

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 745 A1

4(51) C 03 C 10/02
 C 03 C 3/155
 C 03 C 3/095
 C 03 C 3/068

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 292 165 0

(22) 04.07.86

(44) 11.01.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

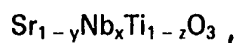
(72) Banach, Ulrich, Dipl.-Chem.; Fellmuth, Bernd, Dr. rer. nat.; Hübert, Thomas, Dr. rer. nat., DD

(54) Glaskeramisches Sensormaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Erfindungsbetreff ist ein glaskeramisches Sensormaterial und dessen Herstellungsverfahren. Das Material ist zur Fertigung von dielektrischen Sensoren für die Meßgrößen Temperatur, Druck u. a. einsetzbar. Bevorzugt können dielektrische Sensoren als kapazitive Thermometer für den Bereich von 1 bis 400 K in Temperaturmeß- und -regelungen in Industrie und Forschung eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße glaskeramische Sensormaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer bei Raumtemperatur kubischen Mischkristallphase der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-y}\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, worin x im Bereich von 0,01 bis 0,3, y im Bereich von 0 bis 0,5 · x und z im Bereich von x bis 1,25 · x liegt, und aus einer Restglasphase sowie ggf. weiteren Kristallphasen besteht und die relative Dielektrizitätskonstante des Sensormaterials von 1 bis 400 K monoton ansteigt, wobei stets der Anstieg $d\epsilon_r/dT$ größer als $1 \cdot 10^{-2} \text{K}^{-1}$ und/oder der Temperaturkoeffizient $d \ln \epsilon_r/dT$ größer als $3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ist.

Erfindungsanspruch:

1. Glaskeramisches Sensormaterial, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sensormaterial aus einer bei Raumtemperatur kubischen Mischkristallphase der Zusammensetzung



worin x im Bereich von 0,01 bis 0,3

y im Bereich von 0 bis $0,5 \cdot x$

z im Bereich von x bis $1,25 \cdot x$

liegt, und aus einer Restglasphase sowie ggf. weiteren Kristallphasen besteht und die relative Dielektrizitätskonstante des Sensormaterials von 1 bis 400 K monoton ansteigt.

2. Material nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die kubische Mischkristallphase eine Gitterkonstante a_0 größer als 0,3905 nm aufweist.
3. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die kubische Mischkristallphase eine Gitterkonstante von $a_0 = 0,392$ nm besitzt und deren intensivste Röntgenbeugungsreflexe folgende d-Werte aufweisen:
 $d_{(110)} = 0,2772$ nm
 $d_{(111)} = 0,2261$ nm
 $d_{(200)} = 0,1960$ nm
 $d_{(211)} = 0,1600$ nm
 $d_{(220)} = 0,1387$ nm
 $d_{(310)} = 0,1240$ nm.
4. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Temperaturbereich von 1 bis 400 K stets die Empfindlichkeit $d\epsilon_r/dT$ größer als $1 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ und/oder der Temperaturkoeffizient $\ln \epsilon_r/dT$ größer als $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ist.
5. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Temperaturkoeffizient $d \ln \epsilon_r/dT$ bei 4,2 K gleich oder größer als $20 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ist.
6. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß es etwa 30 bis 70 Ma.-% der Mischkristallphase und etwa 70 bis etwa 30 Ma.-% an Restglasphase enthält.
7. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als weitere Kristallphasen Rutil, Strontiumtitanate, Strontiumniobate und/oder Strontiumborate enthält, vorzugsweise in einem Anteil bis zu 20 Ma.-%.
8. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Restglasphase ein Strontiumboratglas ist.
9. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß x im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 0,15 liegt.
10. Material nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß x im Bereich von etwa 0,15 bis etwa 0,30 liegt.
11. Verfahren zur Herstellung eines glaskeramischen Sensormaterials, **gekennzeichnet dadurch**, daß man ein erschmolzenes Glas einem Temperatur-Zeit-Programm unterwirft:
 Aufheizen von Raumtemperatur auf eine Temperatur von etwa 450°C bis etwa 550°C mit einer zwischen 5 und 15 K/min liegenden Aufheizgeschwindigkeit. Beibehalten dieser Temperatur zwischen etwa 0,1 bis 2 Stunden, weitere Wärmebehandlung durch schnelles Aufheizen auf Temperaturen von etwa 700 bis 900°C und Beibehalten dieser Temperatur zwischen etwa 0,1 und 2 Stunden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das erschmolzene Glas auf eine Korngröße kleiner als 20 µm bringt, ggf. verformt und das Glaspulver dem Temperatur-Zeit-Programm unterwirft.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein glaskeramisches Sensormaterial und dessen Herstellungsverfahren. Das Material ist für die Fertigung von dielektrischen Sensoren für die Meßgrößen Temperatur, Druck u. a. geeignet. Bevorzugt kommen dielektrische Sensoren als kapazitive Thermometer für den Bereich von 0,1 bis 400 K in Temperaturmeß- und -regelvorrichtungen sowohl in der Industrie als auch in der angewandten und Grundlagenforschung zum Einsatz. Dabei weisen sie gegenüber anderen Thermometertypen eine Reihe von für viele Anwendungsfälle wichtigen Vorteilen auf:

großer Meßbereich, geringe Meßleistung, kleine Zeitkonstanten bei Vielschichtstrukturen, Möglichkeiten für eine günstige Gestaltung der Meßtechnik u. a.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet kapazitiver Thermometer sind Temperaturmessungen in starken Magnetfeldern, weil nur sie eine vom Magnetfeld unabhängige Kennlinie besitzen.

Deshalb ist auch eine elektrische Regelung der Temperatur bzw. anderer physikalischer Größen von Objekten, die sich in starken Magnetfeldern befinden, nur mit Hilfe dielektrischer Sensoren möglich. Da dielektrische Sensoren günstig als Schichtstrukturen realisiert werden, sind sie in mikroelektronische Schaltungen integrierbar und es besteht die Möglichkeit der Herstellung intelligenter Sensoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für Temperaturmessungen im Bereich von 0,1 bis 400 K stehen neben den kapazitiven Thermometern eine Vielzahl von Temperatursensoren zur Verfügung:

Widerstandsthermometer, Sensoren auf der Basis von Halbleiterbauelementen (Dioden, Transistoren), Thermoelemente, magnetische Thermometer u. a.

Hauptnachteile dieser Sensortypen gegenüber kapazitiven Sensoren sind die starke Abhängigkeit der Kennlinie von äußeren Magnetfeldern und die Tatsache, daß nicht der gesamte Temperaturbereich von 0,1 bis 400 K mit einem Sensor erfaßt werden kann.

Die bekannten dielektrischen Materialien, die für Temperaturmessungen eingesetzt bzw. in diesem Zusammenhang diskutiert werden, besitzen vor allem nicht im gesamten Bereich von 0,1 bis 400 K eine für thermometrische Zwecke ausreichende Empfindlichkeit ($|d\epsilon_r/dT|$ größer $1 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ und/oder $|d \ln \epsilon_r/dT|$ größer $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ mit ϵ_r der relativen Dielektrizitätskonstanten [DK]).

Gemäß US-PS 3649891 werden kapazitive Thermometer angewendet, die ein glaskeramisches Material enthalten, das aus bis zu 70% Strontiumtitanat und einem Alumosilikatglas besteht. Die Herstellung erfolgt unter Verwendung von Edelmetallen als Elektrodenmaterial in Form eines Vielschichtkondensators bei Temperaturen von 800 bis 1300°C. Die Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb 1000°C führt zur Kristallisation der Restglasphase unter Bildung von Feldspatkristallen, die anisotrop Druck auf die Strontiumtitanatphase ausüben. Die hierdurch bedingte Deformation der Strontiumtitanatkristallite wird als Ursache für die Verschiebung des Maximums der DK von 33 K auf etwa 70 K angesehen (Lawless, W. N.: *Ferroelectrics* 7, 379-381 [1974]).

Die kommerziell erhältlichen Thermometer weisen bei 4,2 K eine Kapazität C von 9 bis 20 nF und einen Temperaturkoeffizienten der Kapazität von $d \ln C/dT = 17 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ auf. Wegen des breiten Maximums der DK ($d\epsilon_r/dT = 0$) bei etwa 70 K ist ein Einsatz dieser Temperatur gerade in dem technisch sehr wichtigen Bereich nahe der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs (78 K) nicht möglich. Außerdem ist die Herstellung dieser Thermometer aufgrund der Verwendung von Platinmetallen im Elektrodenmaterial kosteneungünstig.

Von I. Ardelean u. a. (Kinam 5, 45-51 [1983]; Materiale des Constructii 14, 2, 95-97 [1984]) werden Glaskeramiken beschrieben, die aus Strontiumtitanat und einem Natriumsilikatglas bestehen.

Die relative DK dieser Glaskeramiken steigt im Temperaturbereich von 80 bis 300 K monoton an, die Temperaturkoeffizienten $d \ln \epsilon_r/dT$ sind aber insbesondere am unteren Ende dieses Bereiches für thermometrische Zwecke nicht ausreichend. Eine genügende Empfindlichkeit erreichen die Autoren nur mit nicht näher beschriebenen Glaskeramiken aus Strontiumtitanat und einem anderen Silikatglas in einem begrenzten Temperaturintervall. Die DK dieser Glaskeramiken besitzt bei etwa 130 K ein Maximum, d. h. hier ist die Temperaturempfindlichkeit gleich Null.

Makinkov u. a. (Cryogenics 9, 285 [1969]) untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Kapazität von kommerziellen Kondensatoren aus ferroelektrischen Keramiken. Sie erhielten im gesamten Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K eine für Temperaturmessungen mit einer mittleren Unsicherheit von $\pm 0,1$ K ausreichende Empfindlichkeit. Die Autoren lassen aber unberücksichtigt, daß diese ferroelektrischen Materialien starken Alterungseffekten unterliegen, die mit der zeitlichen Änderung der Domänenstruktur verbunden sind (Bauer, A. u. a.: Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G. Leipzig 1976).

Hierdurch ist ein Einsatz dieser Materialien für thermometrische Zwecke, insbesondere bei höheren Temperaturen nahe der Curie-Temperatur, nicht möglich.

Dotierte Alkalihalogenide (z. B. KCl dotiert mit OH^- , CN^- oder Li^+ -Ionen) können wegen der mit steigender Temperatur stark abfallenden Empfindlichkeit nur bei Temperaturen unterhalb 30 K für die Temperaturmessung angewendet werden (Hartmann, J. B., McNelly, T. F.: *Rev. Sci. Instr.* 48, 1072 [1977]; Fiory, A. T.: *Rev. Sci. Instr.* 42, 930 [1971]). Wegen der geringen DK dieser Materialien ist darüber hinaus eine Herstellung von kapazitiven Thermometern mit den für die Mehrzahl der Anwendungsfälle notwendigen geringen Abmessungen nicht realisierbar.

Von Lappavuori, S. und Niemelä, P. (Proc. Electronic Components Conf. 1978, 47-50) werden kapazitive Temperatursensoren auf der Basis von Barium-Strontiumtitanat-Mischkristallen beschrieben. Durch Variation des Barium-Strontium-Verhältnisses kann die Curie-Temperatur, die für jeden Sensor die minimale Einsatztemperatur darstellt, im Bereich von -180 bis 120°C verschoben werden. Damit ist eine Temperaturmessung im gesamten Bereich von 0,1 bis 400 K nicht möglich. Die neben den genannten, in der Literatur beschriebenen glaskeramischen Materialien, sind wegen der zumindest in Teilbereichen zwischen 0,1 und 400 K deutlich zu geringen Temperaturabhängigkeit der DK für Temperaturmessungen nicht geeignet (Lawless, W. N.: *Cryogenics* 15, 273 [1975]; DD 222585).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein glaskeramisches Sensormaterial, das kostengünstig bei Temperaturen unterhalb 900°C herstellbar und für Temperaturmessungen von 1 bis 400 K einsetzbar ist.

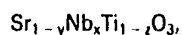
Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, glaskeramische Materialien zu entwickeln, die bei Temperaturen unterhalb 900°C herstellbar sind und Temperaturabhängigkeiten der Dielektrizitätskonstanten (DK) besitzen, welche Temperaturmessungen im Bereich von 1 bis 400 K erlauben.

Es wurden glaskeramische Sensormaterialien gefunden, die durch gezielte Kristallisation geeigneter Gläser bei Temperaturen unterhalb 900°C herstellbar sind und deren relative DK im Bereich von 1 bis 400 K monoton ansteigt, wobei stets der Anstieg $d\epsilon_r/dT$ größer als $1 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ und/oder der Temperaturkoeffizient $d \ln \epsilon_r/dT$ größer als $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ist.

Insbesondere haben diese Materialien im Tieftemperaturbereich unterhalb 50 K einen hohen Temperaturkoeffizienten $d \ln \epsilon_r/dT$, dessen Wert bei 4,2 K vorzugsweise gleich oder größer als $20 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ist. Überraschenderweise liegt der DK-Wert der glaskeramischen Materialien bei Raumtemperatur sehr hoch, was bei den gegebenen Zusammensetzungsbestandteilen nicht zu erwarten war.

Erfindungsgemäß bestehen die glaskeramischen Materialien aus einer bei Raumtemperatur kubischen Mischkristallphase der Zusammensetzung



worin x im Bereich von 0,01 bis 0,3

y im Bereich von 0 bis $0,5 \cdot x$

z im Bereich von x bis $1,25 \cdot x$.

liegt, und einer Restglasphase sowie ggf. weiteren Kristallphasen.

Vorzugsweise besitzt die kubische Mischkristallphase eine Gitterkonstante a_0 größer als 0,3905 nm. Besonders bevorzugt wird für diese Phase eine Gitterkonstante $a_0 = 0,392 \text{ nm}$, wobei deren intensivste Röntgenbeugungsreflexe folgende d -Werte aufweisen:

$$d_{(110)} = 0,2772 \text{ nm}$$

$$d_{(111)} = 0,2261 \text{ nm}$$

$$d_{(200)} = 0,1960 \text{ nm}$$

$$d_{(211)} = 0,1600 \text{ nm}$$

$$d_{(220)} = 0,1387 \text{ nm}$$

$$d_{(310)} = 0,1240 \text{ nm}.$$

Erfindungsgemäß enthält das Material auch eine Restglasphase. Die Restglasphase ist vorzugsweise ein Strontiumalumoboratglas mit einem Anteil von etwa 30 bis 70 Ma.-%. Dementsprechend liegt der Anteil der Mischkristallphase bei etwa 70 bis 30 Ma.-%. Als weitere Kristallphasen kann das glaskeramische Material Rutil, Strontiumtitanate, Strontiumniobate und/oder Strontiumborate enthalten, vorzugsweise in einem Anteil bis zu 20 Ma.-%.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von o. g. glaskeramischen Materialien, bei dem man ein erschmolzenes Glas einem Temperatur-Zeit-Programm unterwirft:

Aufheizen von Raumtemperatur auf eine Temperatur von etwa 450 bis etwa 550°C mit einer zwischen 5 und 15 K/min liegenden Aufheizgeschwindigkeit. Beibehalten dieser Temperatur zwischen 0,1 und etwa 2 Stunden, weitere Wärmebehandlung durch schnelles Aufheizen auf 700°C bis 900°C mit einer Geschwindigkeit größer 50 K/min und Beibehalten dieser Temperatur zwischen etwa 0,1 und 2 Stunden.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, daß man das erschmolzene Glas auf eine Korngröße kleiner als 20 µm bringt, ggf. verformt und das Glaspulver dem Temperatur-Zeit-Programm unterwirft.

Als besonders vorteilhaft erweist sich die niedrige Herstellungstemperatur, die bei schichtförmiger Anordnung des erfindungsgemäßen Materials in Form von Dickschicht- bzw. Vielschichtkondensatoren, das Auftragen von Elektroden, die frei von bzw. arm an Edelmetallen der beiden Platingruppen des PSE sind, erlaubt.

Das erfindungsgemäße glaskeramische Sensormaterial ist sowohl als separater kapazitiver Temperaturfühler als auch in mikroelektronischen Bauelementen einsetzbar, die insbesondere zur Realisierung intelligenter Temperatursensoren für spezielle Meßaufgaben dienen.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet der unter Verwendung des glaskeramischen Materials hergestellten kapazitiven Sensoren sind die Messung bzw. die Regelung von Temperaturen, wie auch anderer physikalischer Größen in starken Magnetfeldern, weil nur sie eine vom Magnetfeld unabhängige Kennlinie besitzen.

In der die Erfindung näher erläuternden Zeichnung sind typische Ergebnisse von 2 Materialien dargestellt. In Fig. 1 wird die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r , in Fig. 2 die der Ableitung $d\epsilon_r/dT$ und in Fig. 3 die des Temperaturkoeffizienten $d \ln \epsilon_r/dT$ dargestellt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1:

Ein Glas der Zusammensetzung (Ma.-%) 29,4 TiO_2 ; 38,2 SrO ; 18,9 B_2O_3 ; 7,7 Al_2O_3 und 5,8 Nb_2O_5 wird bei 1400°C 30 Minuten im Platintiegel geschmolzen. Aus der erhaltenen Glasplatte werden Probekörper hergestellt, welche mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10K/min. auf eine Temperatur von 550°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 Stunde getempert werden. Die Kristallisation der kubischen Mischkristallphase erfolgt durch schnelles Aufheizen auf 800°C und Beibehalten dieser Temperatur innerhalb von 30 Minuten. Die anschließend an Luft abgekühlten Probekörper werden mit dem Leitfähigkeitskleber Colcolor 120M beidseitig kontaktiert. Mit Hilfe einer Präzisionsmeßbrücke BM484 wird bei Raumtemperatur und $1,6\text{kHz}$ eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von etwa 550 gemessen. Die Temperaturabhängigkeit von ϵ_r im Bereich von 1,5 bis 290K ist in Fig. 1 (Kurve 1) dargestellt. Es ist ein monotonies Ansteigen von ϵ_r mit wachsender Temperatur zu erkennen. Dabei besitzt die Empfindlichkeit $d\epsilon_r/dT$ den in Fig. 2 (Kurve 1) gezeigten Verlauf. Bei einer Temperatur von etwa 115K liegt ein minimaler Wert von etwa $0,35\text{K}^{-1}$ vor, der noch um anderthalb Größenordnungen höher als der für thermometrische Zwecke erforderliche Mindestwert ist. Der Temperaturkoeffizient $d\ln\epsilon_r/dT$ weist ebenfalls bei etwa 115K einen minimalen Wert von $2,5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ auf (Fig. 3, Kurve 1). Insbesondere zu tiefen Temperaturen hin ist ein starkes Ansteigen von $d\ln\epsilon_r/dT$ auf einen Wert von etwa $50 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ zu verzeichnen. Eine Sättigung ist auch bei der tiefsten Meßtemperatur noch nicht zu erkennen. Bei $4,2\text{K}$ hat der Temperaturkoeffizient einen Wert von $45 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird eine Glaskeramik, die 45 Ma.-% einer kubischen Mischkristallphase mit der Gitterkonstanten $a_0 = 0,392\text{nm}$ und 5 Ma.-% Rutil sowie ein Strontiumaluminoboratglas enthält, durch eine Wärmebehandlung bei 850°C innerhalb von 30 Minuten Haltezeit hergestellt. Die entsprechend Beispiel 1 erhaltenen Probekörper besitzen bei Raumtemperatur und $1,6\text{kHz}$ eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von etwa 5500. Auch bei diesem Material steigt ϵ_r im Bereich von 1,5 bis 290K monoton an (Fig. 1, Kurve 2). Der minimale Wert der Empfindlichkeit $d\epsilon_r/dT$ von $0,75\text{K}^{-1}$ liegt bei etwa 5K vor (Fig. 2, Kurve 2). Oberhalb von 20K ist $d\epsilon_r/dT$ stets größer als 7K^{-1} . Der Temperaturkoeffizient $d\ln\epsilon_r/dT$ ist in Fig. 3 (Kurve 2) abgebildet. Im gesamten Bereich wird ein Wert von $7,5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ nicht unterschritten. Extrem hohe relative Empfindlichkeiten werden im Temperaturbereich von etwa 15 bis 50K erreicht. Der Maximalwert von $d\ln\epsilon_r/dT$ beträgt etwa $60 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 erfolgt die Herstellung einer Glasplatte, die anschließend grob zerkleinert und in einer Achatmühle auf eine Korngröße unterhalb $20\mu\text{m}$ aufgemahlen wird. Dem erhaltenen Glaspulver wird ein organisches Bindemittel zugegeben und aus dem Gemisch werden tablettenförmige Probekörper durch Pressen hergestellt. Die Probekörper werden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5K/min auf eine Temperatur von 530°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde belassen. Zur Sinterkristallisation erfolgt ein schnelles Aufheizen der Proben bis 800°C und ein Beibehalten dieser Temperatur über 1 Stunde. Die anschließend an Luft abgekühlten Probekörper werden gemäß Beispiel 1 beidseitig kontaktiert. Die so hergestellten Probekörper weisen bei Raumtemperatur eine relative Dielektrizitätskonstante von etwa 150 auf. Bei $4,2\text{K}$ besitzen sie einen Temperaturkoeffizienten $d\ln\epsilon_r/dT$ gleich oder größer als $20 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$.

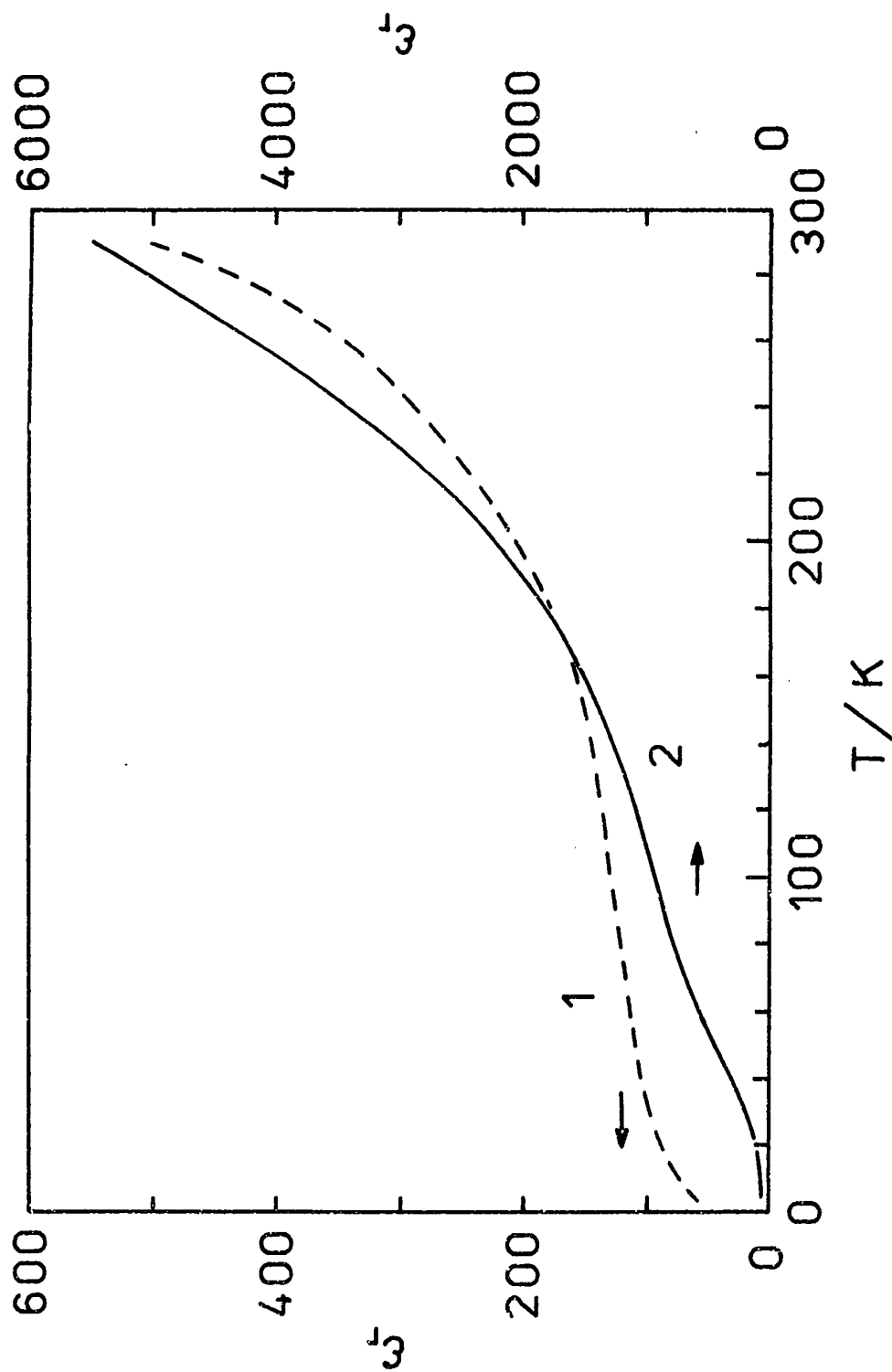


Fig. 1

Fig. 2

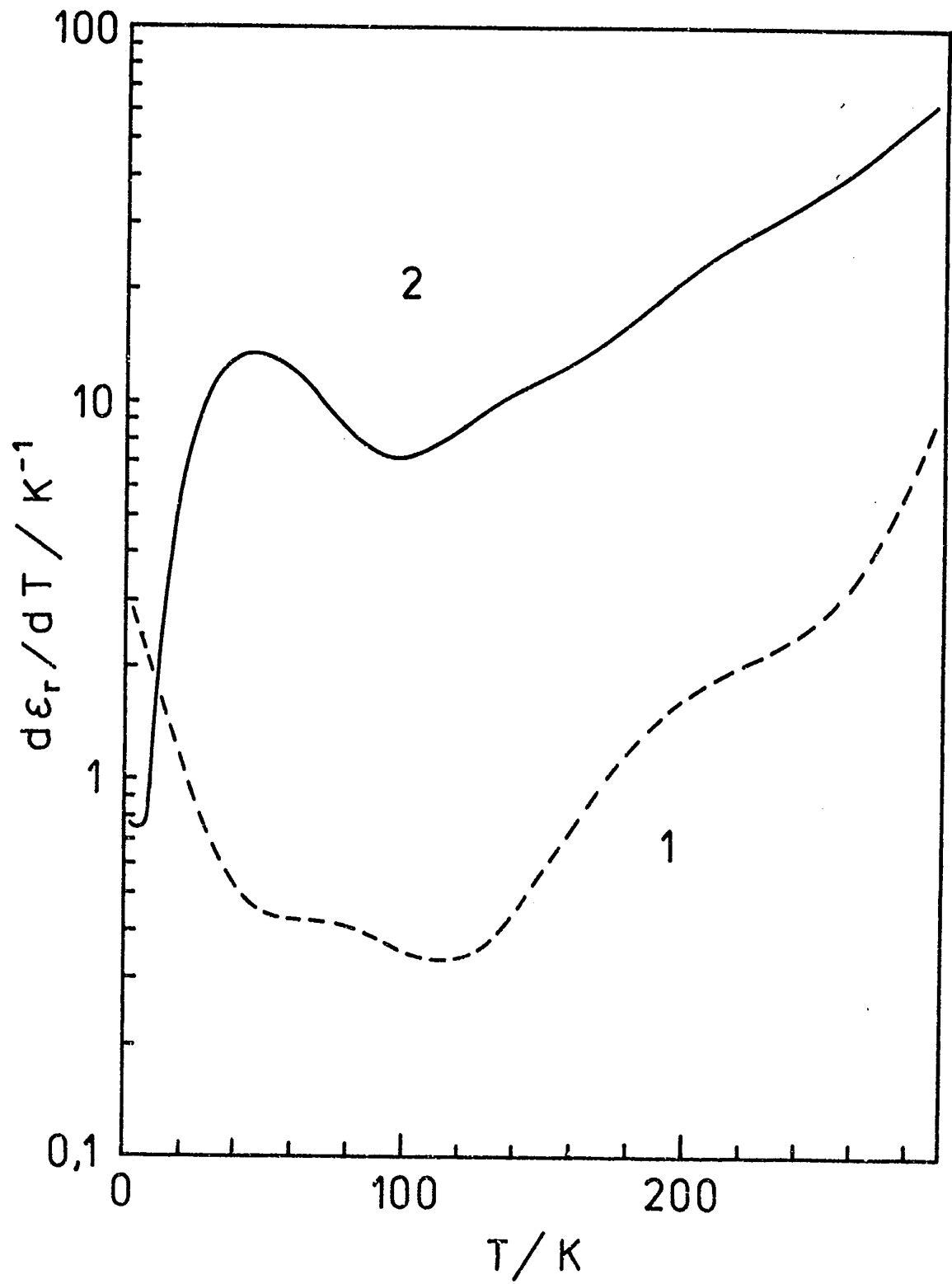


Fig. 3

