

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 15 (1942)  
**Heft:** VI

**Artikel:** Über den Mechanismus spannungsabhängiger Widerstände  
**Autor:** Braun, A. / Busch, G.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-111321>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 01.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Über den Mechanismus spannungsabhängiger Widerstände

von A. Braun und G. Busch, Zürich.

(4. VII. 1942.)

---

*Zusammenfassung.* Es wird gezeigt, dass zur Erklärung der nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik, insbesondere der Hysteresis-Schleife von spannungsabhängigen Widerständen aus körnigem Karborund zwei verschiedene Effekte nötig sind, nämlich: 1. Durchgang von Elektronen an Stellen hoher elektrischer Feldstärken durch die auf den Karborundkörnern sitzenden Fremdschichten, und 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Fremdschichten. Diese Tatsachen werden durch verschiedenartige Experimente nachgewiesen und dienen als Grundlage für eine phänomenologische Theorie der Strom-Spannungs-Charakteristik.

## I. Einleitung und Übersicht.

### 1. Allgemeines.

Spannungsabhängige Widerstände, d. h. Leiter mit nicht linearer Strom-Spannungs-Charakteristik sind sowohl vom physikalischen als auch vom technischen Standpunkt aus von grossem Interesse. Besondere Bedeutung haben in den letzten Jahren Widerstandsmaterialien erlangt, die als wesentlichen Bestandteil körnigen Karborund enthalten. Diese zeigen die Eigenart, dass ihre elektrische Leitfähigkeit mit wachsender Stärke des Stromes, der sie durchfliesst, ansteigt. Diese Zunahme der Leitfähigkeit ist so ausgeprägt, dass die am Widerstand herrschende Spannung trotz wachsender Stromstärke von einem bestimmten Betrage an nur noch wenig ansteigt oder sogar zu fallen beginnt. Es ist verständlich, dass Widerstände mit dieser Eigenschaft sich vortrefflich als Spannungsbegrenzer eignen und dementsprechend auch Verwendung in der Hochspannungstechnik, speziell für den Bau von Überspannungs-Schutzgeräten gefunden haben. Sowohl von technischer als auch von wissenschaftlicher Seite her wurde schon seit mehr als zehn Jahren einerseits an der Entwicklung von hochbelastbaren und dauerhaften Widerstandsmaterialien, andererseits an der Aufklärung des Leitungsmechanismus, der die starke Spannungsabhängigkeit der Karborund-Widerstände zur Folge hat, gearbeitet. Während das erste, technische Problem heute auf verschiedene Arten vollständig befriedigend gelöst ist, bleibt an der zweiten Aufgabe noch sehr vieles zu tun übrig. Vermutungen und Hinweise

auf die Erklärungsmöglichkeiten sind zwar an verschiedenen Orten<sup>1)</sup> anzutreffen, doch sind die massgebenden Vorgänge bis jetzt weder qualitativ noch quantitativ untersucht und befriedigend erklärt worden. Die Ausfüllung einiger dieser Lücken ist das Ziel dieser Arbeit.

## 2. Die elektrischen Eigenschaften des Karborunds.

Das Siliciumcarbid bzw. das technische Produkt Karborund verhält sich, wie sich später zeigen wird, in elektrischer Hinsicht je nach den Entstehungsbedingungen im Elektroofen sehr verschiedenartig. Rein äusserlich ist schon die mannigfaltige Färbung der oft sehr schön ausgebildeten Kristalle auffällig, die von leicht gelblichem Ton bis zu tiefschwarzem Glanz variieren kann. Unsere Untersuchungen wurden ausschliesslich an Karborundproben durchgeführt, die in den Gotthard-Werken in Bodio hergestellt wurden. Die Art der Herstellung und die Aussonderung der Proben wurde jedoch absichtlich verschieden gewählt, was in mancher Hinsicht sehr aufschlussreich war.

Jedoch wirkt sich der Umstand, dass über die chemische Zusammensetzung des Karborunds bis heute keine genauen Kenntnisse vorliegen, auf die Experimente und namentlich auf quantitative Schlussfolgerungen sehr erschwerend aus. Reines Siliciumcarbid ist farblos; bei Zimmertemperatur liegt die langwellige Absorptionsgrenze des Ultraviolett-Gebietes in der Gegend von 4000 Å. Die verschiedenartige Färbung wird wahrscheinlich durch Einschlüsse verursacht, welche sich schon als Verunreinigungen in den zur Herstellung verwendeten Ausgangsprodukten, Quarz und Kohle, befinden; wahrscheinlich durch Fe, Al, dann aber auch durch überschüssiges C oder Si. In welchen Mengen und namentlich in welcher Art diese Stoffe im SiC-Gitter eingelagert sind, ist jedoch bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt.

Für das volle Verständnis der Elektrizitätsleitung in Karborund-Kristallen ist aber gerade die Kenntnis dieser Daten von grundlegender Bedeutung. Zwar wird Karborund allgemein als Elektronen-Halbleiter angesehen, jedoch war die Einreihung in eine der speziellen Kategorien bis jetzt nicht zuverlässig möglich. Gute Messungen der Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten liegen einzig von HENNINGER<sup>2)</sup> vor, die jedoch nur an wenigen, nicht näher definierten Karborundkristallen durchgeführt

<sup>1)</sup> K. B. MC. EACHRON, Gen. El. Rev. **33**, 350 (1930); J. SLEPIAN, R. KRAUSE und R. TANBERG, J. Am. Inst. El. Eng. **33**, 361 (1930); D. MÜLLER-HILLEBRAND, ETZ. **55**, 733, 765, 782 (1934).

<sup>2)</sup> F. HENNINGER, Ann. d. Phys. **28**, 245 (1937).

worden sind. HENNINGER findet einen spezifischen Widerstand von ca. 2 Ohmcm und einen für Halbleiter sehr kleinen negativen Temperaturkoeffizienten von 0,7‰ pro Grad. Größenordnungsmässig stimmt damit auch die Angabe von KURTSCHATOW, KOSTINA und RUSINOW<sup>1)</sup> überein, welche durch Messung der Wirbelstromverluste die Leitfähigkeit bestimmten. Im Temperaturgang der Leitfähigkeit ist jedoch, wie schon Kurtschatow und Mitarbeiter gezeigt haben und hier in einem späteren Abschnitt bestätigt wird, mit einer Anomalie zu rechnen. Eine genaue Untersuchung dieser Erscheinung ist in Vorbereitung.

Alle Messungen, welche darauf abzielten, die wirkliche Leitfähigkeit des Karborunds zu ermitteln, wurden stets durch eine Erscheinung empfindlich gestört, die Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden ist. Es handelt sich um die besonders von CLAUS<sup>2)</sup> und LOSSEW<sup>3)</sup> untersuchten Gleichrichter- und Leuchteffekte, welche an Karborund-Einkristallen beobachtet werden können. Nach den Arbeiten von Claus ist jeder Karborund-Kristall von einer isolierenden Quarzschicht bedeckt, deren Dicke auf der Kristalloberfläche stark schwankt und im Mittel etwa  $6 \cdot 10^{-6}$  cm messen soll. Dieser Wert wurde aus der Durchschlags-Spannung dieser sog. *Sperrschichten* (im Sinne SCHOTTKY's<sup>4)</sup> wohl eher als *Fremdschichten* zu bezeichnen) ermittelt. Dazu wurde allerdings die wohl nicht sehr zutreffenden Annahme gemacht, dass es sich hierbei um eine kompakte SiO<sub>2</sub>-Schicht handle, für welche dieselbe elektrische Festigkeit angenommen werden kann wie für eine makroskopische Quarzschicht.

HEINE und SCHERRER<sup>5)</sup> haben mittels Elektronenbeugung die Oberfläche von Karborund-Körnern untersucht, die durch äusserst feines Pulverisieren von grösseren Kristallstücken entstanden sind. Die erhaltenen diffusen Interferenzen zeigen, dass auf der Oberfläche der Kristalle eine gitterfremde Schicht sitzt, deren Dicke nicht mehr als etwa  $10^{-7}$  cm betragen kann. Durch Glühen des Pulvers in oxydierender Atmosphäre lässt sich jedoch auf der Oberfläche der Körner eine zu scharfen Elektronen-Interferenzen Anlass gebende *Cristobalit-Schicht* erzeugen, welche je nach der Dauer des Glühprozesses in verschiedener Dicke entsteht.

<sup>1)</sup> I. V. KURTSCHATOW, T. Z. KOSTINA, W. L. RUSINOW, Phys. Zs. Sow. Union **7**, 129 (1935).

<sup>2)</sup> B. CLAUS, Ann. d. Phys. **11**, 333 (1931); **14**, 644 (1932).

<sup>3)</sup> O. LOSSEW, Phil. Mag. **6**, 1024 (1928); Phys. Zs. **30**, 920 (1929); **32**, 692 (1931); **34**, 397 (1933).

<sup>4)</sup> W. SCHOTTKY, Zs. f. Phys. **14**, 397 (1923).

<sup>5)</sup> H. G. HEINE und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **13**, 489 (1940).

Es ist nun anzunehmen, dass sich die relativ dicken Quarzschichten, welche die grossen, gutausgebildeten Karborundkristalle bedecken, bei der Abkühlung des Elektroofens durch den Zutritt des Luftsauerstoffes bilden. Offenbar verläuft dieser Oxydationsprozess aber auch schon bei Zimmertemperatur mit grosser Schnelligkeit; denn es zeigt sich, dass frische Bruchflächen an grossen Kristallen momentan Sperrschicht-Eigenschaften annehmen. Die geringe Dicke der bei Zimmertemperatur entstehenden Schichten ist offenbar lediglich der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Si- bzw. C-Atome aus dem SiC-Gitter zuzuschreiben, sodass der Oxydationsprozess früh zum Stehen kommt. Die Versuche von HEINE und SCHERRER weisen jedenfalls in dieser Richtung.

Die von LOSSEW<sup>1)</sup> beobachteten Leuchterscheinungen haben ihren Sitz in Oberflächengebieten von bedeutend grösserer Dicke, nämlich bis zu  $10^{-3}$  cm. In ihren Eigenschaften entsprechen diese sog. *aktiven* Schichten offenbar viel mehr den *Sperrschichten* in Schottky'schem Sinne, wie sie zum Beispiel für die Erklärung des Gleichrichtereffektes des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gleichrichters herangezogen wurden. Es scheint uns, dass auch die aktiven Schichten ihre Existenz der Entstehungsgeschichte im Elektroofen zu verdanken haben, und auf einem Konzentrationsgefälle der Störstellen im Kristall von innen nach aussen beruhen. Der Umstand, dass die Leuchterscheinungen nicht allgemein, sondern nur an bestimmten Kristallen beobachtet werden, deutet darauf hin, dass die Entstehungsbedingungen die Hauptrolle spielen müssen.

### 3. Bau und Stromspannungs-Charakteristik von Karborund-Widerständen.

Die Herstellung von technisch verwendbaren spannungsabhängigen Widerständen erfolgt in der Regel durch Zusammenbrennen von körnigem Karborund mit geeigneten keramischen Bindemitteln und evtl. chemischen Zusätzen. Prinzipiell gleiche Eigenschaften und Erscheinungen sind aber auch an körnigem Karborund ohne jedes Bindemittel zu beobachten, wenn das zu untersuchende Material in eine Hülse aus Isolierstoff locker eingefüllt wird und als Elektroden beidseitig Metallstempel eingeführt werden. Auf diese Weise ist es möglich, das eingefüllte Material unter verschiedenen Bedingungen, wie mechanischem Druck, Gasdruck und Temperatur zu untersuchen.

<sup>1)</sup> O. LOSSEW, loc. cit.

Von praktischer Bedeutung ist das Verhalten des Widerstandsmaterials beim Durchgang von kurzzeitigen, 10—50  $\mu\text{sec}$  dauernden Stromstößen, wie dies etwa dem zeitlichen Verlauf der in Leitungsnetzen, z. B. bei Gewittern auftretenden Überspannungswellen entspricht. Im Abschnitt III/2. wird eine Apparatur beschrieben, welche Stromstöße dieser Art von 0,1—1000 Amp. Maximalwert erzeugt und oscillographische Aufnahme der Strom-Spannungs-

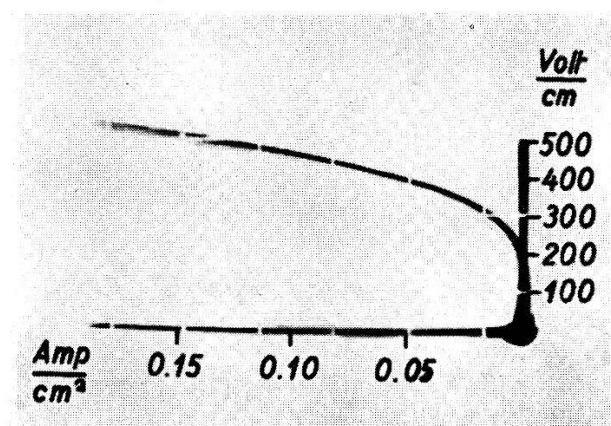


Fig. 1a.

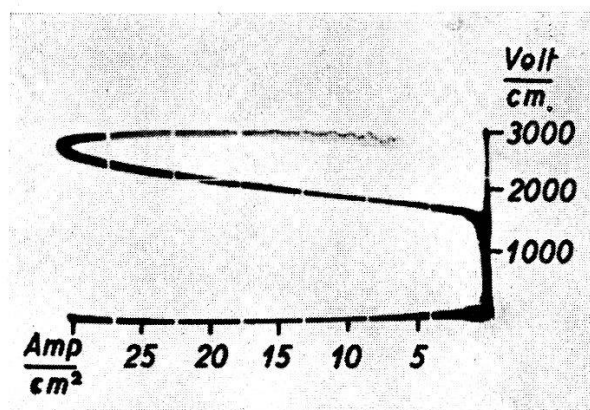


Fig. 1b.

Strom-Spannungs-Charakteristiken.

Charakteristik ermöglicht. Zur Veranschaulichung und zur Verdeutlichung der Problemstellung sind in den Fig. 1a und 1b je ein Strom-Spannungs-Oscillogramm an ein und derselben Karborundprobe gezeigt, und zwar einmal für kleine, einmal für grosse Stromstärken. Während im ersten Fall eine eindeutige Beziehung zwischen Strom und Spannung besteht, trifft dies im zweiten Falle offensichtlich nicht mehr zu; vielmehr springt eine ausgesprochene *Hysteresis-Schleife* in die Augen. Es erhebt sich nun die Frage, durch welche Effekte diese erheblichen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz verursacht werden. Im nächsten Abschnitt sollen

die bisherigen Hinweise auf Erklärungsmöglichkeiten und Ansätze diskutiert werden, soweit dies nicht schon an anderer Stelle geschehen ist.

#### 4. Die bisherigen Erklärungen.

KURTSCHATOW und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben bereits eine Übersicht über die bisherigen Theorien von Mc EACHRON<sup>2)</sup>, SLEPIAN<sup>3)</sup> und GÜNTHERSCHULZE<sup>4)</sup> gegeben, so dass es sich erübrigt, auf diese nochmals einzugehen. Die Annahme von Funkenübergängen zwischen den Körnern ist von den erstgenannten Autoren als unzutreffend dargestellt worden. Es ist jedoch zu sagen, dass der Beweis lediglich durch Abpumpen der Luft nicht streng erbracht werden kann. Dies gilt auch für Versuche, welche darauf abzielen, die Hohlräume zwischen den Karborundkörnern durch Isolationsmaterial auszustopfen. Wir werden später noch auf diesen Punkt zurückkommen.

MÜLLER-HILLEBRAND<sup>5)</sup> zieht unseres Wissens zum erstenmal die Emission von Elektronen aus den Karborundkörnern unter der Wirkung von hohen elektrischen Feldstärken zur Erklärung heran unter Verweisung auf die Arbeiten von CLAUS.

KURTSCHATOW und Mitarbeiter<sup>6)</sup> haben das Problem erstmals theoretisch bearbeitet, und zwar gestützt auf folgende Ansichten und Voraussetzungen:

1. Der Übergang des Stromes von einem Korn zu einem benachbarten beruht auf dem Tunneleffekt.

2. Die „aktiven Schichten“ von LOSSEW fallen für die Erklärung ausser Betracht, da dieselben nur auf schwarzen Kristallen beobachtet werden, Spannungsabhängigkeit aber in jedem Falle gefunden wird.

3. Gegen das Zustandekommen der Spannungsabhängigkeit infolge der von CLAUS untersuchten Quarzschichten wird der Einwand erhoben, dass diese Schichten mittels Fluss-Säure abgeätzt werden können, wodurch die Spannungsabhängigkeit zum Verschwinden gebracht werden sollte. Da dies nicht der Fall ist, kommen diese Quarzschichten für die Erklärung ebenfalls nicht in Frage. — Hierzu möchten wir bemerken, dass nach den Überlegungen des 2. Abschnittes diese Schlussweise nicht stichhaltig scheint.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> A. GÜNTHERSCHULZE und M. FRICKE, Zs. f. Phys. **86**, 451 (1933).

<sup>5)</sup> D. MÜLLER-HILLEBRAND, E.T.Z. **55**, 733, 765, 782 (1934).

<sup>6)</sup> loc. cit.

4. Es wird angenommen, dass zwischen aneinandergrenzenden Karborundkörnern, deren spezifischer Widerstand zu 0,5 Ohm cm bestimmt wird, ein Zwischenraum von der Grössenordnung  $10^{-7}$  cm existiert.

5. Die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Körnern herrschende Potentialdifferenz sei kleiner oder höchstens gleich dem 0,5—0,6-fachen Betrag der Austrittsarbeit in eV für das Siliciumcarbid.

6. Die Gesamtheit der Elektronen des Siliciumcarbids wird als *nicht-entartetes* Gas mit Maxwell'scher Energieverteilung behandelt, was infolge der im Vergleich zu Metallen geringen Leitfähigkeit des Karborunds gerechtfertigt erscheint.

7. Die Grösse der Kontaktstellen wird zu  $0,001 \text{ cm}^2$  angenommen. — Dieser Betrag ist bei einem Korndurchmesser von nur  $0,025 \text{ cm}$  sicher viel zu gross.

Die auf wellenmechanischer Grundlage und unter Berücksichtigung der Bildkraft entwickelte Theorie liefert als Stromspannungs-Gesetz für eine Kontaktstelle:

$$j_k = A \cdot e^{-\alpha + \beta u_k} \left( 1 - e^{-\frac{e \cdot u_k}{kT}} \right) \quad (1)$$

wo  $j_k$  die Stromdichte und  $u_k$  die Potentialdifferenz an der Kontaktstelle bedeuten. Die Konstanten  $A$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  stehen für folgende Ausdrücke:

$$A = \frac{3kT}{4e\bar{l}} \sigma_0 \quad \gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}$$

$$\beta = \frac{1}{4} \gamma \Delta_k e w^{-\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = -\gamma \Delta_k w^{\frac{1}{2}}$$

$e, m$  = Ladung und Masse des Elektrons.

$w$  = Austrittsarbeit.

$\Delta_k$  = Breite des Kontaktzwischenraumes.

$\sigma_0$  = Leitfähigkeit des Kornmaterials.

$k$  = Boltzmann'sche Konstante.

$h$  = Planck'sche Konstante.

$T$  = absolute Temperatur.

$\bar{l}$  = mittlere freie Weglänge der Elektronen.

Eine zahlenmässige Überprüfung der Theorie konnte von den Autoren nicht gegeben werden, da die Austrittsarbeit  $w$  der Elektronen des SiC-Gitters bisher nicht bekannt war. Nachdem nun aber BRAUN<sup>1)</sup> dieselbe aus vorläufigen Messungen der thermischen Elektronenemission an Karborundkristallen im Mittel zu

<sup>1)</sup> A. BRAUN, erscheint später.



$w = 4,5$  eV bestimmt hat, kann die Nachprüfung erfolgen. Wir berechnen zunächst die Konstanten  $A$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  unter folgenden Annahmen: Nach HENNINGER ist  $\sigma_0 = 0,5$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$ . Die Kontaktbreite  $\Delta_k$  ist nach Angabe der Autoren  $10^{-7}$  cm; für solche Abstände besitzt die Theorie Gültigkeit<sup>1)</sup>. Die mittlere freie Weglänge ist für Halbleiter und Metalle ungefähr von gleicher Grösse, d. h.  $\bar{l} \sim 10^{-6}$  cm.

Für die in Frage kommenden Potentialdifferenzen  $u_k < 3$  Volt und für Raumtemperatur  $T \sim 300^\circ$  ist der Faktor  $\left(1 - e^{-\frac{e u_k}{kT}}\right)$  praktisch gleich 1, so dass schliesslich die Formel entsteht:

$$j_k = 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot e^{1,21 \cdot u_k} \text{ Amp/cm}^2 \quad (2)$$

Für eine Potentialdifferenz  $u_k = 2,5$  Volt ergibt sich so beispielsweise eine Stromdichte  $j_k$  von  $3 \cdot 10^{-5}$  Amp/cm $^2$ .

Der gesamte von einem Korn zum benachbarten fliessende Strom  $i_k$  ergibt sich durch Multiplikation mit der wirksamen Kontaktfläche  $f_k$ , also

$$i_k = f_k \cdot j_k$$

Rechnet man, wie die Autoren offenbar irrtümlicherweise angeben, mit einer Kontaktfläche  $f_k = 10^{-3}$  cm $^2$ , so würde

$$i_k = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Amp.}$$

Dies ist aber ca. 10000mal mehr, als experimentell gefunden wird. Mit einer Fläche  $f_k \sim 10^{-8}$  cm $^2$ , wie sie sich weiter unten experimentell ergeben wird, ist die Übereinstimmung jedoch recht befriedigend.

Es ist nun zu erwarten, dass auch für Potentialdifferenzen, welche grösser als die der Austrittsarbeit äquivalenten Spannung  $w$  sind, die Theorie der Kontakte die Vorgänge richtig zu erklären vermag. Selbstverständlich verläuft das Potential unter diesen Umständen zwischen zwei benachbarten Körnern in anderer Weise. Dieser Fall wird in einem späteren Abschnitt zusammen mit den zugehörigen Experimenten behandelt werden.

### 5. Abgrenzung der Untersuchungsgebiete.

Im Verlaufe der Arbeit hat es sich als notwendig erwiesen, die Untersuchungen zunächst in drei Abschnitte zu gliedern, und zwar nach der Grösse der Potentialdifferenzen, welche an der Kontaktstelle

<sup>1)</sup> Siehe Artikel SOMMERFELD und BETHE, Hdb. Phys. 24/2, 446.

zweier in Serie liegenden Karborundkörnern herrscht bzw. nach der Grösse der Energie, welche an der Kontaktstelle vernichtet wird.

Das 1. Gebiet umfasst *sehr kleine* Spannungen, d. h. Potentialdifferenzen bis ca. 0,5 Volt bzw. Ströme bis ca.  $10^{-11}$  Amp pro Kontaktstelle. Das 2. Gebiet mit *kleinen* Spannungen bis zum 0,5—0,6-fachen Betrag der Austrittsarbeit ist ausführlich von KURTSCHATOW und Mitarbeitern behandelt worden. Daran schliesst das 3. Gebiet mit *mittleren* Spannungen von der Grösse der Austrittsarbeit und Vielfache davon, bzw. Strömen bis zu  $10^{-3}$  Amp pro Korn, oder ca. 2 Amp/cm<sup>2</sup> bezogen auf die makroskopische Fläche eines Widerstandskörpers. In diesen drei Gebieten können Strom-Spannungs-Messungen mit hinreichend kurzzeitigen Stromstössen durchgeführt werden, ohne dass die Messungen durch thermische Effekte stark beeinflusst werden. Selbstverständlich ist eine Temperaturerhöhung der Kontaktstellen infolge der Stromwärme prinzipiell unvermeidlich, weshalb sehr exakte Messungen des Strom-Spannungs-Gesetzes im Falle der hier vorliegenden Halbleiterkontakte auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stossen. Theoretisch müsste mit Stromstössen von verschwindend kleiner Zeitdauer gemessen werden.

Vom technischen Standpunkt aus ist aber gerade der Fall endlicher Stosszeiten bei hohen Spannungen bis 50 Volt pro Kontakt von Bedeutung. Die von den Kontaktstellen aufzunehmende Energie wird dabei so gross, dass, wie sich zeigen wird, gerade die thermischen Effekte die Hauptrolle spielen.

## II. 1. Gebiet: Sehr kleine Spannungen.

### 1. Gleichstromcharakteristiken verschiedener Karborundsorten.

Die Hypothese der schlechtleitenden Fremdschichten, welche die Karborundkörner bedecken, soll nun schrittweise geprüft werden. Zunächst wurde die Leitfähigkeit einiger Karborundproben von gleicher Korngrösse und Vorbehandlung, aber verschiedener chemischer Beschaffenheit untersucht. Da bis heute die genaue chemische Zusammensetzung des technischen Karborunds nicht bekannt ist, seien die verschiedenen Sorten willkürlich nach steigendem Leitvermögen mit 1—5 bezeichnet. Die Sorten 1 und 2 sind Vertreter des *grünen*, die Sorten 3, 4 und 5 des *schwarzen* Karborunds.

Das zu untersuchende Material von 0,16—0,2 mm mittlerem Korndurchmesser wurde in eine Hartgummihülse mit einer Bohrung von 3 cm<sup>2</sup> Fläche zwischen passende Messingstempel eingefüllt und durch Schütteln dafür gesorgt, dass sich die einzelnen

Körner möglichst dicht lagerten. Auf den Stempeln lastete ein Druck von  $10 \text{ kg/cm}^2$  der sich auf die Karborundkörner überträgt. Bei der verwendeten Korngrösse liegen ca. 50 Körner pro  $\text{cm}^2$  übereinander und ca. 2500 Körner pro  $\text{cm}^2$  in einer Ebene. Die Messung der Leitfähigkeit geschah durch Messung des Stromes bei bekannter Spannung. Die angelegte Gleichspannung betrug im Maximum 0,1 Volt pro Kontakt und der hierbei in allen Körnern fließende Strom ist so klein, dass er mit einem Galvanometer von  $5 \cdot 10^{-10}$  Amp. Empfindlichkeit gemessen werden musste. Der maximale Strom pro Kontakt betrug etwa  $3 \cdot 10^{-12}$  Amp. In Fig. 2 ist das

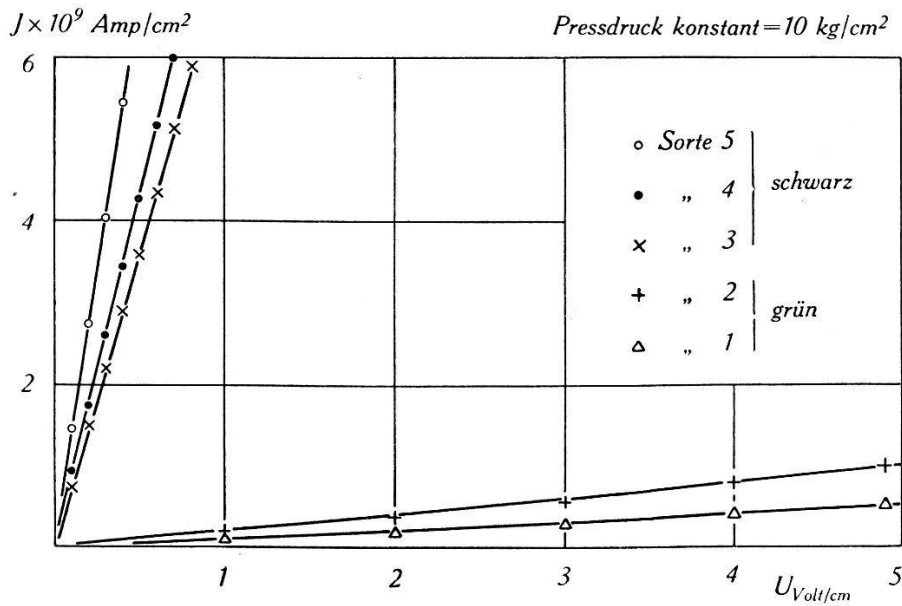


Fig. 2.

Pressdruck konstant =  $10 \text{ kg/cm}^2$ .

Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für kleine Spannungen.

Ergebnis der Messungen dargestellt; es zeigt sich, dass bei so kleinen Spannungen das *Ohm'sche Gesetz* exakt erfüllt ist. Aus der Steilheit der Geraden ist es möglich, die mittleren Widerstandswerte einer Kontaktstelle von zwei Körnern grössenordnungsmässig abzuschätzen. Es ergibt sich dafür folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Sorte	1	2	3	4	5
Widerstand pro Kontakt in Ohm . . . . .	$5,0 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$7,0 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^9$	$3,8 \cdot 10^9$

Diese Werte sind ausserordentlich hoch und zeigen schon, dass sich die gutleitenden Karborundkörner sicher nicht direkt berühren können. Der Umstand, dass die angegebenen Wider-

standswerte einen Bereich von mehr als 2 Zehnerpotenzen überdecken, deutet auch darauf hin, dass sich an den Kontaktstellen Schichten verschiedener Dicke oder verschiedener spezifischer Widerstände berühren müssen. Da bei so niedrigen Spannungen kein Übergang von Elektronen in merklicher Anzahl unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zu erwarten ist, misst man auf diese Weise im wesentlichen die Leitfähigkeit der auf den Kristalliten sitzenden Fremdschichten.

Ein weiteres Kriterium für den Kontaktcharakter der Stromleitung ergibt sich aus Fig. 3. Sie zeigt die Leitfähigkeit von zwei

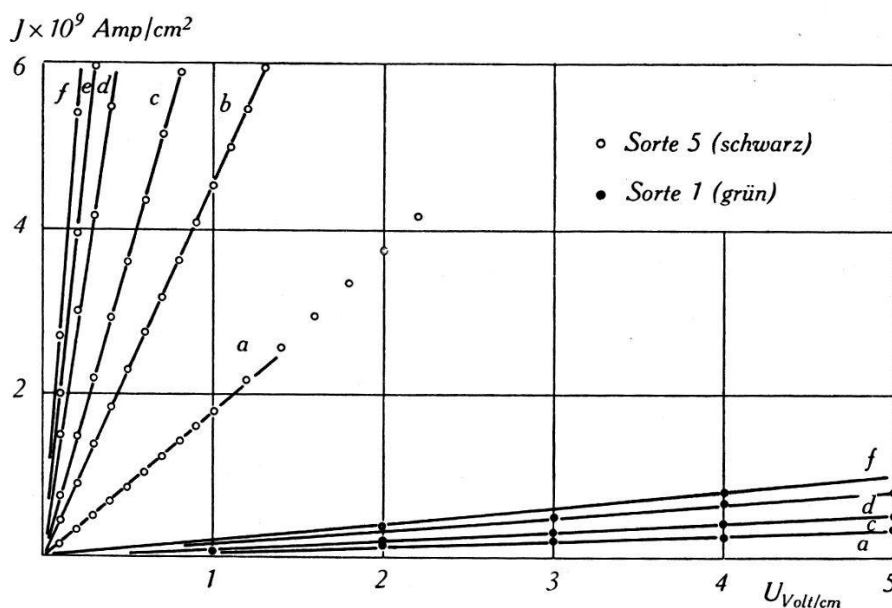


Fig. 3.

Pressdruck variabel: a: 3,3; b: 6,6; c: 10; d: 13,3; e: 16,6; f: 20 kg/cm<sup>2</sup>.

Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für kleine Spannungen.

Karborundsorten bei verschiedenen mechanischen Drücken, die so niedrig gehalten wurden, dass keine Verlagerung oder Zerkleinerung der Körner zu befürchten war. Die starke Zunahme der Leitfähigkeit mit steigendem Druck entspricht der Erwartung; ein einfacher mathematischer Zusammenhang kann indessen nicht angegeben werden. Dieser Befund deckt sich mit den bei viel höheren Drücken ausgeführten Messungen von KURTSCHATOW und Mitarbeitern; überdies ist nach HOLM<sup>1)</sup> ein exaktes Gesetz auch gar nicht zu erwarten. Es ist lediglich plausibel, dass die Steigerung des Berührungsdrukkes der Körner mit einer Vergrößerung der Berührungsfläche und damit mit einer Abnahme des Kontaktwiderstandes Hand in Hand geht.

<sup>1)</sup> R. HOLM, Technische Physik der Kontakte 1941, S. 163.

## 2. Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit der Fremdschichten.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Karborunds wird in älteren Arbeiten mehrfach hervorgehoben. GUDDEN<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, dass der starke Temperaturgang wahrscheinlich nicht dem Siliciumcarbid selbst zukomme, sondern die Folge des Vorhandenseins von Fremdschichten sei. Während

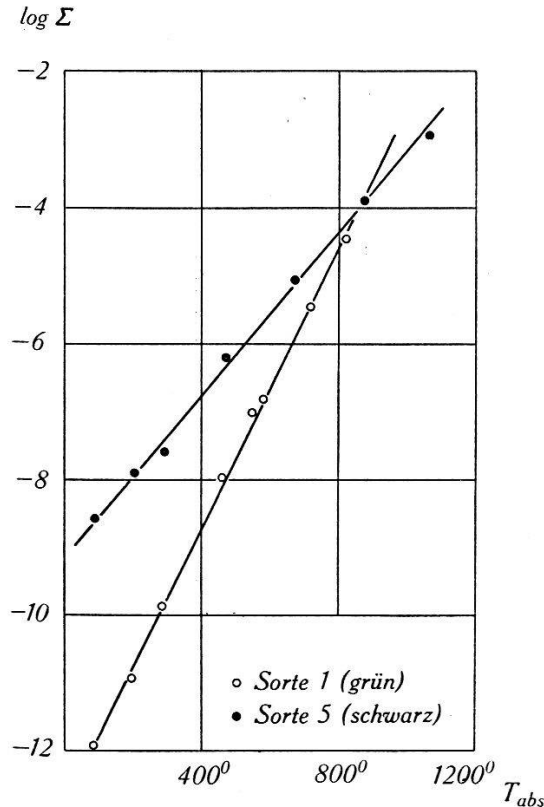


Fig. 4.

### Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Fremdschichten

die früheren Arbeiten darauf abzielten, die Leitfähigkeit des Rumpfmateriales der Karborundkristalle zu messen und dabei durch die Fremdschichten gestört wurden, soll hier gerade umgekehrt nach den Eigenschaften der Fremdschichten gefragt werden.

Dies ist, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, möglich, wenn mit sehr kleinen Spannungen gearbeitet wird. An der grünen Karborundsorte 1 und an der schwarzen 5 wurden Messungen der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur vorgenommen. Das Material wurde hierzu in Hülsen aus Porzellan, Aluminiumoxyd oder Zirkonoxyd eingefüllt und unter konstant gehaltenem Pressdruck in einem Röhrenofen erhitzt bzw. in einem Flüssigluft- oder Kohlensäure-Alkohol-Bad abgekühlt. Zum Schutz

<sup>1)</sup> B. GUDDEN, siehe F. HENNINGER, loc. cit.

gegen Oxydation wurde die Messung bei hohen Temperaturen in einer Stickstoff-Atmosphäre vorgenommen. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchung, dass die Temperatur nicht über 800° C getrieben werden durfte, ohne dass sich irreversible Veränderungen des Materiales, offenbar durch Beginn einer Sinterung, bemerkbar machten. Das Resultat der Messungen bei einer Spannung von 0,01 Volt pro Kontakt ist in Fig. 4 dargestellt. Die Leitfähigkeit bezogen auf 1 cm<sup>3</sup> körnigen Materiales ist mit  $\Sigma$  bezeichnet und wird durch das Gesetz

$$\Sigma = \Sigma_0 \cdot e^{\lambda T} \quad (3)$$

gut wiedergegeben. Für einen Pressdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> gelten die Konstanten:

Grüner Karborund Sorte 1:  $\Sigma_0 = 1,6 \cdot 10^{-13}$ ,  $\lambda = 2,37 \cdot 10^{-2}$

Schwarzer Karborund Sorte 5:  $\Sigma_0 = 6,3 \cdot 10^{-10}$ ,  $\lambda = 1,38 \cdot 10^{-2}$

Der gefundene Zusammenhang steht mit dem für Halbleiter im allgemeinen gültigen Gesetz  $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\kappa}{T}}$  nicht im Einklang; auch kann eine theoretische Deutung des empirischen Gesetzes (3) heute noch nicht gegeben werden, da man über die chemische und physikalische Beschaffenheit der Fremdschichten nichts genügend Sicheres weiss.

Es muss an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass die gefundene Temperaturabhängigkeit nichts, oder zum mindesten nur wenig mit dem Temperaturgang der Leitfähigkeit des Rumpfmateriales der Karborundkörner zu tun hat. Nach den sorgfältigen Messungen von HENNINGER<sup>1)</sup>, bei welchen der störende Einfluss der Fremdschichten wohl weitgehend ausgeschaltet wurde, besitzt der spezifische Widerstand des Karborunds einen relativ kleinen mittleren Temperaturkoeffizienten von  $-0,7\%$  pro Grad. Dieser ist somit um viele Größenordnungen zu klein, um die gefundene Erscheinung zu deuten.

### 3. Abschätzung der Dicke der Fremdschichten.

Für die qualitative, besonders aber für die quantitative Prüfung der Feldemissions-Hypothese ist die Kenntnis der Dicke der Fremdschichten von grösster Bedeutung. KURTSCHATOW und Mitarbeiter haben hierzu einen Weg gewiesen, indem von ihnen die Kapazität von Karborundpulver unter verschiedenem Druck ge-

<sup>1)</sup> F. HENNINGER, loc. cit.

messen wurde. Hierbei kamen aber ausserordentlich hohe Pressdrücke zur Anwendung, bei denen unfehlbar Kornzerkleinerung eintritt, was nicht ohne Einfluss auf die Messergebnisse sein kann. Da die Methode der Kapazitätsmessung sehr einfach ist, trotzdem aber grössenordnungsmässig richtige Angaben liefern kann, wurde sie ebenfalls angewendet, jedoch bei viel kleineren Pressdrücken.

Die Messung erfolgte mit einer früher<sup>1)</sup> beschriebenen Kapazitätsmessbrücke bei einer Frequenz von 10000 Hertz und einer Spannung von 0,01 Volt eff. pro Kontakt. Der Verlustwinkel ist

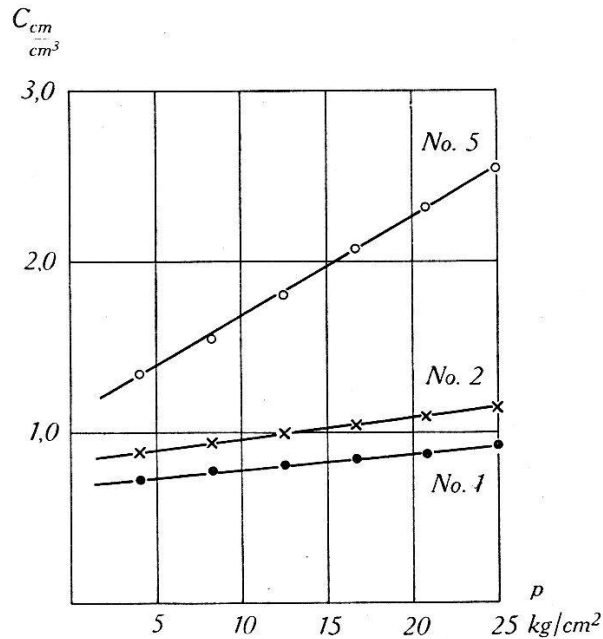


Fig. 5.

Einfluss des Pressdrucks auf die Kapazität der Kontakte.

bei diesen Spannungswerten infolge der hohen Widerstände der Berührungsstellen der Körner sehr klein, so dass eine einwandfreie Messung möglich ist. Das Messergebnis an drei verschiedenen Karborundsorten ist aus Fig. 5 ersichtlich. Zunächst zeigt sich, dass zwischen Druck und Kapazität ein genau *linearer* Zusammenhang besteht, was sich mit dem Befund von KURTSCHATOW und Mitarbeitern deckt. Sodann ergibt sich aus Fig. 5 das bemerkenswerte Resultat, dass die Kapazität stark von der Beschaffenheit des Materials abhängig ist. Der höheren Kapazität der schwarzen Sorte Nr. 5 gegenüber den grünen Sorten 1 und 2 entspricht offenbar eine geringere Dicke der Fremdschichten oder einer grösseren Dielektrizitätskonstanten derselben. Da die Korngrösse, sowie die Kornform bei allen Proben dieselbe ist, kommt eine andere Erklärung kaum in Betracht.

<sup>1)</sup> G. BUSCH, Helv. Phys. Acta 11, 269 (1938).

Aus der starken Druckabhängigkeit der Kapazität und infolge der erwartungsmässig sehr geringen Dicke der Fremdschichten kann der Schluss gezogen werden, dass sich die durch die Körner des Karborundpulvers gebildete Kapazität im wesentlichen aus den Kapazitäten  $C_k$  der Kontaktstellen zusammensetzt, welche infolge der isolierenden Zwischenschicht als kleine Kondensatoren wirken. Bezeichnet man mit  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante der Fremdschichten und mit  $\delta_k$  ihre mittlere Dicke, mit  $f_k$  die mittlere Grösse der Berührungsflächen und mit  $z_f$ , bzw.  $z_h$  die Zahl der in einer Ebene pro  $\text{cm}^2$  bzw. pro  $\text{cm}$  übereinanderliegenden Körner, so folgt für die Kapazität von  $1 \text{ cm}^3$  Körnern angenähert, d. h. unter der Annahme ebener Berührungsflächen und Vernachlässigung der gegenseitigen Kapazität der Körner, die sich nicht berühren:

$$C_k = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{f_k}{4\pi \delta_k} \frac{z_f}{z_h} \quad (4)$$

Der Faktor  $\frac{1}{2}$  rührt daher, dass mit  $\delta_k$  die einfache Dicke der Fremdschicht eingesetzt wurde; die Dicke des Dielektrikums ist also  $2 \delta_k$ . Mit Ausnahme von  $\varepsilon$ ,  $f_k$  und  $\delta_k$  sind die Grössen bekannt oder messbar. Um zu einer rohen Angabe für  $\delta_k$  zu kommen, wird folgender Weg eingeschlagen. Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  der Fremdschicht soll, da es sich wahrscheinlich um einen quarzähnlichen Körper handelt, zu 5 angenommen werden, und die Grösse von  $f_k$  kann auf Grund der Theorie der Härte von HERTZ<sup>1)</sup> grössenordnungsmässig abgeschätzt werden.

Danach gilt für den Radius  $a_k$  der Berührungsfläche zweier gleichgrosser Kugeln aus gleichem Stoff

$$a_k = \sqrt[3]{\frac{3 m P r_k}{16 E}} \quad (5)$$

wo  $P$  die Kraft, mit welcher die Kugeln aufeinander gedrückt werden,  $r_k$  den Radius der Kugeln,  $E$  den Elastizitätsmodul und  $m$  die Poisson'sche Zahl bedeuten.  $m$  hat für die meisten Körper etwa den Wert  $10/3$ .

Der handelsübliche gemahlene Karborund besteht nun aber aus sehr unregelmässig geformten, scharfe Spitzen und Kanten besitzenden Körnern, die von der Kugelgestalt so stark abweichen, dass Formel (5) nicht angewendet werden darf. Um die Rechnung zu ermöglichen, wurden die Körner mittels eines später zu beschreibenden Verfahrens in möglichst kugelige Gestalt geschliffen. Die

<sup>1)</sup> H. HERTZ, Ges. Abh. I, 155.



Fig. 8a und 8b zeigen Mikroaufnahmen der normalen und der rundgeschliffenen Körner. Von einer Probe aus derartigem Material wurde bei einem Druck von  $10 \text{ kg/cm}^2$  die Kapazität  $C = 1,4 \text{ cm}^3$  pro  $\text{cm}^3$  gemessen. Der Durchmesser der Körner betrug  $0,01 \text{ cm}$ .

Zur Berechnung des Radius  $a_k$  der Berührungsflächen ist noch die Kenntnis des Elastizitätsmoduls  $E$  des Karborunds nötig. Leider liegen hierüber keinerlei Angaben vor. Setzt man für Karborund schätzungsweise  $E = 6 \cdot 10^{12} \text{ CGS}$ , so ergibt sich mit  $z_f = 10^4$  und  $P = 1 \text{ g}$  pro Korn für den Berührungsradius

$$\underline{a_k \cong 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}}$$

Damit ergibt sich für die Dicke der Fremdschicht auf einem Kristallit aus (4):

$$\underline{\delta_k \cong 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}}$$

Dieser Wert stellt eine *obere Grenze* der Dicke dar, da infolge der nicht vollständigen Kugelgestalt der Körner der Krümmungsradius derselben eher kleiner als  $0,005 \text{ cm}$  ist, d. h. dass der Radius der Berührungsflächen eher kleiner angenommen werden muss. Es ist aber bemerkenswert, dass sich für  $\delta_k$  ein Wert ergibt, der in guter Übereinstimmung mit den Angaben von KURTSCHATOW und Mitarbeitern und von HEINE und SCHERRER<sup>1)</sup> steht.

Es ist nun sicher, dass isolierende Schichten so geringer Dicke von den Leitungselektronen durchdrungen werden, sobald eine Potentialdifferenz von einigen Volt an den Berührungsstellen zweier Körner aufrechterhalten wird. Der Durchtritt der Elektronen erfolgt unter der Wirkung der starken äusseren Felder ähnlich, wie die autoelektronische Emission von Metallelektronen ins Vakuum.

### III. 3. Gebiet: Mittlere Spannungen.

#### 1. Strom durch die Kontaktstelle zweier identischer Halbleiter.

Wie der eine von uns<sup>2)</sup> theoretisch gezeigt hat, gilt für die Stromdichte  $j_k$  an der Kontaktstelle zweier identischer Halbleiter von der Leitfähigkeit  $\sigma_H$  das Gesetz

$$\underline{j_k = \frac{3}{4} \frac{k T}{e l} \cdot \sigma_H \cdot e^{-\frac{4 \sqrt{2 m}}{3 e \hbar} \frac{W_0^{3/2}}{F}} \varphi(y_0)} \quad (6)$$

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> G. BUSCH, Habilitationsschrift E.T.H. 1942.

unter der Voraussetzung, dass die am Kontakt liegende Potentialdifferenz gleich gross oder grösser ist, als die der Austrittsarbeit äquivalente Spannung.

Darin bedeuten  $k$  die Boltzmann'sche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $e$  und  $m$  Ladung und Masse des Elektrons,  $W_0$  und  $\bar{l}$  Austrittsarbeit und mittlere freie Weglänge der Elektronen,  $F$  die elektrische Feldstärke und  $\varphi(y_0)$  eine von NORDHEIM<sup>1)</sup> angegebene Funktion, welche die Erniedrigung der Austrittsarbeit infolge der Wirkung des elektrischen Feldes berücksichtigt. In den folgenden Abschnitten soll nun die dargelegte Auffassung der Feldemission sowohl qualitativ als auch quantitativ geprüft und gestützt werden. Da bei den in Frage kommenden Spannungen schon erhebliche Ströme fliessen, sind nur noch Messungen mit sehr kurzzeitigen Stromstössen möglich, wenn thermische Störeffekte vermieden werden sollen.

## 2. Messapparatur.

Die verwendete Messapparatur ist in Fig. 6 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus drei Hauptteilen, dem Stosskreis  $St$ , dem Kathodenstrahl-Oscillographen  $KO$  und einer Vorrichtung zur automatischen Strahlauslösung des Oscillographen  $A$ .

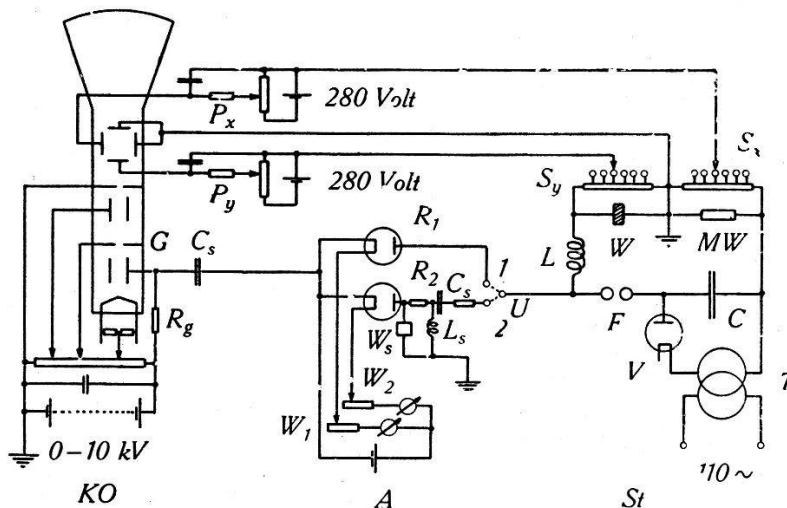


Fig. 6.  
Messapparatur

Der Kondensator  $C$  des Stosskreises besteht aus 12 Teilkapazitäten zu  $0,36 \mu F$ , welche wahlweise parallel oder in Serie geschaltet werden können, und je eine Spannung von 15 kV halten. Durch den Transformator  $T$  wird der Kondensator über die Ventil-

<sup>1)</sup> L. NORDHEIM, Proc. Roy. Soc. **121**, 626 (1928).

röhre  $V$  und einen Schutzwiderstand aufgeladen, bis die Zündspannung der messbar veränderlichen Funkenstrecke  $F$  erreicht wird. Die Entladung erfolgt über die Selbstinduktion  $L$ , den zu untersuchenden spannungsabhängigen Widerstand  $W$  in Form einer Karborundprobe und den Messwiderstand mit kleiner Selbstinduktion  $MW$ . Die Schaltelemente werden so gewählt, dass im Stosskreis eine gerade aperiodische Stromschwingung entsteht. An den hochohmigen Spannungsteilern  $S_x$  und  $S_y$  können passende Teilspannungen an die Ablenkplatten des Oscillographen gelegt werden, so dass auf dem Leuchtschirm gleichzeitig horizontal die Stromstärke und vertikal die am Versuchswiderstand liegende Spannung geschrieben wird. Der  $KO$  arbeitet bei 6 kV Anodenspannung mit einer Empfindlichkeit von 94,5 Volt/cm in der  $y$ - und von 109 Volt/cm in der  $x$ -Richtung. Die kleinsten bequem messbaren Ströme betragen 0,01 Amp., die grössten ca. 1000 Amp. Die Regelung der Empfindlichkeit geschah durch passende Wahl des Messwiderstandes  $MW$  und der Spannungsteilung. Die Potentiometer  $P_x$  und  $P_y$  dienen zur Verschiebung des Strahl-Nullpunktes.

Um die auf dem Leuchtschirm als einmalige und kurzzeitige Vorgänge erscheinenden Strom-Spannungs-Charakteristiken bequem und sauber photographieren zu können, wurde der  $KO$  in gebräuchlicher Weise mit einer automatischen Strahlauslösung ausgerüstet. Das Gitter  $G$  der  $KO$ -Röhre wird im Ruhezustand auf einem so stark negativen Potential gehalten, dass der Elektronenstrahl völlig abgeriegelt wird. Sowie im Stosskreis die Entladung einsetzt, erhält das Gitter über die Diode  $R_1$  einen positiven Spannungsschoss, welcher den Elektronenstrahl freigibt. Die Höhe der Gitterspannung und damit die Helligkeit des Leuchtfleckes wird durch Regulieren des Heizstromes der Röhre  $R_1$  mit Hilfe des Widerstandes  $W_1$  eingestellt. Dieses Verfahren ist brauchbar, solange die Spannung des Stosskondensators nicht höher als 2000 Volt ist. Bei Spannungen von einigen 10 kV, wie sie zur Erzeugung von starken Stromimpulsen nötig werden, müssen einige Vorsichtsmassregeln getroffen werden, damit die Hochspannung nicht auf das Gitter des  $KO$  übertritt. Zu diesem Zweck erfolgt die Ankoppelung des Stosskreises mittels der Röhre  $R_2$  über hohe Widerstände und die hochspannungsfeste Kapazität  $C_s$ . Überdies ist die Anode der Röhre über einen spannungsabhängigen Karborundwiderstand  $W_s$  zur Erde abgeleitet, so dass grössere Spannungen als etwa 3000 Volt an der Anode überhaupt nicht auftreten können.

Da der absteigende Teil der Stosswelle bedeutend langsamer als der aufsteigende Teil verläuft, wurde anfänglich das Ende des Vorganges auf dem Leuchtschirm in zu grosser Helligkeit gegen-

über dem Anfang gezeichnet und gab Anlass zu Überbelichtungen. Diesem Übelstande wurde dadurch abgeholfen, dass zur Röhre  $R_2$  ein induktiver Nebenschluss  $L_s$  gelegt wurde, der im langsam verlaufenden Teil des Stromstosses die Anodenspannung der Röhre vermindert.

Zur Aufnahme der Oscillogramme diente eine normale Plattenkamera mit doppeltem Auszug und einem Zeiss-Tessar-Objektiv 1:4,5. Unter diesen Umständen musste allerdings hochempfindliches Plattenmaterial und ein äusserst intensiv arbeitender Entwickler verwendet werden, um eine genügende Plattenschwärzung zu erzielen.

### 3. Einfluss der Kornform auf die Leitfähigkeit von Karborundpulver.

Die Richtigkeit der Auffassung, dass der Stromdurchgang von Korn zu Korn an Stellen sehr hoher elektrischer Feldstärken vor sich geht, konnte durch einen sehr einfachen Versuch gezeigt werden.

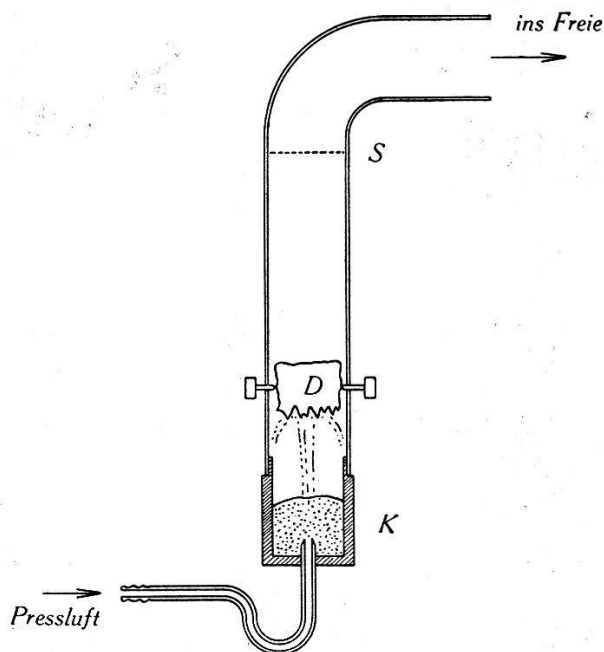


Fig. 7.  
Abschleif-Apparat.

Die hohen Felder sind an den Berührungsstellen der Körner zu suchen, d. h. dort, wo das gutleitende Rumpfmateriale der Körner nur noch einen Abstand von der Grösse der Dicke der Fremdschicht besitzt. Andererseits ist aber auch zu erwarten, dass an den sehr scharfen Spitzen und Kanten der Karborundkörner infolge der starken Krümmung der Oberfläche hohe Felder entstehen, die zu

Elektronenaustritt führen. Ist dies der Fall, dann muss die Leitfähigkeit des Karborundpulvers von der Form der Körner in der Weise abhängen, dass Material mit scharfkantigen und spitzen Körnern die höhere Leitfähigkeit besitzt als solches, bei denen die Spitzen und Kanten abgeschliffen worden sind. Dieses Abschleifen wurde in einfachster Weise mittels der in Fig. 7 schematisch dargestellten Vorrichtung besorgt. Das Karborundpulver *K* wurde nach Art eines Sandstrahlgebläses durch Pressluft mit hoher Geschwindigkeit gegen ein kompaktes Stück einer Karborunddruse *D*, wie sie im Elektroofen entsteht, geblasen. Das obere Ende des Rohres war durch ein feines Sieb *S* verschlossen, durch welches

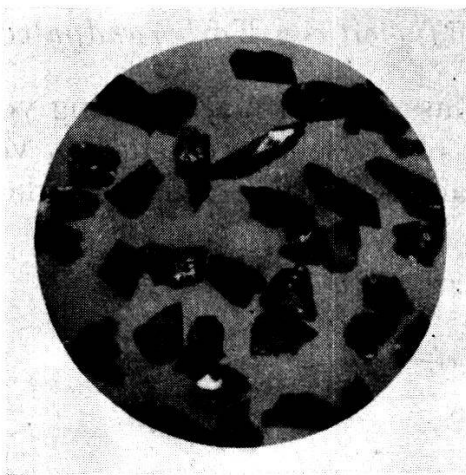


Fig. 8a. Spitzkorn.

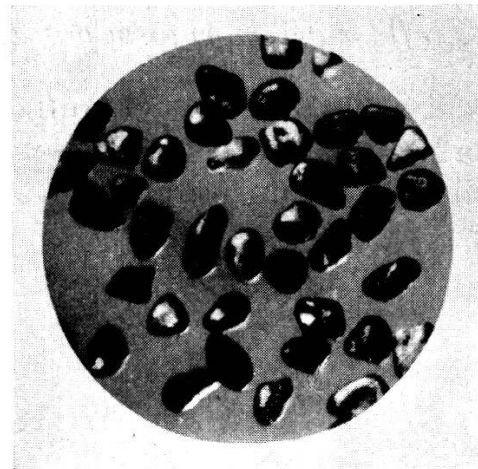


Fig. 8b. Rundkorn.

wohl der beim Abschleifprozess entstehende Staub, nicht aber die abgeschliffenen Körner ins Freie entweichen konnten. Nach etwa 12-stündigem Betrieb wurde eine genügende Menge Karborund mit rundgeschliffenen Körnern erhalten. Die Mikroaufnahme 8a zeigt das Material vor dem Abschleifen, die Aufnahme 8b nachher. Von beiden Produkten wurde eine einheitliche Korngrösse von 0,1 mm Durchmesser ausgesiebt und zur Messung verwendet. Die Fig. 9 zeigt je eine Strom-Spannungs-Charakteristik bei einem Pressdruck von  $10 \text{ kg/cm}^2$ . In der Tat fließt im rundgeschliffenen Material bei gleicher angelegter Spannung nur etwa der 70. Teil des Stromes gegenüber dem kantigen Material. Dies bedeutet, dass durch das Abschleifen tatsächlich eine grosse Zahl von Stellen entfernt worden sind, welche dem Austritt der Elektronen dienen. Um diese Schlussfolgerung noch zu erhärten, wurde an beiden Proben wiederum unter gleichen Bedingungen die Gleichstrom-Charakteristik bei sehr kleinen Spannungen (siehe Abschnitt II/1) aufgenommen, mit dem Resultat, das aus Fig. 10 hervorgeht. Hier zeigt

sich somit das entgegengesetzte Verhalten, d. h. die runden Körner leiten besser als die kantigen; offenbar infolge der grösseren Berührungsflächen der runden Körner. Wären durch das Abschleifen die Fremdschichten teilweise abgetragen oder ganz entfernt worden, so hätte die Leitfähigkeit in jedem Spannungsbereich grösser

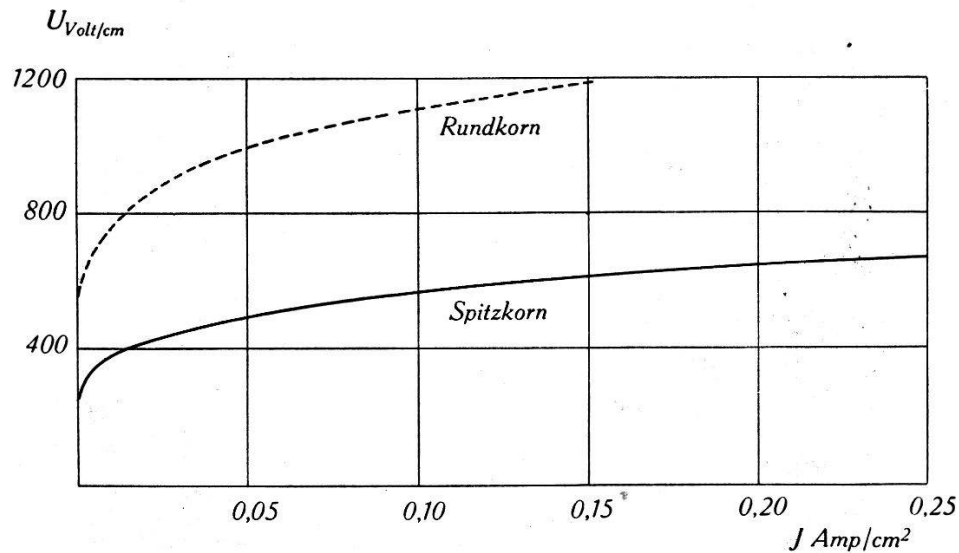


Fig. 9.  
Einfluss der Kornform.

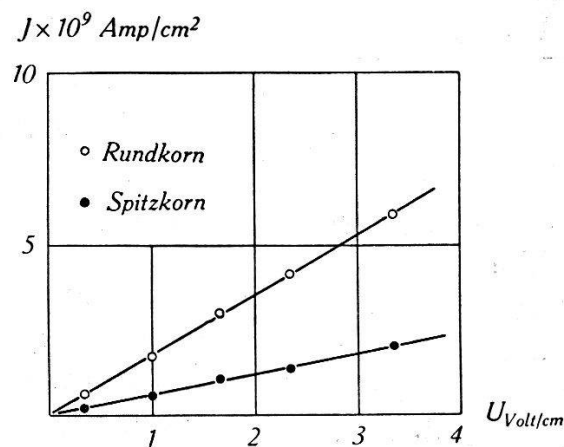


Fig. 10.  
Einfluss der Kornform.

werden müssen. Da dies nicht der Fall ist, wird rückwärts die Vermutung gestützt, dass sich die Fremdschichten auch bei Zimmertemperatur momentan ausbilden. Jedoch ist das Resultat dieser Versuche in anderer Hinsicht noch bedeutungsvoller, denn sie zeigen, dass die Grösse der Felder an der *Oberfläche* der Körner für die Leitfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sind. Damit ist ein starker qualitativer Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbracht.

#### 4. Verstärkung der Fremdschichten durch Oxydation.

Der Einfluss der Fremdschichten auf den Stromtransport konnte weiter auf folgende Weise gezeigt werden. Normales, schwarzes Karborundpulver von 0,2 mm Korndurchmesser wurde in einem elektrischen Ofen unter Luftzutritt während 3 Stunden geglüht; eine erste Probe bei  $1000^{\circ}$ , eine zweite bei  $1210^{\circ}$  und eine dritte bei  $1500^{\circ}$  C, wobei sich auf den Körnern der am höchsten erhitzten Probe bereits Anlauffarben zu zeigen begannen. Von jeder Probe wurde bei Zimmertemperatur ein Strom-Spannungs-Diagramm aufgenommen und in Fig. 11 gemeinsam dargestellt.

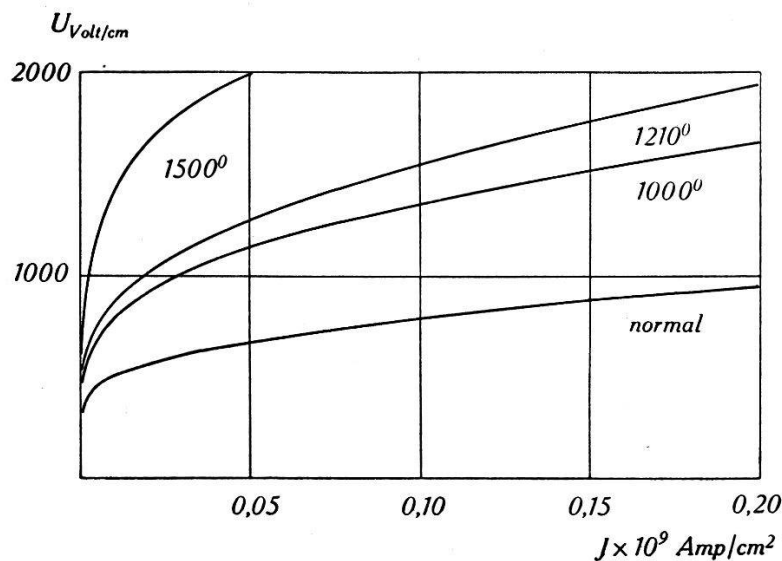


Fig. 11.

Oxydation der Fremdschichten.

Hier zeigt sich, dass mit zunehmender Oxydationstemperatur die Leitfähigkeit ausserordentlich stark abnimmt. Nach den Versuchen von HEINE und SCHERRER ist es sicher, dass durch die Behandlung in oxydierender Atmosphäre die Dicke der Fremdschichten zugenommen hat. Bei gleichen an die Proben gelegten Spannungen sind daher die Feldstärken an den Oberflächen der Körner kleiner und damit auch in erheblichem Masse die fliessenden Ströme.

Zusammen mit dem Ergebnis des vorangehenden Abschnittes ergibt sich hieraus mit Sicherheit der Beweis, dass für die Grösse des fliessenden Stromes nicht die Spannung über der Kontaktstelle, sondern die *Feldstärke* an der Oberfläche der Karborundkörner massgebend ist. Daraus folgt weiter, dass die Grundlagen, auf welchen die Theorie des Leitungsmechanismus aufgebaut ist, richtig sind. Es erhebt sich nun noch die Frage, ob auch die aus der Theorie zu ziehenden Folgerungen mit der Erfahrung übereinstimmen.

### 5. Qualitative und quantitative Prüfung der Theorie.

Der Vergleich der Formel (6) mit dem Experiment ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da von der Theorie nur der Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $j_k$  und der Feldstärke  $F_k$ , die an einem einzelnen Kontakt herrschen, geliefert wird. Diese beiden Grössen sind jedoch einer direkten Messung nicht zugänglich. Unmittelbar messbar sind nur die zu  $j_k$  und  $F_k$  proportionalen Grössen  $i_k$ , d. h. der Gesamtstrom, der durch eine Kontaktstelle fliesst, und die Spannung  $u_k = F_k \cdot \Delta_k$  am Kontakt. Die Kenntnis von  $\Delta_k$  ist daher vor allem von Bedeutung, da der absolute Wert der Feldstärke  $F_k$  in die Exponentialfunktion der Formel (6) einerseits direkt, andererseits durch die Funktion  $\varphi(y_0)$  eingeht.

Als weitere Komplikation kommt hinzu, dass die Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristik eines Einzelkontaktes bei den in Frage kommenden kleinen Strömen und Spannungen nicht ohne weiteres möglich ist. Die Messungen mussten daher an einer grossen Zahl von parallel und in Serie liegenden Kontakten vorgenommen werden. Experimentell wurde also der Zusammenhang zwischen  $I$  und  $U$ , d. h. dem Strom, der durch  $1 \text{ cm}^2$  körniges Material fliesst, und der Spannung, die pro cm Schichthöhe angelegt wird, ermittelt. Es ist nun fraglich, in welchem Zusammenhang  $I$  und  $j_k$ , bzw.  $U$  und  $F_k$  stehen.

Theoretisch lässt sich zeigen<sup>1)</sup>, dass in beiden Fällen Proportionalität besteht, sofern die Schwankungen der Dicke  $\delta_k$  der Fremdschichten um einen Mittelwert  $\bar{\delta}_k$  über die Gesamtzahl der Kontaktstellen hinreichend klein sind. Es ist auch ohne Rechnung sofort einzusehen, dass zwischen  $I$  und  $U$  durchaus nicht derselbe Zusammenhang wie zwischen  $j_k$  und  $F_k$  zu bestehen braucht, falls die oben genannte Bedingung nicht erfüllt ist. Es kommt daher vor allem darauf an, einzusehen, dass die Werte für  $\delta_k$  über viele Kontakte bei einheitlichem Kornmaterial wirklich nur sehr wenig streuen. Es hält leider schwer, hierfür einen direkten Beweis, etwa durch unmittelbare Dickenmessung, zu erbringen; es sprechen aber folgende Beobachtungen dafür. Einmal zeigt sich, dass verschiedene Karborundproben ein und desselben Materials unter gleichen äusseren Bedingungen innerhalb der Messgenauigkeit reproduzierbare Resultate ergeben. Ferner zeigt sich, dass die Stromstärke, die bei konstanter Spannung durch das körnige Material fliesst, genau proportional zum Querschnitt des stromdurchflossenen Widerstandes ist. Ebenso herrscht Proportionalität

<sup>1)</sup> KURTSCHATOW und Mitarbeiter, loc. cit.



zwischen Spannung und Länge des Widerstandes bei konstantem Strom. Wenn die Fremdschicht-Dicke  $\delta_k$  und damit die Feldstärken von Kontakt zu Kontakt stark schwanken würden, müssten sich hier Abweichungen zeigen. Es darf daher angenommen werden, dass zwischen  $I$  und  $U$  derselbe funktionale Zusammenhang besteht, wie zwischen  $j_k$  und  $u_k$ . Das bedeutet, dass man die am Einzelkontakt wirksame Feldstärke aus der mittleren Spannung  $u_k$  pro Kontakt und einer mittleren Kontaktbreite  $\Delta_k = 2\delta_k$  berechnen kann. Es gilt in diesem Falle

$$F_k = u_k \cdot \frac{1}{\Delta_k} = \frac{U}{z_h} \cdot \frac{1}{\Delta_k} \quad (7)$$

wo  $z_h$  die Zahl der Körner pro cm Schichtdicke bedeutet. In ähnlicher Weise kann angenommen werden, dass die mittlere Stromdichte  $j_k$  berechnet werden kann aus

$$j_k = \frac{i_k}{f_k} = \frac{I}{z_f} \cdot \frac{1}{f_k} \quad (8)$$

wobei mit  $f_k$  die mittlere Grösse der Kontaktfläche und mit  $z_f$  die Zahl der Körner pro  $\text{cm}^2$  bezeichnet wird.

Nach diesen Voraussetzungen ist zu erwarten, dass zwischen der nach (7) berechneten Feldstärke  $F_k$  und der gemessenen Stromstärke  $I$  der zu (6) analoge Zusammenhang besteht:

$$I = A^* \cdot e^{-B \frac{W_0^{3/2}}{F_k}} \varphi(y_0)$$

Darin hat  $B$  die frühere Bedeutung, nämlich

$$B = \frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e}$$

während  $A^*$  für den Ausdruck

$$A^* = z_f \cdot f_k \cdot \frac{3}{4} \frac{kT}{e\bar{l}} \sigma_0 = z_f \cdot f_k \cdot A$$

steht.

Zur Veranschaulichung wird  $\log I$  in Funktion von  $\frac{\varphi(y_0)}{F_k}$  aufgetragen. Als Ergebnis ist eine Gerade zu erwarten, aus deren Steilheit die Austrittsarbeit  $W$  und aus deren vertikalem Achsenabschnitt die Grösse  $A^*$  berechnet werden kann. In Fig. 12 ist das Resultat der Auswertung von Aufnahmen an zwei verschiedenen Proben aus gleichem Material bei einem Druck von  $10 \text{ kg/cm}^2$

dargestellt. Damit die Feldstärke  $F_k$  nach Formel (7) berechnet werden darf, wurde zur Messung das früher beschriebene, rundgeschliffene Kornmaterial verwendet. Grosse Abweichungen infolge von Spitzen und Kanten sind daher nicht zu erwarten.

Es zeigt sich nun ganz allgemein, dass  $\log I$  als Funktion von  $1/F$  aufgetragen, schon in guter Näherung eine Gerade liefert. Dieser Umstand spricht bereits für die Richtigkeit des aufgestellten

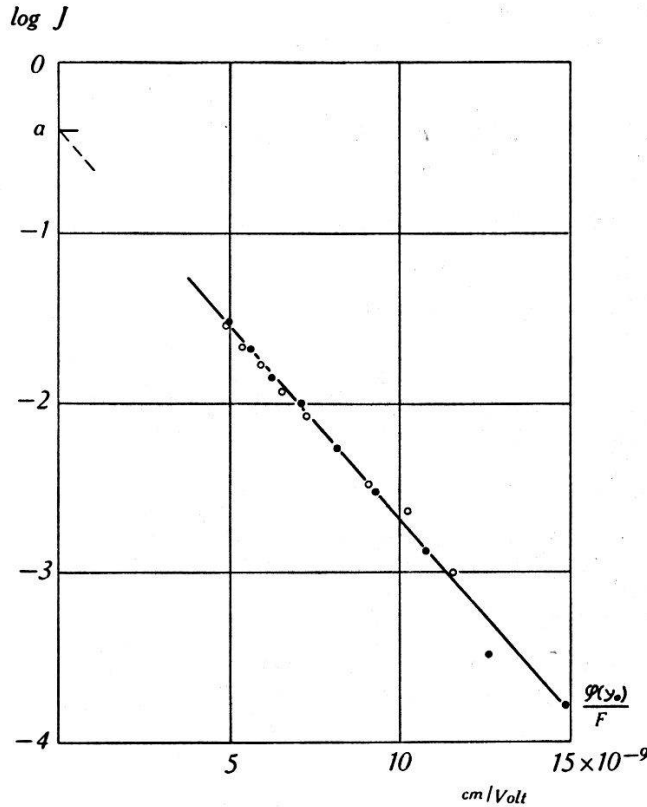


Fig. 12.

Strom-Spannungs-Gesetz  $J = A^* e^{-B \frac{W_0^{3/2}}{F} \varphi(y_0)}$

Gesetzes, da  $\varphi(y_0)$  nur relativ schwach von  $F$  abhängt. In dieser Funktion steckt aber noch die Austrittsarbeit  $W$ . Diese ergibt sich aus der Steilheit der Geraden natürlich nur dann richtig, wenn die Absolutwerte der Feldstärken bekannt sind.  $W$  berechnet sich aus zwei Kurvenpunkten leicht nach der Formel

$$W_{eV} = 1,08 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{\log I_1 - \log I_2}{\frac{\varphi(y_2)}{F_2} - \frac{\varphi(y_1)}{F_1}} \right)^{2/3}$$

Es muss betont werden, dass dies kein expliziter Ausdruck für  $W$  ist, da die Grösse, wie bereits erwähnt, auch noch in den Funktionen  $\varphi(y_1)$  und  $\varphi(y_2)$  enthalten ist. Eine elementare Auflösung ist daher nicht möglich. Folgender Weg führt jedoch zum

Ziel. Für  $W$  wird zunächst der experimentell gefundene Wert 4,5 eV gesetzt und die Feldstärken  $F$ , sowie die Funktionswerte von  $\varphi(y_0)$  für eine bestimmte Fremdschichtdicke  $\Delta_k$  berechnet. Aus der graphischen Darstellung von  $\log I \left( \frac{\varphi(y_0)}{F} \right)$  ergibt sich sodann ein Wert für  $W$ . Die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für  $W$  ergibt sich unter Benutzung des vollständigen Gesetzes (6), wenn zur Berechnung der Feldstärke nach (7) eine Fremdschichtdicke

$$\delta_k = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

zugrunde gelegt wird. Dieser Wert liegt tiefer als der in Abschnitt II/3 angegebene; er darf jedoch als wahrscheinlicher betrachtet werden. Unter Annahme dieser Schichtdicke ist die Darstellung der Fig. 12 entstanden. Es ergibt sich aus ihr für die Austrittsarbeit  $W = 4,1 \text{ eV}$ .

Aus dem vertikalen Achsenabschnitt ergibt sich ferner  $A^* = 0,44 \text{ Amp/cm}^2$ . Mit Benutzung der Kornzahl  $z_f = 10^4/\text{cm}^2$  und der Kontaktfläche  $f_k = 10^{-8} \text{ cm}^2$  erhält man so für die Konstante  $A$  den Wert

$$\underline{A = 4,4 \cdot 10^3 \text{ Amp/cm}^2}$$

Dieser ist tatsächlich mit dem theoretischen Wert

$$A_{\text{theor.}} = \frac{3 k T \sigma_0}{4 e \bar{l}} = 3,9 \cdot 10^3 \text{ Amp/cm}^2$$

in guter Übereinstimmung. Es muss jedoch gesagt werden, dass diese Übereinstimmung mehr zufällig ist, da in  $A_{\text{theor.}}$  die nicht sicher bekannte Leitfähigkeit  $\sigma_0$  des Materiales eingeht. Dasselbe gilt auch für die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Siliziumkarbid, welche ebenfalls nur grössenordnungsmässig bekannt ist. Mit Abweichungen von einem Faktor 10 nach unten oder oben muss heute noch unbedingt gerechnet werden.

Im ganzen kann jedoch festgestellt werden, dass die Experimente die Richtigkeit der Theorie weitgehend bestätigen.

## 6. Einfluss des Pressdrucks auf die Strom-Spannungs-Charakteristik.

Je höher der mechanische Druck ist, unter welchem die Karborundkörner aufeinandergepresst werden, um so mehr steigt die Leitfähigkeit, d. h. die Spannung pro cm körnigen Materials wird für einen konstanten Stromwert niedriger. In Fig. 13 ist das Re-

sultat an drei verschiedenen Karborundsorten von 0,2 mm Korn-durchmesser dargestellt. Es erhebt sich nun die Frage, ob dieses Ergebnis durch die Kompression der Fremdschichten gedeutet werden kann. Eine Abnahme der Fremdschichtdicke  $\delta_k$  hat bei gegebener Spannung  $u_k$  an der Kontaktstelle eine Erhöhung der Feldstärke  $F$  und damit des Stromes  $i_k$  zur Folge.

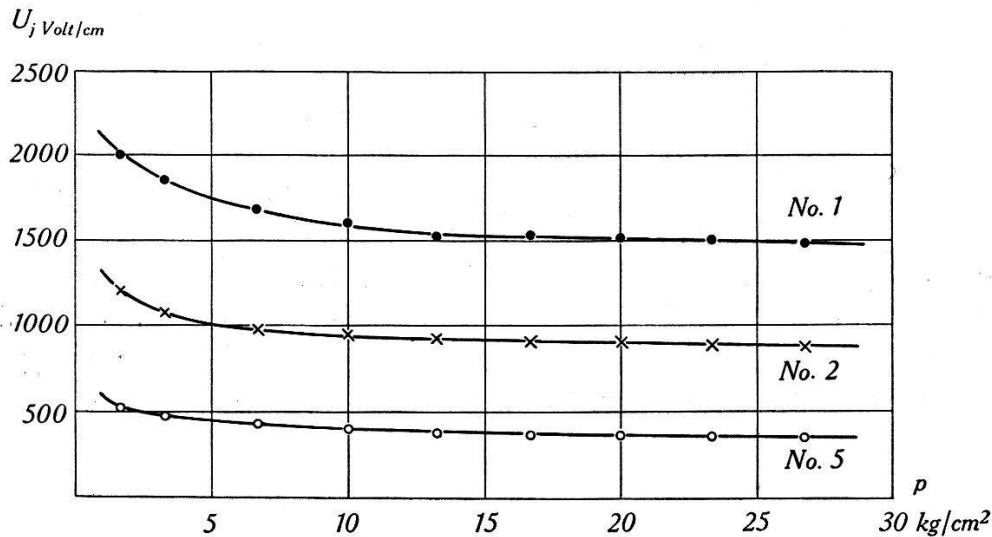


Fig. 13.  
Druck-Einfluss.

Der Gang von  $\delta_k$  mit dem Pressdruck  $p$  ist formal nicht ohne weiteres in einen Zusammenhang zu bringen; wir besitzen aber die Möglichkeit, die Druckabhängigkeit von  $\delta_k$  aus den Kapazitätsmessungen des Abschnittes II/3 zu ermitteln.

Für die Kapazität  $C_k$  eines cm<sup>3</sup> körnigen Karborunds setzten wir nach (4)

$$C_k = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{z_f}{z_n} \frac{f_k}{\delta_k}$$

und fanden experimentell

$$C_k = \text{const} \cdot p$$

d. h. die Kapazität verläuft zum Pressdruck proportional. Da sich die Teilchenzahl mit dem Pressdruck nicht ändert, gilt offenbar

$$\frac{f_k}{\delta_k} = \text{const} \cdot p$$

und da nach der Theorie von HERTZ die Berührungsfläche

$$f_k = \text{const} \cdot p^{2/3}$$

gilt, wird

$$\delta_k = \text{const} \cdot p^{-1/3}$$

Nun gilt für konstanten Strom bei fester Temperatur näherungsweise

$$j_k = \text{const} = A \cdot f_k \cdot e^{-B/F_k}$$

worin  $A$  und  $B$  konstante Werte bedeuten. Da die Änderung von  $f_k$  mit dem Druck nur langsam erfolgt und gegen den Exponentialfaktor nicht ins Gewicht fällt, muss die Feldstärke  $F_k$  konstant sein. Nun ist

$$F_k = \frac{u_k}{2 \delta_k} = \frac{U_j}{2 z_h} \cdot \frac{1}{\delta_k} = \text{const},$$

d. h.

$$\underline{U_j = \text{const} \cdot \delta_k = \text{const} \cdot p^{-1/3}} \quad (9)$$

wo  $U_j$  die Spannung pro cm Material bei konstantem Strom bezeichnet. Aus Fig. 14 geht hervor, dass dieses Gesetz tatsächlich mit guter Näherung erfüllt ist und somit im Einklang mit der gegebenen Theorie steht.

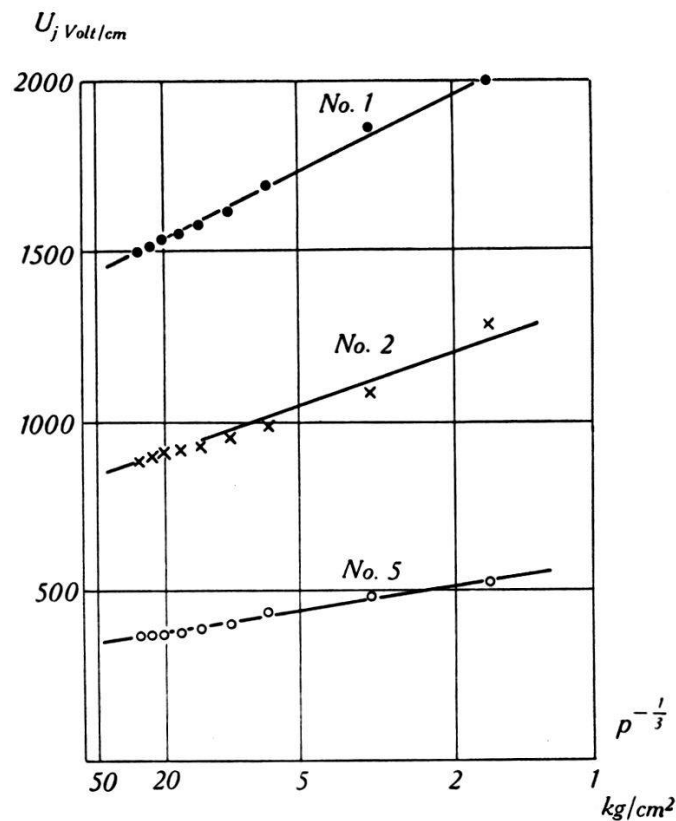


Fig. 14.

Druck-Einfluss.  $p^{-1/3}$  — Gesetz.

Für sehr hohe Drucke, 100—1000 kg/cm<sup>2</sup>, wie sie von KURT-SCHATOW und Mitarbeitern angewendet wurden, scheint ein ganz anderes Gesetz zu gelten. Es ist aber damit zu rechnen, dass bei

so hohen Druckkräften die Fremdschichten infolge der grossen Härte des Materials teilweise zerstört und durchstossen werden. Ein Vergleich mit jenen Messungen ist daher nicht möglich; dagegen ist es von Interesse, dass HOLM<sup>1)</sup> für die Druckabhängigkeit des Widerstandes metallischer Kontakte genau dasselbe Gesetz findet, wie wir.

### 7. Temperaturabhängigkeit der Kontaktleitfähigkeit.

Während bei reinen Metallen die autoelektronische Emission, sowie die Leitfähigkeit von genügend weiten Metallkontakten von der Temperatur unabhängig ist, ergibt sich aus Gleichung (6) eine wesentliche Temperaturabhängigkeit des Stromes bei gegebener Feldstärke. Dies ist deshalb zu erwarten, weil die Leitfähigkeit  $\sigma_0$  des Karborunds von der Temperatur deutlich abhängt und zwar mit steigender Temperatur zunimmt. Wie Fig. 15 zeigt, hängt der

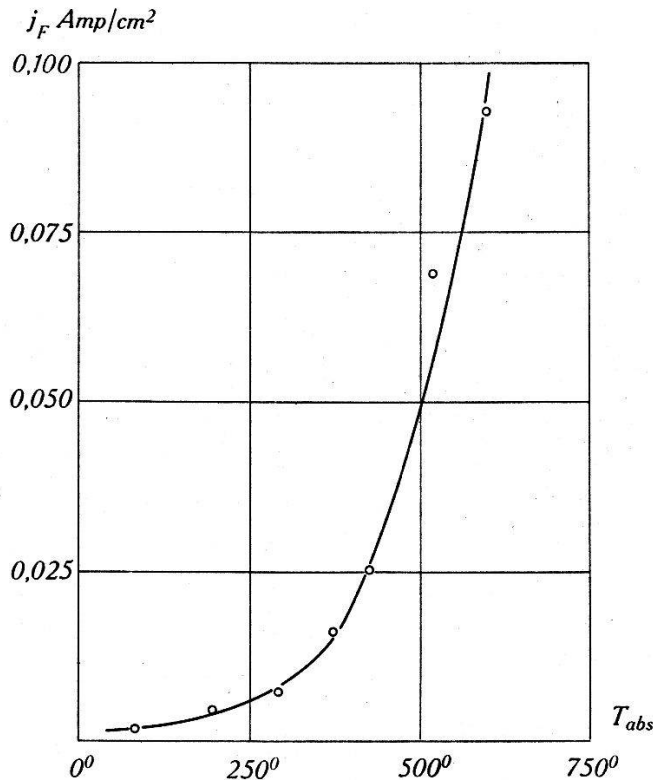


Fig. 15.

Temperaturabhängigkeit der Kontakt-Leitfähigkeit.

bei konstanter Spannung gemessene Strom stark von der Temperatur ab, jedoch grössenordnungsmässig schwächer als die Leitfähigkeit der Fremdschichten, wie im Abschnitt II/2 beschrieben

<sup>1)</sup> R. HOLM, loc. cit.

wurde. Der Temperaturgang in Fig. 15 ist in linearen Masstäben aufgetragen, da es sich zeigte, dass weder ein Gesetz von der Form  $e^{\lambda T}$ , noch der Art  $e^{-x/T}$  den experimentellen Befund richtig wiedergibt. Unterhalb Zimmertemperatur ist die Leitfähigkeit relativ schwach, bei höheren Temperaturen aber um so stärker temperaturabhängig. Nach KURTSCHATOW und Mitarbeiter soll die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Rumpfsubstanz des Karborunds einen im ganzen ähnlichen Verlauf zeigen.

#### IV. 4. Gebiet: Hysteresis.

##### 1. Strom-Spannungs-Charakteristiken für verschiedene Stromstärken.

Während bei sehr kleinen Spannungen der Leitungsvorgang unabhängig von der Dauer des Stromflusses war, zeigte es sich bereits bei den Versuchen mit mittleren Spannungen im letzten Abschnitt, dass das Strom-Spannungs-Gesetz um so genauer geprüft werden kann, je kürzer die Zeitdauer des Stromstosses gewählt wird. Es war sehr naheliegend, thermische Effekte an den Kontaktstellen in Betracht zu ziehen, welche die Form der Charakteristik beeinflussen.

In der Tat zeigen sich bei Versuchen mit hohen Spannungs- und Stromwerten bis 50 Volt und 0,5 Amp. pro Kontaktstelle bei Stossdauern von 10—50  $\mu$ sec völlig neue Erscheinungen. Da Stromstösse dieser Grösse und Dauer gerade für die Technik von besonderer Bedeutung sind, wurden unsere Untersuchungen auch auf dieses Gebiet ausgedehnt. Dies schien um so mehr gerechtfertigt, als sich die im Abschnitt I erwähnten Erklärungsversuche namentlich auf die Vorgänge bei hohen Energien bezogen. Insbesondere gilt es zu zeigen, dass Gasentladungen in den zwischen den Körnern befindlichen Hohlräumen nur als sekundäre Erscheinung auftreten und für den Mechanismus der Stromleitung von untergeordneter Bedeutung sind.

Zunächst geht aus den drei Strom-Spannungs-Diagrammen in Fig. 16 hervor, dass zwischen Strom und Spannung keine eindeutige Beziehung mehr besteht; die Charakteristiken zeigen vielmehr stark ausgeprägte *Hysteresis-Schleifen*, die beim Durchgang eines einmaligen Stromstosses zeitlich in der Richtung der eingezeichneten Pfeile durchlaufen werden. Der Teil der Kurve, der bei konstantem Strom der höheren Spannung entspricht, wird zuerst durchlaufen und soll als *aufsteigender Ast*, der tiefere Teil der Kurve als *rückkehrender Ast* bezeichnet werden. Die Kurven erinnern im übrigen etwas an die dynamische Charakteristik eines Lichtbogens.

Die Aufnahmen wurden an schwarzem Karborund Sorte 5 mit kantigen Körnern von 0,2 mm Durchmesser unter einem Druck von 10 kg/cm<sup>2</sup> gewonnen und liefern für die Maximalwerte von Strom- und Spannung im Mittel pro Kontaktstelle: 13, 27 und 40 mA, bzw. 18, 24 und 29,5 Volt. Die Halbwertsdauer des Stromstosses betrug 40  $\mu$ sec und die von den Kontaktstellen im Mittel aufgenommenen Energien betragen 3,0, 8,0 bzw.  $43 \cdot 10^{-6}$  Wattsec. Diese Energiewerte wurden auf Grund der folgenden Überlegung berechnet: Der Kondensator  $C$  der Stossapparatur (siehe Abschnitt

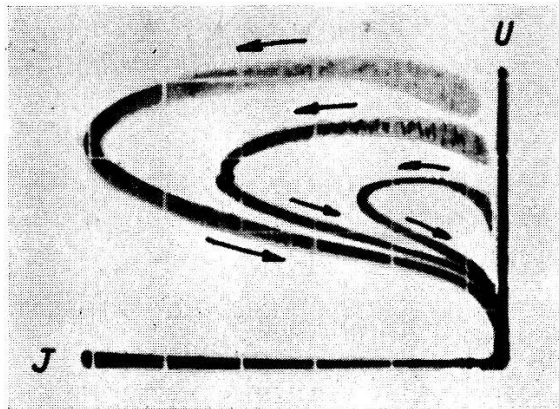


Fig. 16.

III/2, Fig. 6) entlädt sich praktisch vollständig über den spannungsabhängigen Widerstand  $W$  und den Messwiderstand  $MW$ . Selbstinduktion und Widerstände sind so gewählt, dass der Stromstoss durch den Ausdruck

$$J = \alpha \cdot t \cdot e^{-\beta t}$$

genügend genau beschrieben wird. Damit ist es möglich, die im Messwiderstand vernichtete Energie zu berechnen. Eine einfache Rechnung ergibt hierfür

$$Q_{MW} = \frac{e}{4} \cdot C \cdot U_c \cdot R \cdot I_{\max}$$

worin  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen,  $C$  und  $U_c$  Kapazität und Aufladespannung des Stosskondensators,  $R$  die Grösse des Messwiderstandes und  $I_{\max}$  das Maximum der Stromamplitude bedeuten.  $C$  und  $R$  sind bekannt,  $U_c$  wird an Hand der Schlagweite der Entladungsfunkenstrecke und  $I_{\max}$  aus dem Oscillogramm ermittelt.

Die im spannungsabhängigen Widerstand vernichtete Energie ist somit

$$Q_s = \frac{C}{2} U_c^2 - \frac{e}{4} C U_c R I_{\max}. \quad (10)$$



Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit des Widerstandsmaterials nicht nur von der Spannung, sondern auch von der hineingesteckten Energie abhängig ist. Zur Ausbildung einer gerade erkennbaren Hysteresis-Schleife braucht es bei etwa 40  $\mu\text{sec}$  Halbwertsdauer des Stosses bei Verwendung des obenerwähnten Materials ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  Wattsec pro Kontakt.

Das geschilderte Verhalten deutet darauf hin, dass thermische Effekte eine bedeutende Rolle spielen und in den folgenden Abschnitten soll diese Frage weiter untersucht werden.

## 2. Irreversible Veränderung der Charakteristik infolge der Belastung.

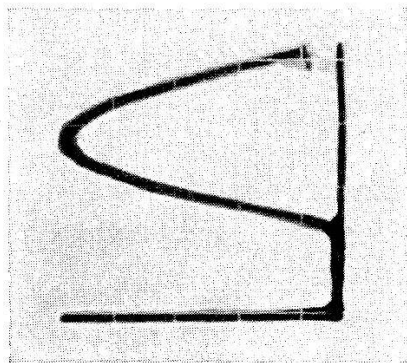
Der Durchgang starker Stromstöße hat eine bleibende Veränderung der Strom-Spannungs-Charakteristik zur Folge. Dies tritt sowohl bei Versuchen mit Pulvern ein, die ohne jede Beimengung in einer Hülse mit zwei Stempeln unter einem bestimmten Druck untersucht werden, wie auch an Widerstandskörpern, die durch Verwendung keramischer Bindemittel aus Karborundpulver hergestellt worden sind. Die Veränderungen gehen in beiden Fällen jedoch in entgegengesetztem Sinne. Die Leitfähigkeit des unter Druck stehenden Pulvers nimmt von Stoss zu Stoss bis zu einem bestimmten Betrage fortwährend zu, beim keramischen Körper jedoch ab. Die erste Erscheinung ist als *Fritten* oder *Zusammensintern* der Kontaktstellen der Körner zu erklären, wodurch die isolierenden Fremdschichten allmählich durchbrochen werden und die Kerne der Körner immer mehr zur direkten Berührung kommen. Im zweiten Fall handelt es sich offenbar darum, dass sich die Kontaktstellen beim Stromdurchgang so stark erhitzen, dass *Verdampfung* des Karborunds und damit Verminderung der Zahl der Kontaktstellen oder vermehrte *Oxydation* der heissen Stellen unter Einwirkung des Luftsauerstoffes eintritt.

Dass es sich um einen Effekt dieser Art handeln muss, konnte durch einen sehr einfachen Versuch gezeigt werden. Von zwei gleichen Widerständen, insbesondere mit gleicher Vorgeschichte, wurde je ein Strom-Spannungs-Oscillogramm bei gleichen Stößen hoher Energie aufgenommen. Sodann wurde der eine Widerstand 10 weiteren gleichen Stößen ausgesetzt und der 12. Stoss wieder aufgenommen. Der zweite Widerstand erhielt die 10 Stöße, während er sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befand. Der 12. Stoss wurde wiederum bei Zimmertemperatur aufgenommen. Während sich die Maximalspannung des ersten Widerstandes um ca. 20% erhöhte, hatte sich der gekühlte Widerstand praktisch

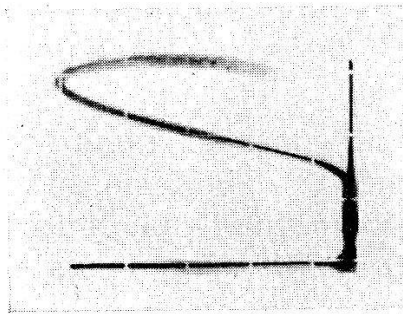
kaum verändert, da infolge der intensiven Kühlung weniger hohe Maximaltemperaturen an den Kontaktstellen und daher geringere Verdampfung auftraten.

### 3. Einfluss der Temperatur auf die Charakteristik.

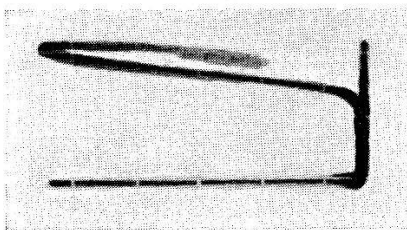
Um die Bedeutung der Temperatureffekte weiter zu verfolgen, wurden Charakteristiken bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Fig. 17a—d zeigen Aufnahmen bei  $-190$ ,  $-75$ ,



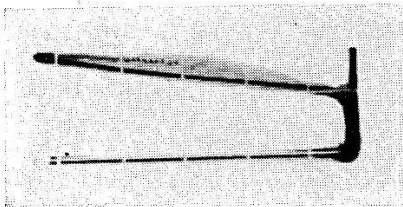
a.  $T = -190^{\circ}$



b.  $T = -75^{\circ}$



c.  $T = +18^{\circ}$



d.  $T = +600^{\circ}$

Fig. 17.

Einfluss der Temperatur auf die Stoss-Charakteristik.

20 und  $600^{\circ}$  C mit Stromstößen, welche bei Zimmertemperatur nur eine relativ enge Hysteresis-Schleife und keine bleibenden Veränderungen der Widerstände verursacht. In der Tat zeigt sich ein sehr grosser Einfluss und zwar namentlich bei tiefen Temperaturen. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die am Widerstand maximal auftretende Spannung rund doppelt so hoch wie bei Zimmertemperatur; die Hysteresis-Schleife selber besitzt dort ungefähr die 8-fache „Weite“. Die Erhöhung der Temperatur hat eine Verengung der Schleife und eine allgemeine Zunahme der Leitfähigkeit des Materials zur Folge, wie zu erwarten war. Jedoch ist die Charakteristik auf Temperatursenkung bedeutend empfind-

licher als auf Temperaturerhöhung. Diese Tatsache weist darauf hin, dass bei den hier zur Anwendung kommenden Energien die Kontaktstellen infolge der Joule'schen Wärme so stark erhitzt werden, dass ihre Leitfähigkeit in hohem Masse zunimmt.

#### 4. Versuche mit gedämpften Stromschwingungen.

Es stellt sich nun die Frage, in welcher Weise die Erwärmung der Kontaktstellen mit der Zunahme der Leitfähigkeit des ganzen Widerstandes zusammenhängt. Folgende Fälle sind denkbar:

a) Durch die Erwärmung der Kontakte steigt die Leitfähigkeit der Fremdschichten, wie in Abschnitt II/2 gezeigt wurde. Damit geht der Feldemissionsstrom in einen normalen Leitungsstrom über.

b) Da an den Kontaktstellen hohe Temperaturen und hohe elektrische Felder gleichzeitig auftreten, wird der Leitungsvorgang nicht mehr durch die Formel (6) beschrieben. Feldstärken von der Grösse  $10^8$  Volt/cm, wie sie in unserem Falle wirksam werden, erniedrigen die Austrittsarbeit bereits um einige Volt, so dass Elektronen schon infolge ihrer thermischen Energie von einem Kristallit zum andern übertreten können (Schottky-Effekt).

c) Die heissen Stellen der Kristalloberflächen, namentlich Spitzen und Kanten beginnen nach Art einer Glühkathode thermisch zu emittieren.

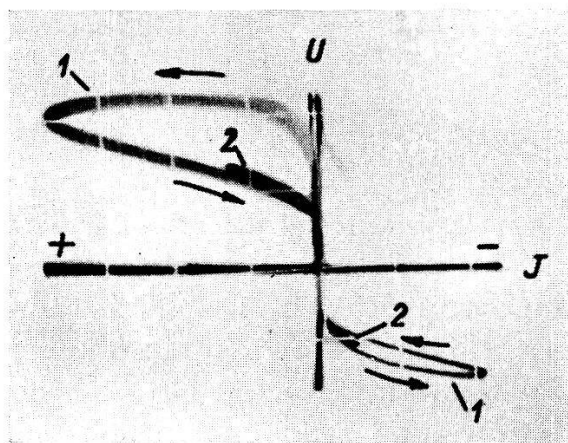


Fig. 18.

In den ersten zwei Fällen ist eine im Bezug auf die Stromrichtung symmetrische Erwärmung der Kontaktstellen, im dritten Fall eher eine asymmetrische zu erwarten. Schickt man also durch einen Widerstand zwei Stromstösse unmittelbar nacheinander in umgekehrter Richtung, so ist in den beiden ersten Fällen zu er-

warten, dass beim Durchgang des zweiten Stosses die Kontaktstellen vom ersten her noch heiss sind und gut leiten. Der zweite Stoss müsste in diesem Falle eine viel engere Hysteresis-Schleife erzeugen. Im dritten Falle wäre anzunehmen, dass die beim ersten Stoss als heisse Kathoden wirkenden Stellen beim entgegengesetzten Stoss als relativ kalte Anoden funktionieren und umgekehrt. Der Widerstand müsste sich also dem zweiten Stoss gegenüber im wesentlichen so verhalten, wie wenn nichts vorher passiert wäre.

Der Versuch wurde mit einer Stromschwingung von  $100 \mu\text{sec}$  Schwingungsdauer ausgeführt, die nach je zwei positiven und zwei negativen Ausschlägen abgeklungen war. Die dabei beschriebene Strom-Spannungs-Kurve ist aus Fig. 18 ersichtlich. Die Kurve wurde im Sinne der eingezeichneten Pfeile durchlaufen. Es zeigt sich tatsächlich, dass nach dem Durchgang des ersten positiven Stosses der erste negative bereits eine sehr viel engere Hysteresis-Schleife erzeugt und dass der zweite positive und der zweite negative Stoss schon vollständig in die rückkehrenden Äste der vorangegangenen Stösse fallen.

Damit ist zugunsten einer der beiden ersten Fälle entschieden und die dritte Möglichkeit fällt ausser Betracht. Auf die Entscheidung zwischen den Fällen a und b kommen wir später noch zurück.

##### 5. Untersuchung der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Es ist plausibel, dass nach Durchgang eines starken Stromstosses eine gewisse Zeit verstreichen muss, bis die Temperatur der Kontaktstellen wieder auf den ursprünglichen Wert der Umgebungstemperatur abgeklungen ist; jedoch ist eine quantitative Aussage sehr erwünscht. Diese Untersuchung erforderte in erster Linie eine Erweiterung und vorübergehende Änderung der im Abschnitt III/2 beschriebenen Messapparatur. Aus Fig. 19 ist das Prinzip der neuen Anordnung ersichtlich, der folgender Gedanke zugrunde liegt.

Die beiden gleich grossen Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  werden über gleiche Widerstände  $R_1 = R_2 = 5 \cdot 10^6$  Ohm bis knapp unter die Zündspannung der beiden gleich eingestellten Funkenstrecken  $F_1$  und  $F_2$  positiv aufgeladen. Die linksstehenden Kugeln der beiden Funkenstrecken befinden sich zunächst auf Erdpotential. Gleichzeitig wurde die in ihrer Grösse veränderliche Hilfskapazität  $C_n$  mit Hilfe eines separaten Gleichrichters auf 2—3000 Volt aufgeladen. Im geeigneten Moment wird der Umschalter  $S$  betätigt, wodurch  $C_n$  über die veränderliche Selbstinduktion  $L_n$  entladen wird und in diesem Kreise die Eigenschwingung anregt. Die links-

stehende Kugel der Funkenstrecke  $F_1$  erhält dadurch über die Schutzwiderstände  $R_h$  und  $R_s$ , z. B. einen so starken negativen Spannungsschoss, dass die Funkenstrecke  $F_1$  und die obere der Hilfsfunkenstrecken  $F_h$  sofort ansprechen und den ersten Stoss aus der Kapazität  $C_1$  auslösen. Wenn die Schwingungsdauer des Hilfskreises  $T = 2\pi\sqrt{L_h C_h}$  grösser als die doppelte Dauer des Stromschosses ist, so bleibt während der Entladung von  $C_1$  die linke Kugel von  $F_2$  auf positivem Potential, bis die Hilfsschwingung ihr Vorzeichen wechselt.  $C_2$  kann sich also erst entladen, d. h. der zweite Stromschoss kann erst dann folgen, wenn die Funkenstrecke  $F_2$  zum Ansprechen gebracht worden ist. Durch Wahl von  $L_h$  und  $C_h$  hat man es so in der Hand, das Zeitintervall zwischen den

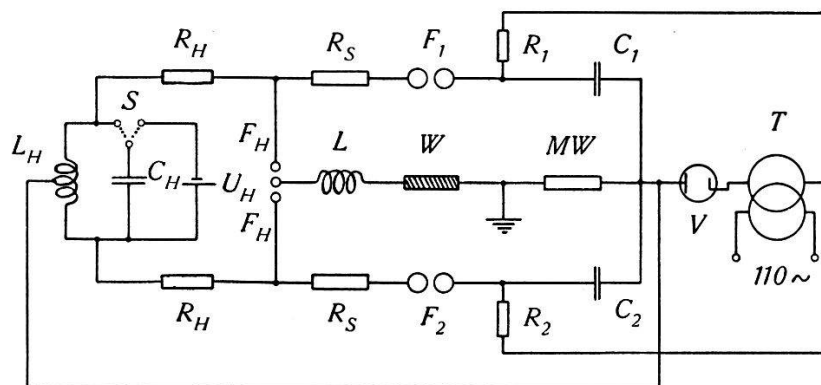


Fig. 19.  
Doppelstoss-Apparatur.

aufeinander folgenden Stromschössen in weiten Grenzen zu variieren. Auf einem ersten Oscillographen wurden die beiden kurz nacheinander geschriebenen Strom-Spannungs-Kurven aufgezeichnet und auf einem zweiten der Stromverlauf im Messwiderstand  $MW$  als Funktion der Zeit. Die Leuchtschirme der beiden Oscillographen wurden senkrecht zueinander angeordnet und mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels gleichzeitig auf ein und dieselbe Photoplatte aufgenommen. Zur Eichung der Zeitablenkung wurde noch eine tonfrequente Schwingung bekannter Frequenz auf den einen Oscillographen gegeben und nachträglich auf dieselbe Platte photographiert. Das Ergebnis dieser etwas schwierigen Messung ist in Fig. 20 dargestellt. Als Mass für den Regenerationsgrad wurde das Verhältnis  $q$  der Spannung des rückkehrenden zur Spannung des aufsteigenden Astes des zweiten Stosses an der Stelle  $I = \frac{1}{2} I_{max}$  genommen, d. h.

$$q = \left( \frac{U_{\text{rückkehrend}}}{U_{\text{aufsteigend}}} \right)_{I = \frac{1}{2} I_{max}}$$

$q$  nähert sich für verschwindende Zeitdifferenz dem Werte 1, d. h. der aufsteigende und der rückkehrende Ast fallen zusammen. Für sehr lange Wartezeit zwischen den Stößen nimmt  $q$  den für jeden Widerstand charakteristischen Wert  $q_\infty$ , in unserem Falle den Wert  $q_\infty = 0,575$  an. Aus der Figur ist ersichtlich, dass sich die Regeneration in zwei Stufen vollzieht. Nach einem Zeitintervall von ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  sec haben sich die Kontaktstellen offenbar vorwiegend durch Abstrahlung soweit abgekühlt, dass sich der Widerstand fast wieder in seinem ursprünglichen Zustand befindet. Dann folgt ein verhältnismässig langsames Abklingen infolge der allmählichen Wärmeableitung.

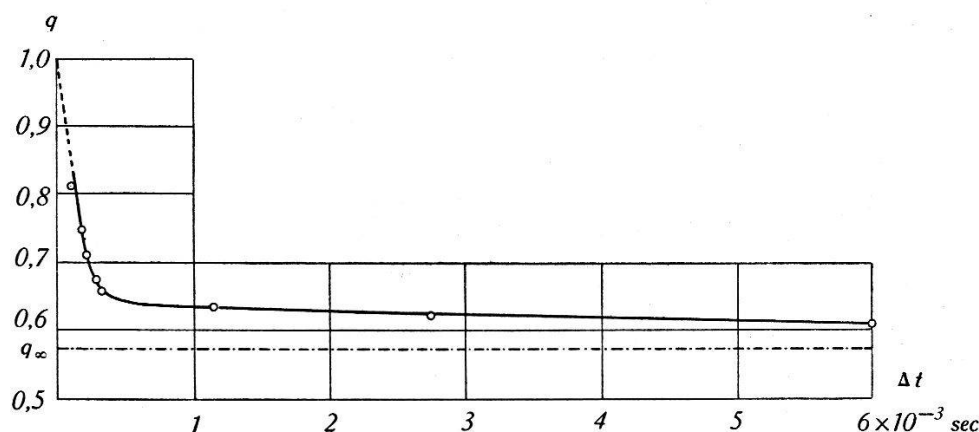


Fig. 20.

Abkling-Vorgang (Regenerations-Kurve).

Im letzten Teil dieses Abschnittes wird dieses Resultat weiter verwertet werden.

### 6. Optische Erscheinungen.

Um die oben entwickelte *thermische* Theorie der Hysteresis-Schleife weiter zu prüfen, wurde das Innere eines Karborundwiderstandes während des Stromdurchganges „photographiert“. Eine Photoplatte von ca.  $1 \text{ cm}^2$  Fläche wurde auf der Schichtseite mit einem Mikroskop-Deckglas bedeckt und parallel zur Richtung des Stromflusses in die Karborundkörner eingebettet. Dann wurde ein Stromstoss durchgeschickt und die Platte entwickelt. Das Deckglas sollte die Schwärzung der Photoplatte durch direkt auffallende Elektronen oder allfällige chemische Reaktionsprodukte verhindern. In Fig. 21 ist eine Aufnahme in 5-facher Vergrößerung wiedergegeben. Die hellen Flecken sind nichts anderes als die „Abbildungen“ der beim Stromdurchgang lichtaussendenden Kontaktstellen. Diese Lichtpunkte sind an keramisch gebrannten Widerständen an der Oberfläche sehr schön zu sehen und können

als Zeichen für die hohen Temperaturen, die an den Kontaktstellen auftreten, angesehen werden. Dies ist aber nur dann zutreffend, wenn sich das Spektrum des ausgesandten Lichtes als kontinuierlich erweist.

Obschon zum vornherein wenig Aussicht bestand, die schwachen und nur einige  $\frac{1}{10\,000}$  sec dauernden Lichtblitze spektroskopisch zu untersuchen, wurde der Versuch zur Aufnahme von Spektren unternommen. Die Aufgabe war allerdings nur mit einem extrem lichtstarken Spektrographen möglich, der mangels eines fertigen Instrumentes für diesen Zweck improvisiert wurde.

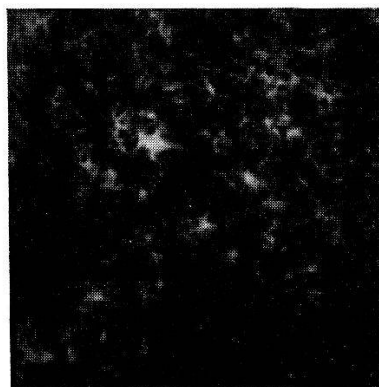


Fig. 21.

Das Öffnungsverhältnis betrug nahezu 1 : 1. Die Versuche ergaben folgendes Resultat: Das Spektrum des ausgesandten Lichtes besitzt 1. einen kontinuierlichen Anteil, der von den höherhitzten, glühenden Kontaktstellen herrührt und 2. eine Reihe von Linien, die mit Sicherheit als Linien des Spektrums erkannt wurden, das bei der Erzeugung eines stark kondensierten Funkens zwischen Elektroden aus Karborundkristallen beobachtet wird.

Für das Verständnis des Mechanismus der spannungsabhängigen Widerstände sind die beiden obengenannten Feststellungen von grösster Bedeutung. Aus dem Auftreten des genannten Linienspektrums muss geschlossen werden, dass die Kontaktstellen infolge der Stromwärme tatsächlich so hoch erhitzt werden, dass Verdampfung des Siliciumcarbids eintritt. Da der Sublimationspunkt für SiC nach älteren Angaben bei  $2500^{\circ}$  abs. liegt, muss angenommen werden, dass lokal Temperaturen in dieser Höhe erreicht werden. Da bei den angewandten Stoßströmen an den Kontaktstellen Spannungen bis zu 50 Volt entstehen, ist die elektrische Anregung und Ionisierung der Atome des verdampfenden SiC wohl möglich; es ist aber bei so hohen Temperaturen auch damit zu rechnen, dass thermische Anregung eintritt (САНА).

Diese Feststellungen bedeuten natürlich für die alte „Fünken-Theorie“ der spannungsabhängigen Karborundwiderstände auf den ersten Blick geradezu eine Stütze. Im folgenden Abschnitt sollen daher Versuche beschrieben werden, welche ihre Unhaltbarkeit erweisen.

### 7. Versuche zur Widerlegung der Gasentladungstheorie.

a) Schon die geringe Intensität der Leuchterscheinungen macht es unwahrscheinlich, dass ein nennenswerter Anteil des Stromes, der bei unseren Versuchen bis  $600 \text{ Amp/cm}^2$  betrug, durch eine Gasentladung transportiert wird.

b) Abpumpen der Luft verändert weder den Charakter der Leuchteffekte noch die Strom-Spannungs-Charakteristik in irgend einer Weise. Dies bedeutet jedoch nur, dass die in den Hohlräumen des Widerstandes enthaltene Luft keinen messbaren Anteil an den Vorgängen hat und ist damit kein stichhaltiger Beweis gegen die Gasentladungstheorie. Durch die hohen Kontakttemperaturen und die dort entwickelte Wärme könnte genügend Dampf des Elektrodenmaterials erzeugt werden, um einen kleinen Lichtbogen zu unterhalten.

c) Aussichtsreicher sind Versuche mit hohen Fremdgasdrücken. Von Widerständen, die sich in einer Druckkammer mit 150 Atm. Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Füllung befanden, wurden Charakteristiken aufgenommen. Bei solchen Drücken müsste sich eine Behinderung der Gasentladung infolge der Verkürzung der freien Weglänge der Ionen bemerkbar machen. Die Versuche zeigen aber das Gegenteil; die Leitfähigkeit der Widerstände nimmt unter Druck zu. Dies kann zum Teil durch die Erhöhung der Sublimationstemperatur des SiC mit steigendem Fremdgasdruck erklärt werden; es zeigen sich aber Sekundäreffekte von noch grösserem Einfluss. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit der Widerstände sowohl im Stickstoff wie auch im Sauerstoff mit jedem Stromstoss, der durch den Widerstand fließt, bis zu einem Gleichgewichtszustand fortwährend zunimmt. Für Stickstoff ist die Zunahme stärker als für Sauerstoff. Nach dem Ablassen des Druckes bildet sich der Widerstand ebenfalls wieder langsam zurück. Wurde mit Stickstoff gearbeitet, so nimmt der Widerstand nach einigen Stößen unter Atmosphärendruck wieder seine ursprüngliche Charakteristik an. War jedoch das Füllgas Sauerstoff, so zeigte sich eine bleibende Veränderung, und zwar im Sinne einer verkleinerten Leitfähigkeit. Dieser Effekt ist einem verstärkten Oxydationsprozess der Kontaktstellen zuzuschreiben, der ihre Leitfähigkeit herabsetzt.



d) Durch Ausfüllen der Hohlräume zwischen den Körnern eines Widerstandes mit Öl, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Paraffin oder Wachs wäre ebenfalls Behinderung der Entwicklung einer Gasentladung zu erwarten. Es zeigt sich aber, dass dies keinesfalls eintritt. Im Gegenteil ist infolge thermischer Zersetzung und Abscheidung von Kohlenstoff aus den organischen Füllstoffen eine bleibende Erhöhung der Leitfähigkeit zu beobachten.

e) Schliesslich wurden noch Versuche mit Magnetfeldern ausgeführt. Von einem Widerstand wurden Charakteristiken in longitudinalen und transversalen Feldern bis 15000 Gauss aufgenommen, wobei sich kein messbarer Einfluss zeigte. Wären Gasentladungen für die Charakteristik verantwortlich, so müsste sich gerade hier ein starker Einfluss zeigen.

Es muss gesagt werden, dass keiner der angeführten Versuche für sich *allein* die Gasentladungs-Hypothese zu widerlegen imstande ist. In ihrer Gesamtheit aber machen sie die hier vertretene Ansicht zur Gewissheit, dass der Anteil der Gasentladungen, deren Auftreten prinzipiell bejaht werden muss, am gesamten Stromtransport unwesentlich ist und damit für die Erklärung des Mechanismus der spannungsabhängigen Widerstände ausser Betracht fällt.

### 8. Phänomenologische Theorie der Hysteresis.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass die thermischen Vorgänge an den Kontaktstellen der Karborundkörner bei hohen Stromstössen von so grosser Bedeutung sind, erhebt sich die Frage, ob die Strom-Spannungs-Charakteristik von der Art, wie sie in Fig. 16 abgebildet sind, nicht schon auf Grund thermischer Effekte *allein* verstanden werden kann. Wie der eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt hat, ist dies nicht möglich. Eine phänomenologische Theorie, welche rein thermische Vorgänge an der Kontaktstelle zweier Karborundkörner voraussetzt, liefert für die Spannung  $u_k$  an der Kontaktstelle den Ausdruck

$$u_k(t) = \frac{t}{(ae^{\lambda T_0} + b) e^{pt} - b(\frac{1}{2} B^2 t^2 + Bt + 1) e^{-\beta t}} \quad (11)$$

wenn ein aperiodisch gedämpfter Stromstoss von der Form

$$i_k(t) = \alpha t e^{-\beta t} \quad (12)$$

durch den Kontakt geschickt wird und die Leitfähigkeit des stromdurchflossenen Materiales von der Temperatur in der von uns ex-

<sup>1)</sup> G. BUSCH, Habilitationsschrift E.T.H. 1942.

perimentell gefundenen Weise abhängt, d. h. durch die Formel beschrieben wird:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\lambda T}$$

$T_0$  ist die Temperatur des Kontaktes zu Beginn des Stromstosses,  $a$ ,  $b$ ,  $p$  und  $B$  sind Konstanten, welche von der Masse des sich erwärmenden Stoffes und seiner spezifischen Wärme, der als konstant, vor allem als temperaturunabhängig angenommenen Abkühlungsgeschwindigkeit des Kontaktes und der Form des Stromstosses abhängen.

In Fig. 22 ist das Resultat der Elimination der Zeit  $t$ , d. h. die theoretische Strom-Spannungs-Kurve, wie sie auf Grund der rein thermischen Theorie zu erwarten ist, aufgezeichnet. Wie man sieht, wird der rückkehrende Ast der Charakteristik, sowohl in

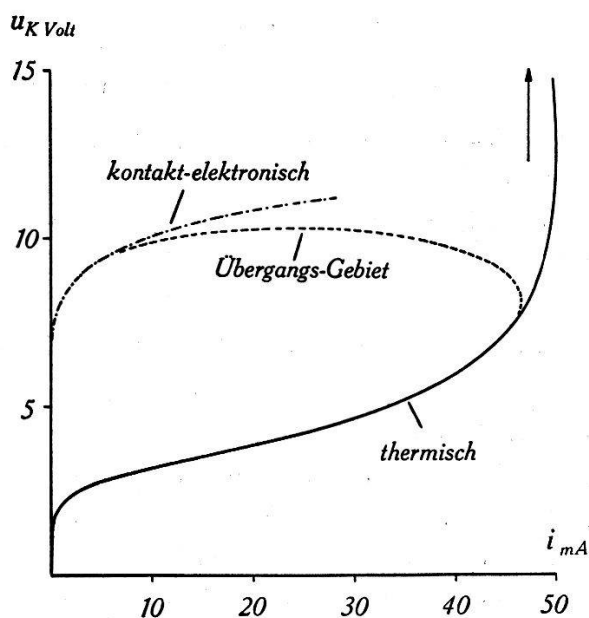


Fig. 22.

Theoretische Stoss-Charakteristik.

bezug auf die Form wie auch der Grössenordnung der absoluten Werte nach, gut wiedergegeben. Im aufsteigenden Teil der Charakteristik jedoch versagt die entwickelte Theorie, wie zu erwarten war, vollständig. Die berechneten Spannungswerte liegen viel zu hoch. Es wäre denkbar, dass dies eine Folge des sicher viel zu einfachen Ansatzes für die Abkühlung der Kontakte sei. Indessen zeigt sich, dass der Extremfall, nämlich ohne Abkühlung, das Resultat (fälschlicherweise!) verbessert, aber niemals richtig zu stellen vermag. Der Grund ist einfach darin zu suchen, dass für so kurzzeitige Stromstösse die Erwärmung der Kontakte viel zu langsam erfolgt, um schon zu Beginn des Vorganges eine ausrei-

chende Leitfähigkeit der Fremdschichten zu erzeugen. Die Vorgänge zu Beginn des Stromstosses sind eben *nicht thermischer Natur*, sondern müssen, wie sich nachträglich bestätigt, in den im Abschnitt III diskutierten Elektronenübergängen von Korn zu Korn infolge der hohen elektrischen Felder ihren Ursprung haben.

In Fig. 22 ist der aufsteigende Ast der Charakteristik eingetragen, wie er sich nach Formel (6) ergibt. Durch die gestrichelte Kurve ist die Verbindung zwischen dem „kontaktelektronischen“ und dem „thermischen“ Ast willkürlich hergestellt, mit der Meinung, dass in diesem *Übergangsbereich* beide Erscheinungen in komplizierter Weise überlagert sind. Damit dürften die verwickelten Vorgänge, welche die eigentümliche Strom-Spannungs-Charakteristik der spannungsabhängigen Widerstände verursachen, im wesentlichen geklärt sein.

### V. Schluss.

Wir wollen zunächst noch auf die in Abschnitt IV/4 aufgeworfene Frage zurückkommen, ob nach Einsatz des Stromes infolge der Feldwirkung das weitere starke Anwachsen der Leitfähigkeit der Widerstände durch die Zunahme der Leitfähigkeit der Fremdschichten oder durch thermische Emission bei erniedrigter Austrittsarbeit (Schottky-Effekt) verursacht wird. Eine vollständigere Theorie der Kontaktleitfähigkeit zeigt, dass die zweite Erklärung qualitativ wie auch quantitativ durchaus möglich ist. Theoretisch kann daher die Entscheidung nicht herbeigeführt werden. Es bleibt also der experimentelle Weg, der aber nicht einfach zu beschreiten ist. Ein entscheidendes Experiment würde darin bestehen, die Leitfähigkeit des Materials mit sehr kleinen Spannungen *während* des Durchgangs eines starken Stromstosses, besonders aber direkt *nach* Durchgang desselben, zu messen. Aus dem Abklingen der Leitfähigkeit könnte alsdann auf den Charakter derselben geschlossen werden.

Zum Schlusse möchten wir Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für das grosse Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, sowie für viele Anregungen und Diskussionen herzlichst danken. Ebenso sind wir zu Dank verpflichtet: Herrn Prof. Dr. F. TANK für die Überlassung des Kathodenstrahl-Oscillographen, dem ALUMINIUMFONDS NEUHAUSEN für die finanzielle Hilfe, der Firma SPRECHER & SCHUH in Aarau dafür, dass sie uns den Stosskondensator zur Verfügung stellte, und schliesslich den Chemischen Fabriken und Elektrizitätswerken LONZA Basel, bzw. den GOTTHARDWERKEN in Bodio, die uns stets mit jedem gewünschten Untersuchungsmaterial versorgten.

Physikalisches Institut der E.T.H., Zürich.