

THERMOELEKTRONISCHE ENERGIEKONVERTIERUNG UND IHRE FUNDAMENTALEN GRENZEN

von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer.
nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
von Robin Wanke
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Jochen Mannhart
Mitberichter: Prof. Dr. Jörg Wrachtrup
Tag der mündlichen Prüfung : 18. Nov. 2020

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Universität Stuttgart
2021

Für meine Frau Bettina, meinen Sohn Linus und meine Tochter Maila

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen thermoelektronischer Energiekonvertierung	3
2.1 Austrittsarbeit	3
2.2 Elektronenemission	4
2.2.1 Thermische Emission	4
2.2.2 Feldemission	5
2.2.3 Raumladungsdominierte Emission	6
2.2.4 Andere Emissionsarten	7
2.3 Thermoelektronische Energiekonvertierung	7
2.3.1 Effizienz des Konvertierungsprozesses	8
2.3.2 Unterdrückung der Raumladung	9
2.3.3 Überblick über verfügbare Elektrodenmaterialien	11
3 Neue Konzepte zur Unterdrückung der Raumladung in vakuumelektronischen Bauelementen	15
3.1 Magnetfeldfreie thermoelektronische Energiekonvertierung	15
3.1.1 Simulationsmethoden	16
3.1.2 Einfluss der Gitterlochgröße auf die effektive Transparenz	17
3.1.3 Zweidimensionale Simulationen	19
3.1.4 Dreidimensionale Simulationen	22
3.1.5 2D-Materialien als Gitter im thermoelektronischen Generator	24
3.2 Elektrostatische Lösungen zur Minimierung von Elektronenverlusten	25
3.2.1 Die Einzellinse	25
3.2.2 Mehrgittersysteme	26
3.2.3 Pierce Geometrie	29
3.3 Diskussion	30
4 Experimentelle Evaluation von 2D-Gittern am Beispiel von Graphen	33

4.1	Graphen	33
4.1.1	Elektronentransparenz von Graphen in der Literatur	35
4.2	Experimentelle Grundlagen	36
4.2.1	Der Aufbau	36
4.2.2	Herstellung der Graphengitter	37
4.2.3	Charakterisierung und Messprinzip des Systems	40
4.3	Die Transparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen	44
4.3.1	Barium Kontamination	45
4.3.2	Transparenzmessungen	47
4.4	Diskussion	51
5	Der experimentelle Aufbau	53
5.1	Die Messkammer	53
5.2	Messaufbau und Magnetjoch	55
5.3	Temperaturkontrolle	56
5.3.1	Temperaturkontrolle des Kollektors	58
5.3.2	Temperaturmessung	59
5.4	Das Heizelement	60
5.5	<i>In-situ</i> Abstandskontrolle	62
5.6	Messaufbau	64
6	Austrittsarbeitsuntersuchungen für verschiedene Emitter- und Kollektormaterialien	67
6.1	Einfluss der Richardson-Dushman-Konstante	67
6.2	Mit Lanthanoxid dotiertes Wolfram	69
6.3	Mit Zirkonoxid dotiertes Molybdän	72
6.4	Dünnschichtemitter	73
6.4.1	Gepulste Laserdeposition	75
6.4.2	Lanthanhexaborid	76
6.4.3	Strontiumniobat	78
6.5	Bariumoxid-Wolfram Kathode	81
6.6	Kollektormaterialien	83
6.6.1	Austrittsarbeitsbestimmung der Kollektormaterialien	83
6.6.2	Kollektoren	84
6.7	Diskussion	87
7	Leistungsfähigkeit und Effizienzbetrachtungen	89
7.1	Einfluss der Gitterelektrode auf den Emissionsstrom	89
7.2	Gitterverluste	91
7.3	Abstandsabhängigkeit des Emissionsstroms	92
7.4	Ausgangsleistung	95

7.5	Effizienzbetrachtungen	97
7.5.1	Messung der physikalischen Effizienz	97
7.5.2	Messung der technischen Effizienz	100
7.6	Zukunftsperspektiven	101
8	Zusammenfassung	103
9	Summary	109
10	Danksagung	113
11	Publikationsliste	115
A	Herstellung von feinmaschigen Gittern aus Wolfram	117
	Literatur	121

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

TEG:	Thermoelektronischer Generator
TEC:	Thermoelectronic energy conversion
ϕ :	Austrittsarbeit
μ :	Elektrochemisches Potential
E_{Vak} :	Vakuumenergie
m_e :	Elektronenmasse
k_B :	Boltzmann-Konstante
v :	Geschwindigkeit
T :	Temperatur
J_{RD} :	Richardson-Dushman Emissionsstrom
\hbar :	Plancksches Wirkumsquantum
A_{RD} :	Richardson-Dushman Konstante
ϕ_{Schottky} :	Austrittsarbeit durch Schottky-Effekt
PETE:	Photon enhanced thermionic energy conversion
ϵ_0 :	Elektrische Feldkonstante
$d_{\text{Em-Koll}}$:	Emitter - Kollektorabstand
ϕ_{Koll} :	Austrittsarbeit des Kollektors
ϕ_{Em} :	Austrittsarbeit des Emitters
μ_{Koll} :	Elektrochemisches Potential des Kollektors
μ_{Em} :	Elektrochemisches Potential des Emitters
V_{Last} :	Spannungsabfall über der Last
f_{Koll} :	Verteilungsfunktion der Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronenzustände im Kollektor
f_{Em} :	Verteilungsfunktion der Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronenzustände im Emitter

η :	Effizienz
P_{Last} :	Ausgangsleistung
P_{th} :	Wärmefluss von Emitter zu Kollektor durch Elektronen
P_{S} :	Strahlungsleistung
P_{Leitung} :	Wärmeverlust durch Zuleitungen
A_{Em} :	Oberfläche des Emitters
ϵ :	Emissivität
σ :	Stefan Boltzmann Konstante
R_{Leitung} :	Widerstand der Zuleitungen
r_{gyr} :	Gyrationsradius
ω_{B} :	Gyrationsfrequenz
CVD:	Chemical vapor deposition
PLD:	Pulsed laser deposition
MBE:	Molecular beam epitaxy
IBSimu:	Ion beam simulator
ρ :	Ladungsdichte
V_0 :	Referenzspannung
V_{einzel} :	Beschleunigungsspannung der Einzellinse
TTL:	Transistor-Transistor Logik
$T(E)$:	Energieabhängige Transparenz
I_{t} :	Transmittierter Elektronenstrom
I_{G} :	Strom ins Graphengitter
TEM:	Transmissionselektronenmikroskop
REM:	Rasterelektronenmikroskop
SMU:	Source measure unit
$E_{\text{kin,Gitter}}$:	Kinetische Energie der Elektronen am Gitter
$f_{\text{Boltzmann}}$:	Verteilungsfunktion der Elektronenenergien nach Boltzmann
EDX:	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EELS:	Electron energy loss spectroscopy
UHV:	Ultra high vacuum
PID:	Proportional-Integral-Differential
λ_{r} :	Quantenmechanischer Korrekturparameter durch Reflexion bei Elektronenemission
ICP:	Inductively coupled plasma
RIE:	Reactive ion etching

In einer Welt mit stetig wachsendem Energiebedarf, immer knapper werdenden Ressourcen und größerer Sensibilität für eine gesunde Umwelt müssen neue Konzepte zur Energiegewinnung und Energiespeicherung erarbeitet werden. Zu offenkundig sind die Probleme der momentanen Energieversorgung: So produzieren Atomkraftwerke radioaktiven Abfall, Kohlekraftwerke stoßen massenhaft Kohlenstoffdioxid aus und Wind- und Solarkraftwerke sind den veränderlichen Bedingungen von Wetter und Umwelt ausgesetzt. Zusätzlich sind Pumpspeicherkraftwerke lediglich in bergigen Regionen und Solarkraftwerke nur in sonnigen Regionen sinnvoll. Diese Umstände machen es notwendig, ein flexibles und regional adäquates Energienetz aufzubauen.

In dieser Arbeit wird eine Methode untersucht, die Wärme direkt in elektrische Energie umwandelt und damit für alle Konvertierungsprozesse, die als erste Energieform Wärme erzeugen, potenziell relevant ist. Im 20ten Jahrhundert und Anfang des 21ten Jahrhunderts sind das weltweit mehr als 80 % der produzierten elektrischen Energie [1]. Die wichtigsten Wärmelieferanten sind fossile Brennstoffe, angereichertes Uran oder Solarthermieanlagen. Besonders die erstgenannten beiden wurden in den letzten Jahren wegen der hohen Kohlenstoffdioxidbelastung und des Endlagerproblems massiv kritisiert. Es ist daher besonders wichtig, diese Konvertierungsprozesse effizienter zu gestalten und mit zusätzlich generierter Energie, beispielsweise das Kohlenstoffdioxid aus der Abluft eines Kohlekraftwerkes zu filtern.

Thermoelektronische Energiekonvertierung wurde zum ersten Mal in den Doktorarbeiten von Cyril Stephanos und Stefan Meir [2, 3] untersucht. Sie stellt sich als vielversprechender Kandidat heraus um zum Beispiel die Energielücke zwischen Verbrennungstemperatur der Kohle (1500 °C-1600 °C) und Eingangstemperatur der Dampfturbine (ca.600 °C) zu schließen [4].

Thermionische Energiekonvertierung als Teilgebiet der thermoelektronischen Energiekonvertierung, wurde schon Anfang des 20ten Jahrhunderts [5] und in den fünfziger und sechziger [6, 7] Jahren intensiv analysiert. Hauptprobleme waren die Suche nach den richtigen Elektroden, aber auch die Raumladung, bedingt durch die sich abstoßenden Elektronen. Der technologische Fortschritt von jener Zeit bis heute hat diese Form der Energiekonvertierung wieder möglich gemacht und seit über 10 Jahren gibt es Forschungsgruppen in verschiedenen Ländern, die sich mit dem Thema beschäftigen [8–11].

Ein thermoelektronischer Generator (TEG) nutzt elektrische und magnetische Felder, um das

Raumladungsproblem zu lösen, welches noch im letzten Jahrhundert den Konvertierungsprozess ineffizient gemacht hat. Dabei werden im Vakuum Elektronen von einer heißen Elektrode in Richtung einer kalten Elektrode emittiert. Diese bauen einen Spannungsunterschied zwischen den beiden Elektroden auf und können über eine Last Leistung produzieren. Die negativ geladenen Elektronen stoßen sich gegenseitig ab und verhindern so große Ströme und damit hohe Leistungen. Ein positiv geladenes Gitter, das Elektronen anzieht, und ein Magnetfeld, das die Elektronen auf ihren Bahnen hält, können die Raumladung reduzieren [11].

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein thermoelektronischer Generator aufgebaut und dessen Eigenschaften untersucht, um die physikalische Machbarkeit dieses Prozesses zu validieren. Außerdem wurde die Gitterelektrode weiter optimiert und dafür die Elektronentransparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen gemessen. Es wurden zusätzlich auch Konzepte entwickelt, um die Raumladung ohne Magnetfeld zu unterdrücken.

Die Gliederung der Arbeit ist wie folgt: Zuerst wird in Kapitel 2 in die theoretischen Grundlagen eingeführt. In Kapitel 3 werden dann Simulationen von neuen Konzepten zur Unterdrückung der Raumladung diskutiert. Kapitel 4 beschreibt die Messung der Transparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen und die Analyse zweidimensionaler Gitterelektroden. Anschließend wird in Kapitel 5 der experimentelle Aufbau eines thermoelektronischen Generators dargestellt. Die durchgeführten Materialuntersuchungen für Elektroden werden in Kapitel 6 beschrieben. In Kapitel 7 werden die Messungen zusammengefasst und die Leistungsfähigkeit und Effizienz eines solchen thermoelektronischen Generators experimentell diskutiert.

GRUNDLAGEN THERMOELEKTRONISCHER ENERGIEKONVERTIERUNG

2

Der Grundstein thermoelektronischer Energiekonvertierung ist die Emission von Elektronen aus einem elektrisch leitfähigen Material, dem Emitter. Die emittierten Elektronen kondensieren auf einem zweiten leitfähigen Material, dem Kollektor, und werden über eine Last zum Emitter zurückgeführt. Dieses Kapitel befasst sich mit den Grundlagen dieses Konvertierungsprozesses und gibt einen Überblick über die historischen Entwicklungen und Konzepte bis heute. Dabei werden die einzelnen Komponenten und Konvertierungsschritte im Detail beschrieben.

2.1 Austrittsarbeit

Die Grundlage der Elektronenemission ist die Frage wie Elektronen aus einem Material ins Vakuum gebracht werden können. Die hierzu benötigte Energie wird als Austrittsarbeit (ϕ) bezeichnet [12, 13]. Dabei wird ein Elektron vom elektrochemischen Potential (μ) zur Vakuumenergie (E_{Vak}) gebracht.

$$\phi = E_{\text{Vak}} - \mu \quad (2.1)$$

Dies ist eine vereinfachte Definition, da beispielsweise unterschiedliche Kristalloberflächen unterschiedliche Vakuumenergien und damit unterschiedliche Austrittsarbeiten haben können [13]. Das elektrochemische Potential ist überall im Metall gleich [14]. Daher hängt die genaue Definition der Vakuumenergie von der Betrachtungsweise ab. Es wird zwischen lokaler und globaler Austrittsarbeit unterschieden [15]. In der lokalen Betrachtungsweise wird die Vakuumenergie als ein Punkt außerhalb einer Oberfläche definiert, welcher weit genug entfernt ist, um die mikroskopischen Eigenschaften der Kristalloberfläche nicht mehr wahrzunehmen, aber noch nah genug, dass die Begrenzung der Kristalloberfläche keinen Einfluss hat. Als globale Austrittsarbeit wird der Bezugspunkt ins Unendliche gesetzt, lokale Oberflächen spielen dann keine Rolle mehr. Im Unendlichen können die Kristalloberflächen nicht mehr voneinander unterschieden werden, daher haben verschiedene Kristalloberflächen nur lokal eine unterschiedliche Austrittsarbeit. Betrachtet man beispielsweise eine Oberfläche die zur Hälfte mit einer Dipolschicht bedeckt

ist, so verursacht diese Dipolschicht eine Ladungsträgerverschiebung und führt damit zu einer Oberflächenladung, was wiederum zu einer Veränderung der lokalen Austrittsarbeit führt [15]. Eine lokale Austrittsarbetsmessung ergibt zwei unterschiedliche Werte für die beschichtete und die unbeschichtete Fläche. Global betrachtet ist die Gesamtfläche begrenzt und wirkt aus dem Unendlichen wie ein Punkt bei dem das elektrische Potential jeder Ladung mit $\frac{1}{r}$ abfällt. In diesem Szenario ergibt die Austrittsarbetsmessung nur eine Austrittsarbeit.

Für TEG sind die lokalen Austrittsarbeiten relevant, da die Elektrodenplatten deutlich größer als deren Abstand sind. Das elektrische Feld der Oberflächenladung fällt in dieser Geometrie nicht ab, sondern bleibt konstant.

Die Austrittsarbeit reiner Elemente liegt zwischen 2 eV und 5 eV [16]. Sie kann durch Dotierung oder Beschichtungen verändert werden, wobei die Dotierung die energetische Lage des elektrochemischen Potentials verändert und die Beschichtung zu einer Ladungsträgerverschiebung und damit zu einer Oberflächenladung führt. Die stärksten Effekte auf die Austrittsarbeit haben Beschichtungen aus BaO (Reduzierung der Austrittsarbeit von Wolfram von 4.5 eV auf 2.1 eV) und aus CsO (Reduzierung der Austrittsarbeit von Wolfram von 4.5 eV auf beinahe 1 eV [16]). Die Austrittsarbeit ist temperaturabhängig, dies wird in Kapitel 6 beschrieben.

2.2 Elektronenemission

Elektronenstrahlen werden in vielen verschiedenen Bereichen der Forschung und der Industrie verwendet. Ein prominentes Beispiel ist die Elektronenröhre, die für beinahe 70 Jahre Stand der Technik in der Elektroindustrie war [17]. Ein anderes Beispiel ist der Einsatz von Elektronenstrahlen in der Elektronenmikroskopie zur bildlichen Darstellung im atomaren Bereich [18]. Diese und noch viele weitere Anwendungen zeigen die Bedeutung der Elektronemission. Es gibt verschiedene Möglichkeiten Elektron zu emittieren. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der thermischen Emission.

2.2.1 Thermische Emission

Abbildung 2.1 zeigt die Energieabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit elektronischer Zustände in einem Metall bei 0 K und bei einer endlichen Temperatur. Die thermische Verbreiterung folgt der Fermi-Dirac-Statistik [14]. Bei genügend hohen Temperaturen liegt ein Teil der Zustände über der Vakuumenergie. Diese Elektronen werden emittiert.

Die Energieverteilung der emittierten Elektronen kann durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung genähert werden.

$$\frac{1}{e^{(\frac{1}{2}m_e v^2 + \phi)/(k_B T)} + 1} \approx e^{-(\frac{1}{2}m_e v^2 + \phi)/(k_B T)} \quad (2.2)$$

m_e ist die Elektronenmasse, v die Geschwindigkeit der Elektronen und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Anzahl der emittierten Elektronen kann durch Integration über den Halbraum berechnet werden, in welchen die Elektronen fliegen. Der andere Halbraum ist durch das Metall

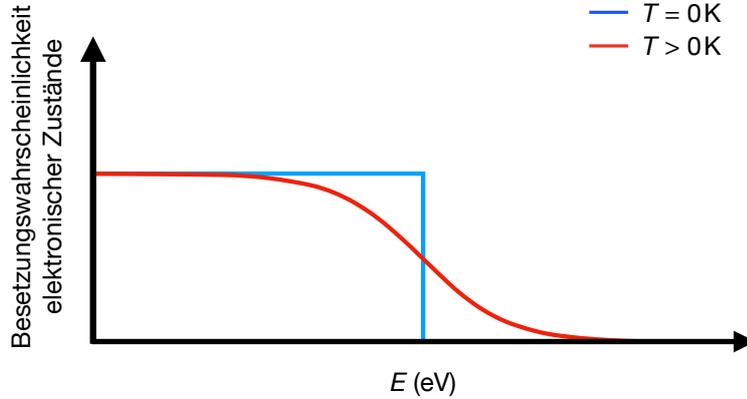


Abbildung 2.1: Schematisches Diagramm der Besetzungswahrscheinlichkeit elektronischer Zustände in einem Metall bei 0 K und bei einer endlichen Temperatur. Die thermische Verbreiterung folgt einer Fermi-Dirac-Verteilung.

gegeben. Daraus folgt für den Strom $J = nev$ und damit für den Emissionsstrom:

$$J_{\text{RD}} = \frac{em_e}{4\pi^3\hbar^3} e^{-\frac{\phi}{k_B T}} \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z v_x e^{-\frac{m_e v^2}{2k_B T}} = A_{\text{RD}} T^2 e^{-\frac{\phi}{k_B T}} \quad (2.3)$$

$$\text{mit } A_{\text{RD}} = \frac{em_e k_B}{4\pi^2 \hbar^3} = 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2} \quad (2.4)$$

Hier ist A_{RD} die Richardson-Dushman-Konstante. Gleichung 2.3 ist die Richardson-Dushman-Gleichung für deren Entdeckung Sir Owen Willian Richardson 1928 mit dem Physiknobelpreis ausgezeichnet wurde. Die gezeigte Herleitung folgt der Ursprünglichen aus [19]. Abweichungen von der typischen Richardson-Dushman-Charakteristik werden in Kapitel 6 beschrieben.

2.2.2 Feldemission

Wird an den Emitter ein starkes elektrisches Feld angelegt beeinflusst dieses die Emissionscharakteristik des Emitters. Dies ist schematisch in Abbildung 2.2a dargestellt. Der Spiegelladungseffekt führt zu einer effektiven Erniedrigung der Austrittsarbeit in den ersten 100 nm außerhalb der Oberfläche (dieser Effekt ist somit in einem TEG vernachlässigbar) [20]. Mit wachsender Feldstärke wird so die effektive Vakuumenergie erniedrigt und der Emissionsstrom erhöht sich bei konstanter Temperatur. Dies ändert die Richardson-Dushman-Gleichung zu

$$J_{\text{RD}} = A_{\text{RD}} T^2 e^{-\frac{\phi - \phi_{\text{Schottky}}}{k_B T}} \quad (2.5)$$

$$\phi_{\text{Schottky}} = e \left(\frac{eE}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Dieser Emissionsmechanismus wird als Schottky-Emission bezeichnet [20].

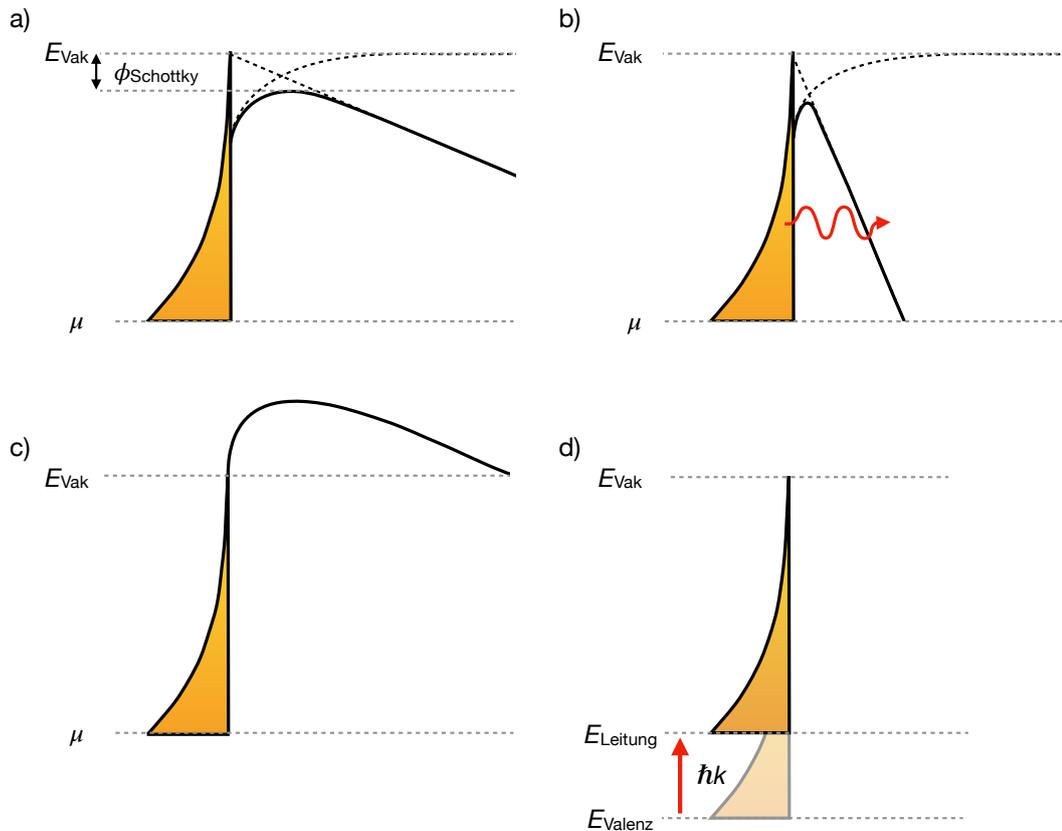


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung verschiedener Emissionsarten. a) Schottky-Emission: die Überlagerung aus Bildladung und elektrischem Feld erniedrigt die effektive Austrittsarbeit. b) Fowler-Nordheim-Emission: hohe elektrische Felder erlauben, dass Elektronen aus der Emissionskathode tunneln können. c) Raumladungsdominierte Emission: bei hohen Emissionsströmen erhöht das Raumladungspotential die effektive Austrittsarbeit. d) Photonen unterstützte thermische Emission: Photonen regen Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband an und verringern so effektiv die Austrittsarbeit.

Wird die elektrische Feldstärke weiter erhöht, erhöht sich auch die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die immer schmäler werdende Potentialbarriere. Die Elektronenemission in diesem Regime wird Fowler-Nordheim-Emission genannt und ist schematisch in Abbildung 2.2b dargestellt.

2.2.3 Raumladungsdominierte Emission

Die negative Ladung der Elektronen führt zu einer gegenseitigen Abstoßung der Elektronen in der Emitter-Kollektorlücke. Das dadurch entstehende elektrostatische Potential wird als Raumladungspotential bezeichnet. Abbildung 2.2c zeigt das Raumladungspotential schematisch. Die Raumladung unterdrückt den Emissionsstrom signifikant durch effektives Erhöhen der Austrittsarbeit. Das Raumladungspotential ist abhängig vom angelegten elektrischen Feld. Mit zunehmender Feldstärke werden mehr Elektronen aus der Elektronenwolke in Richtung Anode

beschleunigt, womit das Raumladungspotential reduziert wird. Die Raumladung ist außerdem abhängig vom Emitter-Kollektorabstand; wird dieser verringert, verkleinert sich auch die Zeit, die ein Elektron in der Emitter-Kollektorlücke verbringt. Der raumladungsbegrenzte Strom wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$J = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{d_{\text{Em-Koll}}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.7)$$

Hier ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, e die elektrische Ladung, m_e die Elektronenmasse, E die elektrische Feldstärke und $d_{\text{Em-Koll}}$ der Abstand zwischen Emitter und Kollektor. Gleichung 2.7 wird als Child-Langmuir-Gleichung bezeichnet [21, 22].

2.2.4 Andere Emissionsarten

Eine weitere Möglichkeit Elektronen zu emittieren ist durch Anregung mit Photonen. Wird ein Photon mit ausreichender Energie von einer Materialoberfläche absorbiert, so kann ein Elektron ins Vakuum angeregt werden. Die kinetische Energie und der Impuls des emittierten Elektrons geben Aufschluss auf die Bandstruktur des Materials [23]. Dieser Effekt wird als Fotoeffekt bezeichnet. Der Fotoeffekt wurde von Albert Einstein beschrieben, wofür ihm 1921 der Physiknobelpreis verliehen wurde.

Eine in Stanford entwickelte Methode [9] benutzt eine Superposition aus photonischer und thermischer Anregung. Photonen regen Elektronen ins Leitungsband eines Halbleiters an, diese werden anschließend thermisch emittiert. Dadurch sinkt die thermische Energie, die benötigt wird, um Elektronen zu emittieren, erheblich. Dieser Prozess wird als PETE (engl. *photon enhanced thermionic emission*) bezeichnet. Dieses Konzept ist schematisch in Abbildung 2.2d dargestellt. Da die Elektronen nicht mehr komplett thermisch angeregt werden, gilt bei dieser Emissionsart auch die Carnot-Grenze nicht mehr.

2.3 Thermoelektronische Energiekonvertierung

Ausgangspunkt der thermoelektronischen Energiekonvertierung ist ein Emissionsprozess mittels Anregung durch Wärme (thermische Emission), Photonen (Photoeffekt) oder einer Superposition beider (PETE). Wenn ausschließlich thermisch emittiert wird, wird der Konvertierungsprozess thermionische Energiekonvertierung genannt. Die Grundkonzepte der thermoelektronischen Energiekonvertierung sind für alle Emissionsformen anwendbar.

Setzt man der Emissionskathode (Emitter) eine Anode (Kollektor) gegenüber, können unter bestimmten Umständen Elektronen vom Emitter zum Kollektor fließen und Arbeit verrichten. Dies wird in Abbildung 2.3 beschrieben. Sind die beiden Elektroden nicht elektrisch miteinander verbunden, so ist das Vakuumlevel der beiden gleich. Werden die beiden elektrisch kurzgeschlossen, so kommt es zu einem Ladungsaustausch, bis die elektrochemischen Potentiale energetisch ausgeglichen sind [14]. Die Elektrode mit der niedrigeren Austrittsarbeit gibt dabei Elektronen an die Elektrode mit der größeren Austrittsarbeit ab und wird so positiv geladen.

Diese Oberflächenladung führt zu einer anziehenden Kraft für emittierte Elektronen. Ist die Austrittsarbeit des Kollektors kleiner als die des Emitters, können durch einen Lastwiderstand die Vakuumenergielevel angepasst werden. Ist der Lastwiderstand zu groß, oder die Austrittsarbeit des Kollektors größer als die des Emitters, können die emittierten Elektronen den Kollektor nicht erreichen und somit auch keine Arbeit verrichten.

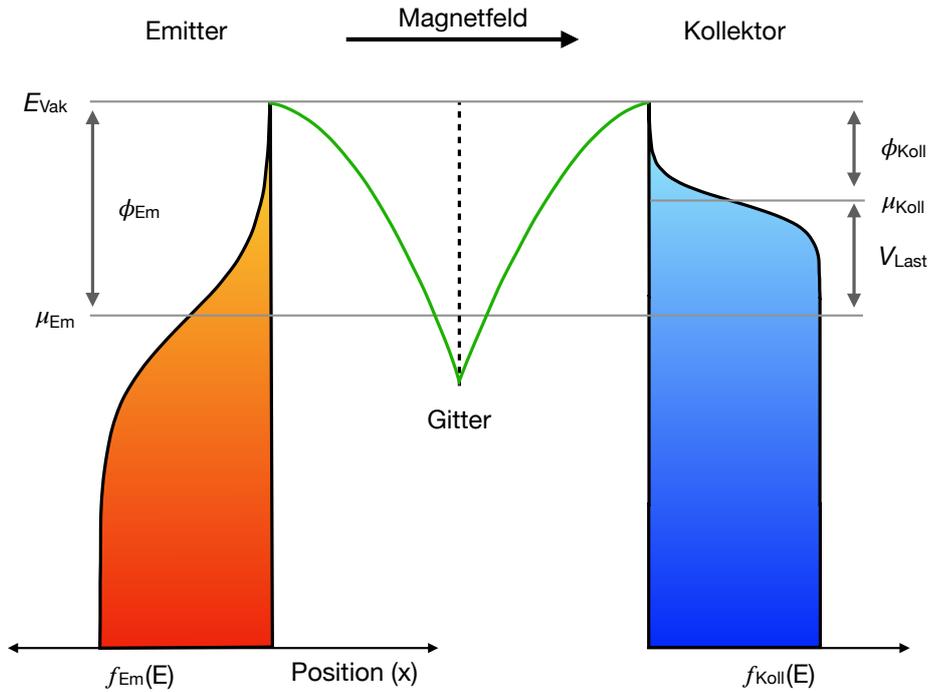


Abbildung 2.3: Banddiagramm eines thermoelektronischen Generators bei optimalen Arbeitsbedingungen. Emittierte Elektronen werden durch ein positives Potential und ein Magnetfeld zum Kollektor geführt. Die Gitterelektrode unterdrückt zusätzlich das Raumladungspotential. Nach [24].

Der thermionische Konvertierungsprozess funktioniert als reversible Wärmepumpe und ist durch die Carnot-Effizienz

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{heiß}}} \quad (2.8)$$

begrenzt [7]. Die Besonderheit dieses Prozesses sind die möglichen sehr hohen Arbeitstemperaturen, die nur durch die thermische Stabilität der Elektroden limitiert sind. Die daraus resultierenden großen möglichen Temperaturunterschiede erlauben Wärme effizient in Strom umzuwandeln, ohne dass dabei mechanische Arbeit verrichtet wird.

2.3.1 Effizienz des Konvertierungsprozesses

Die maximale Effizienz eines TEGs ist durch verschiedene technische und physikalische Randbedingungen begrenzt. Diese werden im Folgenden diskutiert, wobei die hier beschriebene

Effizienzbetrachtung aus [2] stammt. Die Effizienz kann durch folgende Gleichung angegeben werden:

$$\eta = \frac{P_{\text{Last}}}{P_{\text{th}} + P_{\text{s}} + P_{\text{Leitung}}} \quad (2.9)$$

Dabei ist P_{Last} die Ausgangsleistung, P_{th} die Wärmeleistung, die die Elektronen vom Emitter zum Kollektor transportieren, P_{s} die Strahlungsleistung und P_{Leitung} die Wärmeverluste und die Verluste durch Joule'sche Heizung in der Zuleitung. Die Ausgangsleistung ist im idealen Fall das Produkt aus der Austrittsarbetsdifferenz und dem Emissionsstrom. Es müssen allerdings noch die Rückemission (Reduktion des effektiven Emissionsstroms) und der Leitungswiderstand (Spannungsabfall vor und nach dem Lastwiderstand) berücksichtigt werden. Damit kann die Ausgangsleistung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$P_{\text{Last}} = J_{\text{Last}} \left(\frac{\phi_{\text{Em}} - \phi_{\text{Koll}}}{e} - J_{\text{Last}} A_{\text{Em}} R_{\text{Leitung}} \right) \quad (2.10)$$

Die Wärme, die von den Elektronen aus dem Emitter abgeführt wird, wird in der Literatur oft als Elektronenkühlung bezeichnet [25], sie ist durch

$$P_{\text{th}} = J_{\text{Em}}(\phi_{\text{Em}} + 2k_{\text{B}}T) \quad (2.11)$$

gegeben. Die Herleitung dieser Gleichung erfolgt in Kapitel 7. Der Verlust durch Wärmestrahlung ist durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben:

$$P_{\text{s}} = \epsilon\sigma(T_{\text{Em}}^4 - T_{\text{Koll}}^4) \quad (2.12)$$

wobei ϵ die Emissivität und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante sind. Der Verlust durch Joule'sche Heizung und Wärmeleitung durch die Verbindungsleitungen kann wie folgt angegeben werden:

$$P_{\text{Leitung}} = \frac{1}{2} \frac{L}{R_{\text{Leitung}} A_{\text{Em}}} (T_{\text{Em}} - T_{\text{außen}})^2 - \frac{1}{2} J_{\text{Last}}^2 A_{\text{Em}} R_{\text{Leitung}} \quad (2.13)$$

Werden alle diese Verlustkanäle betrachtet, kann die temperaturabhängige Effizienz berechnet werden. Diese ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Dabei haben die unterschiedlichen Verlustparameter je nach Operationstemperatur unterschiedlichen Einfluss. Eine detaillierte Effizienzbetrachtung für verschiedene Verlustparameter ist in [26] zu finden.

2.3.2 Unterdrückung der Raumladung

Die Raumladung im TEG stellt das Haupthindernis zur effizienten Konvertierung dar, da sie die Emissionsströme signifikant unterdrückt. Als einzige erfolgreiche Lösung im 20ten Jahrhundert hat sich die Injektion von Cs-Ionen in die Emitter-Kollektorlücke erwiesen. Dabei wird die Raumladung von den positiv geladenen Cs-Ionen unterdrückt. Die Ionisierungsenergie der Cs-Ionen reduziert jedoch die Effizienz intrinsisch um circa 50% [27], daher wird in dieser Arbeit von der Benutzung von Cs, auch auf Grund der Gesundheitsgefährdung, abgesehen.

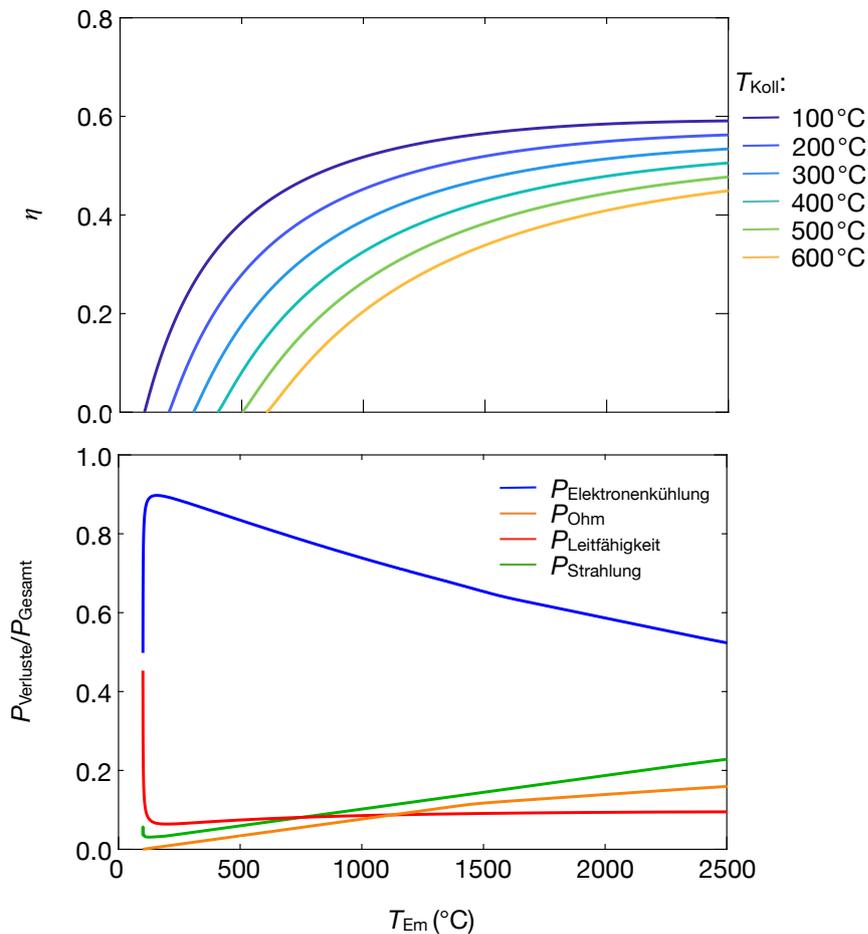


Abbildung 2.4: Berechnete Effizienz thermoelektronischer Generatoren als Funktion der Emittertemperatur für verschiedene Kollektortemperaturen. Die Effizienzberechnungen beinhalten alle relevanten Verlustparameter. Diese sind im unteren Graphen bei einer Kollektortemperatur von 100 °C dargestellt. Diese Abbildungen wurden von Wolfgang Voesch erstellt.

Die Verkleinerung des Emittter-Kollektorabstandes ist eine weitere Möglichkeit die Raumladung zu unterdrücken. Dies führt zu Verringerung der Elektronenzahl in der Lücke pro Zeit und damit auch zu einer Reduzierung des Raumladungspotenzials. Optimale Elektrodenabstände liegen zwischen 0.9 μm und 3 μm [28]. Die technische Realisierung solcher Generatoren war seither eine große Herausforderung, da diese kleinen Abstände bei großen Temperaturunterschieden nur sehr schwer zu erreichen sind. Aktuelle Studien zeigen [29], dass dies durch Mikrofabrikationstechnologie auf Siliziumwafern möglich sein kann.

Ein vielversprechender Ansatz zur Eliminierung der Raumladung ist der Einsatz einer Gitterelektrode mit longitudinalem Magnetfeld [2, 3]. Die Gitterelektrode ist positiv geladen und beschleunigt so die Elektronen vom Emittter weg - es kann sich keine Raumladung bilden

- und bremst diese auf dem Weg zum Kollektor wieder ab. Die anziehende Kraft des Gitters lenkt die Elektronen in Richtung der Gitterstäbe ab und führt zu großen Gitterströmen, die einen effizienten Konvertierungsprozess verhindern. Ein Magnetfeld, dessen Magnetfeldlinien entlang der Elektronenbahnen verläuft, zwingt die Elektronen auf Gyrationen um die Magnetfeldlinien und verhindert so eine Ablenkung ins Gitter. Dieser Ansatz konnte für Emitter-Kollektorabstände die größer als 500 μm sind erfolgreich getestet werden [3].

Für kleinere Abstände muss der Gyrationradius verkleinert werden, da auch die Gitterlochgröße verringert werden muss (siehe Kapitel 3). Der Gyrationradius kann wie folgt ausgedrückt werden (aus [2]):

$$r_{\text{Gyr}} = \frac{(v_x^2 + (v_y + \frac{E_{\perp}}{B})^2)^{\frac{1}{2}}}{\omega_B} \quad (2.14)$$

wobei ω_B die Gyrationfrequenz, v_x und v_y die entsprechenden Geschwindigkeiten der Elektronen und E_{\perp} das elektrische Feld senkrecht zu \vec{B} ist. Ein großes Gitterloch führt zu einem größeren E_{\perp} , während ein Verstärken des Magnetfeldes zu einer Verkleinerung des Gyrationradius führt. Deshalb müssen für besonders kleine Emitter-Kollektorabstände neue Strategien entwickelt werden, um die Gitterverluste zu minimieren. Solche wurden im Rahmen dieser Arbeit gefunden. Sie werden in Kapitel 3 und 4 präsentiert.

2.3.3 Überblick über verfügbare Elektrodenmaterialien

Die Wahl passender Elektrodenmaterialien und damit möglicher Austrittsarbeiten hängt stark von den Arbeitstemperaturen ab. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die verfügbaren Elektrodenmaterialien gegeben. Diese Literaturanalyse folgt der bereits in [30] veröffentlichten.

Die Suche nach effizienten Elektronenemittern hat schon vor über 100 Jahren begonnen als Elektronenröhren effizienter gebaut werden mussten [17]. Die ersten Elektronenröhren haben hochschmelzende Metalle mit hoher Austrittsarbeit als Elektronenquelle verwendet und hatten damit hohe Arbeitstemperaturen. Bei diesen Temperaturen ist die Wärmestrahlung groß genug, dass nicht nur hohe Wärmeverluste, sondern auch weitere signifikante Probleme verursacht werden. Die Temperaturstabilität der meisten anderen Metalle (nicht hochschmelzend) ist so gering, dass diese nicht genug Elektronen emittieren können bevor sie schmelzen oder verdampfen. Anfang des 20ten Jahrhunderts wurde dieses Problem mit der Verwendung von Beschichtungen aus Erdalkalioxiden gelöst [31]. Typische verwendete Oxide waren BaO, SrO und CaO. Solche dipolaren Beschichtungen reduzieren die Austrittsarbeit eines hochschmelzenden Metalls signifikant. Wenige Lagen von BaO auf Wolfram führen beispielsweise zu einer Reduzierung der Austrittsarbeit von 4.5 eV auf 2.1 eV. Eine niedrigere Austrittsarbeit führt automatisch zu geringeren Arbeitstemperaturen und damit zu weniger Komplikationen in der Anwendung. Allerdings sind die Oxidkathoden an Luft nicht stabil und müssen deshalb vor der Benutzung aktiviert werden. Schon kleine Mengen Luft können die Oberfläche passivieren, was in einem Produktionsprozess nur schwierig zu vermeiden ist. Bei hohen Temperaturen gas während der Aktivierung aus der passivierten BaCO₃-Schicht CO₂ aus und wandelt die Schicht zu BaO um.

Das BaO dampft während der Lebensdauer der Kathode in geringen Raten von der Oberfläche ab, deshalb wurde für große Emissionsströme und lange Lebensdauern Dispenserkathoden entwickelt. Diese bestehen aus einem porösen Wolframkörper, der mit einem Oxid imprägniert wird. So kann neues Oxid aus dem Reservoir an die Oberfläche diffundieren. Die typischen maximalen Emissionsstromdichten solcher Kathoden betragen 10 A cm^{-2} bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

In den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Boridkathoden als Elektronenquelle entwickelt. LaB_6 oder CeB_6 haben Austrittsarbeiten von circa 2.6 eV [32]. Diese Materialien haben einen niedrigen Dampfdruck bei hohen Temperaturen und sind an Luft chemisch stabil. Die erreichten maximalen Emissionsströme sind im Bereich von 20 A cm^{-2} bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Zeitgleich zu dieser Entwicklung sind im TOPAZ-Programm der ehemaligen Sowjetunion CsO-beschichtete Kathoden entwickelt worden. Diese haben Austrittsarbeiten zwischen 1.2 eV und 1.8 eV [33].

Erst 50 Jahre später wurde die existierende Kathodentechnologie weiterentwickelt, da es bis dahin keinen Bedarf an effizienteren Elektronenquellen gab. Rekordstromdichten wurden zum Beispiel von mit den in [34] vorgeschlagenen Kathoden erreicht. Das verwendete Material ist Sc_2O_3 dotiertes Wolfram, welches mit einer $\text{BaO}:\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischung imprägniert ist. Die erreichten Stromdichten liegen im Bereich bis zu 100 A cm^{-2} bei circa $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine Austrittsarbeit von unter 1 eV wurden in $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}$ gemessen [35]. Unabhängig von diesen Entwicklungen bleiben Kontaminationen durch solche Oxidkathoden weiterhin eine Herausforderung.

Seit Anfang des 21. Jahrhunderts sind durch neue Synthesetechnologien neue Materialien in den Fokus getreten. Ein prominentes Beispiel sind dotierte Diamanten, diese können mit CVD-Methoden (engl. *Chemical Vapor Deposition*) sehr präzise hergestellt werden. Dotierte Diamanten sind sehr temperaturstabil und haben, mit Stickstoff dotiert, eine Austrittsarbeit von 1.7 eV [36].

Eine Arbeitsgruppe an der University of British Columbia in Vancouver [37] hat an Kohlenstoffnanoröhrchen eine ungewöhnlich niedrige Wärmeleitung bei hohen Temperaturen entdeckt. Dieses Verhalten ergibt sich aus der Dimensionalität der Nanoröhrchen. Die gemessene Wärmeleitung in einem Kohlenstoffnanoröhrchenwald beträgt 1000 K mm^{-1} . Dies erlaubt trotz hoher Austrittsarbeit von $> 4 \text{ eV}$ effizient Elektronen zu emittieren. Damit einher geht auch ein interessantes Emissionsverhalten von Graphenlagen. Deren Austrittsarbeit kann durch Dotieren oder elektrische Felder modifiziert werden [38].

Für alle neuen Emissionsmaterialien fehlt noch der Nachweis von großen Emissionsströmen, da dies für einen effizienten TEG unabdingbar ist. Die Austrittsarbeit und die erreichbaren Stromdichten der oben beschriebenen Materialien sind in Abbildung 2.5 zusammengefasst.

Perowskit-Heterostrukturen sind mögliche Kandidaten, um die Austrittsarbeit in besonders starkem Maße zu modifizieren (siehe zum Beispiel [39]). Die meisten Perowskite sind bei hohen Temperaturen und in oxidierender Atmosphäre stabil. Methoden, um elektronische Bänder zu modifizieren können aus der Halbleiterforschung übernommen werden. Die Heteroepitaxie kann durch MBE (Molekularstrahlepitaxie) oder PLD (gepulste Laserdeposition) atomlagen genau durchgeführt werden. So kann der Ladungsträgertransfer kontrolliert und die Austrittsarbeit angepasst werden. Diese Materialklasse ist sehr divers und bietet so einen enormen Raum für die Entdeckung oder Entwicklung von Elektrodenmaterialien.

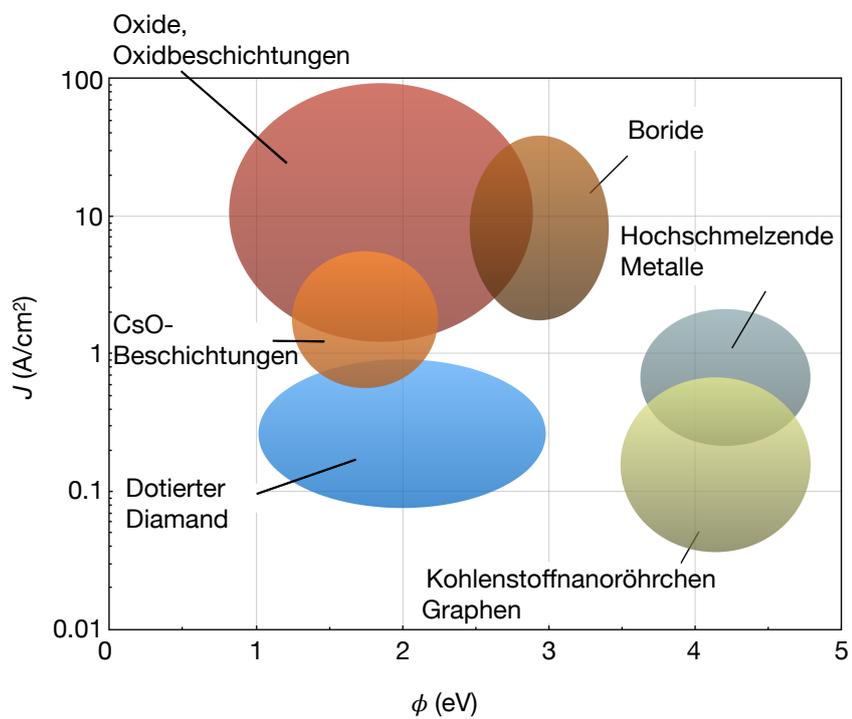


Abbildung 2.5: Schematischer Überblick über die Austrittsarbeit und Emissionsstromdichten verschiedener Klassen von Materialien. Dieser Überblick bezieht sich nur auf die wichtigsten Kathodenmaterialien. Nach [30].

NEUE KONZEPTE ZUR UNTERDRÜCKUNG DER RAUMLADUNG IN VAKUUMELEKTRONISCHEN BAUELEMENTEN

3

In diesem Kapitel werden verschiedene Konzepte vorgestellt, die während dieser Doktorarbeit entwickelt wurden, um die Raumladung in einem thermoelektronischen Generator (TEG) zu unterdrücken und um Gitterverluste zu reduzieren. Die Elektronen im TEG haben geringe kinetischen Energien, typischerweise im Bereich von 0 eV-40 eV, im Vergleich zu anderen vakuumelektronischen Bauteilen, die oftmals im Bereich vieler Kiloelektronenvolt arbeiten. In Elektronenoptiken mit niederenergetischen Elektronen hängt die Qualität, also die Richtung, Intensität und Energie des Elektronenstrahls direkt von der Kontrolle der Raumladungszone ab und ist damit wichtig für die Arbeitsfähigkeit. Wohingegen in Elektronenoptiken mit höherenergetischen Elektronen die Raumladung für den Elektronenstrahl nur eine sekundäre Rolle spielt, da die angelegten elektrischen Potentiale 3-5 Größenordnungen über dem Raumladungspotential liegen. Besonders in diesen Optiken hat der Verlust in Beschleunigungselementen hingegen einen signifikanten Einfluss auf die gesamte Bauteileffizienz. Daher lassen sich die in dieser Arbeit entwickelten Konzepte zur Reduzierung von Verlusten in Beschleunigungselementen auch auf andere vakuumelektronischen Bauelemente verallgemeinern.

3.1 Magnetfeldfreie thermoelektronische Energiekonvertierung

Die Effizienz eines thermoelektronischen oder thermionischen Generators ist bis heute hauptsächlich durch die Raumladung limitiert. Im Vergleich zu anderen Methoden, welche die Raumladung kompensieren, etwa durch sehr kleine Abstände oder durch Cs-Ionen, erlaubt ein Gitter eine größere Flexibilität im Design und in der Anwendung eines TEGs. So sind, zum Beispiel, sehr kleine Abstände technologisch nur sehr schwer zu erreichen, wohingegen ein Gitter größere Abstände durch Erhöhen des elektrostatischen Potentials kompensieren kann. Ein Gitter bietet Vorteile, denn sein Betrieb verursacht im Gegensatz zum Einsatz von Cs-Ionen, keine

Verunreinigungen. Das positive Potential am Gitter führt jedoch zu großen Verlusten. Um diese Verluste zu vermeiden, kann, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, ein Magnetfeld entlang der Elektronenbahnen angelegt werden, um die Ablenkung der Elektronen ins Gitter zu verhindern. Solche Magnetfelder werden typischerweise mit Permanentmagneten erzeugt. Je nach Anwendung kann dies aber unpraktisch sein. Daher werden im Folgenden Methoden beschrieben die magnetfeldfreie thermoelektronische Energiekonvertierung ermöglichen. Für diese Zwecke wurden TEG-Geometrien durch numerische Lösungsverfahren simuliert, um die grundlegende Elektrostatik in einem TEG zu verstehen und daraus neue Lösungsansätze zu schaffen.

3.1.1 Simulationsmethoden

Die numerischen Simulationen sind mit IBSimu (Ion Beam Simulator) [40] durchgeführt worden. Diese Open-Source Simulationssoftware erlaubt die Simulation von Trajektorien geladener Teilchen auf einem kartesischen Gitter in einer elektrostatischen und magnetostatischen Umgebung. Um einen thermoelektronischen Generator simulieren zu können, wird nur ein Ausschnitt des Generators verwendet, um Rechenzeit zu sparen. Dabei wird der Emmitter-Kollektor Abstand auf einem realistischen Wert konstant gehalten. Die Länge des Generators wird auf nur wenige Zellen des Gitters mit periodischen Randbedingungen begrenzt. Ein Beispiel für eine Geometrie ist in Abbildung 3.1 dargestellt, dabei wird angenommen dass der Emmitter (auf der linken Seite) und der Kollektor (auf der rechten Seite) der Rand der Simulationszelle sind. Die Äquipotentiallinien des elektrostatischen Potentials sind in grün dargestellt, das Gitter in blau und die Elektronentrajektorien in orange, mit einer repräsentativen Trajektorie in rot.

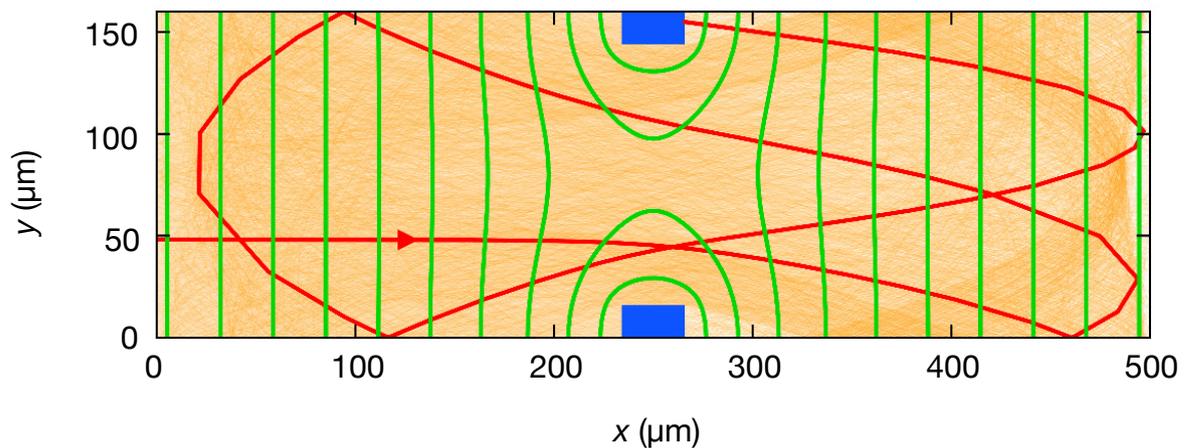


Abbildung 3.1: Darstellung einer Simulationszelle eines thermoelektronischen Generators. Die Elektronen (orange) werden von links nach rechts emittiert, eine einzelne repräsentative Trajektorie ist in rot hervorgehoben. Die Äquipotentiallinien (grün) zeigen den Verlauf des elektrostatischen Potentials in 1 V Schritten. Das Gitter (blau) ist auf 10 V gesetzt (aus [24]).

An der linken Seite, der rechten Seite und dem Gitter werden Dirichlet-Randbedingungen verwendet. Damit entsprechen diese Oberflächen denen eines elektrischen Leiters [41]. In dieser Simulation ist ein Gitter genau in der Mitte platziert. Die Anzahl der Elektronen kann beliebig verändert werden, was einer Veränderung des Emissionsstroms entspricht. Die kinetische Energie thermionisch emittierter Elektronen folgt einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung und somit hat ein Großteil der emittierten Elektronen eine kinetische Energie, die größer als null ist. Dies wird in der Simulation berücksichtigt, indem eine temperaturabhängige Geschwindigkeitsverteilung angenommen wird. Mit der Temperatur und dem emittierten Strom kann mit Hilfe der Richardson-Dushman-Gleichung (Gleichung 2.3) auf die Austrittsarbeit des Emitters geschlossen werden. Die Austrittsarbeit hat jedoch in dieser Auswertung keine Auswirkung auf die Simulationsergebnisse. Abbildung 3.2 zeigt das Flussdiagramm des Simulationsalgorithmus. Zuerst wird das elektrostatische Potential in Abwesenheit freier Elektronen durch die Laplace-Gleichung (Gleichung 3.1) für die TEG-Geometrie berechnet.

$$\Delta\phi = 0 \quad (3.1)$$

Im nächsten Schritt werden das elektrische Feld (\vec{E}) und die magnetische Flussdichte (\vec{B}) bestimmt. Die Elektronentrajektorien werden über die Lorentzkraft bestimmt und mittels folgender Bewegungsgleichungen berechnet:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad (3.2)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.3)$$

Die daraus resultierende Ladungsdichteverteilung, die bekannte räumliche Position der Elektronen, wird dann verwendet um das elektrostatische Potential mit der Poisson-Gleichung (Gleichung 3.4) neu zu berechnen.

$$\Delta\phi = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.4)$$

Das Ergebnis wird mit dem vorherig berechneten elektrostatischen Potential verglichen und die Rechnung so lange wiederholt, bis die Ergebnisse konvergieren.

Elektronentrajektorien sind in einem TEG von besonderem Interesse. Sie zeigen wie viele Elektronen den Kollektor erreichen und wie viele ins Gitter abgelenkt werden. Mit dieser Information kann direkt evaluiert werden, ob eine Gittergeometrie für einen thermoelektronischen Generator geeignet ist oder nicht.

3.1.2 Einfluss der Gitterlochgröße auf die effektive Transparenz

Die Effizienz des Elektronentransports vom Emmitter zum Kollektor wird hauptsächlich durch die Gittergeometrie bestimmt. Diese ist von verschiedenen Faktoren abhängig, die wichtigsten sind die Stromtragfähigkeit des Gittermaterials und die Gitterherstellung. Bei kleiner werdender Gitterlochgröße steigt die Leistung des Generators. Die in [2, 3] durchgeführten Experimente und Berechnungen sind für Systeme mit Magnetfeld und unterscheiden sich damit grundlegend

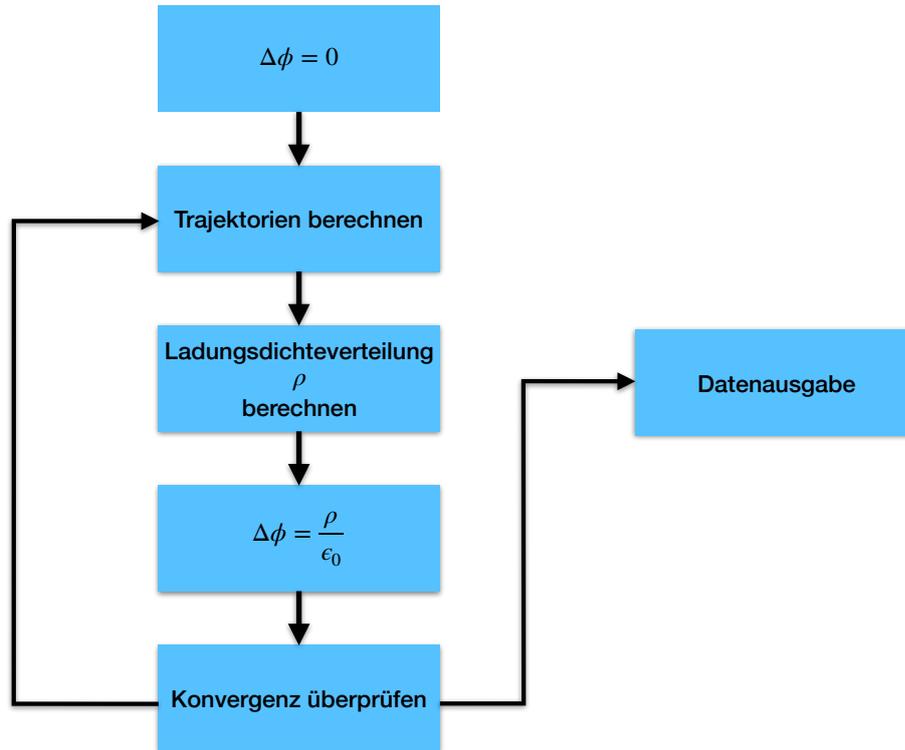


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Simulationsalgorithmus in einem Flussdiagramm. Der Startpunkt ist die Berechnung der Feldverteilung ohne Elektronen. Mit Hilfe der Feldverteilung können die Elektronentrajektorien berechnet werden, die daraus entstehende Änderung der Ladungsverteilung wird iterativ gelöst.

von den hier durchgeführten Betrachtungen. Das Magnetfeld zwingt die Elektronen auf Gyrationenbahnen und verhindert so die Ablenkung ins Gitter. Die Gitterlochgröße sollte in jedem Fall deutlich größer als der Gyrationradius sein. Für beide Systeme, mit und ohne Magnetfeld, gilt, je transparenter ein Gitter ist, desto mehr Elektronen lässt es durch und desto effizienter ist der TEG. Wichtig ist die Unterscheidung zwischen zwei Arten von Gittertransparenz: die geometrische Transparenz, also das Verhältnis zwischen offener und geschlossener Fläche (siehe Abbildung 3.3) und der effektiven Transparenz, dem Verhältnis zwischen Elektronen die das Gitter treffen und Elektronen die den Kollektor erreichen. Die effektive Transparenz ist damit ein direktes Maß für die Leistungsfähigkeit eines Gitters. Um den Einfluss der Gittergeometrie auf die Elektronentrajektorien zu untersuchen, wird das elektrostatische Potential im Generator in zwei und in drei Dimensionen betrachtet. Der Einfluss der Elektronen auf das elektrostatische Potential wird als Raumladungspotential bezeichnet und ist abhängig von der Anzahl an Elektronen zwischen Emitter und Kollektor zu einem bestimmten Zeitpunkt.

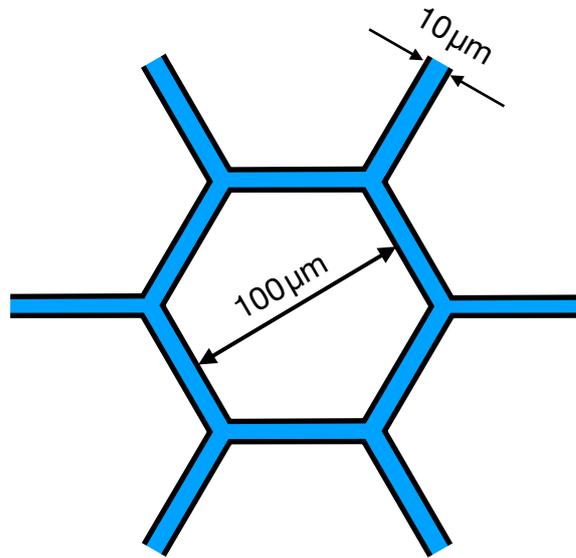


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines typischen hexagonalen Gitters. Die blauen Flächen sind die nicht transparenten Gitterstäbe.

3.1.3 Zweidimensionale Simulationen

Abbildung 3.4 zeigt eine Simulationszelle ähnlich der in Abbildung 3.1. Die Distanz zwischen zwei Gitterstäben beträgt $128\ \mu\text{m}$. Der Abstand zwischen Emitter und Kollektor beträgt $500\ \mu\text{m}$. Die Farbskala zeigt das elektrostatische Potential im Generator, Emitter und Kollektor sind auf $0\ \text{V}$ gesetzt und das Gitter auf $10\ \text{V}$. Eine inhomogene Potentialverteilung ist besonders in der Umgebung der Gitterstäbe deutlich zu erkennen. Die Ablenkung der Elektronenbahnen durch das Gitter geschieht, ausschließlich durch einen Gradienten in vertikaler Richtung. Es ist somit wichtig diese Ablenkung mit einer Verringerung der vertikalen Komponente weitestgehend zu reduzieren.

Ein perfekt homogenes elektrostatisches Potential entsteht zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten. Dies kann mit einem Gitter, welches möglichst viele Elektronen durchlassen soll, nur der Fall sein, wenn die Lochgröße gegen null geht. Deshalb wird bei immer kleiner werdenden Lochgrößen und gleichbleibender geometrischer Transparenz der Einfluss auf die effektive Transparenz untersucht. Die tatsächliche Lochgröße spielt dabei keine Rolle sondern nur die Lochgröße im Verhältnis zum Emitter-Kollektorabstand, welcher immer auf $500\ \mu\text{m}$ gehalten wird. Der Abstand der Gitterstäbe wird systematisch um einen Faktor zwei reduziert, bis zum kleinsten simulierten Gitterabstand von $4\ \mu\text{m}$. Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse, ist die geometrische Transparenz konstant auf $80\ \%$ gesetzt, die verschiedenen Gitterparameter sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Die berechneten Elektronentrajektorien sind in Abbildung 3.5 für Gitterabstände von $128\ \mu\text{m}$, $64\ \mu\text{m}$ und $8\ \mu\text{m}$ dargestellt. Jeweils eine repräsentative Trajektorie ist rot hervorgehoben. Die

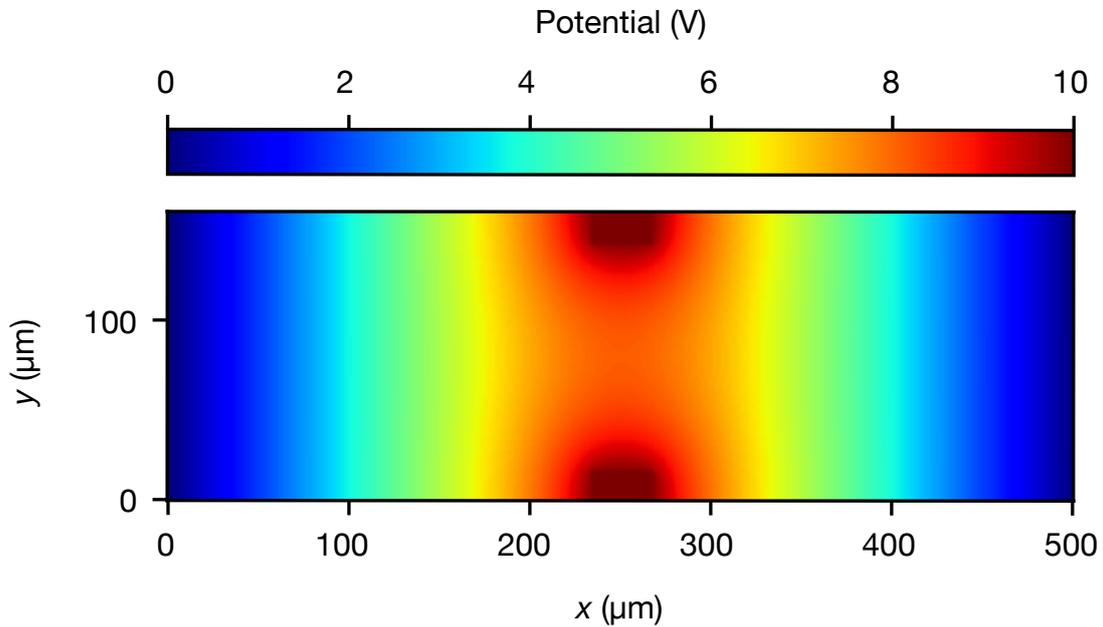


Abbildung 3.4: Darstellung der elektrostatischen Potentialverteilung im Generator. Am Gitter liegen 10 V an, Kollektor und Emittor sind auf 0 V gesetzt. Die Inhomogenität des Potentials ist deutlich sichtbar.

	Gitterabstand	Gitterstabbreite	Effektive Transparenz
Gitter 1	128 μm	32 μm	16.4 %
Gitter 2	64 μm	16 μm	34.8 %
Gitter 3	32 μm	8 μm	53.4 %
Gitter 4	16 μm	4 μm	66.3 %
Gitter 5	8 μm	2 μm	74.4 %
Gitter 6	4 μm	1 μm	77.7 %

Tabelle 3.1: Geometrische Parameter von sechs simulierten Gittergeometrien mit immer kleiner werdenden Lochgrößen. Die geometrische Transparenz ist bei allen Gittern 80 %. Die effektive Transparenz, also die Anzahl der Elektronen die den Kollektor erreichen bezogen auf die emittierten Elektronen, steigt signifikant mit kleiner werdender Lochgröße.

Äquipotentiallinien des elektrostatischen Potentials (grün) sind bei feineren Gittern deutlich homogener. Mit kleinerem Gitterabstand werden Elektronen weniger stark abgelenkt und erreichen so den Kollektor. Jede dieser Abbildungen ist mit 1000 halbtransparenten Elektronenbahnen dargestellt. Werden mehr Elektronen abgelenkt, ist ein intensiverer orangener Farbton zu sehen, da mehr Bahnen übereinander liegen. Somit stellt die Farbtintensität ein direktes Maß für die Raumladung in solch einem System dar. Die effektive Transparenz ist in der rechten Spalte von Tabelle 3.1 dargestellt. Die Gitterlochgröße hat also einen signifikanten Einfluss auf die

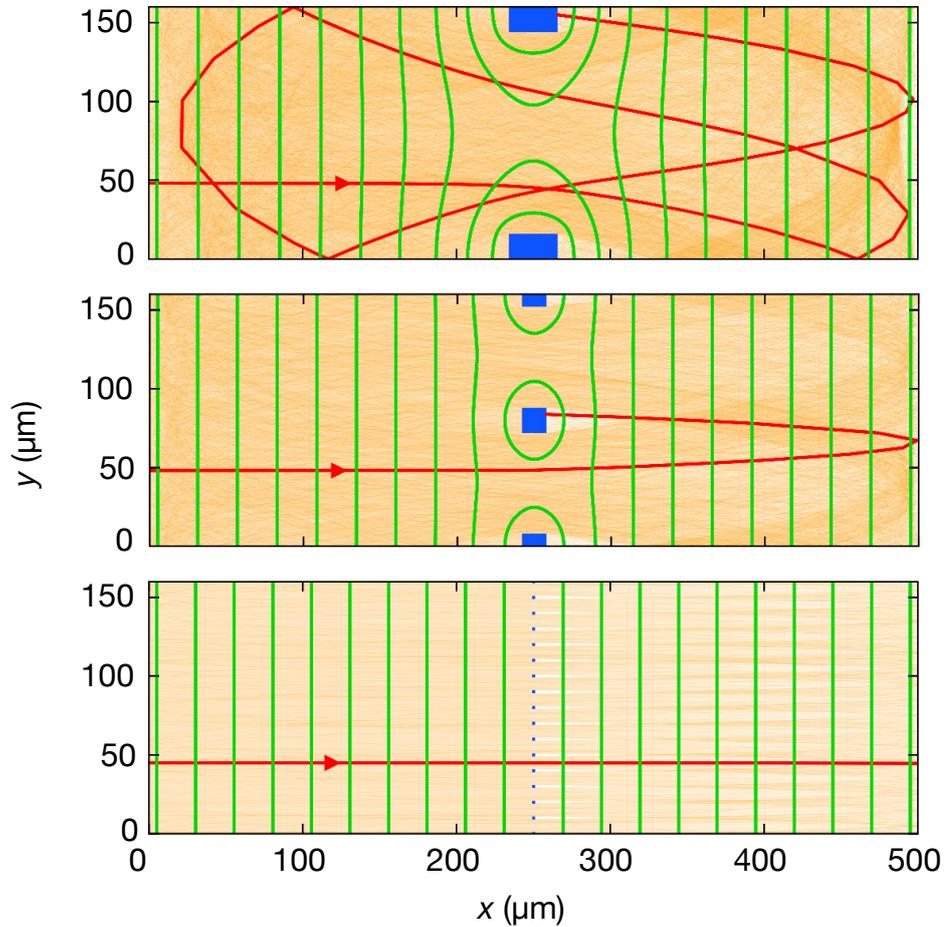


Abbildung 3.5: Darstellung dreier Simulationszellen für drei unterschiedliche Gitterlochgrößen. Die Elektronentrajektorien sind in orange dargestellt mit jeweils einer repräsentativen in rot, die Gitterstäbe in blau und die Äquipotentiallinien des Potentials in grün. Die Gitter sind auf 10 V gesetzt, die Gitterlochgrößen (von oben nach unten) sind 128 μm , 64 μm und 8 μm (nach [24]).

effektive Transparenz. Bei 4 μm Gitterabstand gehen lediglich 2.3% mehr Elektronen ins Gitter als es durch die geometrische Transparenz von 80% zu erwarten wäre.

Das elektrostatische Potential, genau zwischen den Gitterstäben, ist abhängig vom Gitterabstand. Bei 128 μm Abstand sinkt es um signifikante 20% auf 8.08 V. Ein so stark reduziertes Potential führt zu einer Erhöhung der Raumladung und damit zu einer Reduzierung der Effizienz. Wird zur Kompensation der Raumladung das Gitterpotential erhöht, steigen damit auch in gleichem Maße die Gitterverluste. Für kleinere Gitterabstände ist diese Reduzierung weniger stark, da das elektrostatische Potential eine r^{-1} -Abhängigkeit aufweist. Bei einem Gitterabstand von 4 μm beträgt die Potentialreduzierung nur noch 0.6% und ist damit in erster Ordnung vernachlässigbar. Das Potential zwischen den Gitterstäben ist proportional zum Gitterabstand, dies ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

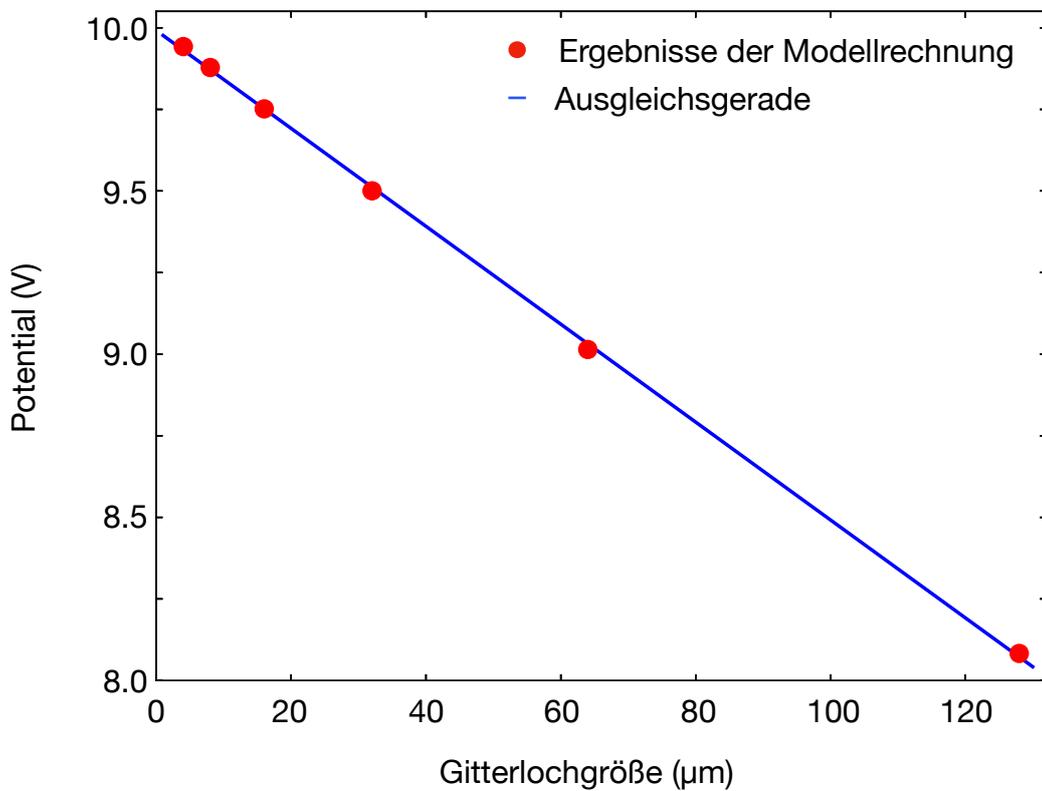


Abbildung 3.6: Berechnete Minima des elektrostatischen Potentials zwischen den Gitterstäben für verschiedene Gitterlochgrößen. Die Simulationsdaten sind in rot dargestellt, eine Ausgleichsgerade (blau) zeigt die lineare Abhängigkeit. Die Gitterspannung ist auf 10 V gesetzt. Die geometrische Transparenz beträgt bei allen Gitterlochgrößen 80 %.

Die Ablenkung der Elektronen durch das Gitter führt zu einer längeren Aufenthaltsdauer in der Emitter-Kollektorlücke. Dies erhöht bei gleicher Stromdichte die Raumladung im TEG. Abbildung 3.7 zeigt das Raumladungspotential der verschiedenen Gittergeometrien. Die Stromdichte ist so gewählt, dass die Simulation gerade noch konvergiert, ohne zusätzliche numerische Methoden einsetzen zu müssen und liegt bei 500 A m^{-1} . Das Raumladungspotential wird berechnet, indem das Potential der Geometrie ohne Elektronen von dem mit Elektronen subtrahiert wird. Der Potentialunterschied ist somit genau der Effekt, den die Elektronen auf das geometrische Potential haben. Das Maximum der Raumladungsverteilung wird als Raumladungspotential definiert.

3.1.4 Dreidimensionale Simulationen

Die oben beschriebene Analyse lässt sich auch auf dreidimensionale Systeme übertragen. Dies gilt nur für magnetfeldfreie Systeme. Trotzdem werden der Vollständigkeit halber auch dreidimensionale Simulationen durchgeführt. Auch in diesen Simulationen ist die geometrische

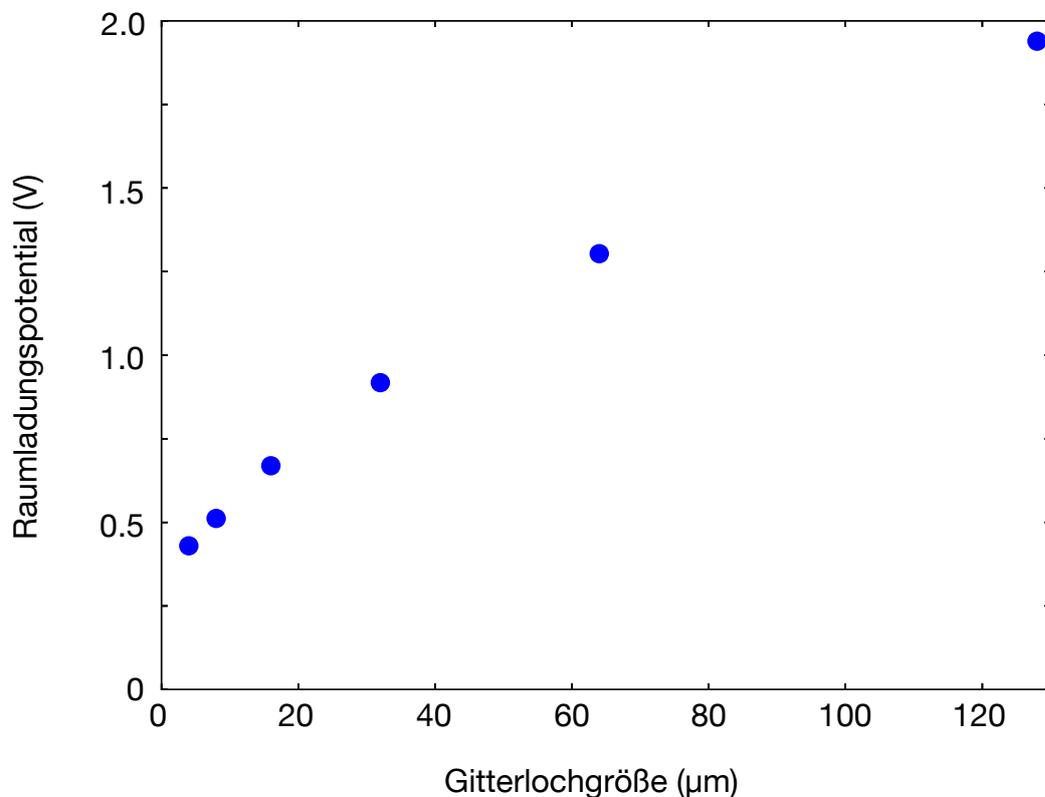


Abbildung 3.7: Simulationsdaten des Raumladungspotentials für verschiedene Gitterlochgrößen. Das Gitterpotential ist auf 10 V gesetzt und die Stromdichte beträgt 500 A m^{-1} .

Transparenz für alle Gitter bei 80%. Das Gitter hat quadratische Löcher, die gleichmäßig nebeneinander angeordnet sind, da die Simulationszelle auch eine quadratische Grundform hat. Zusätzlich zur Lochgröße wird auch die Dicke des Gitters variiert. In der ersten Simulationsserie wird, analog zur vorherigen Simulation, der Querschnitt der Gitterstäbe quadratisch gehalten, die Gitterstegbreite entspricht so der Dicke des Gitters. In der zweiten Simulationsserie wird die Gitterdicke konstant auf $10 \mu\text{m}$ gehalten, dies ist vor allem in Bezug auf die Herstellung von Gittern relevant. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 3.8 dargestellt, die effektive Transparenz für die kongruente Skalierung ist in blau und für $10 \mu\text{m}$ Gitterdicke in rot dargestellt. Die Simulationsergebnisse sind mit einer Linie verbunden, die der Veranschaulichung dient. Das Verhalten ist mit den Ergebnissen aus der zweidimensionalen Simulation vergleichbar. Mit kleiner werdender Lochgröße erhöht sich die effektive Transparenz. Die $10 \mu\text{m}$ dicken Gitter sind bei gleicher Lochgröße transparenter, dies zeigt dass nicht nur die Gitterlochgröße sondern auch die Gitterdicke einen Einfluss auf die effektive Transparenz eines Gitters hat. Die Inhomogenität des elektrischen Potentials ist auf Höhe der Gitterstäbe am größten, ist das Gitter dicker, vergrößert sich der Bereich der stärksten Ablenkung und die Elektronenbahnen werden stärker beeinflusst. Dies führt zu einer Erniedrigung der effektiven Transparenz.

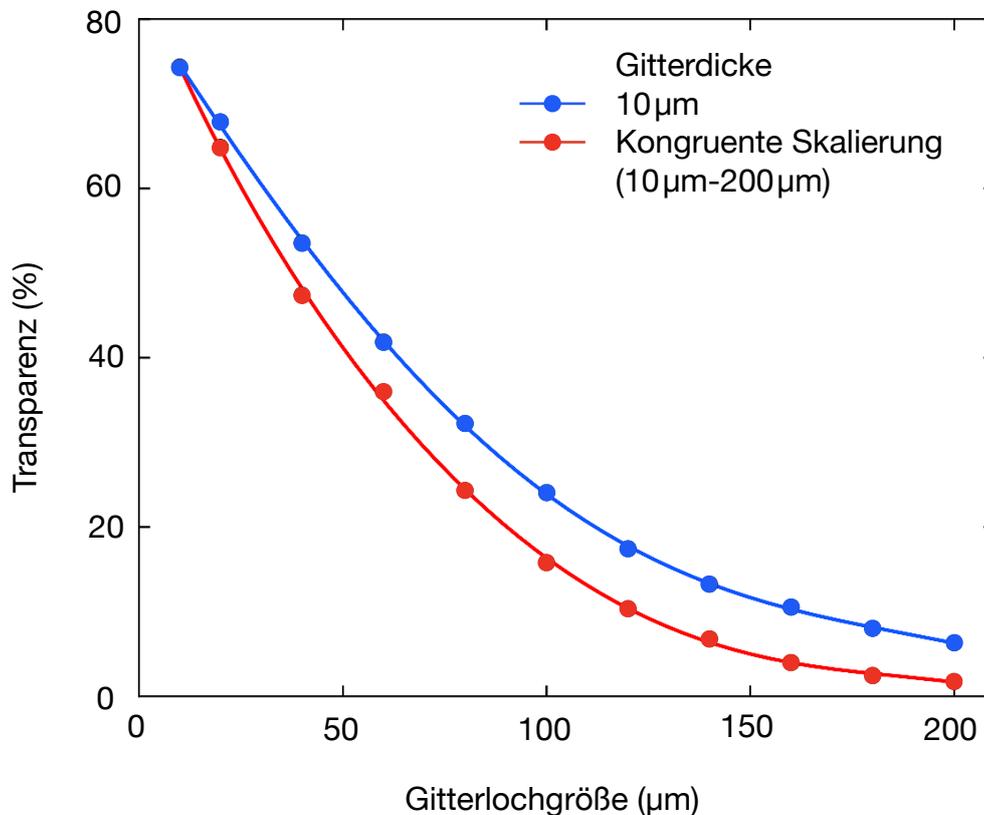


Abbildung 3.8: Effektive Transparenz zweier Gittersysteme im Verhältnis zur Gitterlochgröße. Das erste Gittersystem hat eine konstante Dicke von $10\ \mu\text{m}$ (rot). Das zweite Gitter hat eine kongruente Skalierung, der Querschnitt eines Gitterstabs ist immer ein Quadrat. Die geometrische Transparenz aller Gitter liegt bei 80 % (Nach [24]).

3.1.5 2D-Materialien als Gitter im thermoelektronischen Generator

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass Gitterverluste durch Verringern der Gitterlochgröße und der Gitterdicke reduziert werden können. Dies motiviert die Frage nach den kleinsten realisierbaren Gitterlochgrößen. Trifft ein Elektron auf einen Festkörper, der elektrisch leitend sein muss, um als Gitter in Frage zu kommen, wird es durch die ersten Atomlagen absorbiert. Die Eindringtiefe für verschiedenen Materialien wurde hauptsächlich mit hochenergetischen Elektronen gemessen und liegt typischerweise im Bereich einiger Mikrometer [42], dies wird in größerem Detail im Kapitel 4 diskutiert. Ein einlagiges Atomgitter könnte also als Gitter in einem TEG in Frage kommen. Das prominenteste Beispiel eines zweidimensionalen Gitters ist Graphen. Experimentelle Untersuchungen von Graphen im TEG werden in Kapitel 4 gezeigt. Ein zweidimensionales Gitter hat nicht nur den Vorteil, dass die Gitterlochgröße sehr klein ist, sondern ist auch nur eine Atomlage dick und weist damit beide oben erläuterten Vorteile auf.

Die geometrische Parallelität zwischen Gitter und Emitter bzw. Kollektor kann über größere

Flächen nur erreicht werden, wenn ein Trägergitter benutzt wird. Abbildung 3.9 zeigt die Berechnung eines feinmaschiges Gitters auf einem grobmaschigen Trägergitter, beide sind auf 10 V gesetzt. Das Potential ist auf der Vorderseite homogen, während es auf der Rückseite leicht inhomogen ist. Diese Inhomogenität lenkt die Elektronen minimal ab, erhöht die Gitterverluste aber nicht signifikant. Zusätzlich kann die Rückseite auch mit einem anderen zweidimensionalen Gitter belegt werden.

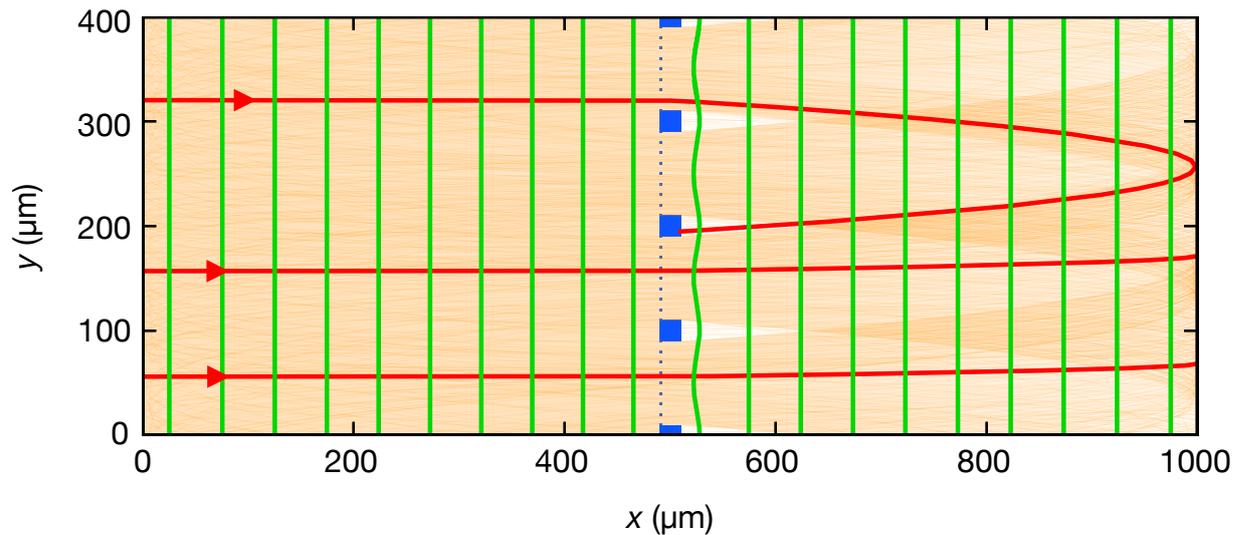


Abbildung 3.9: Darstellung einer Simulationszelle für ein feinmaschiges Gitter auf einem größeren Trägergitter. Beide Gitter sind auf 10 V gelegt. Die Elektronen (orange), mit drei repräsentativen Trajektorien in rot, werden nur durch das inhomogene Potential (Äquipotentiallinien in grün) des Trägergitters abgelenkt (nach [24]).

3.2 Elektrostatische Lösungen zur Minimierung von Elektronenverlusten

In diesem Abschnitt werden Ideen und Konzepte präsentiert, welche einfache elektrostatische Konzepte nutzen, um Verluste im TEG zu reduzieren. Die Methode der Gitterlochverkleinerung ist auch ein rein elektrostatisches Konzept, wird allerdings hier nicht weiter behandelt, da dies schon oben im Detail beschrieben wurde. Im Folgenden werden theoretische Modelle die zum Teil in der Feldemission, Elektronen mit hoher kinetischer Energie, schon umgesetzt worden sind, aber im Bereich weniger Elektronenvolt noch keine Anwendung gefunden haben, erarbeitet.

3.2.1 Die Einzellinse

Die Einzellinse besteht aus einem Dreielektrodensystem, bei dem die erste und letzte Elektrode auf einem Potential V_0 und die mittlere Elektrode auf einem davon verschiedenen Potential

V_{einzel} liegt, siehe Abbildung 3.10. Eine solche Linse wird zum Fokussieren von Elektronen- oder Ionenstrahlen verwendet, die Fokusslänge hängt dabei von den gewählten Parametern V_0 und V_{einzel} ab.

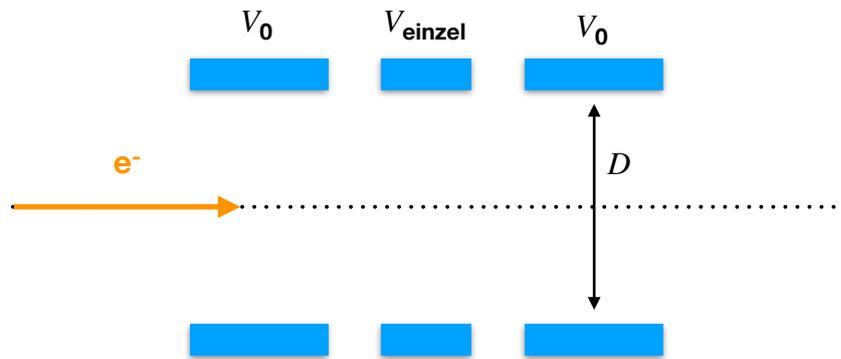


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer Einzellinse, geladene Teilchen (Elektronen in diesem Fall) fliegen von links nach rechts, der Potentialunterschied zwischen V_0 und V_{einzel} bestimmt dabei die Fokusslänge der Linse.

Die Einzellinse kann auf zwei verschiedene Weisen betrieben werden, im Beschleunigungsregime und im Bremsregime. Im ersten Fall werden geladene Teilchen am Übergang von V_0 zu V_{einzel} beschleunigt und von V_{einzel} zu V_0 wieder abgebremst. Im zweiten Fall werden die geladenen Teilchen zuerst abgebremst und dann beschleunigt. Die Fokussierbarkeit ist im Bremsregime bei gleichem Potential deutlich stärker, dadurch ist in diesem Regime aber auch die sphärische Aberration größer [43].

Einzellinsen werden zum Beispiel häufig in der Elektronenmikroskopie [44] oder Oberflächenanalyse angewendet [45]. Diese Systeme unterscheiden sich von einem System wie dem TEG insofern, als dass die Elektronen mit mehreren Kilovolt beschleunigt werden. Für niederenergetische Systeme bilden solche Linsen zusätzlich zur Strahlengangkontrolle auch die Möglichkeit, die kinetische Energie der Elektronen zu kontrollieren und gegebenenfalls zu verändern.

3.2.2 Mehrgittersysteme

Die alten sowie auch die neuen Konzepte benutzen ein einziges Gitter, um das Raumladungspotential im TEG zu kompensieren. Einer der Hauptverlustkanäle in diesen Systemen ist nach wie vor der Verlust ins Gitter. Feine Strukturierung oder ein Magnetfeld können diese zwar deutlich reduzieren, aber die Frage bleibt offen, ob sie vollständig oder nahezu vollständig verhindert werden können. Ein in dieser Arbeit erarbeiteter Ansatz benutzt Mehrgittersysteme, um dieses

Problem zu lösen. Mehrgittersysteme erlauben eine variabelere Manipulation des elektrischen Feldes in der Emitter-Kollektorlücke.

Zweigittersysteme

Im Folgenden werden zwei Gitter in der Emitter-Kollektorlücke betrachtet. Zeitgleich zu dieser Arbeit hat eine Arbeitsgruppe in Bristol (Großbritannien) ein Zweigittersystem experimentell betrachtet [46]. Die experimentellen Ergebnisse stimmen qualitativ mit den simulierten überein. Eine ausführlichere Diskussion über Zweigittersysteme ist aber weiterhin notwendig und wird im Zuge der Simulationen hier durchgeführt. Der Emitter befindet sich links am Rand der Simulationszelle der Kollektor rechts. Das linke Gitter wird im Folgenden als Gitter 1 und das rechte Gitter als Gitter 2 bezeichnet. Die in [46] verwendete Grundannahme ist, wenn Gitter 1 leicht negativ geladen ist, werden die Elektronen stärker von diesem abgestoßen aber weiterhin von Gitter 2, das positiv geladen ist, angezogen und können so den Kollektor erreichen. Experimentell werden die Gitterspannungen so lange angepasst, bis der Gitterstrom minimiert ist. In der Simulation wird ähnlich verfahren, die Gitterspannungen werden so lange angepasst, bis das Verhältnis der Elektronen, welche ins Gitter treffen und Elektronen, welche den Kollektor erreichen groß ist. Abbildung 3.11 zeigt die Simulationszelle dieser Simulation. Die Elektronen sind in orange dargestellt, das Gitter in blau und die Äquipotentiallinien des elektrostatischen Potentials in grün, wobei die gestrichelte Linie für negatives und die durchgezogene für positives Potential steht. Die geometrische Transparenz der Gitter liegt bei 80 %. Emitter und Kollektor sind auf dem gleichen Potential (0 V), Gitter 1 liegt auf -0.3 V und Gitter 2 auf 1 V . Die gewählten Spannungen sind aus dem von [46] vorgeschlagenen Spannungsbereich um kompatibel mit TTL-Bauteilen zu sein [47].

Ähnlich wie bei der Einzellinse beeinflusst auch ein Zweielektrodensystem die Strahlform des Elektronenstrahls. Dies bedeutet, dass die Form des Strahls hauptsächlich von dem Verhältnis zwischen der Spannung von Gitter 1 und Gitter 2 abhängt. Das richtige Verhältnis hängt von der Stromdichte und dem Spannungsbereich der Gitterspannungen ab. Wird dieses Verhältnis in eine Richtung verändert, führt das zu einer Verdichtung oder zu einer Verbreiterung des Elektronenstrahls nach dem Gitter. Ersteres erhöht das Raumladungspotential, zweiteres führt zu einer Überlagerung der verschiedenen Elektronenstrahlen (die Elektronen die durch ein Gitterloch fliegen werden als Elektronenstrahl betrachtet) vor dem Kollektor und damit auch wieder zu einer Erhöhung des Raumladungspotentials. Die effektive Transparenz des Zweigittersystems liegt bei 81 % und ist damit um 1 % höher als die geometrische Transparenz. Eine Erhöhung der effektiven Transparenz über geometrische wurde bisher noch nicht berichtet. Die Simulation in Abbildung 3.11 wurde mit 10 A m^{-1} durchgeführt. Größere Werte führen zu einer Divergenz des Simulationsalgorithmus, da die Raumladung zwischen Emitter und Gitter 1 zu groß wird. Vergleicht man diese Stromdichte mit den Werten die in Abschnitt 3.1.2 verwendet wurden, erkennt man einen Unterschied von über einer Größenordnung (dort wurden 500 A m^{-1} verwendet). Dies beschreibt das Hauptproblem des hier gewählten Spannungsbereiches, der konzeptionell gut funktioniert, aber nur für kleine Stromdichten sinnvoll ist.

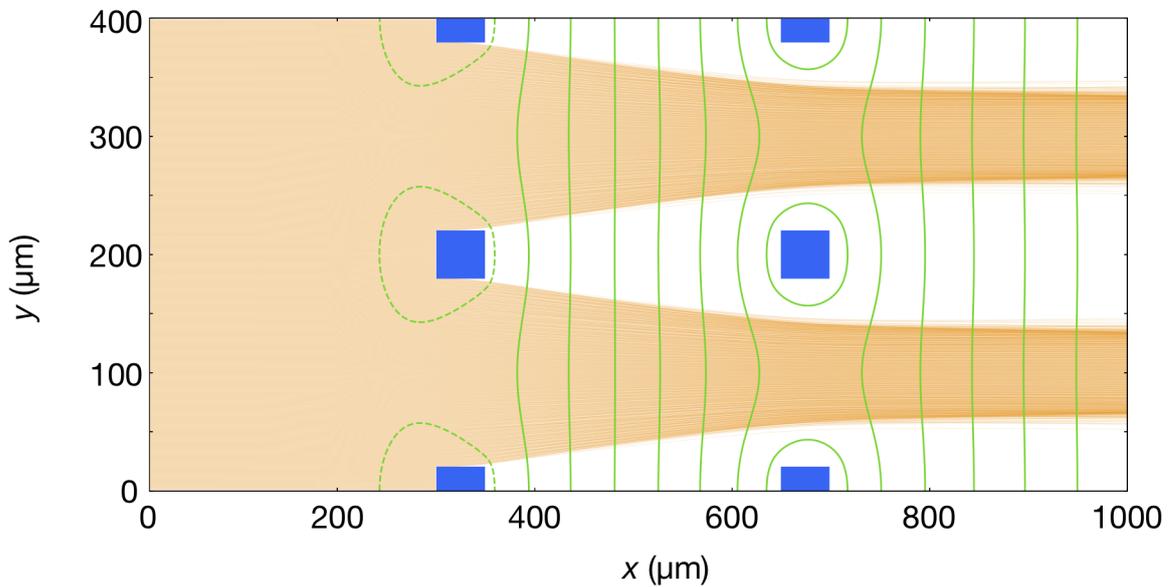


Abbildung 3.11: Darstellung der Simulationszelle eines TEG mit Zweigittersystem. Die Elektronen (orange) werden von links nach rechts emittiert. Die Äquipotentiallinien (grün) zeigen den Verlauf des elektrostatischen Potentials, die gestrichelte Linie zeigt negative Werte, die durchgezogene Linie positive Werte. Am linken Gitter sind -0.3 V am rechten Gitter 1 V angelegt.

Die Raumladung zwischen Emitter und Gitter 1 limitiert die Effizienz eines Zweigittersystems. Für die Funktionsweise eines solchen Systems ist jedoch nur das Verhältnis der beiden Gitterpotentiale wichtig, deshalb wird in einer weiteren Simulation das Potential von Gitter 1 auf 10 V gesetzt. Die optimierte Spannung für Gitter 2 beträgt dann 45 V . Die Simulationszelle ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die hier verwendete Stromdichte liegt bei 1000 A m^{-1} und ist vergleichbar mit den Simulationen aus Kapitel 3.1.2. Der Unterschied in der Stromdichte liegt am nachfolgenden Gitter. Dieses unterdrückt die Raumladung zusätzlich und so wird eine weitere Ablenkung der Elektronen verhindert. Diese Betrachtung gilt hauptsächlich für große Stromdichten. Die effektive Transparenz ist mit 80.8% auch in dieser Simulation größer als die geometrische.

Dreigittersysteme

Die Potentiale in einem Dreigittersystem sind ähnlich wie die einer Einzellinse im Beschleunigungsregime gewählt, also die äußeren Gitter auf demselben Potential und das mittlere Gitter auf einem höheren Potential. Aus der oberen Diskussion folgt, dass dieses Prinzip nur effizient funktioniert wenn die beiden äußeren Gitter auf ein Potential gesetzt werden, das ähnlich groß ist wie das bei einem Eingittersystem, denn die Hauptaufgabe des Gitters, die Reduzierung der Raumladung, muss weiter hin gewährleistet sein. Durch das mittlere Gitter werden die

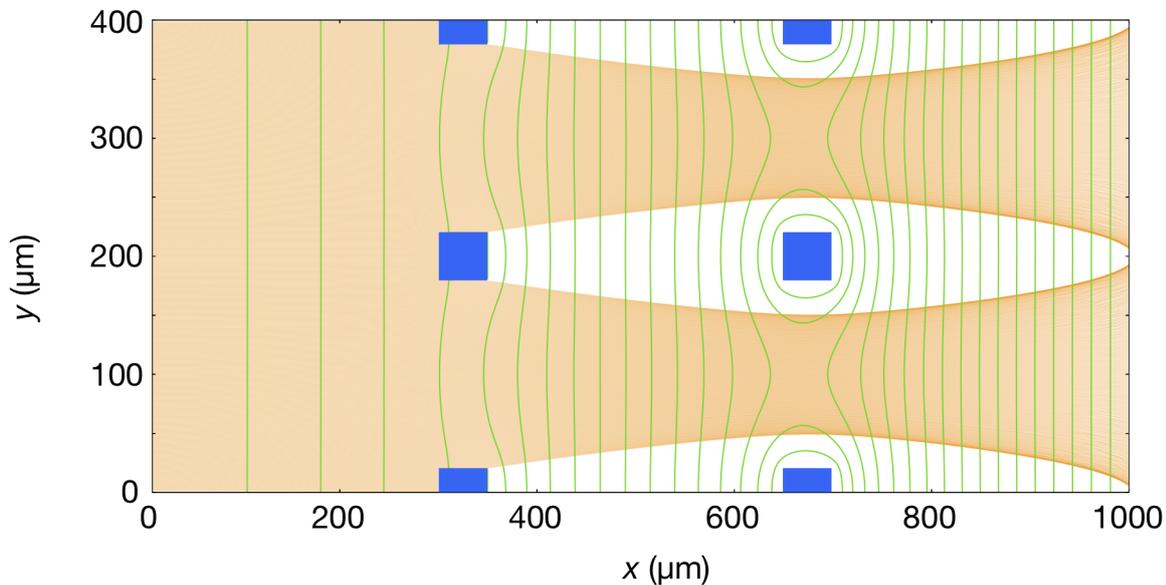


Abbildung 3.12: Darstellung der Simulationszelle eines TEG mit Zweigittersystem. Die Elektronen (orange) werden von links nach rechts emittiert. Die Äquipotentiallinien (grün) zeigen den Verlauf des elektrostatischen Potentials. Am linken Gitter sind 10 V, am rechten Gitter 45 V angelegt.

Äquipotentiallinien des Potentials vor dem ersten Gitter gekrümmt und ein Teil der Elektronen wird zum Gitter hin abgelenkt. Das Potential des mittleren Gitters ist so gewählt, dass der Elektronenstrahl nicht zu eng gebündelt ist, da sonst die Raumladung in diesem Bereich zu groß ist. Allerdings sollte die Bündelung nicht zu schwach sein, da sonst der Gitterverlust durch die deutlich höhere Spannung am mittleren Gitter stärker wäre als bei einem Eingittersystem. Diese Optimierung ist abhängig von der Lochgröße der Gitter und deren Dicke. Die richtigen Spannungen können im Experiment durch Ausprobieren gefunden werden. Abbildung 3.13 zeigt die Simulationszelle eines Dreigittersystems. Dabei sind Emitter und Kollektor auf 0 V gesetzt, während die äußeren Gitter auf 10 V und das mittlere Gitter auf 40 V gesetzt sind. Die Stromdichte beträgt 2500 A m^{-1} und ist damit noch größer als bei einem Zweigittersystem. Durch das mittlere Gitter werden die Äquipotentiallinien des Potentials vor dem ersten Gitter leicht gekrümmt und ein Teil der Elektronen wird zum mittleren Gitter hin abgelenkt. Dies führt zu einer effektiven Transparenz von 81.5 % und liegt damit über der geometrischen Transparenz von 80 %.

3.2.3 Pierce Geometrie

Abhängig vom Design eines TEG kann das Verhältnis zwischen Fläche und Randgebiet, also den Bereichen die von Randeffekten beeinflusst werden verhältnismäßig groß sein. Ein Randeffekt ist das durch die Raumladung verursachte verbreitern des Elektronenstrahles. Elektronen die

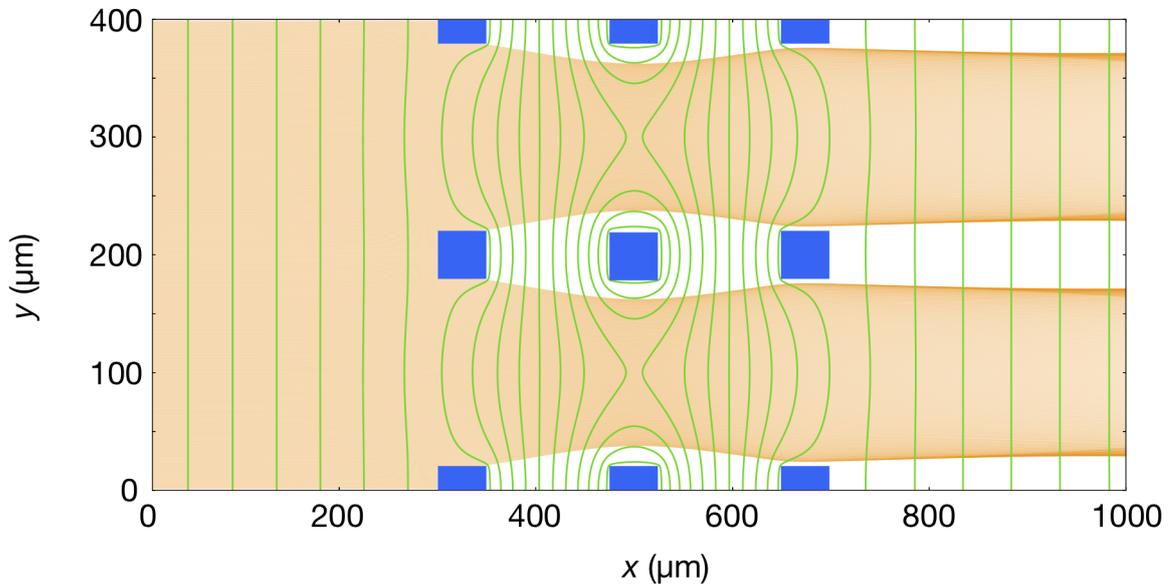


Abbildung 3.13: Darstellung der Simulationszelle eines TEG mit Dreigittersystem. Die Elektronen (orange) werden von links nach rechts emittiert. Die Äquipotentiallinien (grün) zeigen den Verlauf des elektrostatischen Potentials. Am linken und rechten Gitter sind 10 V, am mittleren Gitter 40 V, angelegt.

senkrecht zur Oberfläche emittiert werden, stoßen sich gegenseitig ab, dadurch entsteht eine kegelförmige Geschwindigkeitsverteilung. Pierce hat für diesen Effekt eine analytisch genaue Lösung gefunden, die in Abbildung 3.14 dargestellt ist [43]. Eine Elektrode ist in einem Winkel von genau 67.5° zur Oberflächennormalen neben der emittierenden Fläche positioniert. Da der Emittor und die Pierce-Elektrode sich auf dem gleichen Potential befinden wird die Verbreiterung des Elektronstrahls verhindert.

3.3 Diskussion

Um einen effizienten TEG konzipieren zu können, ist das physikalische Verständnis der grundlegenden Elektrostatik zwischen Emittor und Kollektor notwendig. Dabei gibt es verschiedene grundlegende Probleme die verhindern, dass Elektronen effizient vom Emittor zum Kollektor gelangen können. Zum einen entsteht durch eine große Stromdichte ein Raumladungspotential, zum anderen führt eine niedrige effektive Transparenz des Gitters zu großen Verlusten.

Damit die Gesamteffizienz eines TEG hoch sein kann, muss die Stromdichte groß genug sein und damit auch die produzierte Leistung. Die durch hohe Operationstemperaturen erzeugten großen Verluste (Wärmestrahlung, Wärmeleitung) können nur kompensiert werden, indem die Ausgangsleistung groß genug ist. Die Stromdichte eines gut arbeitenden TEG sollte daher zwischen 1 A cm^{-2} und 10 A cm^{-2} liegen. Ein Eingittersystem kann dies unter gewissen Umständen mit einer Gitterspannung von 10 V bereits erreichen [2]. Ausschlaggebend ist die

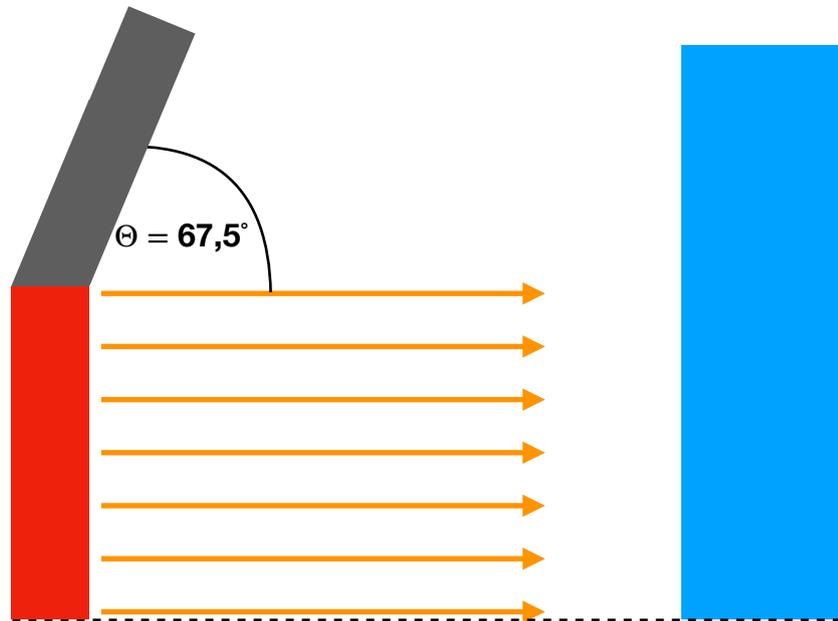


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Pierce-Geometrie. Eine Elektrode (orange) ist mit einem Winkel von genau $67,5^\circ$ zur Oberflächennormalen des Emitters (rot) neben diesem positioniert. Die Elektronen fliegen so ohne Verbreiterung des Elektronenstrahls zum Kollektor (blau).

elektrische Feldstärke zwischen Emitter, Kollektor und Gitter und damit auch der Abstand zwischen den Elektroden. Umso größer der Abstand zwischen beispielsweise Emitter und Gitter ist, desto geringer ist die elektrische Feldstärke bei gleicher angelegter Spannung. Zusätzlich erhöht die Lebensdauer eines Elektrons zwischen Emitter und Kollektor das Raumladungspotential, welches damit auch abstandsabhängig ist (siehe Child-Langmuir-Gleichung 2.7). Somit ist bei einem Emitter-Kollektorabstand von $100\ \mu\text{m}$ eine Stromdichte von $1\ \text{A cm}^{-2}$ möglich [2]. In Mehrgittersystemen befindet sich die größte Raumladungszone zwischen Emitter und dem ersten Gitter, daher ist die maximale Stromdichte durch die Spannung am ersten Gitter dominiert. Ein weiterer Faktor, der die maximale Stromdichte beeinflusst, ist die Anzahl an Elektronen, die durch das Gitter abgelenkt werden und den Kollektor nicht mehr erreichen können. Diese pendeln zwischen den Gitterstäben so lange hin und her, bis sie einen Gitterstab treffen und tragen damit signifikant zur Raumladung bei. Dieser Effekt ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Inhomogenität des elektrischen Feldes durch große Gitterlöcher verursacht eine deutlich stärkere Ablenkung und damit auch eine größere Raumladung.

Der zweite grundlegende Verlustkanal ist der Verlust ins Gitter, dieser kann durch die effektive Transparenz beschrieben werden. Die Verluststärke hängt von der am Gitter angelegten Spannung ab. Je größer diese Spannung ist, desto größer sind auch die Gitterverluste abhängig von der effektiven Transparenz. Eine Erniedrigung der Gitterspannung reduziert

daher immer auch die Verluste. Die effektive Transparenz kann entweder durch Verringern der Gitterlochgrößen (siehe Abbildung 3.8) oder durch ein Mehrgittersystem deutlich erhöht werden. Um einen TEG effizient betreiben zu können, sollte die effektive Transparenz über 98 % liegen. Ein Mehrgittersystem kann eine effektive Transparenz haben, welche 0–2 % der geometrischen übersteigt. Somit können besonders feine Mehrgittersysteme, mit einer geometrischen Transparenz von 99 %, die Gitterverluste sogar ganz unterdrücken.

Die Großzahl der Elektronen, die ins Gitter gehen, werden aus Bereichen emittiert die sich hinter einem Gitterstab befinden. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen besteht darin den Emitter so zu strukturieren, dass hinter den Gitterstäben emittierende Fläche vermieden wird. Dies reduziert zwar die Ausgangsleistung, aber nur in der Größenordnung der geometrischen Transparenz des Gitters. Kann ein solches System verlustfrei betrieben werden, sind die Gitter auch nicht mehr an niedrige Spannungen gebunden und können so den Leistungsverlust durch höhere Stromdichten kompensieren.

In kleinen TEGs spielen Randeffekte eine dominante Rolle, da besonders bei großen Stromdichten die Raumladung die Elektronen nach außen drückt. Dies kann beispielsweise durch eine Pierce-Elektrode am Rand verhindert werden.

EXPERIMENTELLE EVALUATION VON 2D-GITTERN AM BEISPIEL VON GRAPHEN

4

Graphen hat seit seiner Entdeckung [48] rasant an Bedeutung gewonnen. So bietet dieses zweidimensionale System nicht nur eine Vielzahl an verschiedenen physikalisch exotischen Phänomenen, sondern wird auch immer weiter zu vielseitigen Anwendungen getrieben. In diesem Kapitel wird die experimentelle Untersuchung von Graphen als potenzielles zweidimensionales Gitter in einem thermoelektronischen Generator beschrieben. Damit einhergehend ist die Evaluierung von Graphen als Gitter in einem TEG nicht nur ein Test eines zweidimensionalen Gitters, sondern auch gleichzeitig eine Messung der Transmission durch eine Monolage Graphen von niederenergetischen Elektronen. Die Transparenz für kinetische Energien, wie sie im TEG auftreten, ist bisher nur lückenhaft untersucht worden.

4.1 Graphen

Graphen ist eine zweidimensionale Schicht aus Kohlenstoffatomen, die in einer hexagonalen Struktur gebunden sind. Eine Graphenschicht ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Für die Erforschung von Graphen wurden Andre Geim und Konstantin Novoselov 2010 mit dem Physiknobelpreis ausgezeichnet. Die bekannteste und teilweise immer noch populäre Methode zur Herstellung von Graphen ist die sogenannte Klebebandmethode (engl. *Scotch-Tape methode*) in der Graphit systematisch exfoliert wird, bis nur noch eine Atomlage übrigbleibt. Eine weitere Methode zur Herstellung von großflächigerem Graphen wird später beschrieben. Auf Grund seiner zweidimensionalen Natur und der Kohlenstoffbindungen hat Graphen viele besondere Eigenschaften, die hier kurz zusammengefasst werden.

Mechanische und thermische Eigenschaften: Die Kohlenstoffatome sind im Graphen sp^2 -hybridisiert und daher über sehr starke Bindungen mit ihren Nachbaratomen gebunden [49]. Diese Bindungen führen zu extremer mechanischer Belastbarkeit. Das Young's Modulus von Graphen beträgt 1 TPa und die Bruchfestigkeit 130 GPa. Durch die steifen Bindungen zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen beträgt die Phonengeschwindigkeit entlang der

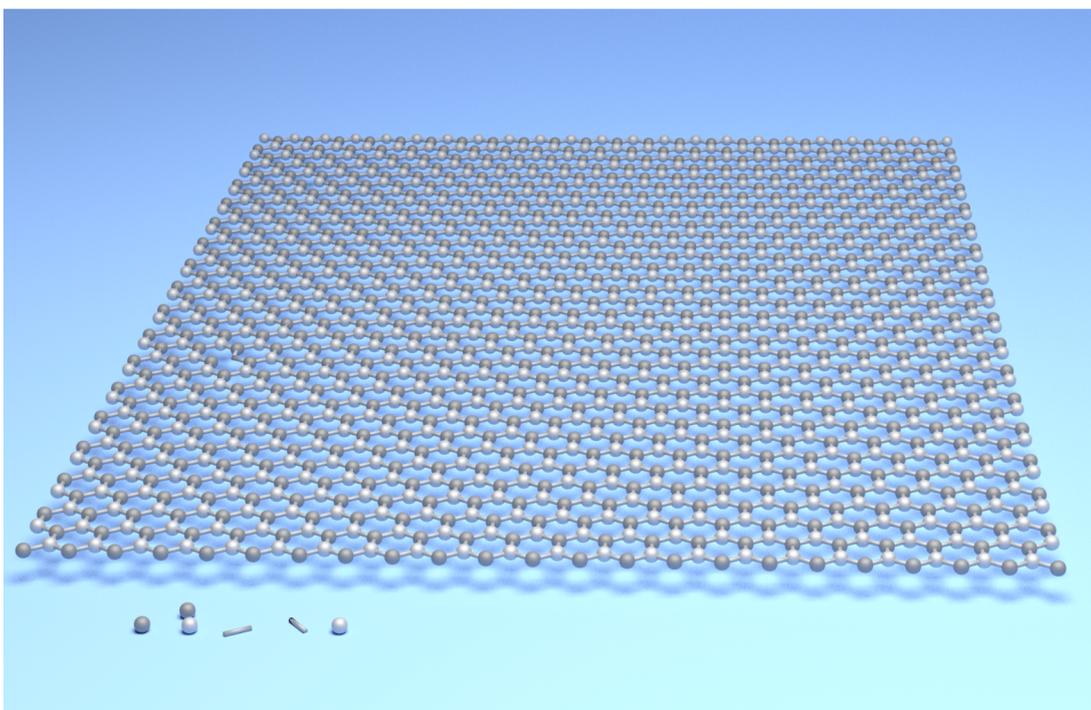


Abbildung 4.1: Visuelle Darstellung einer zweidimensionalen Graphenschicht. Die Kohlenstoffatome sind in einem hexagonalen Gitter gebunden. Die unterschiedlichen Grautöne der Atome deuten die beiden Subgitter an, aus denen Graphen besteht. Inspiriert durch [24].

Ebene 20 km s^{-1} , bei einer mittleren freien Weglänge von 775 nm . Die thermische Leitfähigkeit ist bei hohen Temperaturen (über 100 K) maßgeblich von Phononen dominiert, daher führt die hohe Phononengeschwindigkeit zu einer hohen thermische Leitfähigkeit von $3000\text{-}5000 \text{ W mK}^{-1}$ [50]. Solche Werte liegen deutlich überhalb der thermischen Leitfähigkeiten gut leitfähiger Metalle. Somit kann Graphen als Elektrode viel Wärme ableiten. Dies ist vor allem bei kleinen und dicht gepackten Bauteilen relevant.

Elektronische Eigenschaften: Der Gitterabstand im hexagonalen Gitter beträgt $a = 1.42 \text{ \AA}$. Drei der vier Bindungen der Kohlenstoffatome sind, wie bereits oben beschrieben, sp^2 -Bindungen zu den nächsten Nachbarn. Die vierte Bindung ist eine π -Bindung, die wie eine Keule senkrecht zur Ebene orientiert ist. Die π -Bindungen formen die so genannten π und π^* Bänder, die hauptverantwortlich für die elektronischen Eigenschaften von Graphen sind [49]. Graphen ist ein Halbleiter mit einer 0 eV Bandlücke, das Valenz- und das Leitungsband treffen sich an sechs Diracpunkten am Rand der Brillouin-Zone. Die Diracpunkte werden als K und K' bezeichnet. Der Grund für die zwei verschiedenen Arten von Diracpunkten (das gilt auch für die π und π^* Bänder) liegt darin, dass Graphen aus zwei Subgittern besteht die zueinander phasenverschoben

sind. Die beiden Subgitter sind in Abbildung 4.1 schematisch durch die beiden unterschiedlichen Grautöne dargestellt. Die Dispersionrelation der Elektronen am Diracpunkt ist linear, dies hat zur Folge, dass die Elektronen sich wie masselose Teilchen verhalten und oft als masselose Diracfermionen bezeichnet werden. Sie besitzen Mobilitäten im Bereich von $15\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (bei 4 K) [51] oder mit Optimierung sogar bis zu $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (bei 4 K) [52]. Im Vergleich dazu liegt die Mobilität von kristallinem Silizium bei $1400\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (bei 4 K) [53].

Optische Eigenschaften: Graphen hat eine Absorption im sichtbaren Bereich von 2.3% und ist daher mit optischen Mikroskopen nur sehr schwer erkennbar. Dies macht es als durchsichtige Elektrode sehr attraktiv, da es mechanisch flexibel und sehr gut elektrisch leitfähig ist. Anwendungsgebiete sind, zum Beispiel, die Konsumelektronik [51], aber vor allem auch Photovoltaikanlagen.

4.1.1 Elektronentransparenz von Graphen in der Literatur

Die oben beschriebenen Eigenschaften machen Graphen zu einem vielversprechenden Kandidaten als Gitterelektrode in vakuumelektronischen Bauteilen. Tatsächlich wurde Graphen schon in verschiedenen Experimenten verwendet. Darunter, zum Beispiel, auch als Substrat für die Transmissionselektronenmikroskopie, da Graphen im Bereich von $\leq 80\text{ keV}$ eine sehr hohe Transparenz hat. Durch seine mechanische Stabilität können große Moleküle auf dem Graphensubstrat platziert und mit hohem Kontrast untersucht werden [54]. Überhalb von 80 keV wird, trotz hoher Transparenz, das Graphen beschädigt. Des Weiteren, wurde Graphen auch als Gatter in einem metall-oxidischen Halbleiter als Feldeffekttransistor mit Vakuumkanälen verwendet [55] und auch als Gitter in einer Feldemissionskathode [56]. Für solche Anwendungen wurde die Elektronentransparenz für die entsprechenden kinetischen Energien gemessen, meist durch Messung der transmittierten Elektronen (Strom am Kollektor $I_t(E)$) im Verhältnis zu den Elektronen, die das Graphen erreichen (Strom ins Graphen $I_0(E)$). Dies kann durch folgende Gleichung beschrieben werden

$$T(E) = \frac{I_t(E)}{I_0(E)} \quad (4.1)$$

Theoretische Arbeiten zur Transparenz von niederenergetischen Elektronen durch Graphen wurden von Yan *et al.* im Bereich von 20 eV bis 200 eV durchgeführt [57]. Die resultierenden Transparenzen liegen im Bereich von 5% (bei 20 eV) bis 95% (bei 200 eV). Experimente in diesem Energiebereich wurden von Longchamp *et al.* durchgeführt [58]. Dabei wurden Elektronen von einer Wolframspitze emittiert, durch ein Graphengitter geleitet und anschließend mit einem Mikrokanaldetektor eingefangen. Die kinetische Energie der Elektronen betrug 66 eV , die gemessene Transparenz liegt bei 73%. Ein weiteres Experiment in diesem Energiebereich wurde von Mutus *et al.* durchgeführt. Mit Hilfe der Punktprojektionsmethode wurde bei einer kinetischen Energie von 100 eV eine Transparenz von 75% gemessen [59]. Im Energiebereich von unter 3 eV wurden Transparenzmessungen von Srisonphan *et al.* gemacht, indem Graphen über einem Kanal eines SiO_2/Si -Substrats untersucht wurde und aus dessen

Strom-Spannungscharakteristik eine Transparenz von 99.9% bestimmt worden ist [55]. Weitere Experimente in höheren Energiebereichen wurden von Kraus *et al.* in einem Photoemissionsaufbau durchgeführt. Die Graphentransparenz stieg dabei kontinuierlich von 10% bei 300 eV auf 88% bei 3 keV [60].

Die oben beschriebenen Messungen zeigen, dass Graphen in der Tat transparent für Elektronen ist. Die starke Varianz der gemessenen Transparenzen liegt an den unterschiedlichen Messmethoden und diese müssen, vor allem im Bereich unter 1 keV, systematisch untersucht werden. Der für den TEG relevante Bereich von 5 eV - 20 eV wurde jedoch bisher noch nicht vermessen. Daher ist die bevorzugte Messmethode, die Transparenz für diesen Energiebereich in einem Triodensetup zu messen, also in einem TEG. Die dabei gemessene Transparenz spiegelt die tatsächliche Transparenz wider und kann zusätzlich verwendet werden, um Graphen als mögliche Gitterelektrode zu evaluieren.

4.2 Experimentelle Grundlagen

Zur Messung der Transparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen und der damit verbundenen Evaluation von Graphen als Gitter in einem TEG, wurde ein Vakuumsystem entworfen und aufgebaut. Die Konzeptionierung dieses Aufbaus wurde von Cyril Stephanos und Gerrit Hassink durchgeführt. Eine Kameraaufnahme des Vakuumsystems ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Eine Turbo-Molekular-Pumpe, die an eine ACP-Vorpumpe angeschlossen ist, erlaubt Messungen im Bereich von 10^{-9} mbar bis 10^{-7} mbar auch bei hohen Temperaturen. Mögliche Kontaminationen durch Verschmutzungen oder auch durch chemische Reaktionen bei den verwendeten Temperaturen sind so deutlich reduziert.

4.2.1 Der Aufbau

Der Messaufbau ist auf einem CF-Flansch DIN160 montiert (1 in Abbildung 4.2), der über ein Schienensystem (2) einfach geöffnet und geschlossen werden kann und so unkomplizierte Modifikationen des Systems erlaubt. Desweiteren befindet sich daran eine Druckmessröhre (3), ein Massenspektrometer (4), ein Sicherheitsventil und ein Ventil zur Belüftung (5). Abbildung 4.3a zeigt die gerenderte CAD-Version des CF-Flansch DIN160, auf welchem das Messsetup montiert ist, mit erhöhtem Farbkontrast zur besseren Visualisierung. Die Grundplatte ist durch Wasser gekühlt. In der Mitte der Grundplatte befindet sich eine Platte aus Al_2O_3 , in deren Mitte sich der Messaufbau befindet. Der Messaufbau ist somit elektrisch und thermisch von der Grundplatte entkoppelt. Ein Macor-Sockel dient als Halterung für die Drähte, die mit dem Gitter, der Kathode und den Anoden verbunden sind. Diese sind in Abbildung 4.3 nicht sichtbar. Die Drähteführung ist wichtig, da diese aus nicht isoliertem Metall bestehen, um Plastikkontamination in der Vakuumkammer zu verhindern, deshalb sind sie freischwebend montiert.

Abbildung 4.3b zeigt eine Vergrößerung des Zentrums des Messaufbaus. Die drei Löcher bieten Raum für drei Messplätze, in denen verschiedene Gitter angebracht werden können. Die

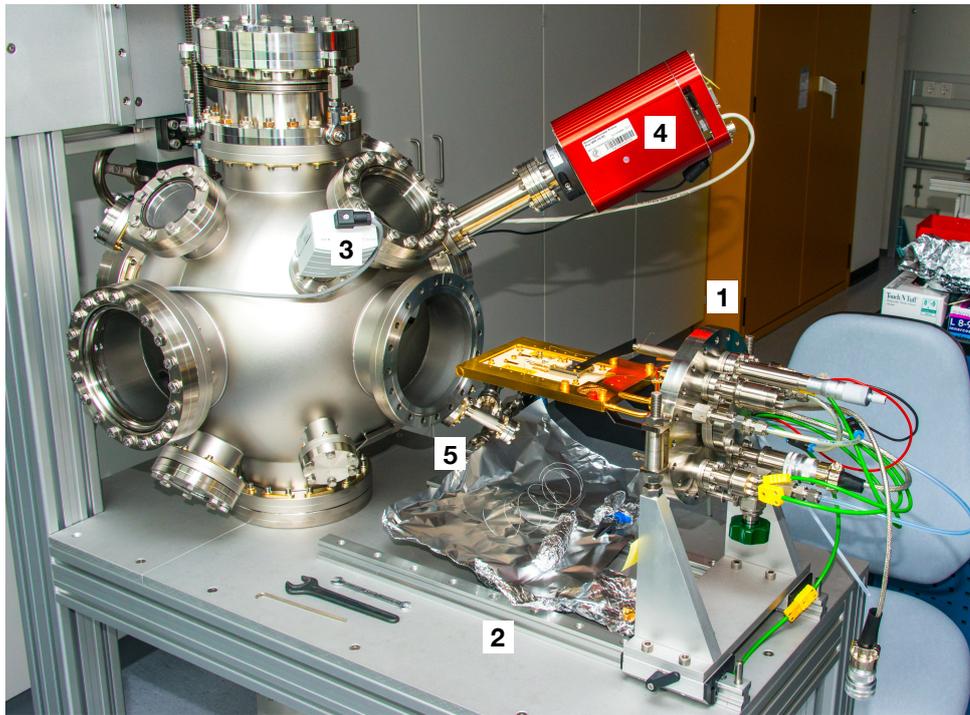


Abbildung 4.2: Fotografie des Messsystems. Der Messaufbau ist auf einen Flansch (1) montiert, der über ein Schienensystem (2) in die Vakuumkammer gefahren werden kann. Eine Druckmessröhre (3) und ein Massenspektrometer (4) sind zur Überwachung der Umgebungseigenschaften während des Versuchs angebracht. Drücke lassen sich über ein sensibles Gaseinlassventil (5) genau steuern.

Kathodenhalterung lässt sich über eine Mikrometerschraube *in-situ* entlang der drei Löcher verschieben. Die Kathode ist mit einem Tantaldraht an den Kathodenhalter befestigt. Um den Wärmeübertrag zu minimieren sind 20 μm dicke Al_2O_3 -Fasern zwischen den Halter und die Kathode geklemmt. Die Kathode ist eine BaO-impregnierte Wolframkathode der Firma HeatWave Labs. Unter den Löchern befinden sich drei Edelstahlanoden, die über eine Halterung elektrisch miteinander verbunden sind. Da immer nur an einem der Löcher gemessen wird, reicht ein Messdraht für die Bestimmung des Anodenstroms.

4.2.2 Herstellung der Graphengitter

Wie bereits im oberen Kapitel beschrieben, ist Graphen ein inzwischen oft verwendetes Materialsystem. Aus diesem Grund sind Graphen-beschichtete Gitter kommerziell erhältlich. Des Weiteren sind Prozesse, um Graphen auf Substrate oder Gitter zu transferieren, gut etabliert. Die in dieser Arbeit verwendeten Graphengitter sind zum einen kommerziell erworben worden und zum anderen selbst hergestellt. Die eigenständige Herstellung und das Transferieren von Graphen ist hierbei die bevorzugte Variante, da zum Beispiel Lieferengpässe keine Rolle spielen. Die in diesem Kapitel gezeigten Schaubilder beziehen sich ausschließlich auf selbst hergestellte

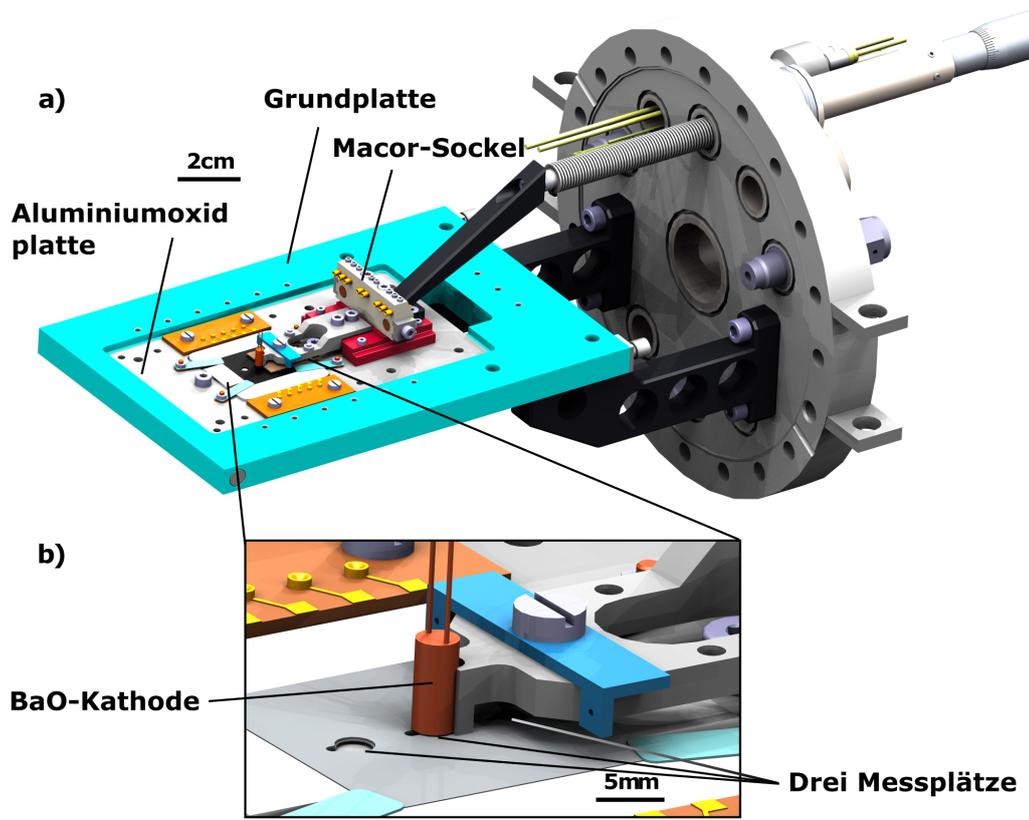


Abbildung 4.3: CAD-Darstellung des Messaufbaus im Überblick. a) zeigt das Grundprinzip des Messaufbaus. Eine Aluminiumoxidplatte sitzt in der wassergekühlten Grundplatte und entkoppelt so den aktiven Messbereich thermisch und elektrisch von der Umgebung. Der Macor-Sockel dient zur Verteilung der Kabel (diese sind nicht dargestellt). b) zeigt eine vergrößerte Aufnahme des aktiven Messbereichs. Die BaO-Kathode kann mittels einer Mikrometerschraube (in a) zwischen drei Messplätzen *in-situ* verfahren werden.

Gitter. Die Graphenanalyse, die hier präsentiert wird, wurde auch für die kommerziellen Gitter durchgeführt, ohne sich von den selbst transferierten merklich zu unterscheiden.

Das Graphenwachstum wurde von Patrick Herrlinger aus der Festkörper-Nanophysik Gruppe (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung) unter der Leitung von Dr. Jurgen Smet durchgeführt. Die Monolagen wurden auf 25 μm dicken Kupferfolien in einem 4 in. Aixtron BM chemical vapor deposition (CVD) Reaktor gewachsen. Um das Kupfer zu reduzieren und die Korngrößen zu vergrößern wurde die Kupferfolie zuvor 15 min bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ in einer Argon-Wasserstoffmischung ausgeglüht. Anschließend wurde das Graphen in einer 1:4 Methan-Wasserstoffmischung im Argon Trägergas bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ für 10 min gewachsen. Die beschichtete Kupferfolie wurde dann in einer Argon-Wasserstoffmischung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Träger- oder Referenzgitter ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Eine perforierte Folie aus amorphem Kohlenstoff ist über ein Trägergitter aus Gold gespannt. Die Lochgröße der Kohlenstofffolie beträgt 2.6 μm , die des Goldgitters 60 μm , bei einer Gesamtgröße des Gitters von 3 mm Durchmesser. Die geometrische Transparenz des Gittersystems beträgt 11 %.

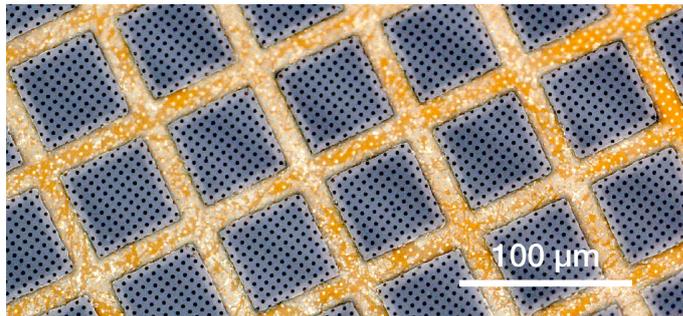


Abbildung 4.4: Mikroskopaufnahme eines Graphengitters. Das Golduntergitter ist mit einer perforierten Kohlenstoffolie beschichtet, die wiederum mit einer Monolage Graphen überzogen ist (diese ist nicht sichtbar). Die geometrische Transparenz des Golduntergitters und der Kohlenstoffolie beträgt 11 %. Aus [61].

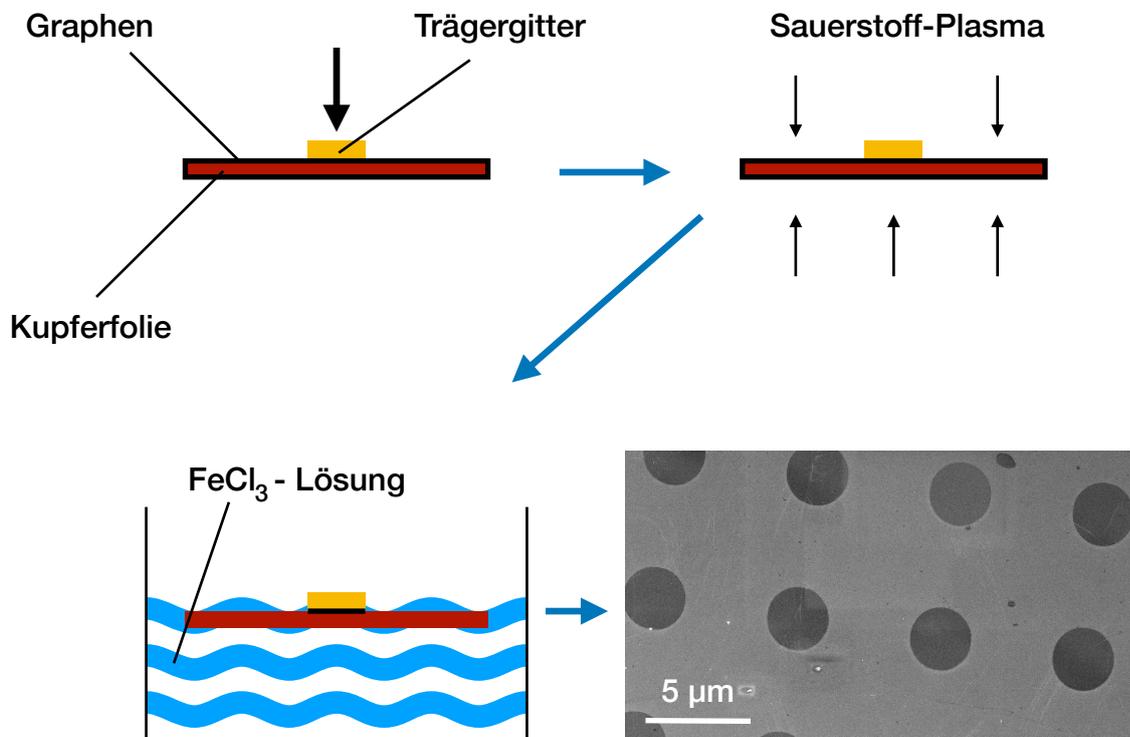


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Graphentransfers auf das Trägergitter. Das Trägergitter wird auf einer mit Graphen beschichteten Kupferfolie platziert, anschließend wird überflüssiges Graphen mit einem Sauerstoffplasma entfernt. In einer FeCl_3 -Lösung wird anschließend das Kupfer aufgelöst und das nun mit Graphen überzogene Gitter kann abgeschöpft werden. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines fertigen Gitters ist unten rechts dargestellt.

Der Graphentransfer auf das TEM-Gitter ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt. Ein Trägergitter (gelb) wird auf die Graphen-beschichtete Kupferfolie platziert. Um das mechanisch

flexible Gitter möglichst gleichmäßig auf das Graphen legen zu können, wird vorher ein Tropfen hochreines Isopropanol auf die Kupferfolie gebracht. Wird das Gitter nun auf den Tropfen auf die Kupferfolie gelegt, führt die Adhäsionskraft, hervorgerufen durch den Flüssigkeitstropfen, zu einer sehr guten Verbindung zwischen dem Gitter und der Kupferfolie. Anschließend wird die Graphenschicht an den Seiten und der Rückseite mit einem Sauerstoffplasma weggeätzt. Die Kupferfolie wird mit Gitter nach oben in eine FeCl_3 -Lösung gelegt. Diese löst das Kupfer auf und das übriggebliebene, nun mit Graphen beschichtete Gitter, kann vorsichtig aus der FeCl_3 Lösung gehoben werden. Eine typische Rasterelektronenmikroskopieaufnahme ist unten rechts in Abbildung 4.5 gezeigt. Die REM-Aufnahme ist bei 5 kV durchgeführt worden, um das Graphen nicht zu beschädigen. Die homogene Graphenbeschichtung ist deutlich zu erkennen. Typischerweise sind ca. 95 % der Löcher gleichmäßig beschichtet, eine der ca. 5 % nicht beschichteten Löcher ist beispielhaft im unteren Teil von Abbildung 4.9 sichtbar. Im Raman-Spektrometer kann anschließend gemessen werden ob tatsächlich eine Monolage Graphen vorliegt (siehe Abbildung 4.9).

4.2.3 Charakterisierung und Messprinzip des Systems

Das Messprinzip ist schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Emitter kann *in-situ* zwischen den drei verschiedenen Positionen verfahren werden. Im rechten Loch befindet sich kein Gitter, dieses dient zur Aktivierung der Kathode. Im linken Loch befindet sich ein Gitter ohne Graphen, das Referenzgitter, und im mittleren Loch befindet sich ein mit Graphen beschichtetes Gitter.

Zu Beginn einer Messung wird die BaO-Kathode über dem gitterfreien Loch langsam aufgeheizt. Wenn die Vakuumkammer vorher geöffnet wurde, muss die Kathode zuerst aktiviert werden, da wenn BaO mit Wasser in Berührung kommt, dieses zu BaOH reagiert und damit nicht mehr gut genug emittiert. Typische Aktivierungstemperaturen liegen bei 800 °C bis 1000 °C, dabei verdampft das BaOH und BaO kann aus der Wolframmatrix an die Oberfläche diffundieren. Die Temperatur der Kathode wird mit einem Pyrometer gemessen. Die angegebene Emissivität der BaO:W-Kathode beträgt 15 %. Eine typische Emissionskurve über dem Loch bei 800 °C in Abhängigkeit des Kollektorpotentials ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Bei negativen Kollektorspannungen gehen alle emittierten Elektronen in den Lochrand, da die gesamte Lochplatte auf 10 V gesetzt ist. Bei systematischem Erhöhen der Kollektorspannung steigt der Kollektorstrom linear bis zur Sättigung. Dieser lineare Bereich zwischen 5 V und 20 V weist auf raumladungsdominierte Emission hin. Die Charakteristik dieser Emission lässt sich aus dem Child-Langmuir-Gesetz schließen (siehe Gleichung 2.7), vor dem Emitter bildet sich eine Raumladungszone, aus welcher der Kollektor mit systematischem Erhöhen der Spannung Elektronen saugt, bis die Raumladungszone zu klein wird (über 20 V) und der Strom sättigt. Die Stärke des Sättigungsstroms ist nur abhängig von der Emittertemperatur und der Austrittsarbeit des Emitters (Richardson-Dushman-Gleichung). Eine solche typische Kennlinie, wie in Abbildung 4.7 zeigt, dass die Kathode aktiviert wurde und bereit für weitere Messungen ist. Ist die Kathode aktiviert, werden Strom-Spannungsmessungen über allen drei Löchern

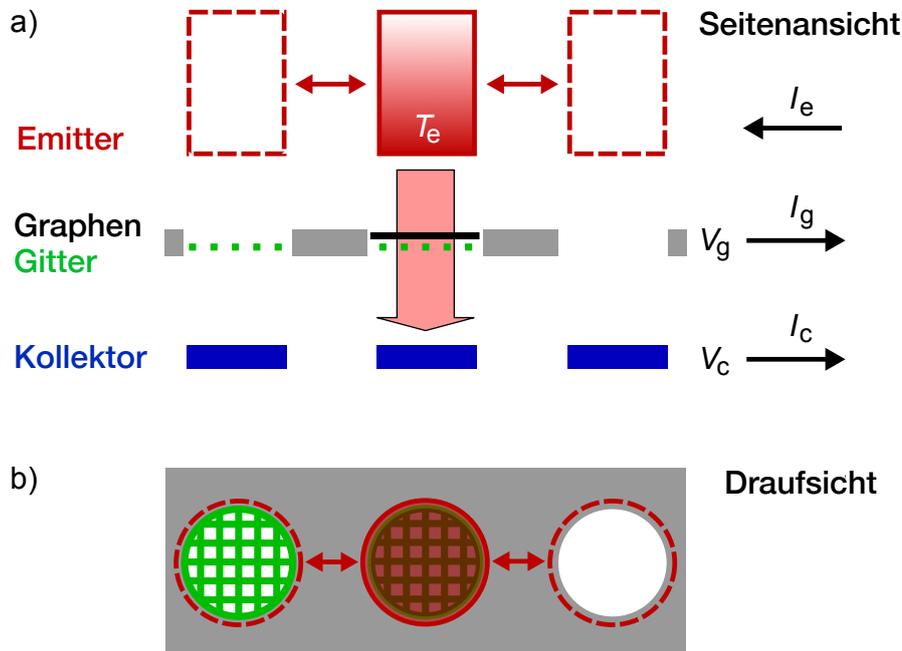


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Messprinzips. Der BaO:W-Emitter kann auf drei Positionen verschoben werden. Eine Position ohne Gitter (weiß), eine mit Referenzgitter (Grün) und eine mit Graphengitter (schwarz). Die Kollektoren sind in blau dargestellt. Die Pfeile deuten den Stromtransport der Elektronen an. Aus [61].

durchgeführt. Dabei bleibt die Kathode für alle Messungen auf der gleichen Temperatur. Die Schematik des elektrischen Messaufbaus ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Emitter, Kollektor und Gitter sind jeweils mit einem Gerät zur kombinierten Spannungs- und Stromerzeugung und Spannungs- und Strommessung (SMU vom englischen: *Source Measure Unit*) mit Referenz zur Erde verbunden. Die Messungen wurden im Zweipunktmodus und im Vierpunktmodus durchgeführt, um den Einfluss der Kontaktwiderstände auf das Messergebnis zu untersuchen. In allen Messungen war kein Unterschied zwischen der Zweipunktmessung und der Vierpunktmessung erkennbar, daher wird im Folgenden auf die Unterscheidung der beiden Messmethoden verzichtet. Emitter, Kollektor und Gitter können so auf eine bestimmte Spannung gesetzt und der Stromfluss gemessen werden. Falls es Kurzschlüsse zur Kammer gibt, dies geschieht insbesondere bei hohen Temperaturen, kann die Messung auch von der elektrischen Masse entkoppelt durchgeführt werden. Dabei ist der Emitter die elektrostatische Referenz für Gitter und Kollektor und nicht mehr an die Masse gekoppelt. Die Kathode wird elektrisch geheizt. Die dafür verwendeten Heizdrähte sind elektrisch von der emittierenden Fläche isoliert.

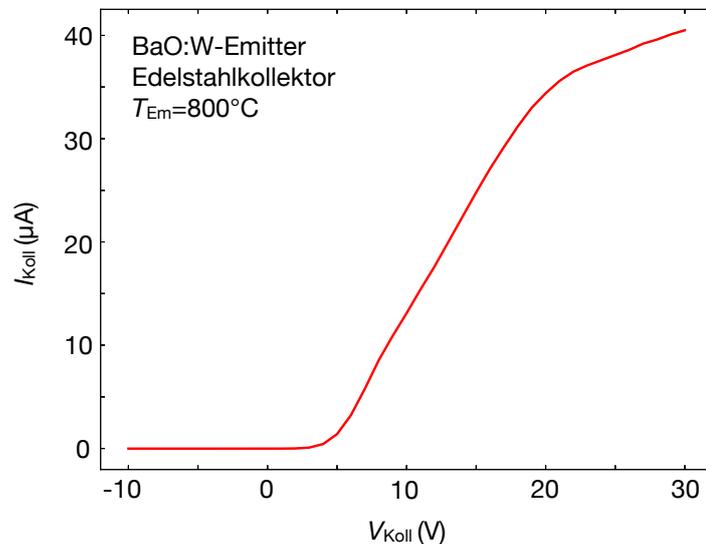


Abbildung 4.7: Typische Messkurve des Kollektorstroms in Abhängigkeit der Kollektorspannung ohne Gitter bei 800 °C Emittertemperatur. Im Bereich zwischen 5 V und 20 V steigt der Kollektorstrom linear, was auf raumladungsdominierte Emission hindeutet. Im Bereich über 20 V sättigt der Strom langsam, da alle emittierten Elektronen den Kollektor erreichen können.

Um elektrostatische Aufladungen zwischen den Heizdrähten und der Kathode zu vermeiden, ist auch der Minuspol der Heizung geerdet. Die Messroutine erlaubt sowohl die Gitterspannung als auch die Kollektorspannung durchzufahren, um so Strom-Spannungsmesskurven aufzunehmen.

Vor und nach jeder Messreihe wurde das Graphengitter sowohl im Rasterelektronenmikroskop als auch im Raman-Spektrometer untersucht, um sicher zu stellen, dass die hohen Temperaturen die Graphenlage nicht beschädigt haben. Vergleichsbilder sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Der untere Teil der Abbildung (b) zeigt eine REM-Aufnahme des Gittersystems nach der Messung. Es wird deutlich, dass die Graphenlage auch nach der Messung weiterhin intakt ist. Über das Graphengitter verteilt gibt es einzelne beschädigte Löcher. Dies ist auf den Transfer zurück zu führen, da diese Löcher auch vor der Messung im REM zu sehen sind. Die Anzahl der defekten Löcher wurde abgezählt und in die Transparenzrechnung mit einbezogen, um die tatsächliche Transparenz zu bestimmen. Die Anzahl der defekten Löcher betrug je nach Gitter 5 % bis 20 %. Der obere Teil der Abbildung (a) zeigt ein Ramanspektrum vor und eines nach der Messung. Die Messung wurde über einem Loch in der Kohlenstoffolie durchgeführt, um kein verfälschtes Signal durch den amorphen Kohlestoff zu erhalten. Die Abwesenheit des D-Peaks bei ca. 1350 cm^{-1} sowie das Verhältnis des 2D-Peaks zum G-Peak weisen eindeutig auf Graphen hin. Weiterhin zeigt die Gaussform des G-Peaks zusätzlich an, dass es sich um eine Monolage handelt. Die schwache Schulter zwischen 1350 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} kann auf eine Rückreflektion der Kohlenstoffolie zurückgeführt werden. Die für Graphen typische Peak-Charakteristik zeigt also,

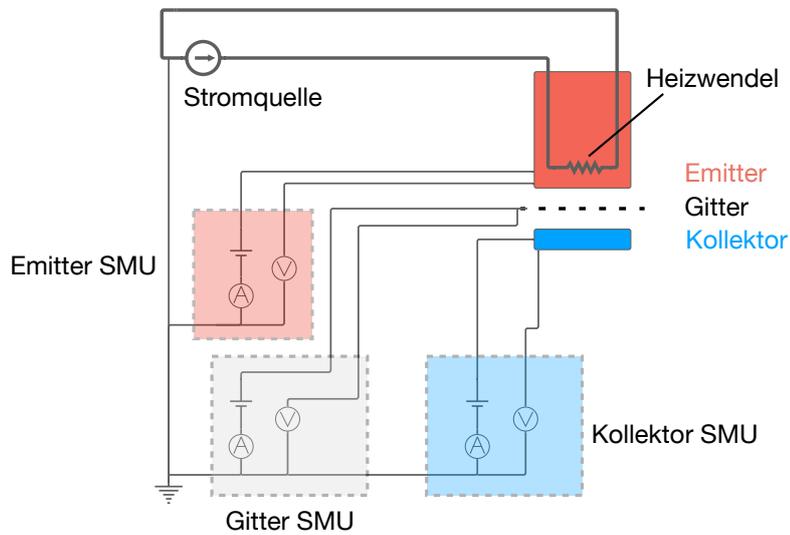


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des elektrischen Messaufbaus. Emitter Kollektor und Gitter sind mit jeweils einer SMU (engl. *source measure unit*) verbunden, die wiederum alle geerdet sind. Die Messungen können sowohl als Zweipunktmessung wie auch als Vierpunktmessung durchgeführt werden. Die Stromversorgung der Kathode wird zusätzlich geerdet, um ein elektrostatisches Aufladen der, dazu elektrisch isolierten, Kathode zu verhindern.

dass sowohl vor als auch nach der Messung die Proben aus einer Monolage Graphen bestanden. Der kleine Peak in der Mitte des Ramanspektrums nach der Messung im TEG-System ist ein Artefakt des Ramanspektrometers, durch Streulicht während der Messung.

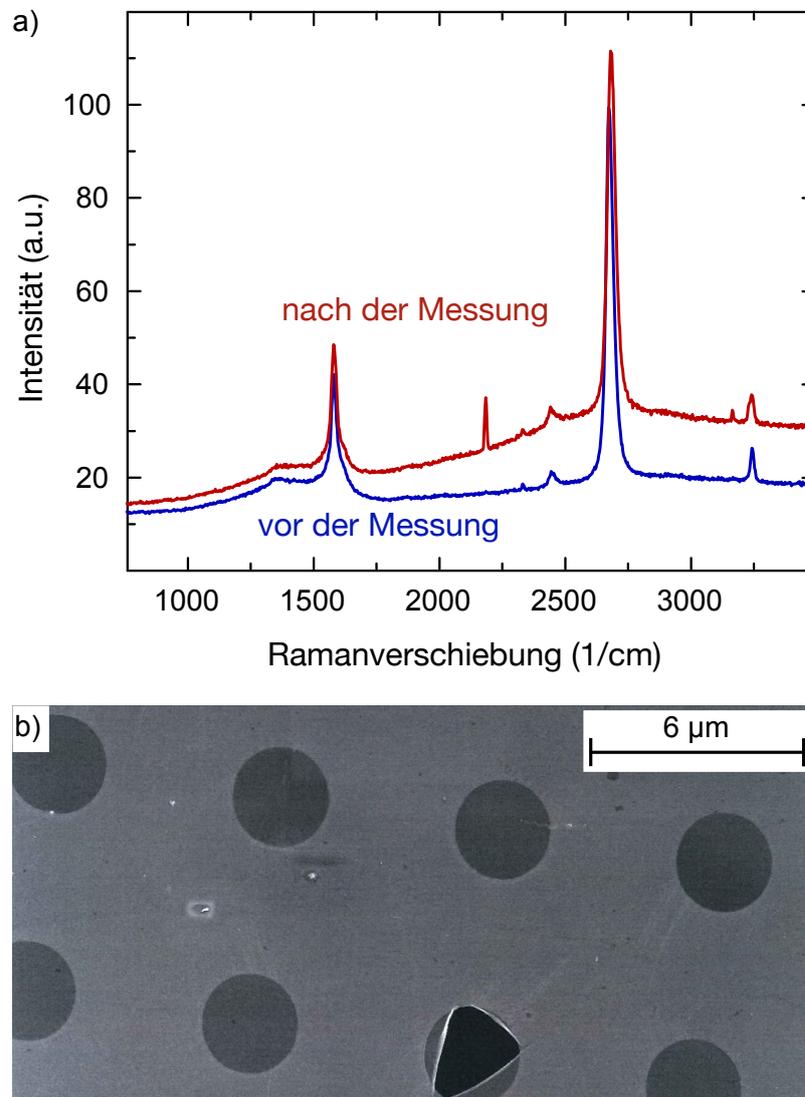


Abbildung 4.9: a) Ramanspektrum eines Graphengitters vor und nach einer Messung. Die charakteristischen Peaks einer Monolage Graphen sind sowohl vor als auch nach der Messung noch eindeutig erkennbar. b) REM-Aufnahme eines Graphengitters nach der Messung. Das Graphen ist noch immer über die Löcher gespannt. Lediglich am unteren Rand ist ein zerstörtes Loch zu sehen. Von [61].

4.3 Die Transparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen

Die Graphentransparenz für niederenergetische Elektronen kann in einem TEG auf zwei verschiedene Weisen gemessen werden. Die Standardmessung zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines TEG ist das Durchfahren der Kollektorspannung mit einer vorher festgelegten konstanten

Gitterspannung. Dies geschieht idealerweise so, dass keine starken Raumladungseffekte die Messung beeinflussen. Die Spannung am Kollektor wird von einer negativen, es fließt noch kein Strom in den Kollektor, zu einer positiven Spannung weit im Sättigungsregime gefahren. Durch die konstante Spannung am Gitter werden alle Elektronen gleichmäßig beschleunigt. Das Graphengitter und selbst die feinporige Kohlenstoffolie schirmen das elektrische Feld des Kollektors weitestgehend ab, so dass dieses keinen Einfluss auf die Trajektorien in der Lücke zwischen Emitter und Gitter hat. Die Verteilung der kinetischen Energien der thermionisch emittierten Elektronen kann durch eine Boltzmannverteilung repräsentiert werden. Da die Kraft auf die Elektronen gleichmäßig ist, ist die gleiche kinetische Verteilung auch am Gitter zu erwarten. Die kinetische Energie am Gitter kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$E_{\text{kin,Gitter}}(V_{\text{Gitter}}) = eV_{\text{Gitter}} + \Delta\phi + f_{\text{Boltzmann}}(T_{\text{Emitter}}) \quad (4.2)$$

$$\Delta\phi = \phi_{\text{Emitter}} - \phi_{\text{Gitter}} \quad (4.3)$$

wobei $E_{\text{kin,Gitter}}$ die Verteilung der kinetischen Energien der Elektronen am Gitter, V die Spannung zwischen Gitter und Emitter und ϕ die Austrittsarbeiten sind. Der Schwerpunkt dieser Verteilung wird als Referenz zur Bestimmung der kinetischen Energie verwendet. Für die erste Messmethode wird die Transparenz bei einzelnen Gitterspannungen durch Änderung der Kollektorspannung gemessen. Für die zweite Messmethode wird das Kollektorpotential konstant gehalten und die Gitterspannung variiert. Die zweite Methode hat den Vorteil, dass die Transparenz direkt für einen Bereich verschiedener kinetischer Energien mittels einer Messung bestimmt werden kann; die erste Messmethode eignet sich dagegen besser zur Evaluierung von Graphen als Gitterelektrode. Deshalb wurden in dieser Arbeit beide Messmethoden verwendet. Wichtig bei beiden Methoden ist die Referenzmessung am Gitter ohne Graphen.

4.3.1 Barium Kontamination

Die Emissionskathode ist eine BaO:W-Dispenser Kathode. Es ist eine Charakteristik dieser Kathode, dass BaO von der Oberfläche langsam abdampft. Dies bedeutet eine zunehmende Beschichtung der Umgebung mit BaO. Wird das Referenzgitter beschichtet, ändert sich nur die Austrittsarbeit und damit die effektive Beschleunigungsspannung der Elektronen, wohingegen beim Graphengitter auch das freistehende Graphen über den Löchern der Kohlenstoffolie beschichtet wird. Dies beeinflusst nicht nur die Austrittsarbeit, sondern auch die gemessene Transparenz.

Abbildung 4.10 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme eines Graphengitters nach ca. zwanzig Messzyklen. In einigen Bereichen (grau) ist die hexagonale Struktur des Graphens zu erkennen, der Rest ist mit einer amorphen Schicht überzogen (blau). Die verwendete Beschleunigungsspannung im TEM lag bei 80 keV, da höhere Spannungen das Graphen beschädigen [54]. Zur Identifikation der amorphen Schicht wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen, dieses ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Peakanalyse aus der Datenbank ist über die Messdaten gelegt. Neben den zu erwartenden Peaks für Gold (Trägergitter) und Kohlenstoff (perforierte Kohlenstoffolie und Graphen), ist auch ein großer Anteil an Barium, Sauerstoff und

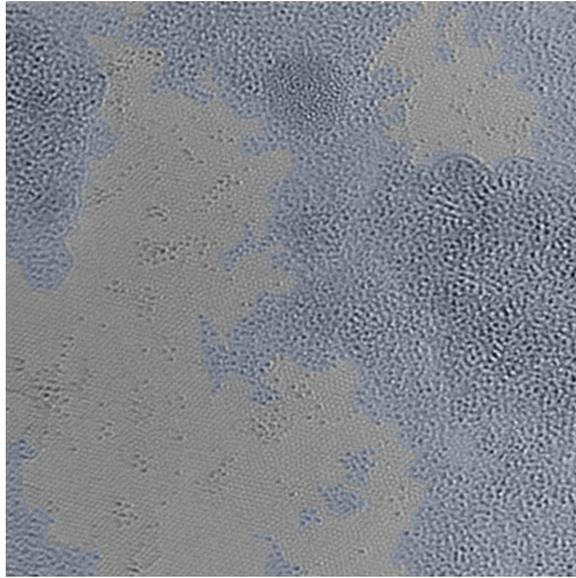


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahme eines oft benutzten Graphengitters. Der blau hinterlegte Bereich zeigt Verunreinigungen, der graue Bereich zeigt die hexagonale Struktur von Graphen auf atomarer Skala. Bei den Verunreinigungen handelt es sich um BaO das aus der Kathode stammt.

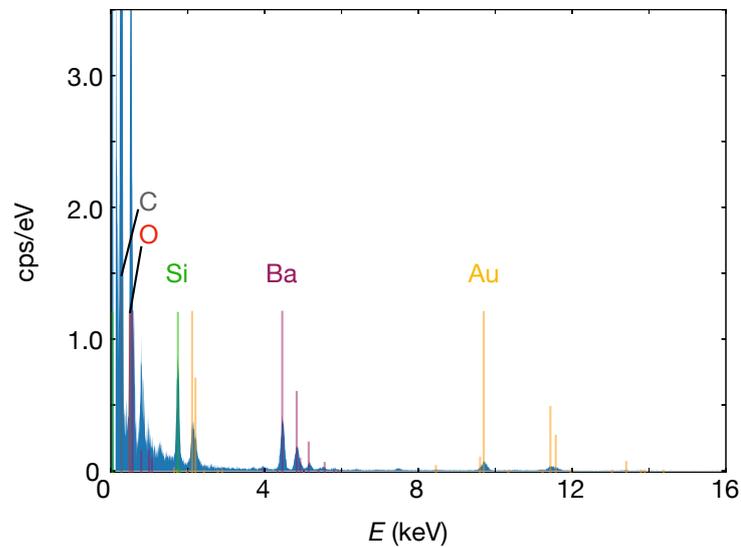


Abbildung 4.11: EDX-Spektrum der in Abbildung 4.10 dargestellten Probe. Die Messdaten sind zusammen mit Literaturdaten aus der Datenbank des Messgeräts aufgetragen. Peaks aller Bestandteile des Gittersystems aus Gold, amorphem Kohlenstoff und Graphen sind sichtbar. eine signifikante Menge an Ba deutet auf eine aus der Kathode stammenden BaO Kontamination hin.

Wasserstoff zu sehen. Sauerstoff und Wasserstoff können auch anderen Materialien wie, zum Beispiel Wasser, zugewiesen werden, das Barium jedoch ist eindeutig der Kontamination durch die Kathode zuzuordnen, da es keine anderen Bariumquellen im gesamten Messprozess gibt. Die BaO-Schicht auf dem Graphengitter verringert zwar die gemessene Transparenz, dieser Effekt ist aber erst nach einigen Messzyklen messbar, da das BaO nur sehr langsam von der Kathode abdampft (siehe Abbildung 4.14).

4.3.2 Transparenzmessungen

Abbildung 4.12 zeigt die Messdaten zweier Messungen, die einmal mit dem Referenzgitter und einmal mit dem Graphengitter durchgeführt worden sind. Die Gitterspannung beträgt 5 V. Der Kollektorstrom ist in Abhängigkeit der Kollektorspannung dargestellt. Der Strom ist in Prozent des Gesamtstroms angegeben, also $\frac{I_{\text{Koll}}}{I_{\text{Koll}} + I_{\text{Gitter}}}$, um den Vergleich beider Messungen zu vereinfachen. Wird die Kathode von der einen zur anderen Position gefahren, kann sich der Abstand zum Gitter ändern, was vor allem im raumladungsdominierten Regime die Gesamtstromdichte signifikant beeinflussen kann. Die Graphentransparenz lässt sich aus dem Verhältnis der beiden Kurven bestimmen, dies ist in Abbildung 4.13 in Abhängigkeit der Kollektorspannung dargestellt. Diese Messung zeigt für den gesamten Spannungsbereich eine relativ konstante Graphentransparenz zwischen 55 % und 58 %.

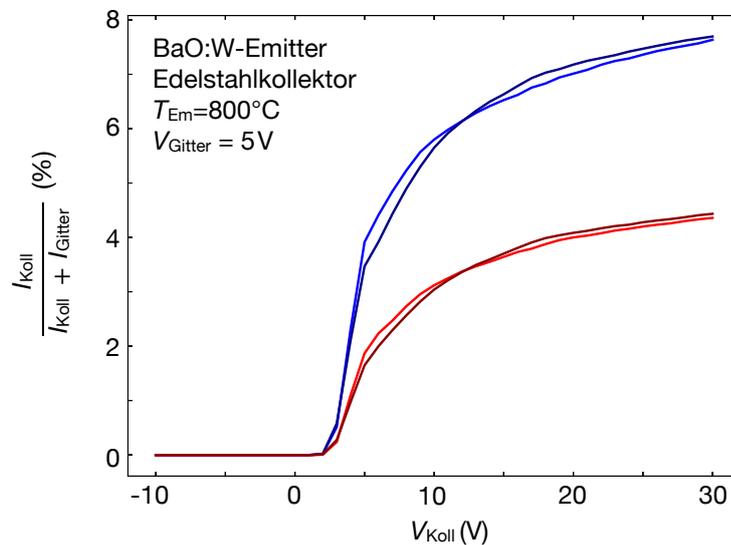


Abbildung 4.12: Jeweils zwei aufeinanderfolgende Messkurven des Referenzgitters und des Graphengitters. Der normierte Strom ist in Abhängigkeit der Kollektorspannung dargestellt. Die Messkurven liegen übereinander und zeigen somit eine gute Reproduzierbarkeit. Die verwendete Gitterspannung ist 5 V.

Im Bereich niedrigerer Spannungen verringert sich die Transparenz, dabei können Messungenauigkeiten nicht ausgeschlossen werden, wie im Folgenden erläutert wird. Im Bereich negativer

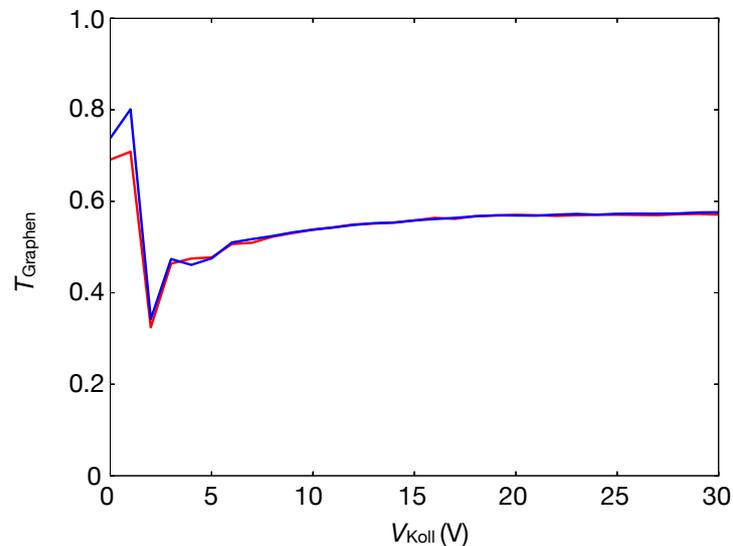


Abbildung 4.13: Berechnete Graphentransparenz in Abhängigkeit der Kollektorspannung. Die Transparenz ist konstant ab ca. 5 V Kollektorspannung. Für Werte unterhalb von 5 V wird die Berechnung ungenau, da auch der gemessene Strom sehr niedrig ist und damit auch die Messfehler größer wird. Die verwendete Gitterspannung liegt bei 5 V.

Spannungen fließt noch kein Strom, was eine Transparenzbetrachtung ausschließt. Vor allem im Bereich des Stromanstiegs bis zur Sättigung kann es zu leichten Verschiebungen zwischen den Graphengittermessungen und den Referenzgittermessungen kommen. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen, können die Austrittsarbeiten der unterschiedlichen Gitter (amorpher Kohlenstoff und Graphen) und der Kollektoren sich leicht voneinander unterscheiden. Die Kollektoren sind alle aus Edelstahl gefertigt, jedoch kann auch die Oberflächenbeschaffenheit dieser Flächen die effektive Austrittsarbeit etwas ändern. Zusätzlich ist der Kollektor unterhalb des Referenzgitters der BaO-Kontamination durch die Gitterlöcher ausgesetzt, während das Graphengitter diese verhindert. Dabei verschiebt sich der Bereich des Stromanstieges leicht und diese Verschiebung muss in der Transparenzbetrachtung berücksichtigt werden. Zum anderen kann sich, aufgrund der leicht veränderten Position der Kathode und damit des Abstands zum Gitter, das Raumladungspotential verändern. Ein erhöhtes Raumladungspotential ändert die Steigung des Stromanstieges (vergleiche Child-Langmuir-Gleichung 2.7). Ein Vergleich der beiden Anstiegsbereiche ist damit nur sehr eingeschränkt möglich.

Die kinetische Energie der Elektronen für die in Abbildung 4.13 durchgeführte Messung kann mit Hilfe von Gleichung 4.2 bestimmt werden. Ähnlich wie bei der Messung aus Abbildung 4.12 die Kollektorspannung durchgeföhren wurde, kann die Gitterspannung in Abhängigkeit des Gitterstroms betrachtet werden. Aus der Charakteristik der Kurve, die der aus Abbildung 4.12 ähnlich ist, kann die Austrittsarbeitdifferenz zwischen Kathode und Gitter bestimmt werden

($\Delta\phi$ aus Gleichung 4.2). Das Bestimmen der Austrittsarbeitdifferenz mit dieser Methode wird in Kapitel 6 im Detail beschrieben. Die kinetische Energie der Elektronen für die Messung aus Abbildung 4.13 beträgt 4 eV.

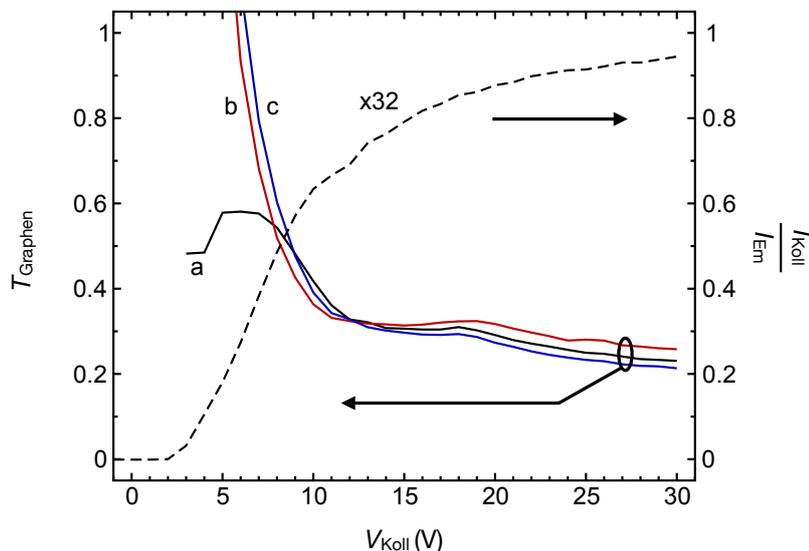


Abbildung 4.14: Graphentransparenz in Abhängigkeit der Kollektorspannung berechnet aus dem Verhältnis der Transmission durch das Referenzgitter und des Graphengitters. Die Kurven a, b, und c sind drei unabhängige Messungen die innerhalb von 48 h durchgeführt wurden. Die Messungen zeigen damit eine gute Reproduzierbarkeit. Die gestrichelte Kurve ist mit einem Faktor 32 multipliziert und stellt die Transmission durchs Graphengitter dar. Die Gitterspannung ist 6 V und die Emittertemperatur 800 °C. Von [61].

Die oben beschriebene Transparenz aus 4.13 konnte durch andere Messungen reproduziert werden, allerdings nur unter Verwendung von Graphengittern mit wenigen Messzyklen. Abbildung 4.14 zeigt die Graphentransparenz in Abhängigkeit der Kollektorspannung für drei Messungen am selben Gitter in einen Zeitraum von 48 h. Diese Messungen zeigen, dass die Transparenzmessungen reproduzierbar sind und auch dass die Graphentransparenz, im Vergleich zu Abbildung 4.13, über die Zeit sinkt, jedoch nur sehr langsam, was eine systematische Transparenzbetrachtung erlaubt. Der Anstieg der Transparenz unterhalb von 11 V lässt sich auf die oben beschriebenen Effekte zurückführen. Diese sind zum einen die Verschiebung der Austrittsarbeit durch die unterschiedliche Bariumkontamination des Referenzgitters und des Graphengitters und zum anderen die unterschiedlich stark ausgeprägte Raumladung. Vor allem der Raumladungseffekt ist an der gestrichelten Kurve in Abbildung 4.14 zu erkennen, diese zeigt den Kollektorstrom in Abhängigkeit der Kollektorspannung. Der Spannungsbereich des Stromanstieges ist über 10 V breit. Das Sättigungsregime wird erst oberhalb von 11 V erreicht. Die kinetische Energie der Elektronen am Graphengitter beträgt bei diesen Messungen 5 eV

($T_{Em} = 800^\circ\text{C}$).

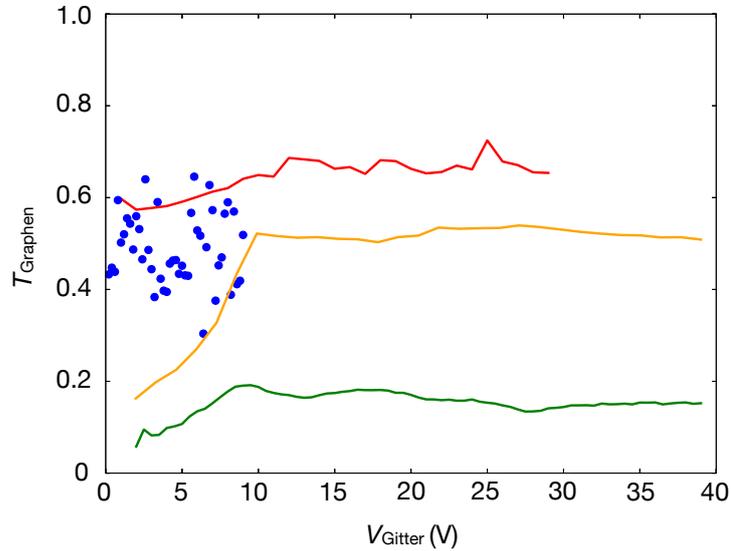


Abbildung 4.15: Graphentransparenz in Abhängigkeit der Gitterspannung. Die Gitterspannung ist direkt mit der kinetischen Energie der Elektronen verknüpft. Die rote und gelbe Kurve zeigen Messungen mit relativ neuen Graphengittern, die grüne Kurve zeigt eine Messung mit oft verwendetem Graphengitter. Die Kontamination durch BaO ist deutlich an der Reduktion der Transparenz zu erkennen. In blau sind verschiedene Messungen bei niedrigen Gitterspannungen zusammengefasst.

Die Graphentransparenz in Abhängigkeit der Gitterspannung ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die kinetische Energie der Elektronen kann direkt mit der Gitterspannung verknüpft werden (vgl. Gleichung 4.2). Die Transparenz wurde, wie bereits oben beschrieben, durch den Vergleich zwischen Referenzgittermessung und Graphengittermessung bestimmt. Zusätzlich wurde jedes Gitter im Rasterelektronenmikroskop untersucht. So konnte die Anzahl der Löcher im Trägergitter mit defektem Graphen bestimmt und in der Transparenzbetrachtung berücksichtigt werden. In Abbildung 4.15 sind drei Messkurven zu sehen. Messungen a und b wurden mit Graphengittern mit wenigen Messzyklen durchgeführt, Messung c nach vielen Messzyklen. Kurve b zeigt eine reproduzierbare Transparenz von circa 60 % für alle kinetische Energien von 2 eV bis 40 eV. Dieser Transparenzwert stimmt mit dem oben gemessenen Wert für 4 eV aus Abbildung 4.13 überein. Im Vergleich sind die Datenpunkte aus Messungen mit konstanter Gitterspannung und variierender Kollektorspannung in blau dargestellt.

4.4 Diskussion

Die oben beschriebenen Experimente haben gezeigt, dass Graphen der mechanischen und thermischen Anforderungen standhalten kann und als freistehendes Gitter in einem thermoelektronischen Generator in Frage kommt. Allgemeiner betrachtet, kann Graphen als elektrostatische Linse in niederenergetischen Elektronenoptiken verwendet werden. Longchamp *et al.* [58] hat bei einer kinetischen Energie von 66 eV die Transparenz von Graphen gemessen. Es konnte dort gezeigt werden, dass Graphen das elektrische Feld eines Gitterlochs homogenisiert (Vergleich Kapitel 3). Dadurch wird das typische Erweitern des Elektronenstrahls deutlich verringert. Damit kann Graphen, oder ähnliche sehr dünne Materialien, die transparent genug für Elektronen sind, als homogenisierende Elemente in einer Elektronenoptik verwendet werden. Dies bietet neue Möglichkeiten Elektronenoptikelemente zu konzipieren und als zusätzliche Elemente zu den elektrostatischen und magnetostatischen Linsen einzusetzen.

Um Graphen als potenzielles Gitter in einem thermoelektronischen Generator evaluieren zu können, wurde ein solcher aufgebaut. Die Elektronenenergien in einem TEG liegen typischerweise im Bereich von 5 eV bis 20 eV. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und der Gitterspannung ist in Gleichung 4.2 beschrieben. Ist die Gitterspannung kleiner als 5 V, kann ein TEG nicht effizient operieren, da das Raumladungspotential nicht ausreichend gesenkt werden kann und so größere Ströme verhindert. Bei höheren Gitterspannungen, oberhalb von 20 V, kann ein TEG zwar betrieben werden, aber die Verluste ins Gitter werden immer dominanter. Zusätzlich erhöhen hohe Spannungen die Komplexität des Aufbaus, da die elektrostatischen Kräfte über die kleinen Distanzen groß genug werden können, um das Gitter mechanisch zu beeinflussen.

Für die genannten kinetischen Energien wurden bisher noch keine Transparenzmessungen an Graphen durchgeführt, daher ist eine Evaluierung von Graphen als Gitter nur möglich, wenn die Leistungsfähigkeit und damit auch die Transparenz in diesem Energiebereich bekannt ist. Die in dieser Arbeit gemessenen Transparenzen liegen bei ca. 60% und sind damit kleiner als es für ein effizientes Gitter notwendig wäre. Dennoch zeigen die Messungen, dass ein zweidimensionales Gitter aus Graphen prinzipiell verwendet werden kann. Die notwendige Transparenz kann erzielt werden, wenn das Graphengitter zusätzlich perforiert wird. Damit werden Elektronen, die auf einen Gitterstab treffen, zu 60% transmittiert und die effektive Transparenz erhöht sich. Die zusätzliche Transparenz kann auch verwendet werden, um die geometrische Transparenz zu reduzieren und das Gitter so mechanisch stabiler machen. Ein solches hypothetisches Gitter ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

Zweidimensionale Gitter können nur in Kombination mit Kathoden eingesetzt werden, die keine Ionen emittieren. Dies wurde in den oben beschriebenen Messungen deutlich, denn nach nur 20 Messzyklen sank die Transparenz um über die Hälfte. Da die meisten verwendeten Kathoden Dispenser Kathoden sind, ist die Wahl der richtigen Kathode damit deutlich eingeschränkt. Ein möglicher Kandidat ist LaB_6 , welches häufig als Feldemissionskathode verwendet wird. LaB_6 wurde auch schon als Kathode in einem TEG getestet [62] und zeigt keine messbare Emission von Ionen.

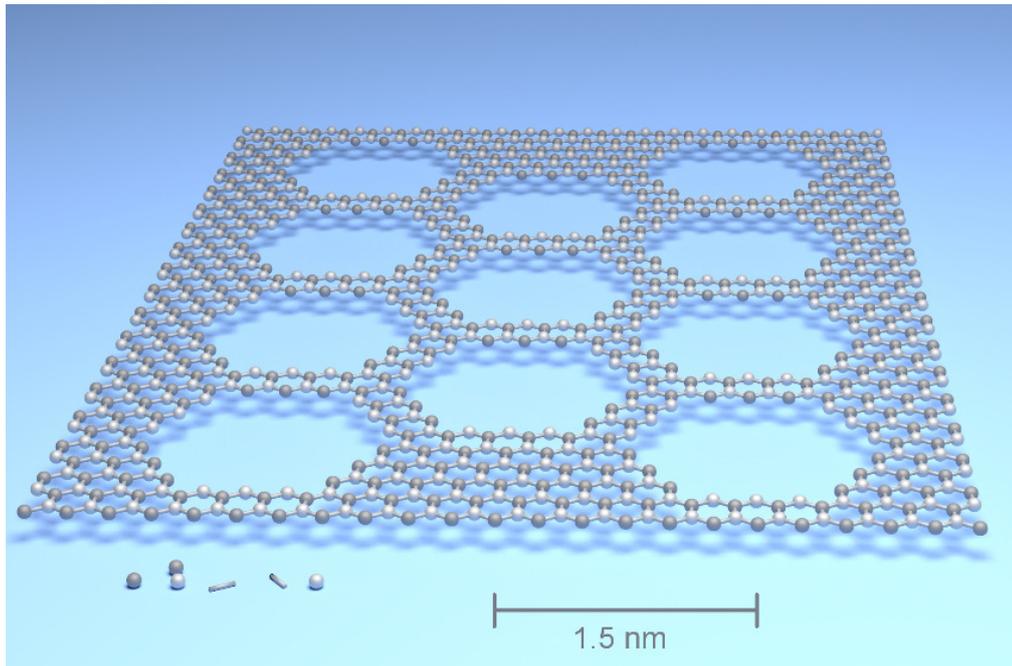


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung eines perforierten Graphengitters. Die Löcher in der Graphenschicht erhöhen die Transparenz zusätzlich zur intrinsischen Transparenz von 60%. Von [24].

Niederenergetische Elektronen werden häufig verwendet, um Plasmonen anzuregen. EELS (engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy*) ist eine häufig verwendete Methode um diese plasmatischen Anregungen zu messen. Im relevanten Energiebereich, also 5 eV bis 40 eV, gibt es zwei Plasmonen, bzw. Interbandanregungen in Graphen. Eine ist bei 5 eV und eine bei 15 eV [63]. In den hier durchgeführten Messungen konnten keine dieser Anregungen aufgelöst werden. Zum einen, da die Elektronen thermisch verteilt sind und so schwächer an den Übergang koppeln, zum anderen wird nur die Gesamtzahl an Elektronen gemessen, nicht die Energieverteilung und daher ist die Intensität der Übergänge im Verhältnis zum Gesamtstrom nicht stark genug, um mit dieser Messmethode aufgelöst zu werden.

Werden weitere Anwendungsmöglichkeiten von Graphen in einem TEG betrachtet, so stellt sich die Frage, ob Graphen auch als Emitter oder Kollektor verwendet werden kann. Dies wurde bereits bei [64, 65] untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Austrittsarbeit von Graphen auf verschiedene Weise manipuliert werden kann und sich so eine Austrittsarbeitdifferenz zwischen einem Graphenemitter und einem Graphenkollektor erzeugen lässt. In Kombination mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit, kann so, hypothetisch, ein TEG aufgebaut werden der aus nur drei Lagen Graphen besteht. Das Verhältnis von Gewicht zu Leistung ist damit um viele Größenordnungen besser als bei jeder anderen Form der Energiekonvertierung.

Die erste Generation thermoelektronischer Generatoren (TEG) wurde von Cyril Stephanos und Stephan Meir in deren Doktorarbeiten konzipiert, gebaut und erfolgreich getestet [2, 3]. Die Aufgabe des in dieser Doktorarbeit verwendeten Aufbaus liegt darin, alle zur Konvertierung wichtigen Parameter genauer zu untersuchen und, falls möglich, ans Limit zu treiben. Einer dieser wichtigen Parameter ist der Abstand zwischen den Elektroden. Der bisher untersuchte Abstand zwischen Emitter und Kollektor lag bei ca. 500 μm mit einem Gitter in der Mitte und einer Gitterlochgröße von ebenfalls 500 μm . Für Emitter-Kollektorabstände die deutlich geringer sind, müssen allerdings auch feinmaschigere Gitter verwendet werden. Die Herstellung dieser Gitter ist im Anhang beschrieben. Ein weiterer wichtiger Parameter ist das verwendete Elektrodenmaterial. Bisher wurde dabei ausschließlich eine BaO:Dispenser Kathode als Emitter und eine Edelmetallkathode als Kollektor verwendet.

Es wird zwischen zwei Arten der TEG-Analyse unterschieden: Zum einen die Betrachtung des Einflusses der einzelnen Parameter auf den Konvertierungsprozess. Beziehungsweise die Suche nach Parametern, die aus physikalischer Sicht hohe Effizienzen verhindern. Zum anderen die gesamte Leistungsfähigkeit des TEG. In diesem Kapitel soll vor allem auf die erste Analyse Bezug genommen werden. Es werden die einzelnen Parameter eingeführt sowie deren experimentelle Umsetzung behandelt.

5.1 Die Messkammer

Die Vakuumkammer, die für den TEG-Versuchsaufbau verwendet wurde, ist diejenige, die in Kapitel 4 beschrieben ist. Um eine möglichst gute Kontrolle über alle wichtigen Parameter zu haben wurde die Vakuumkammer mit einigen zusätzlichen Funktionen ausgestattet. Die meisten davon dienen dazu die Sicherheit des Messplatzes zu gewährleisten, die sensiblen Bauteile zu schützen und mit sehr hohen Temperaturen arbeiten zu können. Eine Fotografie der Kammer ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Die Kammer wird mit einer ACP-Vorpumpe und einer Turbo-Molekularpumpe gepumpt. Die typische Pumpzeit um von Atmosphärendruck zum Messdruck zu gelangen beträgt ungefähr vier Stunden. Der Messdruck liegt im Bereich von 10^{-9} mbar bis 10^{-7} mbar. Dieser wurde auch während der Messungen nie verlassen, um Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Zwischen

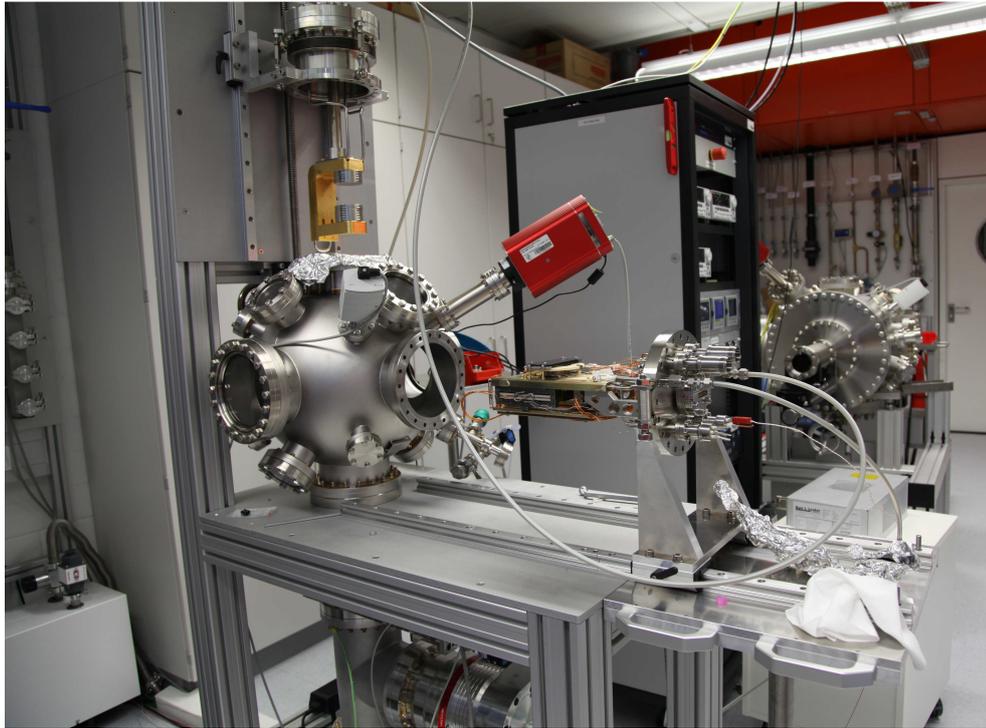


Abbildung 5.1: Kameraaufnahme des experimentellen Aufbaus. Das Magnetjoch wird von oben in die Vakuumkammer geführt. Der Messaufbau kann über ein Schienensystem zu Modifikationszwecken aus der Kammer gefahren werden. An die Vakuumkammer sind zusätzlich mehrere Messinstrumente angeschlossen wie zum Beispiel ein Drucksensor und ein Massenspektrometer. Im Hintergrund ist eine weitere Messkammer zu sehen.

Turbo-Molekularpumpe und Kammer ist ein Sicherheitsventil eingebaut, das im Falle eines Stromausfalles schließt, um den Druck in der Kammer aufrecht zu erhalten und einen Rückfluss aus der Vorpumpe zu vermeiden. Dies ist notwendig da es sonst bei sehr hohen Operationstemperaturen zu Konvektion kommen könnte und so sensible Bauteile wie die Magneten oder die Piezomodule irreversibel geschädigt würden.

Ein wichtiges Element zur Überprüfung der Messung ist das Massenspektrometer in Kombination mit dem Drucksensor. Gerade nach einer Modifikation des Systems war dieses belüftet und alle Komponenten sind mit einer dünnen Schicht Wasser überzogen, die nach und nach abgepumpt wird. Wird das System aufgeheizt verdampft das Wasser schneller und anhand des Druckanstieges und des Anstiegs der entsprechenden Massen im Massenspektrometer kann abgeschätzt werden, ob das System routinemäßig funktioniert. Mit genug Erfahrung funktioniert diese Methode sehr zuverlässig.

Natürlich zeigt das Massenspektrometer auch an falls bestimmte Stoffe verdampfen, welche dann bestimmten Bauteilen zugeordnet werden können, so dass gegebenenfalls geeignete Maßnahmen zur Druckverbesserung ergriffen werden können. Verdampft beispielsweise vermehrt Stickstoff bei sehr hohen Operationstemperaturen kann dies darauf hindeuten, dass Bornitrid Keramiken an das Temperaturlimit geraten.

5.2 Messaufbau und Magnetjoch

Der Messaufbau ist ähnlich dem in Kapitel 4 beschriebenen auf einen DIN160 Flansch montiert, welcher auf einem Schienensystem einfach in die Vakuumkammer geschoben werden kann. Abbildung 5.2 zeigt den fertigen Messaufbau.

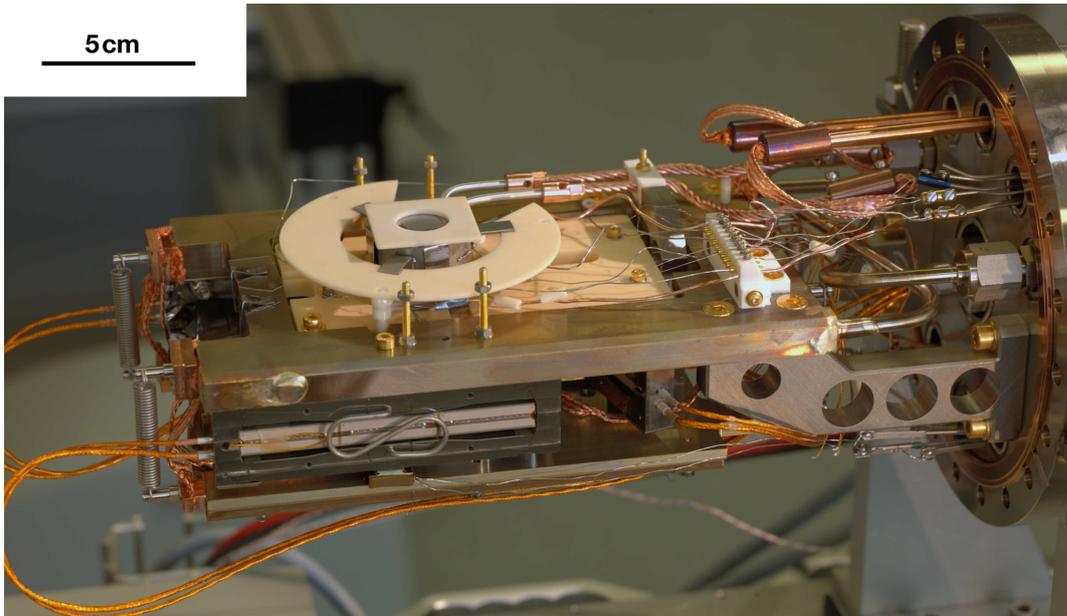


Abbildung 5.2: Kameraaufnahme des Messaufbaus. Die Grundplatte ist mit Wasser oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt, darunter sind drei (hier ist nur einer sichtbar) Piezomodule positioniert. An der Innenseite der Piezomodule sind ZrO-Stäbe montiert auf denen zwei offene Al₂O₃-Ringe liegen. Zwischen diese ist der Heizer geklemmt. Die Kabelführung wird über einen Macorbloc verteilt. Der Kollektor und das Gitter sind unter dem Heizer montiert und nicht sichtbar.

An die mit Wasser oder flüssigem Stickstoff gekühlte Grundplatte sind die Piezomodule angebracht, die einen guten Wärmekontakt nach oben haben. In der Mitte der Grundplatte befindet sich eine Al₂O₃-Platte, die den gesamten Bereich, in welchem gemessen wird, thermisch und elektrisch isoliert. Die thermische Isolation wird durch die gekühlte Grundplatte, die damit auch die Außenkanten der Al₂O₃-Platte kühlt, verstärkt. Der Macor-Sockel dient zur Verteilung der Kabel, die alle aus Tantal oder Wolfram bestehen und nicht isoliert sind, da Isolationsmaterialien meist weder temperaturbeständig noch UHV-kompatibel sind. In der Mitte der Al₂O₃-Platte befindet sich ein Loch, in dem der Kollektor montiert ist. Der Kollektor ist über einen Kaltfinger an der Grundplatte befestigt. Dünne Saphir-Plättchen isolieren den Kaltfinger elektrisch von dieser. Über dem Kollektor ist eine Abstandsplatte auf der sich das Gitter befindet. Die Abstandsplatte kann leicht ausgetauscht werden. Die Dicke dieser Platte gibt den Abstand zwischen Gitter und Kollektor an und muss deshalb für jeden Kollektor oder für jeden gewünschten Gitterabstand gewechselt werden. Das Gitter wird von vier Klemmen festgehalten, die gleichzeitig der elektrische Kontakt zum Gitter sind. Da sie in jeder Ecke

platziert sind, können die Elektronen die in das Gitter gehen gleichmäßig in alle Richtungen abfließen. So werden größere Spannungsunterschieden vermieden.

Die drei Piezomodule, die unter der Grundplatte montiert sind, sind am unteren Ende mit jeweils einem ZrO-Stab verbunden. Diese Stäbe führen durch entsprechende Aussparungen an der Al₂O₃-Platte nach oben. Auf den Keramikstäben befinden sich zwei Al₂O₃ Ringe die den Heizer halten. Die Grundposition der Piezomodule ist so gewählt, dass im Falle eines Stromausfalls die Piezomodule in ihre Grundposition fahren (das PZB-Material zieht sich zusammen), was den Emitter maximal weit vom Gitter entfernt, um so unnötige Wärmeflüsse zu vermeiden. Unter den Piezomodulen ist über Inconel-Federn eine Platte befestigt, die die Bewegungen der Piezomodule mitmacht. Auf diese Platte ist eine Zugentlastung für die steifen Zuleitungen des Heizers montiert. Werden die Piezomodule verfahren und verändern die Position des Heizers, werden über die Zugentlastung die Zuleitungen entsprechend mitbewegt, um die Belastung auf das sensible Heizerfilament zu minimieren.

Am Flansch sind zusätzlich noch verschiedene Durchführungen zur elektrischen Charakterisierung und Temperaturmessung angebracht. Das Magnetjoch ist in Abbildung 5.1 am oberen Flansch montiert dargestellt. Es wird von oben in die Vakuumkammer eingebracht. Es besteht aus Eisen, um die Magnetfeldlinien optimal zu leiten. Das Eisenjoch ist vergoldet, um Korrosion zu verhindern und um eine vakuumtauglichere Oberfläche zu erzielen. Die Permanentmagnete bestehen aus Nd₂Fe₁₄B und erzeugen in der Mitte des Jochs, also auf Höhe des Gitters, ein Magnetfeld von 300 mT (dies wurde mit einer kalibrierten Hall-Sonde gemessen). Das Joch kann über drei Schrauben am oberen Flansch ausgerichtet werden.

5.3 Temperaturkontrolle

Thermoelementdrähte des Typs C und des Typs K sind an verschiedenen Stellen im Messsystem angebracht, um eine gute Kontrolle über die Temperaturverteilung zu gewährleisten. Hauptsächlich dient diese Kontrolle dem Schutz der Piezoelemente und der Nd₂Fe₁₄B-Magneten, die bei einer Temperatur von über 80 °C depolarisiert, respektive demagnetisiert werden. Typ K Thermoelementdrähte sind geeignet für Messungen im Raumtemperaturbereich; sie sind an den Permanentmagneten montiert. Typ C Thermoelementdrähte sind für Temperaturbereiche über 1000 °C gut geeignet. Da diese Legierungen sehr hochtemperaturstabil sind wurden diese Thermoelementdrähte an allen Stellen am Setup verbaut. Experimente haben ergeben, dass Typ C Thermoelementdrähte auch im Bereich der Raumtemperatur verlässliche Ergebnisse liefern. Daher können diese Drähte auch zur Bestimmung der Temperatur an den Piezomodulen verwendet werden.

Die Thermoelementdrähte sind in einer Tantallasche verschweißt und durch einen Presskontakt an folgende Stellen gepresst: Zwischen Piezomodul und Grundplatte, an der Halterung zwischen Piezomodul und den ZrO-Stäben, welche zum Heizer führen, an der Seite der Magneten, die dem Heizer am nächsten sind, in einer Perforierung im Kollektor und am Emitter.

Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen Temperaturen an den Piezomodulen an der jeweils wärmsten Stelle für zwei verschiedene Messungen (blau und rot) im Verhältnis zur Heizertemperatur. Ein deutliches Erwärmen der Piezomodule ist sichtbar, sie erwärmen sich auf über 55 °C. Die Temperatur der Piezomodule unterscheidet sich auf Grund der unterschiedlichen Positionen im System. Durch die schlechte Wärmeleitung ist das System sehr träge, das bedeutet, dass nach Abschalten des Heizers die Temperatur der Piezomodule weiterhin um ein paar Grad steigt. Zusätzlich ist die Temperatur abhängig von der Messzeit. Je länger der Heizer läuft, desto wärmer werden die Piezomodule.

Um das Risiko einer Beschädigung der Piezomodule zu minimieren wurden die Stäbe, welche die Piezomodule mit der Heizerhalterung verbinden, aus ZrO gefertigt. Zur Minimierung der Wärmeübertragung wurden am Übergangspunkt Kugeln platziert. Außerdem wurde die Wasserkühlung durch eine flüssig Stickstoffkühlung ersetzt. Nach diesen Optimierungen führt die Piezomodultemperatur zu keinen Einschränkungen mehr, da sie immer unter 0 °C gehalten wurde.

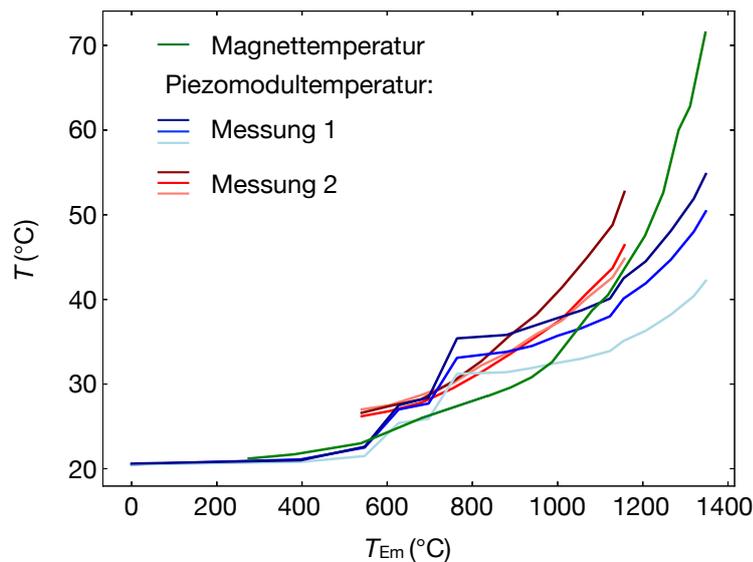


Abbildung 5.3: Gemessene Verläufe der Piezomodultemperatur und der Magnetjochtemperatur in Abhängigkeit von der Emittertemperatur. Die jeweils heißesten Stellen aller drei Piezomodule sind in zwei verschiedenen Messungen in hellblau, blau und dunkelblau beziehungsweise in hellrot, rot und dunkelrot dargestellt. Die Magnetjochtemperatur ist in grün gezeigt. Die deutlichen Anstiege der Temperatur in Richtung der kritischen 80 °C hat zur Einführung der flüssig Stickstoffkühlung geführt.

Die Temperatur der Magnete ist in Abbildung 5.3 in grün in Abhängigkeit von der Emittertemperatur dargestellt. Auch wenn die Temperatur über 70 °C stieg, und damit in der Mitte des obersten Magneten auch potentiell über 80 °C, war keine Abschwächung des Magnetfeldes messbar.

5.3.1 Temperaturkontrolle des Kollektors

Betrachtet man die bestmögliche Effizienz eines TEG, so ist diese direkt proportional zum Quotienten aus Emittier- und Kollektortemperatur (Carnot-Effizienz). Damit spielt die Kollektortemperatur eine wichtige Rolle in der Effizienzbetrachtung des Gesamtsystems. Abbildung 5.4 zeigt die Emittertemperatur und die Kollektortemperatur in Abhängigkeit von der Heizleistung des Heizers. Die Emittertemperatur wurde mit einem Pyrometer gemessen, die Kollektortemperatur mit einem Typ C Thermoelementdraht.

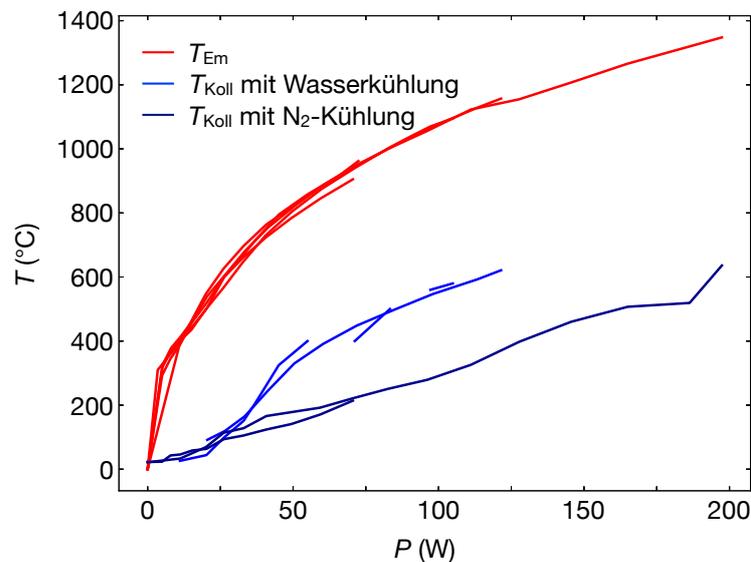


Abbildung 5.4: Temperaturmessung der Emittier- und Kollektortemperaturen in Abhängigkeit von der Heizleistung des Emitters. Die Temperatur des Emitters ist in rot dargestellt, die verschiedenen Linien entsprechen verschiedenen Messungen. In blau sind die dazugehörigen Temperaturen des Kollektors gezeigt, mit Wasserkühlung (blau) und flüssig Stickstoffkühlung (dunkelblau). Die maximale Temperaturdifferenz beträgt bei dieser Messung 800 °C.

In blau sind deutlich zwei Trendkurven zu erkennen, die sich wie folgt unterscheiden. Der Kollektor ist mit einem Edelstahlkaltfinger thermisch an die Grundplatte gekoppelt. Als elektrische Isolierung wird ein 150 μm dickes Saphirplättchen verwendet. Die Kurven in hellblau sind Messungen, bei denen der Edelstahlkaltfinger mit wassergekühlter Grundplatte verwendet wurde. Die Kurven in dunkelblau sind Messungen, bei denen der Edelstahlkaltfinger zur besseren Wärmekopplung durch einen Molybdänkaltfinger ersetzt wurde. Zusätzlich wird, um die Piezomodule zu schützen, die Grundplatte mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die dazugehörige Emittertemperatur ist in rot dargestellt. Die verschiedenen Kurven sind verschiedene Messungen und zeigen die Reproduzierbarkeit der Heizfunktion. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen Emittier und Kollektor beträgt bei diesen Messungen 800 °C. Die damit verbundene Carnot-Effizienz liegt im verwendeten Temperaturbereich bei 57 %.

5.3.2 Temperaturmessung

In dieser Arbeit wurden die Emittertemperaturen mit einem Pyrometer oder mit einem Thermoelementdraht des Typs C (IEC-584-3) gemessen. Diese Messmethoden haben unterschiedliche Vor- und Nachteile, die hier kurz beschrieben werden. Eine zuverlässige Bestimmung der Emittertemperatur ist wichtig, da aus der Emittertemperatur die Austrittsarbeit bestimmt wird. Die Herausforderung einer solchen Messung liegt vor allem in der großen Temperaturspanne von über 1000 °C. Diese wird benötigt um die Austrittsarbeit nach der Richardson-Dushman-Gleichung (Gleichung 2.3) zu bestimmen.

Ein Pyrometer misst die Intensität der emittierten Wärmestrahlung in einem bestimmten Frequenzbereich. Die Breite und Position im Frequenzspektrum hängt vom Detektor ab und bestimmt auch den optimalen Temperaturbereich bei dem zuverlässig gemessen werden kann. In dieser Arbeit wurde ein schmalbandiger Pyrometer Typ IMPAC IGA 140 von LumaSense Technologies verwendet, welcher bei einer Wellenlänge von ca. 1 μm arbeitet.

Die Intensität der Wärmestrahlungsverteilung hängt maßgeblich von der Emissivität des Materials ab. Diese wiederum ist abhängig vom Material und dessen Oberflächenbeschaffenheit. Besonders bei Metallen kann die Emissivität stark variieren: Zum Beispiel hat poliertes Kupfer eine Emissivität von 0.012 bei 327 °C, 0.78 wenn es bei Raumtemperatur oxidiert ist und 0.91 bei 527 °C (stark oxidiert). Zusätzlich ändert sich die Emissivität auch mit der Temperatur. Die Stärke dieser Änderung ist materialabhängig und liegt häufig im Bereich von $\pm 10^{-4}/\text{K}$ [66]. Dies zeigt, dass eine gute Kalibrierung der Emissivität sehr sorgfältig durchgeführt werden muss.

Ein Pyrometer kann mit sehr hoher Tastrate kontaktlos messen. Dies ist vor allem in Vakuumanlagen von Vorteil, da Wartungen außerhalb des Vakuums getätigt werden können. In vielen Experimenten zur Bestimmung der Austrittsarbeit durch die Richardson-Dushman-Methode wird daher ein Pyrometer verwendet.

Als Alternative zum Pyrometer wird ein Thermoelementdraht Typ C verwendet. Das Messprinzip mit einem Thermoelementdraht (typenunabhängig) basiert auf dem Seebeckeffekt. Dabei erzeugt ein Temperaturgradient eine Verschiebung der Ladungsträger, je nach Vorzeichen des Seebeckkoeffizienten, zur warmen oder zur kalten Seite. Zur Messung der Temperatur werden zwei Drähte mit unterschiedlichem Seebeckkoeffizienten an der Spitze (Messstelle) zusammengeschweißt. Im Vergleich zur Umgebungstemperatur kann dann aus dem Spannungsunterschied die Temperatur an der Messstelle bestimmt werden.

Die beiden hier verwendeten Drähte (Typ C) bestehen zum einen aus Wolfram mit 5 % Rhenium und zum anderen aus Wolfram mit 26 % Rhenium. Der definierte Messbereich liegt zwischen 0 °C und 2320 °C. Der verwendete Drahtdurchmesser beträgt 200 μm . Die beiden Enden der Drähte wurden in einer Tantallasche mit einem Punktschweißgerät verschweißt. Die Tantallasche kann an die Seite des Emitters geklemmt werden; durch das Pressen entsteht ein guter Wärmekontakt. In Abbildung 5.6 wird das Bild eines Heizers gezeigt. Auf diesem ist auch die Position des Thermoelementdrahtes angedeutet. Abbildung 5.5 zeigt die gemessene Temperatur in Abhängigkeit von der Heizerleistung.

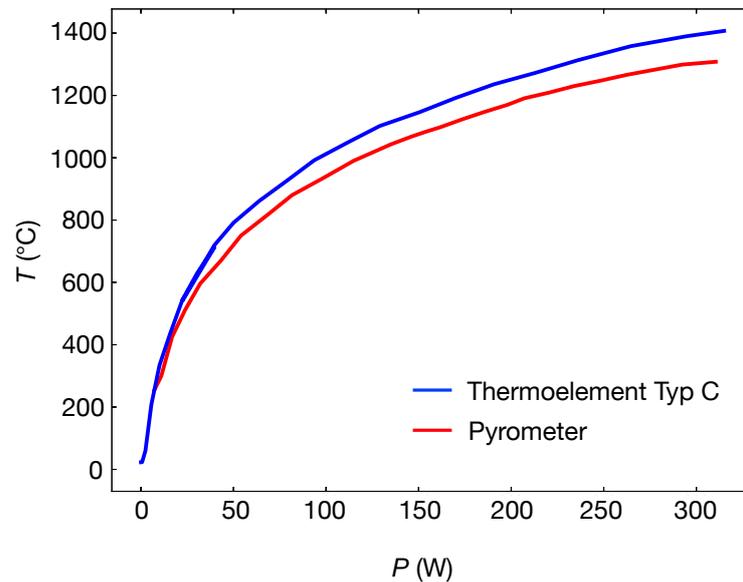


Abbildung 5.5: Temperaturmessung der Emittertemperatur in Abhängigkeit der Heizleistung des Heizers. Die Temperaturen wurden mit einem Pyrometer (rot) und einem Thermoelementdraht Typ C (blau) an der gleichen Messposition gemessen. Der wachsende Unterschied wird der Veränderung der Emissivität des Emitters zugeschrieben.

Während der Messung wurde gleichzeitig mit einem Pyrometer und einem Thermoelementdraht gearbeitet. Der Messpunkt ist in beiden Fällen die Außenseite des Emitters (s. Abbildung 5.6). Die Messkurve des Pyrometers beginnt erst bei 250 °C, dem unteren Messlimit des Pyrometers. Bei niedrigen Heizleistungen zeigen der Thermoelementdraht und der Pyrometer ähnliche Temperaturen an, während bei hohen Heizleistungen die Differenz der gemessenen Temperaturen mehr als 100 °C beträgt. Setzt man 1300 °C und 1400 °C in die Richardson-Dushman-Gleichung ein, ergibt sich bei konstantem Strom und konstanter Richardson-Dushman-Konstante ein Austrittsarbeitsunterschied von ca. 0.2 eV. Der Temperaturfehler kann nur behoben werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der Emissivität des Emittermaterials bekannt ist, oder wenn die Thermoelementdrähte nur sehr wenig Wärme ableiten. Diese Erkenntnis wird auch bei den Messungen der Austrittsarbeiten in Kapitel 6 beachtet.

5.4 Das Hezelement

Das Kernelement des experimentellen Aufbaus ist der Heizer. Er erlaubt hohe Temperaturen in einer kühlen Umgebung mit guter Messbarkeit der variabel einsetzbaren Emitters. Zwei der verwendeten Heizer sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Der linke Heizer ist selbstgebaut der rechte ist ein modifizierter kommerzieller Heizer. Die Emittterplatte ist austauschbar, um verschiedene Emitttermaterialien in einem TEG zu testen. Sie wird mit Tantallaschen über einem Filament geklemmt. Das Filament ist eine

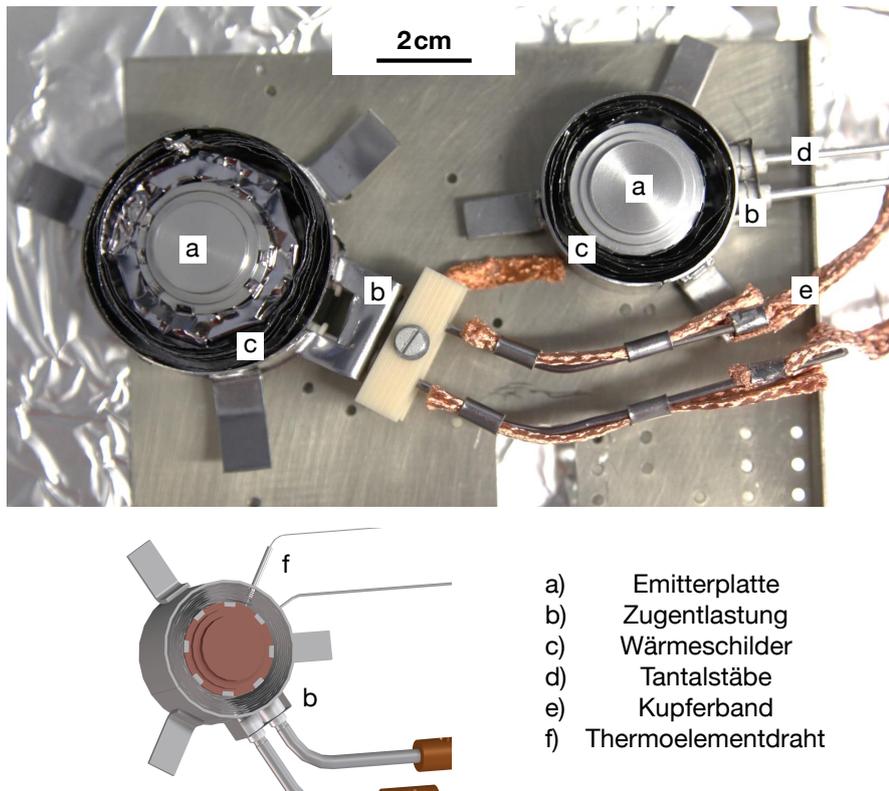


Abbildung 5.6: Kameraaufnahme zweier Heizer und eine gerenderte Aufnahme aus der CAD-Zeichnung. Links ist ein komplett selbstgebauter Heizer zu sehen, dieser hat einen größeren Innenraum für größere Filamente und dadurch ein homogeneres und leistungsstärkeres Heizverhalten als der rechte Heizer. Dieser ist ein modifizierter kommerzieller Heizer. Die CAD-Zeichnung zeigt die Position der Temperaturmessstelle.

Tantalfolie oder eine Wolframpule, die die Emitterplatte über Wärmestrahlung heizt. Diese indirekte Heizmethode erlaubt, den Emitterstrom unabhängig vom großen Heizstrom messen zu können. Die Wolframpule kann potentiell höhere Temperaturen erreichen, vergleicht man die Schmelztemperatur und den Dampfdruck, allerdings kristallisiert Wolfram bei 1600 °C und kann anschließend nicht wiederverwendet werden, da jede mechanische Erschütterung ein Zersplittern verursachen kann [67].

Die hier verwendete Tantalfolie hat eine Dicke von 5 µm - 25 µm, wobei sich die 15 µm- dicke Folie als bevorzugte Wahl herausstellt. Sie kann leicht mit Hilfe eines Punktschweißgerätes an die Stromzuführungen geschweißt werden. Dies erleichtert die Reparatur des Heizers. Eine Folie hat zusätzlich den Vorteil, dass die Emitterplatte homogener geheizt werden kann.

Die Stromzuführungen sind 2 mm dicke Tantalstäbe, die mittels Al₂O₃-Röhrchen vom Heizerkörper isoliert sind. Die Tantalstäbe sind an dicke Kupferbänder gekrimpt und so an Kupferdurchführungen aus dem Vakuum geführt. Die abgeführte Wärme ist groß genug, die Kupferdurchführungen an der Außenseite heiß genug werden zu lassen, so dass sie ein Sicherheitsrisiko darstellen. Lüfterkühler aus Aluminium sind jedoch ausreichend, um die

Temperatur weit genug abzusenken.

Der Heizerkörper besteht aus 1 mm dickem Tantalblech. Die Grundform ist dem kommerziellen Heizer nachempfunden. Zwischen dem Sockel (auf welchem der Emitter montiert wird) und der Außenwand werden 20 dünne Wärmeschilder aus Tantal angebracht. Diese sind an der entsprechenden Stelle perforiert damit die Tantalstäbe und der Thermoelementdraht in den Innenraum beziehungsweise den Emitter gelangen. Da der Innenraum größer ist, können im selbstgebauten Heizer größere Filamente verwendet werden. Die Verbindungen des Sockels zum Heizergehäuse sind als verdünnte Stäbe ausgeführt, um den Wärmeübertrag zu minimieren. Der Thermoelementdraht wird mit einer der Tantalaschen an die Emitterplatte geklemmt. Am Außengehäuse befindet sich außerdem noch eine Zugentlastung für die Tantalstäbe, um die mechanische Belastung beim Montieren zu minimieren.

Diese Heizer wurden bis 1750 °C getestet (abhängig von der Robustheit des Filaments). Im Gesamtaufbau kann trotz der hohen Temperaturen eine Temperatur von unter 80 °C an den Piezomodulen und den Permanentmagneten gewährleistet werden.

5.5 *In-situ* Abstandskontrolle

Der Abstand zwischen den Elektroden im TEG beeinflusst die Raumladung maßgeblich. Es ist theoretisch möglich einen TEG ohne Gitter zu betreiben, falls der Abstand zwischen Emitter und Kollektor zwischen 1 μm und 3 μm beträgt [68]. Die Elektronen befinden sich bei solchen kleinen Abständen nur eine sehr kurze Zeit in der Lücke. Somit reduziert sich die Anzahl an Ladungsträgern pro Distanz und Zeit und damit auch das Raumladungspotential. Solche Abstände sind besonders über größere Flächen experimentell nur sehr schwer realisierbar, da nicht nur der Abstand, sondern auch die Planparallelität der Elektroden gewährleistet werden muss. In einem Triodensetup verringert der Abstand zwischen den Elektroden das Gitterpotential, welches benötigt wird, um die Raumladung zu unterdrücken. Eine gute Kontrolle über den Abstand wird im Abbildung 5.2 gezeigten Setup durch die Verwendung von drei Piezomodulen ermöglicht. Diese kompensieren die einbaubedingte Verkippung der Elektroden und regulieren deren Abstand. Während des Aufheizens verändert sich der Abstand zwischen den Elektroden auf Grund der Wärmeausdehnung und der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Die drei Piezomodule wurden von der Physik Instrumente GmbH erworben. Sie haben einen Verfahrweg von 1 mm. Sie verfügen über einen Positionssensor und sind mit drei PID-Kontrolleinheiten stabilisiert. Die Piezomodule sind über den Emitter und die untere Platte, welche mit Federn aus Inconel an die Grundplatte befestigt sind, miteinander verbunden. Die Kalibrierung, beziehungsweise sorgfältige Wahl der PID-Parameter ist daher sehr wichtig in diesem gekoppelten System. Die Genauigkeit der Kalibrierung definiert die Positioniergenauigkeit. Die Regelung der einzelnen Piezomodule ist relevant, da schon bei kleinen Änderungen der Temperatur oder bei längerer Inbetriebnahme die Piezomodule ihre Verfahrsposition ändern.

Als besondere Schwierigkeit stellt sich die Regelung bei verschiedenen Temperaturen heraus, da die Kraft, die auf die Piezomodule wirkt, sich bei hohen Heizertemperaturen verändert

und damit auch die optimalen Regelparameter im Regelkreis. Dies führt zu Oszillationen der gekoppelten Piezomodule. Abbildung 5.7 zeigt die Oszillationen eines Piezomodules in einem Zeitfenster von 50 ms. Das Spitze zu Spitze Verhältnis beträgt 300 nm und ist damit geringer als die Planarität der Emitter- oder Kollektoroberflächen.

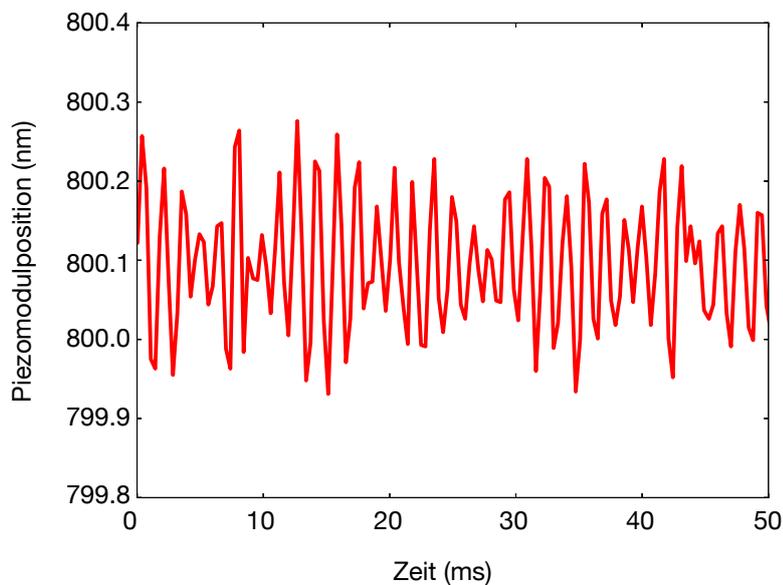


Abbildung 5.7: Positionsbestimmung eines Piezomoduls über einen kurzen Zeitraum. Das Piezomodul wurde vor Beginn der Messung um $800\mu\text{m}$ verfahren. Durch die aktive Dreifachregelung aller drei Piezomodule oszilliert das Gesamtsystem mit einer Spitze zu Spitze Amplitude von 300 nm.

Um experimentell den tatsächlichen Abstand zwischen Emitter und Kollektor, oder zwischen Emitter und Gitter, zu bestimmen, wird der Emitter auf Kontakt gefahren. Der Heizer liegt auf dem Al_2O_3 Trägerring auf und drückt damit nur mit seinem Eigengewicht auf den Rand des Gitters oder des Kollektors. Dies wird systematisch mit allen drei Piezomodulen durchgeführt. Anschließend ist der Emitter parallel ausgerichtet. Der Abstand wird kalibriert, indem die Piezomodule gleichzeitig in $1\mu\text{m}$ -Schritten in Richtung des Kollektors oder des Gitters verfahren werden. Der erste elektrische Kontakt wird als $0\mu\text{m}$ Abstand definiert. Unabhängig von den Piezomodulen kann der reale Abstand der Elektroden trotzdem variieren. Die Gründe dafür sind in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt.

Wenn die Elektroden fertigungsbedingt nicht perfekt planparallel sind kann der reale Abstand weiterhin in der Größenordnung von $10\mu\text{m}$ liegen. Dies ist abhängig von der Beschaffenheit der einzelnen Elektroden. Sind die Elektroden leicht konvex oder konkav geformt gibt es einzelne Bereiche, die wie kleine Hügel hervorstehen. Gibt es leitfähige Fasern (zum Beispiel beim Gitter) dann kann sich der reale Abstand deutlich ändern. Die Gitterelektrode ist für die Abstandsminimierung eine besondere Herausforderung, da das Gitter über eine große Fläche trotz großer Steifheit von Wolfram leicht durchhängt und durch thermische Ausdehnung dieser



Abbildung 5.8: Schematische Darstellung verschiedener Szenarien die zu einer effektiven Erhöhung des Abstandes der Elektroden führt. Durch die Kontaktmethode zur Abstandbestimmung können Konvexität, Konkavität oder Rauheit den mittleren Abstand der Elektroden beeinflussen.

Effekt deutlich verstärkt werden kann. Somit ist ein Abstand von nur wenigen Mikrometern bei einer Elektrodenfläche von 2.54 cm^2 nicht zu erreichen. Im raumladungsdominierten Regime ist die Stromdichte im TEG proportional zum inversen Abstandsquadrat [2]. Damit verhält sich die Stromdichte nicht linear zur Rauheit der Elektrode. Abstandsabhängige Messungen der Stromdichte werden in Kapitel 7 beschrieben.

5.6 Messaufbau

Zur elektrischen Charakterisierung des TEG werden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Die dazugehörige Verkabelung ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Emitter, Kollektor und Gitter sind jeweils an einen Keithley 2440 angeschlossen. Dieses ist ein SMU (engl. *Source-Measure-Unit*), welches gleichzeitig Strom und Spannung messen und anlegen beziehungsweise einspeisen kann.

Die Negativpole sind als elektrische Referenz miteinander verbunden. So kann die Spannung jeder Elektrode eingestellt und der Stromfluss in diese unabhängig von den anderen gemessen werden. Um Aufladungseffekte zu verhindern ist die Referenzleitung geerdet.

Der Kollektor wird von einem Kaltfinger direkt gehalten. Dieser ist mit einer elektrischen Leitung (Wolframdraht) verbunden und dient als stromführender Draht. Ein weiterer Draht ist direkt mit dem Kollektor in Kontakt und dient als Potentialkontakt in der Vierpunktmessung. Im Zweipunktmessmodus wird dieser Draht nicht verwendet.

Das Gitter ist mit vier Klemmkontakten justiert. Diese dienen gleichzeitig auch als elektrischer Kontakt. Die Spannung wird von beiden Seiten angelegt, um eine bessere Spannungsverteilung über das Gitter zu haben.

Die Emitterplatte sitzt direkt auf dem Heizergehäuse und ist damit auch direkt mit diesem elektrisch verbunden. Der Emitter ist damit über zwei am Gehäuse des Heizers befestigten Tantaldrähte elektrisch kontaktiert. Das Filament im Heizer ist von diesem über Al_2O_3 Röhrchen elektrisch entkoppelt. Der Minuspol der Heizung ist geerdet.

Die Thermoelementdrähte sind durch den guten Wärmekontakt an verschiedenen Stellen mit dem Aufbau (Emitter, Kollektor, Piezomodule, Magnete) elektrisch verbunden. Zwecks Auslesen der Temperaturen und Regelung der Temperatur werden verschiedene Eurotherm-

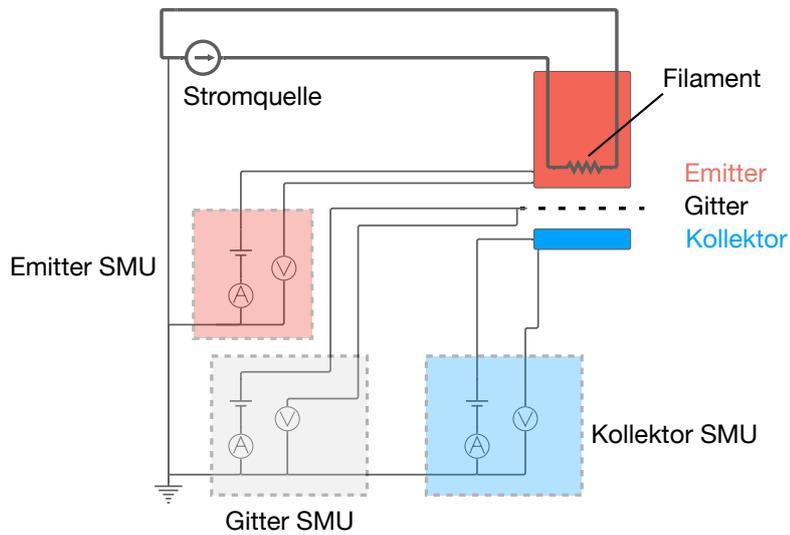


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Messprinzips in der Messkammer. Der Emitter, das Gitter und der Kollektor werden jeweils über eine SMU (im Zwei- und Vierpunkt Messverfahren) auf eine Spannung gesetzt und der entsprechende Stromfluss gemessen. Die Messgeräte sind zur elektrostatischen Referenz miteinander verbunden und geerdet. Die Stromquelle des Heizers ist vom Emitter elektrisch entkoppelt. Zur Vermeidung von elektrostatischer Aufladung aber ebenfalls geerdet.

module verwendet. Diese sind galvanisch von der Umgebung entkoppelt und stören damit den Messvorgang nicht. Ein Kameraaufnahme der Verkabelung ist in Abbildung 5.2 zu sehen.

AUSTRITTSARBEITSUNTERSUCHUNGEN FÜR VERSCHIEDENE EMITTER- UND KOLLEKTORMATERIALIEN

6

Ein effizienter Konvertierungsprozess erfordert Elektrodenmaterialien mit definierten Eigenschaften. Zum einen müssen die Austrittsarbeiten von Emitter und Kollektor aufeinander abgestimmt und der Anwendungsumgebung angepasst sein. Zum anderen muss der Emitter in der Lage sein genug Strom zu emittieren, sodass die erzeugte Leistung die thermischen Verluste kompensieren kann. In diesem Kapitel werden fünf verschiedenen Emittiermaterialien charakterisiert. Dabei wird bei jedem der gewählten Materialien auf verschiedene Eigenschaften Wert gelegt. Um die Leistungsfähigkeit des Konvertierungsprozesses zu untersuchen wird eine BaO:W-Kathode verwendet. Sie emittiert stabile und große Emissionsströme und hat eine niedrige Austrittsarbeit. Auf Grund der geringen Austrittsarbeit wird eine andere BaO:W-Kathode als Kollektor verwendet. Passend dazu werden als Emitter zwei Legierungen aus hochschmelzenden Metallen gewählt, die sich als Schweißelektrode bereits bewährt haben [69]. In diesem Kapitel werden auch die Vorteile eines Dünnschichtemitters diskutiert. Hierfür werden zwei Materialien untersucht: LaB₆ als bekanntes Emittiermaterial und SrNbO₃ als neues Material, das sich aus Simulationen als vielversprechend empfiehlt. Alle diese Materialien sind mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Setup untersucht worden. Im Folgenden werden einige wichtige Konzepte zur Bestimmung der Austrittsarbeit erläutert und anschließend die einzelnen Kathodenmaterialien diskutiert.

6.1 Einfluss der Richardson-Dushman-Konstante

Die Austrittsarbeit kann über die Richardson-Dushman-Gleichung (Gleichung 6.1) bestimmt werden. Der emittierte Strom wird bei verschiedenen Temperaturen im Sättigungsregime, also ohne Raumladung, gemessen. Der Kollektor und das Gitter sind dabei auf ein hohes Potential gesetzt. Die Richardson-Dushman-Gleichung lautet:

$$J = A_{RD}AT^2 e^{-\frac{\phi}{k_B T}} \quad (6.1)$$

Dabei ist J der gemessene Strom, A_{RD} die Richardson-Dushman-Konstante, A die Fläche der Kathode, ϕ die Austrittsarbeit und k_{B} die Boltzmann-Konstante. Der Herleitung der Richardson-Dushman-Gleichung folgend ist die Richardson-Dushman-Konstante definiert als:

$$A_{\text{RD}} = \frac{4\pi m_e k_{\text{B}}^2 e}{h^3} \approx 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2} \quad (6.2)$$

m_e steht hier für die Elektronenmasse, e für die Elementarladung und h für das Plancksche Wirkungsquantum.

Da diese Konstante nur von Naturkonstanten abhängig ist, sollte sie deshalb nicht vom Emittermaterial abhängig sein. Viele experimentelle Untersuchungen haben jedoch eine Abweichung dieser Konstante gezeigt [16]. Die Ursache dafür kann vielseitig sein und wird im Folgenden diskutiert.

Betrachtet man die thermische Emission aus Sicht der Quantenmechanik, so werden Elektronen aus einem Potentialtopf emittiert. Thermisch angeregt haben diese eine höhere potentielle Energie als der obere Rand des Potentialtopfes. Dieser Rand hat jedoch einen Einfluss auf das Reflexionsverhalten der Elektronen [70]. Dies gilt sowohl für das Verlassen des Emitters als auch für das Kondensieren in den Kollektor. Für Metalle wird der Anteil der reflektierten Elektronen auf 3 %-5 % errechnet [71]. Diese Reflexion wird in der Literatur oft mit dem Parameter λ_r bezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die effektive Emitterfläche. Die genaue Geometrie muss sorgfältig bestimmt werden, denn eine falsch bestimmte Emitterfläche kann auch zu einer effektiven Änderung der Richardson-Dushman-Konstante führen. Die effektive Emitterfläche kann auch reduziert sein, falls die Emitteroberfläche inhomogen ist und so nicht an jeder Stelle emittiert wird. Diese Effekte führen zu einer effektiven Verkleinerung der Richardson-Dushman-Konstante.

Die Herleitung der Richardson-Dushman-Gleichung geht von einer temperaturunabhängigen Austrittsarbeit aus. Dass die Austrittsarbeit aber tatsächlich temperaturabhängig ist, wird in [72] beschrieben. Wird ein Material erhitzt dehnt sich dieses aus und die größeren Atomabstände führen zu einer Veränderung der Potentiallandschaft im Festkörpergitter und damit auch zu einer Änderung der Austrittsarbeit. Im einfachsten Fall, in dem die Austrittsarbeit linear von der Temperatur abhängt, gilt:

$$\phi(T) = \phi_0 + \alpha T \quad (6.3)$$

Die Richardson-Dushman-Gleichung verändert sich damit zu

$$J = A_{\text{RD}} A T^2 e^{-\frac{\phi_0}{k_{\text{B}} T} - \frac{\alpha}{k_{\text{B}}}} = B T^2 e^{-\frac{\phi_0}{k_{\text{B}} T}} \quad \text{mit} \quad (6.4)$$

$$B = A_{\text{RD}} A e^{-\frac{\alpha}{k_{\text{B}}}} \quad (6.5)$$

Der lineare Anteil in der Austrittsarbeit verhält sich im gemessenen Strom also wie eine veränderte Richardson-Dushman-Konstante. Ist die Austrittsarbeit auch in nichtlinearer Art von der Temperatur abhängig, wird dies in der Stromcharakteristik entsprechend sichtbar.

Es kann für bestimmte Materialsysteme Abweichungen in der Herleitung der Richardson-Dushman-Gleichung und damit auch der Größe der Richardson-Dushman-Konstante geben. Mögliche Einflüsse der einzelnen Effekte werden für jedes hier untersuchte Materialsystem einzeln diskutiert. Wichtig für die Leistungsfähigkeit eines TEG ist die tatsächliche Austrittsarbeit bei der Arbeitstemperatur, da der Austrittsarbeitunterschied zwischen Emitter und Kollektor die Ausgangsspannung des TEG definiert. Für den Fall, dass die Richardson-Dushman-Konstante variiert, verändert sich die Austrittsarbeit nicht. Ist die Änderung der Richardson-Dushman-Konstante auf die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit zurückzuführen, hat die Austrittsarbeit einen anderen Wert als gemessen und beeinflusst so die Leistungsfähigkeit eines TEGs.

6.2 Mit Lanthanoxid dotiertes Wolfram

Wolfram spielt eine besondere Rolle als Kathodenmaterial in der Elektronenemission. Schon kurz nach der Entdeckung der thermionischen Emission hat sich Wolfram zum meist verwendeten Grundmaterial für Kathoden entwickelt [73]. Grund dafür ist vor allem die hohe Temperaturbeständigkeit und der niedrige Dampfdruck. Die Schmelztemperatur von Wolfram bei Atmosphärendruck liegt bei 3695 K und ist damit ausreichend hoch, um bei einer Austrittsarbeit von 4.5 eV genug Strom zu emittieren [74]. Wolfram ist zudem ein guter elektrischer Leiter und eignet sich als Feldemissionskathode. Jedoch oxidiert Wolfram in einer oxidierenden Atmosphäre bei hohen Temperaturen. Deshalb wird Wolfram ausschließlich im Vakuum oder unter Schutzgas eingesetzt.

Auf Grund der oben genannten Eigenschaften wird Wolfram beim Schweißen als nicht-schmelzende Elektrode verwendet. Schon früh wurde beobachtet, dass Wolfram, mit bestimmten Oxiden beschichtet oder dotiert, die Emissioncharakteristik ändert. Die Arbeitstemperatur verringert sich und die Stromdichte vergrößert sich. Diese Entdeckung war vor allem für Elektronenröhren relevant, da die Temperatur gesenkt und damit die Effizienz des Bauteils verbessert wurde [73].

Erfolgreich verwendete Oxide sind zum Beispiel BaO und Y_2O_3 . Besonders bariumhaltige oder cäsiumhaltige Oxide sind für Anwendungen, bei denen direkter Kontakt mit der Elektrode besteht, gesundheitsschädlich. Daher werden Wolframschweißanoden oft aus dotiertem Wolfram hergestellt. Mit ThO dotiertes Wolfram hat sich dabei als Legierung mit den besten Schweißigenschaften herausgestellt. Doch auch bei dieser Materialkomposition, die durch das ThO leicht radioaktiv ist, ist eine Gesundheitsgefährdung nicht auszuschließen.

Modere Elektroden sind mit La_2O_3 oder CeO dotiert [69]. Eine solche Kathode eignet sich potenziell auch für die thermionische Emission, da hohe Stromdichten und niedrige Austrittsarbeiten im Bereich der Feldemission bereits bestätigt sind. Die hier verwendete Kathode ist eine

mit Lanthanoxid (2% La_2O_3) dotierte Wolframkathode von der Plansee Metall GmbH. Diese wurde mit besonders kleinen Toleranzen gefertigt, um möglichst planparallel zu sein.

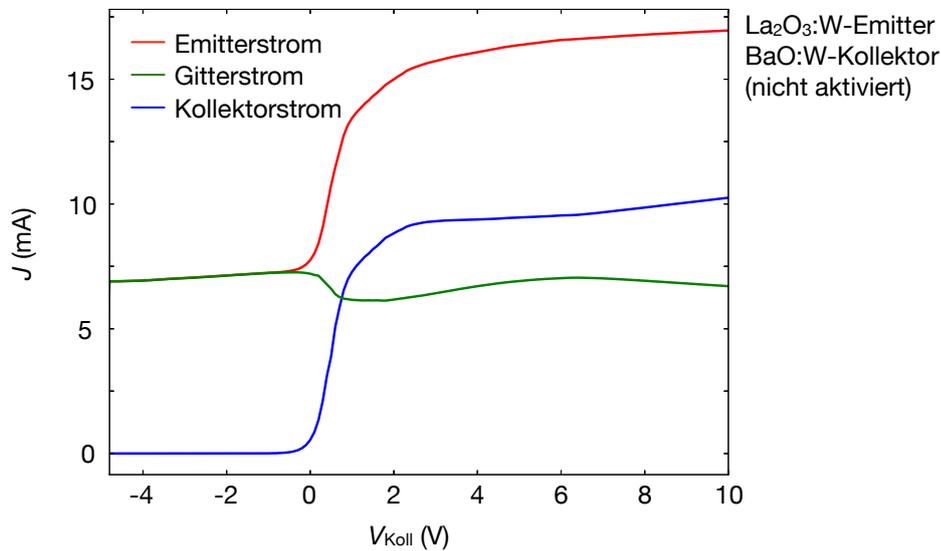


Abbildung 6.1: Messkurve des Emitter-, Gitter- und Kollektorstroms in Abhängigkeit der Kollektorspannung. Der Emitterstrom ist mit -1 multipliziert. Die Emittertemperatur beträgt $T_{\text{Em}} = 1310^\circ\text{C}$. Das Gitter ist auf $V_G = 6\text{ V}$ gesetzt.

Abbildung 6.1 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer La_2O_3 :W-Kathode mit BaO:W-Kollektor, welcher in dieser Messung nicht aktiviert war. Die Emittertemperatur beträgt 1310°C . Die Gitterspannung ist auf 6 V gesetzt, der Emitterstrom (rot) ist mit -1 multipliziert. Die Kollektorspannung wird durchgeföhren. Der Kollektorstrom (blau) ist bei negativen Spannungen verschwindend klein. Im Bereich um 0 V beginnt der Kollektorstrom exponentiell zu steigen bis die Vakuumenergien von Emitter und Kollektor auf gleicher energetischer Höhe sind und der Strom sättigt. Solange der Kollektor auf eine negative Spannung gesetzt ist, fliegen alle emittierten Elektronen ins Gitter, da an diesem eine positive Spannung anliegt. Der Gitterstrom (grün) entspricht daher dem emittierten Strom. Sobald der Kollektor auch Strom aufnimmt werden Elektronen, die vorher ins Gitter fliegen konnten vom Kollektor absorbiert und der Gitterstrom sinkt ein wenig. Der Emitterstrom (rot) wächst im selben Ausmaß, in dem Elektronen ins Gitter und den Kollektor aufgenommen werden. Im Sättigungsbereich ist die Emission nicht mehr raumladungsdominiert und der gemessene Strom kann mit der Richardson-Dushman-Gleichung (Gleichung 6.2) abgeglichen werden.

Diese Methode zur Bestimmung des Stromes ist für verschiedene Temperaturen durchgeföhrt worden. Abbildung 6.2 zeigt den emittierten Strom für verschiedene Emittertemperaturen. Der rote Graph zeigt eine Ausgleichskurve der Richardson-Dushman-Gleichung. In dieser Ausgleichskurve wurde sowohl die Austrittsarbeit als auch die Richardson-Dushman-Konstante angepasst. Die grüne Kurve ist eine Ausgleichskurve, bei der die Richardson-Dushman-Konstante

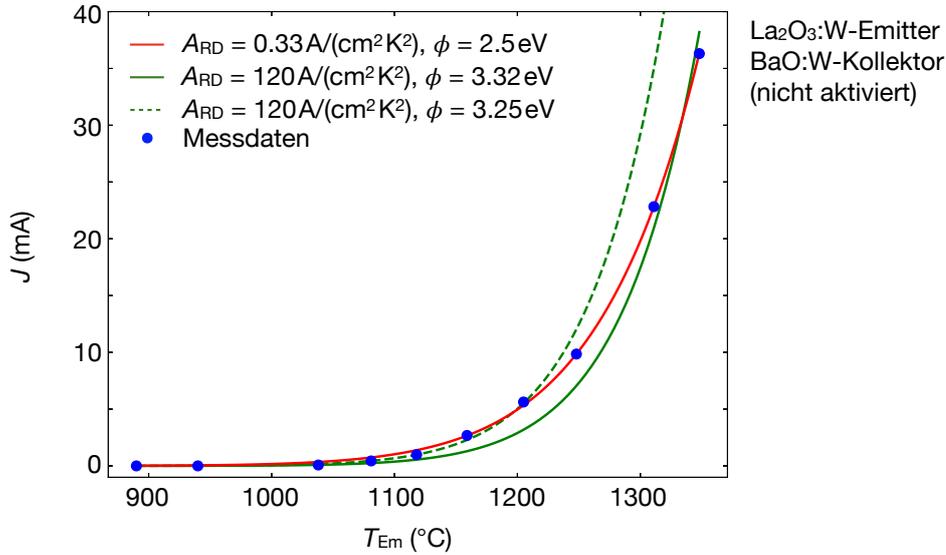


Abbildung 6.2: Emissionsstrom bei verschiedenen Emittertemperaturen. Die Messpunkte sind in blau dargestellt. Drei Regressionskurven nach der Richardson-Dushman-Gleichung sind in grün und rot dargestellt. Die entsprechenden Anpassungsparameter sind im Graphen aufgelistet. Die gestrichelte grüne Linie entspricht einer Anpassungskurve die nur Messpunkte bis 1200 °C berücksichtigt. Die durchgezogene grüne Kurve berücksichtigt alle Messpunkte.

auf $120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ gesetzt wurde und nur die Austrittsarbeit angepasst wurde. Die gestrichelte Linie ist bis 1200 °C an die Messpunkte angepasst.

Die Diskussion über die Form der Kurve greift auf Kapitel 6.1 zurück. Die Abweichung von der Standard Richardson-Dushman-Form (mit $A_{\text{RD}} = 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$) kann verschiedene Gründe haben. Eine Korrektur der Richardson-Dushman-Konstante um einen Faktor von circa 300 ist alleine durch Emissionsflächenkorrektur und Reflexion jedoch nicht zu begründen.

Bei längeren Betriebszeiten und hohen Temperaturen hat sich der Emissionsstrom systematisch verringert, bis er dem Emissionsstrom einer reinen Wolfram-Kathode entsprach. Bei hohen Temperaturen beginnt das Lanthanoxid zu evaporieren, bis nur noch reines Wolfram zurückbleibt. Anders als bei einer Dispenser-Kathode kann das darunter liegende Lanthanoxid nicht an die Oberfläche diffundieren und die Austrittsarbeit geht langsam in die von Wolfram über. Dies erscheint durch die Verringerung des Emissionsstroms schlüssig. Betrachtet man die Richardson-Dushman-Konstante als konstant und schreibt die Korrektur nur der chemischen Änderung der Austrittsarbeit zu, entspricht dies nach Gleichung 6.4 einer Änderungsrate von 0.5 meV K^{-1} . Die maximale erreichte Stromdichte mit einem La₂O₃:W-Emitter beträgt 112 mA cm^{-2} . Dieser Strom ist bei kurzen Messintervallen, solange das Lanthanoxid noch nicht abgedampft ist, durch die verwendete Geometrie des TEGs begrenzt.

6.3 Mit Zirkonoxid dotiertes Molybdän

Als zweites Material aus der Klasse der hochschmelzenden Metalle wurde ein mit Zirkonoxid dotierter Molybdänemitter gewählt (1.7% ZrO_2). Dieser wurde wie der La_2O_3 :W-Emitter von der Plansee GmbH bezogen. Analog zur oberen Analysemethode werden Ströme aus dem Sättigungsregime bei verschiedenen Temperaturen betrachtet und mit der Richardson-Dushman-Gleichung verglichen. Ein Datensatz ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der Unterschied zwischen der roten und der grünen Kurve, also ohne und mit fester Richardson-Dushman-Konstante, ist noch stärker ausgeprägt als beim La_2O_3 :W-Emitter.

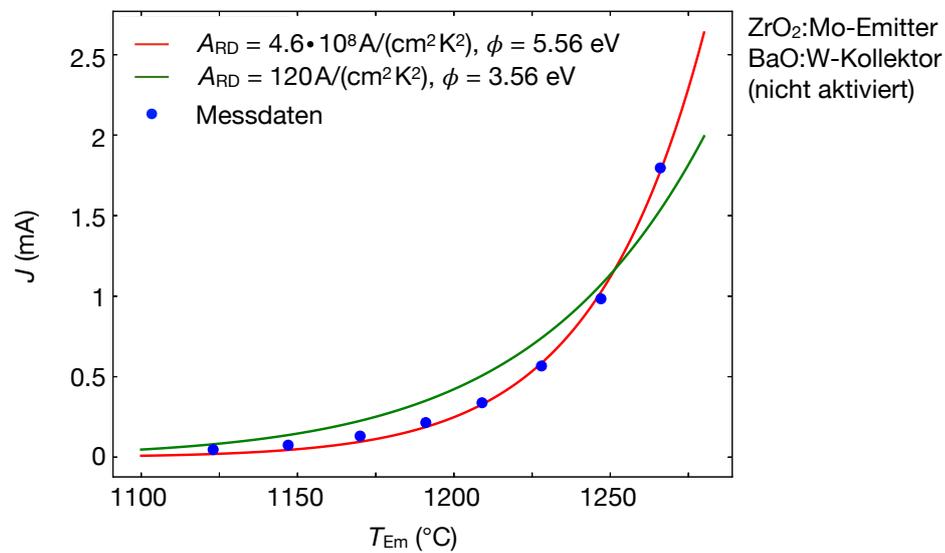


Abbildung 6.3: Emissionsstrom eines ZrO_2 :Mo-Emitters in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Die Messdaten sind in blau dargestellt. Die Anpassungskurven in rot (mit zwei Anpassungsparametern) und in grün (mit einem Anpassungsparameter).

Die Richardson-Dushman-Konstante liegt sechs Größenordnungen über der eigentlichen Konstante, daher haben die beiden Anpassungskurven einen Austrittsenergieunterschied von 2 eV. Um einen besseren Überblick über die mögliche Änderung der Austrittsenergie zu erhalten wird die Richardson-Dushman-Gleichung nach ϕ umgestellt. Daraus folgt:

$$\phi(T) = -k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{J}{A_{\text{RD}}AT^2} \right) \quad (6.6)$$

Nun wird jedem Messpunkt eine Austrittsenergie zugeschrieben mit $A_{\text{RD}} = 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$. Die daraus resultierenden Datenpunkte sind in Abbildung 6.4 in grün dargestellt. Die Austrittsenergie der Kathode sinkt bei steigender Temperatur. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Alle oben beschriebenen Effekte zur Veränderung der Richardson-Dushman-Konstante haben einen linearen Effekt auf die Veränderung der Austrittsenergie in Abhängigkeit von der Temperatur. Faktoren wie die wahre effektive Fläche oder Reflexion führen in Gleichung 6.6 zu einer positiven

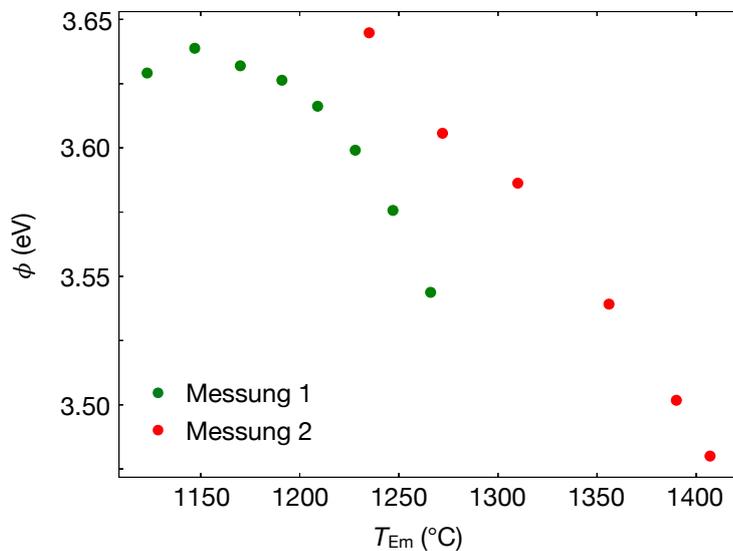


Abbildung 6.4: Austrittsarbeit des $ZrO_2:Mo$ -Emitters mit $A_{RD} = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{ K}^2)$ in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Messung 1 repräsentiert die umgerechneten Werte aus Abbildung 6.3. Messung 2 ist eine weitere unabhängige Messung.

Steigung. Es liegt in diesem Fall nahe, dass eine tatsächliche Änderung der Austrittsarbeit existiert, die zum Beispiel einer Kathodenaktivierung entspricht. Besonders die nichtlineare Abhängigkeit von der Temperatur deutet auf eine chemische Veränderung der Oberfläche hin.

In einer weiteren Messung ist der gleiche Emittter bei höheren Temperaturen gemessen worden (rote Datenpunkte in Abbildung 6.4). Der Aufheizvorgang wurde schneller durchgeführt als in der vorherigen Messung. Zwischen den beiden Messungen war die Vakuumkammer geöffnet worden, da nach der ersten Messung das Heizelement ausgetauscht wurde. Der Aktivierungsvorgang ist deutlich zu erkennen. Um den Aktivierungsvorgang weiter zu untersuchen, wurde eine dritte Messung durchgeführt. Bei einer Emittertemperatur von 1300 °C stabilisierte sich der Emissionsstrom nach einiger Zeit. Dies ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Im Austrittsarbbeitsplot ist nach der Stabilisierung keine weitere nennenswerte Veränderung der Austrittsarbeit zu sehen.

6.4 Dünnschichtemitter

Die bisher untersuchten Kathoden aus hochschmelzenden Metallen sind beide als Emitterplatten aus jeweils einem Material hergestellt worden. Dies hat verschiedene Vor- und Nachteile. Wird die Emitterplatte, wie bei dem hier vorgestellten Heizer, direkt von hinten über Wärmestrahlung erwärmt, entsteht die höchste Temperatur nicht auf der zum Kollektor gerichteten Oberfläche, sondern auf der Rückseite. Abhängig von der Dicke, Wärmeleitung und dem technischen Design kann ein nicht vernachlässigbarer Temperaturgradient von über 100 K entstehen. Bei Materialien

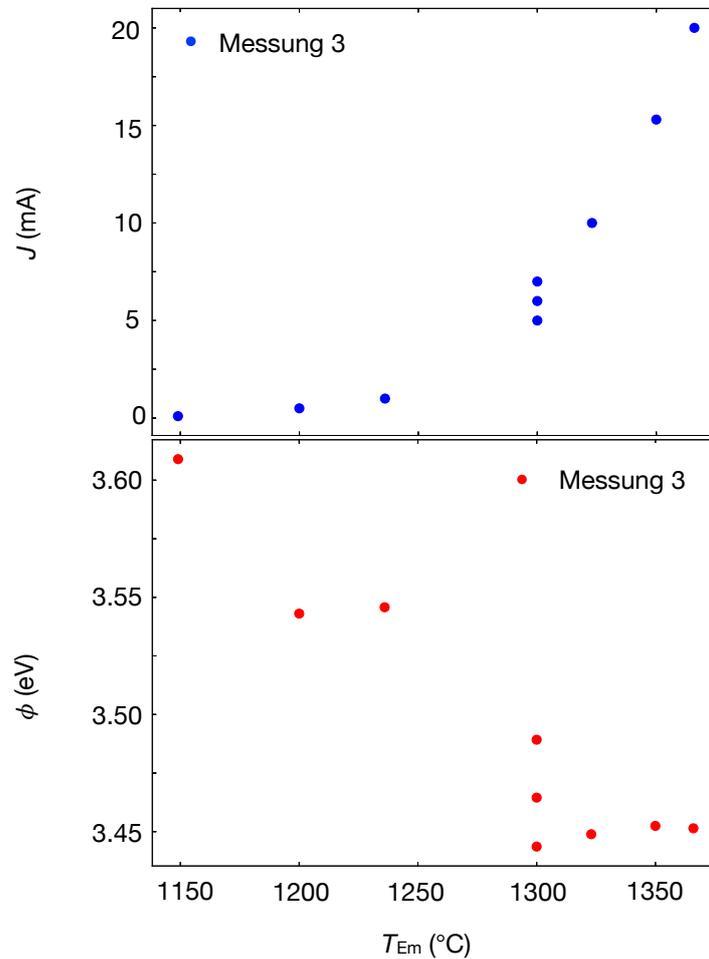


Abbildung 6.5: Emissionsstrom (blau) und Austrittsarbeit (rot, nach Gleichung 6.6) des $ZrO_2:Mo$ -Emitters in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Bei 1300 °C wurde so lange gewartet bis sich der Emissionsstrom stabilisiert hatte. Anschließend änderte sich auch die Austrittsarbeit nicht mehr.

welche Ionen emittieren beziehungsweise einen hohen Dampfdruck oder eine chemisch aktive Oberfläche haben, kann dieser Temperaturunterschied zu einer Beschädigung auf der Rückseite führen.

Dünnschichtemitter können einige dieser Probleme vermeiden. Die Trägerplatte kann aus einem sehr temperaturstabilen Material mit niedrigem Dampfdruck bestehen, zum Beispiel Tantal oder Wolfram. Diese Trägerplatte kann mit sehr kleinen Toleranzen gefertigt und mehrfach verwendet werden. Die Zahl der Fertigungsprozesse wird dadurch verringert. Diese können zudem, wie zum Beispiel bei Keramiken, sehr anspruchsvoll sein. Optisch transparente oder schlecht sinterbare Materialien können ohne Weiteres auf solch eine Trägerplatte aufgebracht und anschließend untersucht werden. Die Herausforderung ist eine Beschichtungsmethode zu wählen und geeignete Parameter zu finden, damit sich das zu untersuchende Material gut mit

der Trägerplatte verbindet.

6.4.1 Gepulste Laserdeposition

Gepulste Laserdeposition (PLD aus dem englischen „pulsed laser deposition“) wurde als Beschichtungsmethode für die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtkathoden verwendet. Sowohl LaB_6 - als auch SrNbO_3 - Dünnschichten wurden mit dieser Methode hergestellt. Eine schematische Zeichnung dieses Prozesses ist in Abbildung 6.6 dargestellt.

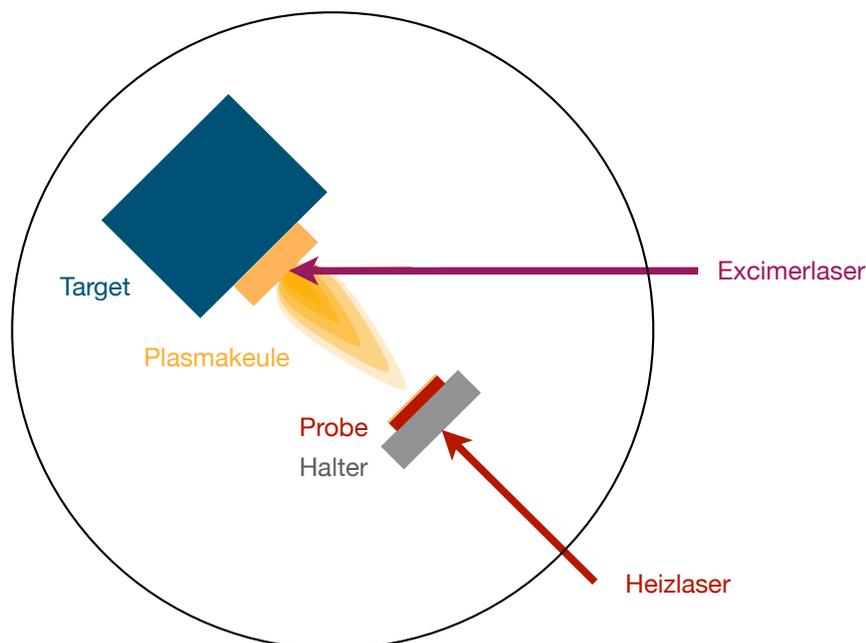


Abbildung 6.6: Schematische Zeichnung einer Anlage für gepulsten Laserdeposition. Es wird mit einem Kurzpuls-Excimerlaser vom Targetmaterial ablatiert. Anschließend bildet sich eine Plasmakeule. Eine geheizte Probe ist in der Plasmakeule positioniert. So kann das ablatierte Material kontrolliert auf der Probe aufgebracht werden. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer Vakuummkammer. Nach [75].

Ein KrF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm erzeugt einen 10 ns langen Kurzpuls. Dieser hochenergetische Kurzpuls (Pulsenergien sind typischerweise im Bereich von 1 J) erzeugt eine Plasmakeule aus dem Targetmaterial. Die Emitterplatte ist mit einem Abstand von 5 cm in der Mitte der Plasmakeule platziert. Die Anzahl der Pulse bestimmt die Menge des ablatierten Materials und damit die Dicke der Schicht. Diese Korrelation muss einmalig bestimmt werden. Für den TEG ist die genau Wachstumsrate allerdings nicht wichtig da Schichtdicken im Bereich von 1 μm gewachsen wurden und selbst eine Abweichung von 50 % die Materialeigenschaft im TEG nicht verändern sollte. Die Emitterplatte wird von hinten mit einem Halbleiterlaser (mit

einer Wellenlänge von 1.1 μm) geheizt, damit das ablatierte Material kristallisiert und besser auf der Emitterplatte haftet.

6.4.2 Lanthanhexaborid

Lanthanhexaborid ist ein häufig verwendetes Emittermaterial, das Anwendung in verschiedenen Bereichen findet, zum Beispiel in der Elektronenmikroskopie und der Elektronenstrahlolithographie [76]. Die besonderen Emissionseigenschaften von LaB_6 sind hochstromige und stabile Elektronenstrahlen bei hoher chemischer Stabilität. LaB_6 wird hauptsächlich als Feldemissionskathode verwendet. Dabei haben sich Emitter aus Einkristallspitzen als besonders robust und reproduzierbar bewiesen. Auch in der thermionischen Emission ist LaB_6 an verschiedenen Stellen untersucht worden, zum Beispiel [77], jedoch nicht großflächig und als Dünnschicht gewachsen. Die bereits vielfach experimentell bestätigte Austrittsarbeit von 2.7 eV-2.8 eV [78] macht LaB_6 als Emitter sehr attraktiv, da es im Vergleich zu BaO:W -Kathoden praktisch keine Ionenemissionsrate aufweist und dadurch deutlich wartungsärmer ist.

Die LaB_6 Dünnschichten wurden mittels gepulster Laserdeposition in Kooperation mit Iman Rastegar auf einen Tantalemitter gewachsen [62]. Die Wachstumsbedingungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Tabelle 6.1: Wachstumsparameter für die LaB_6 -Dünnschicht auf Tantal nach [62].

Parameter	Wert
Substratmaterial	Tantal
Substrattemperatur	450 °C (bei 100 % Emissivität)
Druck während des Wachstums	$1 \cdot 10^{-7}$ mbar
Anzahl Schüsse	10000
Ablationsfrequenz	5 Hz
Flussdichte	3.5 J cm^{-2}

Die genaue Wachstumscharakterisierung ist in [62] zu finden. Abbildung 6.7 zeigt den temperaturabhängigen Emissionsstrom mit zwei Ausgleichskurven sowie den oben beschriebenen Austrittsarbeitsplot mit einer Richardson-Dushman-Konstante von $A_{\text{RD}} = 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ (grün) und $A_{\text{RD}} = 39.3 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ (rot). LaB_6 zeigt auch als Dünnschichtemitter einen stabilen und reproduzierbaren Emissionsstrom. Die Austrittsarbeit steigt mit größer werdender Temperatur nur schwach, sodass Effekte wie Reflexion oder die Geometrie als Ursache in Frage kommen. Daher ist auch im Vergleich zu den bisher untersuchten Materialien die Richardson-Dushman-Konstante verhältnismäßig nahe an ihrem ursprünglichen Wert und somit konsistent mit Literaturdaten [79]. Die Austrittsarbeit einer LaB_6 -Dünnschicht, die als Kollektor verwendet wurde, konnte von Iman Rastegar bestätigt werden [62].

Messungen bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C bis 1300 °C führen zu einem sprunghaften Ändern der Austrittsarbeit. Anschließendes Untersuchen der Oberfläche des Emitters zeigen, dass LaB_6 systematisch abgedampft war. Der Dampfdruck und der Schmelzpunkt sind deutlich über den verwendeten Bedingungen, daher liegt nahe, dass LaB_6 auf Tantal keine ausreichend

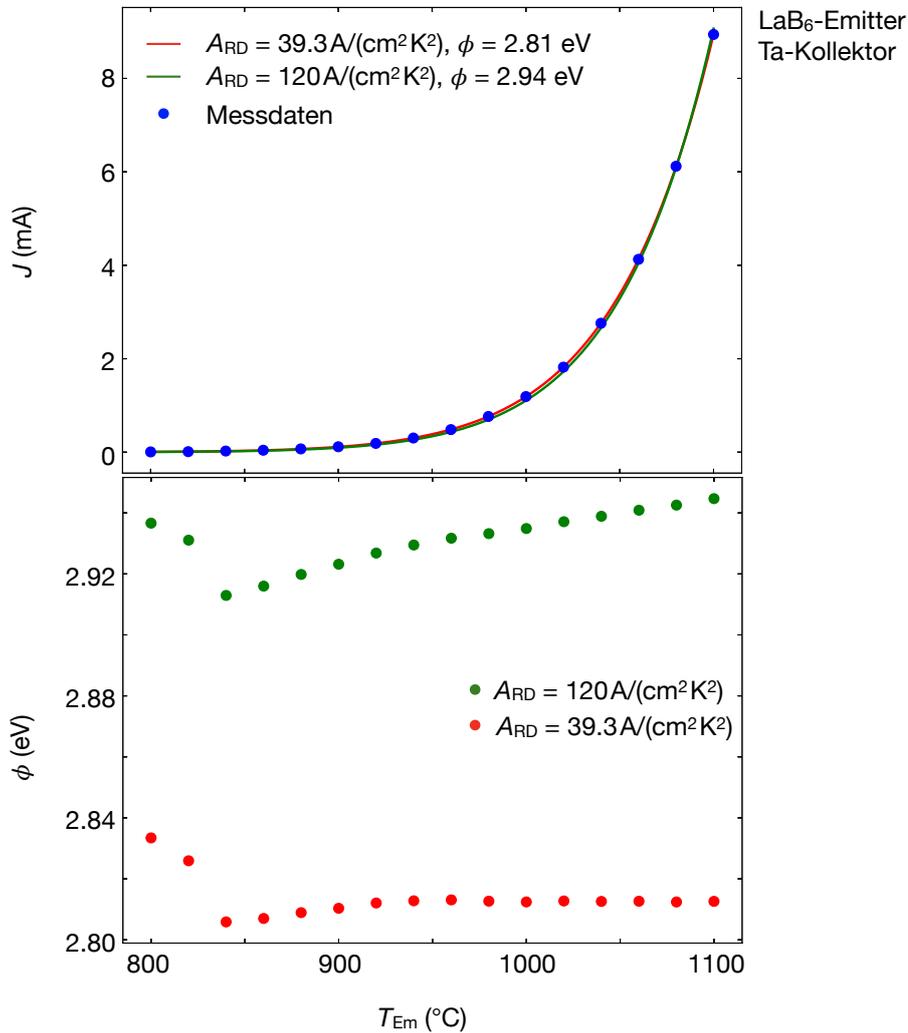


Abbildung 6.7: Darstellung des Emissionsstroms eines LaB₆-Dünnschichtemitters in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Die Messdaten sind in blau dargestellt. Die Anpassungskurven in rot (mit zwei Anpassungsparametern) und in grün (mit einem Anpassungsparameter). Im unteren Graphen ist die Austrittsarbeit nach Gleichung 6.6 für $A_{RD} = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{ K}^2)$ in grün und für $A_{RD} = 39.3 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{ K}^2)$ in rot dargestellt.

stabile Verbindung bildet. Diese Behauptung wird zusätzlich durch Untersuchungen von anderen Trägermaterialien unterstützt. Dabei wurde LaB₆ auf Lanthandotiertem und reinem Wolfram gewachsen. Die kritische Temperatur, bei welcher LaB₆ abdampft, hat sich je nach Basismaterial um circa 50 °C verschoben. Dieses Ergebnis wurde durch eine systematische Untersuchung von Belluci *et al.* [80] bestätigt. Dabei konnte die Verbindung zwischen LaB₆ und Tantal durch ein Femtosekunden-Laser oder durch Elektronenstrahlverdampfung deutlich verbessert werden. Somit ist LaB₆ als potentieller Kandidat für einen Hochstromemitter sehr vielversprechend. Da das Trägermaterial sehr gut und präzise gefertigt werden kann, können mit LaB₆ als Dünnschicht

sehr kleine Abstände ermöglicht werden. Dies ist zum Vergleich mit einem großflächig gesinterten LaB₆-Emitter nicht möglich.

6.4.3 Strontiumniobat

Moderne Rechenmethoden und eine hohe Rechenleistung von Computern erlauben eine immer zuverlässigere Vorhersage von Materialeigenschaften verschiedener Materialien. Eine Elektrode im TEG muss bestimmte Eigenschaften besitzen, damit der Konvertierungsprozess effizient ist. Die Austrittsarbeit ist dabei der wohl wichtigste Parameter, da dieser den Emissionsstrom und die Ausgangsleistung definiert. Eine gute theoretische Vorhersage der Austrittsarbeit ist damit essenziell, betrachtet man die Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Elemente im Periodensystem. Durch zusätzliche Randbedingungen kann die Auswahl deutlich eingeschränkt werden. Die Temperaturstabilität und die chemische Stabilität in einer oxidierenden Umgebung sind zum Beispiel weitere wichtige Parameter.

Konventionelle leitfähige Materialien, welche hochtemperaturstabil sind, haben meist eine Austrittsarbeit zwischen 3 eV und 5 eV [13]. Besonders für den Kollektor ist daher eine deutliche Reduzierung dieser bis auf 1 eV sinnvoll. Herkömmliche elementare Metalle haben höhere Austrittsarbeiten und die meisten sind nicht stabil genug bei entsprechenden Operationstemperaturen. Materialien mit besonderen elektronischen Eigenschaften sind daher mögliche Kandidaten. Die dafür ausgewählte Materialklasse sind die oxidischen Perowskite. Diese wurden in Zhang *et al.* [39] unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie untersucht.

Die Ergebnisse für einige dieser Materialien zeigen starke Variationen in der Austrittsarbeit. Ein ABO₃-Perowskit ist kubisch raumzentriert und somit alternieren die AO- und BO₂-Lagen entlang der kristallographischen Hauptachsen. Je nach Oberfläche enden diese in einer AO- oder BO₂-Schicht, die Austrittsarbeitendifferenz beider Terminierungen kann mehr als 2 eV betragen. Die Austrittsarbeit verschiedener Materialien und Terminierungen variiert über einen sehr großen Bereich und zeigt damit, wie variabel einsetzbar diese Materialklasse ist.

Um verschiedene dieser Materialien untersuchen zu können, müssen diese epitaktisch auf passende Substrate gewachsen werden. Die Emittergrundplatte besteht aus einem hochschmelzenden Metall wie Tantal oder Wolfram. Es ist in der Regel nicht möglich auf diesen Substraten epitaktisch genau zu wachsen. Daher wird ein Material gewählt, welches eine geringe Austrittsarbeit hat und eine kleine Differenz zwischen den beiden Oberflächenterminierungen aufweist. Somit kann es potenziell auch eine niedrige Austrittsarbeit haben, wenn es polykristalin gewachsen wird. SrNbO₃ ist hier die bevorzugte Wahl, da es neben den oben genannten Eigenschaften auch gute elektrische Leitfähigkeit hat [81]. Bisher wurde SrNbO₃ noch nicht experimentell auf seine Emissionseigenschaften untersucht. SrNbO₃ wurde auch von Jacobs *et al.* [82] als möglicher guter Elektronenemitter vorgeschlagen. Das Wachstum wurde in Kooperation mit Wolfgang Voesch durchgeführt, die entsprechenden Wachstumsparameter sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Eine Kameraaufnahme des beschichteten Emitters im Probenhalter ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die dunkelrote Farbe ist typisch für SrNbO₃

Tabelle 6.2: Wachstumsparameter für die SrNbO₃-Dünnschicht auf Tantal.

Parameter	Wert
Substratmaterial	Tantal
Substrattemperatur	460 °C (bei 100 % Emissivität)
Druck während des Wachstums	$5 \cdot 10^{-7}$ mbar
Anzahl Schüsse	5000
Ablationsfrequenz	5 Hz
Flussdichte	2 J cm^{-2}

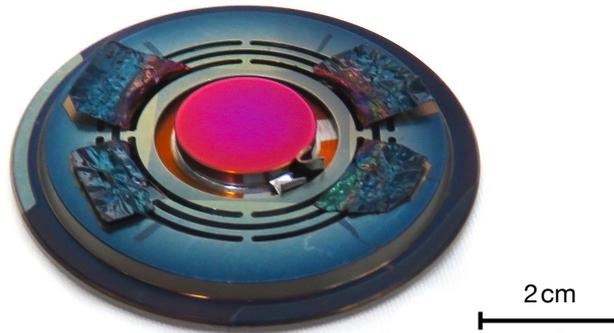


Abbildung 6.8: Kameraaufnahme des mit SrNbO₃ beschichteten Ta-Emitter. Dieser ist in einem Probenhalter montiert. Die dunkelrote Farbe ist typisch für SrNbO₃.

Die gewählten Wachstumsparameter führen zu einer leichten Abweichung der Stöchiometrie, die für PLD gewachsenes Sr_{1-x}NbO₃ nicht ungewöhnlich ist [83]. Der Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Emittertemperatur ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

Der typische exponentielle Anstieg des Emissionsstroms ist sichtbar. Ähnlich wie bei ZrO₂:Mo steigt der Emissionsstrom schneller als durch die Richardson-Dushman-Gleichung vorhergesagt wird. Die daraus resultierende Änderung der Austrittsarbeit ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

Mit steigender Temperatur flacht sich die Änderung der Austrittsarbeit ab. Bei 900 °C wurde gewartet bis der Emissionsstrom stabil war, anschließend blieb die Austrittsarbeit zwischen 900 °C und 950 °C konstant. Oberhalb von 980 °C kommt es zu einer sprunghaften Änderung der Austrittsarbeit um 0.1 eV, was einer Verringerung des Emissionsstromes entspricht. Bei anschließendem Abkühlen blieb die erhöhte Austrittsarbeit erhalten.

Die tatsächliche Ursache dieses Verhaltens muss durch eine intensivere Studie des Materials gefunden werden. Dennoch sollen mögliche Mechanismen hier angesprochen werden. Während des Aufheizens kann es zu Sauerstofffehlstellen kommen, die Einfluss auf die Austrittsarbeit haben können. Deshalb wird PLD-gewachsenes SrNbO₃ typischerweise in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1000 °C ausgeglüht, um diese Fehlstellen aufzufüllen [83]. Diese Fehlstellen und weiteres selektives Verdampfen von zum Beispiel SrO kann zu einer Oberflächenrekonstruktion bei der Sprungtemperatur führen. Beim Abkühlen wird das fehlende Element nicht mehr zugeführt und die Oberflächenrekonstruktion bleibt stabil.

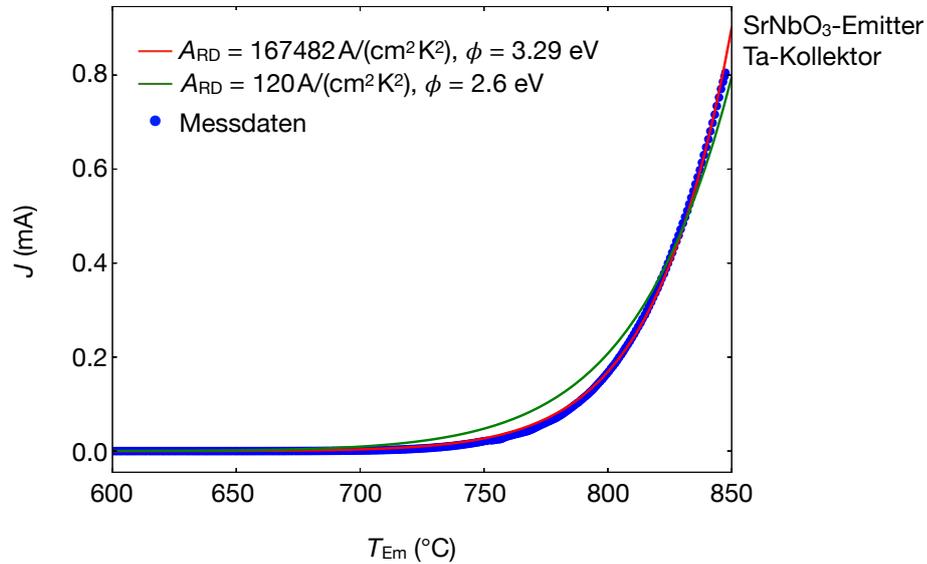


Abbildung 6.9: Emissionsstrom eines SrNbO₃-Dünnschichtemitters in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Die Messdaten sind in blau dargestellt. Die Anpassungskurven in rot (mit zwei Anpassungsparametern) und in grün (mit einem Anpassungsparameter).

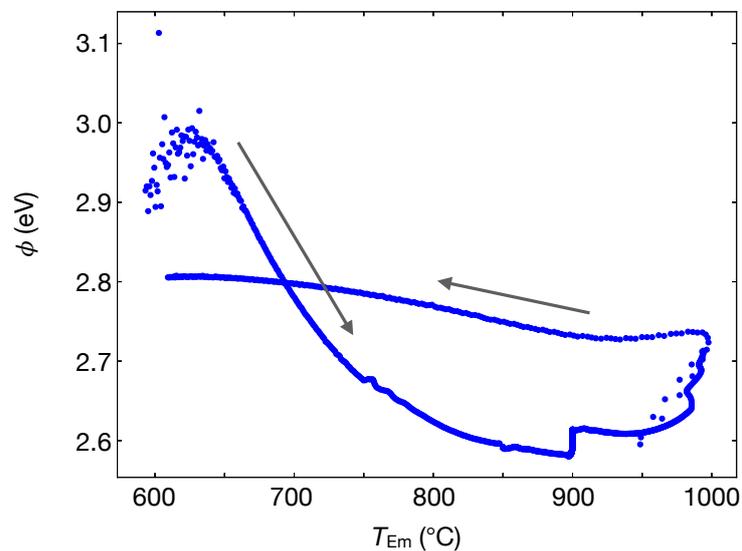


Abbildung 6.10: Austrittsarbeit von SrNbO₃ nach Gleichung 6.6 in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Beim Aufheizen zeigt die Austrittsarbeit ein anderes Verhalten als beim Abkühlen. Bei 900 °C wurde gewartet bis sich der Emissionsstrom stabilisiert hat. Bei 980 °C kommt es zu einer sprunghaften Änderung des Emissionsstroms und damit auch zu einer Austrittsarbetsänderung.

Trotz der bleibenden Unklarheiten über die Ursachen des exotischen Emissionsverhalten zeigt SrNbO_3 eine niedrige Austrittsarbeit von 2.6 eV und liegt damit sogar unterhalb von LaB_6 . Gerade im Bereich zwischen $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt SrNbO_3 einen stabilen Emissionsstrom. Nach dem Emissionsprung, der bei $980 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $990 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet, ist die Austrittsarbeit wieder stabil. Bei höheren Temperaturen beginnt das SrNbO_3 abzukondensieren, was ähnlich wie bei LaB_6 an der Beschichtungsmethode liegen kann.

6.5 Bariumoxid-Wolfram Kathode

Bariumoxid ist ein elektrischer Dipol; befindet sich dieser auf einer Wolframoberfläche wird die Austrittsarbeit um ca. 2 eV reduziert [7]. Lediglich Cäsiumoxid hat einen stärkeren Effekt auf die Austrittsarbeitserniedrigung. Bariumoxidkathoden werden in vielen Anwendungen verwendet und gelten als *State-of-the-Art*-Kathoden. Da BaO bei den Anwendungstemperaturen langsam abdampft wird BaO in eine Wolframmatrix imprägniert. So bildet sich ein BaO -Reservoir, aus dem BaO systematisch an die Oberfläche diffundieren kann. Dadurch wird die Laufzeit einer solchen Kathode auf über $10\,000 \text{ h}$ erhöht. Die hier verwendete $\text{BaO}:\text{W}$ -Kathode ist von HeatWave Labs Inc. produziert worden. Die zugehörige Emissionscharakteristik in Abhängigkeit der Kathodentemperatur ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Kathode wurde über mehrere Messzyklen aktiviert, in denen die Reproduzierbarkeit der Emissionscharakteristik sichergestellt wurde.

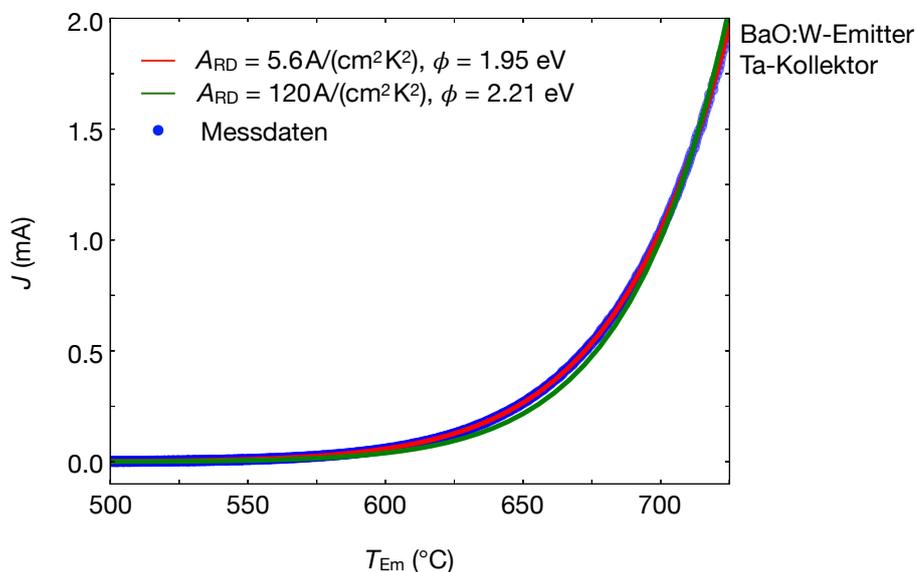


Abbildung 6.11: Emissionsstrom einer $\text{BaO}:\text{W}$ -Kathode in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Die Messdaten sind in blau dargestellt. Die Anpassungskurven in rot (mit zwei Anpassungsparametern) und in grün (mit einem Anpassungsparameter).

Auch hier weicht die Richardson-Dushman-Konstante von den ursprünglichen $120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ ab, die gemessene Größe deckt sich jedoch mit Literaturwerten [84]. Betrachtet man den Emissionsstrom für zunehmende Temperaturen, dann ist im oberen Graphen von Abbildung 6.12 eine Abweichung von der Richardson-Dushman-Gleichung zu erkennen. Im unteren Graphen der Abbildung 6.12 wird diese Abweichung durch eine Änderung der Steigung der Austrittsarbeit sichtbar. In diesem Bereich wird das Raumladungspotential stärker, welches effektiv die Austrittsarbeit erhöht.

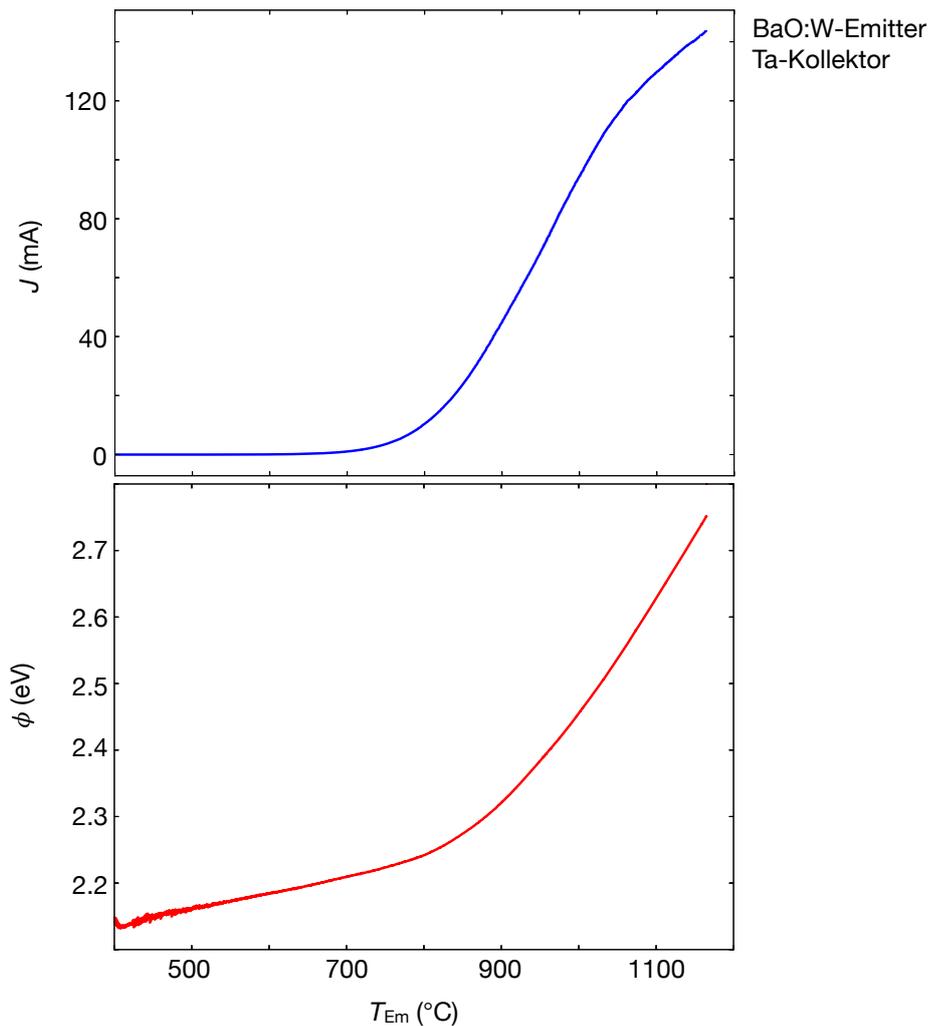


Abbildung 6.12: Emissionsstrom (blau) und Austrittsarbeit (rot, nach Gleichung 6.6) der BaO:W-Kathode in Abhängigkeit der Emittertemperatur. Der Emissionsstrom zeigt für hohe Temperaturen eine klare Abweichung von der Richardson-Dushman-Gleichung. Dies ist auch durch ein stetiges Steigen der Austrittsarbeit zu erkennen. In dieser Geometrie steigt das Raumladungspotential bei den verwendeten Stromdichten, was einer effektiven Erhöhung der Austrittsarbeit entspricht.

Durch Abstandsminimierung konnten mit dieser Kathode Stromdichten von bis zu 1 A cm^{-2}

gemessen werden (siehe Kapitel 7). Die niedrigen Austrittsarbeitswerte und die großen möglichen Stromdichten machen die BaO-Kathode zu einer guten Referenz, um die Leistungsfähigkeit des TEG zu untersuchen.

6.6 Kollektormaterialien

Das Kollektormaterial spielt eine besonders wichtige Rolle im Konvertierungsprozess, denn für einen effizienten TEG in einer anwendungsorientierten Umgebung sollte die Austrittsarbeit deutlich unter 2 eV liegen. Abseits von Cs-TEGs (siehe Kapitel 2) gibt es bisher noch kein Material, das mit einer so niedrigen Austrittsarbeit erfolgreich und reproduzierbar in einem TEG getestet wurde. Deshalb wird hier eine BaO:W-Kathode als Kollektor verwendet, diese erlaubt es, in Kombination mit einem entsprechenden Emittiermaterial, Leistung zu erzeugen. Zusätzlich zur Demonstration, dass tatsächlich Leistung generiert wird, kann auch zu Studienzwecken ein Kollektor mit einer höheren Austrittsarbeit verwendet werden. Durch Anlegen einer positiven Spannung kann eine niedrige Austrittsarbeit simuliert und die Grundlagen des Konvertierungsprozesses untersucht werden. In dieser Arbeit wurde neben dem BaO:W-Kollektor auch ein Ta-Kollektor verwendet. Die Bestimmung der Kollektoraustrittsarbeit erfolgt im Vergleich zur Emittieraustrittsarbeit und wird im Folgenden genauer beschrieben.

6.6.1 Austrittsarbeitsbestimmung der Kollektormaterialien

Der Strom, welcher den Kollektor erreicht, kann durch folgende Gleichung angegeben werden:

$$J_{\text{Koll}} = \begin{cases} A_{\text{RD}} A T_{\text{Em}}^2 e^{-\frac{\phi_{\text{Koll}} - V}{k_{\text{B}} T_{\text{Em}}}} & \text{falls } V \leq \phi_{\text{Koll}} - \phi_{\text{Em}} \\ A_{\text{RD}} A T_{\text{Em}}^2 e^{-\frac{\phi_{\text{Em}}}{k_{\text{B}} T_{\text{Em}}}} & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.7)$$

Dabei ist V die angelegte Spannung. Der Maximalstrom hängt nur von der Emittieremperatur und der Emittieraustrittsarbeit ab. Die x-Achsenposition des exponentiellen Anstiegs ist abhängig von der Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Elektroden. Daher kann mit dieser Gleichung, bei bekannter Emittieraustrittsarbeit, die Kollektoraustrittsarbeit bestimmt werden. Diese Gleichung ist nur im Richardson-Dushman-Regime gültig, da Raumladungseffekte nicht berücksichtigt werden. Die verwendete Analyseverfahren folgt der von Wolfgang Voesch entwickelten Methode [26], welche hier kurz beschrieben wird. Die Messwerte einer Strom-Spannungskennlinie, wie sie beispielsweise in Abbildung 6.13 dargestellt ist, können erzeugt werden, indem die unbekannte Austrittsarbeitsverteilung mit allen möglichen Stromkennlinien multipliziert wird. Andersrum betrachtet: Für eine ideale Kennlinie besitzt der Vektor, der die Austrittsarbeitsverteilung repräsentiert, nur einen Eintrag der sich von 0 unterscheidet. Wird dieser mit allen möglichen Stromkennlinien multipliziert, so wird genau die ideale Kennlinie dargestellt. Also

$$\mathbf{m}(V) = \mathcal{M} \cdot \mathbf{f} \quad (6.8)$$

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} J_{\text{Koll}}(V_0, \phi_0) & \cdots & J_{\text{Koll}}(V_n, \phi_0) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{\text{Koll}}(V_0, \phi_n) & \cdots & J_{\text{Koll}}(V_n, \phi_n) \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

$$\text{mit } V_0, \dots, V_n = V_{\text{mess,min}} \text{ bis } V_{\text{mess,max}} \quad (6.10)$$

$$\text{und } \phi_0, \dots, \phi_n = eV_{\text{mess,min}} \text{ bis } eV_{\text{mess,max}} \quad (6.11)$$

Der Parameter \mathbf{m} ist hier der Messdatenvektor und \mathbf{f} die Austrittsarbeitsverteilung. Wird die Emitteraustrittsarbeit auf 0 eV gesetzt, so entspricht ϕ_n einer Kollektoraustrittsarbeit. Der gesuchte Vektor ist die Austrittsarbeitsverteilung. Deshalb wird nach \mathbf{f} umgestellt, indem \mathcal{M} invertiert und von links an beide Seiten multipliziert wird. Damit ergibt sich für die Austrittsarbeitsverteilung:

$$\mathbf{f} = \mathcal{M}^{-1} \cdot \mathbf{m} \quad (6.12)$$

Ein Beispiel für diese Auswertungsmethoden ist in Abbildung 6.13 gegeben. Da Oberflächen nie perfekt homogen sind, kann die Austrittsarbeit an verschiedenen Stellen auf der Oberfläche unterschiedlich sein. Dies gilt für beide Elektroden. Die Austrittsarbeitsverteilung kann diese Austrittsarbeitsvariationen wiedergeben. Das Maximum der Verteilung ist die Austrittsarbeit der am häufigsten vertretenen Austrittsarbeit auf der Oberfläche und wird als Austrittsarbeit des Kollektors definiert. Beim ersten Anstieg des Stroms (niedrige Emissionsströme) kann es zu einem numerischen Artefakt kommen, dies ist in manchen Auswertungen sichtbar, hat aber keine physikalische Relevanz.

6.6.2 Kollektoren

Da Bariumoxidkathoden eine niedrige Austrittsarbeit haben und außerdem vielfach getestet worden sind, wurde eine BaO:W-Kathode als Kollektor verwendet. Die BaO:W-Kathode muss aktiviert werden um eine niedrige Austrittsarbeit zu haben, weshalb auch der Kollektor heizbar ist.

Abbildung 6.13 zeigt eine Strom-Spannungskennlinie (blau) des Kollektors für einen nicht-aktivierten Kollektor (oberer Graph) und eine Strom-Spannungskennlinie (blau) für einen aktivierten Kollektor (unterer Graph). In beiden Fällen wurde ein La₂O₃:W-Emitter verwendet. Die Austrittsarbeitsverteilung ist in orange dargestellt. Das Maximum der Verteilungen liegt bei $\Delta\phi = 0.35$ eV für den nicht aktivierten Kollektor und bei $\Delta\phi = -1.05$ eV für den aktivierten. Um das Verteilungsmaxima zu finden wurde eine Gaussverteilungskurve an die Austrittsarbeitsverteilung angepasst. Dies ist im oberen Graphen in rot dargestellt.

Die Kollektoraustrittsarbeit verschiebt sich um 1.4 eV im Verhältnis zum Emitter. Die Größe des Stroms unterscheidet sich um einen Faktor 10 zwischen den beiden Messungen,

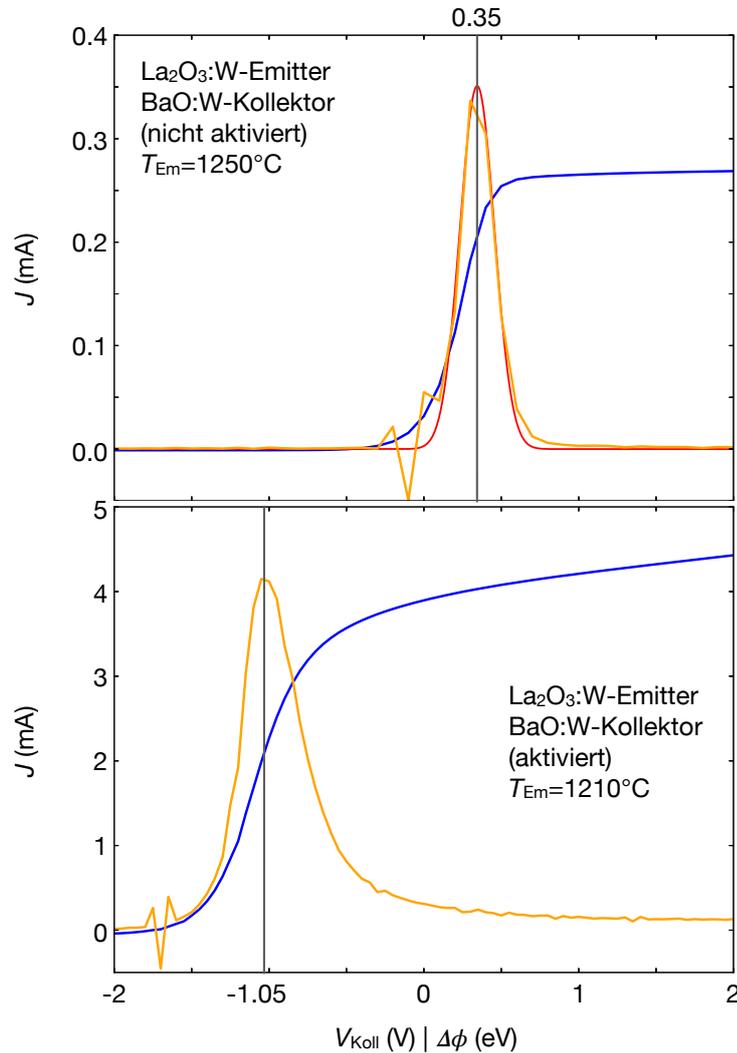


Abbildung 6.13: Strom-Spannungskennlinie des BaO:W-Kollektors (blau) und Austrittsarbetsverteilung (gelb) in Abhängigkeit der Austrittsarbetsdifferenz zwischen Emittter und Kollektor. Der Emittter wird als Referenz gewählt, deshalb entspricht $\Delta\phi$ der Austrittsarbetsarbeit des Kollektors im Verhältnis zur Emittteraustrittsarbetsarbeit. Im oberen Graphen ist zusätzlich noch eine Gaussverteilung zu sehen die an die Austrittsarbetsverteilung angepasst wurde. Das Emitttermaterial ist La₂O₃:W.

verursacht durch die Austrittsarbetsänderung des La₂O₃:W-Emittters. Diese kann verschiedene Gründe haben. Sie kann zum einen durch die Lebensdauer der La₂O₃:W-Kathode bedingt sein, denn die Messung im oberen Graphen wurden nach Öffnung der Vakuumkammer und zeitlich nach der Messung des unteren Graphen durchgeführt. Nach Erkenntnis aus Kapitel 6.2 ändert das die La₂O₃:W-Emittteraustrittsarbetsarbeit. Zum andern kann verdampftes BaO durch die Kollektoraktivierung die Austrittsarbetsarbeit des Emittters ändern. Somit wird in der oberen Messung keine Leistung produziert, während in der unteren Messung die Austrittsarbetsdifferenz eine

Leistungserzeugung bedeutet.

Strom-Spannungskennlinien sind auch in Abbildung 6.14 (blau) dargestellt. Diese Messungen wurden mit einem Ta-Kollektor bei zwei unterschiedlichen Emittoren durchgeführt. Im oberen Graphen wird ein $\text{ZrO}_2\text{:Mo}$ -Emitter bei 1250°C und im unteren Graphen ein LaB_6 -Dünnschichtemitter bei 1000°C verwendet. Die Maxima der Austrittsarbeitsverteilung liegen bei $\Delta\phi = 1.15\text{ eV}$ und bei $\Delta\phi = 1.35\text{ eV}$.

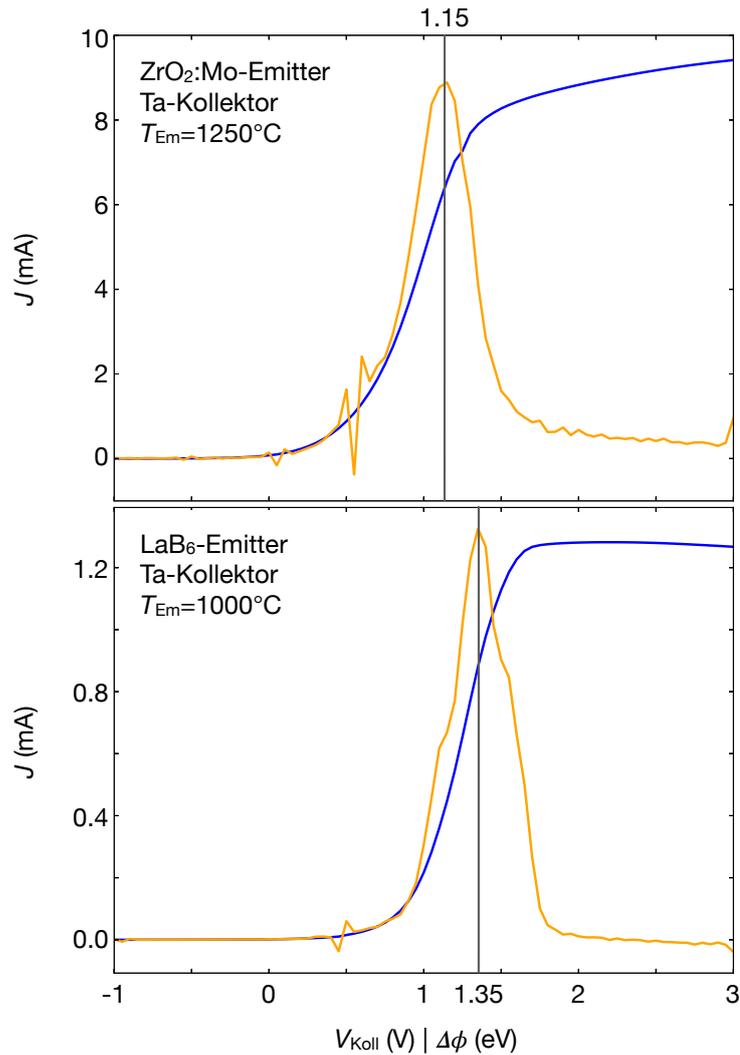


Abbildung 6.14: Strom-Spannungskennlinie eines Ta-Kollektors mit zwei unterschiedlichen Emittoren (blau) und Austrittsarbeitsverteilung (orange) in Abhängigkeit der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Emitter und Kollektor. Der Emitter wird als Referenz gewählt, weshalb $\Delta\phi$ der Austrittsarbeit des Kollektors im Verhältnis zur Emitteraustrittsarbeit entspricht. Die tatsächliche Intensität der Austrittsarbeitsverteilung spielt für die Bestimmung des Maximums keine Rolle.

6.7 Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Testergebnisse für verschiedene Materialien in der Funktion als Emittter und Kollektor dargelegt mit dem Ziel ein gutes Materialpaar für einen effizienten TEG zu finden. Dabei wurde nicht nur auf die Austrittsarbeit geschaut, sondern auch auf die Umsetzbarkeit eines Elektrodenmaterials in einem realen TEG. Es wurden zwei Schweißelektroden untersucht, nämlich zum einen mit La_2O_3 dotiertes Wolfram und zum anderen mit ZrO_2 dotiertes Molybdän. Des Weiteren wurde eine *State-of-the-Art* BaO:W-Kathode verwendet. Es wurden Dünnschichtemitter hergestellt und als neue Emittertypen untersucht. Die untersuchten Materialien waren LaB_6 und SrNbO_3 . Die gemessenen Austrittsarbeiten sind in Tabelle 6.3 aufgeführt

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der gemessenen Parameter der fünf untersuchten Emitttermaterialien.

Material	Austrittsarbeit (eV)
$\text{La}_2\text{O}_3:\text{W}$	3.29
$\text{ZrO}_2:\text{Mo}$	3.45
BaO:W	2.21
LaB_6	2.94
SrNbO_3	2.61/2.73

Die aufgelisteten Austrittsarbeitswerte sind mit einer Richardson-Dushman-Konstante von $A_{\text{RD}} = 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ berechnet worden. Je nach Material verändert sich die Richardson-Dushman-Konstante signifikant um mehrere Größenordnungen, wenn diese in der Regression mitberücksichtigt wird. Um die verschiedenen Materialien trotzdem miteinander vergleichen zu können wurde eine konstante Richardson-Dushman-Konstante angenommen. Besonders bei jenen Richardson-Dushman-Konstanten, die stark von $120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ abweichen, liegt es nahe, an eine sich chemisch verändernde Oberfläche, mit der Folge einer sich ebenfalls ändernden Austrittsarbeit, zu denken. Andere mögliche Einflüsse auf die effektive Richardson-Dushman-Konstante sind eine falsch bestimmte Emissionsfläche, quantenmechanische Reflexion und eine intrinsische Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit.

Als Kollektoren wurde eine BaO:W-Kathode und ein Ta-Kollektor verwendet. Um die Austrittsarbeit der Kollektoren zu bestimmen wurden diese mit den entsprechenden Emitttern verglichen. Der Ta-Kollektor fand Verwendung, da eine niedrigere Austrittsarbeit elektrostatisch simuliert werden kann, indem das Potential des Kollektors angepasst wird. Tatsächliche Leistung konnte indes mit dem BaO:W-Kollektor erzeugt werden, da dieser eine niedrigere Austrittsarbeit aufweist als zum Beispiel mit La_2O_3 dotiertes Wolfram.

Durch den Vergleich von Kollektoren und Emitttern können die stark von der Regressionsmethode abhängigen Austrittsarbeiten von La_2O_3 dotiertem Wolfram und ZrO_2 dotiertem Molybdän analysiert werden. Die Austrittsarbeiten von BaO:W und Ta sind in der Literatur ausführlich und reproduzierbar diskutiert worden, beispielsweise in [71, 84]. Diese Austritts-

arbeiten stimmen zu mehr als 90 % mit den Emitteraustrittsarbeiten aus Tabelle 6.3 überein, wenn eine konstante Richardson-Dushman-Konstante von $120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$ angenommen wird.

Besonders $\text{ZrO}_2\text{:Mo}$ und SrNbO_3 haben sich als vielversprechende neuartige thermionische Kathoden erwiesen. Dabei wurde hier die Austrittsarbeit von SrNbO_3 zum ersten Mal thermionisch gemessen. Die Wahl des Kollektors ist weiterhin eine der größten Hürden für einen effizienten Konvertierungsprozess, vor allem um Operationstemperaturen möglichst niedrig zu halten.

LEISTUNGSFÄHIGKEIT UND EFFIZIENZBETRACHTUNGEN

7

In diesem Kapitel wird anhand von Messdaten der Einfluss verschiedener Operationsparameter auf den Konvertierungsprozess untersucht. Aus diesen wird die Leistungsfähigkeit des TEGs charakterisiert und gezeigt, dass der Konvertierungsprozess tatsächlich effizient sein kann. Die verschiedenen Operationsparameter sind: Die Abstandsabhängigkeit des Emissionsstromes mit und ohne Gitter, der Einfluss der Gitterelektrode auf die Raumladung, der maximale erreichte Emissionsstrom und Effizienzbetrachtungen aus verschiedenen Perspektiven.

7.1 Einfluss der Gitterelektrode auf den Emissionsstrom

Bei großen Emissionsströmen entsteht ein signifikantes Raumladungspotential. Dieses führt zu einer erhöhten effektiven Austrittsarbeit. Ein positives Potential an der Gitterelektrode kann das Raumladungspotential reduzieren und damit bei gleichbleibender Emittertemperatur die effektive Austrittsarbeit reduzieren, was gleichzeitig zu einer Erhöhung des Emissionsstroms führt. Dieser Effekt ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

In dieser Messung wurde die Kollektorspannung variiert und der Kollektorstrom gemessen. Der Emittor ist eine BaO:W-Kathode, die bei 1200 °C im raumladungsdominierten Regime betrieben wird. Die Änderung der Gitterspannung führt zu einer Veränderung des Kollektorstroms. Dies zeigt, dass die Raumladung durch eine Gitterelektrode reduziert werden kann. Bei größeren Gitterspannungen verringert sich die Raumladung. Deshalb verschiebt sich auch das Verhältnis zwischen der Emitter- und der Kollektoraustrittsarbeit. Dies ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Dabei wurde die in Abschnitt 6.6 verwendete Methode angewendet, um die Austrittsarbeitdifferenz zu bestimmen, wobei die Maxima der Austrittsarbeitverteilung als Austrittsarbeitdifferenz definiert wurden. Die Form der Verteilungen ist am Rand der Verteilung von Rauschen dominiert, die Verschiebung der Maxima ist jedoch gut sichtbar. Die Austrittsarbeitdifferenz verschiebt sich um 1.5 eV zwischen $V_G = 0$ V und $V_G = 40$ V. Betrachtet man nur die Stromdichte des Emitters für verschiedene Gitterspannungen, so verringert sich die Austrittsarbeit nach Gleichung 6.6 von 3.2 eV bei $V_G = 5$ V auf 2.8 eV bei $V_G = 40$ V. Der Messpunkt bei $V_G = 0$ V wird hier nicht beachtet, da das Gitter eine größere Austritts-

Gitters. Aus den Messdaten kann für diese Anordnung eine ideale Gitterspannung extrapoliert werden. So wäre bei dieser Messung die Raumladung komplett kompensiert wenn die Gitterspannung ungefähr 100 V betragen würde. In diesem Fall wären die Gitterverluste jedoch groß.

7.2 Gitterverluste

Die Kompensation der Raumladung durch die Gitterelektrode ist der große Vorteil des Trioden-*designs*. Sie erlaubt große Emissionsströme bei Elektrodenabständen von 100 μm . Das anziehende Gitterpotential beschleunigt die Elektronen jedoch nicht nur vom Emitter weg, sondern auch in Richtung des Gitters. Der Gitterstrom multipliziert mit der angelegten Spannung ergibt die Verlustleistung durch das Gitter. Geht beispielsweise 10 % des Emissionsstroms ins Gitter, das auf ein Potential von 10 V gelegt ist und wird gleichzeitig der Rest des Emissionsstroms mit 1 V Ausgangsspannung abgeführt, so ist die Gitterverlustleistung größer als die produzierte Ausgangsleistung. In vorhergehenden Arbeiten [2, 3] wie auch in dieser Arbeit (Kapitel 3 und 4) wurden Strategien entwickelt, um diese Gitterverluste zu reduzieren.

Wird eine Gitterelektrode und ein Magnetfeld verwendet, dann kann der Gyrationradius nach Gleichung 2.14 beschrieben werden und hängt von der magnetischen Flussdichte und der elektrischen Feldkomponente parallel zur Emitteroberfläche ab.

Bei kleinen Emitter-Kollektorabständen muss auch die Gitterlochgröße verkleinert werden. Sie sollte nicht größer als der Emitter-Kollektorabstand sein (siehe Kapitel 3). Je stärker das elektrische Feld ist, also umso höher die Spannung am Gitter, desto größer wird der Gyrationradius. Dieser reduziert die effektive Transparenz des Gitters dramatisch. Der Gyrationradius für ein Gitter mit $V_G = 5 \text{ V}$, einem Gitterlochdurchmesser von 100 μm , einem Emitter-Kollektorabstand von 100 μm und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magneten liegt immerhin noch bei 3 μm bis 4 μm [2]. Um den Gyrationradius zu verkleinern müsste das Magnetfeld deutlich verstärkt werden, was mit Permanentmagneten nicht möglich ist.

Andere Strategien zur Gitterverlustminimierung wurden bisher noch nicht experimentell untersucht. Aber die in dieser Arbeit entwickelten magnetfeldfreien Methoden könnten die Gitterverluste deutlich reduzieren. Die gemessene Gitterströme entsprachen in der Regel 25 % bis 40 % des Emissionsstroms. Für die Leistungsfähigkeitsanalyse werden die Gitterverluste vernachlässigt. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zweier verwendeter 25 μm dicken Wolframgitter sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Das untere Gitter wurde durch Laserablation hergestellt, die oberen durch einen in dieser Arbeit entwickelten Ätzprozess (siehe Anhang).

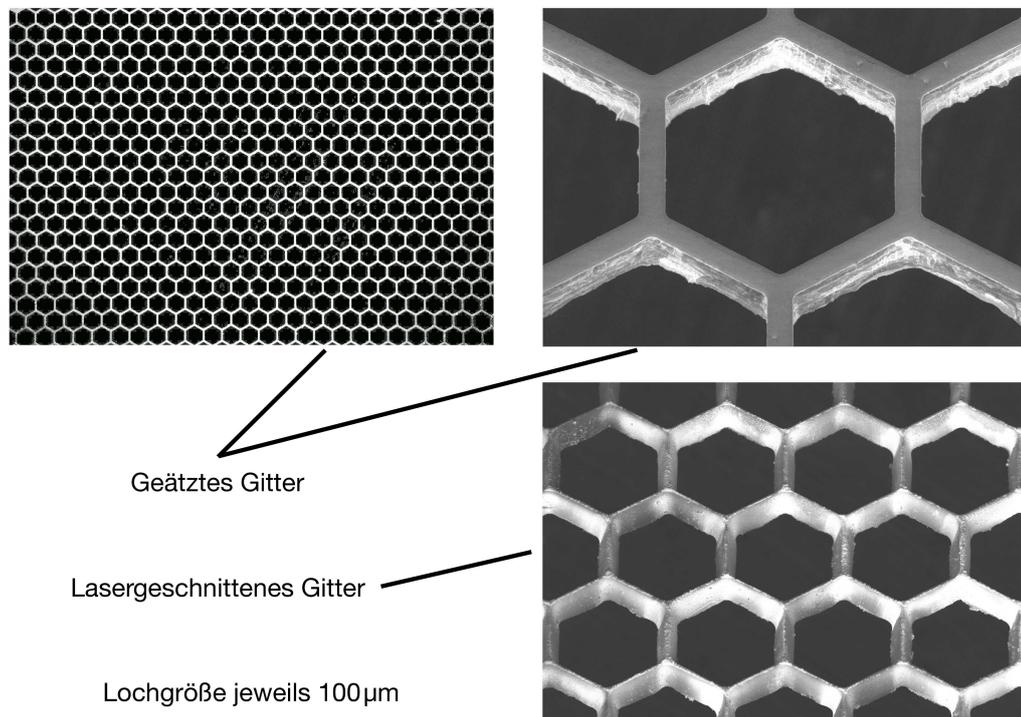


Abbildung 7.3: Rasterelektronenmikroskopaufnahme verschiedener Wolframgitter. Die Lochgröße (Abstand paralleler Kanten) aller Gitter beträgt $100\ \mu\text{m}$. Die oberen Aufnahmen sind von einem geätzten Gitter das untere von einem Lasergeschnittenen. Die Dicke der Gitter beträgt $25\ \mu\text{m}$.

7.3 Abstandsabhängigkeit des Emissionsstroms

Der Abstand zwischen den Kathoden hat direkten Einfluss auf das Raumladungspotential zwischen Emitter und Kollektor. Somit kann ein Verringern des Abstandes im raumladungsdominierten Regime den Konvertierungsstrom erhöhen. Im Fall eines Triodenaufbaus erhöht ein Verkleinern des Abstandes die elektrische Feldstärke an Emitter und Kollektor bei einer konstanten Spannung. Im Fall ohne Gitter sinkt bei Verkleinern des Abstandes zwischen Emitter und Kollektor die Aufenthaltsdauer der Elektronen in der Lücke und damit automatisch das Raumladungspotential. Die Abstandsabhängigkeit wird bereits in der Literatur an verschiedenen Stellen beschrieben, siehe [7, 85, 86].

Der hier beschriebene TEG gehört mit $2.54\ \text{cm}^2$ Emissionsfläche zu den größten getesteten seiner Art. Der Aufbau kombiniert moderne Positionstechnologien durch Piezomodule mit einem flexiblen Zwei- oder Dreielektrodenaufbau. Zur Emissionsstrommaximierung wird für jede Messung der geringste stabile Abstand gesucht und eingestellt. Aus dieser Optimierung folgen die hier diskutierten Messungen, von denen im Folgenden Beispiele beschrieben werden.

Abbildung 7.4 zeigt den Emissionsstrom in Abhängigkeit des Emitter-Gitterabstandes. Als Emittermaterial wurde $\text{ZrO}_2\text{:Mo}$ gewählt, da dieses in Kombination mit einem BaO:W -Kollektor ein gutes Austrittsarbeitspaar bildet (siehe Kapitel 6). Die Emittertemperatur beträgt $1350\ \text{°C}$

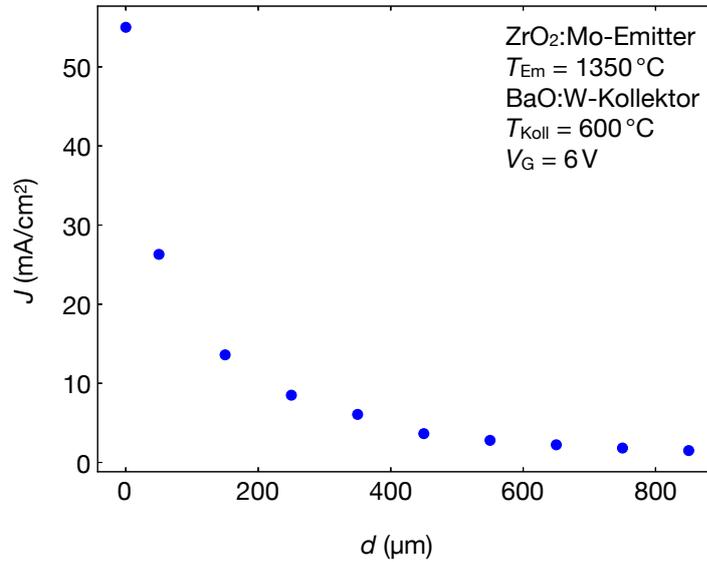


Abbildung 7.4: Emissionsstrom in Abhängigkeit des Emitter-Gitterabstands. Der Emitter ist eine $\text{ZrO}_2\text{:Mo}$ Kathode (1350°C). Der Kollektor ist eine BaO:W -Kathode (600°C). Die Gitterspannung beträgt $V_G = 6\text{ V}$.

und die Kollektortemperatur 600°C . Die angelegte Gitterspannung beträgt $V_G = 6\text{ V}$ und die Kollektorspannung $V_{\text{Koll}} = 0\text{ V}$. Der Abstand wird nach Kapitel 5.5 minimiert, also so lange reduziert, bis es einen Kurzschluss zwischen Emitter und Gitter gibt. Der Emitter wird anschließend $50\ \mu\text{m}$ zurückgefahren. Nun wird die Verkippung aufgehoben, in dem jeder der drei Piezomodule einzeln bis auf Gitterkontakt gefahren wird. Man beachte, dass der tatsächliche, effektive Abstand trotz dieser Kurzschlussmessung variieren kann. Dies ist in Abbildung 5.8 in Kapitel 5 veranschaulicht.

In Abbildung 7.4 wird ein Abstand von $0\ \mu\text{m}$ als jener Punkt definiert, an dem die Messung gerade noch durchgeführt werden kann. Während einer Messung bei sehr geringen Abständen kommt es häufig zu Kurzschlüssen, beispielsweise durch eventuelle leichte Verschiebungen durch thermische Ausdehnung, oder durch Vibrationen am Aufbau. Es braucht daher meistens mehrere Versuche, bis eine minimale Position gefunden ist. Die Stromdichte nimmt mit steigendem Abstand ab. Dies ist konsistent mit Literaturwerten. Die maximale Stromdichte beträgt $55\ \text{mA cm}^{-2}$. Da der Kollektor auf 0 V und das Gitter auf 6 V gesetzt sind, entsprechen die elektrostatischen Anforderungen denen eines Generators in der Anwendung. Die Gitterspannung ist so klein, dass durch Gitteroptimierung die Gitterverluste klein gehalten werden können. Die Kollektorspannung ist vernachlässigbar und zeigt, dass die Gitterspannung allein ausreicht, die Raumladung zu unterdrücken.

Um den Emissionsstrom noch weiter zu erhöhen wird eine BaO:W -Kathode mit einem Ta-Kollektor verwendet. Die Gitterspannung ist auf $V_G = 40\text{ V}$ gesetzt. Der konstante Gitter-Kollektorabstand kann die maximale Stromdichte reduzieren. Deshalb ist auch die Kollektorspannung auf $V_{\text{Koll}} = 40\text{ V}$ gesetzt. Auf diese Weise kann der Kollektoreinfluss auf die

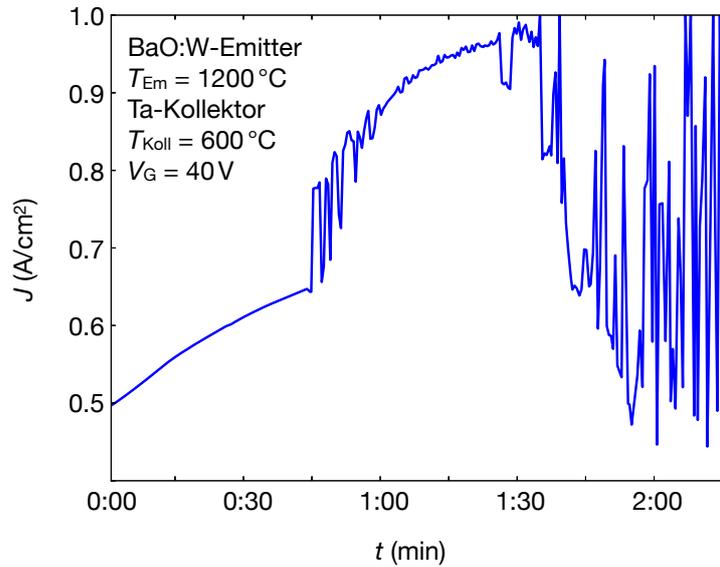


Abbildung 7.5: Stromdichte während einer Zeitperiode. Der Emitter ist eine BaO:W-Kathode bei 1200 °C . Der Kollektor ist eine Ta-Kathode bei 650 °C . Die Gitterspannung beträgt $V_G = 40\text{ V}$.

Stromdichte eliminiert werden. Die Emittertemperatur beträgt 1200 °C .

Der Emissionsstrom ist in Abbildung 7.5 über eine Messperiode wiedergegeben. Von der linken Seite kommend relaxiert der Emissionsstrom, bis die Piezomodule langsam nachgestellt werden und der Emissionsstrom zu oszillieren beginnt. Durch leichtes Verändern der Piezopositionen wird der Strom wieder stabilisiert und weiter erhöht bis fast 1 A cm^{-2} . Nach kurzer Zeit beginnt der Strom instabil zu werden. Dies ist auf oben beschriebene Effekte zurück zu führen. In dieser Messung wurde die größte, in diesem System gemessene Stromdichte erreicht.

Abbildung 7.6 stellt die Emissionsstromabhängigkeit des Emitter-Kollektorabstandes in einem Zweielektrodenaufbau dar, also ohne Gitter. Hier wurde ein BaO:W-Emitter und ein Ta-Kollektor verwendet. Die Emittertemperatur ist 1200 °C , um weit im raumladungsdominierten Bereich zu sein. Die Kollektortemperatur beträgt 600 °C , die maximal erreichte Stromdichte 960 mA cm^{-2} . Ohne freischwebende Gitterelektrode ist die Abstandskontrolle deutlich stabiler. Bei diesen Distanzen sind Effekte wie die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden maßgeblich verantwortlich für den minimal erreichbaren Abstand.

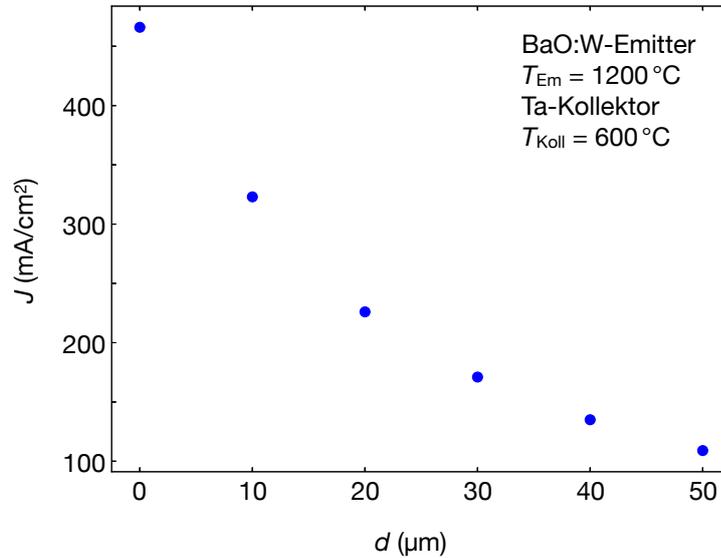


Abbildung 7.6: Gemessener Emissionsstrom in Abhängigkeit des Emitter-Kollektorabstands. Der Emitter ist eine BaO:W-Kathode bei 1200 °C. Der Kollektor ist eine Ta-Kathode bei 600 °C. Diese Messung wurde ohne Gitter durchgeführt.

7.4 Ausgangsleistung

Eine Ausgangsleistung kann nur produziert werden, wenn die Austrittsarbeit des Kollektors niedriger ist als die des Emitters. Für die in dieser Arbeit untersuchten Generatoren ist das nur bei Verwendung eines BaO:W-Kollektors der Fall. Abbildung 7.7 basiert auf den Messdaten der Abbildung 6.13, hier aber mit zusätzlichen Analysekurven. Das verwendete Emittiermaterial ist $\text{La}_2\text{O}_3:\text{W}$. In orange ist die Austrittsarbeitsverteilung, in rot die Ausgangsleistung und in blau der Kollektorstrom dargestellt. Das Maximum der Austrittsarbeitsverteilung und der Ausgangsleistung unterscheiden sich dabei um 0.2 V. Dieser Unterschied ist wichtig, da die Strom-Spannungskennlinie nicht der eines idealisierten Kollektors entspricht (nach Gleichung 6.7). Die theoretische Strom-Spannungskennlinie sättigt genau dann, wenn die Austrittsarbeitsdifferenz der angelegten Spannung entspricht. Dies ist für eine reale Messung nicht der Fall, da es thermische Verbreiterung und Inhomogenitäten gibt. Somit muss für eine geforderte Ausgangsspannung die Austrittsarbeitsdifferenz von Emitter und Kollektor entsprechend angepasst werden.

Abbildung 7.8 zeigt eine Strom-Spannungskennlinie während der Aktivierung des BaO:W-Kollektors. Das Emittiermaterial ist $\text{ZrO}_2:\text{Mo}$. Die Austrittsarbeitsdifferenz führt zu einer Verschiebung des Nulldurchgangs um 1.15 V. Die dadurch entstehende Ausgangsleistung ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Die Flächendichte der maximalen Ausgangsleistung beträgt 25 mW cm^{-2} . Diese Messung zeigt, dass Rückemission keine signifikante Rolle auf den Konvertierungsprozess hat, da die durch die Austrittsarbeitsdifferenz entstehende Oberflächenladung die Rückemission im relevanten Regime erfolgreich unterdrückt.

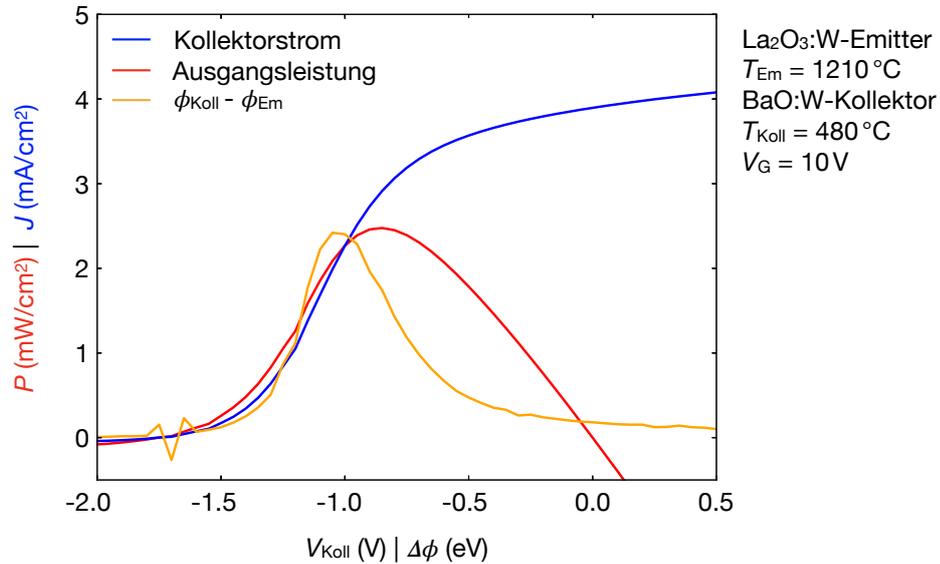


Abbildung 7.7: Strom-Spannungskennlinie (blau) eines $\text{La}_2\text{O}_3\text{:W}$ -Emitters mit einem BaO:W -Kollektor. Die Austrittsarbetsverteilung ist in orange dargestellt. Dabei ist auf der x-Achse der Austrittsarbetsunterschied aufgetragen, die y-Achse ist für diese Kurve willkürlich skaliert. In rot ist die aus der blauen Kurve errechnete Ausgangsleistung dargestellt. Diese ist nur für negative Kollektorspannungen positiv. Die Emittertemperatur beträgt 1210°C .

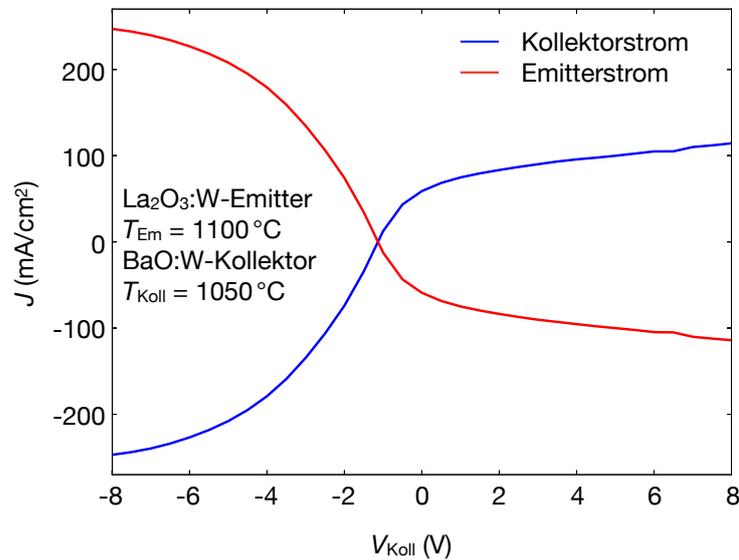


Abbildung 7.8: Strom-Spannungskennlinie eines Generators mit einem $\text{La}_2\text{O}_3\text{:W}$ -Emitter (rot) und einem BaO:W -Kollektor (blau), während der Aktivierung des BaO:W -Kollektors. Die Emittertemperatur beträgt 1100°C , die Kollektortemperatur 1050°C .

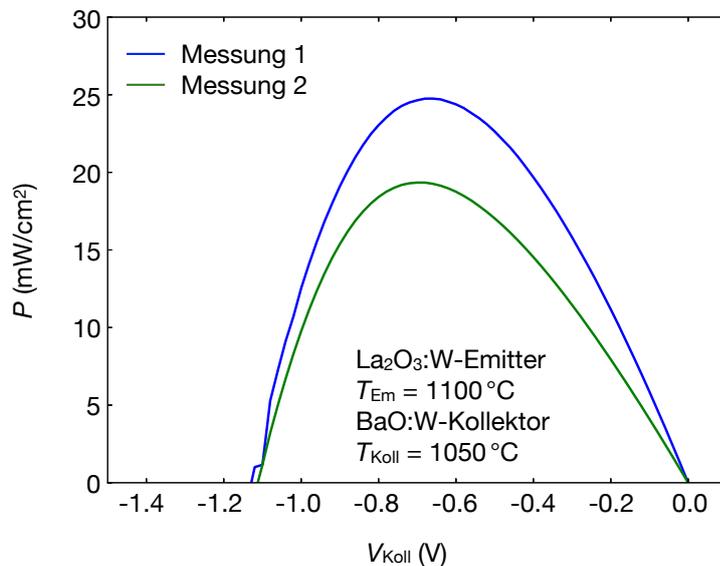


Abbildung 7.9: Berechnete Ausgangsleistung. Die Ausgangsleistung wurde aus den Daten von Abbildung 7.8 (blau) und einer zusätzlichen Messung (grün) gewonnen.

7.5 Effizienzbetrachtungen

Alle durchgeführten Messungen dienen der Charakterisierung und des physikalischen Verständnisses des Konvertierungsprozesses. Es muss dabei zwischen verschiedenen Effizienzen unterschieden werden. Die physikalische Effizienz charakterisiert die direkte Konvertierung von Wärme am Emitter in elektrische Leistung [65]. Wärmeverluste durch Kabel oder andere Verluste, die technischer Natur sind, werden hierbei nicht berücksichtigt. Die technische Effizienz wiederum beinhaltet auch Verluste, die im gesamten System auftreten, d.h. inklusive aller technischer Verlustkanäle. Um die maximale experimentelle Effizienz messen oder bestimmen zu können werden in der folgenden Betrachtung die besten Messwerte analysiert.

7.5.1 Messung der physikalischen Effizienz

Die Berechnung der physikalischen Effizienz fußt direkt auf der Herleitung des Konvertierungsprozesses (siehe Kapitel 2). Elektronen werden thermisch angeregt. Die daraus resultierende energetische Verteilung folgt der Fermi-Dirac-Verteilung. Die Austrittsarbeit ist dabei ein Filter für hochenergetische Elektronen. Dadurch kühlt der Emitter um die von diesen Elektronen weggetragene Energie ab. Im Gegenzug wird der Kollektor von den ankommenden Elektronen geheizt. Falls dieser eine kleinere Austrittsarbeit hat als der Emitter, geht ein Teil der Energie in elektrostatische Energie über. Der Kollektor wird durch das Relaxieren der Elektronen zum elektrochemischen-Potential aufgeheizt. Je kleiner die Austrittsarbeit also ist, desto geringer sind die thermischen Verluste. Die thermische Leistung, welche die Elektronen zum Kollektor

tragen, wird durch folgende Gleichung beschrieben (nach [2]).

$$P_{\text{th}} = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \left(\phi_{\text{Em}} + \frac{m_e v^2}{2} \right) v_x f_{\text{FD}}(\mathbf{v}) = \frac{J_{\text{RD}}}{e} (2k_B T_{\text{Em}} + \phi_{\text{Em}}) \quad (7.1)$$

Die elektrische Leistung, die von einem TEG produziert werden kann, ist durch folgende Gleichung angegeben:

$$P_{\text{Last}} = J_{\text{Last}} \left(\frac{\phi_{\text{Em}} - \phi_{\text{Koll}} - eV}{e} \right) \quad (7.2)$$

Dabei ist J_{Last} der emittierte Strom bei maximaler Leistungsabgabe (siehe Abbildung 7.7) und V eine Spannung am Kollektor, bei der die maximale Leistung abgegeben wird. Aus dem Verhältnis von Gleichung 7.1 und Gleichung 7.2 kann die physikalische Effizienz berechnet werden.

P_{th} und P_{el} können folgendermaßen experimentell bestimmt werden. Der Emitter wird auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt, bei der viel Strom emittiert wird. Die Heizleistung wird konstant gehalten und eine Strom-Spannungskurve aufgenommen. Für große negative Kollektorspannungen fließt kein Strom. Wird die angelegte Spannung erhöht, setzt ein Stromfluss ein. Dieser Strom steigt zunächst exponentiell als Funktion der Spannung an, um bei noch höheren Spannungen zu sättigen. Während dieser Messung wird die Temperatur kontaktlos mit einem Pyrometer gemessen. Da die Elektronen thermische Energie zum Kollektor tragen kühlt der Emitter ab. Durch das Plancksche Strahlungsgesetz kann aus dem Temperaturunterschied und der Emittergeometrie die Änderung in der Strahlungsleistung bestimmt werden. Diese kann mit der direkt gemessenen elektrischen Ausgangsleistung verglichen und als physikalische Effizienz errechnet werden.

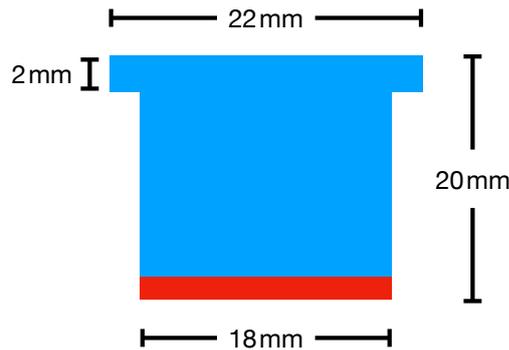


Abbildung 7.10: Schematische Zeichnung des Querschnitts eines BaO:W-Emitters. Die Oberfläche des Emitters beträgt 19.1 cm^2 .

Um die Strahlungsleistung möglichst präzise bestimmen zu können, wurden die Emissivität der Kathode überprüft (Herstellerangabe 15%). Eine schematische Darstellung der verwendeten BaO:W-Kathode ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Die Kathode ist so gebaut, dass die maximale

Temperatur an der aktiven Oberfläche herrscht. Die Außenhülle ist 100 K kälter und die Oberseite um weitere 200 K.

Gegenüber der Emittierfläche befindet sich der Kollektor der bei 650 °C betrieben wird. Oberhalb des Emitters befinden sich Strahlungsschilde. Bei einer Heizleistung der Kathode von 56.05 W wird eine Arbeitstemperatur von 1200 °C erreicht. Werden diese Daten zusammen mit einer Emissivität von 15 % in Gleichung 2.8 eingesetzt, dann stimmt der resultierende Wert von 54.1 W Verlustleistung gut mit der Heizleistung überein. Die Differenz zum tatsächlichen Wert kann auf Wärmeleitung zurückgeführt werden. Diese Näherung zeigt, dass die Emissivität realistisch mit 15 % abgeschätzt werden darf.

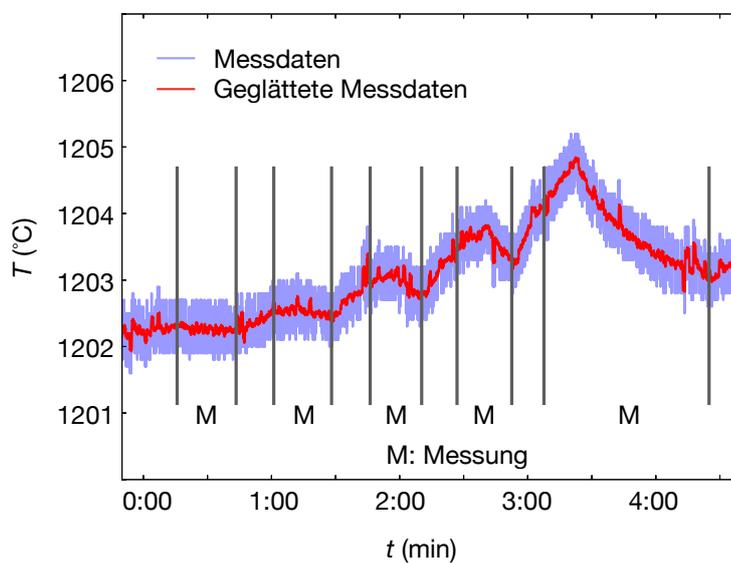


Abbildung 7.11: Während verschiedener Messperioden (M) gemessene Emittertemperatur. Die Messungen selbst sind in Abbildung 7.1 gezeigt. Eine Temperaturänderung während der Messung ist deutlich zu erkennen. Da von negativen Kollektorspannungen zu positiven durchgeföhrt wird, erniedrigt sich die Emittertemperatur erst wenn Strom vom Emittier abgeföhrt wird. Die Hintergrundkurve (lila) zeigt das direkte Messsignal, die rote Kurve ist zur Veranschaulichung etwas geglättet.

Abbildung 7.11 zeigt die Temperatur des Emitters während mehrerer Messungen. Die Messungen sind Strom-Spannungskurven mit steigender Gitterspannung, welche in Abbildung 7.1 dargestellt sind. Für größere Stromdichten ist eine Veränderung der Temperatur deutlich sichtbar. Der Start und das Ende der Messung ist jeweils gekennzeichnet. So steigt die Temperatur, wenn nicht gemessen wird oder kein Strom fließt. Sobald Strom fließt sinkt die Temperatur wieder. Um diesen Effekt deutlicher zu machen wurde ein „running average“ Algorithmus über die Daten gelegt, um das Rauschen des Pyrometers zu unterdrücken. Die ungefilterte Messkurve ist in lila zu sehen. Die Messungenauigkeit der relativen Temperatur beträgt 0.8 K. Dadurch wird der Fehler für kleine Temperaturunterschiede zu groß, um sinnvolle Effizienzen bestimmen

Tabelle 7.1: Gemessene Werte der physikalischen Effizienz (aus drei verschiedene Messungen erhalten).

Messung	Effizienz (%)	Fehler (%)	Temperaturdifferenz (K)
1	23.1	3.3	17.05
2	28.1	4.2	15.8
3	19.8	13.4	1.75

zu können. Größere Temperaturunterschiede konnten auch bei Messungen mit noch größeren Strömen beobachtet werden. Drei gemessene Effizienzen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Bei allen Messungen beträgt die Heizleistung circa 56 W. Da beispielsweise in der Messung von Abbildung 7.7 ein Ta-Kollektor verwendet wird, kann keine reale Ausgangsleistung erzeugt werden. Um eine Effizienz bestimmen zu können muss eine hypothetische Austrittsarbeit angenommen werden. Die hypothetische Austrittsarbeit des Kollektors wird so gewählt, dass die Kollektortemperatur berücksichtigt wird, und zwar so, dass es zu keiner signifikanten Rückemission kommt. Die Kollektortemperatur beträgt 650 °C. Deshalb wird eine Austrittsarbetsdifferenz von 1.0(1) eV angenommen. Vor allem bei BaO:W-Kathoden gibt es noch kein passendes Kollektormaterial, weshalb auch in der Literatur hypothetische Kollektoraustrittsarbeiten verwendet werden [8].

7.5.2 Messung der technischen Effizienz

Die Bestimmung der technischen Effizienz ist im Prinzip einfach, da die Heizleistung des Emitters mit der elektrischen Ausgangsleistung an der Last verglichen wird. Diese Betrachtung beinhaltet sowohl alle Verlustkanäle wie Leitungswiderstände und Wärmestrahlung als auch die physikalische Effizienz. Simulationen zeigen, dass bei einer Emittertemperatur von 1200 °C die maximale Effizienz erreicht werden kann, wenn die Stromdichte $\approx 10 \text{ A cm}^{-2}$ und die Austrittsarbetsdifferenz 1 eV betragen [26]. Die Stromdichten müssen hoch sein, damit die Ausgangsleistung die Wärmeverluste des Emitters aufwiegen kann.

Um eine technische Effizienz aus den verschiedenen Messungen bestimmen zu können, sind verschiedene Annahmen erforderlich. Die erste Annahme ist, dass die Gitterverluste mit den in dieser Arbeit diskutierten Konzepten minimiert werden können. Die zweite Annahme bezieht sich auf die Austrittsarbetsdifferenz. Für einen effizienten Konvertierungsprozess wird eine möglichst große Stromdichte benötigt. Diese kann, wie bereits beschrieben, mit einer BaO:W-Kathode erzielt werden. Da es bisher kein Kollektormaterial mit der entsprechenden, optimalen Austrittsarbeit gibt, wird diese elektrostatisch durch Verschieben der Kollektorspannung simuliert. Die maximale Stromdichte wurde bei 1200 °C gemessen, mit einer Heizleistung der BaO:W-Kathode von 56 W. Die maximale Stromdichte beträgt 0.96 A cm^{-2} , was einem Strom von 2.44 A entspricht. Mit einer passenden Austrittsarbetsdifferenz, die 1 V Ausgangsspannung erzeugt, ergibt dies 2.44 W. Im Verhältnis zur Heizleistung entspricht dies einer Effizienz von 4.36 %. Diese Rechnung ist sehr optimistisch, zeigt aber das Potential des Generators auf. Weniger optimistische Effizienzbetrachtungen sind im Bereich von 0.2 % bis 1 % angesiedelt.

Diese Betrachtung verwendet stabile und reproduzierbare Strommessungen, basieren jedoch immer auf den genannten Annahmen.

Abbildung 7.12 zeigt die simulierte Effizienz eines TEGs in Abhängigkeit der Emittertemperatur mit Operationsparametern wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Simulationen wurden von Wolfgang Voesch für diese Arbeit durchgeführt, eine detaillierte Beschreibung des Simulationsverfahrens ist in [26] zu finden. Die Kollektortemperatur beträgt 650 °C und die Stromzuführung am Kollektor hat einen Leitungswiderstand von $1\text{ m}\Omega$. Alle anderen Parameter werden angepasst, um die maximale Effizienz zu finden. Bei einer Emittertemperatur von 1200 °C und einer Emissionsstromdichte von 1 A cm^{-2} kann eine Effizienz im Bereich von maximal 10% erreicht werden. Die gemessene Effizienz von 4.36% ist bei gleichen Operationsparametern nur um einen Faktor zwei kleiner.

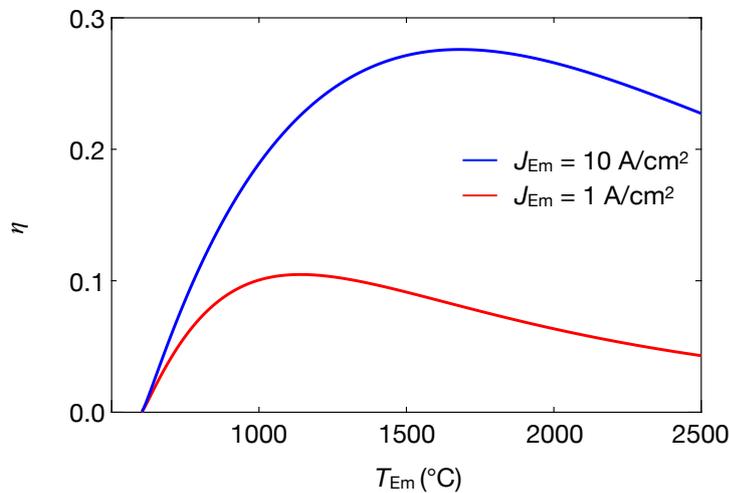


Abbildung 7.12: Berechnete Effizienz eines TEGs in Abhängigkeit der Emittertemperatur für Emissionsströme von 1 A cm^{-2} und 10 A cm^{-2} . Die Kollektortemperatur beträgt 650 °C . Die Berechnungen wurden von Wolfgang Voesch durchgeführt.

7.6 Zukunftsperspektiven

Die verschiedenen Parameter mit signifikantem Einfluss auf die Effizienz eines TEGs wurden in diesem Kapitel zusammen betrachtet, um die mögliche Leistungsfähigkeit des TEGs abschätzen zu können. Diese Abschätzung kann auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten gemacht werden.

Das größte Hindernis für einen effizienten Konvertierungsprozess ist die Raumladung. Dieses Hindernis kann sowohl mit einer Abstandsreduzierung als auch mit einer Gitterelektrode überwunden werden. Die Kombination aus beiden Elementen wurde in diesem Kapitel beschrieben. So wird im Triodensetup der Emitter-Gitterabstand minimiert, währenddessen der Gitter-Kollektorabstand konstant auf einem minimalen Wert gehalten wird.

Bei großen Stromdichten verhält sich der Emissionsstrom instabil. Dies ist vor allem auf Kurzschlüsse mit dem Gitter zurück zu führen. Bei kleinen Abständen können die thermische Ausdehnung, eventuelle Vibrationen, oder elektrostatische Anziehung zu diesem instabilen Verhalten führen. Mit besonderer Vorsicht konnten Stromdichten über 100 mA cm^{-2} reproduzierbar und sogar in Einzelfällen bis fast 1 A cm^{-2} erreicht werden. Um eine Gesamteffizienz bestimmen zu können, mussten auch für diesen Aufbau einige wichtige Annahmen getroffen werden.

Diese Analysen lassen folgende Schlüsse zu: Ein thermoelektronischer Generator kann nur erfolgreich zur Anwendung gebracht werden, wenn die oben beschriebenen Probleme gelöst sind. Gitterverluste sind weiterhin zu groß, um im Gesamtsystem Ausgangsleistung zu produzieren. Es gibt vielversprechende Strategien, um die Gitterverluste zu reduzieren. Diese beinhalten feine und gut positionierte Gitter. Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Mikro- oder Nanostrukturierung von Wolfram-Gittern (Anhang) kann verwendet werden, um solche Gitter herzustellen.

Abhängig von den Verlusten ins Gitter kann die Gitterspannung erhöht werden. Da sich der Gitterverlust im realen System vermutlich nie komplett unterdrücken lassen wird, müssen die Gitterverluste immer mit den erhöhten Stromdichten durch höhere Gitterspannungen gegengerechnet werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit geringen Gitterspannungen und Abstandsminimierung schon Stromdichten im relevanten Bereich erreicht werden können. Diese Stromdichten müssen auch in Zukunft noch weiter optimiert werden. Diese Optimierung kann sowohl durch Variation des Materials als auch durch Optimierung der Geometrie geschehen.

Das Elektrodenmaterial schränkt den Arbeitsbereich eines TEGs ein. So kann ein entsprechendes Austrittsarbeitspaar effizient nur bei ganz bestimmten Emitter- und Kollektortemperaturen betrieben werden [26]. In dieser Arbeit haben sich LaB_6 -Dünnschichtemitter und $\text{ZrO}_2\text{:Mo}$ -Emitter als vielversprechende Kandidaten mit einem BaO:W -Kollektor gezeigt. Die notwendigen Optimierungen für diese Materialien sind in Kapitel 6 aufgeführt. Die Entdeckung und Erforschung neuartiger Materialien [39, 62] mit niedrigen Austrittsarbeiten schreitet voran; diese müssen aber noch unter realen Anwendungsbedingungen getestet werden.

Die Perspektiven für die Zukunft sind damit vielversprechend. Die erreichten Emissionsströme sind inzwischen in einem Bereich angekommen, welcher für Anwendungen relevant ist. Zusätzlich sind alle wichtigen Parameter wie die physikalische Effizienz und die Materialwahl gründlich untersucht worden, somit können fundamentale Hindernisse für einen funktionierenden und effizienten thermoelektronischen Generator ausgeschlossen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Thermoelektronische Energiekonvertierung erlaubt die effiziente Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie durch Elektronenemission. Wie bei jedem Umwandlungsprozess gelten auch für diesen fundamentale Beschränkungen die sowohl physikalischer als auch technischer Natur sind. Die größten, bisher aber nur ansatzweise gelösten Herausforderungen, sind die Reduzierung der Raumladung und die richtige Materialpaarung der Elektroden. Beide schränken die Leistungsfähigkeit und den Betriebstemperaturbereich signifikant ein. Aufgabe dieser Arbeit war es die Grundlagen des Konvertierungsprozess zu untersuchen und daraus neue Lösungsansätze zu erarbeiten. Diesbezüglich wurden neue Konzepte entwickelt und sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen durchgeführt.

Bei der thermoelektronischen Energiekonversion wird die Raumladung durch ein positiv geladenes Gitter unterdrückt, welches zwischen Emitter und Kollektor im thermoelektronischen Generator (TEG) positioniert ist [11]. Dieses beschleunigt die Elektronen aus der Raumladungszone vor dem Emitter und reduziert somit das Raumladungspotential. Ein Teil der Elektronen wird von den Gitterstäben absorbiert und verringert damit die Effizienz des TEGs deutlich. Die Verlustleistung durch das Gitter ist von der Größe des Gitterstroms und der Größe des Gitterpotentials abhängig. Wichtig um den Gitterstrom zu reduzieren ist nicht nur die geometrische Transparenz des Gitters, sondern auch die Größe der elektrischen Feldkomponente die senkrecht zur idealen Elektronentrajektorie ist. Diese lenkt die Elektronen leicht von ihrer Bahn ab und verhindert so, dass die Elektronen den Kollektor erreichen. Ein Lösungsvorschlag für dieses Problem ist ein Magnetfeld mit Feldlinien parallel zur idealen Elektronentrajektorie anzulegen [11, 87]. Weicht die Elektronenbahn von der Ideallinie ab, wird das Elektron durch die Lorentzkraft auf eine Gyrationbahn gezwungen. Der Gyrationradius ist abhängig von der Magnetfeldstärke und der Größe der elektrischen Feldkomponente. Dieser Ansatz wurde auch als Basis für den unten beschriebenen experimentellen Aufbau verwendet.

Für bestimmte Anwendungsbedingungen ist ein Magnetfeld nicht praktikabel, deshalb wurden in dieser Arbeit Konzepte zur magnetfeldfreien thermoelektronischen Energiekonvertierung erarbeitet. Ein Lösungsansatz konnte durch elektrostatische Betrachtung des Triodensystems, also durch Analyse der elektrischen Feldkomponenten und deren Einfluss auf die Elektronentrajektorien gefunden werden.

Der Hauptgrund für die Ablenkung der Elektronenbahn ist die Inhomogenität des elektrischen Feldes. Diese skaliert mit dem Verhältnis der Lochgröße des Gitters zum Emitter-Kollektorabstand. Besonders feinmaschige Gitter führen zu einem eher homogenen elektrischen Feld und können damit die Ablenkung der Elektronenbahnen soweit verringern, dass ausreichend viele Elektronen den Kollektor erreichen können. Die restliche minimale Ablenkung mancher Elektronen kann durch eine kleine Oberflächenladung von <0.1 V am Kollektor kompensiert werden. Dieser Effekt kann erzielt werden, wenn die Lochgröße mindestens $\frac{1}{50}$ des Emitter-Kollektorabstand beträgt. Um dies zu bestätigen wurden numerische Simulationen durchgeführt [24]. Durch weiterführende Untersuchungen konnten auch neue Systeme, die aus mehreren Gittern mit verschiedenen Geometrien aufgebaut sind, analysiert werden. Es wurde gezeigt, dass mehreren Gitterelektroden auch in Spannungsbereichen von 0 V - 100 V im TEG als elektrostatische Linsen verwendet werden können. Üblicherweise werden solche Linsen bei mehreren kV betrieben [43]. Die Wahl des Gitterspannungsbereiches (0 V - 100 V) ist notwendig, um die Verlustleistung der von den Gittern absorbierten Elektronen zu verringern. Durch die richtige Anordnung und Potenzialwahl der Gitter zueinander können die Elektronentrajektorien kontrolliert und die Gitterverluste weiter reduzieren werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit mehreren Gitterelektroden die Verluste so weit minimiert werden können, dass die effektive Transparenz (das Verhältnis der emittierten Elektronen zu den vom Kollektor absorbierten) größer ist, als es durch reine Betrachtung der geometrischen Transparenz des Gitters zu erwarten wäre.

Die elektrostatischen Simulationen haben gezeigt, dass sowohl die Gitterlochgröße als auch die Dicke des Gitters die Zahl der absorbierten Elektronen beeinflussen. Als Konsequenz aus dieser Betrachtung wurde in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, ob zweidimensionale Materialien prinzipiell als Gitterelektroden verwendet werden können. Vor allem in der Transmissionselektronenmikroskopie werden zu einem ähnlichen Zweck häufig Graphengitter verwendet, um Moleküle besser sichtbar zu machen, da dieses für Elektronen nahezu unsichtbar ist [88]. Die dort verwendeten Elektronenenergien sind üblicherweise im Bereich von 80 keV und damit deutlich größer als die Elektronenenergien in einem TEG. Im relevanten Energiebereich von 2 eV bis 40 eV wurden bisher noch keine experimentellen Untersuchungen zur Transparenz von Graphen durchgeführt. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein Triodensetup verwendet, um die Transparenz von Graphen in diesem Energiebereich zum ersten Mal experimentell zu bestimmen. Dafür wurde Graphen auf ein Trägergitter aufgebracht, und zwischen einer BaO-Dispenserkathode und einem Edelstahlkollektor in einer Vakuumkammer positioniert. Die Position des Emitters konnte *in-situ* zwischen drei verschiedenen Positionen verfahren werden. Eine Position diente der Aktivierung und Kalibrierung der Messkathode, eine Position als Referenz mit einem Trägergitter ohne Graphen und eine Position wurde als Messposition für das graphenbeschichtete Trägergitter verwendet. Die Beständigkeit des Graphengitters wurde mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen vor und nach der Messung bestätigt. Der Nachweis, dass es sich um eine einzelne Lage Graphen handelt wurde durch Ramanspektroskopie ebenfalls vor und nach der Messung gezeigt. Die Transparenz von Graphen in diesem Energiebereich konnte so gemessen werden und beträgt um die 60 % im gesamten Energiebereich [61]. Diese

Messungen dienen nicht nur der Bestimmung der Transparenz, sondern auch als Evaluierung einer zweidimensionalen Gitterelektrode. Es hat sich gezeigt, dass zweidimensionale Gitter nur in einer Umgebung verwendet werden können, in der es zu keiner Ionenemission kommt, wie es bei BaO-Dispenserkathoden üblich ist. Die größeren Atome oder Moleküle bilden eine Schicht auf der Graphenlage und verringern so die Transparenz. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass Graphen den mechanischen und thermischen Anforderungen standhält und somit prinzipiell als mögliche Gitterelektrode infrage kommt. Um die geforderte Transparenz zu erreichen, kann das Graphengitter perforiert werden. Als Emitter kann eine emissionsfreie Kathode wie beispielsweise LaB_6 verwendet werden.

Die optimalen Operationstemperaturen eines TEGs sind abhängig von den verfügbaren Elektrodenmaterialien. Dies ist auch der Grund, warum zukunftsnahe TEGs im Temperaturbereich der Kohleverbrennung und nicht bei Raumtemperatur betrieben werden können. Für Operationstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur müsste ein Emitter einer Austrittsarbeit von circa 0.3 eV und ein Kollektor entsprechend eine noch kleinere Austrittsarbeit haben [25]. Stabile Materialien mit einer so niedrigen Austrittsarbeit konnten bisher noch nicht gefunden werden. Zusätzlich zur Austrittsarbeit spielen für einen effizienten Konvertierungsprozess auch noch andere Parameter eine wichtige Rolle, daher war es nicht Ziel dieser Arbeit Materialien mit möglichst kleiner Austrittsarbeit zu finden, sondern die grundlegenden und für einen TEG relevanten Eigenschaften von Kathoden zu untersuchen. Zu diesen zählen unter anderem die chemische und mechanische Beständigkeit bei hohen Temperaturen sowie die Stromtragfähigkeit. Um solche Untersuchungen durchführen zu können wurde ein elektrischer Heizer konzipiert und gebaut, der es erlaubt Kathodenmaterialien einfach auszutauschen. Die Kathoden werden indirekt über ein Tantal oder Wolfram Filament beheizt. So konnten Temperaturen von über 1700 °C an der Oberfläche der Kathoden erreicht werden. Als Standard- und Referenzkathode wurde eine BaO:W-Dispenserkathode gewählt, diese ist seit vielen Jahrzehnten Stand der Technik und wird auch heutzutage noch in vielen Anwendungen verwendet.

Eine Materialklasse, die die oben benannten Eigenschaften vereint, sind dotierte hochschmelzende Metalle. In dieser Arbeit wurde dazu ZrO_2 dotiertes Molybdän und La_2O_3 dotiertes Wolfram untersucht. Beide werden im Bereich des Schweißens bereits eingesetzt und zeichnen sich durch hohe Stabilität, Langlebigkeit und niedrige Operationsspannungen aus [69]. Diese Eigenschaften deuten auf eine geringe Dissipation der Dotieratome im Sintergefüge hin und damit einem Vorteil gegenüber klassischen Dispenserkathoden. Die beiden Kathodenmaterialien wurden als Emitter in einem TEG vermessen. Die Austrittsarbeit von La_2O_3 dotiertem Wolfram ist 3.28(4) eV, wobei längere Operationszeiten zu einer Verschlechterung der Emissionscharakteristik geführt haben. ZrO_2 dotiertes Molybdän hingegen, hat sich als vielversprechende Kathode bewiesen. Nach notwendiger Aktivierung wurde eine Austrittsarbeit von 3.45(5) eV gemessen, mit stabilen und reproduzierbaren Emissionsströmen.

Stabile Kathodenmaterialien können auch als Dünnschicht auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Dies kann einige Vorteile gegenüber Vollkathoden haben. Es erlaubt in reproduzierbarer Weise auch Materialien zu testen die nicht oder nur sehr aufwändig als Vollkathode einsetzbar sind. Diesbezüglich wurden verschiedene Dünnschichten mittels gepulster Laserdeposition auf

unterschiedlichen Substraten aufgebracht. Als Substratmaterialien wurde Wolfram, Tantal und Molybdän verwendet. Als aktive Emissionsschichten wurde LaB_6 und SrNbO_3 gewählt. LaB_6 ist ein bekanntes Feldemissionskathodenmaterial, das in manchen Fällen bereits erfolgreich als thermionische Emissionskathode getestet wurde [62]. In dieser Arbeit wurde eine Austrittsarbeit von LaB_6 als Dünnschicht mit den LaB_6 typischen stabilen Emissionsströmen gemessen. Die Austrittsarbeit beträgt 2.78(1) eV. Bei höheren Temperaturen ist die LaB_6 Schicht langsam vom Substrat abgedampft, was nach [80] auf die Depositionstechnologie zurückzuführen ist. Daher zeigen sich LaB_6 und damit auch potenziell andere Dünnschichtemitter als vielversprechende Kathoden für zukünftige TEGs. Die Dünnschichttechnologie erlaubt es außerdem, neuartige Materialien zu synthetisieren, die dann in einem Messaufbau als Kathodenmaterial getestet werden können. In dieser Arbeit wurde eine Wolframkathode mit SrNbO_3 beschichtet. Die gemessene Austrittsarbeit beträgt 2.7(1) eV. SrNbO_3 wird in der Literatur als vielversprechendes, neuartiges Kathodenmaterial vorgeschlagen [39], die dazugehörige Austrittsarbeit wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit gemessen.

Die oben beschriebenen Materialuntersuchungen waren Teil eines Messaufbaus, der konzipiert wurde, um die Leistungsfähigkeitsgrenzen der thermoelektronischen Energiekonvertierung untersuchen zu können. In diesem Aufbau konnten sowohl die Kathodenmaterialien einfach gewechselt als auch die Positionierung des Emitters, *in-situ* über drei Piezomodule gesteuert werden. Im Zuge dieser Messungen ist deutlich geworden, dass die Beschreibung des Emissionsstroms durch die Richardson-Dushman-Gleichung nicht ausreichend ist. Effekte wie die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit oder geometrische Einflüsse können die Austrittsarbeitsmessung maßgeblich beeinflussen. Durch Verwendung bekannter Kollektormaterialien kann eine Gegenkalibrierung der Austrittsarbeit durchgeführt werden, um so die Austrittsarbeit besser bestimmen zu können. Die tatsächlich wichtigen Größen, um einen TEG effizient betreiben zu können, sind die Austrittsarbeitsdifferenz der Elektroden und die Emissionsstromdichte. Es konnte gezeigt werden, dass beide miteinander verknüpft sind. Bei großen Emissionsströmen entsteht ein Raumladungspotential, welches die effektive Austrittsarbeit des Emitters erhöht und damit auch die Austrittsarbeitsdifferenz des Elektrodenpaars. Solange die geometrische Anordnung nicht auch zu einer effektiven Erhöhung der Kollektoraustrittsarbeit führt (Raumladung). Somit können auch Elektrodenpaare mit geringer Austrittsarbeitsdifferenz für effiziente Konvertierungsprozesse verwendet werden, wenn die Raumladung der leistungsbegrenzende Mechanismus ist.

In der Betrachtung der Leistungsfähigkeit eines TEGs wurde der Wirkungsgrad des Energietransports von einem BaO:W Emitter zu einem Edelstahl-Kollektor bei 1200 °C Emittertemperatur und 650 °C Kollektortemperatur mit 25(4) % gemessen. Der typische Anstieg des Emissionsstroms durch Reduzierung des Abstandes konnte sowohl mit Gitterelektrode als auch ohne bis auf wenige 10 μm Abstand gemessen werden. Dabei konnten mit einer Gitterspannung von 40 V und einer Kathodenfläche von mehreren Quadratzentimetern maximale Stromdichten von 0.96 A cm^{-2} gemessen werden. Werden alle gemessenen maximalen Messwerte des TEG zusammengetragen, erreicht der TEG-Messaufbau eine Gesamteffizienz von $\lesssim 4\%$.

In dieser Arbeit wurden keine physikalischen Hürden gefunden, die den Konvertierungsprozess ineffizient machen. Die Erkenntnisse dieser Arbeit unterstreichen nochmals das Potenzial dieses Konvertierungsprozesses und lassen einen Ausblick auf noch höhere Gesamteffizienzen, die durch zusätzliche technische Optimierungen erzielbar sein können, zu. Es konnte gezeigt werden, dass TEGs von dem technischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte profitierten. Denn zweidimensionale Materialien und neuartige Auftrags- oder Sinterprozesse öffnen neue Möglichkeiten. Des Weiteren haben die numerischen Simulationen gezeigt, dass die Erkenntnisse aus dem Bereich der Elektronenoptik in den Energiebereich eines TEGs übertragbar sind. Somit zeigt die thermionische Energiekonvertierung (als Teilgebiet der thermoelektronischen Energiekonvertierung) nach über 100 Jahren ein neues Gesicht mit neuen und vielversprechenden Möglichkeiten, der Miniaturisierung und Effizienzoptimierung.

SUMMARY

Thermoelectronic energy conversion allows for the efficient conversion of heat into electrical energy by electron emission. However, the reduction of space charge and the correct material pairing of the electrodes are still limiting the output power and the operating temperature ranges significantly. This thesis's task was to investigate the physical basics of the conversion process as a basis for overcoming these remaining challenges. In this respect, new concepts for reducing the space charge potential have been developed, and new materials investigated, both theoretically and experimentally.

Thermoelectronic energy conversion uses a positively charged grid between emitter and collector to suppress the space charge [11]. The attractive force of the grid accelerates the electrons away from the emitter and reduces the space charge potential. However, electrons are also absorbed by the grid bars. This grid current significantly reduces the efficiency of a thermoelectronic energy converter (TEC) and depends on the geometrical transparency and the fineness of the grid. The electric field component perpendicular to the ideal electron trajectory deflects the electrons and therefore prevents them from reaching the collector. A state-of-the-art solution is integrating a magnetic field with the field lines oriented parallel to the ideal electron trajectory [11, 87]. If the electron trajectory deviates from the ideal path, the electron is forced onto a gyration path by the Lorentz force. The gyration radius depends on the magnetic field strength and the perpendicular electric field component. This principle was used as a baseline for experimental investigations described below.

In some cases, however, it might not be practical to use a magnetic field, when having very high-temperature conditions or when reducing the gap and the grid hole size to a value where the gyration radius of the electron can no longer be neglected. Magnetic field-free thermoelectronic energy conversion concepts were therefore developed by using electrostatic simulations of the triode system and calculating the involved electron trajectories.

The inhomogeneity of the electric field is the main cause for the deflection of the electrons. It scales with the hole size of the grid in comparison to the emitter-collector distance. Grids with fine mesh sizes homogenize the electric field, and it was shown that the deflection of the electrons is reduced to such an extent that nearly all electrons can reach the collector, even without an external magnetic field applied. The remaining minimal deflection of some electrons can be compensated by a small surface charge of less than 0.1 V at the collector. An

efficient magnetic field-free TEC can be realized if the grid electrode has hole sizes that are $\frac{1}{50}$ of the emitter-collector distance. This was confirmed by simulations [24]. In addition, the same simulation methods were used to analyze multigrid systems. The simulations of multiple grids, used as arrays of electrostatic lenses (Einzellenses), show that the electrons are accelerated away from the emitter, which causes a reduction of the space charge. But more importantly, using the additional electrostatic potentials, the electron deflection can be controlled, and grid losses can be reduced. Whereas electrostatic lenses usually work in the kilovolt regime [43], it could be shown that this principle works for the operating voltages of a TEC, 0 V - 100 V. Using such geometries increases the effective transparency of the grid (number of electrons emitted in comparison to the number of electrons absorbed by the collector) beyond the geometrical transparency.

The question of whether two-dimensional materials can be used as grid electrodes was investigated in this thesis. One prominent example of such a two-dimensional material is graphene. Especially in transmission electron microscopy, graphene is often used as a transparent substrate to visualize molecules since they are hard to distinguish on standard substrates [88]. However, the involved electron energies are in the range of 80 keV and thus clearly above the energies that are used in TECs. The relevant energy range is 2 eV to 40 eV, for which no experimental investigations of the transparency of graphene have been carried out so far. During this work, a triode setup was used to experimentally determine the transparency of graphene in this energy range for the first time. The measurement was performed with a BaO-dispenser cathode and a stainless steel collector. The cathode was moved *in-situ* between three different stages, first to activate the cathode, second to calibrate the measurement using a reference grid, and third to measure the graphene sample. The result of this measurement was not only used to determine the transparency but also to assess two-dimensional grid electrodes in a TEC. The measured transparency is around 60 % over the relevant energy range [61]. However, state-of-the-art barium oxide dispenser cathodes contaminated the graphene layer and thus reduced the transparency after several measurement cycles. Two-dimensional grids can, therefore, only be used in an environment that is contamination free. The findings show that graphene is mechanically and thermally suitable as a grid electrode. Graphene grids can be perforated and used in combination with a thermally stable cathode such as LaB₆ to achieve the required transparencies.

The working regime of a TEC depends on the choice and availability of electrode materials. If space charge effects are neglected, the current density depends on the work function of the emitter and the output voltage on the work function difference of emitter and collector. Realistic application temperatures are in the range of coal combustion rather than room temperature. For ambient operating temperatures, an emitter with a work function of approximately 0.3 eV and a collector with a correspondingly smaller work function would be required [25]. Electrode material investigations are, therefore, essential to achieve an efficient conversion process. However, the material assessment was not merely focused on low work function cathodes, but also on other characteristics like current-carrying capability and thermal stability. A heater, which allowed a simple exchange of cathode materials, was designed and built to address these topics. The

cathode is heated indirectly by a tantalum or tungsten filament and reached a maximum temperature of 1700 °C. The investigations were done from two perspectives, first from the materials side, finding new compounds with required emission properties and second moving from bulk cathodes to thin-film cathodes.

Doping of refractory metals has been a successful tool in reducing operating temperatures and voltages for welding cathodes. Those materials, however, have not been tested in a TEC. Therefore, ZrO₂-doped molybdenum and La₂O₃-doped tungsten cathodes were chosen as possible electrode materials for a TEC as they are known to be stable cathodes for welding applications [69]. Both were investigated in a TEC setup. The resulting emission properties of La₂O₃-doped tungsten proved not to be stable at high temperatures. Its work function increased from 3.28(4) eV to that of pure tungsten of 4.5(1) eV, which indicates that it is not thermally stable at the required temperatures to reach sufficient emission currents. ZrO₂-doped molybdenum, on the other hand, showed promising stable emission properties after an activation procedure. Its work function is 3.45(5) eV. Investigations of different cathode materials face different challenges: some are difficult to synthesize, and some are difficult to machine. Depositing those materials as thin-films on substrates allows assessing a large variety of materials under reproducible conditions. LaB₆ and SrNbO₃ were chosen as emitter materials and tungsten, molybdenum, and tantalum as substrate materials. Both emitter materials were deposited by pulsed laser deposition. LaB₆ is a state-of-the-art field emission cathode that has lately been used in thermoelectronic energy conversion as well [62]. Its work function is 2.78(1) eV, which is in good agreement with literature values. The thin film layer evaporated at higher operating temperatures. However, investigations done simultaneously by [80] claim that this problem can be solved by using different deposition techniques. The second emitter material, SrNbO₃, was suggested by computational simulations. It is predicted to be stable at high temperatures and to have a low work function [39]. Its work function is 2.7(1) eV and was determined for the first time experimentally during this thesis.

The material investigations described above were accomplished with a measurement setup designed to investigate the performance limits of thermoelectronic energy conversion. Operating temperatures above 1700 °C were realized with self-built heaters. The emitter-collector distance could be adjusted and minimized *in-situ* by piezo drivers. During these measurements, it became clear that the description of the emission current by the Richardson-Dushman equation is not sufficient. Various effects, such as the temperature dependence of the work function or geometric factors, can significantly influence the work function measurement. By using known collector materials, the work function measurement can be counter-calibrated to achieve higher accuracies. The critical variables that define the TEC efficiently are the work function difference between the electrodes and the emission current density. It could be shown that both are interlinked. With large emission currents, a space charge potential is created, which increases the effective work function of the emitter and thus also the work function difference of the electrode pair. However, geometric arrangements in which the distance between the grid and collector is larger than between emitter and grid lead to an effective increase of the collector work function. It is, therefore, advantageous to apply a grid structure directly onto the collector

surface. This allows fine structures to homogenize the electric field and also guarantees a space charge suppression between grid and collector.

The efficiency of the energy transport from a BaO:W emitter to stainless steel collector was measured at 1200 °C emitter temperature and 650 °C collector temperature to be 25(4) %. Reducing the emitter-collector distance resulted in an expected increase of emission current, with a grid electrode and without at only a few 10 μm . Maximum current densities of 0.96 A cm^{-2} were achieved with a grid voltage of 40 V and cathode areas of several square centimeters. Considering all measured values and neglecting losses to the grid electrode, the overall efficiency of the TEC is up to 4 %.

In this thesis, no physical hurdles were found, which could make the conversion process fundamentally inefficient. The findings of this thesis further underline that TECs are a promising tool for converting heat into electricity efficiently and suggest that additional technical optimization can lead to even higher efficiencies. Furthermore, it was shown that thermoelectronic energy conversion also benefits from the recent technological advances in science, *e.g.*, using two-dimensional materials and novel material deposition or sintering techniques. Numerical analysis has supported taking electrostatic physics from electron guns to low energy thermionic emission. The measurements have shown that even though the topic of thermionic energy conversion (as part of thermoelectronic energy conversion) has been around for more than 100 years, it still reveals new insights into physical and technical processes.

Herrn Prof. Dr. Jochen Mannhart möchte ich hier an erster Stelle danken. Nicht nur für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in einer wirklich außergewöhnlichen Umgebung machen zu dürfen. Sondern besonders auch für den wissenschaftlichen Enthusiasmus, die Offenheit gegenüber neuen Themen und nicht zuletzt dem wissenschaftlichen Vertrauen in mich.

Herrn Prof. Dr. Jörg Wrachtrup für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit

Herrn Dr. Jürgen Weis möchte ich als meinem externen Betreuer danken. Auch für die Unterstützung während meiner Arbeit im Nanostrukturlabor.

Danke auch an **Dr. Cyril Stephanos** und **Dr. Gerwin Hassink**, die mich eingearbeitet haben. Cyril für die theoretischen Diskussionen und Gerwin für die Einführung in UHV-Technologien und die Unterstützung und den Aufbau der Vakuumsysteme.

Dr. Iman Rastegar möchte ich für die vielen Diskussionen, die unzähligen Stunden im Labor und auch seine Unterstützung danken.

Danke an **Dr. Wolfgang Voesch** für regen Wissensaustausch im Büro, in der Kaffeecke und im Labor.

Pascal Wittlich und **Dr. Sarah Parks** möchte ich für eine wirklich tolle Zeit im Büro danken, für tolle Gespräche und auch für den Spaß drum rum.

Dr. Julia Knapp und **Dr. Lukas Kürten** die mir das L^AT_EX-Layout der Doktorarbeit zur Verfügung gestellt haben.

Dem Rest der Abteilung für einen tollen Zusammenhalt, für viele gute Diskussionen und viele schöne Momente. Vielen Dank an **Dr. Hans Boschker** und **Dr. Wolfgang Braun** von denen ich viel gelernt habe.

Danke an die Kaffeerunde im 5. Stock, es war immer eine Freude mit euch über allerlei Dinge zu reden.

Vielen Dank auch an **Manfred Schmid, Ingo Hagel, Sabine Seiffert und Conrad Lazarus**, die mich immer gerne bei technischen Fragen unterstützt haben.

Dem Reinraumteam, im Besonderen **Marion Hagel** und **Achim Güth**, möchte ich für ihre tolle Zusammenarbeit danken.

Ein großes Dankeschön auch an das gesamte Max-Planck-Institut für Festkörperforschung für die außergewöhnlich gute Infrastruktur, die mir die Arbeit deutlich erleichtert hat.

Zum Schluss gilt ein besonderer Dank meiner Familie, vor allem meinen Eltern, die immer hinter mir standen und den Weg bis zu dieser Arbeit überhaupt ermöglicht haben.

-
- G. Hassink, R. Wanke, I. Rastegar, W. Braun, C. Stephanos, P. Herlinger, J.H. Smet und J. Mannhart. *"Transparency of Graphene for Low-Energy Electrons Measured in a Vacuum-Triode Setup"*, APL Materials **3**, 076106 (2015).
 - J. Zabaleta, V.S. Borisov, R. Wanke, H.O. Jeschke, S.C. Parks, B. Baum, A. Teker, T. Harada, K. Syassen, T. Kopp, N. Pavlenko, R. Valenti und J. Mannhart. *"Hydrostatic Pressure Response of an Oxide-Based Two-Dimensional Electron System"*, Phys. Rev. B **93**, 235117 (2016).
 - R. Wanke, G.W.J. Hassink, C. Stephanos, I. Rastegar, W. Braun und J. Mannhart. *"Magnetic-field-free Thermoelectronic Power Conversion Based on Graphene and Related Two-dimensional Materials"*, Journal of Applied Physics **119**, 244507 (2016).
 - D.B. Go, J.R. Haase, J. George, J. Mannhart, R. Wanke, A. Nojeh und R. Nemanich. *"Thermionic Energy Conversion in the 21st Century: Advances and Opportunities for Space and Terrestrial Applications"*, Frontiers in Mechanical Engineering **3**, 13 (2017).
 - W. Voesch, R. Wanke, I. Rastegar, W. Braun, A. Kribus und J. Mannhart. *"High-Temperature Latent-Heat Energy Storage Concept Based on Thermoelectronic Energy Conversion"*, Energy Technology **5**, 2234-43 (2017).
 - R. Wanke, W. Voesch, I. Rastegar, A. Kyriazis, W. Braun und J. Mannhart. *"Thermoelectronic Energy Conversion: Concepts and Materials"*, MRS Bulletin **42**, 518-24 (2017). Titlepage.
 - P. Seiler, J. Zabaleta, R. Wanke, J. Mannhart, T. Kopp und D. Braak. *"Antilocalization at an Oxide Interface"*, Physical Review B **97**, 075136 (2018).

HERSTELLUNG VON FEINMASCHIGEN GITTERN AUS WOLFRAM



Mit der Reduzierung der Emitter-Kollektorabstände auf $50\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ muss auch die Gitterlochgröße verkleinert werden. Die Lochgröße der Gitter sollte mindestens dem Emitter-Kollektorabstand entsprechen. Daher musste eine Methode gefunden werden solche Gitter zur Verfügung zu haben. Die Materialwahl ist durch die hohen Betriebstemperaturen stark eingeschränkt. So wurde anfänglich mit beschichteten Siliziumgittern gearbeitet. Diese konnten den Umgebungsbedingungen nicht standhalten.

Zur Herstellung der Gitter wurde Wolfram gewählt. Wolfram hat eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit und ist steif genug auch über größere Distanzen freischwebend montiert zu werden. Die Geometrie des Gitters ist in Abbildung A.1 gezeigt.

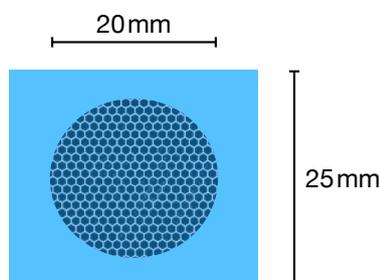


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Wolframgitters.

Als Basis wurde eine Wolframfolie mit einer Dicke von $25\ \mu\text{m}$ gewählt. Diese konnte von der Trumpf GmbH & Co KG zu einem Gitter mit $100\ \mu\text{m}$ Lochgröße verarbeitet werden. Dabei wurde mit einem Ablationslaser gearbeitet. Ein solches Gitter ist in Abbildung A.2 dargestellt. Diese Gitter wurden in den meisten Messungen dieser Arbeit verwendet.

Die Laserfertigung ist mit diesen Lochgrößen und Stegbreiten allerdings am Prozesslimit. Um diese Parameter noch weiter zu reduzieren wurde ein Ätzprozess für die gleiche Wolframfolie entwickelt. Dieser ist in Abbildung A.3 dargestellt.

Die Wolframfolie wird auf ein Trägersubstrat aufgebracht. Anschließend wird durch Fotolithografie die Gitterstruktur negativ auf die Folie aufgebracht, also die Löcher sind mit Fotolack

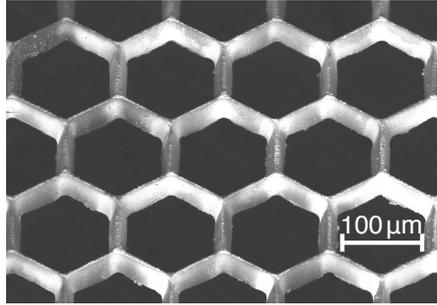


Abbildung A.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des lasergeschnittenen Wolframgitters.

bedeckt. Dann wird ca. $1\ \mu\text{m}$ Chrom aufgesputtert. Chrom wurde als Schutzschicht für den späteren Ätzprozess gewählt. Durch einen Lift-off Prozess wird der Fotolack und damit auch das überschüssige Chrom abgelöst. Das Gitter ist nun bereit für den Ätzprozess. Der Ätzprozess ist ein kryogener RIE (engl. *Reactive Ion Etching*) Prozess mit ICP (engl. *Inductively Coupled Plasma*) Plasmaquelle und SF_6 Arbeitsgas. Die verwendete Anlage war die Cobra 100 von Oxford Instruments.

Für Foliendicken von unter $10\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$ kann dieser Prozess funktionieren. Für $25\ \mu\text{m}$ dicke Folien ist allerdings der chemische Ätzprozess zu dominant und es entstehen keine guten Kanten. Um auch $25\ \mu\text{m}$ Folien ätzen zu können wurde der für Silizium bekannte Bosch-Prozess [89] bei kryogenen Temperaturen angewandt. Dabei wurde C_4F_8 als passivierungsgas und SF_6 als Ätzgas verwendet. Das Ergebnis dieses Prozesses ist in Abbildung A.4 gezeigt.

Auch wenn die Reproduzierbarkeit dieses Prozesses noch optimiert werden muss, konnte durch die erfolgreich geätzten Gitter gezeigt werden, dass auch deutlich feinere Gitter hergestellt werden können. Dies ist unabdingbar für effiziente TEGs.

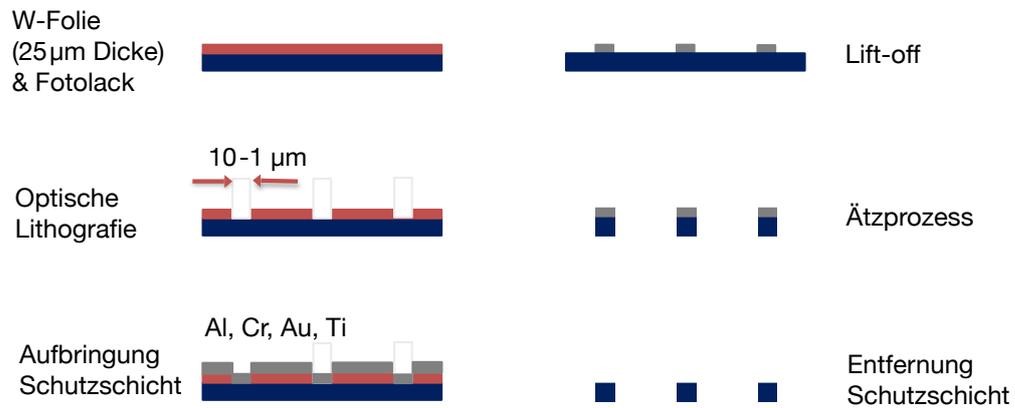


Abbildung A.3: Schematische Darstellung des Ätzprozesses. Zuerst wird Fotolack auf eine Wolframfolie aufgebracht. Dann wird eine Schutzschicht aufgesputtert. Nach dem Lift-off werden durch den Ätzprozess die Gitterlöcher geätzt. Durch Entfernen der Schutzschicht ist das Wolframgitter einsatzbereit.

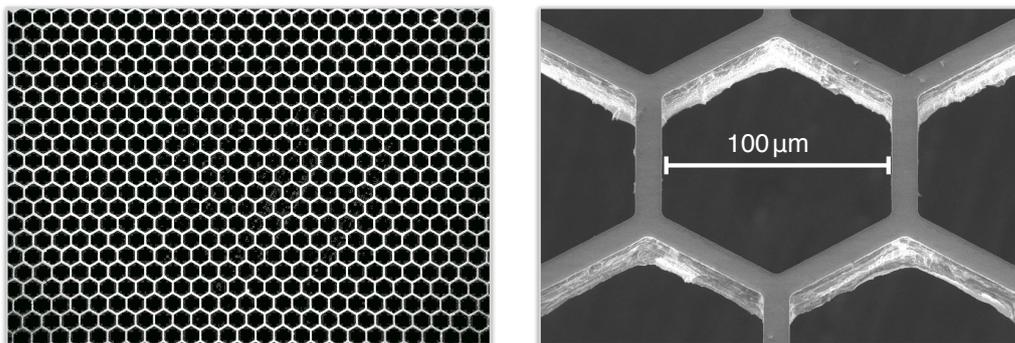


Abbildung A.4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des geätzten Wolframgitters.

LITERATUR

- [1] “Key World Energy Statistics 2012, Technical report, International Energy Agency” (2012).
- [2] C. Stephanos. *Thermoelectronic Power Generation from Solar Radiation and Heat*. Doktorarbeit. Universität Augsburg, 2013.
- [3] S. Meir. *Highly-Efficient Thermoelectronic Conversion of Heat and Solar Radiation to Electric Power*. Doktorarbeit. Universität Augsburg, 2013.
- [4] J. G. Speight. *Coal-Fired Power Generation Handbook*. John Wiley & Sons, 2013.
- [5] W. Schlichter. “Die spontane Elektronenemission glühender Metalle und das glühelektrische Element”. *Annalen der Physik* **352** 13 (1915), S. 573–640. DOI: 10.1002/andp.19153521302.
- [6] M. S. El-Genk. “Deployment history and design considerations for space reactor power systems”. *Acta Astronautica* **64** 9-10 (2009), S. 833–849. DOI: 10.1016/j.actaastro.2008.12.016.
- [7] G. N. Hatsopoulos und E. P. Gyftopoulos. *Thermionic Energy Conversion, Volume I: Processes and Devices*. Cambridge und London: MIT Press, 1973.
- [8] D. M. Trucchi, A. Bellucci, M. Girolami, P. Calvani, E. Cappelli, S. Orlando, R. Polini, L. Silvestroni, D. Sciti und A. Kribus. “Solar Thermionic-Thermoelectric Generator (ST2G): Concept, Materials Engineering, and Prototype Demonstration”. *Advanced Energy Materials* **8** 32 (2018), S. 1802310. DOI: 10.1002/aenm.201802310.
- [9] J. W. Schwede, I. Bargatin, D. C. Riley, B. E. Hardin, S. J. Rosenthal, Y. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R. T. Howe, Z.-X. Shen und N. A. Melosh. “Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems”. *Nature materials* **9** 9 (2010), S. 762–7. DOI: 10.1038/nmat2814.
- [10] A. H. Khoshaman, H. D. E. Fan, A. T. Koch, G. A. Sawatzky und A. Nojeh. “Thermionics, Thermoelectrics, and Nanotechnology: New Possibilities for Old Ideas”. *IEEE Nanotechnology Magazine* **8** 2 (2014), S. 4–15.

- [11] S. Meir, C. Stephanos, T. H. Geballe und J. Mannhart. “Highly-efficient thermoelectronic conversion of solar energy and heat into electric power”. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **5** 4 (2013). DOI: 10.1063/1.4817730.
- [12] N. D. Lang und W. Kohn. “Theory of metal surfaces - work function”. *Physical Review B* **3** 4 (1971), S. 1215–1223.
- [13] J. Hoelzl und F. Schulte. “Work function of metals”. *Solid Surface Physics* **85** (1979), S. 1. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11420-9.
- [14] S. Hunklinger. *Festkoerperphysik*. Mathematik, Physik 10-2012. Oldenbourg, 2011.
- [15] R. G. Forbes. “What do We Mean by Work Function?” In: *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. Hrsg. von R. J. Behm, N. Garcia und H. Rohrer. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, S. 163–172. DOI: 10.1007/978-94-015-7871-4_9.
- [16] V. S. Fomenko und G. V. Samsonov. “Handbook of thermionic properties: electronic work functions and Richardson constants of elements and compounds”. *Plenum Press, New York* (1966).
- [17] J. Goerth. *Auf die Roehre geschaut*. Funk Verlag Bernhard Hein, 2014.
- [18] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Vieweg+Teubner Verlag, 1997.
- [19] O. W. RICHARDSON. “Physics 1928”. In: *Physics 1922–1941*. Elsevier, 2013, S. 219–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9745-6.50012-X>.
- [20] K. L. Jensen. *Introduction to the physics of electron emission*. eng. Hoboken, NJ ; Chichester, West Sussex: Wiley, 2018.
- [21] C. D. Child. “Discharge from hot CaO”. *Physical Review (Series I)* **32** 5 (1911), S. 492–511. DOI: 10.1103/PhysRevSeriesI.32.492.
- [22] I. Langmuir. “The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum”. *Physical Review* **2** 6 (1913), S. 450–486. DOI: 10.1103/PhysRev.2.450.
- [23] A. Einstein. “Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt”. *Annalen der Physik* **322** 6 (1905), S. 132–148. DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- [24] R. Wanke, G. W. Hassink, C. Stephanos, I. Rastegar, W. Braun und J. Mannhart. “Magnetic-field-free thermoelectronic power conversion based on graphene and related two-dimensional materials”. *Journal of Applied Physics* **119** 24 (2016). DOI: 10.1063/1.4955073.
- [25] G. D. Mahan. “Thermionic refrigeration”. *Journal of Applied Physics* **76** 7 (1994), S. 4362–4366. DOI: 10.1063/1.357324.
- [26] W. Voesch. *Effiziente Energiekonversion basierend auf atomar kontrollierten Heterostrukturen*. Doktorarbeit. Universität Stuttgart, 2019.

- [27] N. Rasor. “Emission physics of the thermionic energy converter”. *Proceedings of the IEEE* **51** (1963), S. 733–747. DOI: 10.1109/PROC.1963.2266.
- [28] J.-H. Lee, I. Bargatin, N. A. Melosh und R. T. Howe. “Optimal emitter-collector gap for thermionic energy converters”. *Applied Physics Letters* **100** 17 (2012). DOI: 10.1063/1.4707379.
- [29] J. H. Lee, I. Bargatin, T. O. Gwinn, M. Vincent, K. A. Littau, R. Maboudian, Z. X. Shen, N. A. Melosh und R. T. Howe. “Microfabricated silicon carbide thermionic energy converter for solar electricity generation”. *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* February (2012), S. 1261–1264. DOI: 10.1109/MEMSYS.2012.6170386.
- [30] R. Wanke, W. Voesch, I. Rastegar, A. Kyriazis, W. Braun und J. Mannhart. “Thermoelectronic energy conversion: Concepts and materials”. *MRS Bulletin* **42** 7 (2017), S. 518–524. DOI: 10.1557/mrs.2017.140.
- [31] J. P. Blewett. “The Properties of Oxide Coated Cathodes. II”. *Journal of Applied Physics* **10** 12 (1939), S. 831–848. DOI: 10.1063/1.1707270.
- [32] J. M. Lafferty. “Boride Cathodes”. *Journal of Applied Physics* **22** 3 (1951), S. 299–309. DOI: 10.1063/1.1699946.
- [33] I. Shiota und Y. Miyamoto. *Functionally Graded Materials 1996*. Elsevier Science, 1997.
- [34] V. Vlahos, J. H. Booske und D. Morgan. “Ab initio investigation of barium-scandium-oxygen coatings on tungsten for electron emitting cathodes”. *Phys. Rev. B* **81** 5 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054207.
- [35] Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano und H. Hosono. “Field Emission of Electron Anions Clathrated in Subnanometer-Sized Cages in Ca₂₄Al₁₂O₆₄”. *Advanced Materials* **16** 8 (2004), S. 685–689. DOI: 10.1002/adma.200306484.
- [36] F. A. M. Koeck und R. J. Nemanich. “Low temperature onset for thermionic emitters based on nitrogen incorporated UNCD films”. *Diamond and Related Materials* **18** 2-3 (2009), S. 232–234. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.11.023.
- [37] P. Yaghoobi, M. V. Moghaddam und A. Nojeh. “Heat trap: Light-induced localized heating and thermionic electron emission from carbon nanotube arrays”. *Solid State Communications* **151** 17 (2011), S. 1105–1108. DOI: 10.1016/j.ssc.2011.05.024.
- [38] J.-K. Chang, W.-H. Lin, J.-I. Taur, T.-H. Chen, G.-K. Liao, T.-W. Pi, M.-H. Chen und C.-I. Wu. “Graphene Anodes and Cathodes: Tuning the Work Function of Graphene by Nearly 2 eV with an Aqueous Intercalation Process”. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** 31 (2015), S. 17155–17161. DOI: 10.1021/acsami.5b03934.
- [39] Z. Zhong und P. Hansmann. “Tuning the work function in transition metal oxides and their heterostructures”. *Phys. Rev. B* **93** (23 2016), S. 235116. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235116.

- [40] T. Kalvas, O. Tarvainen, T. Ropponen, O. Steczkiewicz, J. Aerje und H. Clark. “IBSIMU: A three-dimensional simulation software for charged particle optics”. *Review of Scientific Instruments* **81** 2 (2010), 02B703. DOI: 10.1063/1.3258608.
- [41] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. German. 4., ueberarb. Aufl. Berlin u.a.: de Gruyter, 2006.
- [42] P. Hawkes und E. KASPER. “Electron Interactions in Crystalline Specimens”. In: 1994, S. 1488–1528. DOI: 10.1016/B978-0-12-333354-4.50019-7.
- [43] P. W. Hawkes und E. Kasper. *Principles of Electron Optics*. 2nd Edition. Berlin u.a.: Academic press, 2018.
- [44] L. Reimer. “Electron Optics of a Scanning Electron Microscope”. In: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, S. 13–56. DOI: 10.1007/978-3-540-38967-5_2.
- [45] W. Braun. *Applied RHEED*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [46] I. Bickerton und N. A. Fox. “Improving the Efficiency of a Thermionic Energy Converter Using Dual Electric Fields and Electron Beaming”. *Frontiers in Mechanical Engineering* **3** (2017), S. 14. DOI: 10.3389/fmech.2017.00014.
- [47] M. Reisch. *Elektronische Bauelemente*. 2nd Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [48] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov und A. K. Geim. “Two-dimensional atomic crystals”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102** 30 (2005), S. 10451–10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
- [49] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts und R. S. Ruoff. “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications”. *Advanced Materials* **22** 35 (2010), S. 3906–3924. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [50] A. a. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao und C. N. Lau. “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008”. *Nano Lett.* **8** (2008), S. 902–907. DOI: 10.1021/nl10731872.
- [51] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi und B. H. Hong. “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”. *Nature* **457** 7230 (2009), S. 706–710. DOI: 10.1038/nature07719.
- [52] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim und H. Stormer. “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”. *Solid State Communications* **146** 9 (2008), S. 351–355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- [53] N. D. Arora, J. R. Hauser und D. J. Roulston. “Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature”. *IEEE Transactions on Electron Devices* **29** 2 (1982), S. 292–295.

- [54] J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie und A. Zettl. “Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene”. *Nature* **454** 7202 (2008), S. 319–322. DOI: 10.1038/nature07094.
- [55] S. Srisophonpan, M. Kim und H. K. Kim. “Space charge neutralization by electron-transparent suspended graphene”. *Scientific Reports* **4** (2014), S. 1–6. DOI: 10.1038/srep03764.
- [56] C. Li, M. T. Cole, W. Lei, K. Qu, K. Ying, Y. Zhang, A. R. Robertson, J. H. Warner, S. Ding, X. Zhang, B. Wang und W. I. Milne. “Highly electron transparent Graphene for field emission triode gates”. *Advanced Functional Materials* **24** 9 (2014), S. 1218–1227. DOI: 10.1002/adfm.201300322.
- [57] J.-A. Yan, J. A. Driscoll, B. K. Wyatt, K. Varga und S. T. Pantelides. “Time-domain simulation of electron diffraction in crystals”. *Phys. Rev. B* **84** (22 2011), S. 224117. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.224117.
- [58] J.-N. Longchamp, T. Latychevskaia, C. Escher und H.-W. Fink. “Low-energy electron transmission imaging of clusters on free-standing graphene”. *Applied Physics Letters* **101** 11 (2012), S. 113117. DOI: 10.1063/1.4752717.
- [59] J. Y. Mutus, L. Livadaru, J. T. Robinson, R. Urban, M. H. Salomons, M. Cloutier und R. A. Wolkow. “Low-energy electron point projection microscopy of suspended graphene, the ultimate ‘microscope slide’”. *New Journal of Physics* **13** (2011). DOI: 10.1088/1367-2630/13/6/063011.
- [60] J. Kraus, R. Reichelt, S. Günther, L. Gregoratti, M. Amati, M. Kisikinova, A. Yulaev, I. Vlasiouk und A. Kolmakov. “Photoelectron spectroscopy of wet and gaseous samples through graphene membranes”. *Nanoscale* **6** 23 (2014), S. 14394–14403. DOI: 10.1039/c4nr03561e.
- [61] G. Hassink, R. Wanke, I. Rastegar, W. Braun, C. Stephanos, P. Herlinger, J. H. Smet und J. Mannhart. “Transparency of graphene for low-energy electrons measured in a vacuum-triode setup”. *APL Materials* **3** 7 (2015), S. 076106. DOI: 10.1063/1.4927406.
- [62] I. Rastegar. *Growth and Characterization of Transition Metal Oxide Heterostructures with a Tailored Work Function*. Doktorarbeit. Universität Stuttgart, 2018.
- [63] F. J. Nelson, J. C. Idrobo, J. D. Fite, Z. L. Mišković, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, J. U. Lee und A. C. Diebold. “Electronic excitations in graphene in the 1-50 eV range: The π and $\pi + \sigma$ peaks are not plasmons”. *Nano Letters* **14** 7 (2014), S. 3827–3831. DOI: 10.1021/nl500969t.
- [64] Y. Shi, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, L.-J. Li und J. Kong. “Work Function Engineering of Graphene Electrode via Chemical Doping”. *ACS Nano* **4** 5 (2011), S. 2689–2694. DOI: doi:10.1021/nn1005478.

- [65] H. Yuan, D. C. Riley, Z.-X. Shen, P. A. Pianetta, N. A. Melosh und R. T. Howe. “Back-gated graphene anode for more efficient thermionic energy converters”. *Nano Energy* **32** (2017), S. 67–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.027>.
- [66] S. Kabelac und D. Vortmeyer. “K1 Strahlung technischer Oberflächen”. In: *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 1083–1096. DOI: [10.1007/978-3-642-19981-3_68](https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3_68).
- [67] G. W. Meetham und M. H. Van de Voorde. “Refractory Metals”. In: *Materials for High Temperature Engineering Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, S. 86–89. DOI: [10.1007/978-3-642-56938-8_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-56938-8_9).
- [68] K. A. Littau, K. Sahasrabudde, D. Barfield, H. Yuan, Z. X. Shen, R. T. Howe und N. A. Melosh. “Microbead-separated thermionic energy converter with enhanced emission current”. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** 34 (2013), S. 14442–14446. DOI: [10.1039/c3cp52895b](https://doi.org/10.1039/c3cp52895b).
- [69] H. J. Fahrenwaldt. *Schweißtechnik*. Vieweg+Teuner Verlag, 1988.
- [70] F. Schwabl. *Quantenmechanik (QM I)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [71] H. Shelton. “Thermionic emission from a planar tantalum crystal”. *Physical Review* **107** 6 (1957), S. 1553–1557. DOI: [10.1103/PhysRev.107.1553](https://doi.org/10.1103/PhysRev.107.1553).
- [72] A. C. Marshall. “A reformulation of thermionic theory for vacuum diodes”. *Surface Science* **517** 1-3 (2002), S. 186–206. DOI: [10.1016/S0039-6028\(02\)02063-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02063-0).
- [73] G. F. J. Tyne. *Saga of the Vacuum Tube*. 2nd Printing Howard W. Sams & Co., Indianapolis, 1987.
- [74] A. A. Brown, L. J. Neelands und H. E. Farnsworth. “Thermionic Work Function of the (100) Face of a Tungsten Single Crystal”. *Journal of Applied Physics* **21** 1 (1950), S. 1–4.
- [75] M. Jäger. *Thermische Substratpräparation und Homoepitaxie oxidischer Perowskite Mittels gepulster Laser Abscheidung*. Masterarbeit. Universität Stuttgart, 2017.
- [76] N. Brodusch, H. Demers und R. Gauvin. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*. Springer Singapore, 2018.
- [77] M. Futamoto, M. Nakazawa, K. Usami, S. Hosoki und U. Kawabe. “Thermionic emission properties of a single-crystal LaB6 cathode”. *Journal of Applied Physics* **51** 7 (1980), S. 3869–3876. DOI: [10.1063/1.328132](https://doi.org/10.1063/1.328132).
- [78] L. W. Swanson und D. R. McNeely. “Work functions of the (001) face of the hexaborides of Ba, La, Ce and Sm”. *Surface Science* **83** 1 (1979), S. 11–28. DOI: [10.1016/0039-6028\(79\)90477-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90477-1).
- [79] C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka und S. Kawai. “Thermionic work function of LaB6 single crystals and their surfaces”. *Journal of Applied Physics* **48** 9 (1977), S. 3925–3927. DOI: [10.1063/1.324266](https://doi.org/10.1063/1.324266).

- [80] A. Bellucci, M. Mastellone, S. Orlando, M. Girolami, A. Generosi, B. Paci, P. Soltani, A. Mezzi, S. Kaciulis, R. Polini und D. Trucchi. “Lanthanum (oxy)boride thin films for thermionic emission applications”. *Applied Surface Science* **479** (2019), S. 296–302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.230>.
- [81] Y. Park, J. Roth, D. Oka, Y. Hirose, T. Hasegawa, A. Paul, A. Pogrebnnyakov, V. Gopalan, T. Birol und R. Engel-Herbert. “SrNbO₃ as a transparent conductor in the visible and ultraviolet spectra”. *Communications Physics* **3** 1 (2020), S. 102. DOI: 10.1038/s42005-020-0372-9.
- [82] R. M. Jacobs, D. Morgan und J. H. Booske. “Perovskite oxides: New candidate materials for low work function electron emitters”. *IEEE International Vacuum Electronics Conference, IVEC 2014* (2014), S. 133–134. DOI: 10.1109/IVEC.2014.6857525.
- [83] D. Oka, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura und T. Hasegawa. “Intrinsic high electrical conductivity of stoichiometric SrNbO₃ epitaxial thin films”. *Phys. Rev. B* **92** 20 (2015), S. 205102. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.205102.
- [84] J. L. Cronin. “Modern dispenser cathodes”. *IEE Proceedings I - Solid-State and Electron Devices* **128** 1 (1981), S. 19–32.
- [85] G. Fitzpatrick, J. Koester, J. Chang, E. Britt und J. McVey. “Close-spaced thermionic converters with active spacing control and heat-pipe isothermal emitters”. *IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference* **2** (1996), 920–927 vol.2. DOI: 10.1109/IECEC.1996.553821.
- [86] D. B. King, K. R. Zavadil, D. R. Jennison, C. C. Battaile und A. C. Marshall. “Low Work Function Material Development for the Microminiature Thermionic Converter”. *Sandia National Laboratories Report* March (2004). DOI: 10.2172/918773.
- [87] B. Y. Moyzhes und T. H. Geballe. “The thermionic energy converter as a topping cycle for more efficient heat engines - new triode designs with a longitudinal magnetic field”. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38** 5 (2005), S. 782–786. DOI: 10.1088/0022-3727/38/5/017.
- [88] Z. Lee, K. J. Jeon, A. Dato, R. Erni, T. J. Richardson, M. Frenklach und V. Radmilovic. “Direct imaging of soft-hard interfaces enabled by graphene”. *Nano Letters* **9** 9 (2009), S. 3365–3369. DOI: 10.1021/nl901664k.
- [89] F. Laermer und A. Schilp. *Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium*. Patentnummer DE4241045C1, 1994.