

Werk

Titel: Die Aufspeicherung elektrischer Energie in festen Halbleitern

Autor: Greinacher, H.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0110

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

15. März 1906.

Nr. 11.

Die Aufspeicherung elektrischer Energie in festen Halbleitern¹⁾.

Von Dr. H. Greinacher (St. Gallen).

(Originalmitteilung.)

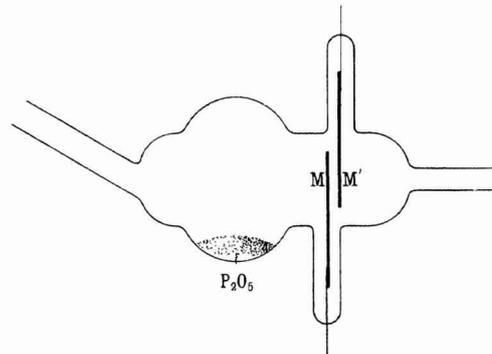
Läßt man auf einem Metallblech alkoholische Schellacklösung verdunsten und legt an die dünne Schellackschicht einen Stanniolstreifen nach Art einer zweiten Kondensatorbelegung an, dann kann man folgendes beobachten: Verbindet man die beiden Belegungen mit einer Stromquelle, dann geht ein schwacher Strom durch die Schellackschicht, da diese infolge der unvollkommenen Verdunstung des Alkohols schwach leitet. Unterbricht man den Strom und legt die Pole an die Quadranten eines Elektrometers, dann zeigt dieses unter Umständen nicht unbeträchtliche Spannungen an, selbst wenn man die Pole vor der Messung geerdet hat. Die gemessene Spannung hängt von der Dauer des vorhergegangenen Stromdurchgangs ab; sie wächst zunächst proportional mit der Stromdauer, um schließlich aber einem Endwert zuzustreben. Dieser hängt wesentlich von der Leitfähigkeit der Schicht und von der angelegten Potentialdifferenz ab. Wenn diese 40 Volt betrug, wurden Endspannungen bis 12 Volt gemessen. Bei anderen Versuchen mit etwas anderer Anordnung ergaben sich aber Spannungen bis 60 Volt. Überläßt man den Halbleiter nun sich selbst, dann nimmt die Potentialdifferenz von selbst wieder ab, rasch bei großer Leitfähigkeit, langsamer bei kleiner. Daß in der Anordnung, die man vielleicht mit „Halbzelle“ bezeichnen könnte, Elektrizität angehäuft ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß man die Pole an ein empfindliches Galvanometer anlegte, welches dann einen Entladungsstrom anzeigte, oder, falls dieser zu gering war, indem man die Pole mit einem Kondensator (0,1 — 1 Mikrofar.) verband, welcher sich dann bis zu beträchtlichen Spannungen (6 Volt) auflud.

Die Erscheinung der Anhäufung elektrischer Energie im Halbleiter, welche seinerzeit²⁾ mit „Aufladung“ bezeichnet worden ist, wurde zuerst an einer von obiger ganz verschiedenen Versuchsanordnung beobachtet, welche den Grund der Aufladung nicht gleich erkennen ließ. Der Grundversuch war folgender:

¹⁾ Nach zum Teil gemeinschaftlich mit Herrn K. Herrmann ausgeführten Versuchen.

²⁾ H. Greinacher und K. Herrmann, Ann. d. Phys. 17, 922, 1905.

Es wurden zwei schmale Metallplättchen MM' , wovon das eine mit Radiotellur belegt war, in eine Glasröhre eingeschmolzen, so daß sie sich in etwa 2 mm Distanz gegenüberstanden (s. Figur). In eine Erweiterung des Gefäßes wurde etwas P_2O_5 gebracht. Nachdem darauf die Röhre abgeschmolzen und sodann $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 140° — 170° erhitzt worden war, ließ sich zunächst in Übereinstimmung mit früheren Versuchen¹⁾ nachweisen, daß die elektromotorische Kraft der Gaszelle durch die Entfernung der Feuchtigkeit verschwunden war. Wenn man nun an die Metallstreifen z. B. 110 Volt anlegte, so daß während einiger Zeit ein polarisierender Strom durch die Zelle ging, zeigten die Metalle nachher ganz erhebliche Potentialdifferenzen, bis zu 60 Volt. Bei der Höhe dieser Spannungen konnte an eine Polarisation



der Gaszelle im gewöhnlichen Sinne nicht gedacht werden; auch konnte die Erscheinung nicht von einer Ladung der Glaswand herrühren, da sich zeigte, daß die Spannung nach Kurzschließen nur sehr langsam abnahm, infolgedessen nicht unerhebliche Elektrizitätsmengen in der Zelle aufgespeichert waren. Dies ließ sich dadurch nachweisen, daß man die beiden Pole an die Belegungen von Kondensatoren anlegte, welche sich dann bis auf beträchtliche Spannungen aufluden. Es ergab sich, daß der Entladungsstrom von derselben Größenordnung war wie der polarisierende Strom (10^{-9} bis 10^{-10} Amp.). Auch ließ sich an der Zelle feststellen, daß die Natur der Metalle und des Gases, ferner die Richtung des Stromes ohne Einfluß auf die Erscheinung waren. Des weiteren wurde nachgewiesen, daß die Aufladung an beiden Metallstreifen in ungefähr gleichem Maße stattfand. Zu

¹⁾ H. Greinacher, Ann. d. Phys. 16, 708, 1905.

diesem Zwecke wurden in die Glasröhre außer einem mit Radiotellur belegten Kupferstreifen noch zwei weitere, beliebige Metalle eingeschmolzen. Die Anordnung war so, daß immer zwei der Elektroden zur Aufladung benutzt werden konnten, der dritte Pol isoliert war. Indem man nachher einzeln die Spannungen gegenüber dieser dritten Elektrode, die keine Aufladung erfahren hatte, maß, konnte man die Einzelaufladungen bestimmen.

Alle diese Versuche konnten zu einer Erklärung der beobachteten Erscheinung nicht führen. Erst die Tatsache, daß die Aufladung bedeutend geringer ausfällt, wenn man die Trocknung der Gaszelle ohne direkte Anwesenheit von P_2O_5 ausführt oder statt dessen $CaCl_2$ verwendet, ließ vermuten, daß der Grund der Aufladung eine dünne, an die Metalle hin-sublimierte Schicht von P_2O_5 sei. Damit stimmte auch die Tatsache überein, daß die Erscheinung sofort verschwand, wenn man die Röhre öffnete, so daß feuchte Zimmerluft eintrat. Der bloße Augenschein sprach allerdings nicht für das Vorhandensein einer P_2O_5 -Schicht, da die Metallstreifen sich nach dem Erhitzen in Gegenwart von P_2O_5 gänzlich unverändert zeigten, insofern man ein Metall nahm, das durch die Hitze selbst nicht alteriert wurde (Platin). Allein eine Reihe von Versuchen, welche die Wegsublimation der hypothetischen, dünnen P_2O_5 -Haut bezweckten, ließ es ohne Zweifel, daß eine solche vorhanden sein mußte.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: In eine Glasröhre wurden drei Elektroden eingeschmolzen, ein mit Radiotellur belegter Kupferstreifen und zwei Platinbleche. Die Anordnung war so, daß je zwei als Zelle verwendet werden konnten, während die dritte Elektrode isoliert blieb. Es wurde diese Anordnung gewählt in der Annahme, daß der Versuch vielleicht nur mit den nicht oxydablen Platinblechen gelingen würde. Indem man den die Elektroden enthaltenden Teil der Glasröhre durch ein 10 cm langes, engeres Röhrenstück von der mit P_2O_5 beschickten Erweiterung trennte, konnte jeder Teil der Röhre für sich erhitzt werden. Es wurde nun zunächst das Glasgefäß insgesamt in einem Verbrennungsofen auf 220° — 240° erhitzt. Indem man nach dem Abkühlen an die Platinstreifen die Spannung zum Aufladen (40 Volt) anlegte, ließ sich zunächst feststellen, daß eine Aufladung nicht eintrat. Nachdem man aber einige Körnchen P_2O_5 in den Glasteil, in welchen die Metallstreifen hineinragten, geschüttelt und von neuem erhitzt hatte, zeigte sich nach dem Abkühlen, daß die Zelle sich aufladen ließ. Die Endspannung betrug $Pt_1/Pt_2 = 7,1$ Volt. Nun wurde versucht, die dünne P_2O_5 -Haut von den Metallen wegzusublimieren. Zu diesem Zweck erhitzte man nur den Glasteil mit den Metallstreifen eine Stunde auf 330° — 350° , während das mit P_2O_5 gefüllte Ende aus dem Ofen herausragte. Nach Abkühlen ließ man $16\frac{1}{2}$ Stunden einen Strom von $0,5 \cdot 10^{-10}$ Amp. durch die Zelle (Pt_1, Pt_2) fließen. Jetzt betrug die erreichte Aufladespannung nur noch 0,5 Volt gegen

7,1 Volt im vorigen Falle. Durch das Wegsublimieren der P_2O_5 -Schicht war also auch die Möglichkeit der Aufladung verschwunden. Eine solche ließ sich erst dann wieder erzielen, nachdem die Glasröhre von neuem insgesamt erhitzt worden war. Sowohl das mit Radiotellur belegte Blech, als die Platinstreifen ließen sich dann wieder aufladen. Auf diese Weise konnte man, indem man abwechselnd bald das ganze Glasgefäß, bald nur den Teil mit den Metallen erhitzte, den Effekt nach Belieben bald hervorrufen, bald zum Verschwinden bringen. Damit blieb kein Zweifel, daß die Erscheinung an eine äußerst dünne, unsichtbare Schicht von P_2O_5 gebunden war.

Es zeigte sich bald, daß man auch eine Aufladung bekam, wenn man auf einem Zinkscheibchen alkoholische Schellacklösung verdunsten ließ und der so gebildeten, dünnen Schicht ein Radiotellurpräparat (Cu') gegenüberstellte. Wenn man nun an die beiden Pole 110 Volt anlegte, dann zeigten diese nach 21 stündiger Stromdauer eine Potentialdifferenz von 20,1 Volt. Ersetzte man die mit Schellack belegte Zinkscheibe durch eine blanke, dann zeigte sich nur eine Spannung von $Zn/Cu' = -1,0$ Volt (Voltasche Spannung); maß man wieder gegenüber der ursprünglichen Zinkscheibe, dann ergab sich wieder $Zn/Cu' = -17,8$ Volt. Auch hier lag also die Ursache der Erscheinung an der dünnen Schellackschicht.

Es erhob sich nun die Frage, in welcher Weise man sich die in dünnen P_2O_5 - bzw. Schellackschichten stattfindende Elektrizitätsaufspeicherung zu erklären hatte. Betrachtete man die dünnen Schichten als vollkommene Nichtleiter, dann war die Anordnung als Kondensator, mit den Metallen und der ionisierten Luft als Belegungen, aufzufassen. Der Vorgang der Aufladung bestand dann darin, daß nach Anlegen einer Spannung diese Kondensatoren sich aufluden, was in Anbetracht der beschränkten Leitfähigkeit der Luft nur allmählich stattfinden konnte. Die Aufladespannung mußte angenähert mit der Exponentialfunktion $p(1 - e^{-kt})^1$ zunehmen, wie dies auch experimentell festgestellt werden konnte. In analoger Weise konnte nach Kurzschließen die Aufladespannung nur allmählich wieder abnehmen. Wie die Versuche ferner lehrten, waren die aufgespeicherten Elektrizitätsmengen beträchtlich. Nach der Kondensatoranschauung war dies dadurch zu erklären, daß die Kondensatoren infolge ihrer äußerst dünnen Zwischenschicht sehr große Kapazitäten aufwiesen.

Diese wenigen Beispiele mögen zeigen, in welcher Weise man die Versuchsergebnisse auf die Eigenartigkeit einer Kondensatoranordnung zurückzuführen versuchen kann. Diese beruht erstens darauf, daß infolge der Feinheit der Isolatorschichten große Elektrizitätsmengen angehäuft werden können; zweitens darauf, daß die eine Belegung aus einem schlechten Leiter bestand, infolgedessen der Ladungs- bzw. Ent-

¹⁾ Formel für die Aufladung eines Kondensators.

ladungsstrom des Kondensators den Eindruck eines Leitungsstromes machte.

Es ist bereits der Vermutung Ausdruck gegeben worden (l. c.), daß die Aufladeerscheinung damit zusammenhänge, daß die dünnen Schichten in geringem Maße leiten, und daß der Effekt infolge eines schwachen Leitungsstromes zu stande komme. Die Versuche haben dies in der Folge auch bestätigt¹⁾. Es sei hier nur auf die schon eingangs erwähnte Versuchsanordnung hingewiesen, welche darin bestand, daß man an eine dünne Schellackschicht direkt zwei metallische Belegungen anlegte. Falls diese Anordnung als Kondensator wirkte, dann mußte erwartet werden, daß erstens beim Anlegen einer Spannung kein Strom durch die Zwischenschicht floß, zweitens daß der Kondensator, nachdem man die Belegungen kurze Zeit metallisch mit einander verbunden hatte, keine merkliche Spannung mehr aufwies. Es zeigte sich nun aber gerade, daß die Zwischenschicht schwach leitete, und die Aufladung die Folge des durch sie fließenden Stromes war. Der Anstieg der Spannung mit der Dauer des Stromes und der Abfall derselben nach Kurzschließen fand ferner in ganz analoger Weise statt wie bei den früheren Versuchen. Ja, es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Aufladespannung von der Leitfähigkeit der Schicht. Wurde der Schellacklösung nur wenig Zeit gelassen zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels (Alkohol und Wasser), indem man etwa schon 24 Stunden nach Aufbringen der Lösung die Stanniolbelegung anbrachte, so war infolge der verhältnismäßig großen Leitfähigkeit der Schicht der Aufladungsstrom zwar beträchtlich, die erzielte Endspannung aber gering (2 Volt). Wurde nun die Stanniolbelegung für 11 Tage entfernt, so daß das Lösungsmittel noch vollkommener verdampfen konnte, so zeigte sich nach Wiederanbringen der Belegung, daß der Aufladestrom viel kleiner war (pro cm² 0,7 · 10⁻⁹ Amp.), daß aber die erreichte Endspannung beinahe 6 Volt betrug. Wurde endlich für die Zwischenschicht gegossener Schellack verwendet, so daß überhaupt kein Lösungsmittel vorhanden war, dann konnte weder ein Stromdurchgang, noch eine Aufladung festgestellt werden.

Es dürfte aus diesen Angaben deutlich zu ersehen sein, in welcher Weise die Aufladung mit der Leitfähigkeit der Schicht zusammenhängt. Ist diese verhältnismäßig groß, dann kann sich eine Aufladung nicht bilden, weil etwaige Spannungen sich rasch ausgleichen würden. Bei verschwindend kleinen Strömen ist dagegen wieder deren aufladende Wirkung zu gering. Beträchtlich waren die Spannungen, wenn der Aufladestrom pro cm² die Größenordnung 10⁻⁹ bis 10⁻¹⁰ Amp. hatte.

Die Versuche sind in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt worden. Es kann also auch nicht angegeben werden, wie sich etwa andere Substanzen verhalten. Falls die Aufladung außer von der Leit-

fähigkeit auch von der Natur der Substanz abhängig ist, dann wäre zu erwarten, daß die Leitfähigkeitsgrenze, von welcher an eine Aufladung eintritt, eine verschiedene ist. Man würde insbesondere, wenn stärkere Aufladeströme verwendet werden könnten, auch stärkere Entladungsströme bekommen. Diese Frage wäre wichtig, falls man versuchen wollte, in einer Zwischenschicht möglichst viel Elektrizität aufzuspeichern. Vorläufig ist die Anordnung allerdings noch weit davon entfernt, um etwa nach Art eines Trockenakkumulators zur Aufspeicherung größerer Elektrizitätsmengen dienen zu können. Angenommen, man erhalte bei einer Aufladestromstärke von 10⁻⁹ Amp. pro cm² (einseitiger) Belegung eine gute Aufladung, dann wäre eine Million m² Belegung nötig, damit der Strom 10 Amp., der Entladungsstrom infolgedessen im günstigsten Falle einige Amp. betragen. Ein solcher Akkumulator hätte außer den kolossalen Dimensionen den Nachteil, auch ohne Stromentnahme seine Energie allmählich zu verlieren. Selbst wenn man diesem Übelstand etwa dadurch abzuwenden suchen würde, daß man zwei solcher „Halbzellen“ parallel (gegen einander) schaltet, so würde doch der Nachteil bleiben, daß während der Stromentnahme die Spannung ständig sinkt.

Es wäre von praktischem Interesse, Versuche darüber anzustellen, ob und inwiefern die genannten Übelstände beseitigt werden können. Vom wissenschaftlichen Standpunkt ist es interessant, zu sehen, daß nicht nur im Kondensator und in der galvanischen Zelle, sondern auch im festen Halbleiter elektrische Energie sich ansammeln läßt. Da man die Wirkung eines Kondensators durch die Polarisierung des Dielektrikums veranschaulichen kann, und man für die Vorgänge im Akkumulator die elektrolytischen Gesetze hat, so kann man sich fragen, inwieweit man diese Erklärungen vielleicht auch für die „Halbzelle“, die als ein Mittelding zwischen beiden erscheint, heranziehen kann. Wenn auch alle Versuche darauf hindeuten, daß die Stromleitung elektrolytisch vor sich geht, so besteht doch insofern ein Unterschied gegenüber der galvanischen Zelle, als sich im ersten Falle der Sitz der elektrischen Energie in der Zwischenschicht, in letzterem an den Elektroden (galvanische Polarisierung) befindet. Umgekehrt könnte man die Aufladung der Zwischenschicht mit der Entstehung einer dielektrischen Polarisierung zu erklären versuchen. Allein dagegen spricht die Entstehungsweise der Aufladung, welche im Gegensatz zur Kondensatoraufladung durch einen Leitungsstrom zu stande kommt. Ferner müßte man in diesem Falle noch annehmen, daß die dielektrische Polarisierung der „Halbzelle“ durch Kurzschließen, nicht sofort verschwindet, wie bei einem gewöhnlichen Kondensator, sondern nur sehr langsam, daß also die Zwischenschicht beträchtliche remanente Polarisierung zeigt¹⁾.

¹⁾ Für das Vorhandensein einer remanenten dielektrischen Polarisierung bei einer Reihe von Substanzen sprechen die Versuche von K. Germanischskaja, Dissertation, Zürich, 1903.

¹⁾ H. Greinacher, Ann. d. Phys. 18, 1020, 1905.