

## Anwendungsbereich der vereinfachten Maxwell-Wagnerschen Theorie

ERICH ZEECK\* und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 1837—1838 [1969]; eingegangen am 26. August 1969)

### Range of Application of the Simple Maxwell-Wagner Theory

The simple Maxwell-Wagner theory of dielectric loss which is applicable only in combination with the method of the Argand diagram to the analysis of a. c. impedance measurements on powdered semiconductors at frequencies below  $10^3$  kc, is a good approximation when directly applied to the analysis of microwave measurements.

Zur Untersuchung der Chemisorption von Gasen an Halbleitern und insbesondere zur Untersuchung der heterogenen Katalyse erlangen Leitfähigkeitsuntersuchungen an pulverförmigen Halbleitern zunehmende Bedeutung<sup>1-6</sup>. Die Schwierigkeit, Messungen an Pulvern auszuwerten, war ursprünglich der wesentliche Hinderungsgrund für derartige Untersuchungen, doch gelang es insbesondere der Arbeitsgruppe um KALLMANN und MARK<sup>1-3</sup>, die Anwendbarkeit der Maxwell-Wagnerschen Theorie der dielektrischen Verluste inhomogener Dielektrika auf die Auswertung von Wechselstrommessungen an pulverförmigen Halbleitern zu zeigen. Allerdings gelang diese Anwendung nicht ohne Schwierigkeit und nur durch eine Verknüpfung mit der Methode des Argand-Diagramms<sup>1</sup>. Denn um die in einem weiten Frequenzbereich vorhandene starke Frequenzabhängigkeit der Meßergebnisse, die durch die Inhomogenität der pulverförmigen Untersuchungssubstanz gegeben ist, genau wiederzugeben, müßte man in dem Maxwell-Wagnerschen Formalismus eine Verteilungsfunktion einführen, um das breite Spektrum von Einzelelektrodenfähigkeiten zu berücksichtigen, das durch die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der einzelnen Körner, vor allem aber durch die verschiedenartigen Orientierungen und Berührungen der Körner bedingt wird<sup>1</sup>. Man ist aus Unkenntnis dieser Verteilungsfunktion auf die einfache Form der Maxwell-Wagnerschen Theorie<sup>7</sup> angewiesen, die davon ausgeht, daß das inhomogene Dielektrikum aus kugelförmigen, sich nicht berührenden Teilchen gleicher Leitfähigkeit  $\sigma_2$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_2'$ , eingebettet in ein nicht leitendes Medium der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_1'$ , aufgebaut ist. Unter diesen Voraussetzungen lauten die Maxwell-Wagnerschen Beziehungen für die Größen  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  und  $\tan \delta$  des inhomogenen Dielektrikums:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty' \left( 1 + \frac{K}{1 + T^2 \omega^2} \right), \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_\infty' K \omega T}{1 + \omega^2 T^2},$$

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. E. ZEECK, Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Hardenbergstr. 34.

\* Jetzige Anschrift: Lehrstuhl für spezielle physikalische Chemie, Technische Universität Berlin.

<sup>1</sup> P. MARK u. H. P. KALLMANN, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1067 [1962].

<sup>2</sup> F. E. JOHNSON u. P. MARK, Veröffentlichung vorbereitet; private Mitteilung an G.-M. SCHWAB.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{K \omega T}{1 + K + \omega^2 T^2}$$

mit  $\epsilon_\infty' = \epsilon_1' \left[ 1 + \frac{3 \vartheta (\epsilon_2' - \epsilon_1')}{2 \epsilon_1' + \epsilon_2'} \right],$

$$K = \frac{9 \vartheta \epsilon_1'}{2 \epsilon_1' + \epsilon_2'}, \quad T = \frac{2 \epsilon_1' + \epsilon_2'}{1,13 \cdot 10^{12} \cdot \sigma_2},$$

$$\vartheta = \frac{\text{Volumen der Körner des Pulvers}}{\text{Volumen, das vom Pulver insgesamt eingenommen wird}}.$$

Bei tiefen Meßfrequenzen gibt diese einfache Theorie die experimentellen Fakten schlecht wieder (Abb. 1). MARK und KALLMANN<sup>1</sup> gelang jedoch eine Auswertung von Messungen aus dem Dispersionsbereich der in Abb. 1 gezeigten Kurve, indem sie nicht eine Einzelmessung, sondern Meßreihen zugrunde legten und, wie eingangs erwähnt, die Methode des Argand-Diagramms hinzuzogen, insbesondere unter Zuhilfenahme eines Extrapolationstheorems von FANG<sup>8</sup>.

Geht man nun zu wesentlich höheren Meßfrequenzen, zu Mikrowellenmeßfrequenzen, über, so zeigt sich,

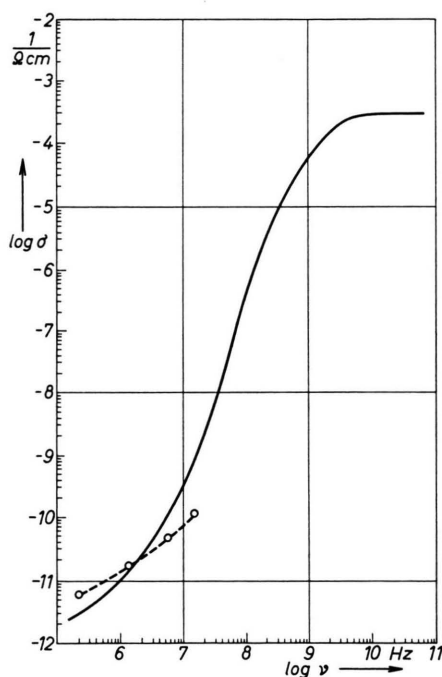


Abb. 1. Leitfähigkeit von ZnO-Pulver in Abhängigkeit von der Frequenz: — nach der Maxwell-Wagnerschen Theorie berechnet (mit  $\epsilon_2' = 6,5$ ;  $\sigma_2 = 6 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ ;  $\vartheta = 0,1$ ). ○ — — — gemessen.

<sup>3</sup> S. J. KRAMER, Ph. D. Thesis, Princeton University, März 1966.

<sup>4</sup> M. SHIMIZU, Nippon Kagaku Zasshi **79**, 291, 295 [1958].

<sup>5</sup> E. ZEECK u. J. VOITLÄNDER, Z. Angew. Phys., im Druck.

<sup>6</sup> E. ZEECK, Dissertation, München 1962.

<sup>7</sup> A. V. HIPPEL, Dielectrics and Waves, John Wiley, New York 1954, S. 228—234.

<sup>8</sup> P. H. FANG, J. Chem. Phys. **42**, 3411 [1965].



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 digitalized 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.

daß in diesen Bereichen die einfache Form der Maxwell-Wagnerschen Theorie in guter Näherung direkt anwendbar ist. Man kann in diesem Bereich die aus den Maxwell-Wagnerschen Formeln folgenden Ergebnisse mit den Resultaten aus empirisch gewonnenen Näherungsformeln vergleichen, die sich in diesem Frequenzbereich bewährt haben<sup>9</sup>, und zwar einer Formel für  $\varepsilon'$  von BÖTTCHER<sup>10</sup> und einer daraus abgeleiteten Formel für  $\varepsilon''$  von BARRER und SAXON-NAPIER<sup>7</sup>:

$$\frac{\varepsilon' - 1}{3\varepsilon'} = \varnothing \cdot \frac{\varepsilon_2' - 1}{\varepsilon_2' + 2\varepsilon'},$$

$$\varepsilon'' = \frac{(3\varnothing - 1)(\varepsilon')^2 + (3\varnothing - 1) \cdot 2\varepsilon' + 1}{(3\varnothing - 1) \cdot 2(\varepsilon')^2 + (3\varnothing - 2) + 4\varepsilon' \varepsilon_2''}.$$

Zur Durchführung dieses Vergleiches wurden Messungen an Zinkoxidpulver bei einer Frequenz von  $9,5 \cdot 10^9$  Hz mit einer 3 cm-Mikrowellenapparatur und bei  $4 \cdot 10^{10}$  Hz mit einer 8 mm-Mikrowellenapparatur ausgeführt.

Gemessen wurde (es wird statt  $\tan \delta$  der daraus berechnete Wert für die Leitfähigkeit angegeben):

$$\varepsilon' = 1,28 \pm 0,05; \quad \sigma = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}].$$

<sup>9</sup> A. HELAINE, S. LE MONTAGNE u. J. LE BOT, C. R. Acad. Sci. Paris **232**, 403 [1951].

Diese Meßwerte wurden übereinstimmend für beide Meßfrequenzen erhalten, im Einklang mit den Aussagen der Maxwell-Wagnerschen Theorie für diesen Frequenzbereich (Abb. 1).

Daraus wurde für den homogenen Halbleiter berechnet

a) aus den empirischen Formeln:

$$\varepsilon_2' = 6,5 \pm 0,3; \quad \sigma_2 = (6 \pm 1) \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}],$$

b) aus den Maxwell-Wagnerschen Gleichungen:

$$\varepsilon_2' = 6,5 \pm 0,3; \quad \sigma_2 = (4 \pm 1) \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}].$$

Sucht man nach den Ursachen der Anwendbarkeit der Maxwell-Wagnerschen Gleichungen gerade bei diesen hohen Frequenzen, so liegt der Schluß nahe, daß in diesem Frequenzbereich, in dem die Meßergebnisse für  $\varepsilon'$  und  $\sigma$  unabhängig von der Meßfrequenz sind (Abb. 1), die Übergangswiderstände zwischen den Körnern des Pulvers kapazitiv kurzgeschlossen werden und damit die oben erwähnten Unterschiede der gegenseitigen Orientierung und Berührung der Körner keine Rolle mehr spielen, womit die wichtigste Ursache für das Versagen der einfachen Maxwell-Wagnerschen Theorie entfiel.

<sup>10</sup> C. F. J. BÖTTCHER, Rec. Trav. Chim. **64**, 47 [1945].

## Measurements of the Electron Drift Velocity in Helium Gas at High Pressure

R. GRÜNBERG

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1838—1839 [1969]; received 20 July 1969)

Measurements at pressures above 1 at have shown that for constant  $E/p$  ( $E$ =electrical field strength,  $p$ =pressure) the drift velocities of electrons decrease with increasing pressure<sup>1-6</sup>. Until now this "pressure effect" was found only in the molecular gases  $\text{H}_2$ <sup>1,2</sup>,  $\text{N}_2$ <sup>1-3</sup>,  $\text{D}_2$ <sup>4</sup>, ethane, propane<sup>5</sup> and  $\text{CO}_2$ <sup>6</sup>. It is characteristic that it occurs within or slightly above the  $E/p$ -range in which the electrons are in thermal equilibrium with the surrounding gas. In this paper a similar effect for the monoatomic helium gas is described. Earlier measurements at room temperature<sup>2</sup> up to 40 at were extended from  $E/p=0.01$  V/Torr cm down to 0.003. An increasing deviation of  $v$ —, well out of the limits of error, was obtained over this  $E/p$ -range.

Near the normal boiling point of  $4.19^\circ\text{K}$  LEVINE and SANDERS<sup>7</sup> found in helium gas a strong  $p$ -dependence of  $v$ — and proposed an explanation.

The experimental method (time of flight method) has been described in<sup>1,2</sup>. The uncertainty in  $E/p$  is below 0.5% given by a possible error of 0.4% in the voltage and a possible error of 1% in the pressure measurement (high pressure metallic bourdon tube capsule, Texas Instruments Inc.). The voltage oscillogram rises linearly between 0 and  $T$ — (drift time of the electrons) and bends at a sharp angle to a horizontal line at these times (see Fig. 1 in<sup>1</sup>). In this case the error for  $T$ — is 1%. For lower  $E/p$  and higher pressures the error increases up to 5% due to a distortion of the linear rise (see below). The purity of the helium was 99.999%. The vacuum of the high pressure vessel before filling ( $1 \cdot 10^{-3}$  Torr) guarantees this purity of the gas for pressures above 1 at for several days. In Table 1 the equivalent ideal gas pressures are given taking into account deviations from the ideal gas law.

Reprint requests to Dr. R. GRÜNBERG, Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstr. 11.

<sup>1</sup> R. GRÜNBERG, Z. Phys. **204**, 12 [1967].

<sup>2</sup> R. GRÜNBERG, Z. Naturforsch. **23 a**, 12 [1968].

<sup>3</sup> J. J. LOWKE, Aust. J. Phys. **16**, 115 [1963].

<sup>5</sup> B. HUBER, Z. Naturforsch. **24 a**, 578 [1969].

<sup>6</sup> H. LEHNING, Phys. Letters **28 a**, 103 [1968].

<sup>7</sup> J. L. LEVINE and T. M. SANDERS, JR., Phys. Rev. **154**, 138 [1967].

<sup>4</sup> R. W. CROMPTON, M. T. ELFDOR, and A. J. MCINTOSH, Aust. J. Phys. **21**, 43 [1963].