

Angaben für Arsen und Antimon sind bis auf den Faktor 1,7, die von Indium bis auf den Faktor 2,1 genau.

Die Werte von McAfee u. a.<sup>4</sup> konnten weder mit Kristallen, die Stufen verschiedener Leitfähigkeit hatten (Schmelzen 5 und 6 in Abb. 6), noch mit solchen, die mit Hilfe von Hochfrequenzheizung hergestellt wurden, reproduziert werden. Die Abweichungen bleiben daher ungeklärt. Sonst herrscht jetzt Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten nach beiden Methoden. Bis auf die Indium-Werte von Fuller<sup>5</sup> ergeben sich auch bei verschiedenen Autoren gleiche Diffusionskoeffizienten, die — so weit möglich — mit der radioaktiven Methode bestätigt wurden<sup>23</sup>. Die wahrscheinlichsten Werte sind in der Zusammenfassung am Anfang angegeben.

Volumen-pn-Schichten gestatten Diffusionsmessungen mit einem großen Konzentrationsgradienten im Einkristall-Innen, unabhängig von irgend-

welchen Oberflächenstörungen wie Bildung flüssiger Legierung und mit einer Konzentration zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-7}$  Atomteilen. Für kleine Diffusionskoeffizienten (ab  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) ist die geringe Eindringtiefe von der Oberfläche aus nur sehr fehlerhaft zu messen, wogegen Änderungen der Kapazität infolge Diffusion bequem bestimmt werden können, so daß sich hier eine starke Überlegenheit der Impedanz-Methode ergibt. Die untere Meßgenauigkeit ist bei den Volumen-pn-Schichten im wesentlichen durch den endlichen Gradienten  $\partial a / \partial x$  vor Beginn der eigentlichen Diffusion bedingt. Durch günstigere Zuchtbedingungen (rasches Abschrecken der Kristalle beim Ziehen) können aber auch hier noch weitere Fortschritte erzielt werden.

Herrn Prof. Dr. K. Seiler möchte ich für die Anregung dieser Arbeit sowie für sein Interesse danken, mit dem er die Untersuchungen verfolgt hat.

## Beitrag zum $1/f$ -Gesetz beim Rauschen von Halbleitern

Von H. SCHÖNFELD

Aus dem Standard-Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg

(Z. Naturforschg. **10a**, 291—300 [1955]; eingegangen am 1. Dezember 1954)

Das Stromrauschen von Halbleitern zeigt bekanntlich mit guter Näherung ein  $1/f$ -Spektralgesetz. Für das Zustandekommen dieses Gesetzes besteht bisher nur eine von van der Ziel und Surdin gegebene Erklärung, die drei, bisher nicht begründete Annahmen voraussetzt. Es wird gezeigt, daß Einzelvorgänge, die nach einem Zeitgesetz vom Charakter  $1/\sqrt{t}$  verlaufen, ebenso zu einem  $1/f$ -Spektrum führen. Nach der Hypothese von Montgomery bestehen die Einzelvorgänge in örtlichen Injektionen von Minoritäten. Die Folgerungen, die sich ergeben, wenn man für diese Einzelvorgänge einen  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf annimmt, werden hergeleitet und diskutiert.

**B**ekanntlich bestehen hinsichtlich des elektrischen Rauschens zwischen metallischen Leitern und Halbleitern grundsätzliche Unterschiede. Benutzen wir wie üblich als Maß für das Rauschen eines Widerstandes den zeitlichen Mittelwert des Quadrates der Rauschspannung  $\overline{\Delta u^2}$ , die im Leerlauf bei Beschränkung des Spektrums auf das Frequenzintervall  $\Delta f$  auftritt, so läßt sich der Unterschied wie folgt charakterisieren:

a) beim metallischen Leiter:  $\overline{\Delta u^2}$  ist bis zu sehr hohen Frequenzen unabhängig von der Frequenz. Wird der Leiter von einem Gleichstrom  $I$  durchflossen, so ändert sich das Rauschen praktisch nicht. Für sein Zustandekommen besitzen wir eine klare Vorstellung: Es wird verursacht durch die unregelmäßige Wärmebewegung der

Elektronen und heißt daher *thermisches Rauschen*. Für die Richtigkeit dieser Vorstellung spricht, daß der hier� berechnete Rauschwert

$$\overline{\Delta u_{\text{th}}^2} = 4 k T R \Delta f \quad (\text{Nyquist-Formel}) \quad (1)$$

( $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur des Widerstandes  $R$ ) mit den gemessenen Rauschwerten sehr gut übereinstimmt.

b) beim Halbleiter: Ohne Stromdurchfluß herrscht ein Rauschen gemäß der Nyquist-Formel. Wird aber der Widerstand von einem Gleichstrom  $I$  durchflossen, so tritt zusätzlich ein starkes Rauschen, das sog. *Stromrauschen* auf, charakterisiert durch  $\overline{\Delta u_{\text{st}}^2}$ . Da sich bekanntlich bei unregelmäßigen Vorgängen die Spannungsquadrate addieren, gilt für das Gesamtrauschen

$$\overline{\Delta u^2} = \overline{\Delta u_{\text{th}}^2} + \overline{\Delta u_{\text{st}}^2}. \quad (2)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Dieses dem Halbleiter arteigene Stromrauschen wächst in guter Näherung proportional zum Quadrat des durchfließenden Stromes, ferner nimmt es mit der Frequenz hyperbolisch ab ( $1/f$ -Gesetz)

$$\overline{\Delta u_{st}^2} = \text{const.} \cdot \frac{I^2}{f} \Delta f. \quad (3)$$

Für dieses Stromrauschen fehlt noch das vollständige physikalische Bild. Die Stromabhängigkeit nach Gl. (3) legt nahe, als Ursache der Rauschspannung Schwankungen des Halbleiterwiderstandes  $\Delta R$  anzunehmen, die in erster Näherung von der Stromstärke unabhängig sind ( $\Delta u_{st} = I \Delta R$ ).

In letzter Zeit wurden zwei maßgebende Erkenntnisse gewonnen:

1. Lunze<sup>1</sup> hat gezeigt, indem er für Widerstandskohle (Material als polykristallin) die Abhängigkeit des Rauschens von den Abmessungen untersuchte, daß hierfür folgende Vorstellung in Übereinstimmung mit den Messungen ist: die äußerlich am Widerstand  $R$  meßbaren Widerstandsschwankungen entstehen durch Überlagerung vieler, voneinander unabhängiger kleiner Widerstandsschwankungen einzelner Bezirke, die gleichmäßig über das Volumen des Halbleiters verteilt sind (Volumeneffekt). Aus diesem Bild folgt (die Berechnung ist, zugeschnitten auf die hier benutzte Form, im Anhang I angegeben):

$$\overline{\Delta R^2} = \frac{\overline{\Delta \chi^2} v R}{\chi^2 q^2}, \quad \text{mithin} \quad \overline{\Delta u^2} = \frac{\overline{\Delta \chi^2}}{\chi^2} S^2 v R. \quad (4)$$

Hierbei bedeuten  $\chi$  = Leitfähigkeit,  $q$  = Querschnitt des zylindrisch angenommenen Körpers vom Widerstand  $R$ ,  $v$  = Volumen eines Bezirkes,  $\Delta \chi$  = Leitfähigkeitsschwankung,  $S$  = Dichte des durchfließenden Gleichstromes.

2. Montgomery<sup>2</sup> hat durch Bestimmung der Korrelation der Rauschspannungen an verschiedenen Stellen des Halbleiters gezeigt, daß die örtlichen Widerstandsänderungen an die im Halbleiter in Minderheit vorhandenen Ladungsträger (= Minoritäten) geknüpft sind. Die Rauschbezirke bewegen sich in Laufrichtung und mit der Geschwindigkeit der Minoritäten, ihre Längsausdehnung stimmt mit dem von der Stromdichte abhängigen Lebensweg der Minoritäten überein.

Bei dem von ihm benutzten einkristallinen Germanium war die Rauschhöhe stark von der Ober-

flächenbehandlung abhängig. Bei geätzter Oberfläche des gleichen Probekörpers lag das Rauschen etwa um eine Größenordnung oder mehr höher als bei sandgestrahlter. Offenbar herrscht hier, wenigstens bei geätzter Oberfläche, ein Oberflächeneffekt vor.

Montgomery stellte auf Grund seiner Versuchsergebnisse folgende Hypothese auf: Die das Stromrauschen hervorrufenden Widerstandsänderungen des Halbleiters entstehen durch örtliche Leitfähigkeitsänderungen, und diese wiederum werden durch Injektion von Minoritäten verursacht. Da diese Hypothese das den Halbleitern arteigene Stromrauschen zurückführt auf eine den Halbleitern arteigene, allgemeinere Eigenschaft, den Transistor-effekt (= Fähigkeit, die Leitfähigkeit örtlich zu ändern durch Injektion von Minoritäten), sehen wir darin eine zu dem experimentellen Befund zusätzliche Bekräftigung für ihre Richtigkeit. Wir werden sie daher den weiteren Betrachtungen zugrunde legen.

Noch ungeklärt bleibt das Bild für die einzelne örtliche Leitfähigkeitsänderung in jedem Bezirk (bezeichnet im kommenden als Einzelvorgang). Ein Lösungsweg besteht von der mathematischen Seite her: Das Stromrauschen, das die Überlagerung vieler Einzelvorgänge ist, besitzt das  $1/f$ -Spektrum. Offenbar muß es möglich sein, aus diesem Spektralverlauf den zeitlichen Verlauf des Einzelvorganges  $g(t)$  herzuleiten. Ist dieser Zeitverlauf bekannt, so eröffnen sich vielleicht weitere Schlußfolgerungen. Die bisher einzige Erklärung für das Zustandekommen des  $1/f$ -Gesetzes haben unabhängig voneinander van der Ziel<sup>3</sup> und Surdin<sup>4</sup> gegeben. Sie müssen hierzu drei Voraussetzungen machen:

1. Die Zeitverläufe klingen nach einer  $e$ -Funktion ab,
2. die Zeitkonstanten der einzelnen Bezirke müssen verschieden sein und einem hyperbolischen Verteilungsgesetz genügen.
3. Diese hyperbolische Verteilung muß zwischen zwei Grenzwerten  $\tau_1 \dots \tau_2$  gelten, für die  $\omega \tau_1 < 1 < \omega \tau_2$  ist.

Für alle drei Annahmen gibt es bisher noch keine Erklärungsmöglichkeiten. Es sei daher untersucht, ob es tatsächlich keine Funktion  $g(t)$  gibt, die ohne so komplizierte Zusätze zum  $1/f$ -Spektrum führt. Wir machen nur die vereinfachende, aber einleuch-

<sup>1</sup> K. Lunze, Diss. T. H. Dresden 1952.

<sup>2</sup> H. C. Montgomery, Bell Syst. Techn. J. **31**, 950 [1952].

<sup>3</sup> A. van der Ziel, Physica **16**, 359 [1950].

<sup>4</sup> M. Surdin, J. Phys. et Rad. **12**, 777 [1951].

tende Annahme, daß die Einzeltorgänge, die alle an den verschiedenen Orten im Halbleiter demselben Zeitgesetz genügen sollen, sich in der Größe um einen Proportionalitätsfaktor unterscheiden dürfen. Dann lassen sich hinsichtlich des Rauschens alle diese in der Höhe verschiedenen Einzeltorgänge durch einen mittleren Einzeltorgang ersetzen.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß auch Abweichungen vom exakten  $1/f$ -Gesetz beobachtet wurden (sowohl hinsichtlich des Exponenten als auch gewisse Unregelmäßigkeiten im Spektralverlauf, s. z. B. Montgomery<sup>2</sup>, Bild 5). Offenbar aber kann man das  $1/f$ -Gesetz als gute erste Näherung betrachten, und wir wollen uns darauf beschränken.

### 1. Der Zeittyp des Einzeltorganges, der zum $1/f$ -Gesetz führt

a) Allgemeiner Zusammenhang zwischen Einzeltorgang und Rauschquadrat für ein bestimmtes Frequenzintervall

Entsteht ein Rauschen  $\overline{dx^2}$  aus dem Überlagern vieler, unabhängig voneinander verlaufender, gleicher Einzeltorgänge, wobei im Mittel  $z$  Einzeltorgänge in der Zeiteinheit im betrachteten Objekt geschehen mögen, so berechnet sich (s. Anhang II)

$$\overline{dx^2} = 2(A^2 + B^2)z\Delta f, \quad (5)$$

wobei  $A = \int_0^\infty g(t) \cos \omega t dt$ ;  $B = \int_0^\infty g(t) \sin \omega t dt$ .

Als Sonderfall folgt hieraus für den Verlauf des Spektrums im Bereich tiefer Frequenzen: Erstreckt sich der Einzeltorgang über eine endliche Zeitdauer  $T_e$ , so ändern sich für alle Spektralfrequenzen  $f$ , deren zugehörige Periodendauer  $1/f$  groß gegen  $T_e$  ist (also für  $0 < f < f_{\text{grenz}} = 1/T_e$ ), die sin- bzw. cos-Glieder während der Integrationszeit  $T_e$  praktisch nicht, lassen sich also in Gl. (5) vor die Integrale ziehen. Somit wird

$$\text{für } 0 < f < f_{\text{grenz}}: \overline{dx^2} = 2 \left[ \int_0^\infty g(t) dt \right]^2 z\Delta f. \quad (6)$$

Da das Integral  $f$  nicht mehr enthält, verläuft also für diesen Bereich tiefer Frequenzen ( $0 \dots f_{\text{grenz}}$ ) das Frequenzspektrum horizontal.

b) Der vorgeschlagene Einzeltorgang

Um das  $1/f$ -Gesetz zu liefern, muß nach obigem gelten:

$$A^2 + B^2 = \text{const}^2/f.$$

Folgende drei Fälle, d. h. Grenzannahmen für  $A$  und  $B$ , seien geprüft:

$$A = \frac{\text{const}}{\sqrt{f}}, \quad A = B = \frac{\text{const}/\sqrt{2}}{\sqrt{f}}; \quad A = 0, \\ B = 0; \quad B = \frac{\text{const}}{\sqrt{f}}.$$

Durchsucht man daraufhin die Integraltafeln<sup>5</sup>, so findet man nur für den mittleren Fall eine Funktion  $g(t)$ :

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{t}} \cos \omega t dt = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{t}} \sin \omega t dt = \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} = \frac{1}{2\sqrt{f}}. \quad (7)$$

Ergebnis: Der Verlauf gemäß  $1/\sqrt{f}$  führt zusätzlich zu der van der Ziel-Surdinschen Lösung ohne erschwerende Nebenbedingungen zum  $1/f$ -Gesetz.

Hervorgehoben sei aber, daß die gestellte Aufgabe, zu einem Spektrum den zugehörigen Typ des Einzeltorganges zu ermitteln, nicht eindeutig ist. Denn in das Spektrum geht von den Fourier-Komponenten nur die Amplitude ( $A^2 + B^2$ ) ein, nicht aber deren Phasenlage ( $B/A$ ). So erklärt es sich, daß z. B. die beiden grundverschiedenen Funktionen

$$g_1(t) = \gamma e^{-t/\tau}, \quad g_2(t) = \frac{\gamma}{\tau + t},$$

deren zugehöriges Spektrum ist

$$\overline{dx^2} = 2\gamma^2 \frac{\tau^2}{1 + (\omega\tau)^2} z\Delta f, \quad \overline{dx^2} = 2\gamma^2 \left\{ \text{Ci}^2(\omega\tau) + \left( \frac{\pi}{2} - \text{Si}(\omega\tau) \right)^2 \right\} z\Delta f,$$

für  $\omega\tau > 1$ :

$$\overline{dx^2} = \frac{\text{const}_1}{\omega^2};$$

für  $\omega\tau > 1$ :

$$\overline{dx^2} = \frac{\text{const}_2}{\omega^2}$$

für einen Teil des Spektrums — und wir können experimentell immer nur einen Teil erfassen — den gleichen Verlauf zeigen (s. Anhang IIIa, b).

Man kann aber mit Sicherheit sagen, je weiter der Spektralbereich ist, über den eine angenommene Einzeltorgang mit dem tatsächlich vorhandenen übereinstimmt, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Annahme. Da die Gültigkeit des  $1/f$ -Gesetzes von etwa  $10^{-2}$  Hz<sup>6</sup> bis über einige 100 kHz experimentell nachgewiesen wurde, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den  $1/\sqrt{f}$ -Einzeltorgang. Wir wollen deshalb weitere Folgerungen untersuchen.

<sup>5</sup> Z. B. Integraltafel W. Gröbner u. N. Hofreiter, Springer 1950, Gl. 333/12.

<sup>6</sup> D. K. Baker, J. Appl. Phys. **25**, 922 [1954].

## 2. $1/\sqrt{t}$ -ähnliche Verläufe ohne Unendlichkeitsstelle

Zunächst stört beim angenommenen  $1/\sqrt{t}$ -Einzelverlauf die Unendlichkeitsstelle bei  $t=0$ , die in Wirklichkeit sicher nicht vorhanden ist. Daher seien, um ein Gefühl der Sicherheit zu bekommen, zwei der  $1/\sqrt{t}$ -Funktion ähnliche Funktionen untersucht, die dieses Unendlichwerden vermeiden.

$$a) \quad g(t) = \gamma \frac{1 - e^{-t/\tau}}{\sqrt{t}}$$

Diese Funktion beginnt im Ursprung, läuft bei  $t=1,26\tau$  über ein Maximum der Höhe  $0,64\gamma$  und fällt für  $t>3\tau$  wie  $1/\sqrt{t}$  ab. Das zugehörige Spektrum (s. Anhang III c) hat die Form

$$\overline{A^2 + B^2} = \pi\tau \left[ \frac{1}{\omega\tau} + \frac{1}{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} - \frac{\sqrt{1+(\omega\tau)^2} + 1 + \sqrt{1+(\omega\tau)^2} - 1}{\sqrt{\omega\tau} \sqrt{1+(\omega\tau)^2}} \right] 2\gamma^2 z \Delta f. \quad (8a)$$

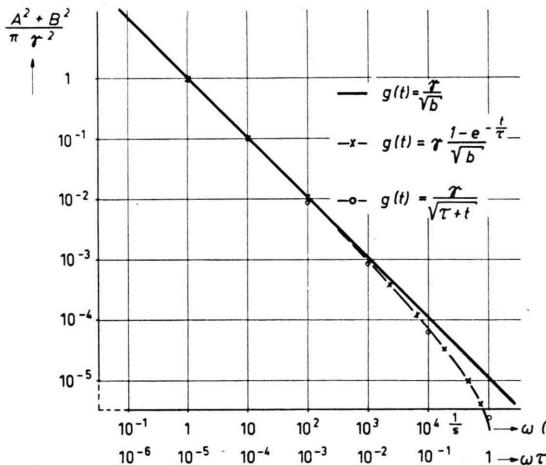


Abb. 1.

Wie Abb. 1 (statt  $\sqrt{b}$  muß es in Abb. 1 zweimal  $\sqrt{t}$  heißen) in Übereinstimmung mit der Näherungsberechnung (Anhang) zeigt, deckt sich das Spektrum für den Bereich  $\omega\tau < 1$  mit dem des  $1/\sqrt{t}$ -Vorganges (d. h. Abfall wie  $1/f$ ); für  $\omega\tau > 1$  stürzt es dann wesentlich steiler ab. Da es vernünftig erscheint, die Zeiten  $\tau$  von Größenordnung der Lebensdauer der Minoritäten anzunehmen (dann ist die Leitfähigkeitsänderung, falls die Emission in noch kürzerer Zeit einsetzt, quasi-stationär), also  $\tau \approx 10^{-5}$  s, würde das Spektrum bis

zu Frequenzen von über 100 kHz den  $1/f$ -Gang aufweisen. Bei Stoffen mit sehr langer Lebensdauer müßte freilich schon bei nicht so hohen Frequenzen eine Abweichung beobachtbar sein.

$$b) \quad g(t) = \frac{\gamma}{\sqrt{\tau+t}}$$

Diese Funktion beginnt bei  $\gamma/\sqrt{\tau}$  und fällt von dort zeitverschoben wie  $1/\sqrt{t}$  ab. Das Spektrum (s. Anhang III d) hat die Form

$$\overline{A^2} = \frac{2\pi}{\omega} \left\{ \left[ \frac{1}{2} - C(\omega\tau) \right]^2 + \left[ \frac{1}{2} - S(\omega\tau) \right]^2 \right\} 2\gamma^2 z \Delta f, \quad (8b)$$

wobei

$$C(z) = \int_0^z \frac{\cos z}{\sqrt{2\pi z}} dz; \quad S(z) = \int_0^z \frac{\sin z}{\sqrt{2\pi z}} dz$$

die Fresnelschen cos- bzw. sin-Integrale<sup>7</sup> bedeuten. Wie aus Abb. 1 und der Rechnung im Anhang ersichtlich ist, deckt sich auch dieses Spektrum für  $\omega\tau < 1$  mit dem des  $1/\sqrt{t}$ -Verlaufes und fällt oberhalb  $\omega\tau > 1$  rapide ab.

Hätten die Spektren von a) und b) im Bereich  $\omega\tau < 1$  nicht den  $1/f$ -Gang ergeben, so müßte man folgern, daß ein Einzelvorgang, der in den Hauptzügen nach einem  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf geschieht, falsch ist. Somit läßt sich das Ergebnis von a) und b) als eine Bekräftigung unserer Annahme werten.

## 3. Folgerungen aus der Ausdehnung des Spektrums und dem $1/\sqrt{t}$ -Verlauf

### a) Folgerungen aus der Ausdehnung des $1/f$ -Spektrums

Da das  $1/f$ -Gesetz hinab bis zu mindestens  $10^{-2}$  Hz besteht, also für diese Frequenzen der Verlauf noch nicht in den horizontalen Teil übergeht, folgt nach Gl. (6) für die Dauer des Einzelvorganges — worauf schon hingewiesen wurde<sup>8</sup>

$$T_e > 100 \text{ s}, \quad (9)$$

d. h. die Dauer des Einzelvorganges erstreckt sich über Minuten. Im Gegensatz dazu betragen die Lebensdauern der Minoritäten Mikrosekunden. Der Einzelvorgang kann somit nicht an eine einzelne Minorität gebunden sein. Diese Diskrepanz läßt sich zwanglos überbrücken, wenn man nach Montgomery annimmt: *Der Einzelvorgang ist verknüpft mit*

<sup>7</sup> Z. B. H. Bittel u. L. Storm, Phys. Verhandl. 5, 10 [1954]; Physiker-Tagung Goslar.

<sup>8</sup> Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Teubner Leipzig 1938.

dem Emissionsvorgang einer Schar von Ladungsträgern. Die Minoritäten werden also von jeder Einzelstelle über die Dauer von vielen Sekunden emittiert. Die Rechnung würde erlauben, da das Vorzeichen der sich ändernden Größe in das Endergebnis nicht eingeht, statt der Emission eine Absorption (an Fangstellen) von Ladungsträgern anzunehmen. Aber für die Emission sprechen eindeutig a) die Versuche von Montgomery, b) die Tatsache, daß bei Gleichrichtern das Rauschen im Sperrbereich besonders hoch oberhalb derjenigen Spannung ist, von der ab der Strom stark ansteigt, d. h. ein Vermehren der Ladungsträger einsetzt. Für den Einzolvorgang bei n-leitendem Material wird daher der Ansatz gemacht, daß die Injektion der Minoritäten und somit ihre mittlere zusätzliche Konzentration im Bezirk ( $\Delta p$ ) nach einem  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf geschehe.

Da zwischen der Konzentrationserhöhung der Minoritäten und der dadurch entstehenden örtlichen Leitfähigkeitserhöhung  $\Delta \kappa'$  die Beziehung besteht<sup>9</sup>

$$\frac{\Delta \kappa'}{\kappa} = \frac{\Delta p}{n} \left(1 + \frac{\mu_{\text{Min}}}{\mu_{\text{Maj}}}\right) = \frac{\Delta p}{n} \alpha, \quad (10)$$

( $\mu_{\text{Min}}, \mu_{\text{Maj}}$  = Beweglichkeit der Minoritäten, Majoritäten),

wobei  $\alpha = 1 + \frac{\mu_{\text{Min}}}{\mu_{\text{Maj}}}$ ,

setzen wir als Grundgleichung für die weiteren Betrachtungen an:

$$\frac{\Delta \kappa'}{\kappa} = \alpha \frac{\Delta p}{n} = \frac{\gamma}{\sqrt{t}}. \quad (\text{Grundannahme}) \quad (11)$$

Also auch die örtlichen Leitfähigkeitsänderungen nehmen hiernach nach einem  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf ab.

b) Folgerungen aus dem  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf für den Einzolvorgang

Der  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf ist unter den geläufigen Zeitsgesetzen offenbar nur bekannt als Lösung desjenigen Differentialgleichungstyps, der einen örtlichen Ausgleich (von Energie oder Materie) bei flächenhafter Quelle beschreibt. Für das Beispiel der Diffusion (= Materieausgleich) lautet, wenn  $p$  = Konzentration,  $\tau$  = Lebensdauer,  $D$  = Diffusionskonstante, die Differentialgleichung bekanntlich:

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p}{\tau} - D \Delta p.$$

<sup>9</sup> J. R. Haynes u. W. Shockley, Phys. Rev. 75, 691 [1949].

Die Lösung für Diffusion nur in  $x$ -Richtung mit der Grenzbedingung, daß für  $t=0$  eine auf der Ursprungsfläche  $x=0$  angehäufte Teilchenzahl  $P$  zu diffundieren beginne, ist<sup>10</sup>:

$$P = \frac{P_0}{F \sqrt{4 \pi D t}} e^{-t/\tau} e^{-x^2/4Dt}.$$

Für die Diffusion beim Zylinder- bzw. Kugelproblem steht im ersten Term bekanntlich statt  $1/t^{1/2}$  der Ausdruck  $1/t$  bzw.  $1/t^{3/2}$ .

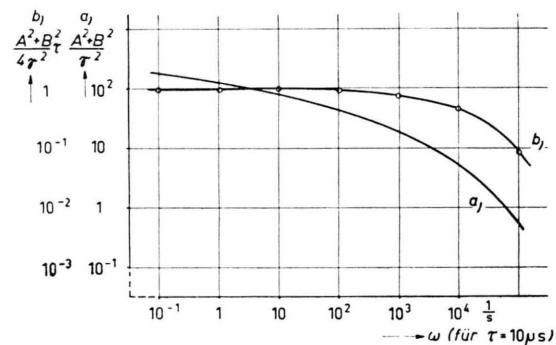


Abb. 2.

Da gemäß Abb. 2 weder der  $1/t$ -Verlauf (Rechnung s. Anhang III d) noch der  $1/t^{3/2}$ -Verlauf (Rechnung s. Anhang III e) zu einem  $1/f$ -Gesetz für das Spektrum führen, drängt sich die Vorstellung auf, daß der Emissionsvorgang mit Geschehen an Flächen verknüpft sein muß. Am einfachsten ist dann anzunehmen, der Emissionsvorgang geschieht an kleinen Flächen (Oberflächenteilen, Korngrenzen). Die Tatsache, daß der sog. Flicker-Effekt des Emissionsstromes von Oxydkathodenoberflächen ebenso ein  $1/f$ -Spektrum besitzt, scheint diese Annahme zu bekräftigen, da dort offenbar auch kleine Oberflächenteile den Emissionsvorgang beeinflussen. Eine Erklärung für das Zustandekommen eines  $1/\sqrt{t}$ -Verlaufes der Emission kann jedoch z. Z. nicht gegeben werden.

## 5. Die Rauschgleichung

Im kommenden sei der Zusammenhang zwischen der Rauschspannung und den charakteristischen Größen des Einzolvorganges ermittelt, d. h. die sog. Rauschgleichung.

Es läßt sich für einen Widerstand  $R = 1/\kappa A$  ( $A$  = Faktor, der seine Form kennzeichnet, für

<sup>10</sup> Z. B. B. Baule, „Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs“ Hirzel, Leipzig 2. Aufl. 1945, Bd. VI.

Zylinderkörper also  $A = l/q$ ;  $\alpha$  nach außen hin wirkende, mittlere Leitfähigkeit) wohl am allgemeinsten aus der sog. Ollendorff-Formel für Masserkerne (s. Anhang IV) folgendes herleiten: Werden einem Widerstandskörper vom Volumen  $V$  — zunächst sei nur ein solcher mit einer Trägersorte betrachtet — zusätzlich  $\Delta P$  Ladungsträger zugeführt, so erhöht sich seine mittlere Leitfähigkeit um

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta P}{V} e \mu.$$

Mithin ist völlig gleichgültig, ob die zusätzlichen Träger eng geballt oder weit verteilt sind. Diese Beziehung gilt freilich nur bei kleinen Leitfähigkeitsänderungen, was in unserem Fall wenigstens für den längsten Teil des Emissionsvorganges trifft.

Somit folgt für den in Gl. (11) gemachten, sich auf die einzelne, örtliche Leitfähigkeitsänderung  $\Delta \alpha'$  beziehenden Ansatz, da nach außen hin nur der Einfluß auf die Zweipolklemmen, also auf  $\alpha$  maßgebend ist:  $\Delta \alpha$  wird offenbar dadurch hervorgerufen, daß durch Dissoziation neutraler Gitterstellen zusätzliche Träger, also Minoritäten  $\Delta P$  und Majoritäten  $\Delta N = \Delta P$  geschaffen werden. Mithin ruft ein Einzelvorgang ( $\Delta \alpha'$ ) am Halbleiterzweipol die wirksame Leitfähigkeitsänderung  $\Delta \alpha_e$  hervor ( $e$  = Index für Verknüpfung mit Einzelvorgang):

$$\begin{aligned} \Delta \alpha_e &= \frac{\Delta P}{V} e \mu_{\text{Maj}} + \frac{\Delta N}{V} e \mu_{\text{Min}} = \frac{\Delta p v}{V} e \mu_{\text{Maj}} \\ &= \alpha \alpha' \frac{\Delta p v}{n V}, \quad (12) \end{aligned}$$

$$\text{mit Gl. (11)} \quad \Delta \alpha_e = \frac{\alpha v \gamma}{V \sqrt{t}}.$$

Durch den Einzelvorgang entsteht eine Widerstandsänderung

$$\Delta R_e = \frac{\Delta \alpha_e}{\alpha^2} \frac{l}{q} = \frac{v \gamma}{\alpha q^2 \sqrt{t}}.$$

Bei der Bewertung nur der Frequenzen im Bereich  $\Delta f$  folgt nach Gln. (5) und (7) für die Überlagerung von  $z$  Einzelvorgängen in der Zeiteinheit die Widerstandsschwankung:

$$\overline{\Delta R^2} = \frac{v^2 \gamma^2}{\alpha^2 q^4 f} z \Delta f. \quad (13)$$

Bei Zugrundelegen eines *Volumeneffektes* (Bezirke gleichmäßig über das Volumen  $V = q \cdot l$  verteilt, Zahl der Bezirke  $= V/v$ ;  $\zeta$  = Zahl der Einzelemissionen in Zeiteinheit im gleichen Bezirk) ist

$$z = \frac{V}{v} \zeta.$$

Also ergibt sich für die gesamte Widerstandsschwankung:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta R^2} &= \gamma^2 \zeta v \frac{R \Delta f}{\alpha q^2 f}, \\ \text{mithin} \quad \overline{\Delta u_{\text{st}}^2} &= \gamma^2 \zeta v \frac{R S^2 \Delta f}{\alpha f} \quad (14) \end{aligned}$$

(Rauschgleichung für Volumeneffekt),

somit, da das Stromrauschen als Vielfaches  $p'$  des thermischen Rauschens ausgedrückt wird:

$$\Delta u_{\text{st}}^2 = p' 4 k T R \Delta f, \quad \gamma^2 \zeta v = \frac{4 k T \alpha f}{S^2}. \quad (15)$$

Unter Zugrundelegen eines *Oberflächeneffektes* (Bezirke mit der Emissionsfläche  $a^2 = \Delta F$  gleichmäßig über die Oberfläche  $O = U \cdot l$  des zylindrischen Körpers verteilt,  $U$  = Umfang des Körpers) ist

$$z = \frac{U l}{\Delta F} \zeta.$$

Also ergibt sich für die gesamte Widerstandsschwankung mit Gl. (13)

$$\overline{\Delta R^2} = \gamma^2 \zeta v a' \frac{U R^2 \Delta f}{l q^2 f} \quad (16)$$

( $a'$  = Tiefe eines Bezirks),

$$\text{mithin} \quad \Delta u_{\text{st}}^2 = \gamma^2 \zeta v a' \frac{U R^2 S^2 \Delta f}{l f}, \quad (17)$$

$$\text{also} \quad \gamma^2 \zeta v a' = \frac{p' 4 k T l f}{U R S^2}. \quad (18)$$

In beiden Rauschspannungsgleichungen ergibt sich die Proportionalität mit  $S^2/f$ .

## 6. Zahlenwerte der Kenngrößen des Einzelvorganges

Leider liefern die Meßergebnisse gemäß Gl. (15) bzw. (18) nicht die interessierende Größe  $\gamma$  allein, sondern das Produkt  $\gamma^2 \zeta v$  bzw.  $\gamma^2 \zeta v a'$  mit weiteren Unbekannten. Die Auswertung ist nur für die Versuchsergebnisse von Lunze nicht allzu unsicher, da bei der untersuchten Widerstandskohle offenbar ein Volumeneffekt vorliegt und auch eine grobe Abschätzung des Elementarvolumens  $v$  möglich ist.

a) Meßergebnisse des Produktes  $\gamma^2 \zeta v$  für Widerstandskohle: Nach Umformung von Gl. (15) auf  $\gamma^2 \zeta v = p' 4 k T f \varrho l^2 / I^2 R^2$  folgt für verschiedene Proben für  $I = 10 \text{ mA}$ ;  $R = 4 \text{ k}\Omega$ ; der Mittelfrequenz  $f = 4,8 \text{ kHz}$  und  $\varrho = \text{spez. Widerstand} = 3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ :

Probe	$l = 0,7$	1,7	1,9	3,8	5,2 cm
$p' \text{ mittel} = 250$	80	55	16	7	
$\gamma^2 \zeta v = 1,8$	3,4	2,8	3,4	$2,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$	

mithin  $\gamma^2 \zeta v \approx 3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$ . (19)

b) Abschätzung von  $\zeta$ : Da der Einzolvorgang [s. Gl. (9)] mindestens 100 sec dauert, folgt

$$\zeta < 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$
 (20)

c) Abschätzung von  $v$ : Diese Abschätzung ist sehr unsicher. Da die von Lunze benutzten Kohleschichtwiderstände eine Dicke von einigen  $\mu$  hatten, muß sein  $a < 10^{-4} \text{ cm}$ , also

$$v < 10^{-12} \text{ cm}^3$$
 (21)

d) Abschätzung von  $\gamma$ : Aus Gl. (19) ... (21) folgt

$$\gamma > 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{1/2}, \quad \text{mithin } \frac{\Delta \alpha'}{\alpha} > \frac{0,5}{\sqrt{t/\mu s}}$$
 (22)

Die örtliche Leitfähigkeitsänderung im Anfangsstadium einer Emission, d. h. nach etwa der Lebensdauer der Minoritäten (einige  $\mu$ s), beträgt grob 100%. Mithin ist die Konzentration der injizierten Minoritäten etwa gleich der der Majoritäten. Die Einzelemissionen würden hiernach also sehr intensiv sein.

e) Auswertung der Versuche von Montgomery: Da für das benutzte Material (einkristallines Germanium) unbekannt ist, wie weit ein Volumen- oder Oberflächen-Effekt vorliegt, ferner da für die Abschätzung von  $v$  kaum Anhaltspunkte gegeben sind, ist eine Auswertung (Montgomery l. c., Bild 6, 8 Proben) nur als grobe Aussage über den Bereich der Größenordnung zu werten:

Bei angenommenem Volumeneffekt:

$$\gamma^2 \zeta v = 5 \dots 230 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$$

Mittelwert:  $= 75 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$ .

Bei angenommenem Oberflächeneffekt\*

$$\gamma^2 \zeta v = 7 \dots 280 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3,$$

Mittelwert:  $= 90 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$ .

Das überraschende Ergebnis, daß sich für Volumeneffekt und Oberflächeneffekt etwa die gleichen Werte berechnen, würde besagen, daß beide Effekte offenbar in gleicher Höhe am Gesamtrauschen beteiligt sind. Dies erscheint nicht völlig ausgeschlossen, da das Material eine solche Oberflächenbehandlung erfuhr (Sandstrahlen), daß das Rauschen am kleinsten war.

\* Hierbei ist die Tiefe der Bezirke  $a'$  von Größe des Lebensweges  $a' \approx L$  der Minoritäten angenommen,  $L' = a = 10^{-2} \text{ cm}$ .

Die Größe  $\gamma$  würde bei gleich groß angenommenem Elementarvolumen wie bei Lunze ( $v < 10^{-12} \text{ cm}^3$ ) erstaunlicherweise nur um etwa eine Größenordnung größer sein. Da  $v$  beim einkristallinen Material sicher größer ist, vermindert sich offenbar noch der Unterschied.

## 7. Betrachtungen zur unteren Frequenzgrenze des $1/f$ -Verlaufes

Der Einzolvorgang hat offenbar dann sein Ende (nach Zeit  $T_e$ ), wenn die Einzelemission nach dem  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf bis auf einen Träger abgeklungen, d. h. nur noch ein Minoritätenträger im zugehörigen Bereich vorhanden ist, also wenn

$$(\Delta p)_{T_e} v = 1 \quad \text{mit Gl. (11)} \quad T_e = n^2 \gamma^2 v^2$$
 (23)

Nach Einsatz der grob geschätzten Zahlenwerte der Gl. (21), (22) folgt, wenn man für  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ansetzt:

$$T_e \approx 10^{-3} \text{ s}$$
 (24)

Mit Gl. (6) würde hiernach die untere Frequenzgrenze des  $1/f$ -Spektrums bei  $10^{-3} \text{ Hz}$  liegen. Nach dem Experiment ist sie unterhalb  $10^{-2} \text{ Hz}$ .

## 8. Die Anfangstromdichte bei einem Einzolvorgang

a) Grobe Abschätzung aus den obigen Kenngrößen

Die Stromdichte  $\Delta S$  an der Grundfläche  $\Delta F$  ( $x=0$ ) des Bezirkes  $v = \Delta F \cdot a'$  läßt sich aus den Verhältnissen im stromlosen Zustand, d. h. wenn nur Diffusion vorliegt, berechnen

$$\Delta S = -eD \left( \frac{dp}{dt} \right)_{x=0}$$
 (25)

Da nach etwa der Lebensdauer der Minoritäten die Konzentration im Bezirk örtlich gemäß

$$(\Delta p)_x = (\Delta p)_{x=0} e^{-x/L}$$
 (26)

abfällt, und da die bisher angegebenen Werte  $\Delta p$  über das Bezirksvolumen gemittelte Werte waren, folgt

$$(\Delta p)_{x=0} = \Delta p \frac{a'}{L} \frac{1}{1-1/e} = 1,6 \Delta p \frac{a'}{L}$$
 (27)

Nach Gl. (25) ... (27) und (11) ergibt sich somit für die Anfangstromdichte  $\Delta S_a$ , d. h. die Stromdichte nach der Zeit  $\tau$ , wenn man  $L^2 = D\tau$  benutzt,

$$\Delta S_a = \frac{1,6 e a' n \gamma}{d \tau^{3/2}}$$
 (28)

Eine zahlenmäßige Abschätzung ist nur hinsichtlich des Größenordnungsbereiches möglich, da für das Material von Montgomery  $\gamma$ , für das Material von Lunze  $\tau$  sehr unsicher ist. Es würde sich ergeben für das ersterwähnte Material mit einem mittleren  $\varrho \approx$  einige  $\Omega$  cm, also  $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , wenn man  $a' \approx L = 10^{-2} \text{ cm}$  und für  $\gamma$  entsprechend den Bemerkungen am Ende von Abschnitt 6 den Wert aus Gl. (22) einsetzt bzw. für das zweiterwähnte Material  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $a' = a = 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $\tau \approx 1 \mu\text{s}$

$$\Delta S_a \approx 3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \text{ bzw. } 1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \text{ (nur Größenordnungsbereich zu werten!).} \quad (29)$$

### b) Abschätzung aus dem Flicker-Effekt

Offenbar ist gerechtfertigt, den Flickereffekt bei Oxydkathoden, da er ebenso das  $1/f$ -Spektrum zeigt, auch auf einen die Emission kleiner Oberflächenbereiche  $\Delta F$  nach einem  $1/\sqrt{f}$ -Verlauf beeinflussenden Vorgang zurückzuführen. Mit dem Ansatz für den Einzelstrom

$$\Delta I = \frac{\gamma'}{\sqrt{f}} \quad (30)$$

berechnet sich für die Kathodenfläche  $F$  nach Gln. (5) und (7) der Rauschstrom zu

$$\overline{\Delta i^2} = \frac{\gamma'^2}{f} \frac{F}{\Delta F} \zeta \Delta f. \quad (31)$$

Er wird als Vielfaches  $p''$  des Rauschens für den Sättigungsstrom  $i_s$  bei metallischer Kathode angegeben:

$$\overline{\Delta i'^2} = p'' 2 e i_s \Delta f.$$

Zahlenwerte, entnommen dem Buch Rothe-Kleen<sup>11</sup> sind:

$$p'' = 10^2; \quad i_s = 2 \text{ mA}; \quad f = 10^3 \text{ Hz.}$$

Für die in das Ergebnis eingehende Elementarfläche  $\Delta F$  besitzen wir leider keine Anhaltspunkte. Für  $\Delta F = (1 \mu)^2$  würden folgen

$$\gamma' = 10^{-11} \text{ A s}^{1/2}$$

und für die Anfangsgrößen nach einigen  $\mu\text{s}$ :

$$\Delta I_a \approx 10^{-8} \text{ A}; \quad \Delta S_a \approx 1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}. \quad (32)$$

<sup>11</sup> H. Rothe u. W. Kleen, Elektronenröhren als Anfangsstufenverstärker, Akad. Verl. Ges. Leipzig, 2. Aufl. 1944, Fig. 200.

\* Eine Ableitung ohne experimentelle Überprüfung s. auch bei Hettich<sup>12</sup>.

### Anhang

#### I. Herleitung der Gl. (4)

Der Körper mit dem Widerstand  $R$  sei als Zylinder mit dem Querschnitt  $q$  vorausgesetzt und in Elementarzellen vom Volumen  $a^3 = v$  unterteilt.  $n_q$  Zellen sollen in einer Querschnittsscheibe liegen,  $n_l$  Scheiben sich übereinandertürmen. Die Schwankungen z. B. des Leitwertes  $\overline{\Delta x^2}$  werden für die Zwischenrechnung abkürzend geschrieben als  $\delta x$ . Wir benutzen das Schwankungsgesetz: Gesamtschwankung bei Überlagerung von  $n$  Einzelschwankungen  $\delta x$  ist  $\sqrt{n} \delta x$ .

Leitwertschwankung einer Zelle:  $\delta g = \delta x \cdot a$ ;

Leitwertschwankung einer Scheibe:  $\delta G_{\text{sch}} = \sqrt{n_q} \delta g$ ;  
Widerstandsschwankung einer Scheibe:

$$\delta R_{\text{sch}} = \frac{\delta G_{\text{sch}}}{G_{\text{sch}}^2} = \frac{\delta x}{x^2 a n_q^{3/2}};$$

Widerstandsschwankung des Zylinders:  $\delta R = \sqrt{n_l} \delta R_{\text{sch}}$ ,

$$\text{also } \overline{\Delta R^2} = \frac{n_l \overline{\Delta x^2}}{x^4 a^2 n_q^3} = \frac{\overline{\Delta x^2} R v}{x^3 q^2}.$$

#### II. Herleitung der Gl. (5) \*

Wir benutzen die elegante, im Buch von Dosse und Mierdel<sup>13</sup> angegebene Methode und erweitern sie auf den allgemeineren Fall, daß die Funktion für den Einzelvorgang  $g(t)$  während der Periode der Fourier-Schwingungen sich ändert. Zunächst wird ein Einzelvorgang betrachtet und wir tun so, als würde er sich periodisch, jeweils nach der Zeitspanne  $T_0$  ( $T_0$  wird später beliebig vergrößert) wiederholen. Die Spektrallinien haben dann gemäß der Fourier-Zerlegung die Amplitude:

$$a_n = \frac{2}{T_0} \int_0^{T_0} g(t) \cos n \omega_0 t dt; \quad b_n = \frac{2}{T_0} \int_0^{T_0} g(t) \sin n \omega_0 t dt.$$

Da die Spektrallinien den gegenseitigen Frequenzabstand  $1/T_0$  haben, entfallen auf den Spektralausschnitt  $\Delta f$  ( $T_0$  hinreichend groß angenommen)  $\Delta f \cdot T_0$  Linien. Also Rauschanteil  $\overline{\Delta x^2}_{\text{einzel}}$  dieses Einzelvorganges in  $\Delta f$  (Anwendung des Schwankungsgesetzes):

$$\overline{\Delta x^2}_{\text{einzel}} = \frac{a_n^2 + b_n^2}{2} \Delta f \cdot T_0$$

(ein Vorgang während  $T_0$ ;  $\overline{\Delta x^2}$  = Quadrat des Effektivwertes).

In der Zeiteinheit mögen  $z$  Einzelvorgänge geschehen, also Gesamtrauschen

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= \overline{\Delta x^2}_{\text{einzel}} \cdot z T_0 & (z \cdot T_0 \text{ Vorgänge während } T_0) \\ &= 2 \left[ \left( \int_0^{T_0} g(t) \cos n \omega_0 t dt \right)^2 + \left( \int_0^{T_0} g(t) \sin n \omega_0 t dt \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

<sup>12</sup> A. Hettich, Frequenz 4, 14 [1950].

<sup>13</sup> J. Dosse u. G. Mierdel, Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen, Hirzel Leipzig, 2. Aufl. 1945, S. 258 ff.

Lassen wir die sich herausgehobene Periodendauer entsprechend dem tatsächlichen Verhalten (die Einzelsequenzen wiederholen sich nicht) gegen  $\infty$  gehen, so wird das Linienspektrum zu einem kontinuierlichen und  $n\omega_0$  wird zur gleitenden Frequenz  $\omega$ , somit folgen Gln. (5).

### III. Herleitung der verschiedenen Spektren

a) Spektrum für  $g(t) = \gamma e^{-\tau/t}$ :

Für dieses vielfach hergeleitete Spektrum wird:

$$\frac{A}{\gamma} = \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad \frac{B}{\gamma} = \frac{\omega\tau^2}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} = \frac{\tau^2}{1 + (\omega\tau)^2}$$

für  $\omega\tau \gg 1$  wird  $\frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} \rightarrow \frac{1}{\omega^2}$ .

b) Herleitung des Spektrums für  $g(t) = \gamma/(\tau+t)$ :

$$\frac{A}{\gamma} = \int_0^\infty \frac{\cos \omega t}{\tau+t} dt \quad (\text{Subst.: } \tau+t=y)$$

$$= -\cos \omega \tau \operatorname{Ci}(\omega \tau) + \sin \omega \tau \left[ \frac{\pi}{2} - \operatorname{Si}(\omega \tau) \right]$$

$$\frac{B}{\gamma} = \int_0^\infty \frac{\sin \omega t}{\tau+t} dt$$

$$= \sin \omega \tau \operatorname{Ci}(\omega \tau) + \cos \omega \tau \left[ \frac{\pi}{2} - \operatorname{Si}(\omega \tau) \right],$$

wobei  $\operatorname{Ci}(x) = -\int_x^\infty \frac{\cos x}{x} dx$  und  $\operatorname{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin x}{x} dx$ .

$$\text{Mithin: } \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} = \operatorname{Ci}^2(\omega \tau) + \left[ \frac{\pi}{2} - \operatorname{Si}(\omega \tau) \right]^2.$$

Da für  $\omega\tau \gg 1$ :

$$\operatorname{Ci}(\omega \tau) \rightarrow \frac{\sin \omega \tau}{\omega \tau}; \quad \operatorname{Si}(\omega \tau) \rightarrow \frac{\pi}{2} - \frac{\cos \omega \tau}{\omega \tau},$$

$$\text{wird } \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} \rightarrow \frac{1}{(\omega\tau)^2} = \frac{\text{const}}{\omega^2}.$$

Man erkennt, das Spektrum von  $g(t) = \gamma/t$  wird  $\infty$ , da  $\operatorname{Ci}(0) = -\infty$ .

c) Herleitung des Spektrums für  $g(t) = \gamma \frac{1-e^{-t/\tau}}{\sqrt{t}}$ :

$$\frac{A}{\gamma} = \int_0^\infty \frac{1-e^{-t/\tau}}{\sqrt{t}} \cos \omega t dt = \int_0^\infty \frac{\cos \omega t}{\sqrt{t}} dt$$

$$- \int_0^\infty \frac{e^{-t/\tau}}{\sqrt{t}} \cos \omega t dt = \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{\pi(\sqrt{\frac{1}{\tau^2}} + \omega^2 + \frac{1}{\tau})^*}{2(\frac{1}{\tau^2} + \omega^2)}},$$

$$\frac{B}{\gamma} = \int_0^\infty \frac{1-e^{-t/\tau}}{\sqrt{t}} \sin \omega t dt = \int_0^\infty \frac{\sin \omega t}{\sqrt{t}} dt$$

$$- \int_0^\infty \frac{e^{-t/\tau}}{\sqrt{t}} \sin \omega t dt = \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{\pi(\sqrt{\frac{1}{\tau^2}} + \omega^2 + \frac{1}{\tau})^*}{2(\frac{1}{\tau^2} + \omega^2)}}.$$

Die einfache Weiterrechnung gibt Gl. (8a).

Für  $\omega\tau < 1$  wird

$$\frac{A}{\gamma} = \frac{B}{\gamma} \rightarrow \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}}; \quad \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} \rightarrow \frac{1}{2f}.$$

d) Herleitung des Spektrums für  $g(t) = \gamma \frac{1}{\sqrt{\tau+t}}$ :

$$\int_0^\infty \frac{\cos \omega t}{\sqrt{\tau+t}} dt = (\text{wenn } t+\tau=z):$$

$$\cos \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\cos \omega z}{\sqrt{z}} dz + \sin \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\sin \omega z}{\sqrt{z}} dz.$$

$$\text{Es ist: } \int_{z=\tau}^\infty \frac{\cos \omega z}{\sqrt{z}} dz = \int_0^\infty \frac{\cos \omega z}{\sqrt{z}} dz - \int_0^\tau \frac{\cos \omega z}{\sqrt{z}} dz$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} \int_0^{\omega\tau} \frac{\cos \omega z d(\omega z)}{\sqrt{2\pi\omega z}}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} C(\omega\tau).$$

$$\text{Mithin } \frac{A}{\gamma} = \cos \omega \tau \left[ \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} C(\omega\tau) \right] \\ + \sin \omega \tau \left[ \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} S(\omega\tau) \right].$$

$$\text{Analog } \frac{B}{\gamma} = \cos \omega \tau \left[ \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} S(\omega\tau) \right] \\ - \sin \omega \tau \left[ \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} C(\omega\tau) \right].$$

Hieraus folgt Gl. (8b).

Für  $\omega\tau < 1$  wird, da  $S(\omega\tau) \rightarrow 0$ ;  $C(\omega\tau) \rightarrow 0$ , nach Gl. 17:  $\frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} \rightarrow \frac{1}{2f}$ .

e) Spektrum für  $g(t) = \frac{\gamma}{(\tau+t)^{3/2}}$ :

Es wird diese etwas kompliziertere Funktion gewählt, da für  $\gamma/t^{3/2}$  das Spektrum  $\infty$  wird. Zunächst seien die nachfolgenden zwei, später benötigten Integrale berechnet, — durch partielle Integration erhält man:

$$\int_\tau^\infty \frac{\cos \omega x}{x^{3/2}} dx = 2 \left[ -\frac{\cos \omega x}{\sqrt{x}} - \omega \int_0^\infty \frac{\sin \omega x}{\sqrt{x}} dx \right]_\tau^\infty \\ = 2 \left[ \frac{\cos \omega \tau}{\sqrt{\tau}} - \omega \int_0^\infty \frac{\sin \omega x}{\sqrt{x}} dx + \omega \int_0^\tau \frac{\sin \omega x}{\sqrt{x}} dx \right] \\ = 2 \left[ \frac{\cos \omega \tau}{\sqrt{\tau}} - \sqrt{\frac{\pi\omega}{2}} + \sqrt{2\pi\omega} S(\omega\tau) \right],$$

$$\int_\tau^\infty \frac{\sin \omega x}{x^{3/2}} dx = 2 \left[ \frac{\sin \omega \tau}{\sqrt{\tau}} + \sqrt{\frac{\pi\omega}{2}} - \sqrt{2\pi\omega} C(\omega\tau) \right].$$

\* s. l. c. 5, Gl. 336, 6.

Es ist (Substitution  $\tau + t = x$ ):

$$\begin{aligned} \frac{A}{\gamma} &= \int_0^\infty \frac{\cos \omega t}{(\tau + t)^{3/2}} dt = \cos \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\cos \omega x}{x^{3/2}} dx \\ &\quad + \sin \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\sin \omega x}{x^{3/2}} dx, \\ \frac{B}{\gamma} &= \int_0^\infty \frac{\sin \omega t}{(\tau + t)^{3/2}} dt = \cos \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\sin \omega x}{x^{3/2}} dx \\ &\quad - \sin \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\cos \omega x}{x^{3/2}} dx. \end{aligned}$$

Also:

$$\begin{aligned} \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} &= \frac{4}{\tau} \left\{ \left[ \cos \omega \tau - \sqrt{\frac{\pi \omega \tau}{2}} + \sqrt{2 \pi \omega \tau} S(\omega \tau) \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[ \sin \omega \tau + \sqrt{\frac{\pi \omega \tau}{2}} - \sqrt{2 \pi \omega \tau} C(\omega \tau) \right]^2 \right\}; \end{aligned}$$

für  $\omega \tau \ll 1$ , da  $S(x) \rightarrow \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} x^{3/2} \approx 0$ ,

$$C(x) \rightarrow \sqrt{\frac{2x}{\pi}} \approx 0; \quad \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} \rightarrow \frac{4}{\tau}.$$

<sup>14</sup> F. Ollendorff, Berechnung magnetischer Felder, Springer 1952.

#### IV. Anwendung der Ollendorff-Formel

Die Ollendorff-Formel für Massekerne<sup>14</sup> gibt die wirksame Permeabilität  $\mu$  an, wenn in das nichtferromagnetische Grundmaterial kleine ferromagnetische Kugeln mit dem Volumenfüllfaktor  $p$  eingebettet sind. Angewandt auf einen Leiter, in dessen Grundmaterial der Leitfähigkeit  $\kappa_0$  kugelförmige Bezirke der Leitfähigkeit  $\kappa' = \kappa_0 + \Delta \kappa'$  eingefügt sind, folgt:

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1 + \frac{1+2p}{3} \frac{\Delta \kappa'}{\kappa_0}}{1 + \frac{1-p}{3} \frac{\Delta \kappa'}{\kappa_0}}.$$

Für kleine Volumenfüllfaktoren  $p = v_{\text{ges}}/V$  ( $v_{\text{ges}}$  = Gesamtvolumen der eingebetteten Teile) und kleine Leitfähigkeitserhöhungen wird

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} \equiv 1 + \frac{\Delta \kappa}{\kappa_0} \rightarrow 1 + p \frac{\Delta \kappa'}{\kappa_0}; \quad \text{also } \Delta \kappa = p \Delta \kappa'.$$

Entsteht die Leitfähigkeitserhöhung  $\Delta \kappa'$  der Bezirke durch eine erhöhte Konzentration der Ladungsträger  $\Delta n$  (zur Vereinfachung sei nur eine Trägerart vorausgesetzt) und sind in den Bezirken erhöhter Leitfähigkeit insgesamt  $\Delta N$  zusätzliche Träger vorhanden, so wird

$$\Delta \kappa' = e \Delta n \mu = e \frac{\Delta N}{v_{\text{ges}}} \mu; \quad \text{mithin } \Delta \kappa = e \frac{\Delta N}{V} \mu.$$

Somit bestimmt nur die Gesamtzahl der zusätzlichen beweglichen Ladungsträger, nicht deren Gruppierung, die wirksame Leitfähigkeitserhöhung.

## Thermodynamische Betrachtungen über die Entmischung in flüssigen Zweistoffsystemen

Von GÜNTHER REHAGE

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **10a**, 300—317 [1955]; eingegangen am 29. November 1954)

Ausgehend vom Phasenstabilitätskriterium werden die allgemeinen Bedingungsgleichungen für den kritischen Entmischungspunkt in einer binären Mischphase abgeleitet. Es wird der Verlauf der *Stabilitätsgrenzkurve* und der *Koexistenzkurve* am kritischen Lösungspunkt sowohl im  $T, x$ -Diagramm ( $P = \text{const}$ ) als auch im  $P, x$ -Diagramm ( $T = \text{const}$ ) betrachtet. Dazu werden die ersten nicht verschwindenden Differentialquotienten der Stabilitätsgrenzkurve und der Koexistenzkurve am kritischen Punkt berechnet. Die Rechnung ergibt, daß die Koexistenzkurve und die Stabilitätsgrenzkurve in der Umgebung eines kritischen Punktes um so flacher verlaufen und sich von um so höherer Ordnung berühren, je mehr Ableitungen der molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch verschwinden. Die Krümmungen der Stabilitätsgrenze und der Koexistenzkurve am kritischen Punkt sind nur dann von Null verschieden, wenn der vierte Differentialquotient der molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch nicht verschwindet. Die Krümmung der Stabilitätsgrenze ist dreimal so groß wie die Krümmung der Koexistenzkurve. Aus den abgeleiteten Formeln folgen in einfacher Weise die notwendigen Bedingungen für die Existenz eines oberen bzw. unteren kritischen Lösungspunktes im  $T, x$ - und  $P, x$ -Diagramm. Aus einigen allgemeinen empirischen Regeln werden Vorzeichenaussagen für die wichtigsten thermodynamischen Zusatzfunktionen an einem kritischen Punkt im  $T, x$ -Diagramm gewonnen. Es wird gezeigt, daß diese Vorzeichenaussagen in einem größeren Bereich oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur für alle Konzentrationen gelten. Die verschiedenen Lösungstypen werden im Hinblick auf ihr Entmischungsverhalten diskutiert. Dabei ergibt sich, daß eine athermische Lösung prinzipiell keinen kritischen Entmischungspunkt besitzen kann. Mit Hilfe einiger spezieller Ansätze für die freie Zusatzenthalpie in niedrigmolekularen Nichtelektrylylösungen wird der Verlauf der Koexistenzkurven an kritischen Punkten im  $T, x$ - und  $P, x$ -Diagramm näher untersucht.