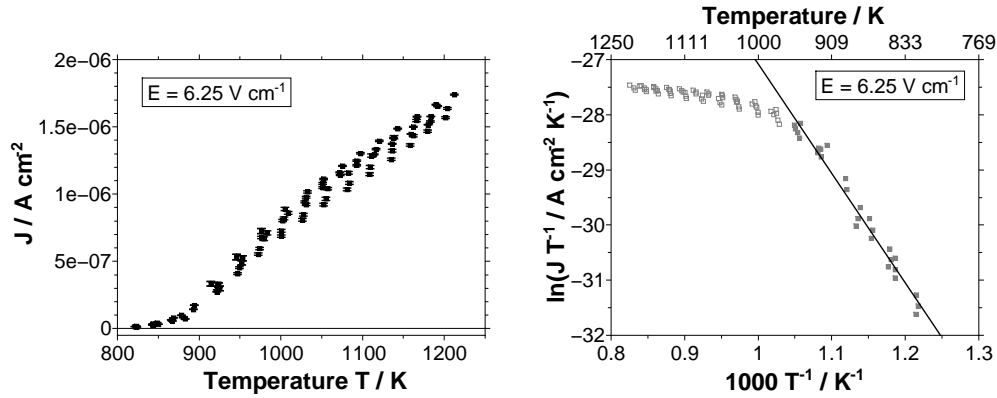


Abbildung A.14: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsBGe_2O_6$.

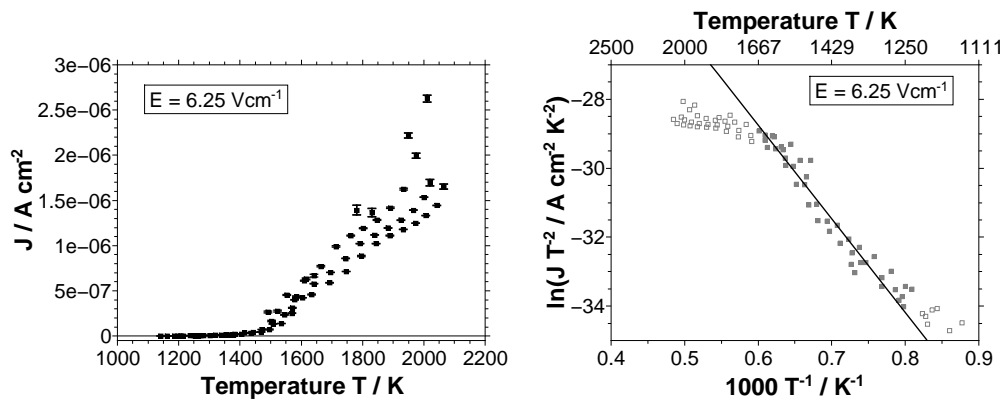


Abbildung A.15: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsAlGe_2O_6$.

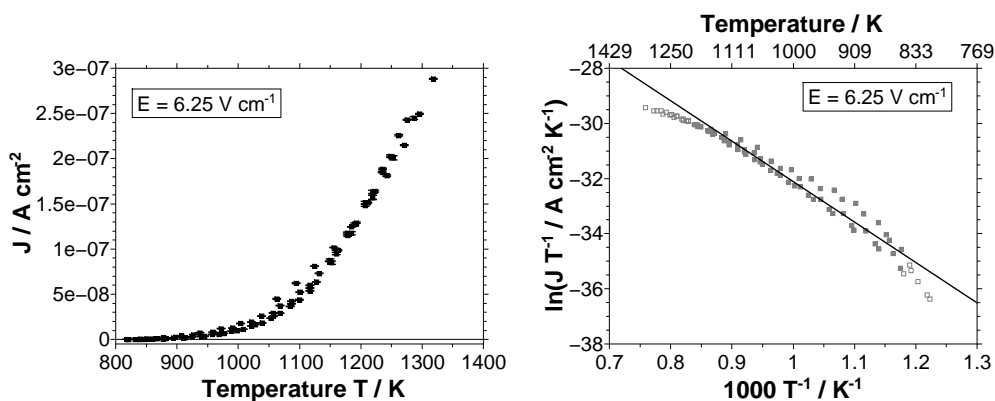


Abbildung A.16: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsGaGe_2O_6$.

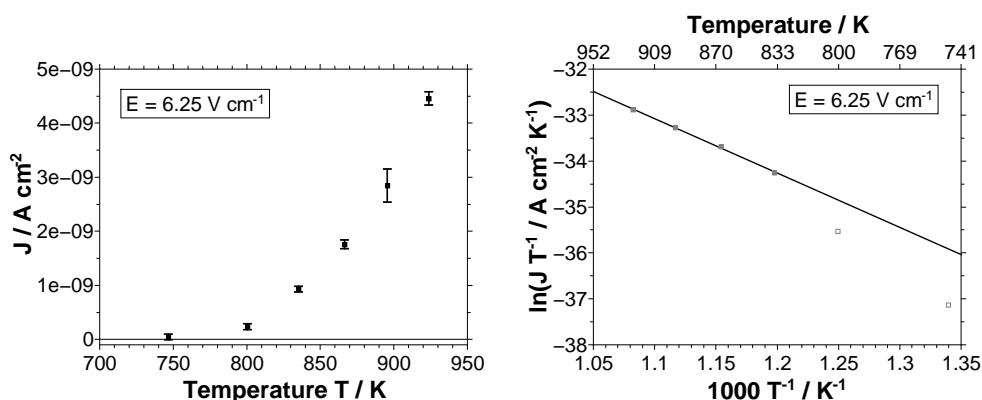


Abbildung A.17: Darstellungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach Richardson-Dushman aus $CsFeGe_2O_6$.

Tabelle A.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen A.14-A.17.

Emittermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$CsBGe_2O_6$ (A.14)	-19.858 ± 0.634	-7.220 ± 0.718	0.973
$CsAlGe_2O_6$ (A.15)	-26.156 ± 0.990	-13.740 ± 0.683	0.990
$CsGaGe_2O_6$ (A.16)	-14.664 ± 0.384	-17.446 ± 0.390	0.962
$CsFeGe_2O_6$ (A.17)	-11.831 ± 0.328	-20.064 ± 0.374	0.995

B Auswertung nach Child-Langmuir

In diesem Anhang sind die Auftragungen zur Bestimmung der Materialkonstante κ und des x-Offsets aus den Messungen bei kleinen elektrischen Feldern zusammengefasst.

B.1 $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

B.1.1 $LiAlSi_2O_6$

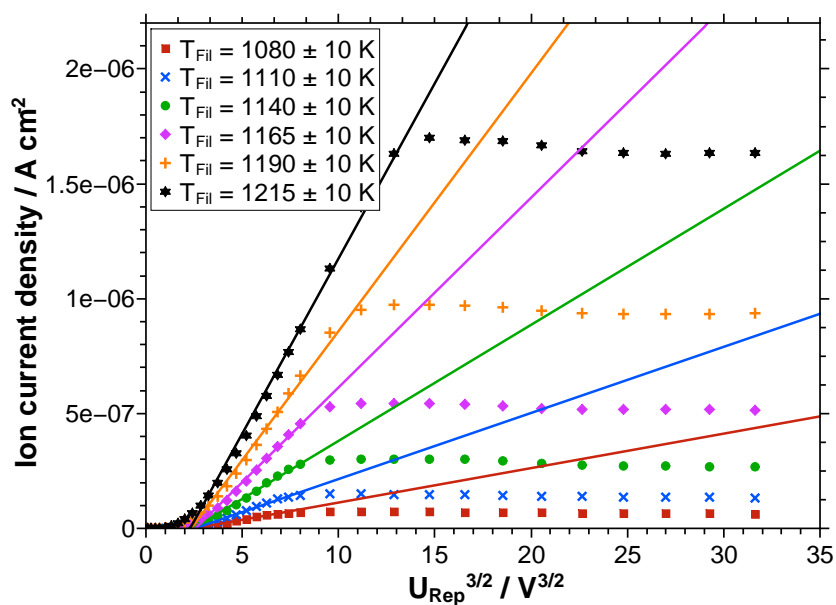


Abbildung B.1: Child-Langmuir-Auftragung für $LiAlSi_2O_6$.

Tabelle B.1: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.1.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1080 ± 10	$(1.455 \pm 0.048) \cdot 10^{-8}$	$(-4.187 \pm 0.255) \cdot 10^{-8}$	0.990
1110 ± 10	$(2.792 \pm 0.083) \cdot 10^{-8}$	$(-8.180 \pm 0.474) \cdot 10^{-8}$	0.991
1140 ± 10	$(5.334 \pm 0.129) \cdot 10^{-8}$	$(-1.684 \pm 0.076) \cdot 10^{-7}$	0.995
1165 ± 10	$(7.998 \pm 0.203) \cdot 10^{-8}$	$(-2.406 \pm 0.123) \cdot 10^{-7}$	0.993
1190 ± 10	$(1.158 \pm 0.026) \cdot 10^{-7}$	$(-3.479 \pm 0.168) \cdot 10^{-7}$	0.994
1215 ± 10	$(1.505 \pm 0.026) \cdot 10^{-7}$	$(-4.327 \pm 0.195) \cdot 10^{-7}$	0.995

B.1.2 $NaAlSi_2O_6$

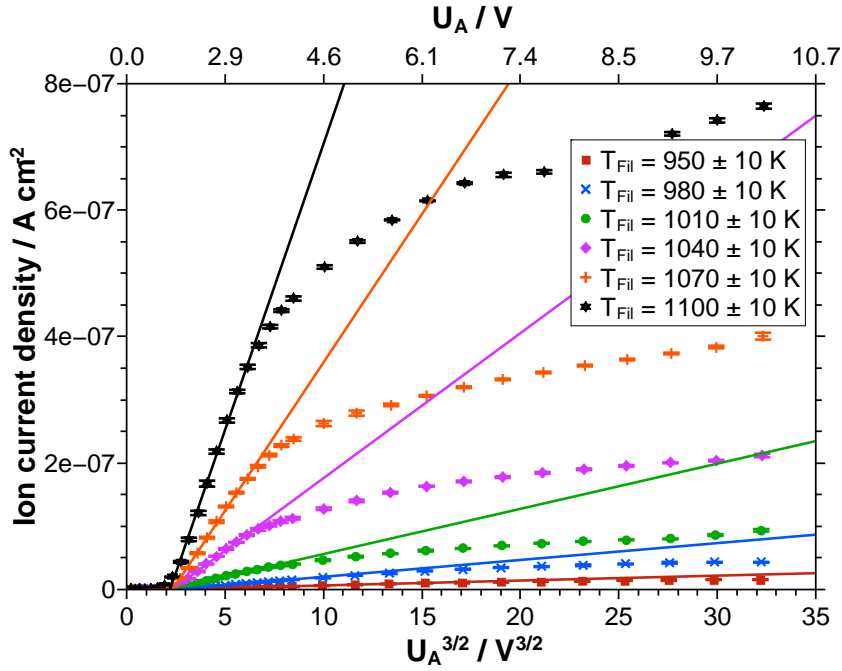


Abbildung B.2: Child-Langmuir-Auftragung für $NaAlSi_2O_6$.

Tabelle B.2: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.2.

Temperatur T / K	m	b	R^2
950 ± 10	$(7.774 \pm 0.857) \cdot 10^{-10}$	$(-1.338 \pm 0.573) \cdot 10^{-9}$	0.988
980 ± 10	$(2.663 \pm 0.163) \cdot 10^{-9}$	$(-6.480 \pm 1.021) \cdot 10^{-9}$	0.996
1010 ± 10	$(7.146 \pm 0.184) \cdot 10^{-9}$	$(-1.531 \pm 0.090) \cdot 10^{-8}$	0.994
1040 ± 10	$(2.293 \pm 0.030) \cdot 10^{-8}$	$(-5.319 \pm 0.140) \cdot 10^{-8}$	0.997
1070 ± 10	$(4.688 \pm 0.037) \cdot 10^{-8}$	$(-1.097 \pm 0.017) \cdot 10^{-7}$	0.994
1100 ± 10	$(9.048 \pm 0.044) \cdot 10^{-8}$	$(-2.000 \pm 0.016) \cdot 10^{-7}$	0.997

B.1.3 $KAlSi_2O_6$

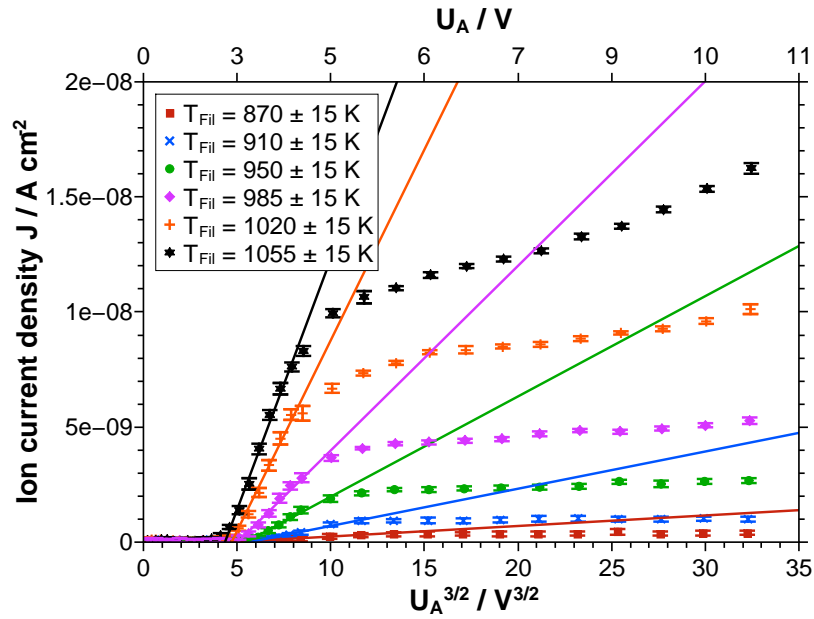


Abbildung B.3: Child-Langmuir-Auftragung für $KAlSi_2O_6$.

Tabelle B.3: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.3.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1125 ± 15	$(1.167 \pm 0.041) \cdot 10^{-9}$	$(-4.352 \pm 0.245) \cdot 10^{-9}$	0.984
1150 ± 10	$(2.013 \pm 0.047) \cdot 10^{-9}$	$(-7.715 \pm 0.294) \cdot 10^{-9}$	0.988
1175 ± 10	$(3.132 \pm 0.063) \cdot 10^{-9}$	$(-1.210 \pm 0.040) \cdot 10^{-8}$	0.988
1200 ± 10	$(4.662 \pm 0.057) \cdot 10^{-9}$	$(-1.746 \pm 0.039) \cdot 10^{-8}$	0.991
1225 ± 10	$(6.110 \pm 0.067) \cdot 10^{-9}$	$(-2.292 \pm 0.050) \cdot 10^{-8}$	0.994
1255 ± 15	$(9.165 \pm 0.125) \cdot 10^{-9}$	$(-3.508 \pm 0.087) \cdot 10^{-8}$	0.991

B.1.4 $RbAlSi_2O_6$

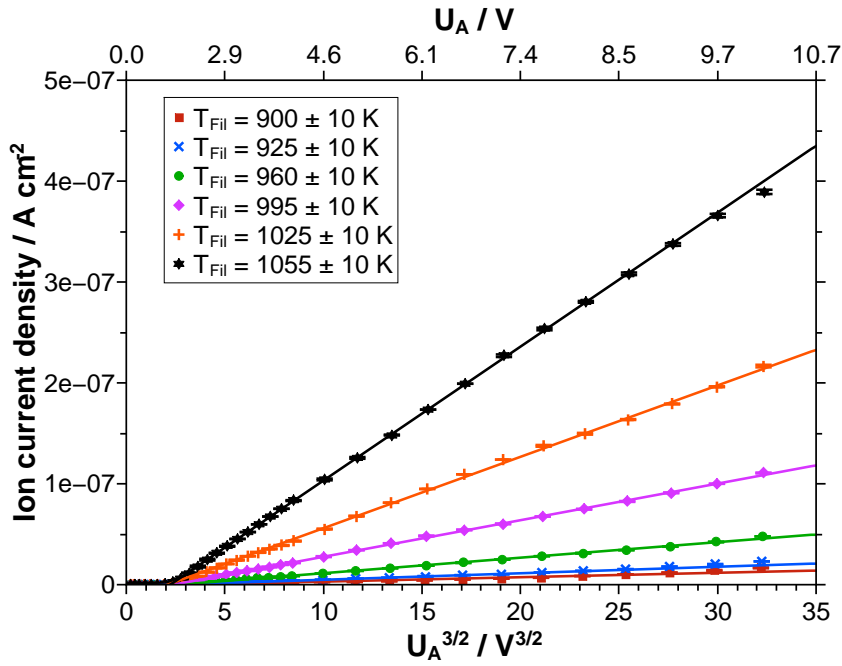


Abbildung B.4: Child-Langmuir-Auftragung für $RbAlSi_2O_6$.

Tabelle B.4: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.4.

Temperatur T / K	m	b	R^2
900 ± 10	$(4.390 \pm 0.032) \cdot 10^{-10}$	$(-1.385 \pm 0.048) \cdot 10^{-9}$	0.959
925 ± 10	$(6.450 \pm 0.047) \cdot 10^{-10}$	$(-1.598 \pm 0.063) \cdot 10^{-9}$	0.998
960 ± 10	$(1.539 \pm 0.004) \cdot 10^{-9}$	$(-4.030 \pm 0.068) \cdot 10^{-9}$	0.999
995 ± 10	$(3.627 \pm 0.005) \cdot 10^{-9}$	$(-8.650 \pm 0.083) \cdot 10^{-9}$	0.9997
1025 ± 10	$(7.077 \pm 0.005) \cdot 10^{-9}$	$(-1.484 \pm 0.010) \cdot 10^{-8}$	0.999
1055 ± 10	$(1.328 \pm 0.001) \cdot 10^{-8}$	$(-2.965 \pm 0.153) \cdot 10^{-8}$	0.9999

B.1.5 $CsAlSi_2O_6$

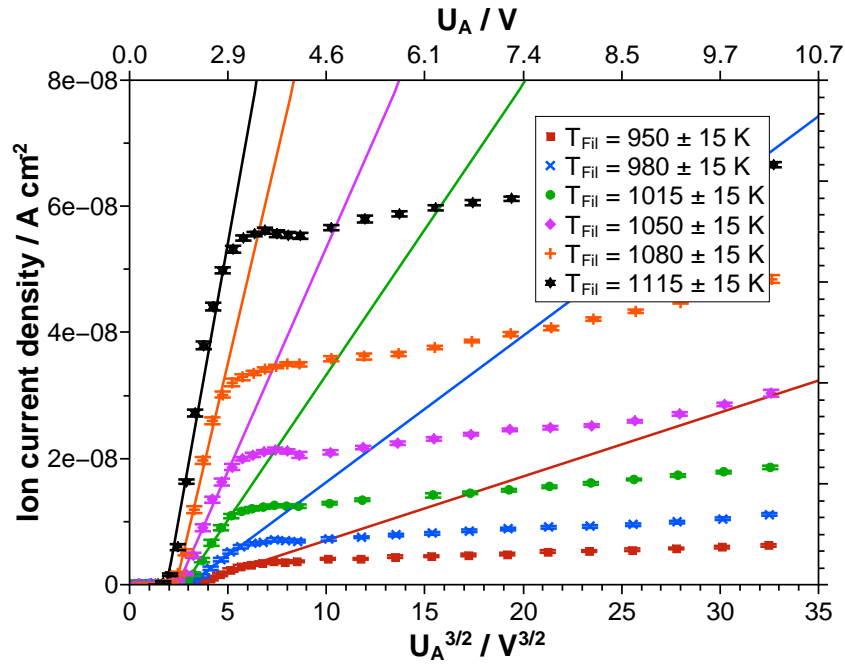


Abbildung B.5: Child-Langmuir-Auftragung für $CsAlSi_2O_6$.

Tabelle B.5: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.5.

Temperatur T / K	m	b	R^2
950 ± 15	$(1.014 \pm 0.083) \cdot 10^{-9}$	$(-3.110 \pm 0.435) \cdot 10^{-9}$	0.951
980 ± 15	$(2.321 \pm 0.103) \cdot 10^{-9}$	$(-6.946 \pm 0.464) \cdot 10^{-9}$	0.987
1015 ± 15	$(4.606 \pm 0.224) \cdot 10^{-9}$	$(-1.276 \pm 0.090) \cdot 10^{-8}$	0.984
1050 ± 15	$(7.089 \pm 0.410) \cdot 10^{-9}$	$(-1.741 \pm 0.159) \cdot 10^{-8}$	0.975
1080 ± 15	$(1.330 \pm 0.071) \cdot 10^{-8}$	$(-3.132 \pm 0.256) \cdot 10^{-8}$	0.981
1115 ± 15	$(1.750 \pm 0.130) \cdot 10^{-8}$	$(-3.329 \pm 0.487) \cdot 10^{-8}$	0.955

B.2 $MA\text{SiO}_4$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

B.2.1 LiAlSiO_4

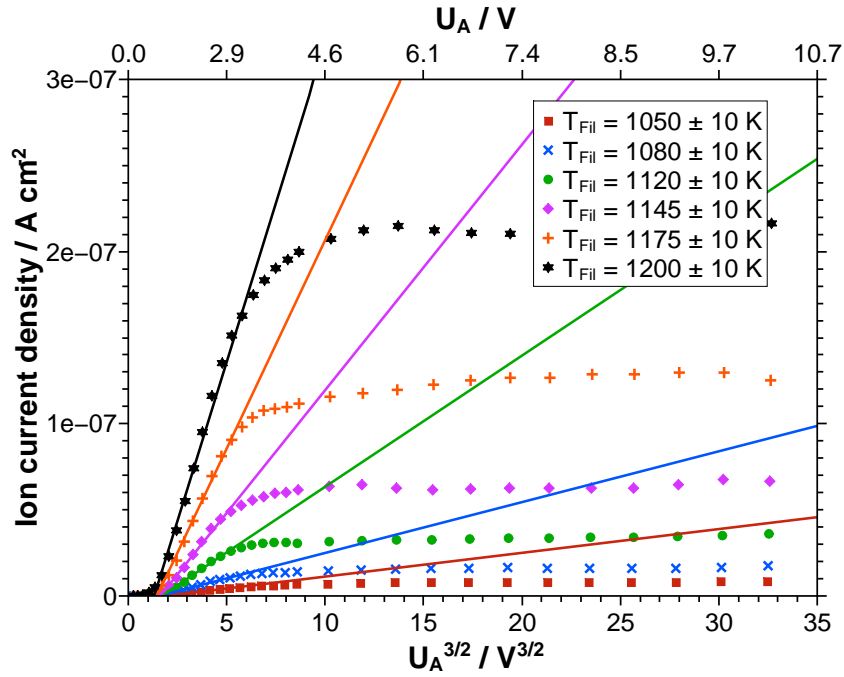


Abbildung B.6: Child-Langmuir-Auftragung für LiAlSiO_4 .

Tabelle B.6: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.6.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1050 ± 10	$(1.380 \pm 0.047) \cdot 10^{-9}$	$(-2.572 \pm 0.194) \cdot 10^{-9}$	0.990
1080 ± 10	$(2.952 \pm 0.151) \cdot 10^{-9}$	$(-4.543 \pm 0.621) \cdot 10^{-9}$	0.978
1120 ± 10	$(7.619 \pm 0.218) \cdot 10^{-9}$	$(-1.279 \pm 0.081) \cdot 10^{-8}$	0.993
1145 ± 10	$(1.426 \pm 0.049) \cdot 10^{-8}$	$(-2.311 \pm 0.180) \cdot 10^{-8}$	0.990
1175 ± 10	$(2.450 \pm 0.072) \cdot 10^{-8}$	$(-3.540 \pm 0.246) \cdot 10^{-8}$	0.991
1200 ± 10	$(3.691 \pm 0.112) \cdot 10^{-8}$	$(-4.864 \pm 0.447) \cdot 10^{-8}$	0.989

B.2.2 $NaAlSiO_4$

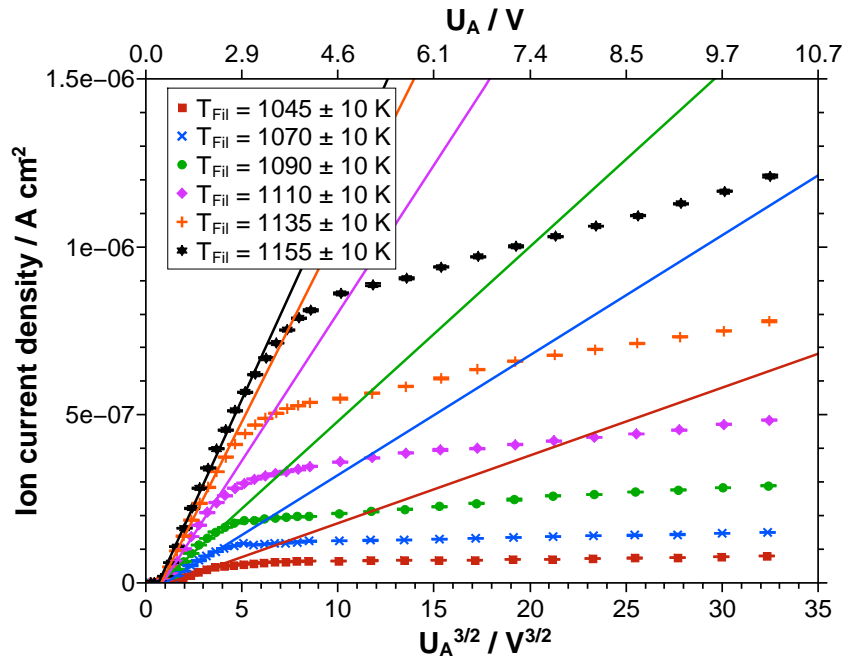


Abbildung B.7: Child-Langmuir-Auftragung für $NaAlSiO_4$.

Tabelle B.7: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.7.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1075 ± 10	$(2.017 \pm 0.008) \cdot 10^{-8}$	$(-2.410 \pm 0.018) \cdot 10^{-8}$	0.994
1105 ± 10	$(3.567 \pm 0.006) \cdot 10^{-8}$	$(-3.588 \pm 0.015) \cdot 10^{-8}$	0.988
1125 ± 10	$(5.196 \pm 0.044) \cdot 10^{-8}$	$(-3.860 \pm 0.126) \cdot 10^{-8}$	0.974
1160 ± 10	$(8.798 \pm 0.053) \cdot 10^{-8}$	$(-7.623 \pm 0.135) \cdot 10^{-8}$	0.992
1185 ± 10	$(1.138 \pm 0.004) \cdot 10^{-7}$	$(-8.937 \pm 0.103) \cdot 10^{-8}$	0.995
1210 ± 10	$(1.256 \pm 0.003) \cdot 10^{-7}$	$(-8.220 \pm 0.110) \cdot 10^{-8}$	0.991

B.2.3 $KAlSiO_4$

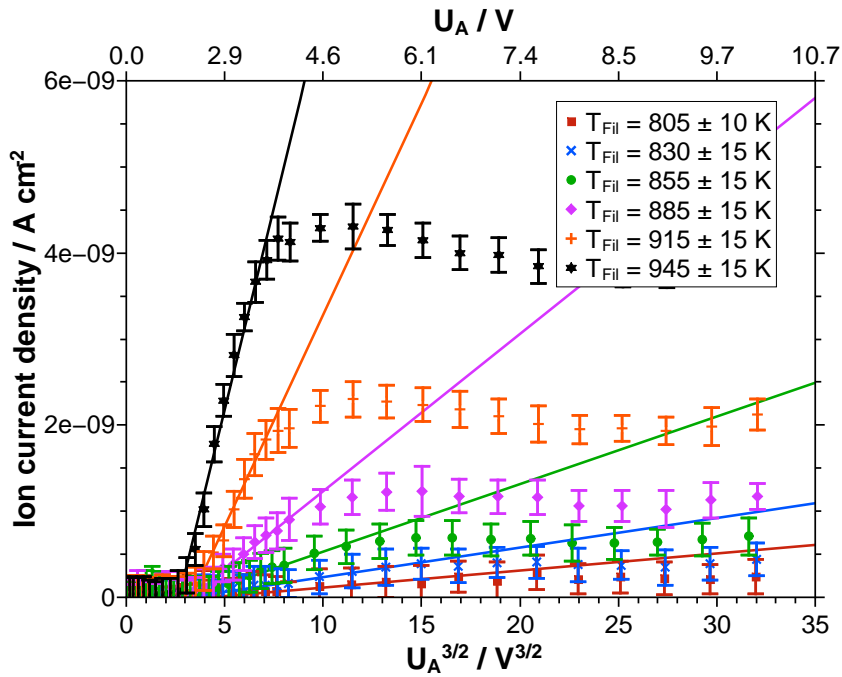


Abbildung B.8: Child-Langmuir-Auftragung für $KAlSiO_4$.

Tabelle B.8: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.8.

Temperatur T / K	m	b	R^2
870 ± 10	$(1.983 \pm 0.481) \cdot 10^{-11}$	$(-8.563 \pm 4.190) \cdot 10^{-11}$	0.611
900 ± 15	$(3.435 \pm 0.227) \cdot 10^{-11}$	$(-1.092 \pm 0.209) \cdot 10^{-10}$	0.953
930 ± 15	$(7.849 \pm 0.322) \cdot 10^{-11}$	$(-2.546 \pm 0.232) \cdot 10^{-10}$	0.983
960 ± 15	$(1.827 \pm 0.787) \cdot 10^{-10}$	$(-5.956 \pm 0.487) \cdot 10^{-10}$	0.983
990 ± 15	$(4.911 \pm 0.235) \cdot 10^{-10}$	$(-1.629 \pm 0.126) \cdot 10^{-9}$	0.981
1015 ± 15	$(9.378 \pm 0.407) \cdot 10^{-10}$	$(-2.509 \pm 0.203) \cdot 10^{-9}$	0.981

B.2.4 $RbAlSiO_4$

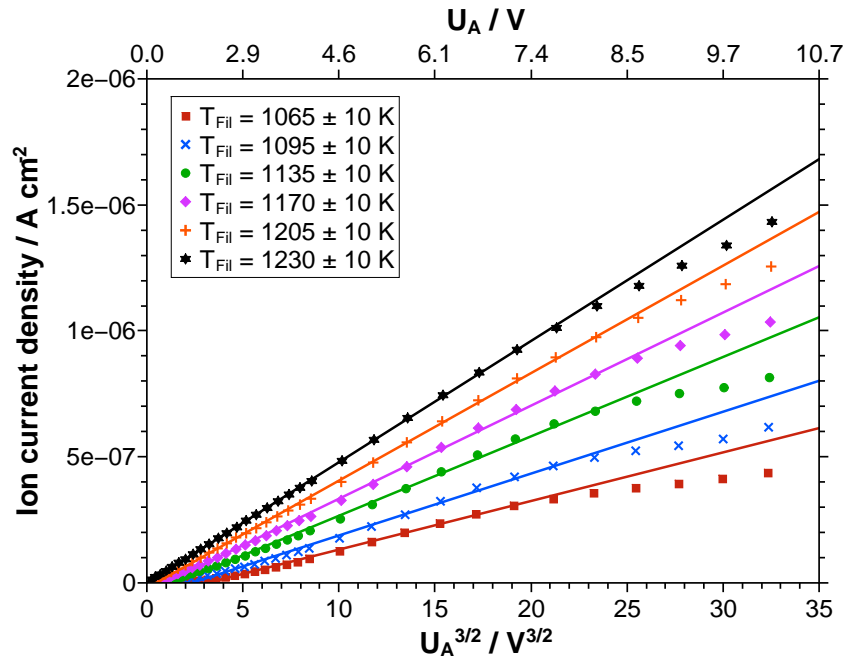


Abbildung B.9: Child-Langmuir-Auftragung für $RbAlSiO_4$.

Tabelle B.9: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.9.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1065 ± 10	$(1.929 \pm 0.029) \cdot 10^{-8}$	$(-6.074 \pm 0.296) \cdot 10^{-8}$	0.996
1095 ± 10	$(2.455 \pm 0.048) \cdot 10^{-8}$	$(-5.730 \pm 0.456) \cdot 10^{-8}$	0.993
1135 ± 10	$(3.150 \pm 0.048) \cdot 10^{-8}$	$(-4.862 \pm 0.440) \cdot 10^{-8}$	0.995
1170 ± 10	$(3.694 \pm 0.039) \cdot 10^{-8}$	$(-3.551 \pm 0.344) \cdot 10^{-8}$	0.998
1205 ± 10	$(4.265 \pm 0.028) \cdot 10^{-8}$	$(-2.061 \pm 0.246) \cdot 10^{-8}$	0.999
1230 ± 10	$(4.810 \pm 0.011) \cdot 10^{-8}$	$(-2.218 \pm 0.893) \cdot 10^{-9}$	0.9999

B.2.5 $CsAlSiO_4$

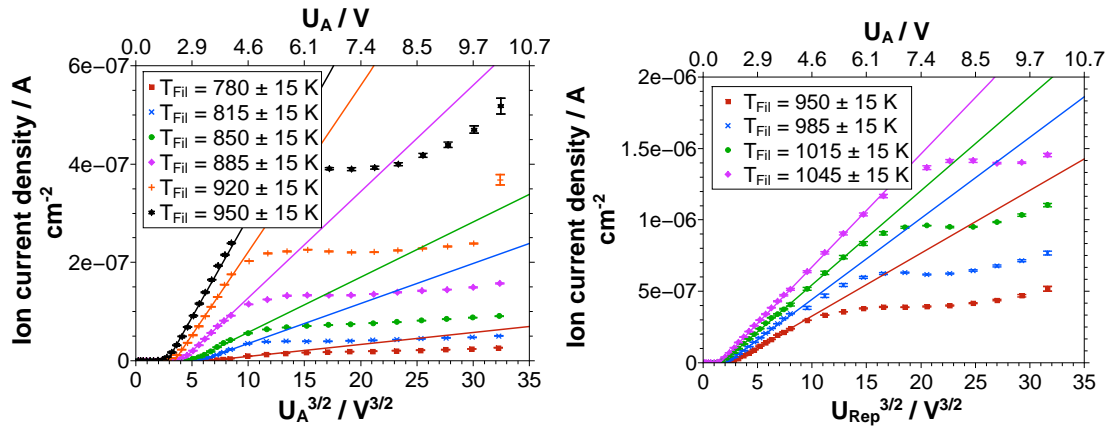


Abbildung B.10: Child-Langmuir-Auftragung für $CsAlSiO_4$.

Tabelle B.10: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.10.

Temperatur T / K	m	b	R^2
780 ± 15	$(2.433 \pm 0.097) \cdot 10^{-9}$	$(-1.594 \pm 0.073) \cdot 10^{-8}$	0.983
815 ± 15	$(8.136 \pm 0.152) \cdot 10^{-9}$	$(-4.627 \pm 0.105) \cdot 10^{-8}$	0.994
850 ± 15	$(1.122 \pm 0.013) \cdot 10^{-8}$	$(-5.455 \pm 0.090) \cdot 10^{-8}$	0.985
885 ± 15	$(2.161 \pm 0.026) \cdot 10^{-8}$	$(-8.819 \pm 0.170) \cdot 10^{-8}$	0.997
920 ± 15	$(3.381 \pm 0.012) \cdot 10^{-8}$	$(-1.166 \pm 0.011) \cdot 10^{-7}$	0.994
950 ± 15	$(4.060 \pm 0.039) \cdot 10^{-8}$	$(-1.144 \pm 0.014) \cdot 10^{-7}$	0.999
985 ± 15	$(5.400 \pm 0.030) \cdot 10^{-8}$	$(-1.335 \pm 0.011) \cdot 10^{-7}$	0.999
1015 ± 15	$(6.401 \pm 0.023) \cdot 10^{-8}$	$(-1.344 \pm 0.009) \cdot 10^{-7}$	0.9999
1045 ± 15	$(7.591 \pm 0.019) \cdot 10^{-8}$	$(-1.429 \pm 0.007) \cdot 10^{-7}$	0.9999

B.3 $CsMSi_2O_6$ mit $M = B, Ga, Fe$

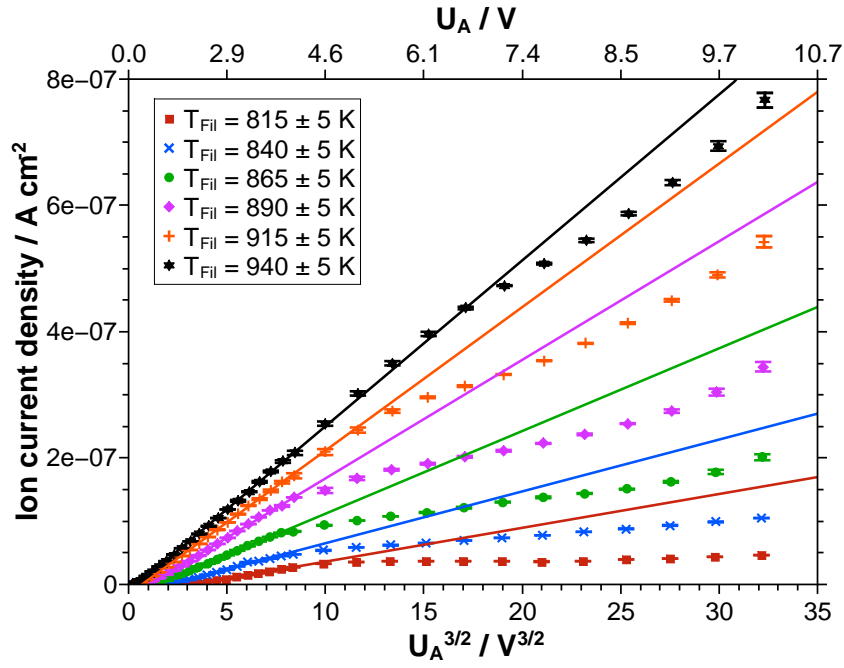
 B.3.1 $CsBSi_2O_6$

 Abbildung B.11: Child-Langmuir-Auftragung für $CsBSi_2O_6$.

Tabelle B.11: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.11.

Temperatur T / K	m	b	R^2
815 ± 5	$(5.354 \pm 0.038) \cdot 10^{-9}$	$(-1.744 \pm 0.022) \cdot 10^{-8}$	0.997
840 ± 5	$(8.206 \pm 0.032) \cdot 10^{-9}$	$(-1.684 \pm 0.017) \cdot 10^{-8}$	0.984
865 ± 5	$(1.309 \pm 0.011) \cdot 10^{-8}$	$(-1.893 \pm 0.034) \cdot 10^{-8}$	0.9997
890 ± 5	$(1.877 \pm 0.012) \cdot 10^{-8}$	$(-1.991 \pm 0.035) \cdot 10^{-8}$	0.9997
915 ± 5	$(2.272 \pm 0.009) \cdot 10^{-8}$	$(-1.529 \pm 0.025) \cdot 10^{-8}$	0.9999
940 ± 5	$(2.626 \pm 0.008) \cdot 10^{-8}$	$(-1.223 \pm 0.019) \cdot 10^{-8}$	0.9999

B.3.2 $CsGaSi_2O_6$

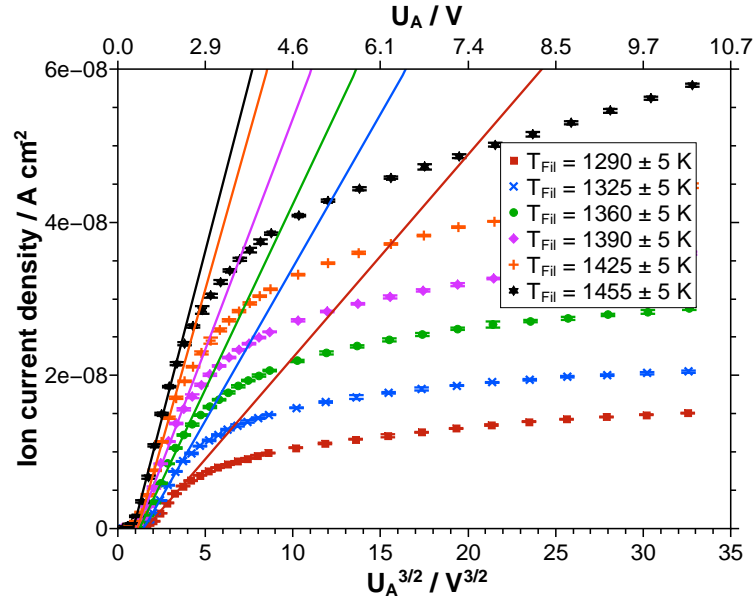


Abbildung B.12: Child-Langmuir-Auftragung für $CsGaSi_2O_6$.

Tabelle B.12: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.12.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1290 ± 5	$(2.650 \pm 0.030) \cdot 10^{-9}$	$(-4.169 \pm 0.085) \cdot 10^{-9}$	0.989
1325 ± 5	$(4.002 \pm 0.063) \cdot 10^{-9}$	$(-5.911 \pm 0.158) \cdot 10^{-9}$	0.992
1360 ± 5	$(4.837 \pm 0.072) \cdot 10^{-9}$	$(-5.973 \pm 0.195) \cdot 10^{-9}$	0.982
1390 ± 5	$(6.026 \pm 0.056) \cdot 10^{-9}$	$(-6.704 \pm 0.145) \cdot 10^{-9}$	0.977
1425 ± 5	$(8.105 \pm 0.077) \cdot 10^{-9}$	$(-9.247 \pm 0.164) \cdot 10^{-9}$	0.990
1455 ± 5	$(8.813 \pm 0.099) \cdot 10^{-9}$	$(-7.791 \pm 0.239) \cdot 10^{-9}$	0.990

B.3.3 $CsFeSi_2O_6$

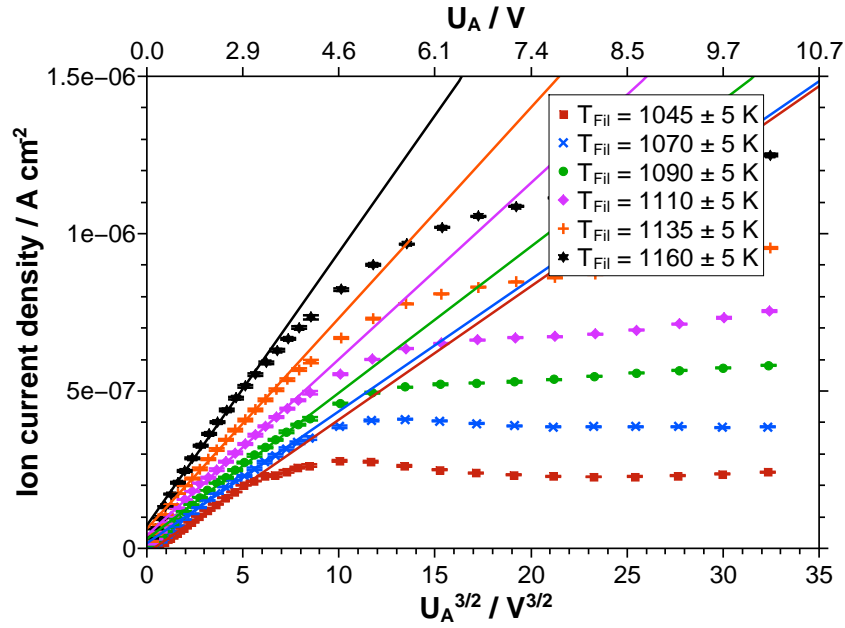


Abbildung B.13: Child-Langmuir-Auftragung für $CsFeSi_2O_6$.

Tabelle B.13: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.13.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1045 ± 5	$(4.329 \pm 0.032) \cdot 10^{-8}$	$(-1.485 \pm 0.117) \cdot 10^{-8}$	0.996
1070 ± 5	$(4.194 \pm 0.022) \cdot 10^{-8}$	$(1.631 \pm 0.117) \cdot 10^{-8}$	0.994
1090 ± 5	$(4.647 \pm 0.018) \cdot 10^{-8}$	$(2.962 \pm 0.111) \cdot 10^{-8}$	0.995
1110 ± 5	$(5.600 \pm 0.024) \cdot 10^{-8}$	$(4.117 \pm 0.122) \cdot 10^{-8}$	0.994
1135 ± 5	$(6.692 \pm 0.027) \cdot 10^{-8}$	$(6.251 \pm 0.127) \cdot 10^{-8}$	0.995
1160 ± 5	$(8.683 \pm 0.031) \cdot 10^{-8}$	$(7.313 \pm 0.123) \cdot 10^{-8}$	0.988

B.4 $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$

B.4.1 $CsBGe_2O_6$

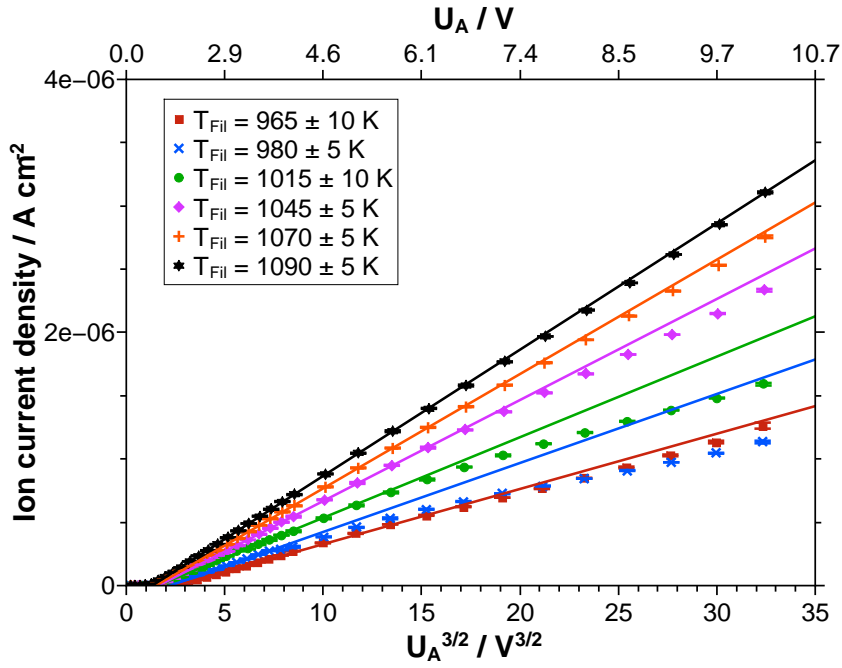


Abbildung B.14: Child-Langmuir-Auftragung für $CsBGe_2O_6$.

Tabelle B.14: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.14.

Temperatur T / K	m	b	R^2
965 ± 10	$(4.365 \pm 0.099) \cdot 10^{-8}$	$(-1.093 \pm 0.043) \cdot 10^{-7}$	0.999
980 ± 5	$(5.452 \pm 0.076) \cdot 10^{-8}$	$(-1.214 \pm 0.038) \cdot 10^{-7}$	0.9997
1015 ± 10	$(6.370 \pm 0.063) \cdot 10^{-8}$	$(-1.015 \pm 0.040) \cdot 10^{-7}$	0.997
1045 ± 5	$(7.985 \pm 0.038) \cdot 10^{-8}$	$(-1.305 \pm 0.024) \cdot 10^{-7}$	0.9998
1070 ± 5	$(9.038 \pm 0.033) \cdot 10^{-8}$	$(-1.359 \pm 0.020) \cdot 10^{-7}$	0.9998
1090 ± 5	$(9.976 \pm 0.025) \cdot 10^{-8}$	$(-1.311 \pm 0.015) \cdot 10^{-7}$	0.9999

B.4.2 $CsAlGe_2O_6$

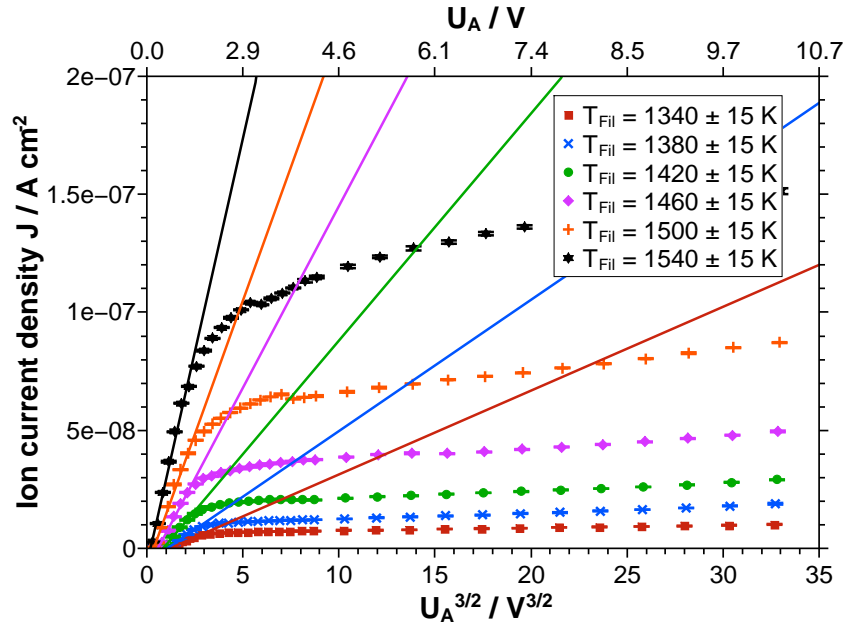


Abbildung B.15: Child-Langmuir-Auftragung für $CsAlGe_2O_6$.

Tabelle B.15: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.15.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1340 ± 15	$(3.552 \pm 0.115) \cdot 10^{-9}$	$(-4.204 \pm 0.263) \cdot 10^{-9}$	0.951
1380 ± 15	$(5.561 \pm 0.125) \cdot 10^{-9}$	$(-5.915 \pm 0.246) \cdot 10^{-9}$	0.980
1420 ± 15	$(9.619 \pm 0.119) \cdot 10^{-9}$	$(-8.168 \pm 0.189) \cdot 10^{-9}$	0.989
1460 ± 15	$(1.540 \pm 0.011) \cdot 10^{-8}$	$(-8.981 \pm 0.172) \cdot 10^{-9}$	0.982
1500 ± 15	$(2.262 \pm 0.011) \cdot 10^{-8}$	$(-8.162 \pm 0.153) \cdot 10^{-9}$	0.968
1540 ± 15	$(3.613 \pm 0.042) \cdot 10^{-8}$	$(-6.993 \pm 0.597) \cdot 10^{-9}$	0.972

B.4.3 $CsGaGe_2O_6$

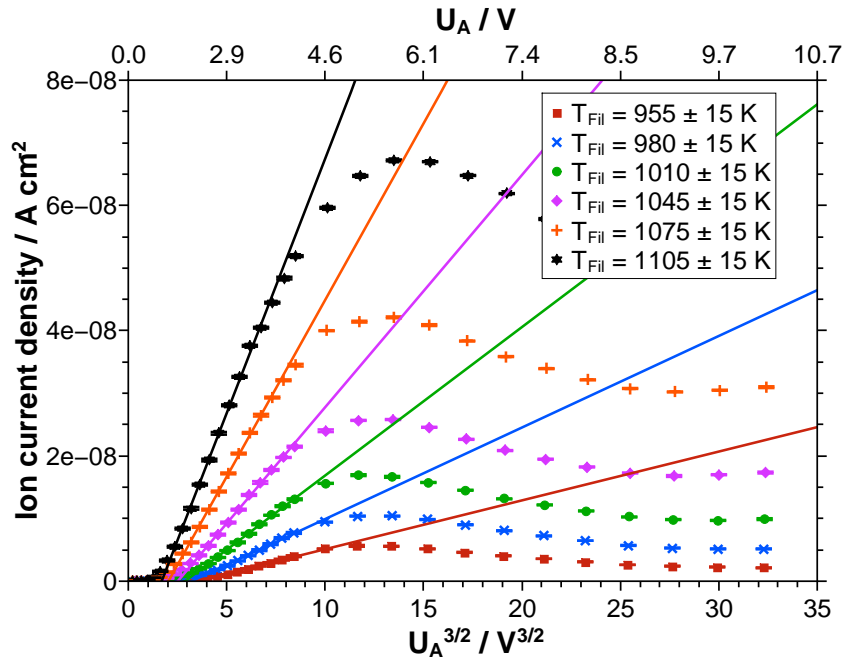


Abbildung B.16: Child-Langmuir-Auftragung für $CsGaGe_2O_6$.

Tabelle B.16: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.16.

Temperatur T / K	m	b	R^2
955 ± 15	$(7.796 \pm 0.112) \cdot 10^{-10}$	$(-2.686 \pm 0.071) \cdot 10^{-9}$	0.987
980 ± 15	$(1.462 \pm 0.013) \cdot 10^{-9}$	$(-4.696 \pm 0.079) \cdot 10^{-9}$	0.994
1010 ± 15	$(2.371 \pm 0.016) \cdot 10^{-9}$	$(-6.832 \pm 0.090) \cdot 10^{-9}$	0.995
1045 ± 15	$(3.709 \pm 0.018) \cdot 10^{-9}$	$(-9.315 \pm 0.097) \cdot 10^{-9}$	0.998
1075 ± 15	$(5.639 \pm 0.018) \cdot 10^{-9}$	$(-1.150 \pm 0.099) \cdot 10^{-8}$	0.998
1105 ± 15	$(8.123 \pm 0.018) \cdot 10^{-9}$	$(-1.377 \pm 0.093) \cdot 10^{-8}$	0.997

B.4.4 $CsFeGe_2O_6$

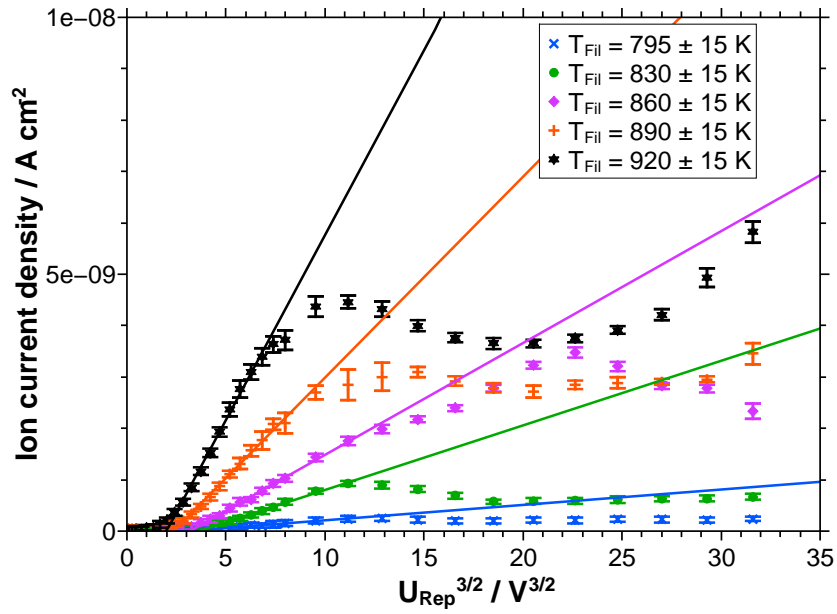


Abbildung B.17: Child-Langmuir-Auftragung für $CsFeGe_2O_6$.

Tabelle B.17: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung B.17.

Temperatur T / K	m	b	R^2
795 ± 15	$(2.955 \pm 0.912) \cdot 10^{-11}$	$(-9.503 \pm 7.606) \cdot 10^{-11}$	0.958
830 ± 15	$(1.238 \pm 0.085) \cdot 10^{-10}$	$(-4.822 \pm 0.640) \cdot 10^{-11}$	0.994
860 ± 15	$(2.140 \pm 0.119) \cdot 10^{-10}$	$(-7.383 \pm 0.806) \cdot 10^{-11}$	0.992
890 ± 15	$(4.074 \pm 0.217) \cdot 10^{-10}$	$(-1.144 \pm 0.129) \cdot 10^{-10}$	0.998
920 ± 15	$(7.274 \pm 0.290) \cdot 10^{-10}$	$(-1.715 \pm 0.138) \cdot 10^{-10}$	0.995

C Auswertung nach Schottky

In diesem Anhang sind die Auftragungen nach Schottky zusammengefasst.

C.1 $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

C.1.1 $LiAlSi_2O_6$

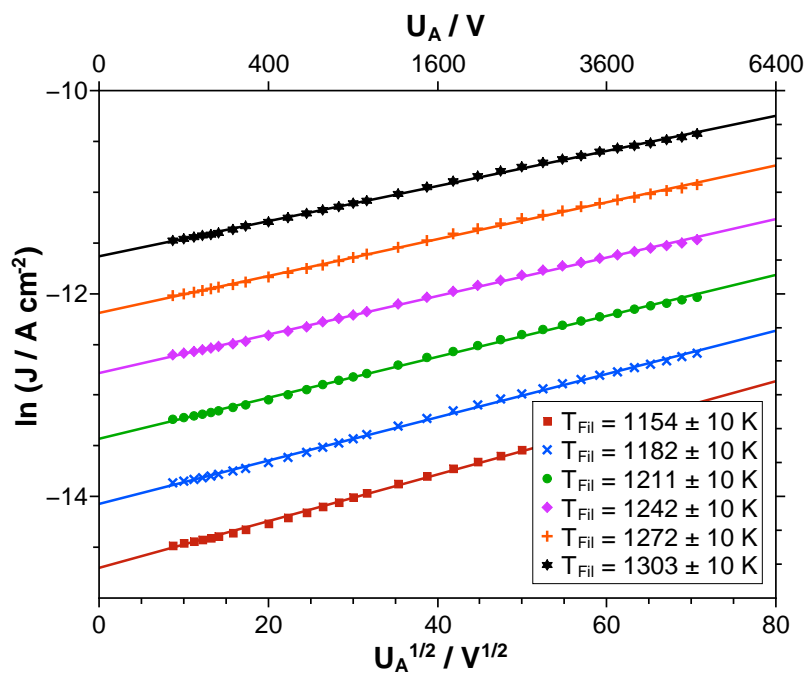


Abbildung C.1: Schottky-Auftragung für $LiAlSi_2O_6$.

Tabelle C.1: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.1.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1154 ± 10	$(2.299 \pm 0.012) \cdot 10^{-2}$	-14.703 ± 0.005	0.999
1182 ± 10	$(2.133 \pm 0.014) \cdot 10^{-2}$	-14.072 ± 0.006	0.999
1211 ± 10	$(2.018 \pm 0.012) \cdot 10^{-2}$	-13.431 ± 0.005	0.999
1242 ± 10	$(1.897 \pm 0.011) \cdot 10^{-2}$	-12.783 ± 0.005	0.999
1272 ± 10	$(1.816 \pm 0.011) \cdot 10^{-2}$	-12.190 ± 0.005	0.999
1303 ± 10	$(1.730 \pm 0.009) \cdot 10^{-2}$	-11.633 ± 0.004	0.999

C.1.2 $NaAlSi_2O_6$

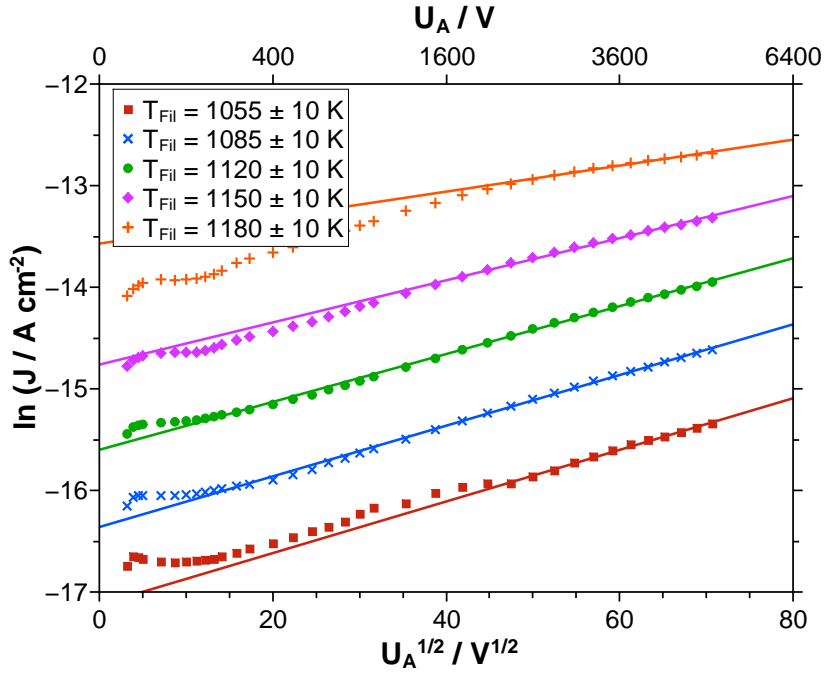


Abbildung C.2: Schottky-Auftragung für $NaAlSi_2O_6$.

Tabelle C.2: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.2.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1025 ± 10			
1055 ± 10	$(2.540 \pm 0.055) \cdot 10^{-2}$	-17.125 ± 0.033	0.994
1085 ± 10	$(2.494 \pm 0.025) \cdot 10^{-2}$	-16.361 ± 0.014	0.998
1120 ± 10	$(2.357 \pm 0.017) \cdot 10^{-2}$	-15.600 ± 0.015	0.998
1150 ± 10	$(2.075 \pm 0.039) \cdot 10^{-2}$	-14.762 ± 0.022	0.994
1180 ± 10	$(1.279 \pm 0.049) \cdot 10^{-2}$	-13.571 ± 0.029	0.982

C.1.3 $KAlSi_2O_6$

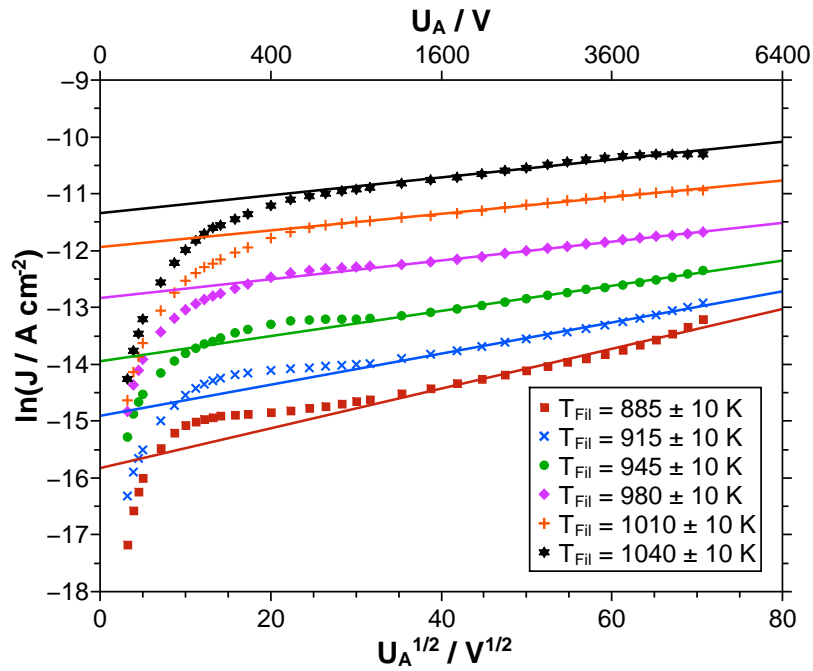


Abbildung C.3: Schottky-Auftragung für $KAlSi_2O_6$.

Tabelle C.3: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.3.

Temperatur T / K	m	b	R^2
885 ± 10	$(3.497 \pm 0.142) \cdot 10^{-2}$	-15.826 ± 0.080	0.974
915 ± 10	$(2.737 \pm 0.057) \cdot 10^{-2}$	-14.907 ± 0.032	0.993
945 ± 10	$(2.213 \pm 0.029) \cdot 10^{-2}$	-13.947 ± 0.016	0.997
980 ± 10	$(1.653 \pm 0.017) \cdot 10^{-2}$	-12.835 ± 0.009	0.998
1010 ± 10	$(1.463 \pm 0.032) \cdot 10^{-2}$	-11.938 ± 0.018	0.992
1040 ± 10	$(1.570 \pm 0.088) \cdot 10^{-2}$	-11.341 ± 0.049	0.952

C.1.4 $RbAlSi_2O_6$

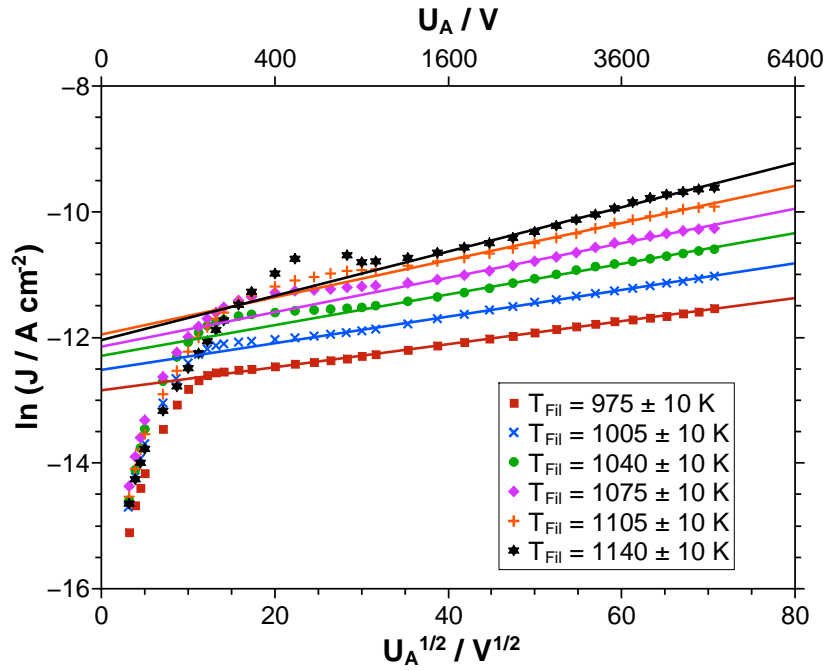


Abbildung C.4: Schottky-Auftragung für $RbAlSi_2O_6$.

Tabelle C.4: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.4.

Temperatur T / K	m	b	R^2
975 ± 10	$(1.835 \pm 0.019) \cdot 10^{-2}$	-12.843 ± 0.011	0.998
1010 ± 10	$(2.121 \pm 0.020) \cdot 10^{-2}$	-12.518 ± 0.011	0.999
1040 ± 10	$(2.441 \pm 0.040) \cdot 10^{-2}$	-12.294 ± 0.022	0.996
1075 ± 10	$(2.743 \pm 0.051) \cdot 10^{-2}$	-12.148 ± 0.028	0.995
1105 ± 10	$(2.957 \pm 0.057) \cdot 10^{-2}$	-11.955 ± 0.031	0.994
1140 ± 10	$(3.522 \pm 0.086) \cdot 10^{-2}$	-12.044 ± 0.046	0.991

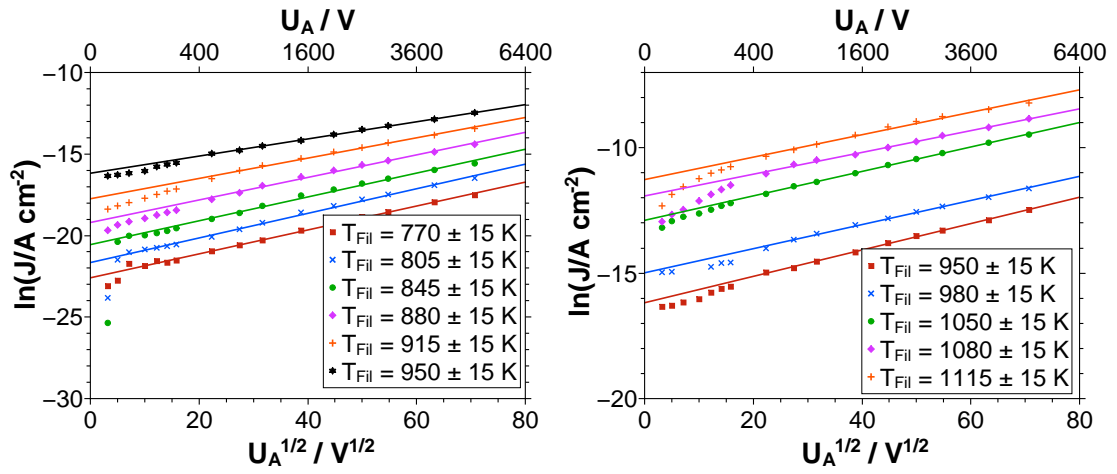
C.1.5 $CsAlSi_2O_6$

 Abbildung C.5: Schottky-Auftragung für $CsAlSi_2O_6$.

Tabelle C.5: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.5.

Temperatur T / K	m	b	R^2
770 ± 15	$(7.337 \pm 0.120) \cdot 10^{-2}$	-22.592 ± 0.054	0.997
805 ± 15	$(7.255 \pm 0.203) \cdot 10^{-2}$	-21.657 ± 0.092	0.993
845 ± 15	$(7.311 \pm 0.236) \cdot 10^{-2}$	-20.557 ± 0.107	0.989
880 ± 15	$(6.912 \pm 0.218) \cdot 10^{-2}$	-19.200 ± 0.104	0.991
915 ± 15	$(6.229 \pm 0.188) \cdot 10^{-2}$	-17.744 ± 0.089	0.991
950 ± 15	$(5.258 \pm 0.072) \cdot 10^{-2}$	-16.178 ± 0.034	0.998
980 ± 15	$(4.807 \pm 0.117) \cdot 10^{-2}$	-14.985 ± 0.055	0.994
1050 ± 15	$(4.873 \pm 0.044) \cdot 10^{-2}$	-12.893 ± 0.021	0.999
1080 ± 15	$(4.341 \pm 0.103) \cdot 10^{-2}$	-11.922 ± 0.049	0.995
1115 ± 15	$(4.472 \pm 0.159) \cdot 10^{-2}$	-11.269 ± 0.075	0.988

C.2 $MA\text{AlSiO}_4$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

C.2.1 LiAlSiO_4

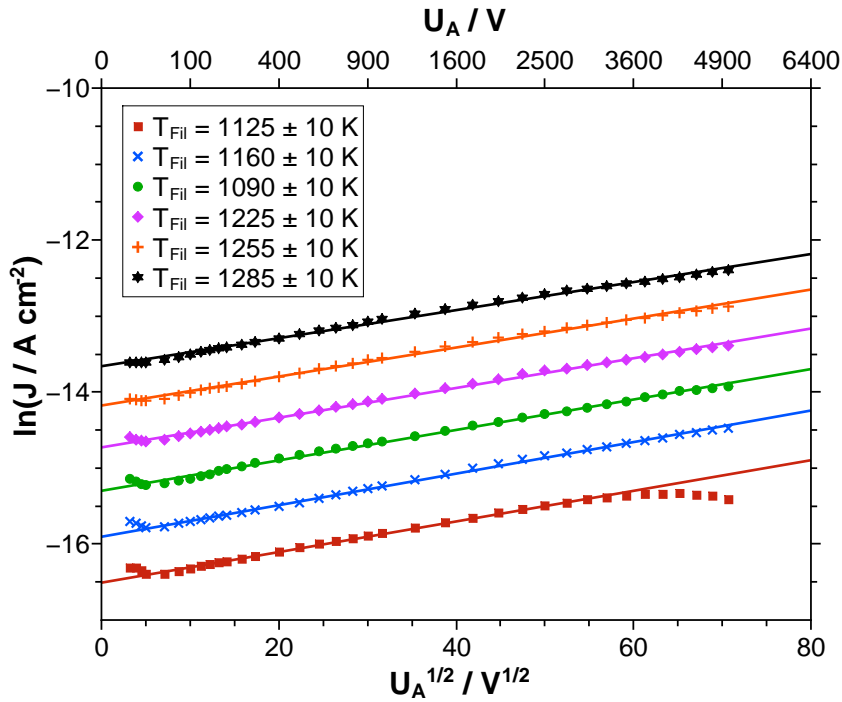


Abbildung C.6: Schottky-Auftragung für LiAlSiO_4 .

Tabelle C.6: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.6.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1125 ± 10	$(2.015 \pm 0.020) \cdot 10^{-2}$	-16.509 ± 0.007	0.997
1160 ± 10	$(2.076 \pm 0.016) \cdot 10^{-2}$	-15.904 ± 0.007	0.998
1190 ± 10	$(2.002 \pm 0.020) \cdot 10^{-2}$	-15.299 ± 0.008	0.997
1225 ± 10	$(1.955 \pm 0.018) \cdot 10^{-2}$	-14.728 ± 0.007	0.997
1255 ± 10	$(1.908 \pm 0.022) \cdot 10^{-2}$	-14.177 ± 0.009	0.996
1285 ± 10	$(1.845 \pm 0.023) \cdot 10^{-2}$	-13.660 ± 0.010	0.995

C.2.2 $NaAlSiO_4$

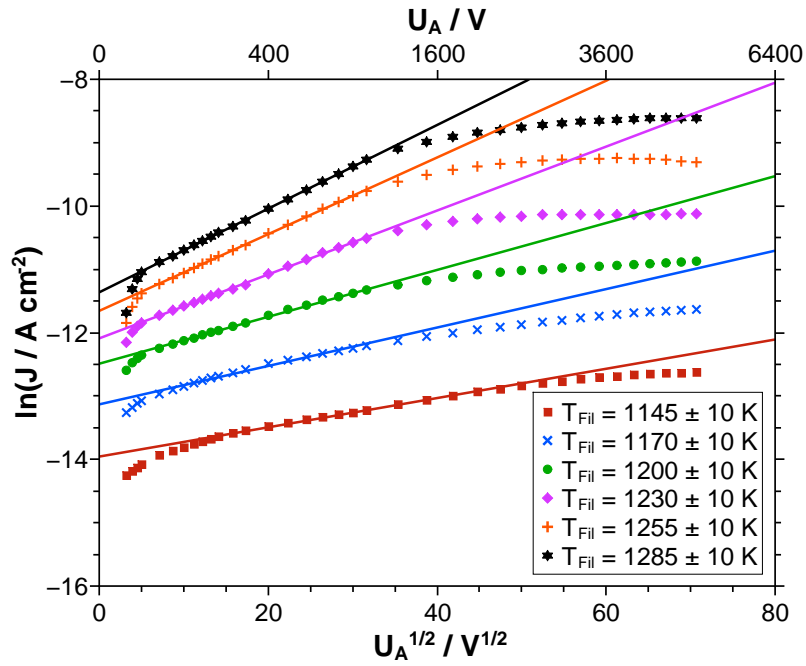


Abbildung C.7: Schottky-Auftragung für $NaAlSiO_4$.

Tabelle C.7: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.7.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1145 ± 10	$(2.310 \pm 0.036) \cdot 10^{-2}$	-13.956 ± 0.011	
1170 ± 10	$(3.033 \pm 0.086) \cdot 10^{-2}$	-13.132 ± 0.017	
1200 ± 10	$(3.702 \pm 0.062) \cdot 10^{-2}$	-12.490 ± 0.013	
1230 ± 10	$(5.045 \pm 0.036) \cdot 10^{-2}$	-12.090 ± 0.007	
1255 ± 10	$(6.055 \pm 0.030) \cdot 10^{-2}$	-11.656 ± 0.006	
1285 ± 10	$(6.605 \pm 0.018) \cdot 10^{-2}$	-11.363 ± 0.003	

C.2.3 $KAlSiO_4$

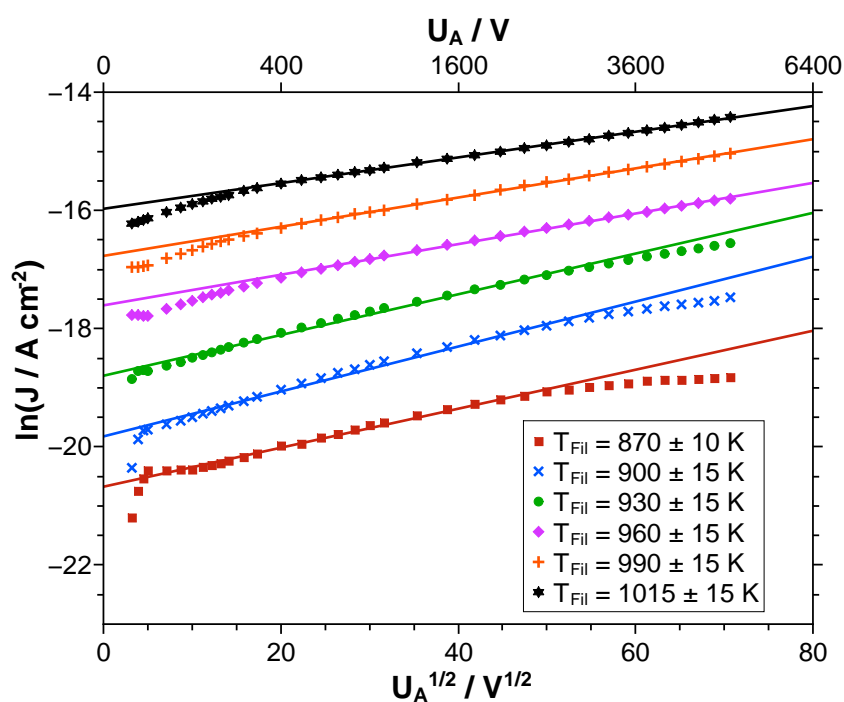


Abbildung C.8: Schottky-Auftragung für $KAlSiO_4$.

Tabelle C.8: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.8.

Temperatur T / K	m	b	R^2
805 ± 10	$(3.299 \pm 0.068) \cdot 10^{-2}$	-20.675 ± 0.022	0.991
830 ± 15	$(3.802 \pm 0.068) \cdot 10^{-2}$	-19.824 ± 0.022	0.992
855 ± 15	$(3.445 \pm 0.056) \cdot 10^{-2}$	-18.798 ± 0.018	0.993
885 ± 15	$(2.590 \pm 0.023) \cdot 10^{-2}$	-17.607 ± 0.011	0.998
915 ± 15	$(2.468 \pm 0.013) \cdot 10^{-2}$	-16.770 ± 0.006	0.999
945 ± 15	$(2.173 \pm 0.012) \cdot 10^{-2}$	-15.973 ± 0.006	0.999

C.2.4 $RbAlSiO_4$

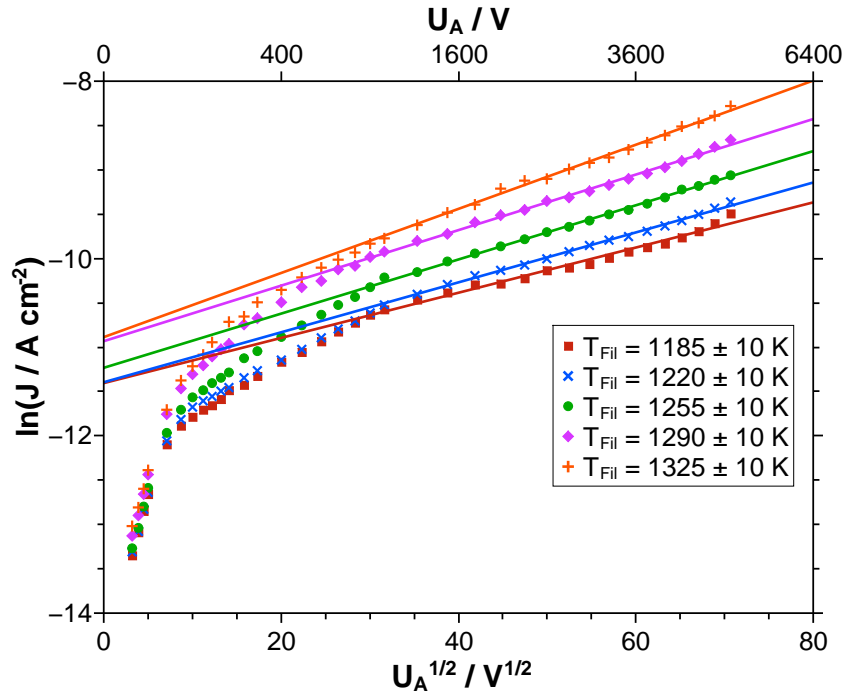


Abbildung C.9: Schottky-Auftragung für $RbAlSiO_4$.

Tabelle C.9: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.9.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1185 ± 10	$(2.548 \pm 0.105) \cdot 10^{-2}$	-11.406 ± 0.058	0.973
1220 ± 10	$(2.816 \pm 0.040) \cdot 10^{-2}$	-11.396 ± 0.022	0.997
1255 ± 10	$(3.055 \pm 0.035) \cdot 10^{-2}$	-11.233 ± 0.020	0.998
1290 ± 10	$(3.132 \pm 0.059) \cdot 10^{-2}$	-10.933 ± 0.033	0.994
1325 ± 10	$(3.617 \pm 0.069) \cdot 10^{-2}$	-10.887 ± 0.038	0.994

C.2.5 $CsAlSiO_4$

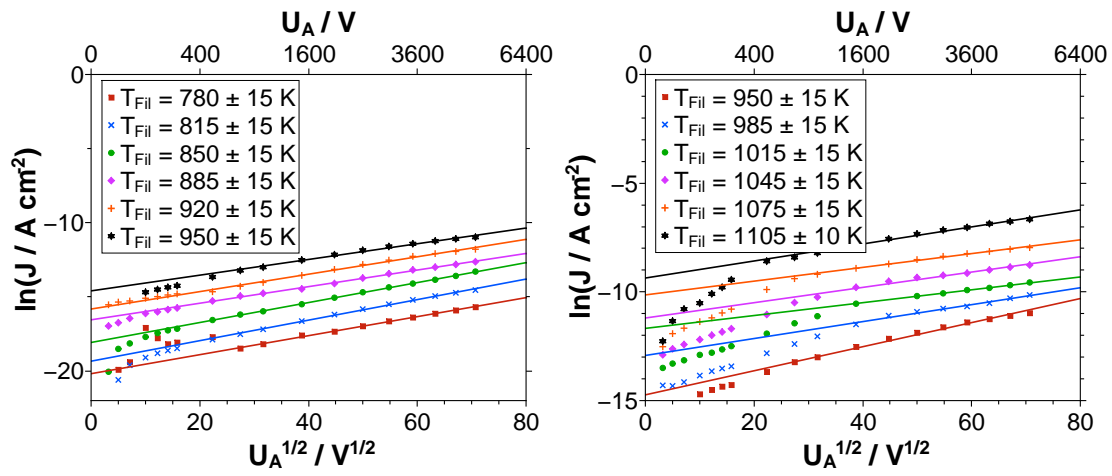


Abbildung C.10: Schottky-Auftragung für $CsAlSiO_4$.

Tabelle C.10: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.10.

Temperatur T / K	m	b	R^2
780 ± 15	$(6.412 \pm 0.125) \cdot 10^{-2}$	-20.184 ± 0.066	0.996
815 ± 15	$(6.923 \pm 0.141) \cdot 10^{-2}$	-19.340 ± 0.074	0.996
850 ± 15	$(6.731 \pm 0.073) \cdot 10^{-2}$	-18.078 ± 0.038	0.999
885 ± 15	$(5.595 \pm 0.121) \cdot 10^{-2}$	-16.550 ± 0.064	0.995
920 ± 15	$(5.874 \pm 0.156) \cdot 10^{-2}$	-15.822 ± 0.082	0.992
950 ± 15	$(5.299 \pm 0.183) \cdot 10^{-2}$	-14.597 ± 0.097	0.988
985 ± 15	$(3.894 \pm 0.206) \cdot 10^{-2}$	-12.237 ± 0.118	0.977
1015 ± 15	$(2.956 \pm 0.043) \cdot 10^{-2}$	-11.678 ± 0.025	0.998
1045 ± 15	$(3.066 \pm 0.126) \cdot 10^{-2}$	-10.925 ± 0.072	0.986
1075 ± 15	$(3.028 \pm 0.119) \cdot 10^{-2}$	-10.055 ± 0.068	0.987
1105 ± 15	$(3.697 \pm 0.161) \cdot 10^{-2}$	-9.228 ± 0.092	0.984

C.3 $CsMSi_2O_6$ mit $M = B, Ga, Fe$

C.3.1 $CsBSi_2O_6$

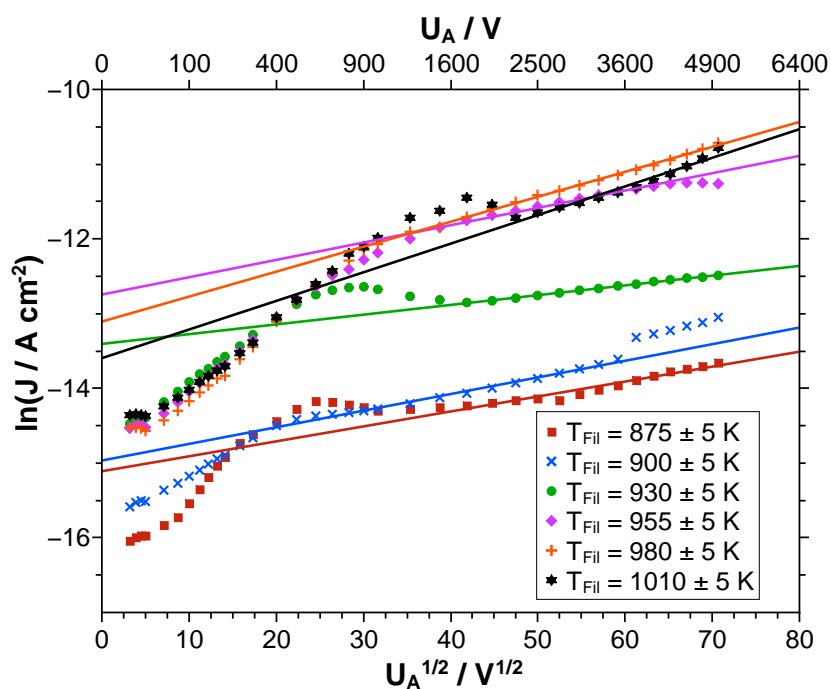

 Abbildung C.11: Schottky-Auftragung für $CsBSi_2O_6$.

Tabelle C.11: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.11.

Temperatur T / K	m	b	R^2
875 ± 5	$(2.000 \pm 0.130) \cdot 10^{-2}$	-15.110 ± 0.074	0.939
900 ± 5	$(2.224 \pm 0.059) \cdot 10^{-2}$	-14.966 ± 0.025	0.989
930 ± 5	$(1.305 \pm 0.018) \cdot 10^{-2}$	-13.406 ± 0.010	0.997
955 ± 5	$(2.320 \pm 0.085) \cdot 10^{-2}$	-12.745 ± 0.045	0.982
980 ± 5	$(3.340 \pm 0.048) \cdot 10^{-2}$	-13.107 ± 0.027	0.997
1010 ± 5	$(3.831 \pm 0.211) \cdot 10^{-2}$	-13.596 ± 0.127	0.964

C.3.2 $CsGaSi_2O_6$

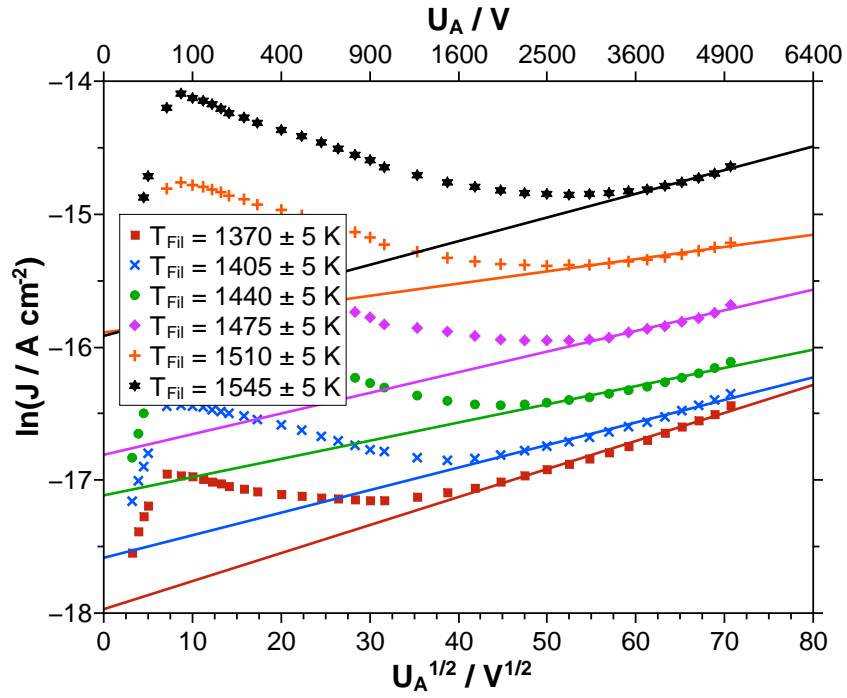


Abbildung C.12: Schottky-Auftragung für $CsGaSi_2O_6$.

Tabelle C.12: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.12.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1370 ± 5	$(2.108 \pm 0.062) \cdot 10^{-2}$	-17.970 ± 0.036	0.988
1405 ± 5	$(1.696 \pm 0.063) \cdot 10^{-2}$	-17.584 ± 0.037	0.980
1440 ± 5	$(1.369 \pm 0.079) \cdot 10^{-2}$	-17.115 ± 0.048	0.960
1475 ± 5	$(1.553 \pm 0.107) \cdot 10^{-2}$	-16.810 ± 0.067	0.957
1510 ± 5	$(9.191 \pm 0.862) \cdot 10^{-3}$	-15.890 ± 0.054	0.915
1545 ± 5	$(1.781 \pm 0.139) \cdot 10^{-2}$	-15.915 ± 0.092	0.960

C.3.3 $CsFeSi_2O_6$

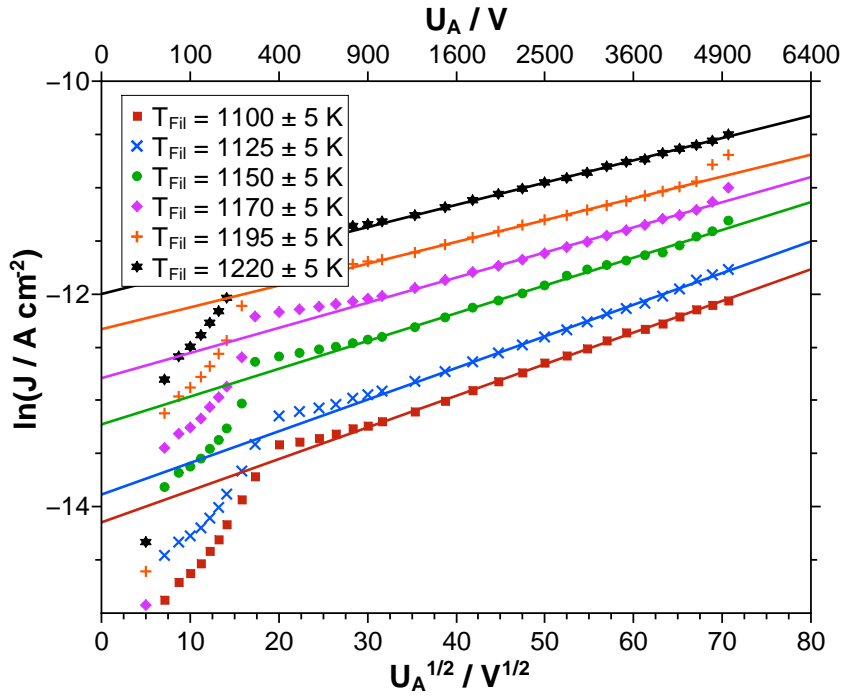


Abbildung C.13: Schottky-Auftragung für $CsFeSi_2O_6$.

Tabelle C.13: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.13.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1100 ± 5	$(2.973 \pm 0.029) \cdot 10^{-2}$	-14.147 ± 0.016	0.998
1125 ± 5	$(2.974 \pm 0.028) \cdot 10^{-2}$	-13.886 ± 0.016	0.998
1150 ± 5	$(2.612 \pm 0.043) \cdot 10^{-2}$	-13.226 ± 0.023	0.996
1170 ± 5	$(2.362 \pm 0.029) \cdot 10^{-2}$	-12.791 ± 0.016	0.998
1195 ± 5	$(2.050 \pm 0.014) \cdot 10^{-2}$	-12.331 ± 0.008	0.999
1220 ± 5	$(2.094 \pm 0.016) \cdot 10^{-2}$	-12.000 ± 0.009	0.999

C.4 $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$

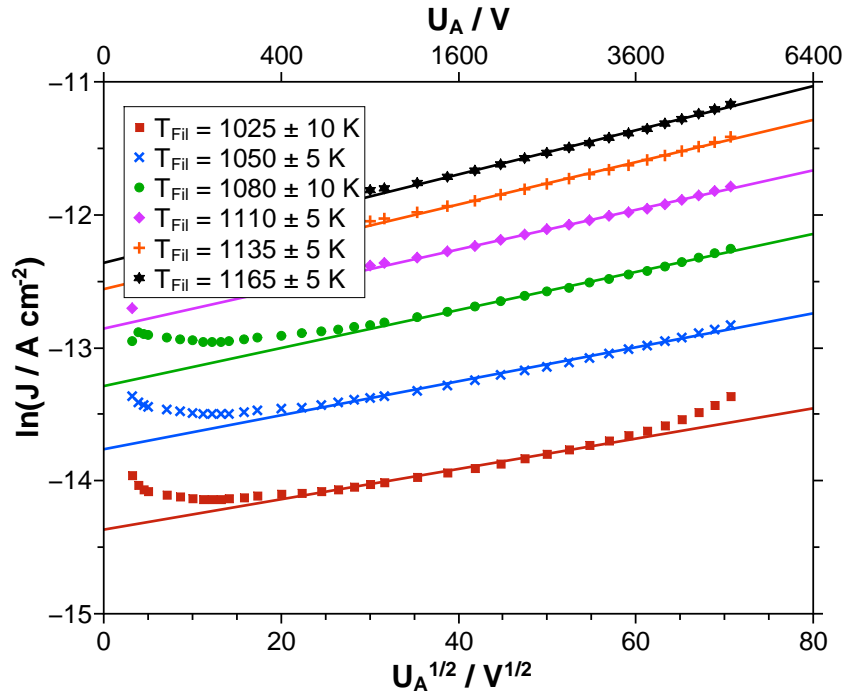
 C.4.1 $CsBGe_2O_6$

 Abbildung C.14: Schottky-Auftragung für $CsBGe_2O_6$.

Tabelle C.14: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.14.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1025 ± 10	$(1.140 \pm 0.027) \cdot 10^{-2}$	-14.367 ± 0.011	0.991
1050 ± 5	$(1.278 \pm 0.022) \cdot 10^{-2}$	-13.763 ± 0.011	0.993
1080 ± 10	$(1.430 \pm 0.021) \cdot 10^{-2}$	-13.288 ± 0.012	0.996
1110 ± 5	$(1.488 \pm 0.016) \cdot 10^{-2}$	-12.856 ± 0.009	0.998
1135 ± 5	$(1.591 \pm 0.018) \cdot 10^{-2}$	-12.559 ± 0.010	0.998
1165 ± 5	$(1.662 \pm 0.022) \cdot 10^{-2}$	-12.361 ± 0.012	0.997

C.4.2 $CsAlGe_2O_6$

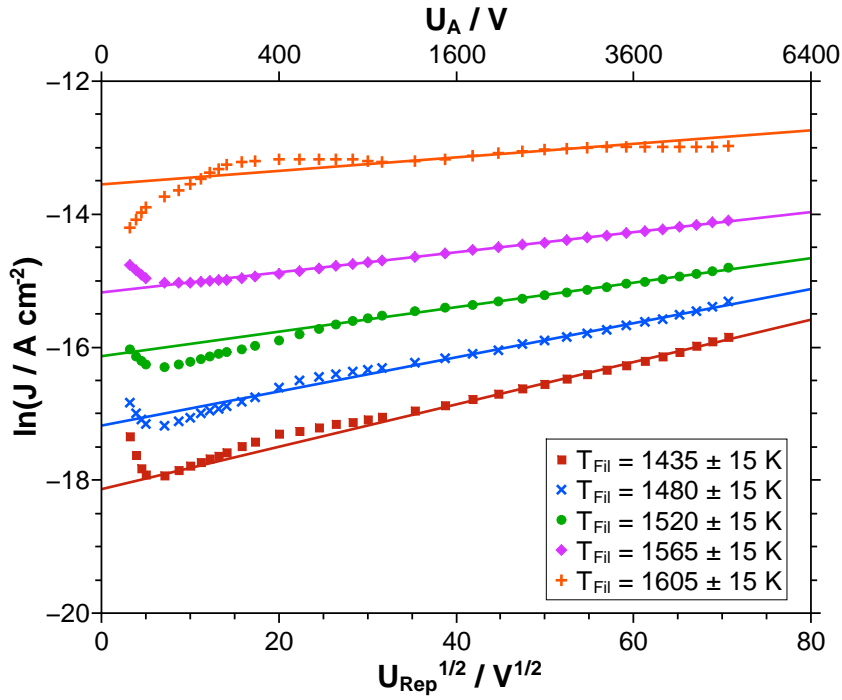


Abbildung C.15: Schottky-Auftragung für $CsAlGe_2O_6$.

Tabelle C.15: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.15.

Temperatur T / K	m	b	R^2
1435 ± 15	$(3.186 \pm 0.057) \cdot 10^{-2}$	-18.126 ± 0.033	0.995
1480 ± 15	$(2.567 \pm 0.053) \cdot 10^{-2}$	-17.180 ± 0.029	0.993
1520 ± 15	$(1.842 \pm 0.027) \cdot 10^{-2}$	-16.136 ± 0.015	0.996
1565 ± 15	$(1.511 \pm 0.138) \cdot 10^{-2}$	-15.177 ± 0.008	0.999
1605 ± 15	$(1.016 \pm 0.072) \cdot 10^{-2}$	-13.552 ± 0.034	0.954

C.4.3 $CsGaGe_2O_6$

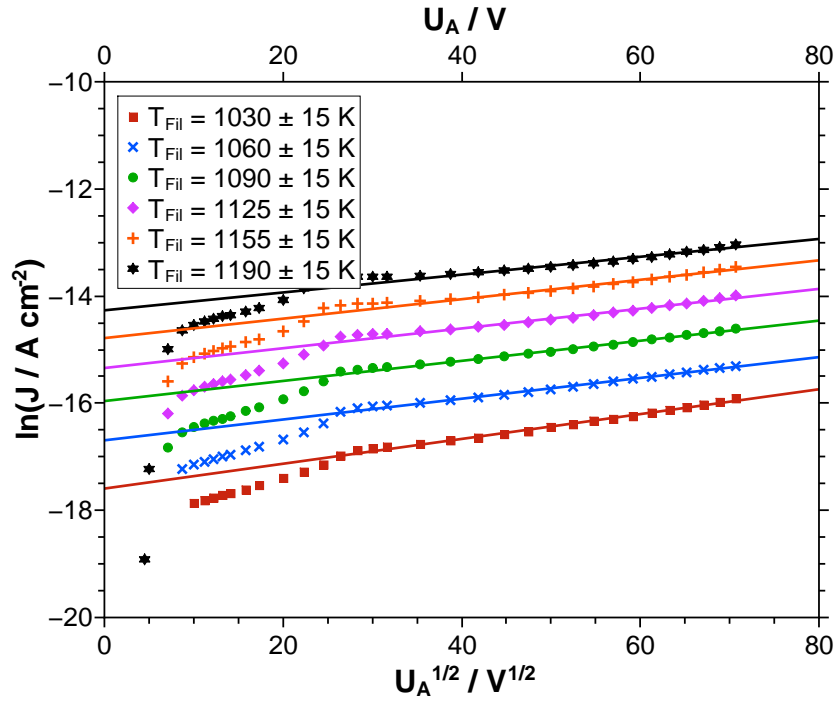


Abbildung C.16: Schottky-Auftragung für $CsGaGe_2O_6$.

Tabelle C.16: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.16.

Temperatur T / K	m	b	R^2
955 ± 15	$(2.317 \pm 0.047) \cdot 10^{-2}$	-17.593 ± 0.026	0.993
980 ± 15	$(1.941 \pm 0.028) \cdot 10^{-2}$	-16.693 ± 0.016	0.996
1010 ± 15	$(1.876 \pm 0.033) \cdot 10^{-2}$	-15.960 ± 0.018	0.995
1045 ± 15	$(1.846 \pm 0.056) \cdot 10^{-2}$	-15.343 ± 0.031	0.984
1075 ± 15	$(1.814 \pm 0.062) \cdot 10^{-2}$	-14.785 ± 0.035	0.981
1105 ± 15	$(1.665 \pm 0.073) \cdot 10^{-2}$	-14.266 ± 0.041	0.969

C.4.4 $CsFeGe_2O_6$

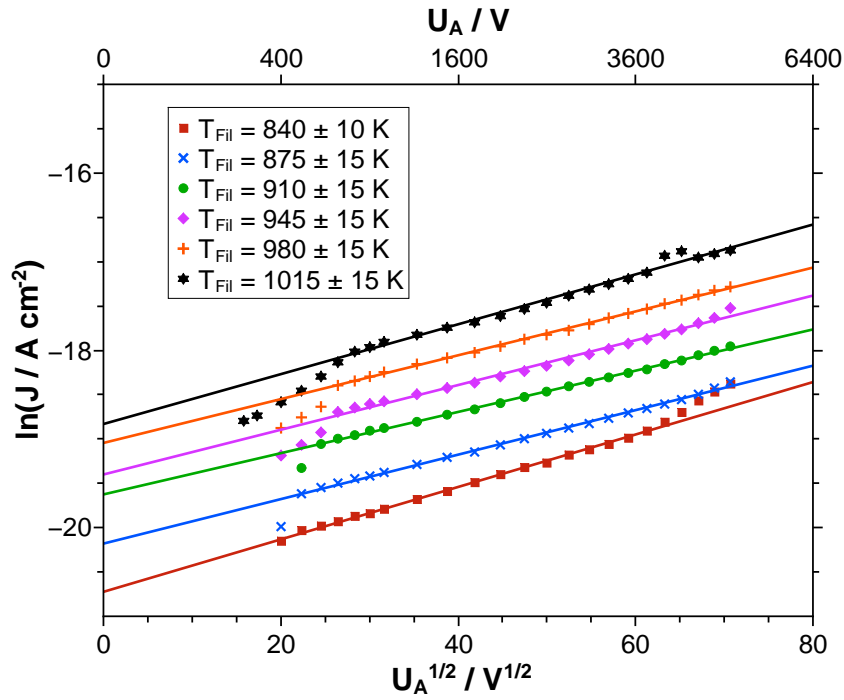


Abbildung C.17: Schottky-Auftragung für $CsFeGe_2O_6$.

Tabelle C.17: Zusammenfassung der Regressionsdaten aus Abbildung C.17.

Temperatur T / K	m	b	R^2
840 ± 10	$(2.957 \pm 0.036) \cdot 10^{-2}$	-20.724 ± 0.017	0.998
875 ± 15	$(2.509 \pm 0.033) \cdot 10^{-2}$	-20.180 ± 0.018	0.997
910 ± 15	$(2.326 \pm 0.018) \cdot 10^{-2}$	-19.625 ± 0.010	0.999
945 ± 15	$(2.523 \pm 0.057) \cdot 10^{-2}$	-19.400 ± 0.030	0.990
980 ± 15	$(2.472 \pm 0.021) \cdot 10^{-2}$	-19.045 ± 0.011	0.999
1015 ± 15	$(2.813 \pm 0.083) \cdot 10^{-2}$	-18.831 ± 0.044	0.983

D Bestimmung der Austrittsarbeit aus den Schottky-Auftragungen

In diesem Abschnitt sind alle Auftragungen zusammengefasst, die zur Bestimmung der Austrittsarbeit aus den Messungen mit großen elektrischen Feldern notwendig sind. Dazu wurde J_0 aus den Schottky-Auftragungen ermittelt und als Funktion von $\frac{1000}{T}$ aufgetragen.

D.1 $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

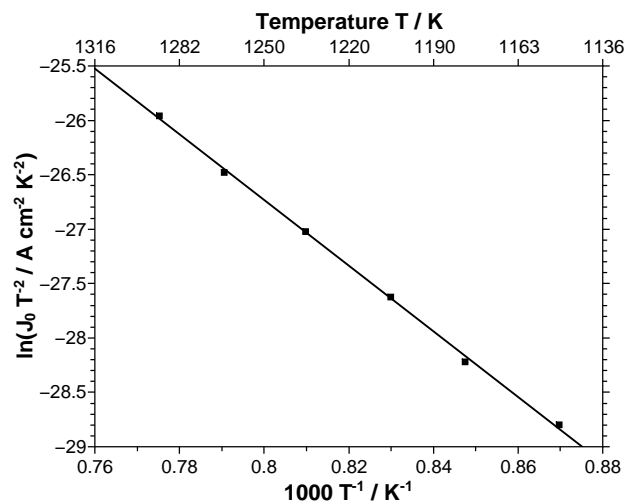


Abbildung D.1: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $LiAlSi_2O_6$.

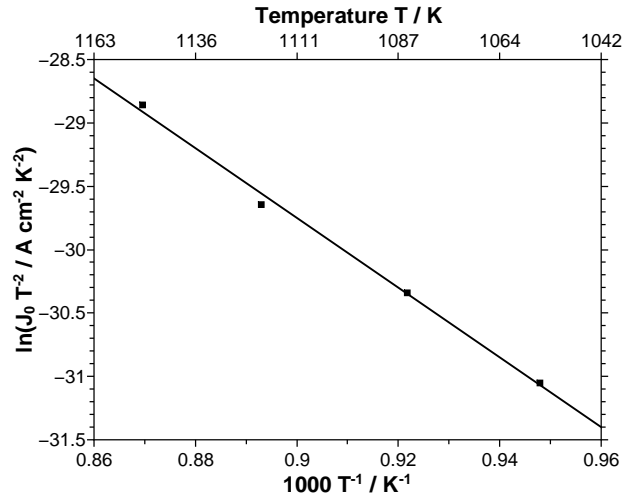


Abbildung D.2: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$.

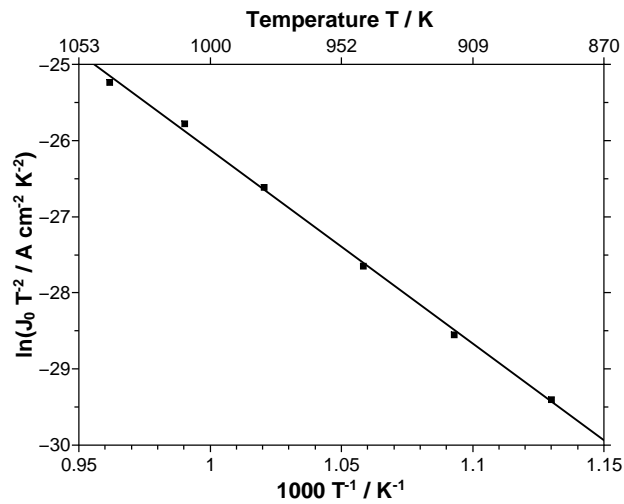


Abbildung D.3: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für KAlSi_2O_6 .

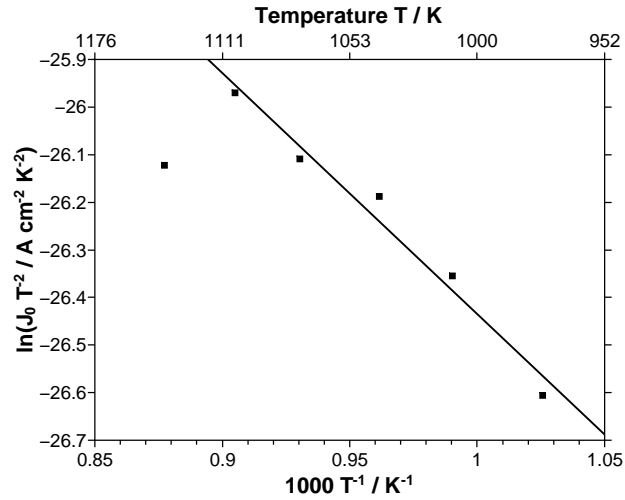


Abbildung D.4: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $RbAlSi_2O_6$.

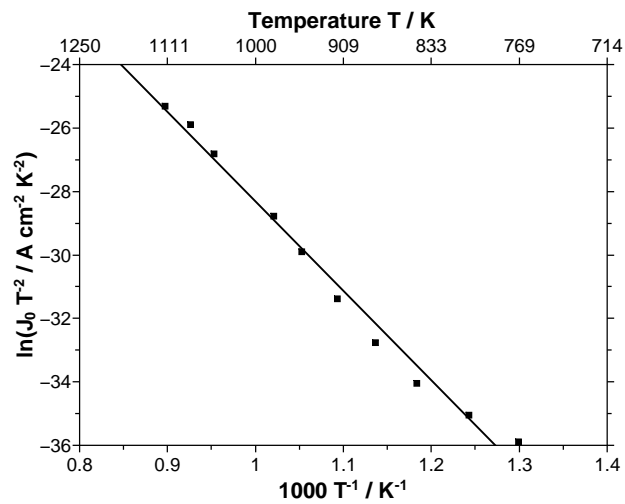


Abbildung D.5: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsAlSi_2O_6$.

Tabelle D.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen D.1-D.5.

Emittiermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
<i>LiAlSi₂O₆</i> (D.1)	-28.541 ± 0.166	-3.998 ± 0.136	0.9999
<i>NaAlSi₂O₆</i> (D.2)	-31.969 ± 2.913	-0.879 ± 2.611	0.951
<i>KAlSi₂O₆</i> (D.3)	-25.418 ± 0.554	-0.711 ± 0.579	0.997
<i>RbAlSi₂O₆</i> (D.4)	-5.065 ± 0.483	-21.370 ± 0.465	0.947
<i>CsAlSi₂O₆</i> (D.5)	-28.142 ± 1.155	-0.177 ± 1.256	0.983

D.2 $MAlSiO_4$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

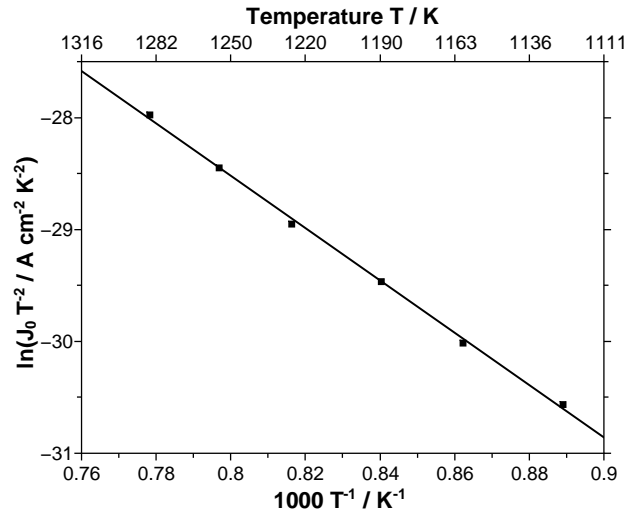


Abbildung D.6: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $LiAlSiO_4$.

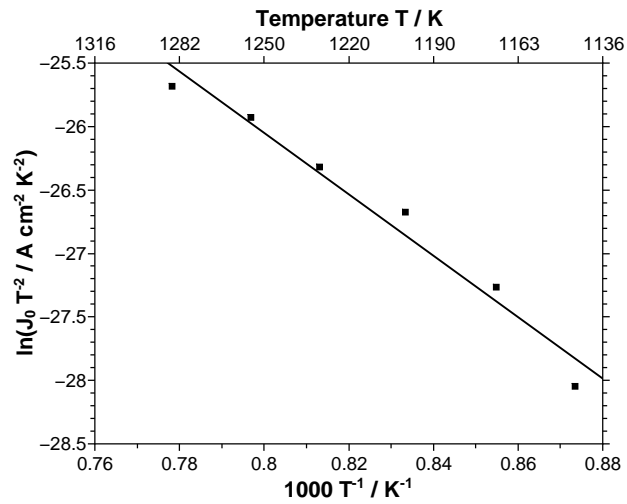


Abbildung D.7: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $NaAlSiO_4$.

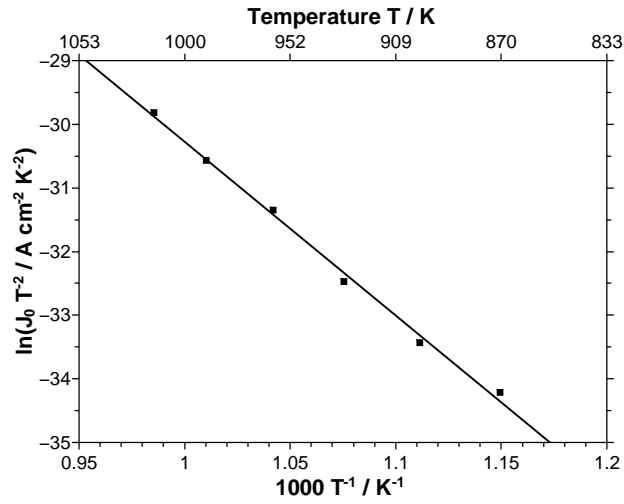


Abbildung D.8: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $KAlSiO_4$.

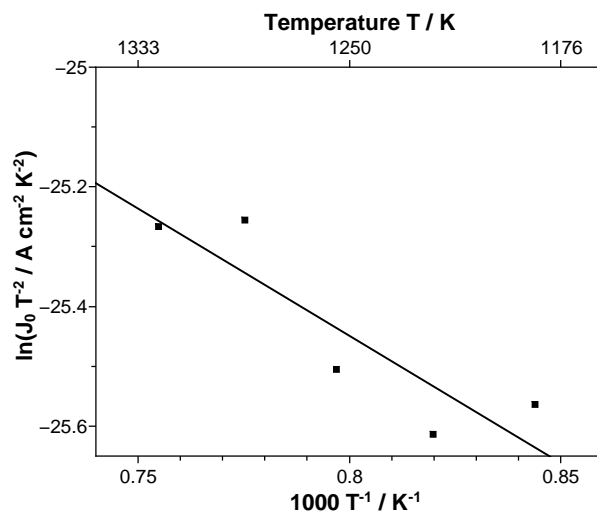


Abbildung D.9: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $RbAlSiO_4$.

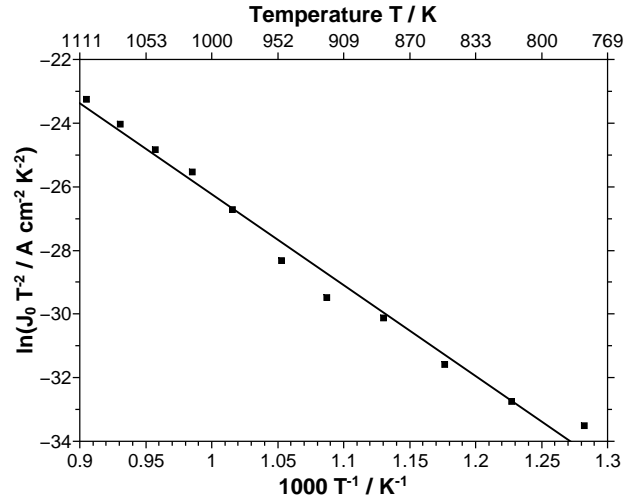


Abbildung D.10: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsAlSiO_4$.

Tabelle D.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen D.6-D.10.

Emittermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$LiAlSiO_4$ (D.6)	-23.405 ± 0.453	-9.798 ± 0.376	0.997
$NaAlSiO_4$ (D.7)	-24.212 ± 2.193	-6.677 ± 1.811	0.947
$KAlSiO_4$ (D.8)	-27.315 ± 0.902	-2.959 ± 0.959	0.993
$RbAlSiO_4$ (D.9)	-4.247 ± 1.276	-22.051 ± 1.019	0.574
$CsAlSiO_4$ (D.10)	-28.569 ± 1.164	2.326 ± 1.250	0.982

D.3 $CsMSi_2O_6$ mit $M = B, Ga, Fe$

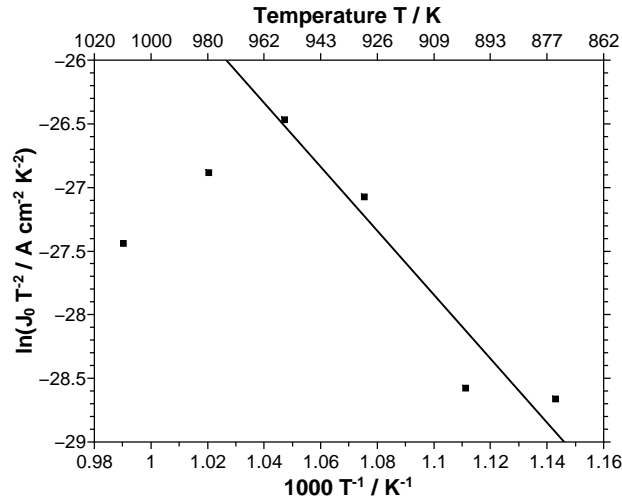


Abbildung D.11: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsBSi_2O_6$.

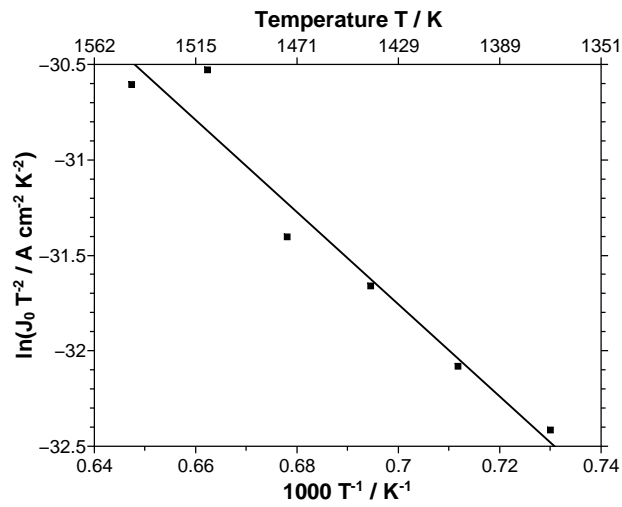


Abbildung D.12: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsGaSi_2O_6$.

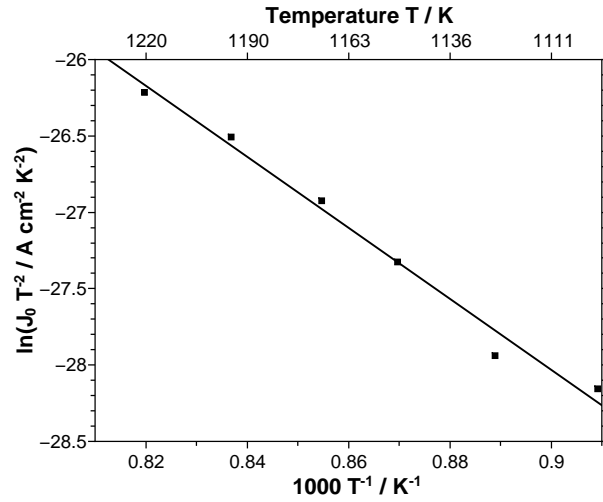


Abbildung D.13: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsFeSi_2O_6$.

Tabelle D.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen D.11-D.13.

Emittermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$CsBSi_2O_6$ (D.11)	-25.109 ± 5.311	-0.221 ± 5.813	0.754
$CsGaSi_2O_6$ (D.12)	-23.237 ± 1.419	-7.119 ± 1.225	0.975
$CsFeSi_2O_6$ (D.13)	-24.156 ± 2.844	-14.867 ± 1.956	0.912

D.4 $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$

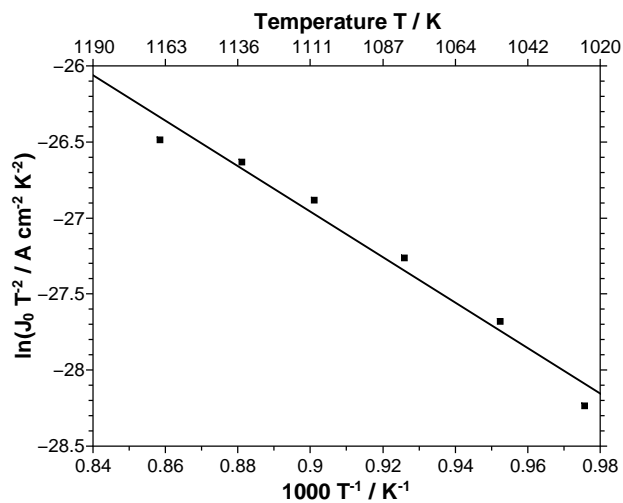


Abbildung D.14: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsBGe_2O_6$.

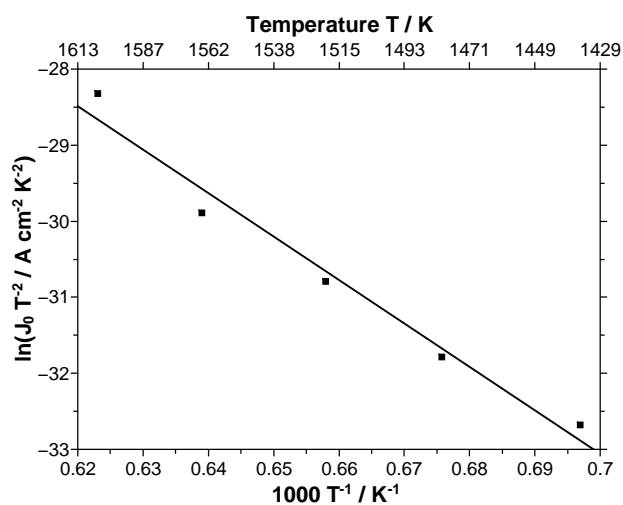


Abbildung D.15: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsAlGe_2O_6$.

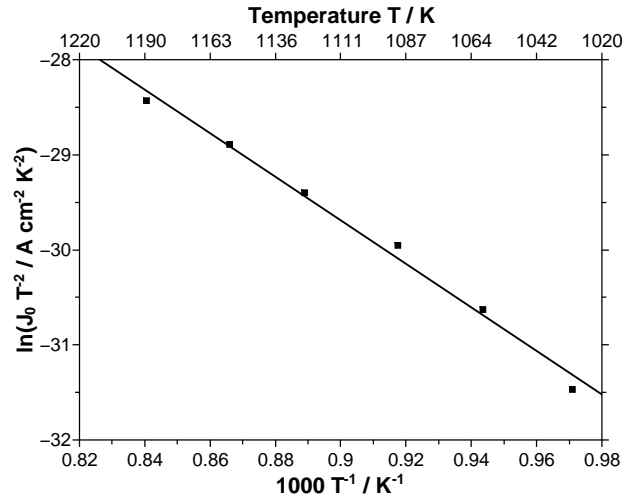


Abbildung D.16: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsGaGe_2O_6$.

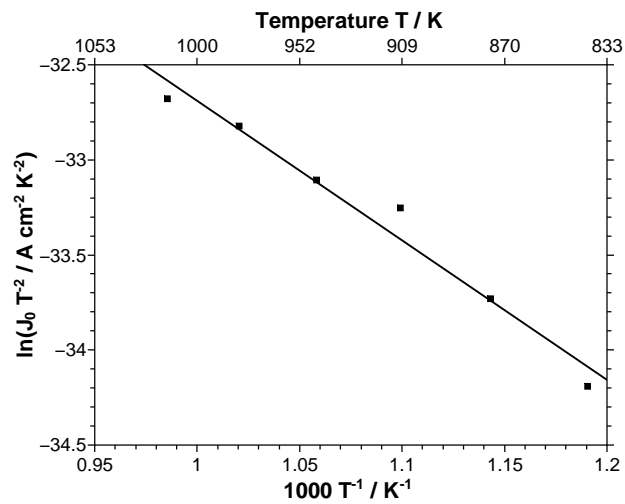


Abbildung D.17: Auftragung nach Richardson-Dushman zur Bestimmung der Austrittsarbeit für $CsFeGe_2O_6$.

Tabelle D.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen D.14-D.17.

Emittiermaterial (Abbildung)	m	b	R^2
$CsBGe_2O_6$ (D.14)	-14.951 ± 1.278	-13.503 ± 1.172	0.953
$CsAlGe_2O_6$ (D.15)	-57.141 ± 5.369	6.938 ± 3.538	0.948
$CsGaGe_2O_6$ (D.16)	-22.949 ± 1.121	-9.036 ± 1.015	0.984
$CsFeGe_2O_6$ (D.17)	-7.346 ± 0.634	-25.342 ± 0.688	0.952

E Austrittsarbeiten bei unterschiedlichen elektrischen Feldern

In diesem Kapitel sind die Auswertungen zur Diskussion der Austrittsarbeiten bei unterschiedlichen elektrischen Feldern zusammengefasst.

E.1 $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

E.1.1 $LiAlSi_2O_6$

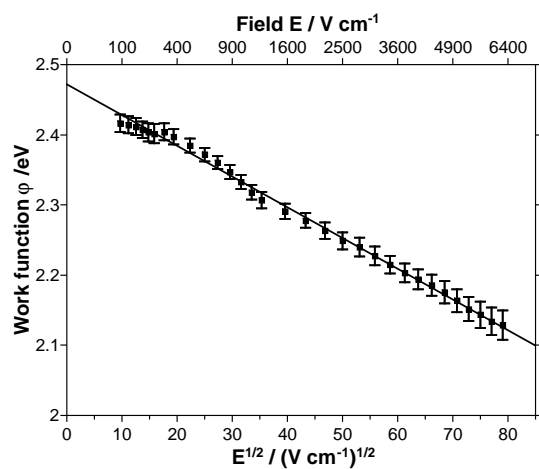


Abbildung E.1: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $LiAlSi_2O_6$.^[126]

Tabelle E.1: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.1.

m	b	R^2
$(-4.381 \pm 0.113) \cdot 10^{-3}$	2.472 ± 0.005	0.994

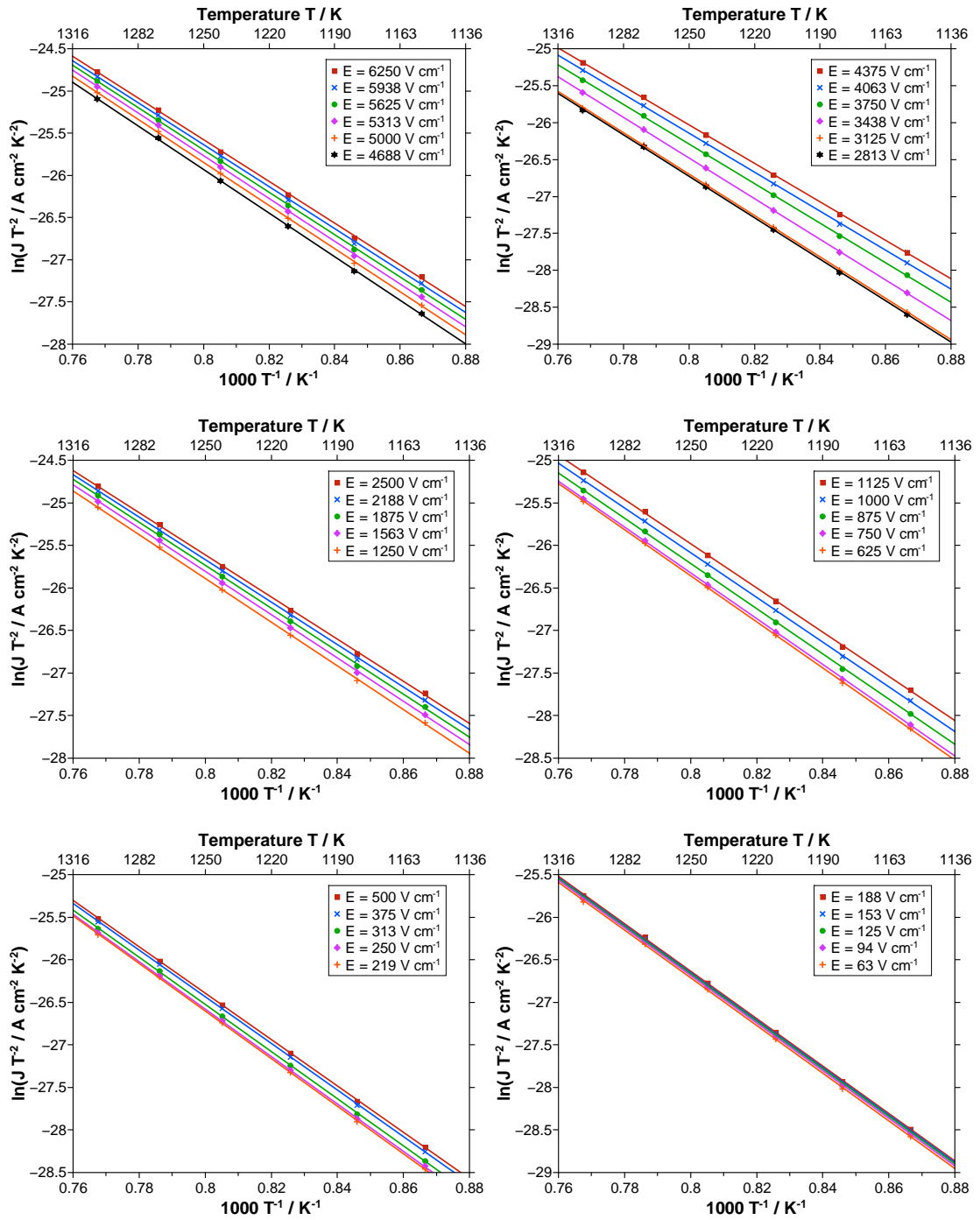


Abbildung E.2: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.2: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.2.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-24.701 ± 0.241	-5.821 ± 0.197	0.9994
5938	-24.765 ± 0.226	-5.800 ± 0.185	0.9997
5625	-24.877 ± 0.218	-5.740 ± 0.178	0.9995
5313	-24.969 ± 0.199	-5.697 ± 0.163	0.9996
5000	-25.107 ± 0.189	-5.617 ± 0.154	0.9996
4688	-25.250 ± 0.184	-5.535 ± 0.150	0.9997
4375	-25.359 ± 0.175	-5.483 ± 0.143	0.9997
4063	-25.460 ± 0.161	-5.441 ± 0.132	0.9997
3750	-25.564 ± 0.157	-5.397 ± 0.129	0.9997
3438	-25.702 ± 0.148	-5.328 ± 0.121	0.9998
3125	-25.848 ± 0.154	-5.253 ± 0.126	0.9998
2813	-25.995 ± 0.153	-5.183 ± 0.125	0.9998
2500	-26.098 ± 0.143	-5.153 ± 0.117	0.9998
2188	-26.264 ± 0.132	-5.075 ± 0.108	0.9998
1875	-26.435 ± 0.122	-5.000 ± 0.100	0.9999
1563	-26.583 ± 0.125	-4.951 ± 0.102	0.9999
1250	-26.770 ± 0.132	-4.878 ± 0.108	0.9998
1125	-26.899 ± 0.123	-4.808 ± 0.100	0.9999
1000	-27.067 ± 0.116	-4.707 ± 0.095	0.9999
875	-27.238 ± 0.116	-4.607 ± 0.094	0.9999
750	-27.391 ± 0.109	-4.526 ± 0.089	0.9999
625	-27.523 ± 0.114	-4.464 ± 0.093	0.9999
500	-27.676 ± 0.117	-4.388 ± 0.095	0.9999
375	-27.817 ± 0.126	-4.325 ± 0.103	0.9999
313	-27.900 ± 0.137	-4.286 ± 0.112	0.9998
250	-27.867 ± 0.160	-4.344 ± 0.131	0.9998
219	-27.893 ± 0.150	-4.339 ± 0.122	0.9998
188	-27.936 ± 0.136	-4.320 ± 0.112	0.9998

Tabelle E.3: Fortsetzung von Tabelle E.2.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
156	-27.985 ± 0.141	-4.296 ± 0.115	0.9998
125	-28.016 ± 0.140	-4.288 ± 0.114	0.9998
94	-28.044 ± 0.146	-4.282 ± 0.119	0.9998
63	-28.070 ± 0.149	-4.275 ± 0.122	0.9998

E.1.2 $NaAlSi_2O_6$

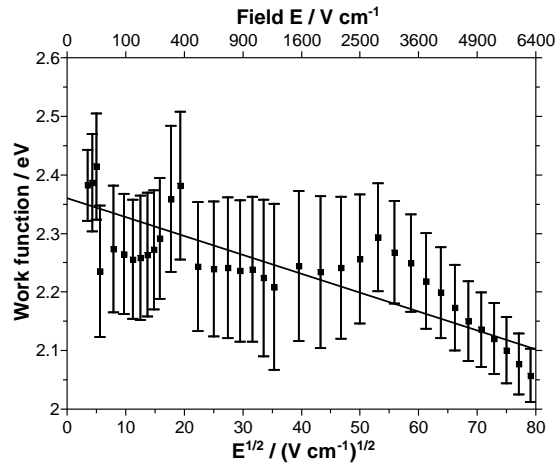


Abbildung E.3: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $NaAlSi_2O_6$.

Tabelle E.4: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.3.

m	b	R^2
$(-3.227 \pm 0.509) \cdot 10^{-3}$	2.360 ± 0.028	0.803

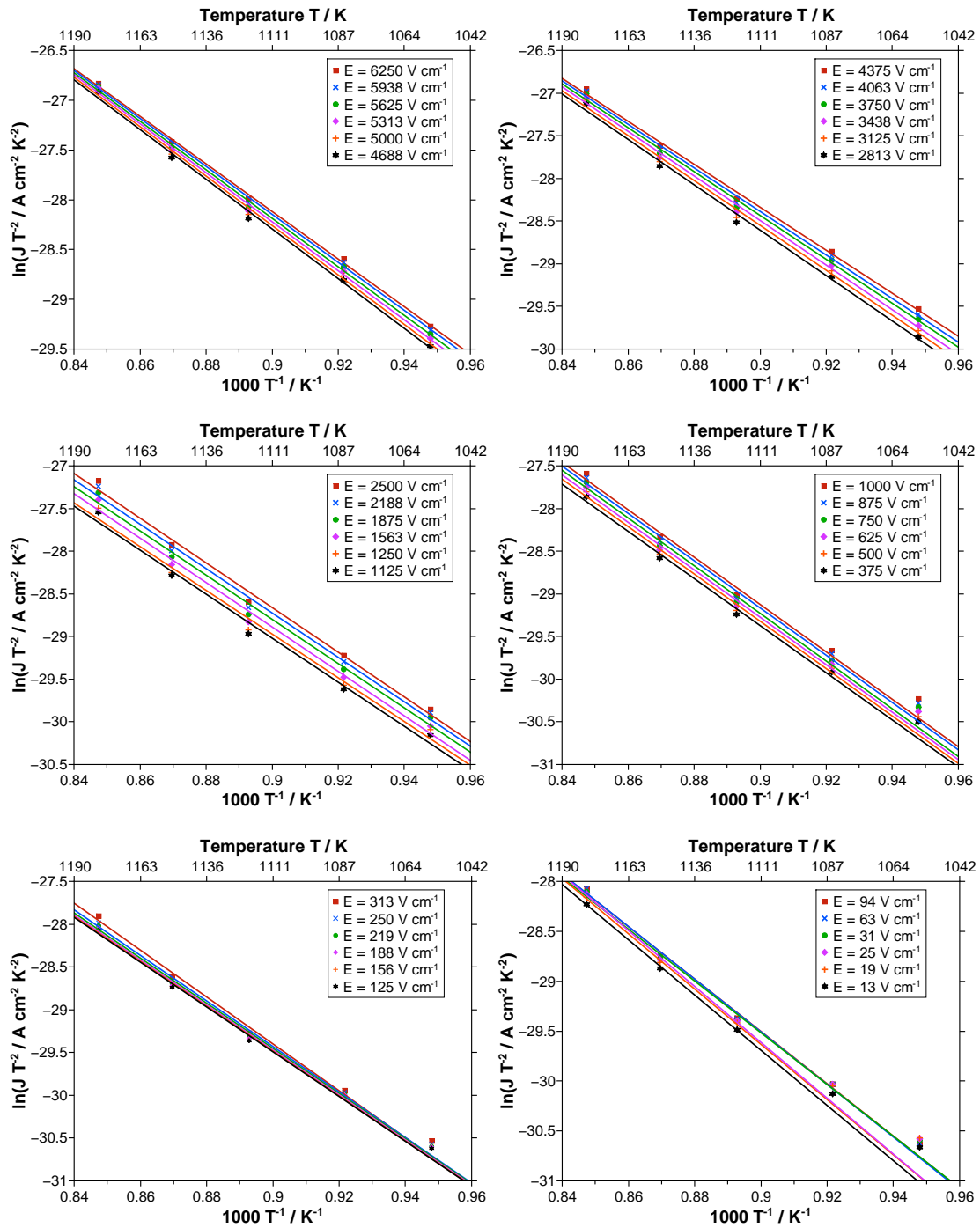


Abbildung E.4: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.5: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.4.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-23.876 ± 0.526	-6.630 ± 0.472	0.9971
5938	-24.105 ± 0.603	-6.457 ± 0.541	0.9963
5625	-24.374 ± 0.659	-6.250 ± 0.591	0.9956
5313	-24.609 ± 0.706	-6.074 ± 0.633	0.9951
5000	-24.788 ± 0.739	-5.949 ± 0.663	0.9947
4688	-24.952 ± 0.793	-5.840 ± 0.711	0.9940
4375	-25.216 ± 0.850	-5.645 ± 0.762	0.9932
4063	-25.518 ± 0.899	-5.422 ± 0.806	0.9926
3750	-25.748 ± 0.947	-5.265 ± 0.849	0.9919
3438	-26.105 ± 0.968	-5.002 ± 0.868	0.9918
3125	-26.316 ± 1.015	-4.867 ± 0.910	0.9911
2813	-26.613 ± 1.067	-4.660 ± 0.956	0.9904
2500	-26.183 ± 1.282	-5.095 ± 1.150	0.9857
2188	-26.012 ± 1.406	-5.313 ± 1.261	0.9826
1875	-25.926 ± 1.504	-5.465 ± 1.348	0.9800
1563	-26.045 ± 1.482	-5.448 ± 1.329	0.9807
1250	-25.631 ± 1.645	-5.903 ± 1.475	0.9756
1125	-25.808 ± 1.551	-5.792 ± 1.391	0.9786
1000	-25.976 ± 1.436	-5.694 ± 1.287	0.9818
875	-25.947 ± 1.397	-5.766 ± 1.252	0.9828
750	-26.009 ± 1.397	-5.766 ± 1.252	0.9828
625	-25.986 ± 1.340	-5.837 ± 1.202	0.9842
500	-26.037 ± 1.281	-5.844 ± 1.148	0.9856
375	-27.640 ± 1.466	-4.500 ± 1.295	0.9832
313	-27.376 ± 1.447	-4.762 ± 1.278	0.9833
250	-26.591 ± 1.201	-5.500 ± 1.061	0.9878
219	-26.365 ± 1.174	-5.724 ± 1.037	0.9878
188	-26.268 ± 1.227	-5.830 ± 1.084	0.9881
156	-26.203 ± 1.232	-5.904 ± 1.088	0.9868
125	-26.175 ± 1.180	-5.939 ± 1.042	0.9879
94	-26.283 ± 1.188	-5.848 ± 1.050	0.9878

Tabelle E.6: Fortsetzung von Tabelle E.5.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
63	-26.384 ± 1.254	-5.761 ± 1.108	0.9865
31	-25.939 ± 1.305	-6.174 ± 1.152	0.9849
25	-28.019 ± 1.050	-4.396 ± 0.914	0.9986
19	-27.695 ± 0.963	-4.703 ± 0.838	0.9988
13	-27.646 ± 0.706	-4.812 ± 0.614	0.9993

E.1.3 $KAlSi_2O_6$

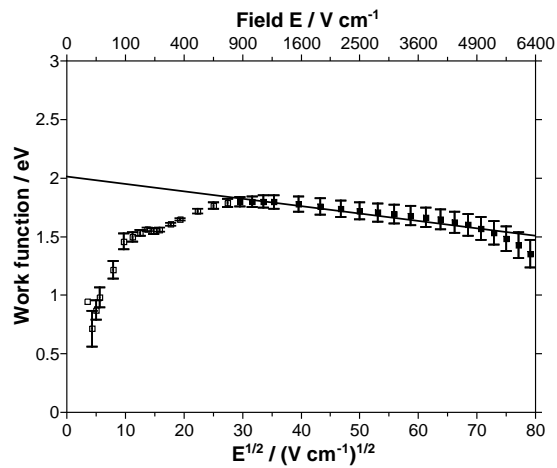


Abbildung E.5: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $KAlSi_2O_6$.

Tabelle E.7: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.5.

m	b	R^2
$(-6.334 \pm 1.013) \cdot 10^{-3}$	2.013 ± 0.049	0.909

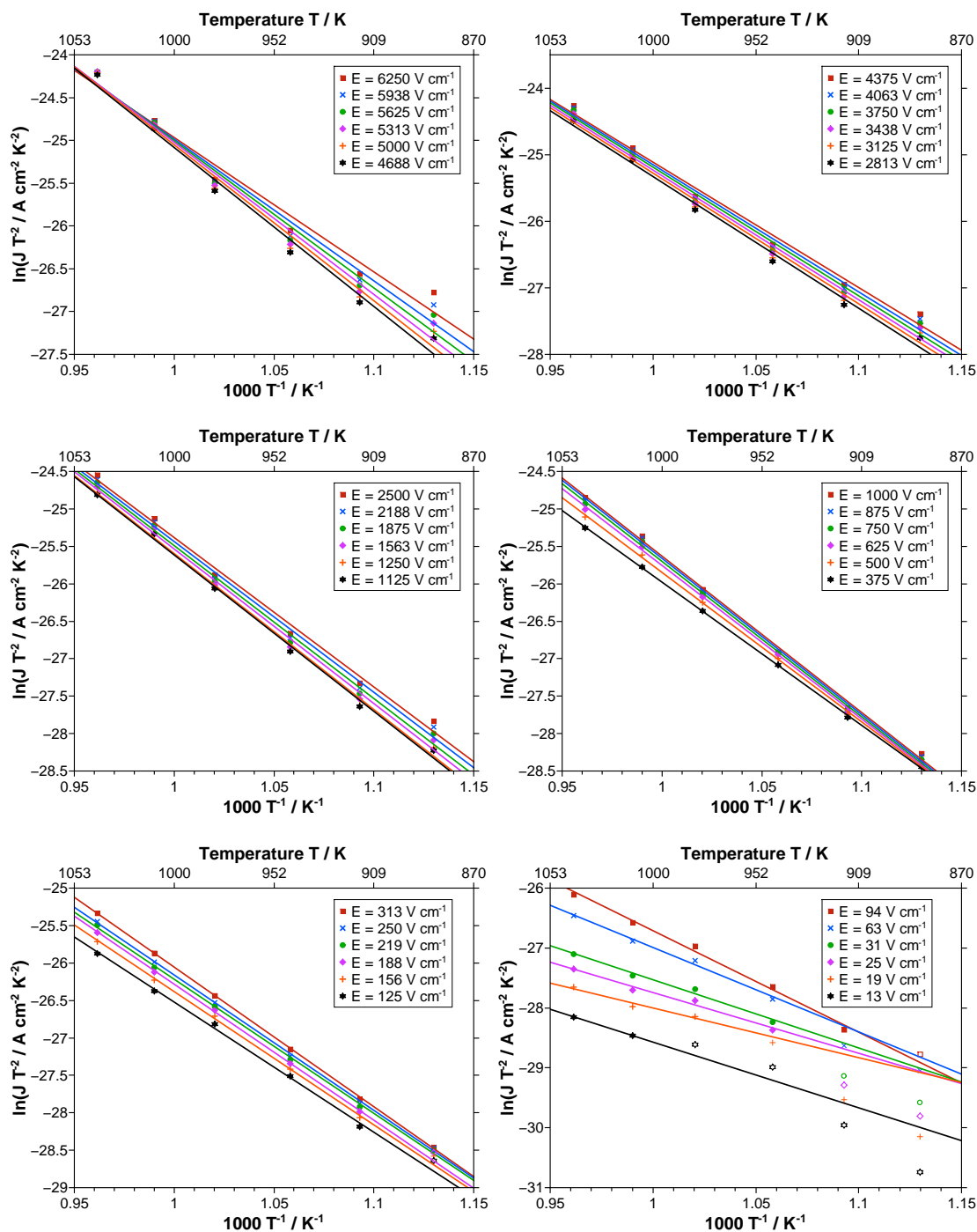


Abbildung E.6: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $KAlSi_2O_6$.

Tabelle E.8: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.6.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-15.720 ± 1.374	-9.253 ± 1.435	0.9506
5938	-16.543 ± 1.285	-8.447 ± 1.341	0.9607
5625	-17.195 ± 1.219	-7.812 ± 1.273	0.9671
5313	-17.774 ± 1.166	-7.253 ± 1.217	0.9718
5000	-18.219 ± 1.131	-6.834 ± 1.180	0.9747
4688	-18.569 ± 1.089	-6.514 ± 1.137	0.9774
4375	-18.849 ± 1.038	-6.269 ± 1.084	0.9800
4063	-19.115 ± 0.998	-6.037 ± 1.042	0.9820
3750	-19.322 ± 0.983	-5.868 ± 1.026	0.9829
3438	-19.480 ± 0.967	-5.754 ± 1.009	0.9837
3125	-19.648 ± 0.925	-5.634 ± 0.966	0.9853
2813	-19.805 ± 0.890	-5.529 ± 0.929	0.9867
2500	-19.956 ± 0.853	-5.432 ± 0.890	0.9879
2188	-20.142 ± 0.816	-5.297 ± 0.852	0.9891
1875	-20.401 ± 0.789	-5.087 ± 0.823	0.9901
1563	-20.630 ± 0.752	-4.911 ± 0.785	0.9912
1250	-20.836 ± 0.671	-4.761 ± 0.701	0.9931
1125	-20.879 ± 0.600	-4.737 ± 0.627	0.9945
1000	-20.889 ± 0.522	-4.748 ± 0.545	0.9958
875	-20.859 ± 0.464	-4.805 ± 0.485	0.9967
750	-20.745 ± 0.403	-4.958 ± 0.421	0.9975
625	-20.469 ± 0.323	-5.291 ± 0.337	0.9983
500	-19.942 ± 0.240	-5.906 ± 0.250	0.9990
375	-19.121 ± 0.135	-6.858 ± 0.141	0.9997
313	-18.651 ± 0.141	-7.407 ± 0.147	0.9996
250	-18.103 ± 0.223	-8.061 ± 0.233	0.9990
219	-17.939 ± 0.289	-8.280 ± 0.302	0.9983
188	-18.154 ± 0.178	-8.133 ± 0.182	0.9994
156	-17.798 ± 0.284	-8.591 ± 0.292	0.9985
125	-17.399 ± 0.467	-9.125 ± 0.479	0.9957
94	-16.937 ± 0.770	-9.778 ± 0.790	0.9877

Tabelle E.9: Fortsetzung von Tabelle E.8.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-14.104 ± 0.881	-12.889 ± 0.888	0.9768
31	-11.383 ± 0.994	-16.151 ± 1.002	0.9550
25	-10.129 ± 0.949	-17.621 ± 0.957	0.9482
19	-8.296 ± 1.782	-19.706 ± 1.766	0.9559
13	-10.984	-17.589	

E.1.4 $RbAlSi_2O_6$

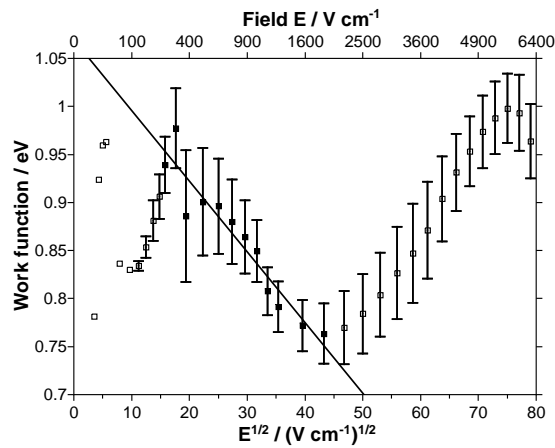


Abbildung E.7: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $RbAlSi_2O_6$.

Tabelle E.10: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.7.

m	b	R^2
$(-7.354 \pm 1.470) \cdot 10^{-3}$	1.070 ± 0.045	0.900

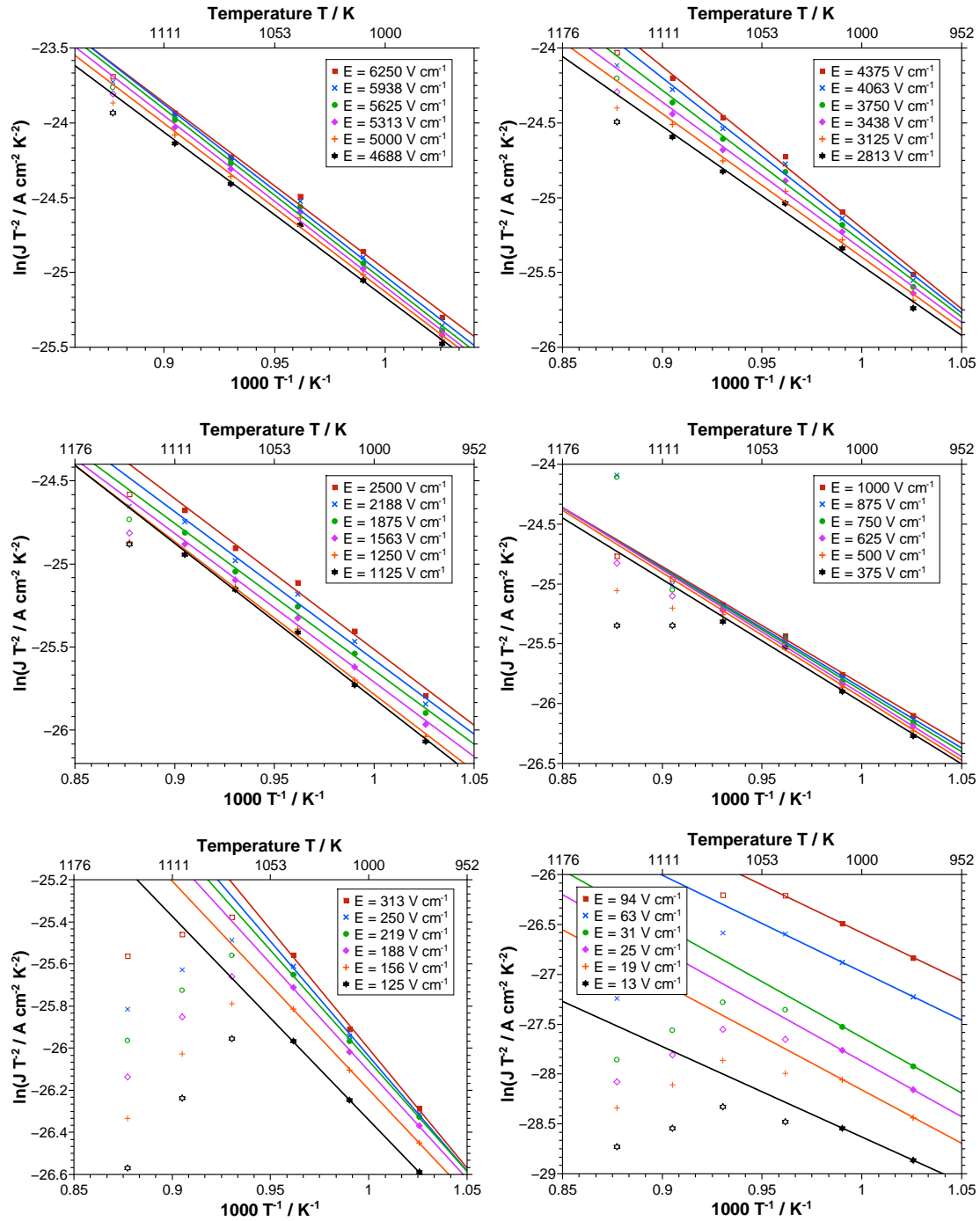


Abbildung E.8: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $RbAlSi_2O_6$.

Tabelle E.11: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.8.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	$-11.184 \pm 0.449 - 13.797 \pm 0.433$	0.9904	
5938	-11.528 ± 0.457	-13.499 ± 0.440	0.9906
5625	-11.582 ± 0.419	-13.480 ± 0.404	0.9922
5313	-11.466 ± 0.441	-13.630 ± 0.425	0.9912
5000	-11.299 ± 0.440	-13.833 ± 0.424	0.9910
4688	-11.061 ± 0.420	-14.105 ± 0.405	0.9914
4375	-10.808 ± 0.465	-14.397 ± 0.448	0.9890
4063	-10.489 ± 0.515	-14.759 ± 0.496	0.9856
3750	-10.112 ± 0.585	-15.182 ± 0.564	0.9801
3438	-9.834 ± 0.599	-15.510 ± 0.577	0.9780
3125	-9.591 ± 0.556	-15.808 ± 0.536	0.9800
2813	-9.330 ± 0.507	-16.127 ± 0.489	0.9824
2500	-9.100 ± 0.481	-16.419 ± 0.463	0.9834
2188	-8.930 ± 0.443	-16.648 ± 0.426	0.9854
1875	-8.861 ± 0.365	-16.781 ± 0.352	0.9899
1563	-8.957 ± 0.309	-16.757 ± 0.298	0.9929
1250	-9.184 ± 0.307	-16.602 ± 0.295	0.9933
1125	-9.372 ± 0.292	-16.441 ± 0.281	0.9942
1000	-9.858 ± 0.373	-15.986 ± 0.365	0.9914
875	-10.027 ± 0.445	-15.843 ± 0.435	0.9882
750	-10.210 ± 0.511	-15.687 ± 0.500	0.9850
625	-10.400 ± 0.574	-15.523 ± 0.561	0.9818
500	-10.450 ± 0.650	-15.503 ± 0.635	0.9770
375	-10.279 ± 0.796	-15.713 ± 0.778	0.9645
313	-11.342 ± 0.484	-14.663 ± 0.481	0.9982
250	-10.901 ± 0.341	-15.137 ± 0.339	0.9990
219	-10.516 ± 0.267	-15.545 ± 0.265	0.9994
188	-10.226 ± 0.244	-15.885 ± 0.242	0.9994
156	-9.908 ± 0.130	-16.289 ± 0.129	0.9998
125	-9.680 ± 0.059	-16.661 ± 0.058	0.99996
94	-9.631	-16.957	

Tabelle E.12: Fortsetzung von Tabelle E.11.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-9.711	-17.265	
31	-11.177	-16.461	
25	-11.137	-16.736	
19	-10.721	-17.443	
13	-9.070	-19.564	

E.1.5 $CsAlSi_2O_6$

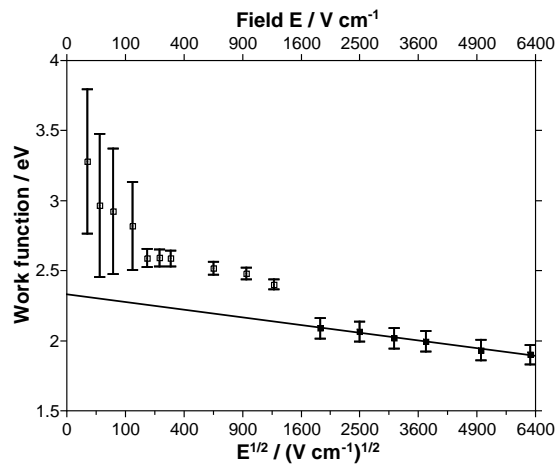


Abbildung E.9: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsAlSi_2O_6$.

Tabelle E.13: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.9.

m	b	R^2
$(-5.516 \pm 2.428) \cdot 10^{-3}$	2.331 ± 0.150	0.986

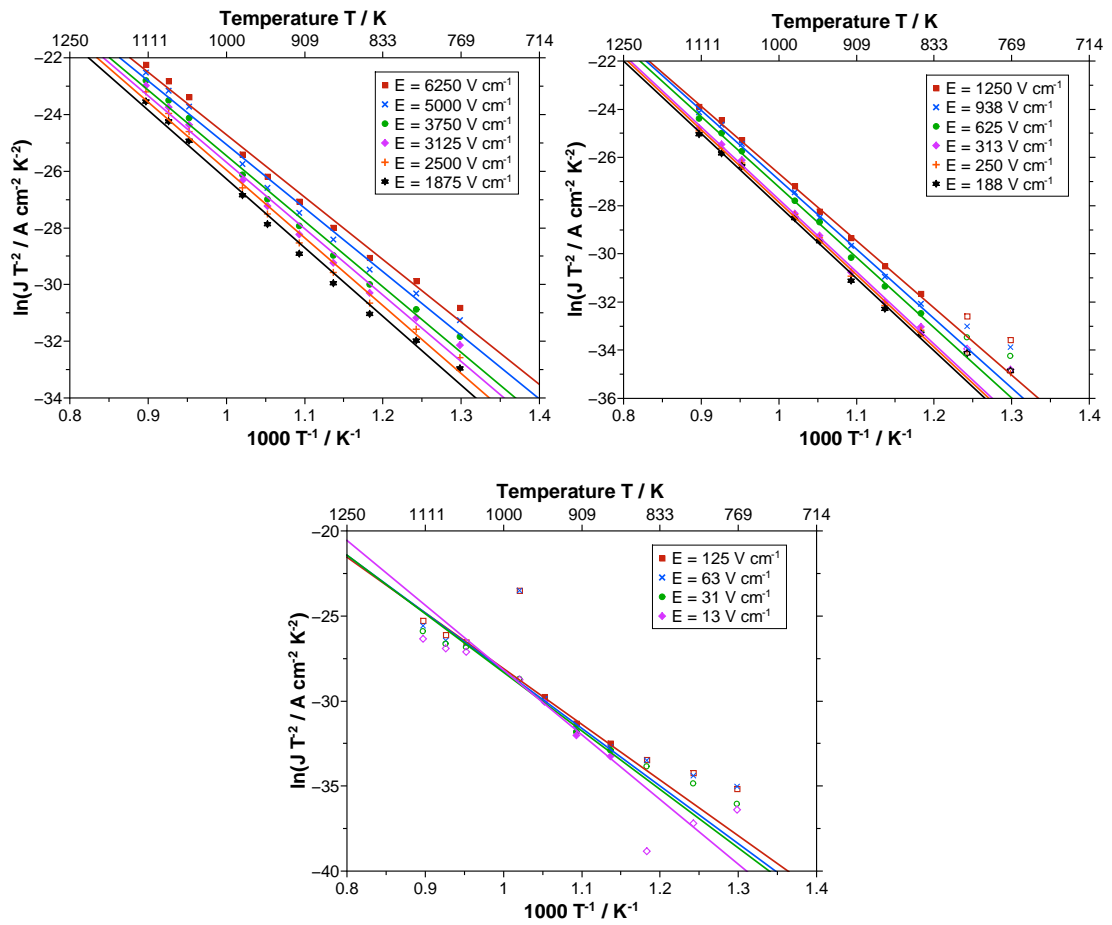


Abbildung E.10: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $CsAlSi_2O_6$.

Tabelle E.14: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.10.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-22.054 ± 0.811	-2.659 ± 0.882	0.9862
5000	-22.431 ± 0.836	-2.632 ± 0.910	0.9859
3750	-23.157 ± 0.850	-2.299 ± 0.924	0.9863
3125	-23.428 ± 0.851	-2.264 ± 0.925	0.9866
2500	-23.965 ± 0.842	-1.989 ± 0.916	0.9874
1875	-24.238 ± 0.858	-2.045 ± 0.934	0.9872
1250	-27.862 ± 0.411	1.202 ± 0.426	0.9982
938	-28.793 ± 0.477	1.878 ± 0.494	0.9977
625	-29.212 ± 0.533	1.968 ± 0.552	0.9972
313	-30.026 ± 0.661	2.286 ± 0.685	0.9959
250	-30.073 ± 0.707	2.214 ± 0.733	0.9954
188	-30.042 ± 0.753	2.025 ± 0.781	0.9947
125	-32.721 ± 3.653	4.602 ± 3.998	0.9877
63	-33.934 ± 5.209	5.715 ± 5.701	0.9770
31	-34.428 ± 5.938	6.087 ± 6.499	0.9711
13	-38.058 ± 5.959	9.859 ± 6.522	0.9761

E.2 $MAlSiO_4$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

E.2.1 $LiAlSiO_4$

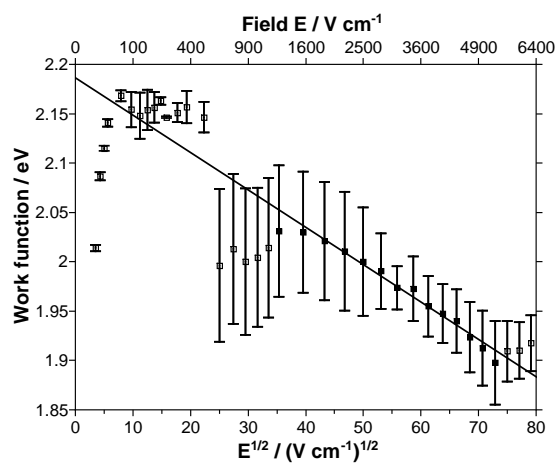


Abbildung E.11: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $LiAlSiO_4$.

Tabelle E.15: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.11.

m	b	R^2
$(-3.793 \pm 1.149) \cdot 10^{-3}$	2.186 ± 0.069	0.967

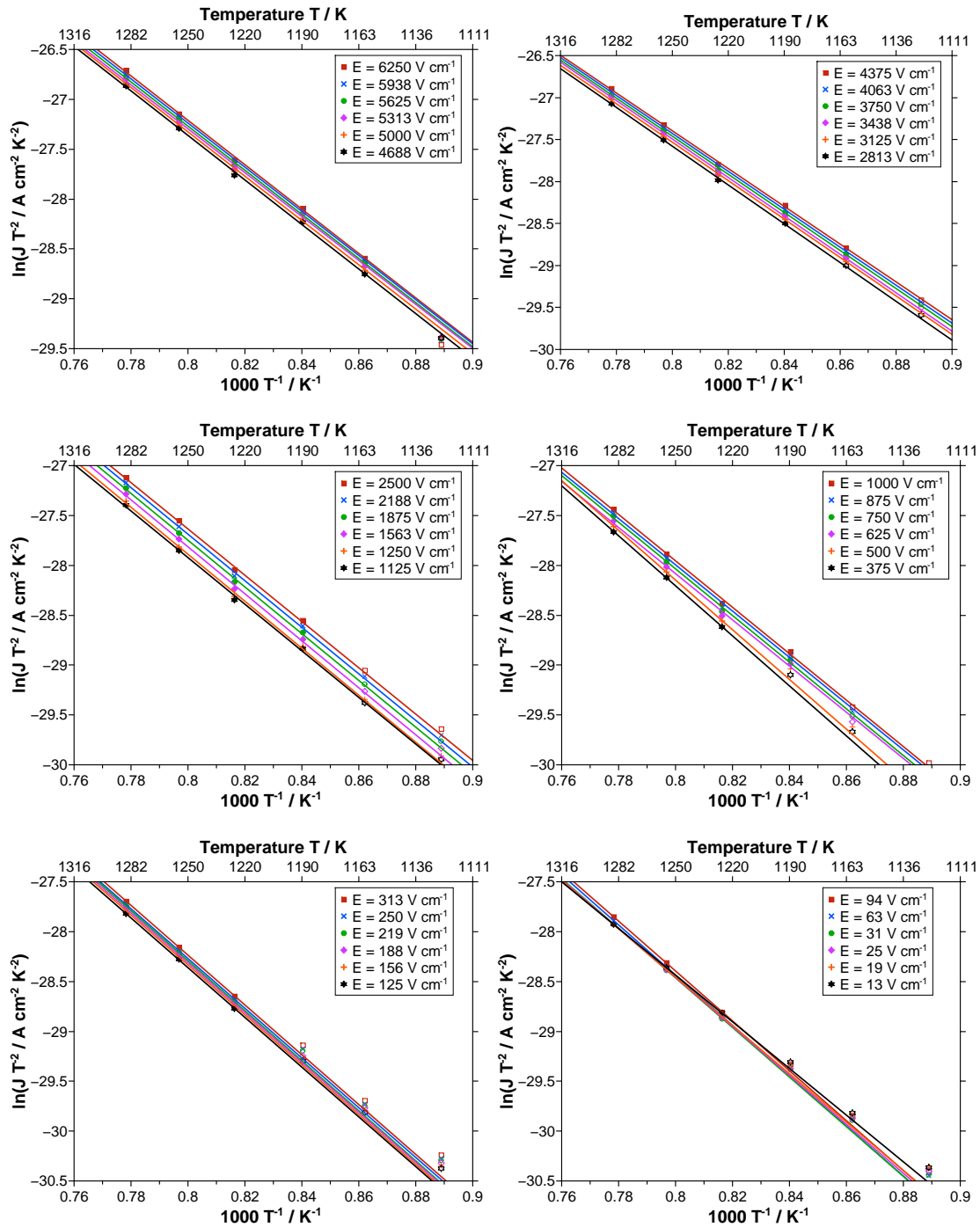


Abbildung E.12: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $LiAlSiO_4$.

Tabelle E.16: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.12.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
6250	-22.253 ± 0.329	-9.410 ± 0.270	0.9987
5938	-22.169 ± 0.332	-9.503 ± 0.272	0.9987
5625	-22.157 ± 0.357	-9.543 ± 0.293	0.9984
5313	-22.022 ± 0.493	-9.680 ± 0.404	0.9970
5000	-22.195 ± 0.441	-9.574 ± 0.362	0.9976
4688	-22.322 ± 0.414	-9.505 ± 0.339	0.9979
4375	-22.512 ± 0.370	-9.385 ± 0.303	0.9984
4063	-22.598 ± 0.347	-9.351 ± 0.284	0.9986
3750	-22.687 ± 0.358	-9.316 ± 0.293	0.9985
3438	-22.895 ± 0.379	-9.184 ± 0.311	0.9984
3125	-22.903 ± 0.251	-9.216 ± 0.206	0.9993
2813	-23.099 ± 0.442	-9.103 ± 0.357	0.9978
2500	-23.210 ± 0.640	-9.067 ± 0.517	0.9954
2188	-23.334 ± 0.701	-9.022 ± 0.566	0.9946
1875	-23.452 ± 0.697	-8.988 ± 0.563	0.9947
1563	-23.555 ± 0.712	-8.969 ± 0.575	0.9945
1250	-23.572 ± 0.773	-9.031 ± 0.625	0.9936
1125	-23.376 ± 0.820	-9.221 ± 0.663	0.9926
1000	-23.261 ± 0.820	-9.350 ± 0.662	0.9926
875	-23.213 ± 0.860	-9.427 ± 0.695	0.9918
750	-23.363 ± 0.881	-9.345 ± 0.712	0.9915
625	-23.165 ± 0.899	-9.553 ± 0.727	0.9910
500	-24.907 ± 0.179	-8.225 ± 0.142	0.9999
375	-25.028 ± 0.192	-8.186 ± 0.153	0.9999
313	-24.961 ± 0.112	-8.269 ± 0.089	0.99998
250	-24.909 ± 0.009	-8.344 ± 0.007	0.9999999
219	-25.102 ± 0.043	-8.208 ± 0.034	0.999997
188	-25.023 ± 0.178	-8.290 ± 0.142	0.9999
156	-24.994 ± 0.236	-8.338 ± 0.188	0.9999
125	-24.927 ± 0.273	-8.420 ± 0.218	0.9999
94	-24.999 ± 0.206	-8.396 ± 0.164	0.9999

Tabelle E.17: Fortsetzung von Tabelle E.16.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-25.161 ± 0.066	-8.307 ± 0.052	0.99999
31	-24.843 ± 0.045	-8.590 ± 0.036	0.999997
25	-24.543 ± 0.030	-8.827 ± 0.024	0.999999
19	-24.215 ± 0.048	-9.083 ± 0.038	0.999996
13	-23.371 ± 0.037	-9.741 ± 0.029	0.999998

E.2.2 NaAlSiO_4

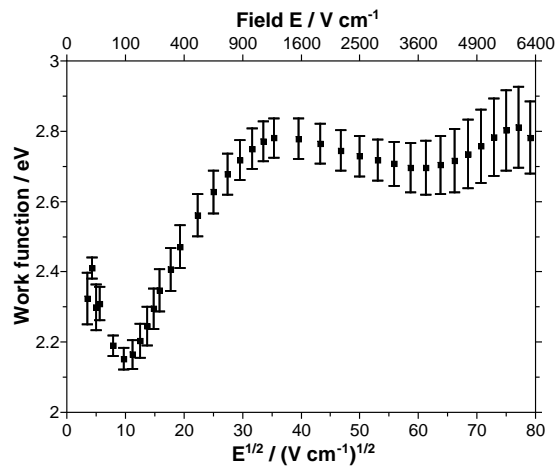


Abbildung E.13: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für NaAlSiO_4 .

Tabelle E.18: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.13.

m	b	R^2
keine lineare Regression		

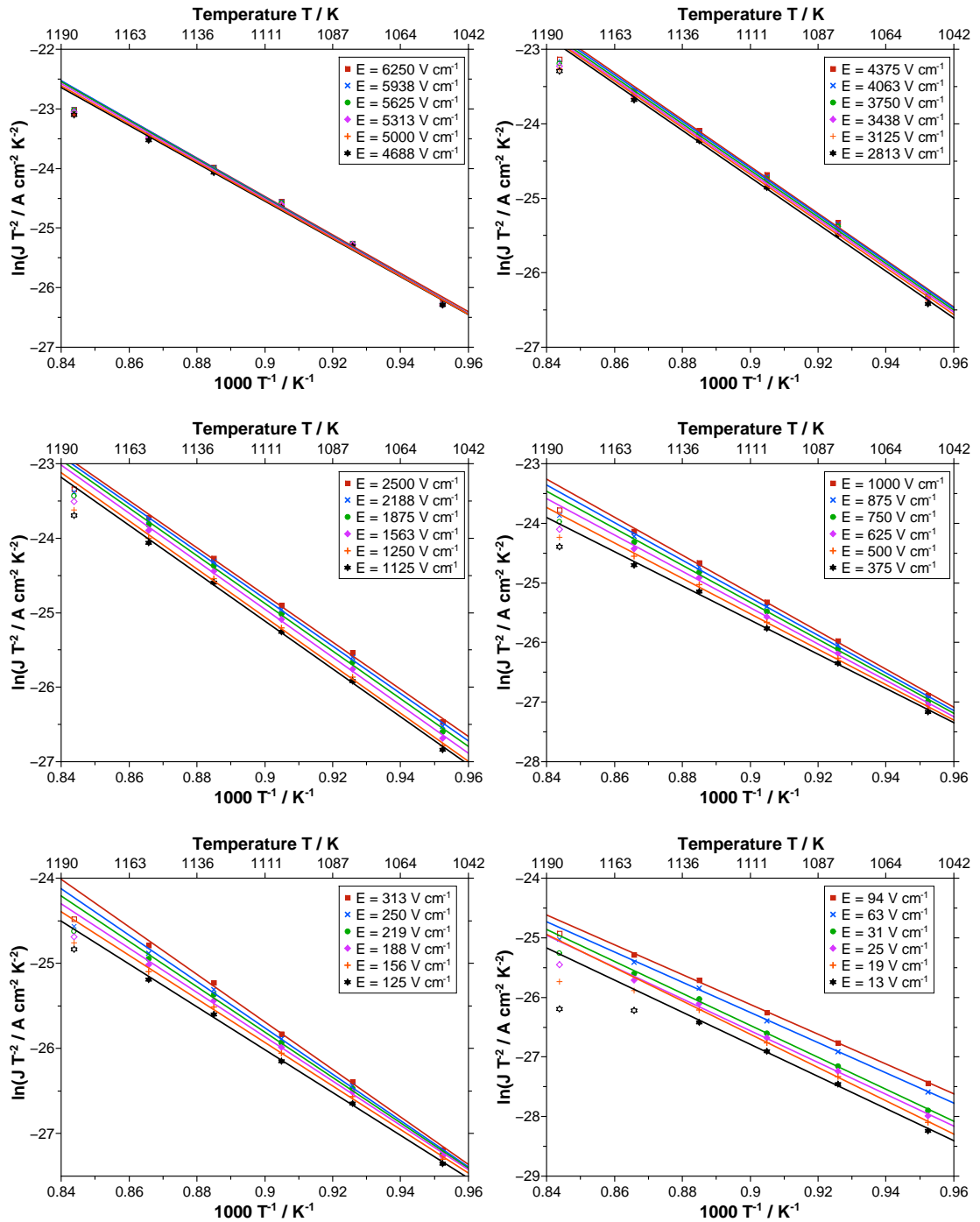


Abbildung E.14: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für NaAlSiO_4 .

Tabelle E.19: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.14.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-32.278 ± 1.193	4.577 ± 1.082	0.9918
5938	-32.624 ± 1.329	4.877 ± 1.206	0.9901
5625	-32.526 ± 1.327	4.776 ± 1.204	0.9901
5313	-32.297 ± 1.284	4.554 ± 1.165	0.9906
5000	-31.998 ± 1.207	4.265 ± 1.096	0.9915
4688	-31.738 ± 1.131	4.010 ± 1.027	0.9924
4375	-31.521 ± 1.049	3.794 ± 0.952	0.9934
4063	-31.376 ± 0.960	3.639 ± 0.871	0.9944
3750	-31.287 ± 0.894	3.534 ± 0.811	0.9951
3438	-31.284 ± 0.809	3.502 ± 0.734	0.9960
3125	-31.414 ± 0.729	3.590 ± 0.661	0.9968
2813	-31.533 ± 0.675	3.659 ± 0.612	0.9973
2500	-31.671 ± 0.670	3.741 ± 0.608	0.9973
2188	-31.856 ± 0.668	3.857 ± 0.606	0.9974
1875	-32.086 ± 0.659	4.002 ± 0.598	0.9975
1563	-32.245 ± 0.665	4.067 ± 0.604	0.9974
1250	-32.272 ± 0.646	3.985 ± 0.586	0.9976
1125	-32.160 ± 0.658	3.829 ± 0.597	0.9975
1000	-31.913 ± 0.665	3.544 ± 0.603	0.9974
875	-31.541 ± 0.662	3.138 ± 0.601	0.9974
750	-31.079 ± 0.676	2.640 ± 0.613	0.9972
625	-30.486 ± 0.704	2.016 ± 0.639	0.9968
500	-29.726 ± 0.698	1.233 ± 0.633	0.9967
375	-28.678 ± 0.712	0.180 ± 0.646	0.9963
313	-27.934 ± 0.705	-0.553 ± 0.640	0.9962
250	-27.238 ± 0.697	-1.248 ± 0.633	0.9961
219	-26.632 ± 0.673	-1.841 ± 0.610	0.9962
188	-26.058 ± 0.633	-2.413 ± 0.574	0.9965
156	-25.569 ± 0.566	-2.921 ± 0.514	0.9971
125	-25.125 ± 0.476	-3.405 ± 0.432	0.9979
94	-24.978 ± 0.363	-3.640 ± 0.330	0.9987

Tabelle E.20: Fortsetzung von Tabelle E.19.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
63	-25.412 ± 0.335	-3.387 ± 0.304	0.9990
31	-26.799 ± 0.548	-2.356 ± 0.497	0.9975
25	-26.676 ± 0.760	-2.555 ± 0.690	0.9951
19	-27.975 ± 0.354	-1.445 ± 0.325	0.9990
13	-26.968 ± 0.850	-2.524 ± 0.780	0.9941

E.2.3 $KAlSiO_4$

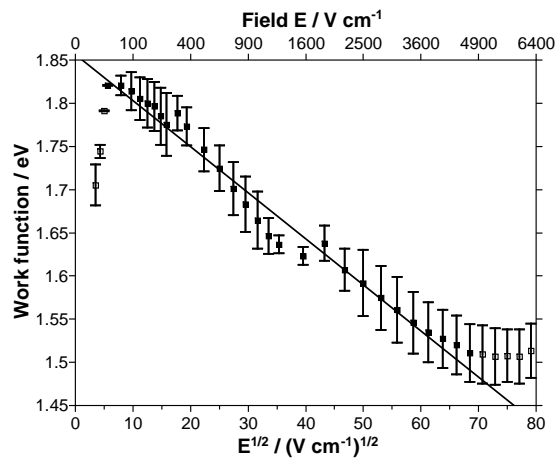


Abbildung E.15: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $KAlSiO_4$.

Tabelle E.21: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.15.

m	b	R^2
$(-5.341 \pm 0.287) \cdot 10^{-3}$	1.856 ± 0.009	0.980

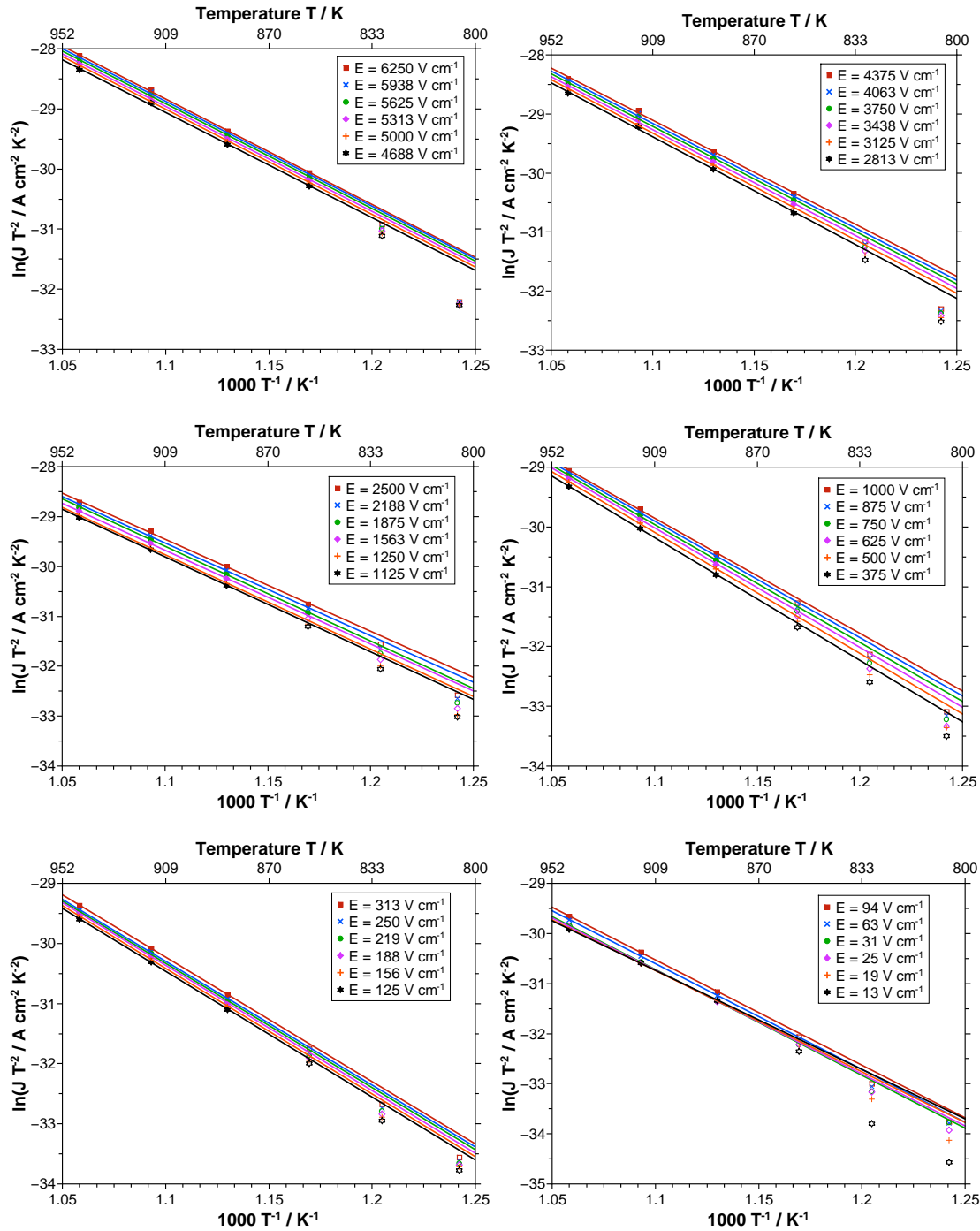


Abbildung E.16: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $KAlSiO_4$.

Tabelle E.22: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.16.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-17.561 ± 0.365	-9.516 ± 0.406	0.9974
5938	-17.484 ± 0.363	-9.645 ± 0.404	0.9974
5625	-17.495 ± 0.354	-9.676 ± 0.394	0.9975
5313	-17.487 ± 0.380	-9.730 ± 0.423	0.9972
5000	-17.513 ± 0.390	-9.748 ± 0.434	0.9970
4688	-17.535 ± 0.387	-9.773 ± 0.431	0.9971
4375	-17.639 ± 0.396	-9.708 ± 0.441	0.9970
4063	-17.722 ± 0.394	-9.667 ± 0.438	0.9970
3750	-17.812 ± 0.403	-9.622 ± 0.449	0.9969
3438	-17.940 ± 0.416	-9.535 ± 0.463	0.9968
3125	-18.113 ± 0.441	-9.404 ± 0.491	0.9965
2813	-18.272 ± 0.433	-9.291 ± 0.482	0.9966
2500	-18.471 ± 0.446	-9.137 ± 0.496	0.9965
2188	-18.650 ± 0.284	-9.015 ± 0.316	0.9986
1875	-19.005 ± 0.236	-8.697 ± 0.262	0.9991
1563	-18.834 ± 0.120	-8.958 ± 0.132	0.99996
1250	-18.991 ± 0.119	-8.882 ± 0.130	0.99996
1125	-19.104 ± 0.240	-8.797 ± 0.262	0.9998
1000	-19.317 ± 0.381	-8.606 ± 0.417	0.9996
875	-19.530 ± 0.373	-8.421 ± 0.409	0.9996
750	-19.741 ± 0.356	-8.244 ± 0.390	0.9997
625	-20.012 ± 0.307	-8.008 ± 0.336	0.9998
500	-20.265 ± 0.289	-7.801 ± 0.316	0.9998
375	-20.576 ± 0.257	-7.546 ± 0.281	0.9998
313	-20.755 ± 0.234	-7.401 ± 0.256	0.9999
250	-20.604 ± 0.425	-7.636 ± 0.465	0.9996
219	-20.714 ± 0.385	-7.547 ± 0.421	0.9997
188	-20.846 ± 0.328	-7.440 ± 0.359	0.9998
156	-20.889 ± 0.324	-7.438 ± 0.355	0.9998
125	-20.951 ± 0.285	-7.422 ± 0.312	0.9998
94	-21.052 ± 0.257	-7.374 ± 0.281	0.9999

Tabelle E.23: Fortsetzung von Tabelle E.22.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-21.128 ± 0.132	-7.368 ± 0.144	0.99996
31	-21.126 ± 0.010	-7.487 ± 0.011	0.9999998
25	-20.784 ± 0.008	-7.875 ± 0.008	0.9999999
19	-20.242 ± 0.091	-8.476 ± 0.099	0.99998
13	-19.790 ± 0.276	-8.977 ± 0.302	0.9998

E.2.4 $RbAlSiO_4$

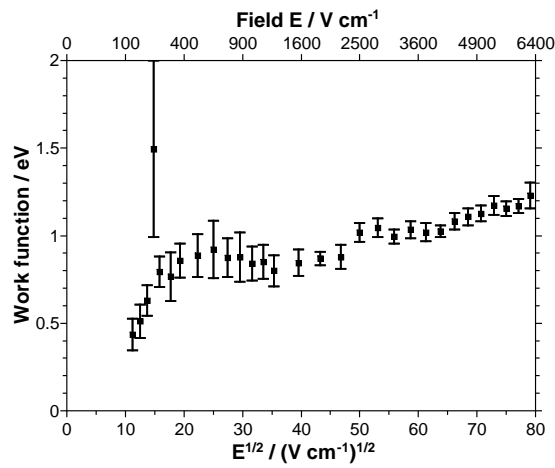


Abbildung E.17: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $RbAlSiO_4$.

Tabelle E.24: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.17.

m	b	R^2
keine lineare Regression		

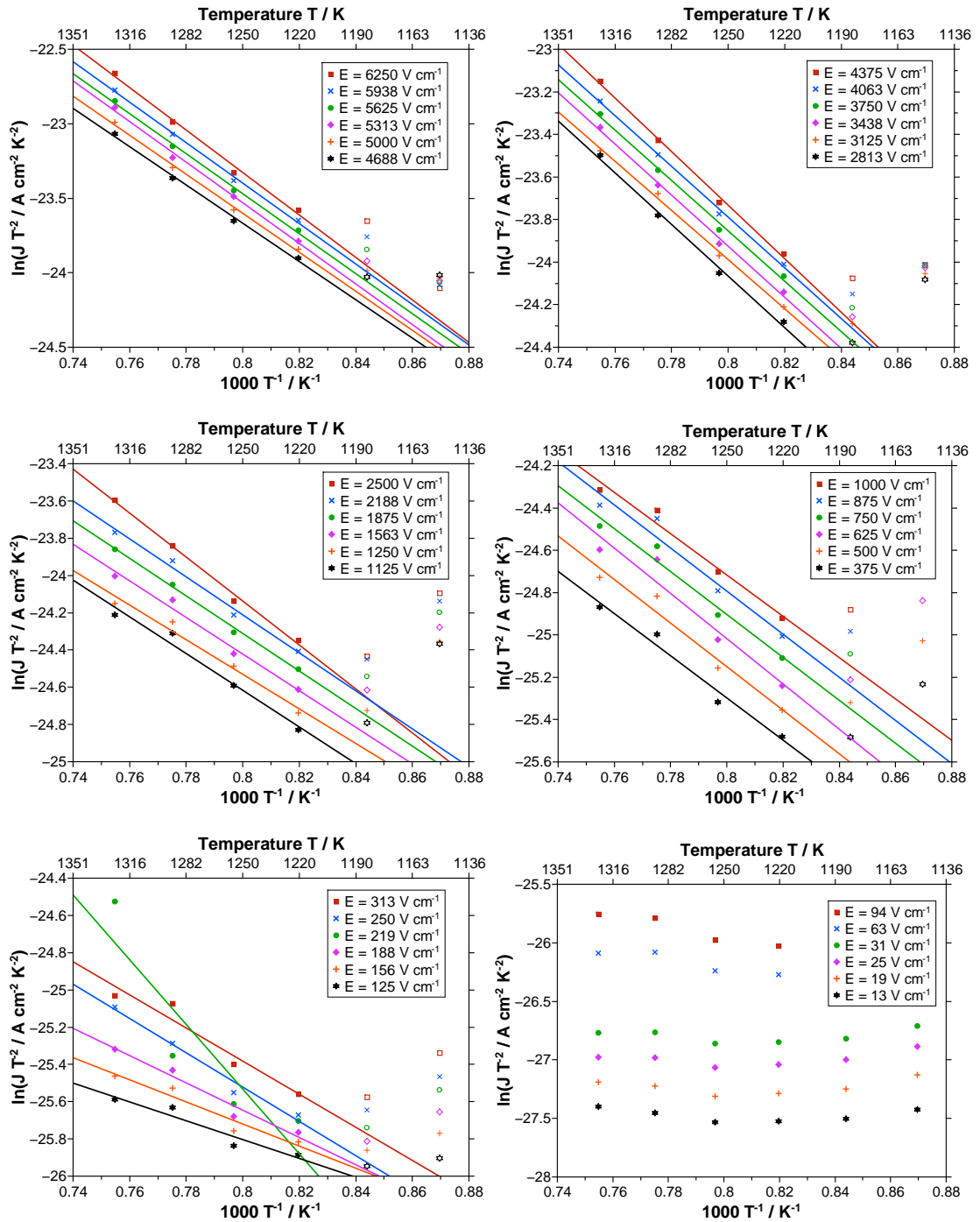


Abbildung E.18: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $RbAlSiO_4$.

Tabelle E.25: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.18.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-14.265 ± 0.869	-11.917 ± 0.684	0.9779
5938	-13.575 ± 0.477	-12.540 ± 0.375	0.9926
5625	-13.408 ± 0.487	-12.744 ± 0.384	0.9921
5313	-13.616 ± 0.628	-12.639 ± 0.494	0.9873
5000	-13.070 ± 0.527	-13.146 ± 0.415	0.9903
4688	-12.856 ± 0.569	-13.385 ± 0.448	0.9883
4375	-12.567 ± 0.538	-13.680 ± 0.423	0.9891
4063	-11.909 ± 0.392	-14.262 ± 0.309	0.9935
3750	-11.833 ± 0.600	-14.388 ± 0.472	0.9847
3438	-11.999 ± 0.556	-14.326 ± 0.437	0.9872
3125	-11.536 ± 0.465	-14.760 ± 0.366	0.9903
2813	-12.113 ± 0.620	-14.375 ± 0.488	0.9844
2500	-11.801 ± 0.620	-14.697 ± 0.488	0.9835
2188	-10.200 ± 0.785	-16.054 ± 0.618	0.9649
1875	-10.092 ± 0.436	-16.241 ± 0.344	0.9888
1563	-9.804 ± 0.880	-16.580 ± 0.693	0.9524
1250	-9.285 ± 1.029	-17.103 ± 0.810	0.9280
1125	-9.864 ± 1.123	-16.728 ± 0.884	0.9242
1000	-9.761 ± 1.121	-16.909 ± 0.882	0.9230
875	-10.188 ± 1.618	-16.644 ± 1.274	0.8558
750	-10.144 ± 1.297	-16.790 ± 1.021	0.9050
625	-10.684 ± 1.917	-16.472 ± 1.509	0.8185
500	-10.283 ± 1.425	-16.925 ± 1.121	0.8891
375	-9.958 ± 1.134	-17.333 ± 0.892	0.9241
313	-8.887 ± 1.628	-18.275 ± 1.281	0.8114
250	-9.210 ± 0.996	-18.155 ± 0.784	0.9315
219	-17.352 ± 5.842	-11.650 ± 4.597	0.4456
188	-7.315 ± 1.014	-19.794 ± 0.798	0.8890
156	-5.931 ± 1.109	-20.975 ± 0.873	0.8039
125	-5.054 ± 1.040	-21.761 ± 0.819	0.7657

E.2.5 $CsAlSiO_4$

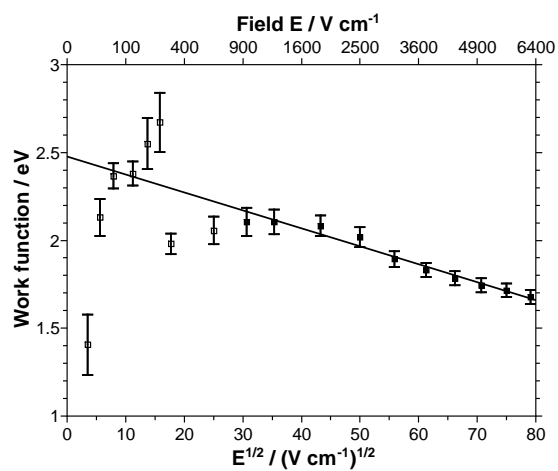


Abbildung E.19: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsAlSiO_4$.

Tabelle E.26: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.19.

m	b	R^2
$(-1.023 \pm 0.110) \cdot 10^{-2}$	2.477 ± 0.071	0.968

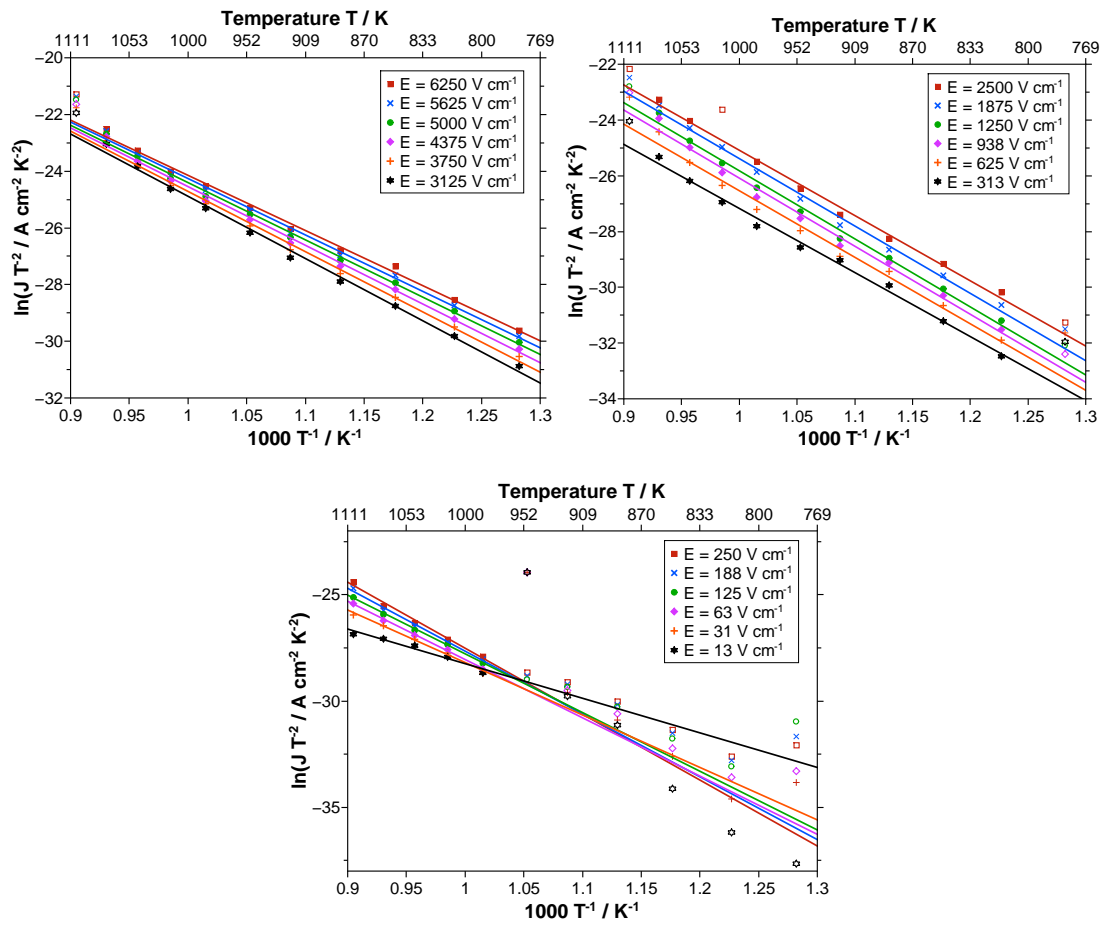


Abbildung E.20: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $CsAlSiO_4$.

Tabelle E.27: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.20.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-19.479 ± 0.468	-4.671 ± 0.510	0.9941
5625	-19.913 ± 0.431	-4.358 ± 0.470	0.9952
5000	-20.245 ± 0.463	-4.171 ± 0.505	0.9946
4375	-20.720 ± 0.461	-3.841 ± 0.502	0.9949
3750	-21.263 ± 0.468	-3.455 ± 0.510	0.9950
3125	-21.971 ± 0.523	-2.916 ± 0.570	0.9942
2500	-23.418 ± 0.652	-1.669 ± 0.701	0.9935
1875	-24.176 ± 0.675	-1.212 ± 0.720	0.9928
1250	-24.430 ± 0.811	-1.403 ± 0.865	0.9898
938	-24.429 ± 0.926	-1.667 ± 0.987	0.9867
625	-23.857 ± 0.910	-2.695 ± 0.970	0.9866
313	-22.980 ± 0.667	-4.200 ± 0.711	0.9922
250	-31.013 ± 1.955	3.473 ± 1.875	0.9764
188	-29.599 ± 1.697	1.931 ± 1.628	0.9805
125	-27.620 ± 0.789	-0.178 ± 0.757	0.9951
63	-27.466 ± 0.834	-0.599 ± 0.800	0.9945
31	-24.721 ± 1.223	-3.496 ± 1.173	0.9854
13	-16.313 ± 1.980	-11.951 ± 1.900	0.9153

E.3 $CsMSi_2O_6$ mit $M = B, Ga, Fe$

E.3.1 $CsBSi_2O_6$

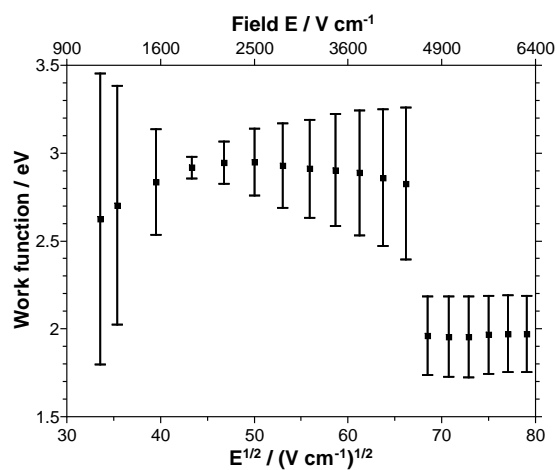


Abbildung E.21: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsBSi_2O_6$.

Tabelle E.28: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.21.

m	b	R^2
keine lineare Regression		

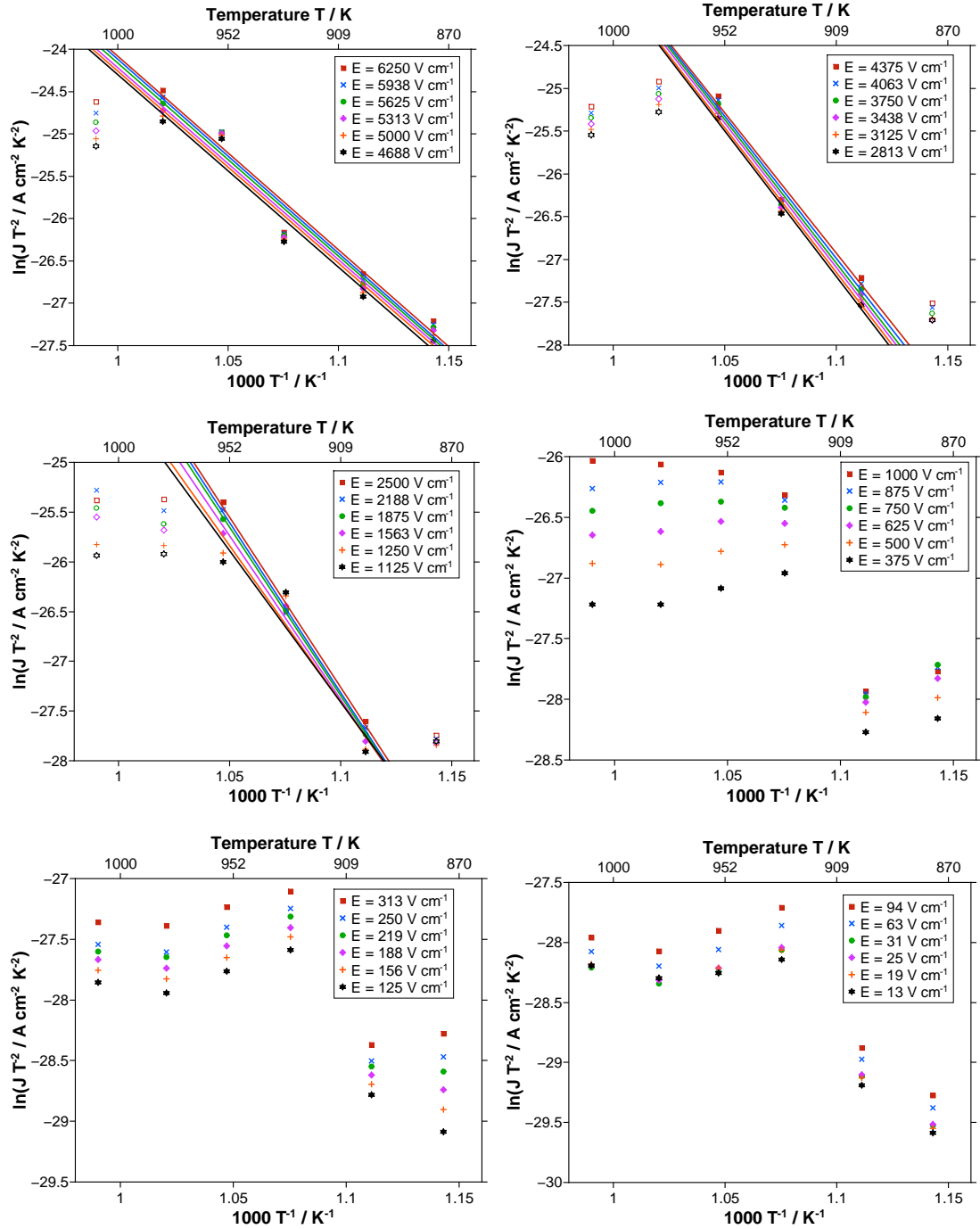


Abbildung E.22: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $CsBSi_2O_6$.

Tabelle E.29: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.22.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-22.859 ± 2.520	-1.225 ± 2.722	0.9296
5938	-22.888 ± 2.539	-1.234 ± 2.743	0.9288
5625	-22.814 ± 2.588	-1.352 ± 2.795	0.9257
5313	-22.682 ± 2.662	-1.534 ± 2.876	0.9206
5000	-22.694 ± 2.649	-1.565 ± 2.862	0.9214
4688	-22.756 ± 2.600	-1.547 ± 2.809	0.9246
4375	-32.799 ± 5.010	9.150 ± 5.401	0.9772
4063	-33.190 ± 4.524	9.523 ± 4.878	0.9818
3750	-33.516 ± 4.123	9.828 ± 4.446	0.9851
3438	-33.685 ± 3.700	9.961 ± 3.989	0.9881
3125	-33.779 ± 3.228	10.009 ± 3.480	0.9910
2813	-33.996 ± 2.785	10.193 ± 3.003	0.9933
2500	-34.216 ± 2.216	10.379 ± 2.390	0.9958
2188	-34.182 ± 1.403	10.288 ± 1.512	0.9983
1875	-33.857 ± 0.715	9.895 ± 0.771	0.9996
1563	-32.899 ± 3.485	8.805 ± 3.758	0.9889
1250	-31.373 ± 7.873	7.102 ± 8.488	0.9408
1125	-30.453 ± 9.614	6.083 ± 10.365	0.9094

E.3.2 $CsGaSi_2O_6$

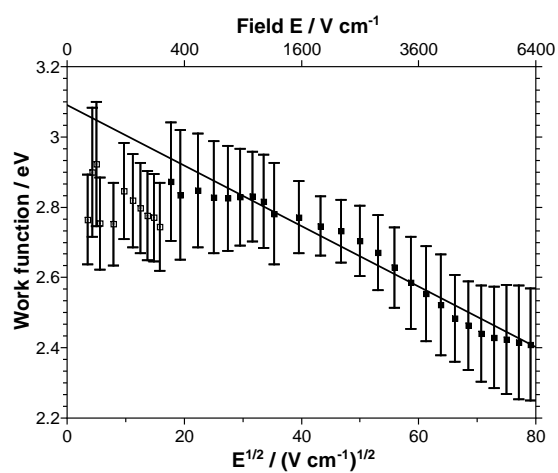


Abbildung E.23: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsGaSi_2O_6$.

Tabelle E.30: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.23.

m	b	R^2
$(-8.610 \pm 1.536) \cdot 10^{-3}$	3.091 ± 0.080	0.942

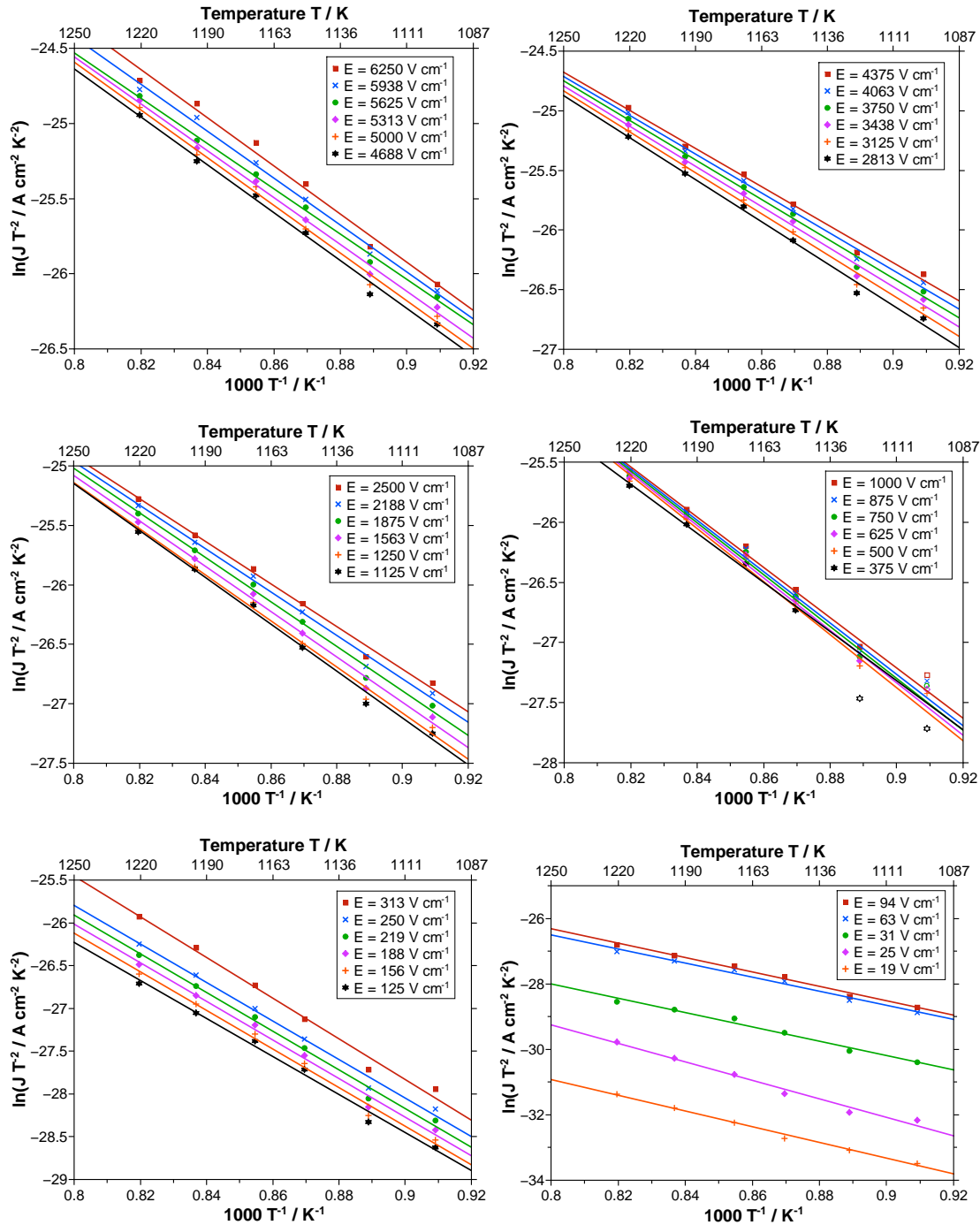


Abbildung E.24: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $\text{CsGaSi}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.31: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.24.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-27.960 ± 1.854	-11.282 ± 1.244	0.9738
5938	-28.021 ± 1.879	-11.288 ± 1.260	0.9733
5625	-28.122 ± 1.802	-11.257 ± 1.209	0.9756
5313	-28.192 ± 1.677	-11.241 ± 1.125	0.9789
5000	-28.320 ± 1.594	-11.182 ± 1.069	0.9811
4688	-28.582 ± 1.468	-11.031 ± 0.984	0.9843
4375	-28.816 ± 1.431	-10.895 ± 0.960	0.9853
4063	-29.271 ± 1.663	-10.614 ± 1.115	0.9808
3750	-29.635 ± 1.566	-10.383 ± 1.051	0.9833
3438	-30.000 ± 1.523	-10.148 ± 1.022	0.9846
3125	-30.504 ± 1.329	-9.816 ± 0.891	0.9887
2813	-30.993 ± 1.231	-9.488 ± 0.826	0.9906
2500	-31.386 ± 1.164	-9.216 ± 0.781	0.9918
2188	-31.701 ± 1.028	-8.985 ± 0.689	0.9937
1875	-31.870 ± 0.980	-8.841 ± 0.657	0.9943
1563	-32.163 ± 1.190	-8.606 ± 0.798	0.9918
1250	-32.274 ± 1.675	-8.479 ± 1.123	0.9839
1125	-32.684 ± 1.542	-8.157 ± 1.034	0.9867
1000	-32.846 ± 1.485	-8.007 ± 0.996	0.9878
875	-32.829 ± 1.600	-7.976 ± 1.073	0.9858
750	-32.789 ± 1.732	-7.958 ± 1.161	0.9834
625	-32.821 ± 1.853	-7.893 ± 1.243	0.9810
500	-33.040 ± 1.879	-7.703 ± 1.260	0.9807
375	-32.899 ± 2.134	-7.752 ± 1.431	0.9750
313	-33.336 ± 1.954	-7.427 ± 1.310	0.9795
250	-31.840 ± 1.454	-8.386 ± 0.987	0.9876
219	-32.152 ± 1.446	-8.152 ± 0.982	0.9879
188	-32.221 ± 1.470	-8.079 ± 0.998	0.9876
156	-32.462 ± 1.496	-7.897 ± 1.016	0.9873
125	-32.713 ± 1.539	-7.714 ± 1.045	0.9868
94	-33.022 ± 1.591	-7.488 ± 1.080	0.9862

Tabelle E.32: Fortsetzung von Tabelle E.31.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
63	-31.938 ± 1.365	-8.274 ± 0.927	0.9891
31	-31.954 ± 1.517	-8.760 ± 1.017	0.9865
25	-33.922 ± 2.058	-7.622 ± 1.364	0.9963
19	-33.646 ± 2.136	-7.987 ± 1.416	0.9960
13	-32.087 ± 1.477	-9.252 ± 0.979	0.9979

E.3.3 $CsFeSi_2O_6$

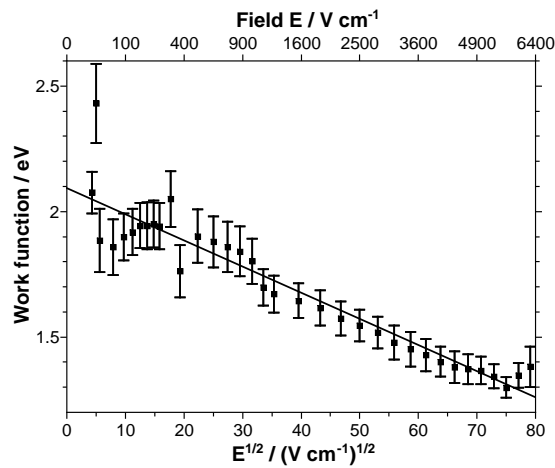


Abbildung E.25: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsFeSi_2O_6$.

Tabelle E.33: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.25.

m	b	R^2
$(-1.043 \pm 0.065) \cdot 10^{-2}$	2.093 ± 0.029	0.878

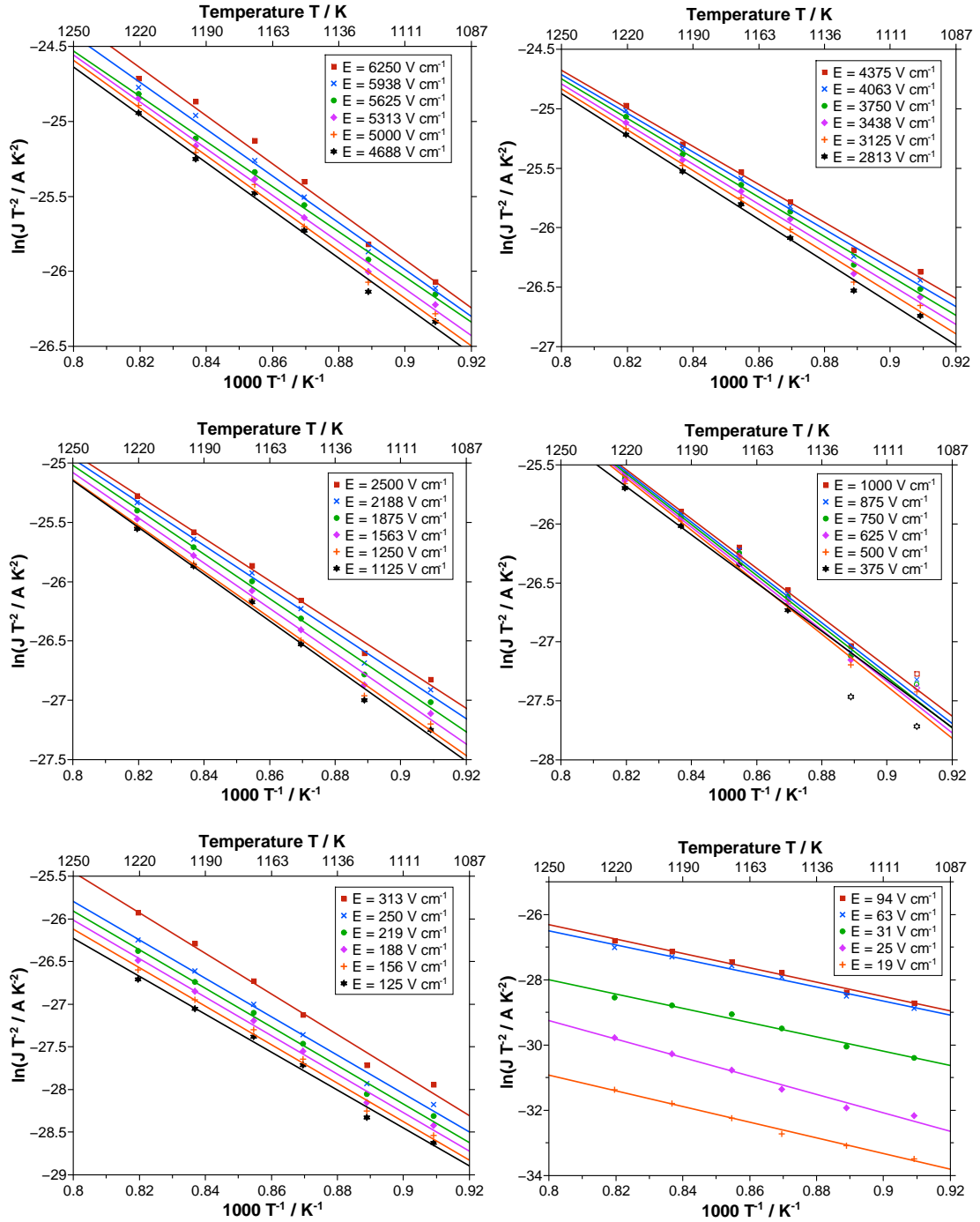


Abbildung E.26: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $CsFeSi_2O_6$.

Tabelle E.34: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.26.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-16.032 ± 0.942	-11.496 ± 0.814	0.9773
5938	-15.628 ± 0.564	-11.925 ± 0.487	0.9913
5625	-15.077 ± 0.472	-12.471 ± 0.407	0.9935
5313	-15.583 ± 0.557	-12.094 ± 0.481	0.9915
5000	-15.859 ± 0.643	-11.909 ± 0.556	0.9891
4688	-15.922 ± 0.684	-11.903 ± 0.591	0.9878
4375	-16.003 ± 0.735	-11.876 ± 0.634	0.9861
4063	-16.268 ± 0.695	-11.699 ± 0.600	0.9879
3750	-16.578 ± 0.750	-11.489 ± 0.647	0.9865
3438	-16.848 ± 0.803	-11.315 ± 0.694	0.9850
3125	-17.158 ± 0.783	-11.110 ± 0.676	0.9862
2813	-17.613 ± 0.740	-10.783 ± 0.639	0.9883
2500	-17.940 ± 0.735	-10.566 ± 0.635	0.9889
2188	-18.270 ± 0.784	-10.352 ± 0.677	0.9878
1875	-18.746 ± 0.813	-10.023 ± 0.703	0.9875
1563	-19.086 ± 0.795	-9.813 ± 0.687	0.9885
1250	-19.398 ± 0.851	-9.622 ± 0.735	0.9873
1125	-19.713 ± 0.839	-9.380 ± 0.725	0.9880
1000	-20.918 ± 1.040	-8.388 ± 0.888	0.9853
875	-21.367 ± 1.160	-8.035 ± 0.991	0.9825
750	-21.577 ± 1.169	-7.882 ± 0.998	0.9825
625	-21.811 ± 1.183	-7.708 ± 1.011	0.9825
500	-22.074 ± 1.239	-7.511 ± 1.059	0.9813
375	-20.452 ± 1.200	-8.911 ± 1.014	0.9795
313	-23.790 ± 1.284	-6.420 ± 1.109	0.9808
250	-22.535 ± 1.079	-7.770 ± 0.932	0.9849
219	-22.625 ± 1.083	-7.813 ± 0.935	0.9849
188	-22.545 ± 1.091	-7.983 ± 0.942	0.9845
156	-22.557 ± 1.041	-8.077 ± 0.899	0.9859
125	-22.258 ± 1.068	-8.425 ± 0.922	0.9848
94	-22.035 ± 1.092	-8.689 ± 0.943	0.9838

Tabelle E.35: Fortsetzung von Tabelle E.34.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-21.563 ± 1.282	-9.254 ± 1.108	0.9768
31	-21.869 ± 1.459	-10.511 ± 1.260	0.9709
25	-28.208 ± 1.833	-6.699 ± 1.583	0.9723
19	-24.085 ± 0.961	-11.661 ± 0.830	0.9895

E.4 $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$

E.4.1 $CsBGe_2O_6$

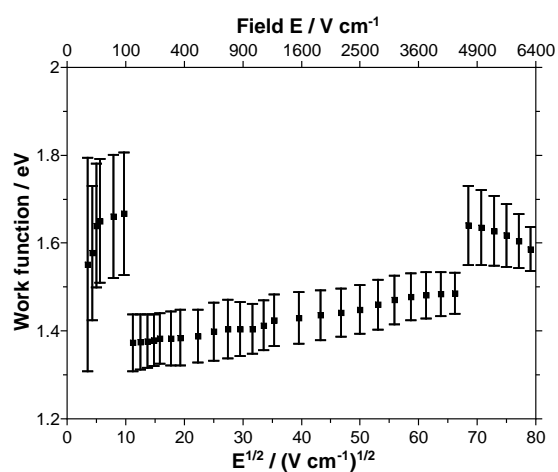


Abbildung E.27: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsBGe_2O_6$.

Tabelle E.36: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.27.

m	b	R^2
keine lineare Regression		

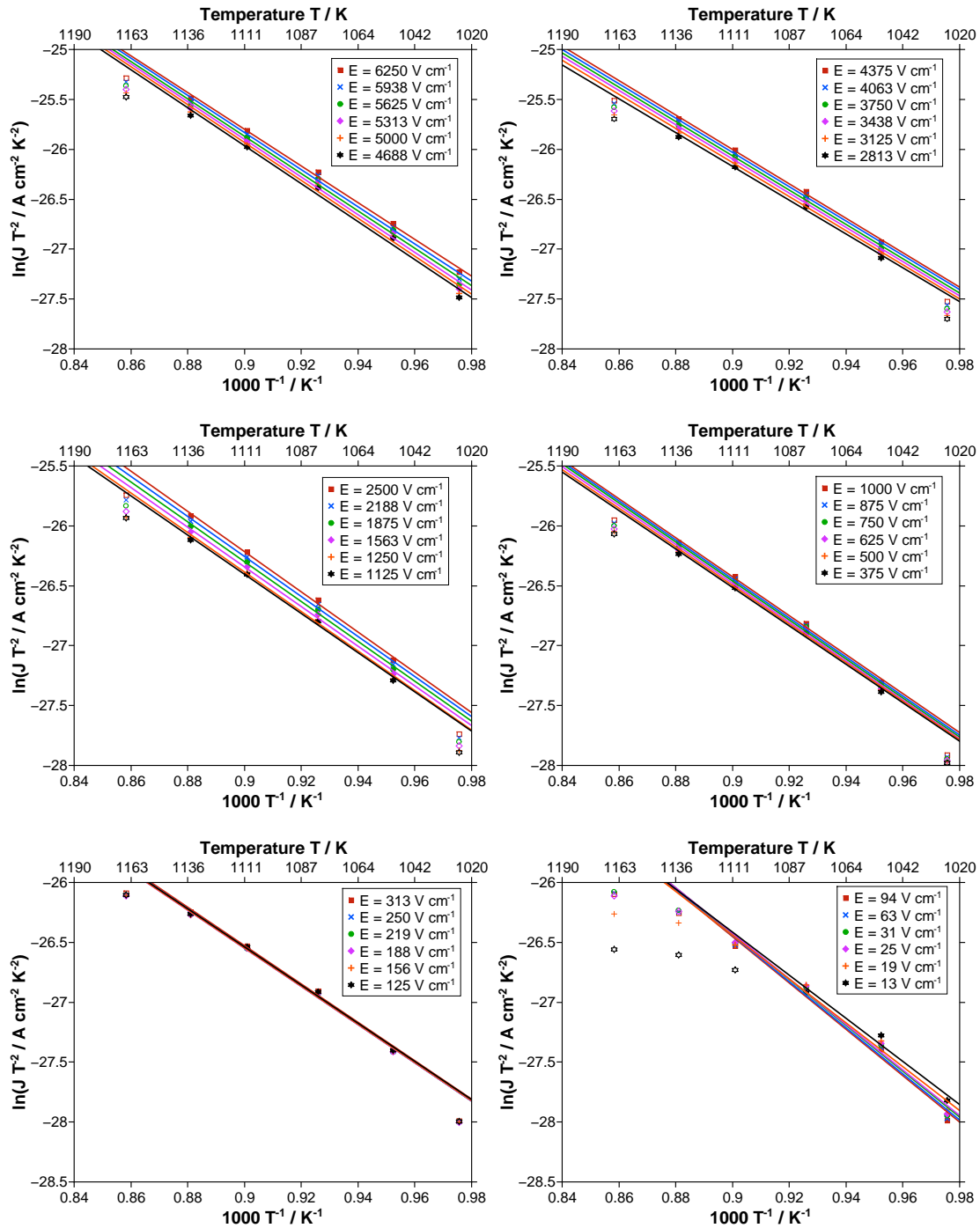


Abbildung E.28: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $CsBGe_2O_6$.

Tabelle E.37: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.28.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-18.408 ± 0.578	-9.231 ± 0.536	0.9941
5938	-18.620 ± 0.718	-9.077 ± 0.666	0.9911
5625	-18.769 ± 0.831	-8.976 ± 0.771	0.9883
5313	-18.889 ± 0.918	-8.900 ± 0.852	0.9859
5000	-18.981 ± 0.992	-8.849 ± 0.921	0.9837
4688	-19.034 ± 1.043	-8.833 ± 0.967	0.9822
4375	-17.236 ± 0.541	-10.490 ± 0.495	0.9941
4063	-17.219 ± 0.579	-10.536 ± 0.530	0.9932
3750	-17.190 ± 0.610	-10.595 ± 0.558	0.9925
3438	-17.152 ± 0.622	-10.663 ± 0.569	0.9921
3125	-17.064 ± 0.646	-10.779 ± 0.591	0.9914
2813	-16.942 ± 0.654	-10.926 ± 0.598	0.9911
2500	-16.816 ± 0.638	-11.080 ± 0.584	0.9914
2188	-16.730 ± 0.641	-11.200 ± 0.587	0.9912
1875	-16.666 ± 0.658	-11.301 ± 0.603	0.9907
1563	-16.596 ± 0.680	-11.407 ± 0.623	0.9899
1250	-16.523 ± 0.683	-11.517 ± 0.625	0.9898
1125	-16.393 ± 0.659	-11.652 ± 0.604	0.9903
1000	-16.302 ± 0.657	-11.752 ± 0.601	0.9903
875	-16.295 ± 0.710	-11.778 ± 0.650	0.9886
750	-16.296 ± 0.772	-11.796 ± 0.707	0.9866
625	-16.234 ± 0.768	-11.870 ± 0.703	0.9866
500	-16.111 ± 0.700	-11.999 ± 0.641	0.9887
375	-16.070 ± 0.733	-12.053 ± 0.671	0.9876
313	-16.046 ± 0.713	-12.087 ± 0.652	0.9882
250	-16.053 ± 0.668	-12.095 ± 0.611	0.9896
219	-16.004 ± 0.684	-12.144 ± 0.626	0.9891
188	-15.975 ± 0.702	-12.172 ± 0.643	0.9885
156	-15.953 ± 0.723	-12.190 ± 0.662	0.9877
125	-15.933 ± 0.750	-12.200 ± 0.686	0.9868
94	-19.342 ± 1.624	-9.047 ± 1.525	0.9583

Tabelle E.38: Fortsetzung von Tabelle E.37.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-19.272 ± 1.630	-9.099 ± 1.530	0.9577
31	-19.151 ± 1.633	-9.192 ± 1.533	0.9570
25	-19.026 ± 1.636	-9.301 ± 1.537	0.9563
19	-18.304 ± 1.769	-9.967 ± 1.661	0.9450
13	-18.000 ± 2.821	-10.217 ± 2.684	0.9760

E.4.2 $\text{CsAlGe}_2\text{O}_6$

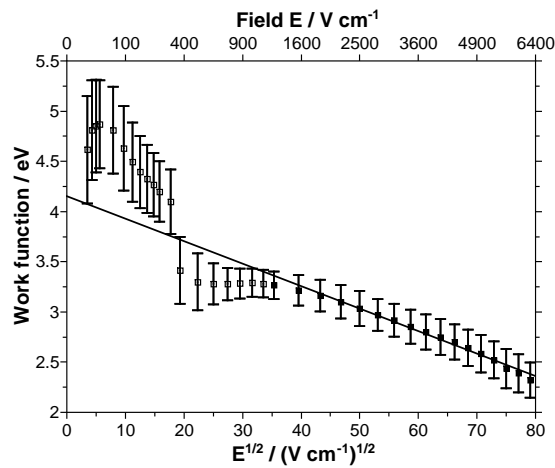


Abbildung E.29: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $\text{CsAlGe}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.39: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.29.

m	b	R^2
$(2.246 \pm 0.062) \cdot 10^{-2}$	4.153 ± 0.038	0.988

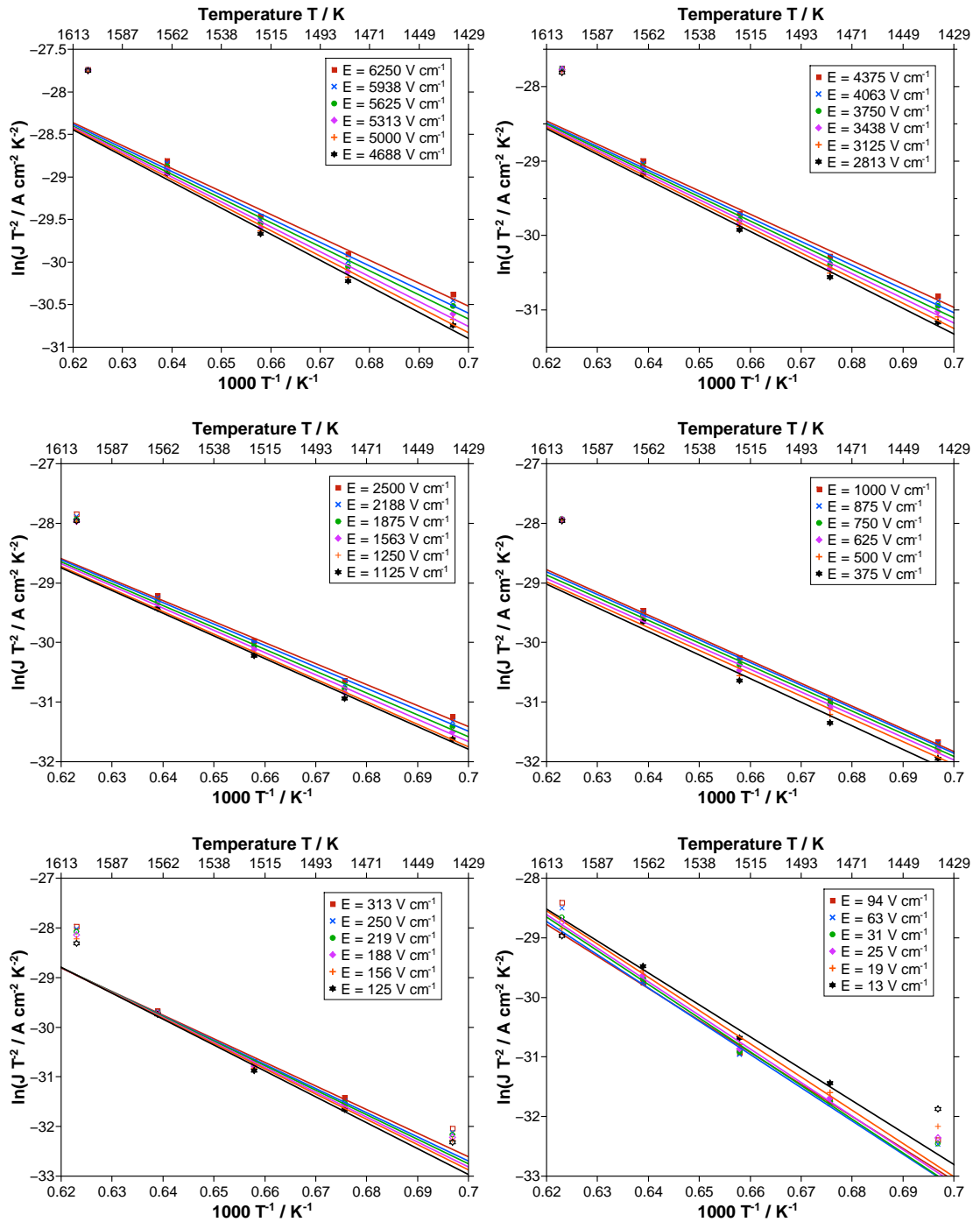


Abbildung E.30: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $\text{CsAlGe}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.40: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.30.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-26.963 ± 2.032	-11.646 ± 1.357	0.9663
5938	-27.730 ± 2.202	-11.192 ± 1.471	0.9626
5625	-28.291 ± 2.269	-10.868 ± 1.515	0.9619
5313	-29.277 ± 2.110	-10.267 ± 1.409	0.9692
5000	-29.984 ± 2.179	-9.844 ± 1.455	0.9686
4688	-30.688 ± 2.100	-9.421 ± 1.402	0.9722
4375	-31.324 ± 2.023	-9.044 ± 1.351	0.9752
4063	-31.914 ± 2.056	-8.701 ± 1.373	0.9753
3750	-32.514 ± 2.025	-8.351 ± 1.352	0.9769
3438	-33.119 ± 1.978	-7.999 ± 1.321	0.9787
3125	-33.827 ± 1.900	-7.578 ± 1.269	0.9812
2813	-34.454 ± 1.835	-7.212 ± 1.225	0.9831
2500	-35.216 ± 2.022	-6.765 ± 1.350	0.9804
2188	-35.973 ± 1.946	-6.317 ± 1.299	0.9825
1875	-36.702 ± 1.848	-5.892 ± 1.234	0.9849
1563	-37.305 ± 1.767	-5.555 ± 1.180	0.9866
1250	-37.908 ± 1.602	-5.227 ± 1.069	0.9893
1125	-38.079 ± 1.596	-5.142 ± 1.066	0.9895
1000	-38.171 ± 1.628	-5.114 ± 1.087	0.9891
875	-38.111 ± 1.731	-5.192 ± 1.156	0.9877
750	-38.041 ± 1.865	-5.287 ± 1.246	0.9856
625	-38.040 ± 2.387	-5.347 ± 1.594	0.9766
500	-38.290 ± 3.294	-5.253 ± 2.199	0.9563
375	-39.600 ± 3.862	-4.471 ± 2.578	0.9440
313	-47.553 ± 3.715	0.671 ± 2.443	0.9939
250	-48.724 ± 3.480	1.397 ± 2.289	0.9949
219	-49.496 ± 3.652	1.882 ± 2.402	0.9946
188	-50.216 ± 3.928	2.329 ± 2.583	0.9939
156	-50.982 ± 4.163	2.801 ± 2.738	0.9934
125	-52.131 ± 4.605	3.519 ± 3.029	0.9923
94	-53.714 ± 4.900	4.522 ± 3.222	0.9917

Tabelle E.41: Fortsetzung von Tabelle E.40.

Feld / $V\text{cm}^{-1}$	m	b	R^2
63	-55.813 ± 5.001	5.872 ± 3.289	0.9920
31	-56.505 ± 5.115	6.373 ± 3.364	0.9919
25	-56.294 ± 5.365	6.289 ± 3.528	0.9910
19	-55.828 ± 5.781	6.060 ± 3.802	0.9894
13	-53.561 ± 6.197	4.687 ± 4.076	0.9868

E.4.3 $\text{CsGaGe}_2\text{O}_6$

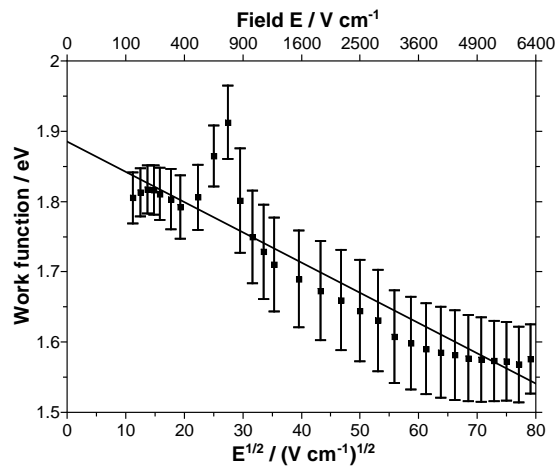


Abbildung E.31: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $\text{CsGaGe}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.42: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.31.

m	b	R^2
$(-4.309 \pm 0.399) \cdot 10^{-3}$	1.885 ± 0.017	0.885

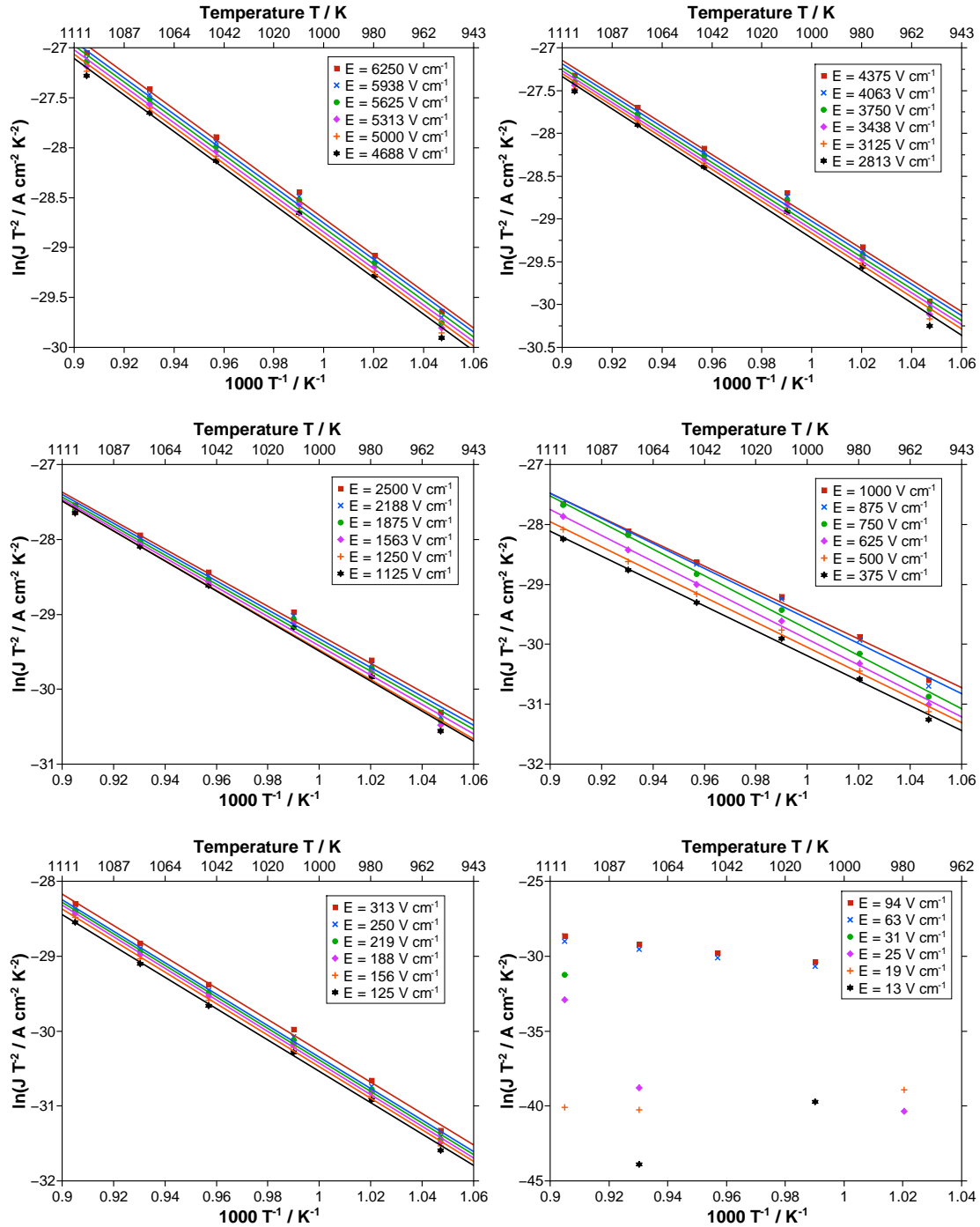


Abbildung E.32: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $\text{CsGaGe}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.43: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.32.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-18.287 ± 0.575	-10.423 ± 0.561	0.9934
5938	-18.199 ± 0.624	-10.560 ± 0.609	0.9922
5625	-18.246 ± 0.648	-10.559 ± 0.633	0.9916
5313	-18.256 ± 0.663	-10.594 ± 0.647	0.9913
5000	-18.278 ± 0.693	-10.618 ± 0.676	0.9905
4688	-18.302 ± 0.713	-10.640 ± 0.696	0.9899
4375	-18.353 ± 0.743	-10.634 ± 0.726	0.9891
4063	-18.398 ± 0.750	-10.635 ± 0.732	0.9890
3750	-18.458 ± 0.748	-10.621 ± 0.730	0.9891
3438	-18.550 ± 0.762	-10.575 ± 0.744	0.9888
3125	-18.658 ± 0.763	-10.515 ± 0.745	0.9889
2813	-18.926 ± 0.839	-10.303 ± 0.819	0.9870
2500	-19.085 ± 0.838	-10.193 ± 0.818	0.9873
2188	-19.259 ± 0.827	-10.070 ± 0.807	0.9878
1875	-19.415 ± 0.815	-9.964 ± 0.796	0.9883
1563	-19.610 ± 0.803	-9.819 ± 0.784	0.9889
1250	-19.849 ± 0.775	-9.627 ± 0.757	0.9899
1125	-20.056 ± 0.784	-9.436 ± 0.765	0.9899
1000	-20.302 ± 0.767	-9.216 ± 0.749	0.9905
875	-20.902 ± 0.864	-8.674 ± 0.843	0.9887
750	-22.197 ± 0.610	-7.549 ± 0.595	0.9950
625	-21.638 ± 0.505	-8.277 ± 0.493	0.9964
500	-20.958 ± 0.540	-9.099 ± 0.527	0.9956
375	-20.799 ± 0.526	-9.398 ± 0.513	0.9957
313	-20.927 ± 0.500	-9.340 ± 0.488	0.9962
250	-21.014 ± 0.433	-9.335 ± 0.423	0.9972
219	-21.080 ± 0.405	-9.309 ± 0.395	0.9975
188	-21.086 ± 0.396	-9.347 ± 0.387	0.9976
156	-21.042 ± 0.397	-9.440 ± 0.387	0.9976
125	-20.948 ± 0.420	-9.594 ± 0.410	0.9973

E.4.4 $CsFeGe_2O_6$

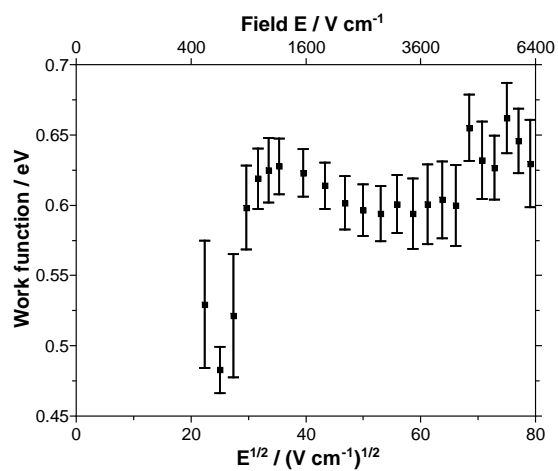


Abbildung E.33: Austrittsarbeit φ als Funktion von \sqrt{E} für $CsFeGe_2O_6$.

Tabelle E.44: Parameter für die lineare Regression in Abbildung E.33.

m	b	R^2
keine lineare Regression		

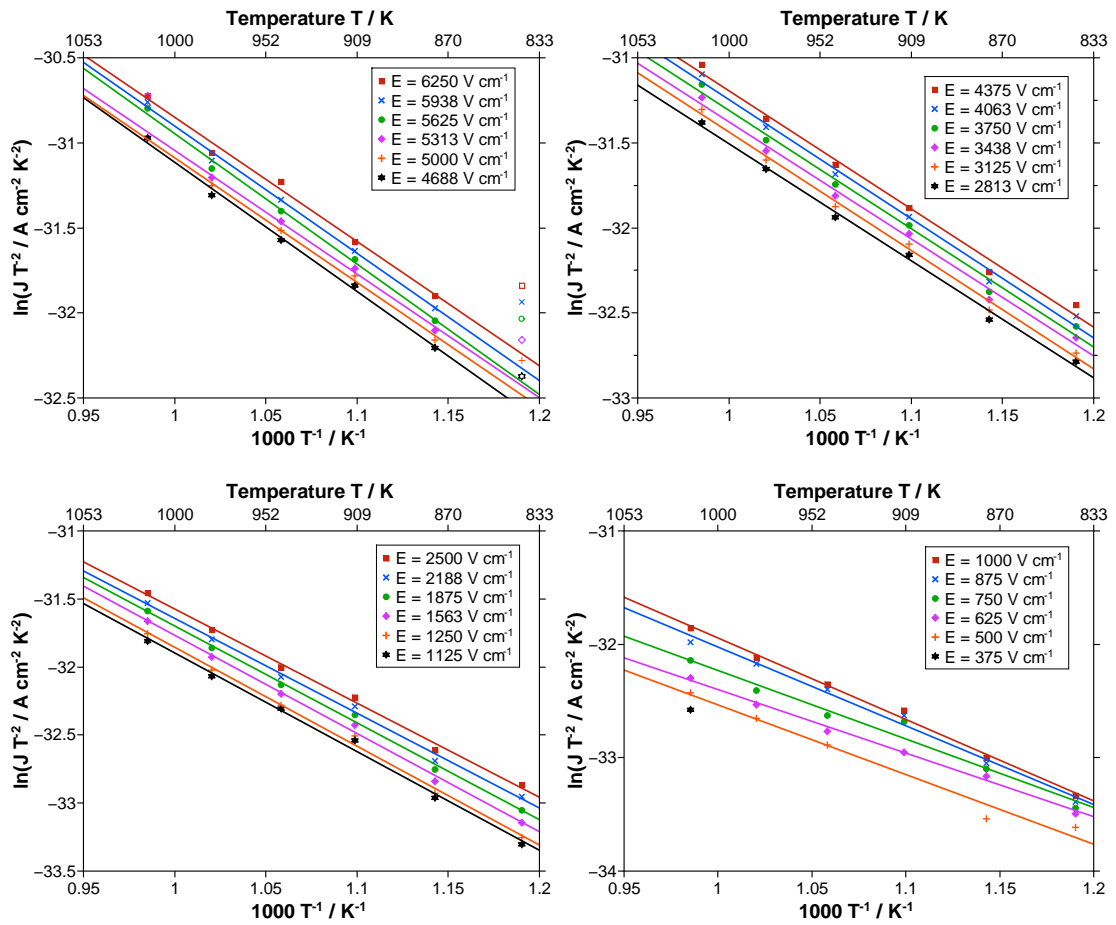


Abbildung E.34: Bestimmung der Austrittsarbeit bei verschiedenen elektrischen Feldern für $\text{CsFeGe}_2\text{O}_6$.

Tabelle E.45: Parameter für die lineare Regressionen in Abbildung E.34.

Feld / Vcm^{-1}	m	b	R^2
6250	-7.307 ± 0.363	-23.545 ± 0.386	0.9853
5938	-7.494 ± 0.268	-23.409 ± 0.285	0.9924
5625	-7.683 ± 0.292	-23.263 ± 0.310	0.9914
5313	-7.272 ± 0.265	-23.773 ± 0.286	0.9921
5000	-7.333 ± 0.318	-23.757 ± 0.344	0.9888
4688	-7.602 ± 0.271	-23.512 ± 0.288	0.9924
4375	-6.961 ± 0.334	-24.234 ± 0.363	0.9847
4063	-7.007 ± 0.319	-24.241 ± 0.346	0.9863
3750	-6.969 ± 0.329	-24.342 ± 0.357	0.9853
3438	-6.894 ± 0.290	-24.485 ± 0.315	0.9883
3125	-6.972 ± 0.238	-24.467 ± 0.259	0.9922
2813	-6.893 ± 0.226	-24.613 ± 0.245	0.9929
2500	-6.922 ± 0.213	-24.654 ± 0.231	0.9937
2188	-6.983 ± 0.219	-24.662 ± 0.237	0.9935
1875	-7.124 ± 0.192	-24.577 ± 0.209	0.9952
1563	-7.229 ± 0.196	-24.540 ± 0.213	0.9951
1250	-7.284 ± 0.231	-24.572 ± 0.250	0.9933
1125	-7.252 ± 0.268	-24.647 ± 0.291	0.9910
1000	-7.182 ± 0.250	-24.764 ± 0.272	0.9919
875	-6.943 ± 0.347	-25.086 ± 0.377	0.9835
750	-6.049 ± 0.509	-26.184 ± 0.553	0.9541
625	-5.604 ± 0.192	-26.800 ± 0.208	0.9922
500	-6.144 ± 0.525	-26.393 ± 0.568	0.9572

F Analyse der kinetischen Energie

In diesem Abschnitt sind die Auftragungen der kinetischen Energie-Analysen zusammengefasst. Es sind zum einen die Auftragungen der häufigsten kinetischen Energie in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung gezeigt, zum anderen ist für jede untersuchte Verbindung die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Energieverteilung in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung dargestellt.

F.1 $MAlSi_2O_6$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

F.1.1 $LiAlSi_2O_6$

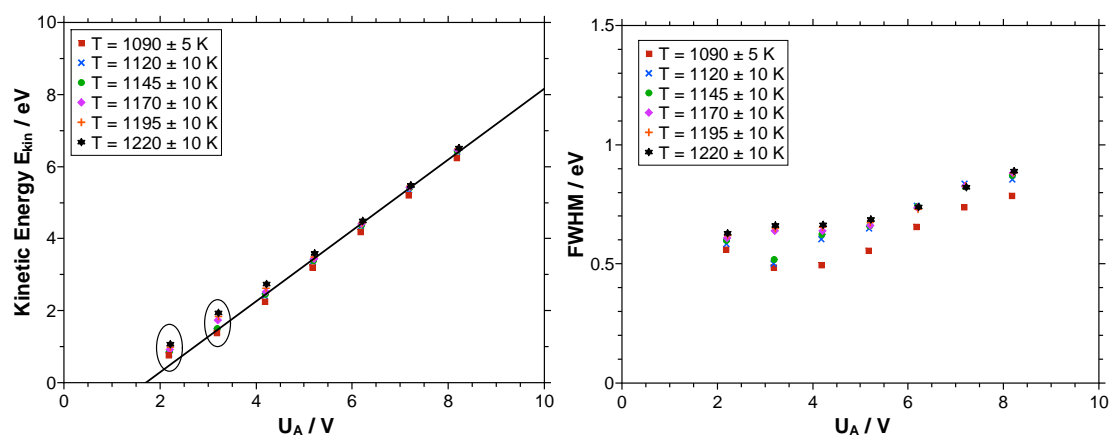


Abbildung F.1: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $LiAlSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links)^[126], sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.1: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.1.

m	b	R^2
0.984 ± 0.014	-1.679 ± 0.088	0.994

F.1.2 $NaAlSi_2O_6$

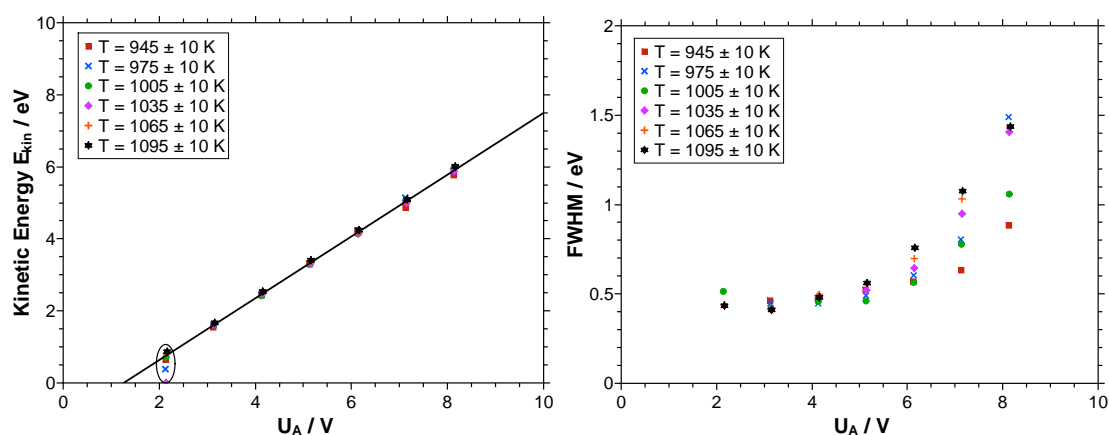


Abbildung F.2: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $NaAlSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.2: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.2.

m	b	R^2
0.858 ± 0.005	-1.080 ± 0.031	0.999

F.1.3 $KAlSi_2O_6$

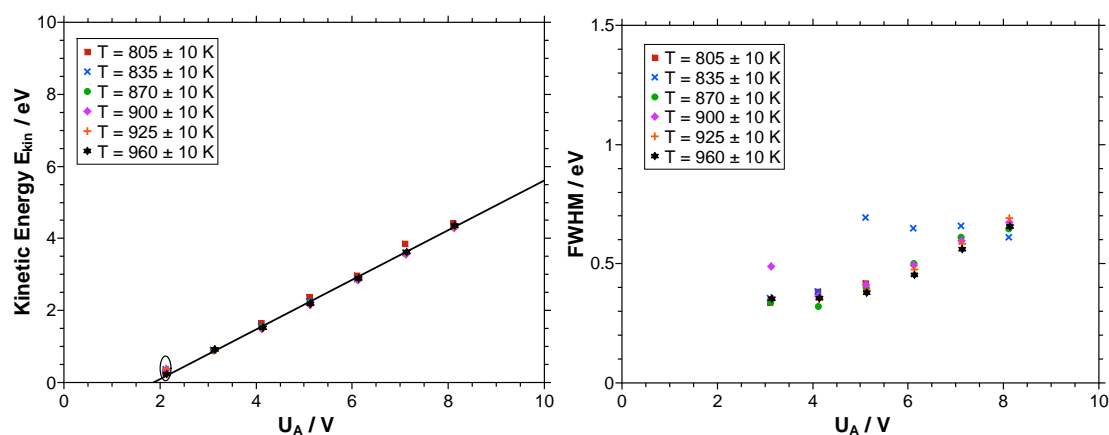


Abbildung F.3: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $KAlSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.3: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.3.

m	b	R^2
0.690 ± 0.007	-1.286 ± 0.043	0.996

F.1.4 $RbAlSi_2O_6$

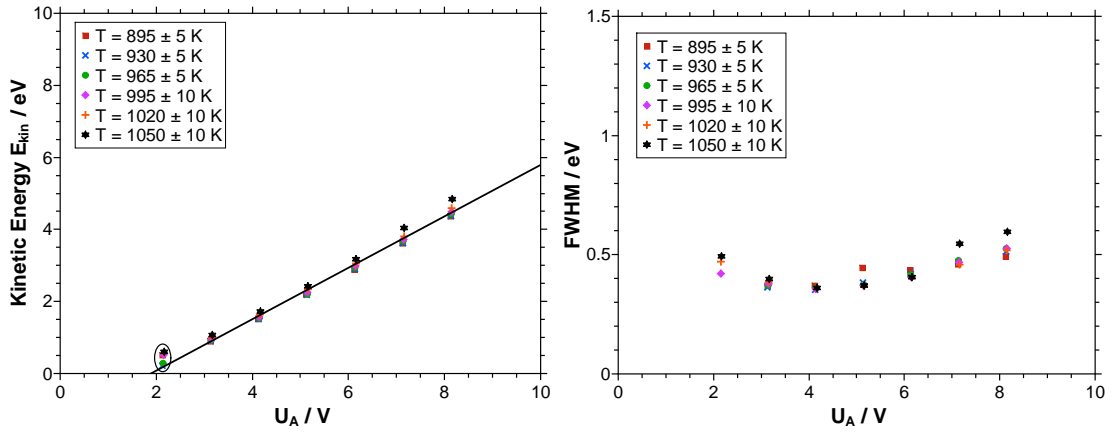


Abbildung F.4: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $RbAlSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.4: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.4.

m	b	R^2
0.714 ± 0.011	-1.354 ± 0.067	0.992

F.1.5 $CsAlSi_2O_6$

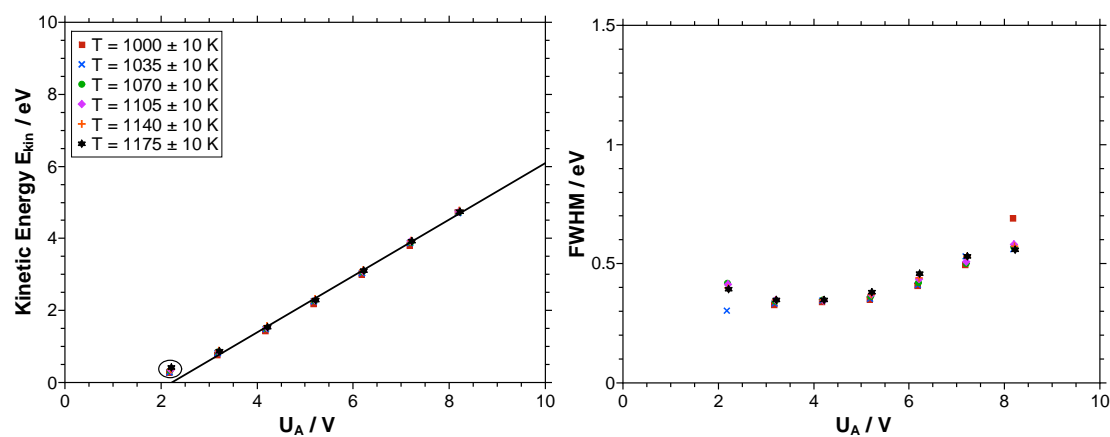


Abbildung F.5: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsAlSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.5: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.5.

m	b	R^2
0.783 ± 0.006	-1.742 ± 0.035	0.998

F.2 $MAlSiO_4$ mit $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

F.2.1 $LiAlSiO_4$

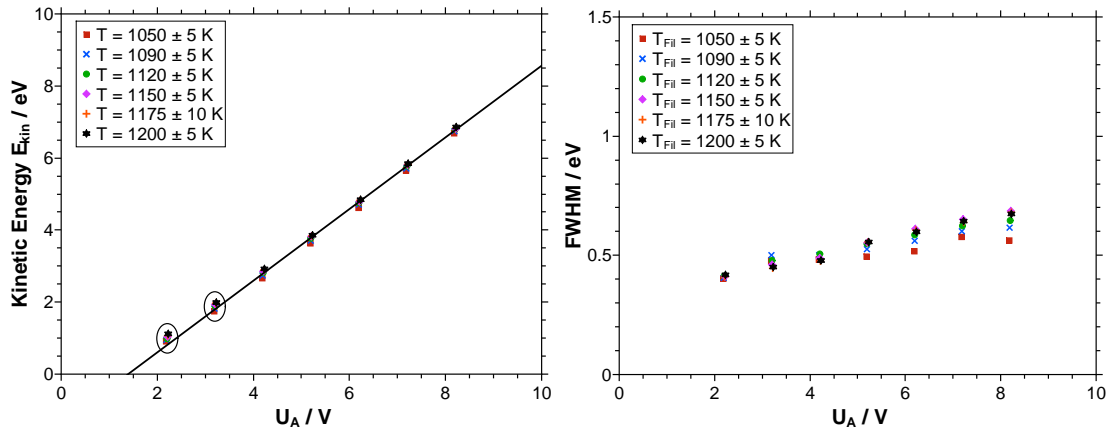


Abbildung F.6: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $LiAlSiO_4$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.6: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.6.

m	b	R^2
0.995 ± 0.008	-1.391 ± 0.050	0.998

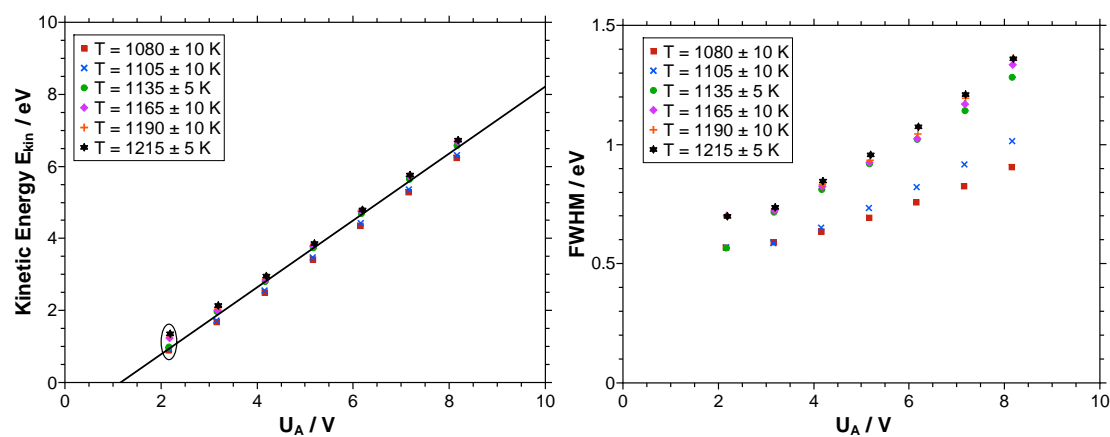
F.2.2 $NaAlSiO_4$


Abbildung F.7: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $NaAlSiO_4$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.7: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.7.

m	b	R^2
0.930 ± 0.017	-1.079 ± 0.103	0.987

F.2.3 $KAlSiO_4$

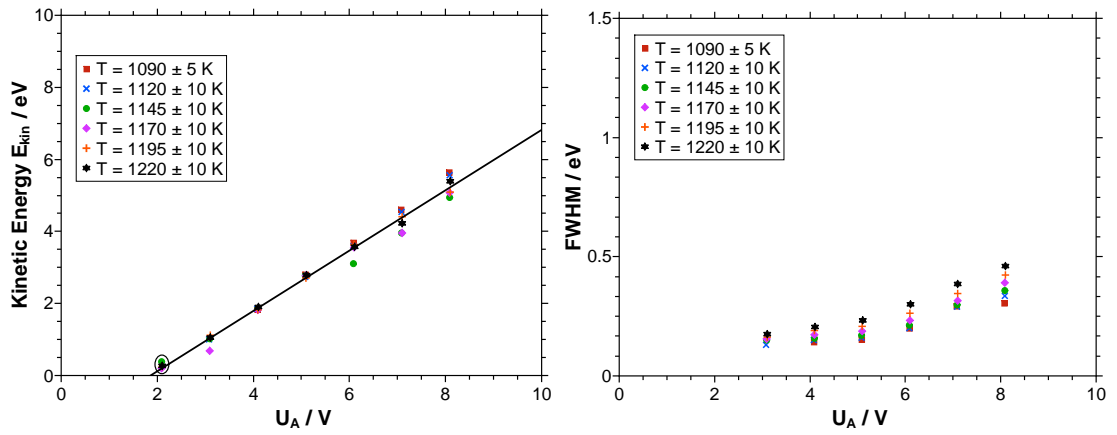


Abbildung F.8: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $KAlSiO_4$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.8: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.8.

m	b	R^2
0.888 ± 0.005	-1.772 ± 0.031	0.999

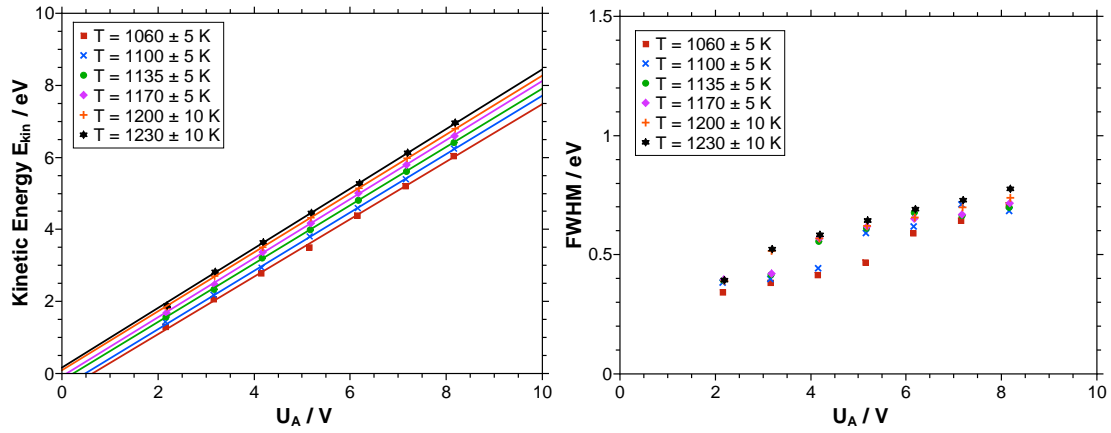
F.2.4 $RbAlSiO_4$


Abbildung F.9: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $RbAlSiO_4$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.9: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus Abbildung F.9.

Temperatur / K	m	b	R^2
1060 ± 5	0.799 ± 0.015	-0.511 ± 0.087	0.998
1100 ± 5	0.811 ± 0.007	-0.394 ± 0.044	0.999
1135 ± 5	0.811 ± 0.005	-0.195 ± 0.030	0.9997
1170 ± 5	0.821 ± 0.008	-0.085 ± 0.046	0.999
1200 ± 10	0.818 ± 0.002	0.091 ± 0.010	0.99997
1230 ± 10	0.828 ± 0.002	0.164 ± 0.013	0.99995

F.2.5 $CsAlSiO_4$

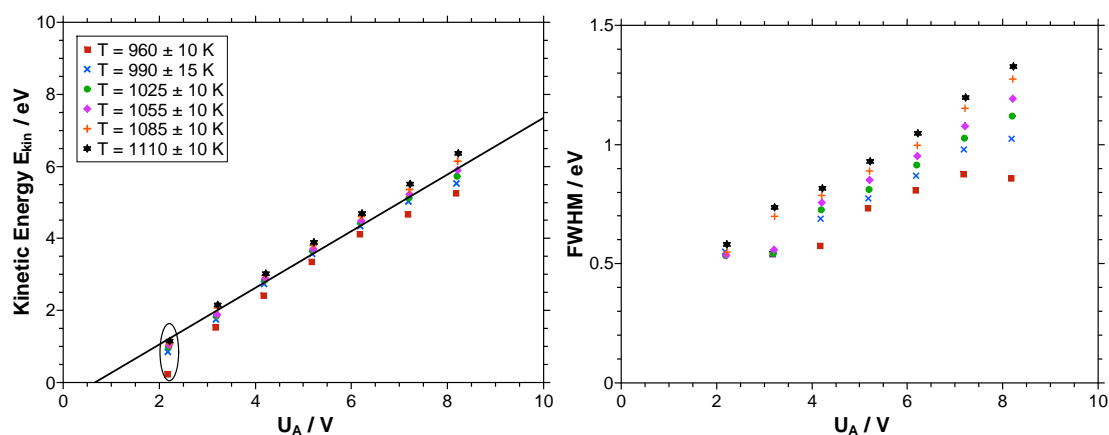


Abbildung F.10: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsAlSiO_4$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.10: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.10.

m	b	R^2
0.787 ± 0.024	-0.525 ± 0.146	0.966

F.3 $CsMSi_2O_6$ mit $M = B, Ga, Fe$

F.3.1 $CsBSi_2O_6$

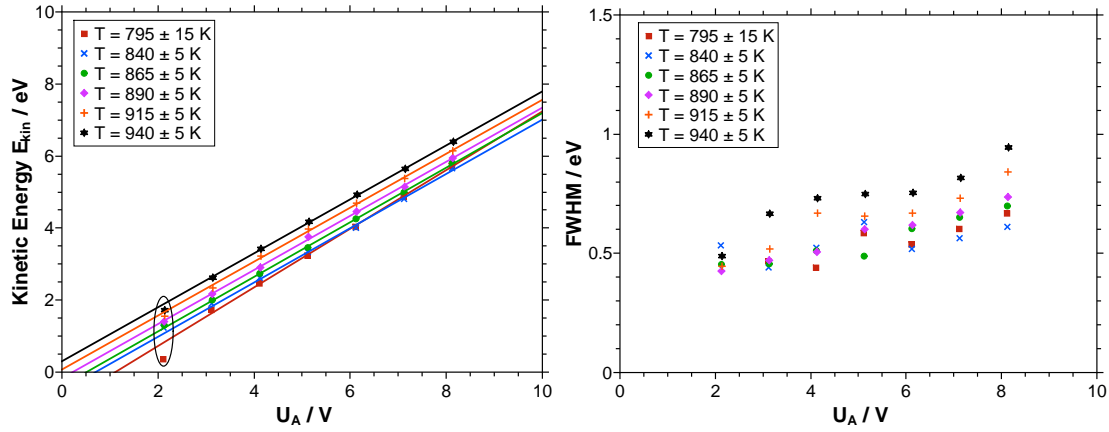


Abbildung F.11: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsBSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.11: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus Abbildung F.11.

Temperatur / K	m	b	R^2
795 ± 15	0.815 ± 0.011	-0.912 ± 0.066	0.999
840 ± 5	0.754 ± 0.021	-0.527 ± 0.131	0.995
865 ± 5	0.758 ± 0.008	-0.389 ± 0.044	0.999
890 ± 5	0.751 ± 0.010	-0.169 ± 0.061	0.999
915 ± 5	0.749 ± 0.015	0.072 ± 0.090	0.997
940 ± 5	0.749 ± 0.006	0.302 ± 0.035	0.9996

F.3.2 $CsGaSi_2O_6$

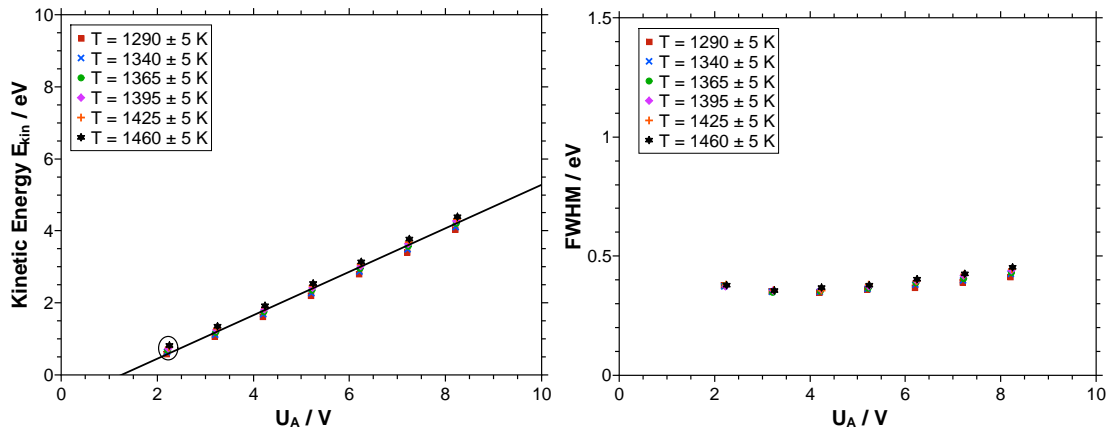


Abbildung F.12: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsGaSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.12: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.12.

m	b	R^2
0.604 ± 0.010	-0.761 ± 0.062	0.989

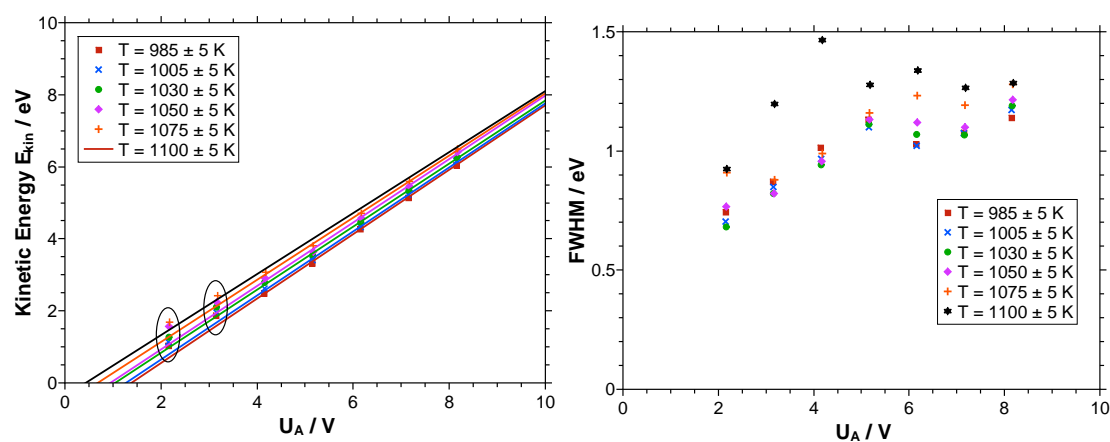
F.3.3 $CsFeSi_2O_6$


Abbildung F.13: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsFeSi_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.13: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus Abbildung F.13.

Temperatur / K	m	b	R^2
985 ± 5	0.895 ± 0.010	-1.245 ± 0.061	0.999
1005 ± 5	0.889 ± 0.016	-1.130 ± 0.100	0.998
1030 ± 5	0.876 ± 0.017	-0.920 ± 0.110	0.998
1050 ± 5	0.882 ± 0.022	-0.841 ± 0.139	0.996
1075 ± 5	0.863 ± 0.019	-0.590 ± 0.119	0.997
1100 ± 5	0.847 ± 0.016	-0.369 ± 0.103	0.998

F.4 $CsMGe_2O_6$ mit $M = B, Al, Ga, Fe$

F.4.1 $CsBGe_2O_6$

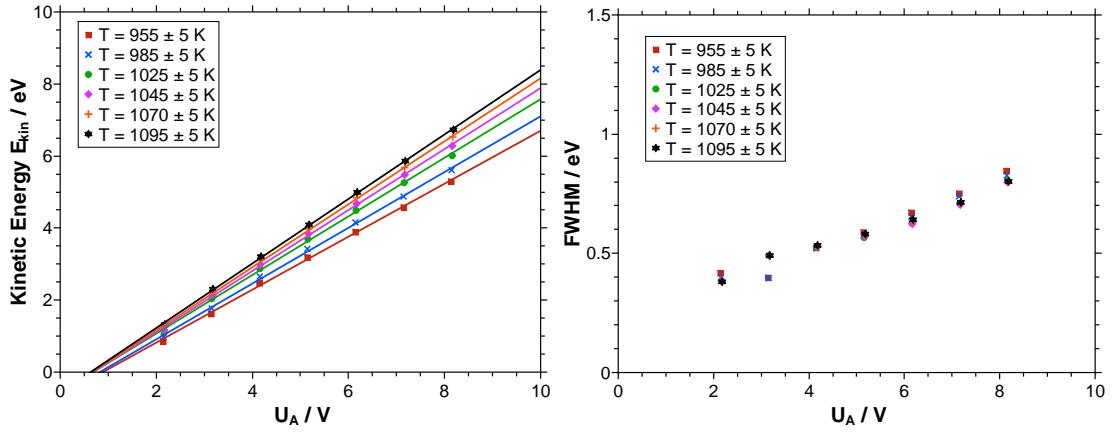


Abbildung F.14: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsBGe_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.14: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus Abbildung F.14.

Temperatur / K	m	b	R^2
955 ± 5	0.736 ± 0.011	-0.659 ± 0.063	0.998
985 ± 5	0.774 ± 0.012	-0.637 ± 0.068	0.998
1025 ± 5	0.814 ± 0.012	-0.561 ± 0.068	0.998
1045 ± 5	0.847 ± 0.010	-0.583 ± 0.057	0.998
1070 ± 5	0.875 ± 0.009	-0.588 ± 0.059	0.999
1095 ± 5	0.896 ± 0.007	-0.571 ± 0.057	0.999

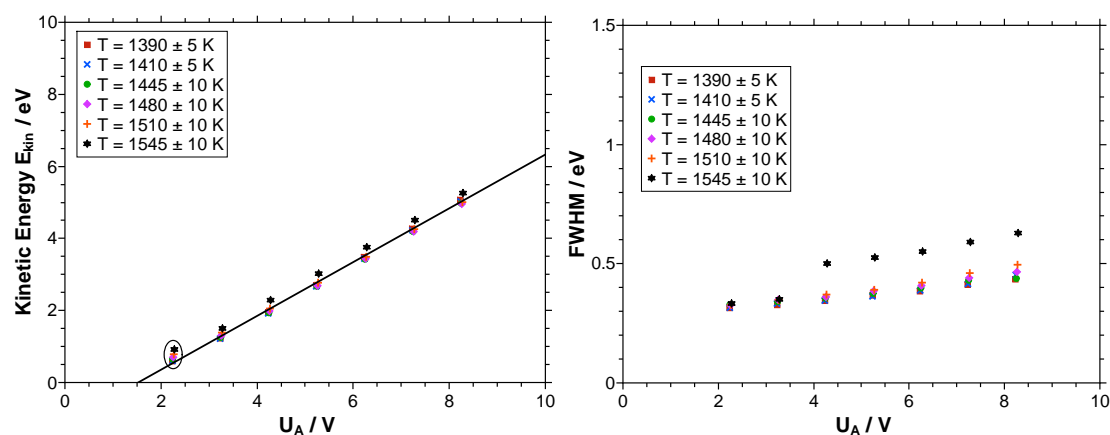
F.4.2 $CsAlGe_2O_6$


Abbildung F.15: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsAlGe_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.15: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.15.

m	b	R^2
0.748 ± 0.011	-1.148 ± 0.064	0.993

F.4.3 $CsGaGe_2O_6$

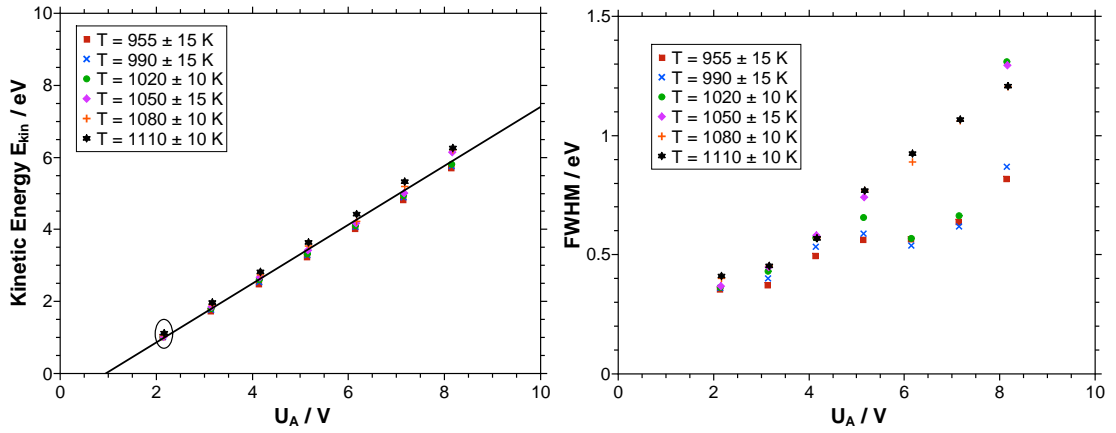


Abbildung F.16: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsGaGe_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

Tabelle F.16: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.16.

m	b	R^2
0.818 ± 0.015	-0.782 ± 0.091	0.987

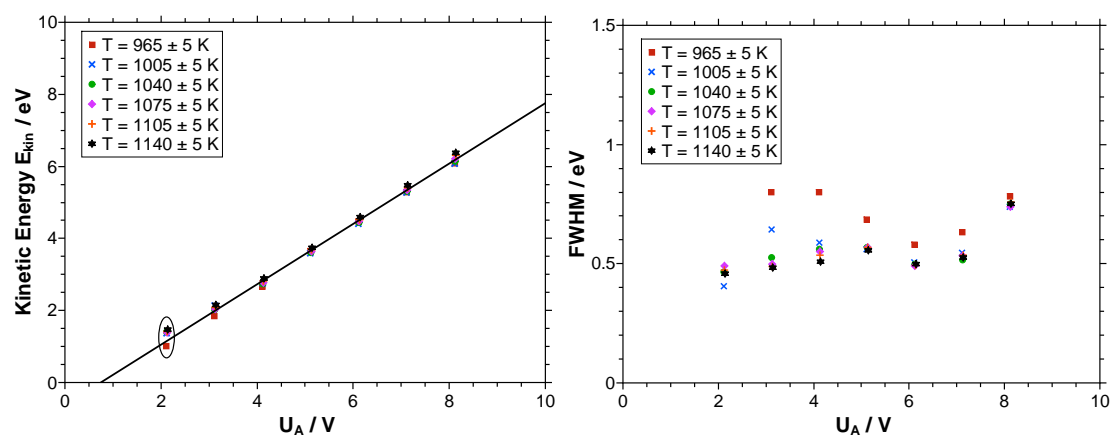
F.4.4 $CsFeGe_2O_6$


Abbildung F.17: Kinetische Energie der erzeugten Ionen aus $CsFeGe_2O_6$ in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Temperaturen (links), sowie die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Temperatur (rechts).

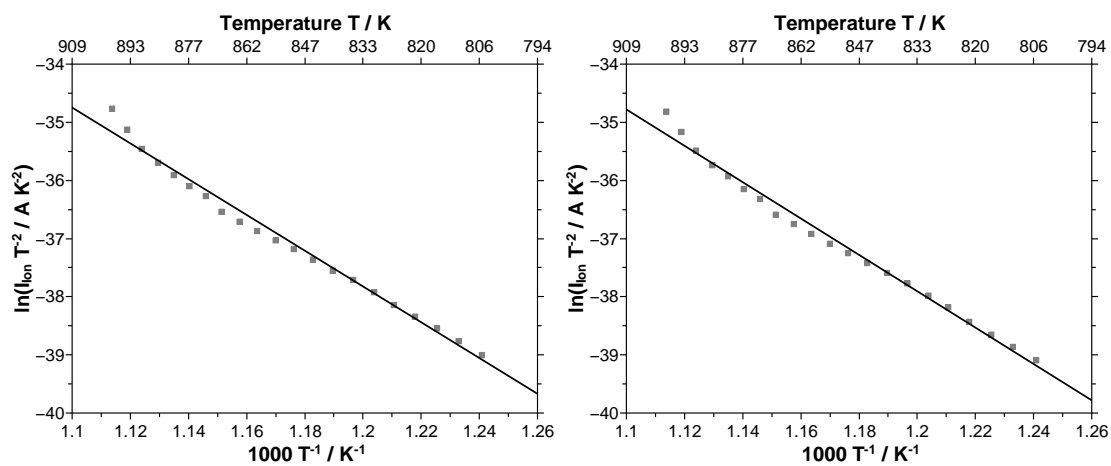
Tabelle F.17: Parameter für die lineare Regression in Abbildung F.17.

m	b	R^2
0.838 ± 0.008	-0.629 ± 0.047	0.997

G Bestimmung der ionischen Austrittsarbeit von Lithium aus Lithium-Cobalt-Oxid

In diesem Anhang sind die Abbildungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit aus Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) bei unterschiedlichen elektrischen Feldern zusammengefasst. Weiterhin sind die erhaltenen Schottky-Darstellungen mit den entsprechenden linearen Anpassungen dargestellt.

G.1 Austrittsarbeiten bei unterschiedlichen elektrischen Feldern



(a) $E = 6250 \text{ V cm}^{-1}$

(b) $E = 6125 \text{ V cm}^{-1}$

Abbildung G.1: Feldabhängige Bestimmung der Austrittsarbeit aus LCO.

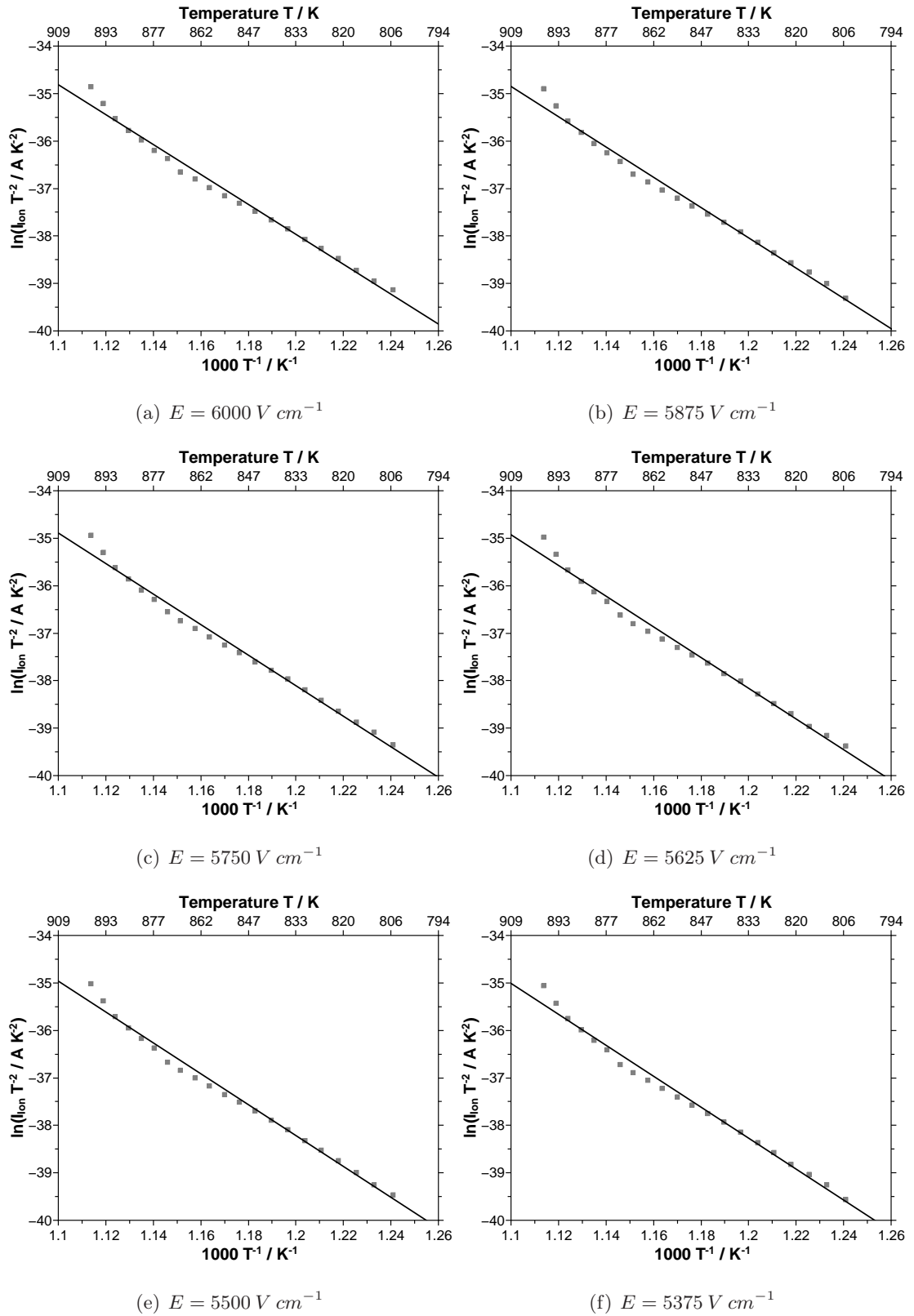


Abbildung G.2: Feldabhängige Bestimmung der Austrittsarbeit aus LCO.

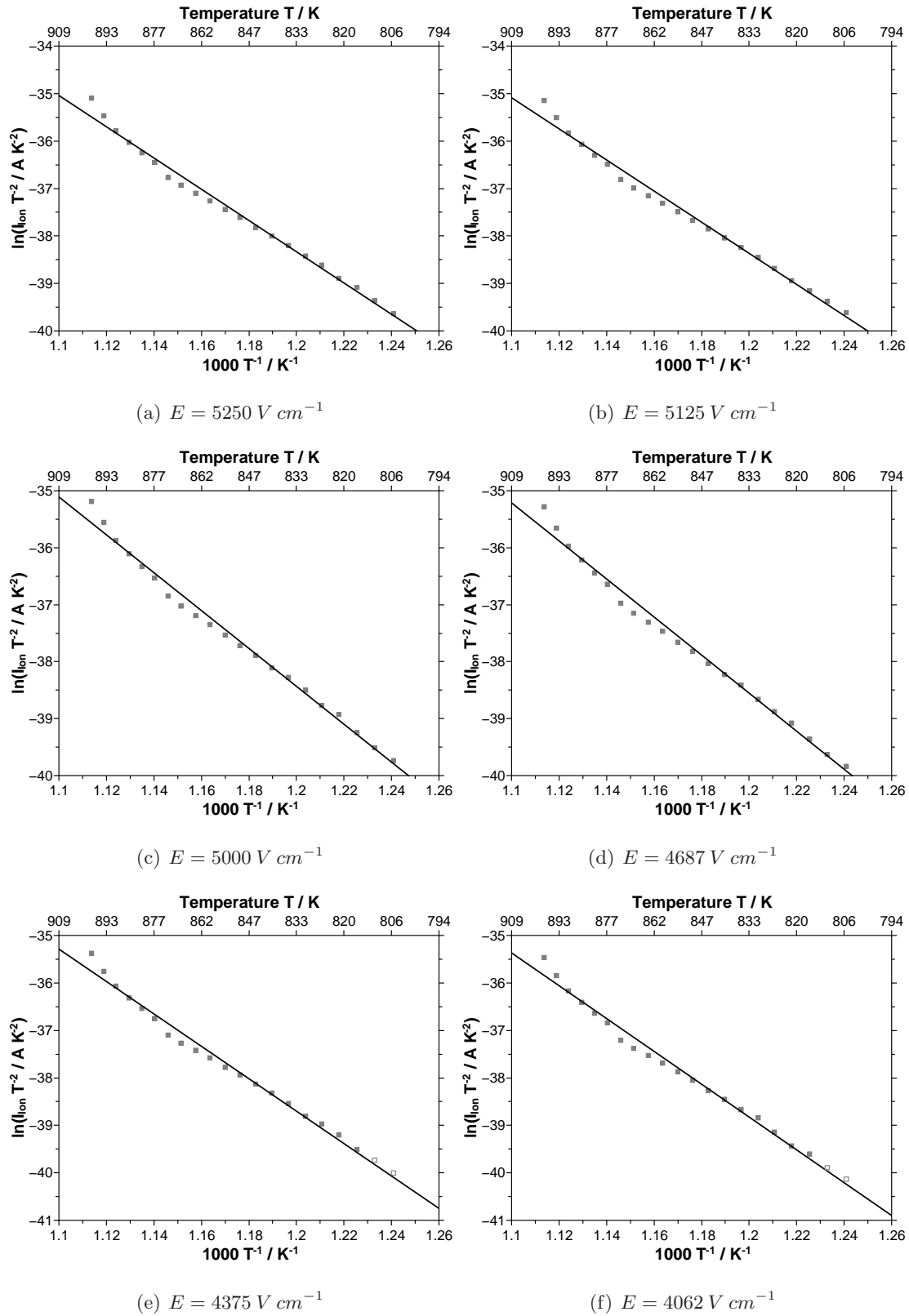


Abbildung G.3: Feldabhängige Bestimmung der Austrittsarbeit aus LCO.

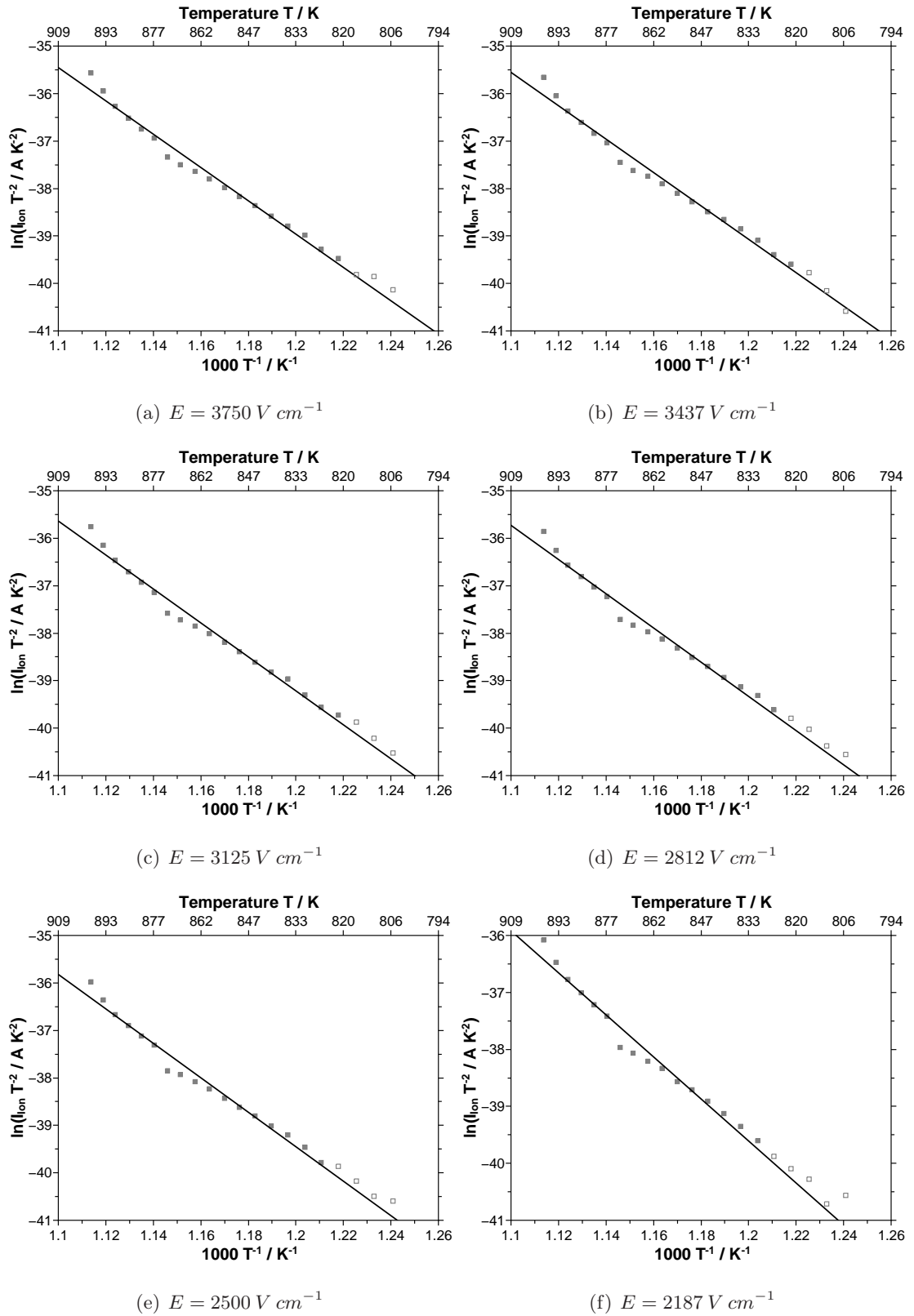


Abbildung G.4: Feldabhängige Bestimmung der Austrittsarbeit aus LCO.

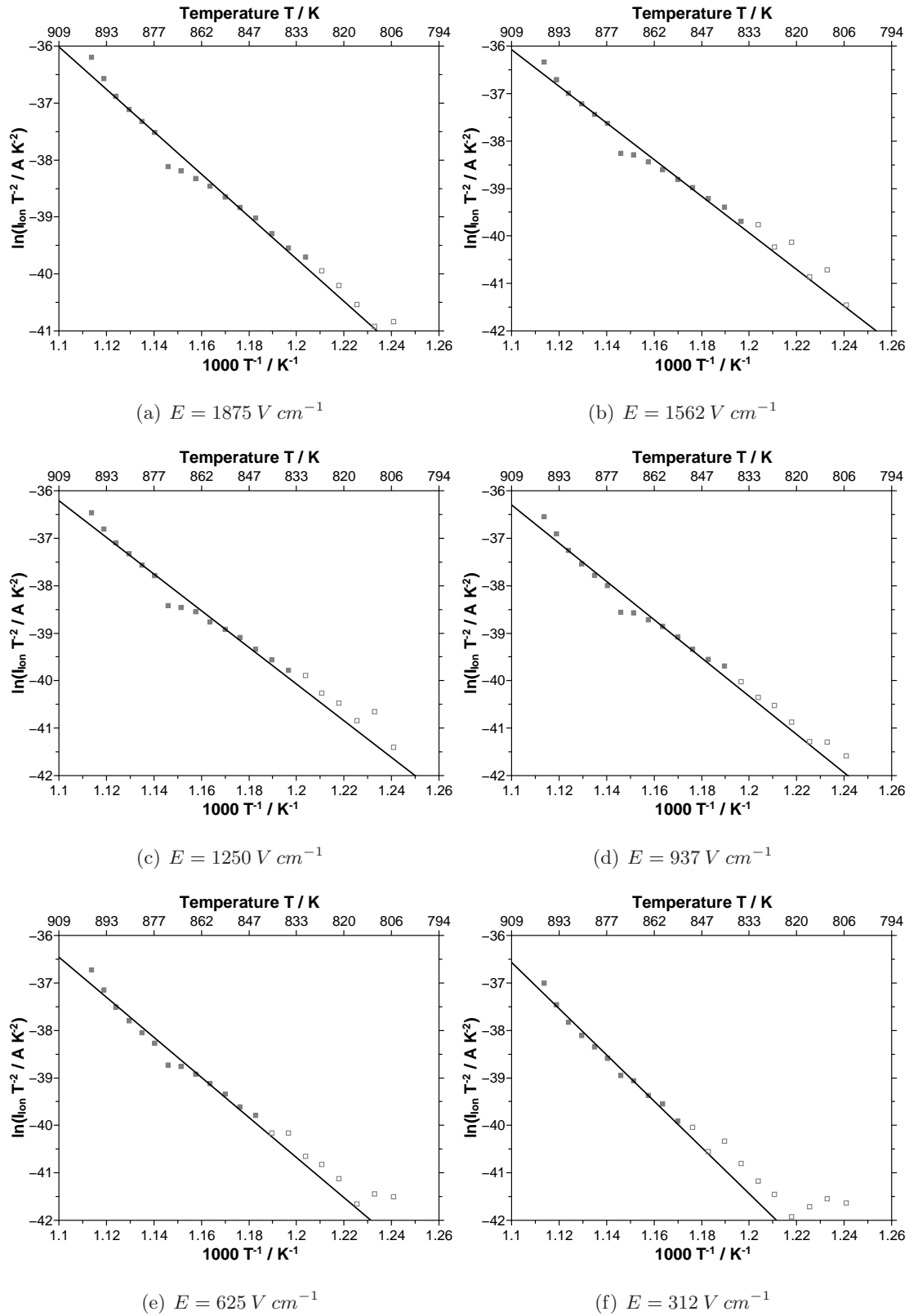


Abbildung G.5: Feldabhängige Bestimmung der Austrittsarbeit aus LCO.

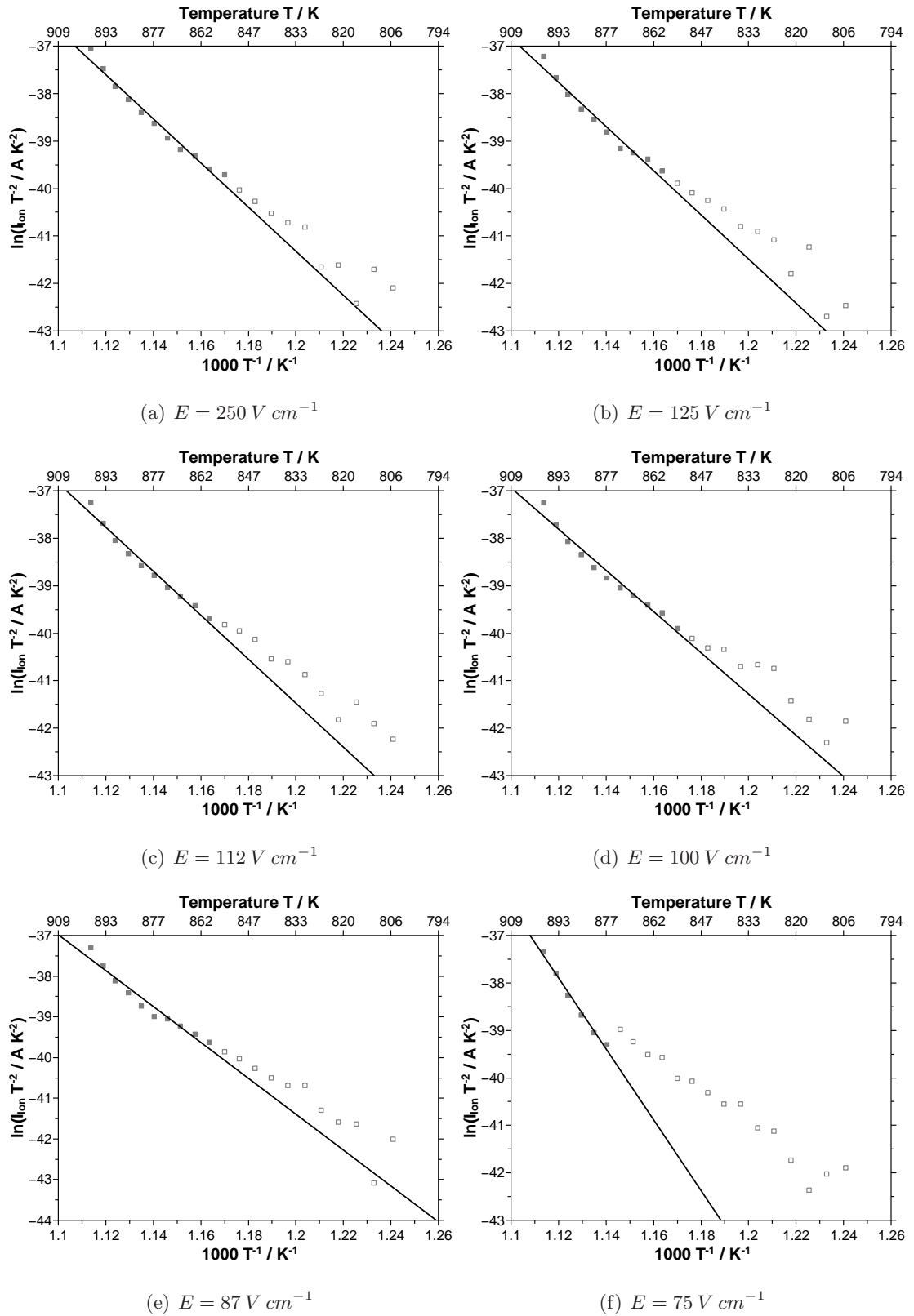


Abbildung G.6: Feldabhängige Bestimmung der Austrittsarbeit aus LCO.

Tabelle G.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus den Abbildungen G.1 bis G.6.

Feld $E / V \text{ cm}^{-1}$	m	b	R^2
6250	-30.806 ± 0.806	-0.871 ± 0.946	0.986
6125	-31.263 ± 0.792	-0.392 ± 0.929	0.987
6000	-31.515 ± 0.797	-0.156 ± 0.935	0.987
5875	-31.920 ± 0.783	0.258 ± 0.919	0.987
5750	-32.158 ± 0.792	0.479 ± 0.930	0.987
5625	-32.325 ± 0.801	0.623 ± 0.940	0.987
5500	-32.534 ± 0.794	0.818 ± 0.931	0.988
5375	-32.613 ± 0.807	0.860 ± 0.946	0.987
5250	-32.938 ± 0.790	1.189 ± 0.927	0.988
5125	-32.814 ± 0.807	1.002 ± 0.946	0.987
5000	-33.272 ± 0.777	1.486 ± 0.912	0.989
4687	-33.419 ± 0.806	1.541 ± 0.946	0.988
4375	-34.169 ± 1.014	2.295 ± 1.182	0.983
4062	-34.592 ± 1.019	2.676 ± 1.189	0.980
3750	-35.075 ± 1.167	3.122 ± 1.357	0.979
3437	-35.136 ± 1.193	3.091 ± 1.388	0.981
3125	-35.779 ± 1.162	3.718 ± 1.351	0.976
2812	-36.046 ± 1.357	3.918 ± 1.574	0.976
2500	-36.311 ± 1.370	4.116 ± 1.589	0.971
2187	-36.896 ± 1.569	4.672 ± 1.815	0.971
1875	-37.253 ± 1.594	4.963 ± 1.843	0.971
1562	-38.582 ± 1.714	6.355 ± 1.977	0.967
1250	-38.638 ± 1.829	6.291 ± 2.109	0.962

Tabelle G.2: Fortsetzung von Tabelle G.1.

Feld $E / V \text{ cm}^{-1}$	m	b	R^2
937	-40.305 ± 1.976	8.035 ± 2.430	0.966
625	-42.240 ± 2.366	10.000 ± 2.479	0.982
312	-48.691 ± 3.028	16.992 ± 2.254	0.971
250	-46.487 ± 2.474	14.468 ± 2.700	0.958
125	-46.564 ± 2.498	14.390 ± 3.446	0.971
112	-46.353 ± 3.450	14.148 ± 2.815	0.964
100	-43.426 ± 4.095	10.823 ± 2.851	0.940
87	-44.149 ± 5.525	11.582 ± 3.926	0.980
75	-74.617 ± 4.090	45.679 ± 4.615	0.975

G.2 Schottky-Auswertungen für Lithium-Cobalt-Oxid

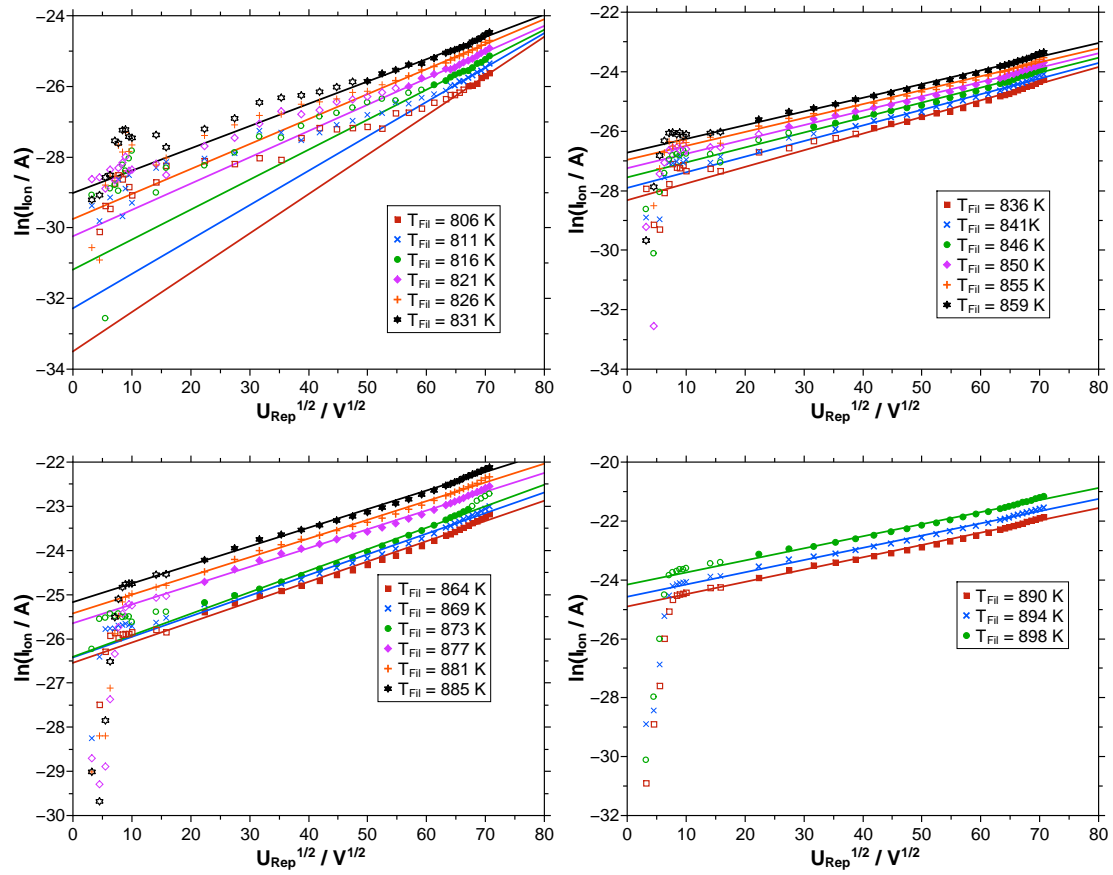


Abbildung G.7: Schottky-Darstellungen für die thermionische Emission aus Lithium-Cobalt-Oxid.

Tabelle G.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus Abbildung G.7.

Temperatur / K	m	b	R^2
806	$(1.113 \pm 0.135) \cdot 10^{-1}$	-33.497 ± 0.933	0.907
811	$(9.740 \pm 0.427) \cdot 10^{-2}$	-32.278 ± 0.289	0.982
816	$(8.485 \pm 0.341) \cdot 10^{-2}$	-31.183 ± 0.227	0.980
821	$(7.447 \pm 0.259) \cdot 10^{-2}$	-30.238 ± 0.170	0.983
826	$(7.072 \pm 0.182) \cdot 10^{-2}$	-29.750 ± 0.118	0.990
831	$(6.303 \pm 0.189) \cdot 10^{-2}$	-29.015 ± 0.120	0.985
836	$(5.599 \pm 0.153) \cdot 10^{-2}$	-28.320 ± 0.093	0.985
841	$(5.268 \pm 0.132) \cdot 10^{-2}$	-27.907 ± 0.078	0.986
846	$(5.028 \pm 0.124) \cdot 10^{-2}$	-27.553 ± 0.072	0.986
850	$(4.851 \pm 0.106) \cdot 10^{-2}$	-27.244 ± 0.061	0.988
855	$(4.684 \pm 0.094) \cdot 10^{-2}$	-26.962 ± 0.053	0.998
859	$(4.606 \pm 0.090) \cdot 10^{-2}$	-26.721 ± 0.051	0.990
864	$(4.597 \pm 0.100) \cdot 10^{-2}$	-26.543 ± 0.056	0.988
869	$(4.671 \pm 0.109) \cdot 10^{-2}$	-26.422 ± 0.061	0.986
873	$(4.869 \pm 0.094) \cdot 10^{-2}$	-26.407 ± 0.049	0.993
887	$(4.264 \pm 0.071) \cdot 10^{-2}$	-25.647 ± 0.040	0.993
881	$(4.247 \pm 0.075) \cdot 10^{-2}$	-25.424 ± 0.042	0.992
885	$(4.204 \pm 0.071) \cdot 10^{-2}$	-25.169 ± 0.040	0.993
890	$(4.178 \pm 0.076) \cdot 10^{-2}$	-24.903 ± 0.043	0.992
894	$(4.173 \pm 0.083) \cdot 10^{-2}$	-24.571 ± 0.046	0.990
898	$(4.118 \pm 0.074) \cdot 10^{-2}$	-24.159 ± 0.042	0.992