

Über die Bestimmung dielektrischer Größen von verlustarmen Stoffen im Bereich zwischen 8 und 140 GHz

WERNER ZEIL und EBERHARD SISTIG

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm *, **

(Z. Naturforsch. 23 a, 1232—1234 [1968]; eingegangen am 30. Mai 1968)

Mit Quarz und Saphir als Testsubstanzen wurde die Meßgenauigkeit der Dielektrizitätskonstanten im Frequenzbereich zwischen 126 und 140 GHz bei Benutzung der Impedanzmethode bestimmt und den zwischen 8 und 40 GHz gemessenen Werten gegenübergestellt. Zudem sind die zwischen 8 und 70,9 GHz an einigen Hochpolymeren sowie Styropor-Granulaten erhaltenen dielektrischen Daten aufgeführt.

Dielektrische Messungen in Hohlleitern bei Benutzung von Meßleitungen sind in größerem Umfang¹ bis etwa 25 GHz veröffentlicht worden. Einer Erweiterung der Messungen zu noch höheren Frequenzen hin ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß mit abnehmender Wellenlänge die Anforderungen an die Präzision der mechanischen Bearbeitung der in den Hohlleiter einzubringenden Proben sehr stark anwachsen. Außerdem wird eine Bestimmung der dielektrischen Verluste schwierig, wenn der Verlustfaktor des Dielektrikums kleiner als die Hohlleitereigendämpfung ist. So ergeben z. B. von uns an Polyäthylen ausgeführte Untersuchungen, daß die Hohlleitereigendämpfung und die Verluste des Kunststoffes bei 24 GHz bereits in der gleichen Größenordnung von $\tan \delta \approx 1 \cdot 10^{-4}$ liegen². Beim Übergang zu höheren Frequenzen steigt die Dämpfung des Hohlleiters; sie beträgt z. B. im K-Band-Hohlleiter (18—26 GHz) 0,0059 db/cm und im F-Band-Hohlleiter (90—140 GHz) 0,042 db/cm, d. h. etwa das Zehnfache.

Da wir an Messungen dielektrischer Größen im Bereich oberhalb 100 GHz interessiert sind, sollte daher in dieser Arbeit geprüft werden, wie weit solche Messungen in Hohlleitern mit der von ROBERTS und v. HIPPEL³ angegebenen Impedanzmethode bei höheren Frequenzen noch durchführbar sind. Hierzu war es nach den bisherigen Erfahrungen⁴ notwendig, das Material möglichst exakt in den Hohlleiter einzupassen, so daß die Genauigkeit der Messung im wesentlichen in den Toleranzen der Hohlleiter lag. Da Kunststoffe sich während der Bearbeitung verformen, wurden als Testsubstanzen zunächst Quarz und Saphir verwendet, die sich besonders gut in die Hohlleiter einschleifen ließen***.

Um die Meßgenauigkeit der im Millimeterwellenlängengebiet durchgeführten Testmessungen zu beurteilen, wurden außerdem die Dielektrizitätskonstanten von Quarz und Saphir im meßtechnisch leichter zugänglichen Zentimeterwellenbereich nach der oben erwähnten

Kurzschlußmethode³ bestimmt. Danach sollten einige verlustarme Kunststoffe und eine lockere Aufschüttung von Granulaten vermessen werden.

Erzeugung quarzstabiler Frequenzen zwischen 8 und 140 GHz

Als Mikrowellenröhren standen im Frequenzbereich von 8 bis 70 GHz Reflexklystrons zur Verfügung, die frequenzstabilisiert werden konnten, während zwischen 120 und 140 GHz eine Carcinotron-Röhre der Firma CSF, Paris, verwendet wurde, die für die hier durchgeführten Untersuchungen eine genügende Frequenzkonstanz aufweist. Deshalb wurde vorläufig auf eine zusätzliche Stabilisierung des Carcinotrons verzichtet.

Im Unterschied zu den bis etwa 90 GHz üblichen Meßleitungen mit verschiebbarer Sonde war die Sonde der F-Band-Meßleitung — ein Produkt der Firma FXR — fixiert und dafür mit einem aus einer exzentrisch angebrachten Glimmerscheibe bestehenden Phasenschieber ausgestattet. Die Welle konnte damit beim Durchlaufen des Glimmers verzögert werden und man erhielt — analog den verschiebbaren Sonden — sinusförmige Kurven, wenn die Spannung an der Sonde in Abhängigkeit von der Stellung der Glimmerscheibe gemessen wurde. Aus der Verschiebung eines Bezugsminimums beim Einbringen der Probe in den Hohlleiter, wobei auch hier die Kurzschlußmethode von ROBERTS und v. HIPPEL³ angewandt wurde, ließ sich die Dielektrizitätskonstante errechnen. Die in Skalenteilen gemessene Verschiebung wurde entsprechend der Distanz zwischen einem Maximum und Minimum, d. h. einer viertel Wellenlänge im leeren Hohlleiter, in Längeneinheiten umgerechnet.

Messungen an Quarz und Saphir

In der folgenden Tab. 1 sind die Mittelwerte der Dielektrizitätskonstanten in zwei bzw. vier Frequenzbereichen angegeben, die an Quarz und Saphir zwischen 8 und 140 GHz bei Zimmertemperatur gemessen wurden. Dabei sind auch die Ergebnisse aufgeführt, die an zusammengesetzten Proben (um größere Schichtdicken zu erzielen) erhalten wurden. Die ϵ' -Werte von Saphir sind nach der Lage der C-Achse in bezug auf den Vektor der elektrischen Feldstärke aufgeteilt.

Ein Vergleich der in den einzelnen Frequenzbändern erhaltenen Dielektrizitätskonstanten mit Literaturwerten, siehe Tab. 2, zeigt, daß die in dieser Arbeit benutzte Impedanzmethode im Prinzip bis 140 GHz brauchbar ist. Eine Bestimmung des dielektrischen Verlustes, der in der Größenordnung $\tan \delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ liegt, ist bei der hohen Hohlleitereigendämpfung im F-Band nicht mehr möglich.

* Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35 II.

** Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde noch am Lehrstuhl für Chemische Physik der Universität Kiel durchgeführt.

¹ A. v. HIPPEL, Dielectric Materials and Applications, Techn. Press MIT John Wiley & Sons, New York 1958.

² W. ZEIL u. E. SISTIG, Kolloid-Z., Z. Polymere 196, 8 [1964].

³ S. ROBERTS u. A. v. HIPPEL, J. Appl. Physics 17, 610 [1946].

⁴ E. SISTIG u. W. ZEIL, Z. Phys. Chem. NF 41, 236 [1964].

*** Die Proben wurden von der Firma E. Wein, Idar-Oberstein, geliefert und auch in die Hohlleiter eingeschliffen.



Quarz

Frequenzband	Meßfrequenzen GHz		Zahl der Meßfrequenzen	Zahl der Messungen	Länge der Probe mm	$\bar{\epsilon}'$
	min.	max.				
V	28,9	39,4	14	12	4,00	$4,26 \pm 0,06$
				2	6,00	$4,27 \pm 0,02$
F	126,5	139,0	4	4	2,09	$4,27 \pm 0,08$
				4	4,19	$4,31 \pm 0,07$
				2	6,28 ^④	$4,31 \pm 0,01$

Saphir

Frequenzband	Meßfrequenzen GHz		Zahl der Meßfrequenzen	Lage der C-Achse \perp zu:	Länge der Probe mm	$\bar{\epsilon}'$
	min.	max.				
X	8,1	8,3	2	\sim HS ⁺	7,01	$9,1 \pm 0,1_5$
				HB ⁺⁺	10,16	$11,06 \pm 0,0_6$
K	23,4	26,2	2	HS	3,93	$8,5 \pm 0,2_0$
				\sim HS	7,99	$8,9 \pm 0,0_4$
V	27,8	40,4	14	\sim HB	2,84	$10,5 \pm 0,2_5$
				\sim HS	5,69	$9,0 \pm 0,1_1$
F	126,6	139,9	4	\sim HS	2,27	$8,4 \pm 0,1_9$
				HQ ⁺⁺⁺	2,00	$8,5 \pm 0,3_6$

④ = Proben zusammengesetzt

+ = Hohlleiter-Schmalseite = HS; \sim = Abweichung etwa 30°++ = Hohlleiter-Breitseite = HB; \sim = Abweichung etwa 30°

+++ = Hohlleiter-Querschnitt = HQ

Tab. 1. ϵ' -Werte von Quarz und Saphir im Mikrowellenbereich zwischen 8 und 140 GHz bei Zimmertemperatur (Impedanzmethode).

Quarz			Saphir		
Fre-quenz GHz	$\bar{\epsilon}'$	Autor	Fre-quenz GHz	$\bar{\epsilon}'$	Autor
3,1	4,20	GEVERS ⁵	0,3	8,6	10,55
10	4,25	AMRHEIN ⁶	25	8,6	v. HIPPEL ¹

Tab. 2. Literaturwerte für die Dielektrizitätskonstanten von Quarz und Saphir.

Messungen an Hochpolymeren

Die Dielektrizitätskonstanten sowie die dielektrischen Verluste von Hochpolymeren ließen sich bedingt durch die gegenüber Quarz und Saphir schlechte Bearbeitbarkeit der Kunststoffe sinnvoll nur bis zum Frequenzbereich des E-Bandes (60–90 GHz) bestimmen. In Tab. 3 sind die Ergebnisse für einige Hochpolymere zusammengestellt. Die angegebenen Fehler beziehen sich dabei auf die mittleren Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert (von jedem Kunststoff waren fünf verschieden lange Proben zur Messung verwendet worden). Die Ablesegenauigkeit der Knotenbreite sowie die Einflüsse von Luftspalt (zwischen Probe und Hohlleiterwand), Flansch, Meßleitungschlitz und Sonde bedingen die große Fehlerbreite der $\tan \delta$ -Werte, die in Klammern angegeben sind.

Ein Vergleich dieser Werte mit Meßergebnissen, die von uns ^{7, 8} nach der Reflektometermethode ⁹ erhalten wurden, zeigt, daß die in dieser Arbeit gefundenen Dielektrizitätskonstanten um etwa 1 bis 2% zu niedrig sind. Diese Abweichung ist auf den Einfluß des Luftspaltes zwischen dem Dielektrikum und der Hohlleiterwand zurückzuführen.

Material	Impedanzmethode					Reflektometer-methode		
	Frequenz in GHz:	10	28,2	35,1	36,3	70,9	37	70
Teflon (C. Huth)				$2,017 \pm 0,003$ (11 ± 5)	$2,019 \pm 0,009$ (9 ± 3)		2,05	
Polystyrol VIA (BASF)		$2,500 \pm 0,005$	$2,50 \pm 0,02$	$2,51 \pm 0,02$ (15 ± 10)			2,54	
Acrylglas (Röhm & Haas)					$2,56 \pm 0,01$ (78 ± 7)	$2,54 \pm 0,03$ (107 ± 10)		2,59
Polyäthylen Typ I ⁺		$2,364 \pm 0,002$		$2,34 \pm 0,02$				
Polyäthylen Typ II ⁺		$2,264 \pm 0,002$		$2,25 \pm 0,02$				

Tab. 3. ϵ' und $\tan \delta \cdot 10^4$ von Hochpolymeren im Mikrowellengebiet zwischen 10,0 und 70,9 GHz bei Zimmertemperatur. Die $\tan \delta$ -Werte sind in Klammern gesetzt. ⁺ = französisches Produkt.⁵ M. GEVERS, Philips Techn. Rdschau **13**, 61 [1951].⁶ E.-M. AMRHEIN, Dissertation, Universität Würzburg 1963.⁷ J. HAASE, E. SISTIG u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **18a**, 883 [1963].⁸ E. SISTIG, Dissertation, T. H. Karlsruhe 1966.⁹ H. RABENHORST, Ann. Phys. (6. Folge) **16**, 163 [1955].

Messungen an Styropor-Granulaten

An vorgesäumten Styropor-Granulaten – ein treibmittelhaltiges Polystyrol, Hersteller BASF, Ludwigshafen (Rhein) – wurde untersucht, ob sich die erwartungsgemäß extrem niederen dielektrischen Werte eines derartigen Materials noch erfassen lassen.

Die Messungen wurden auch in diesem Fall nach der Impedanzmethode³ durchgeführt, wobei ein Hohlleiterstück mit Styropor-Granulaten gefüllt war. Die Fülldichten für die verschiedenen Messungen lagen im Durchschnitt bei $\bar{\rho} = 2,45 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,03 \text{ mg/cm}^3$. Um eine eventuell vorliegende Abhängigkeit der Absorption von der Größe der Styroporkugeln zu erkennen, waren durch Aussieben die Granulate in drei Gruppen mit 1,5 bis 2,5 mm, 2,5 bis 3,5 mm und 3,5 bis 4,5 mm Durchmesser aufgeteilt worden. In der folgenden Tab. 4 sind die bei 25 und 30 GHz gemessenen ϵ' - und $\tan \delta$ -Werte für die Styropor-Granulate verschiedenen Durchmessers aufgeführt.

Frequenz GHz	Durchmesser: mm	1,5–2,5	2,5–3,5	3,5–4,5
25	ϵ'	1,00	1,00	1,00
	$\tan \delta \cdot 10^4$	0,4	0,2	0,2
30	ϵ'	1,16	1,14	1,16
	$\tan \delta \cdot 10^4$	1,6	1,7	0,5

Tab. 4. ϵ' und $\tan \delta$ von Styropor-Granulaten verschiedenen Durchmessers bei 25 und 30 GHz.

Zusätzlich wurde zur Sicherstellung der Absorption an sehr langen mit Styroporperlen gefüllten K- und X-Band-Hohlleiterstücken das Stehwellenverhältnis bestimmt und mit dem des leeren Hohlleiters verglichen. Auch hier zeigte sich deutlich eine durch das Styropor hervorgerufene Dämpfung, die vielleicht dadurch erklärt werden könnte, daß das zum Vorschäumen dem Polystyrol zugesetzte Treibmittel polare Gruppen in das Styropor bringt.

Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit ist sichergestellt, daß eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten nach der Impedanzmethode – unter Benutzung der H_{10} -Welle – bis 140 GHz noch mit einer Genauigkeit von etwa 2% möglich ist, falls sich das Material exakt in den Hohlleiter einpassen läßt. Für viele, leicht verformbare Kunststoffe dürfte diese Grenze bereits bei 90 GHz liegen. Für dielektrische Untersuchungen oberhalb 100 GHz sind daher andere Meßmethoden vorzuziehen. Der $\tan \delta$ läßt sich bei 30 GHz bis etwa $5 \cdot 10^{-5}$ noch mit Sicherheit erfassen, wobei allerdings der Fehler 50% und mehr betragen darf.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesgouvernement Baden-Württemberg für Unterstützung dieser Arbeit.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen, sowie der Firma Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt, danken wir für kostenlose Überlassung der Hochpolymeren.

Zur Natur der Leuchtzentren von Zinksulfid-Phosphoren

A. KAWSKI und A. J. HORODECKI

Institut für Experimentelle Physik der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforsch. 23 a, 1234–1235 [1968]; eingegangen am 11. Januar 1968)

In letzter Zeit wurde von LEHMANN^{1–3} der Einfluß von verschiedenen Koaktivatoren auf den Charakter der Lumineszenz-Spektren von ZnS–Cu-Phosphoren untersucht. Dabei hat er immer die zwei charakteristischen Banden (grüne und blaue) gleichzeitig überlagert beobachtet. Bei Herstellung der ZnS–Cu-Phosphore wurde zur Koaktivierung Chlor, Brom und Jod angewandt. Die Eingangskonzentrationen der Koaktivatoren waren sehr klein und betrugen 0,01 bzw. 0,1%. Nach Ansicht verschiedener Autoren hängen die Emissionsverteilung, das Auftreten von Elektrolumineszenz und die Kristallstruktur von ZnS-Phosphoren von Art und Konzentration der Aktivatoren ab^{4, 5}.

Unsere Versuche haben nun ergeben, daß auch die Eingangskonzentration von Koaktivatoren einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Herstellung von ZnS–Cu-Phosphoren hat.

Unsere Leuchtstoffpulver wurden in folgender Weise hergestellt: Als Ausgangsmaterial für die Luminophore wurde spektralreines ZnS verwendet. Das Zinksulfid (2 g) wurde in einer Lösung von Koaktivator (NH_4Cl bzw. NH_4J) und CuSO_4 aufgelöst, dann energisch abgedampft, getrocknet und bei einer Temperatur von ca. 1100 °C in Anwesenheit von Schwefel einige Minuten, nämlich bis ein lockeres Pulver entstand, geäugt und dann rasch abgekühlt. Bei allen Versuchen wurde in einem offenen Probierquarzglas mit sehr beschränktem Sauerstoffzutritt geäugt. Der Glühungsprozeß endete immer in Anwesenheit von genügend Schwefeldampf. Die rasche Kühlung wurde zonenweise in der Art ausgeführt, daß zum Schluß auf der Oberfläche des Phosphors eine leicht zu beseitigende Schwefelschicht entstand, die den Phosphor vor Sauerstoff schützte⁶. Zur Koaktivierung wurden Chlor und Jod mit Eingangskon-

* Katedra Fizyki Doświadczalnej, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, Polska.

¹ W. LEHMANN, J. Electrochem. Soc. 113, 449 [1966].

² W. LEHMANN, J. Electrochem. Soc. 113, 788 [1966].

³ W. LEHMANN, J. Electrochem. Soc. 114, 83 [1967].

⁴ H. ORTMANN u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 903 [1961].

⁵ H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI, J. W. BAARS u. P. Voss, Internat. Lumineszenz-Symp., München 1965, Verlag Karl Thiemig KG, München 1966, S. 415.