

maßen verstopft werden. Eine solche Zunahme ist in der Regel zu erwarten; denn einerseits liegen Rekombinationszentren im allgemeinen in Bandmitte und enthalten im thermodynamischen Gleichgewicht nur wenig Minoritätsträger; andererseits liegen r_c und r_v und damit auch N_l und N_b bei hoher Anregung – außer bei Haftstellen – in gleicher Größenordnung.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß der Trägerausgleich durch den Besetzungszustand der Rekombinationszentren gesteuert wird. Dementsprechend ist auch der Übergang vom exponentiellen Abfall bei hoher Anregung gemäß τ_∞ zu jenem gemäß τ_0 durch die Umbesetzung der Rekombinationszentren gekennzeichnet. In diesem Bereich kann eine

Trägerlebensdauer nur durch die Tangente an die Abklingkurve definiert werden. Die so ermittelte Lebensdauer stimmt mit der für konstante Anregung bei kleiner Rekombinationszentrendichte überein.

Neben diesem dem Experiment zugänglichen Abklingvorgang besteht noch ein weiterer Prozeß, bei dem sich die Besetzung der Rekombinationszentren auf die Ladungsträgerdichte im Minoritätsträgerband abstimmt. Dieser Prozeß verläuft jedoch wesentlich rascher, wie die Übereinstimmung der für den dynamischen und statistischen Fall ermittelten Lebensdauer zeigt. Dies wurde in die Rechnung eingeführt durch die Vernachlässigung von \bar{y} gegen \bar{x} .

⁵ M. ZERBST u. W. HEYWANG, Z. Naturforschg. 14 a, 645 [1959].

Die Atomwärme des Galliums zwischen 6 und 21 °K

Von WALTER EICHENAUER und MARTIN SCHULZE

Aus dem Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforschg. 14 a, 962–966 [1959]; eingegangen am 30. September 1959)

Die Atomwärme des Galliums wurde an einer 158,6 g schweren Probe zwischen 6 und 21 °K gemessen. An Hand der Ergebnisse wird gezeigt, daß in dem untersuchten Temperaturbereich weder das DeBYESche T^3 -Gesetz noch der von DE SORBO angenommene Verlauf mit T^2 erfüllt ist. Zwischen 6 und 11 °K können unsere Messungen durch die Beziehung $C_p = A T^4$ wiedergegeben werden. Die Normalentropie des Galliums bei 25 °C wurde zu 9,755 Clausius bestimmt.

Der Verlauf der Atomwärme des Galliums wurde erstmalig von CLUSIUS und HARTECK¹ in einem größeren Temperaturbereich (15–200 °K) gemessen. Nach dem Bericht der Autoren ergaben sich jedoch wegen experimenteller Schwierigkeiten nur unsichere Meßwerte. Weitere Ergebnisse stammen von ADAMS, JOHNSTON und KERR², die die Atomwärme des Galliums im Gebiet zwischen 15 und 300 °K untersuchten. Unterhalb von 20 °K lassen sich ihre Ergebnisse jedoch nur schwer in den Gesamtverlauf der Meßwerte einordnen: Sie liegen sämtlich oberhalb der durch sinngemäße Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt erhaltenen Kurve.

Während der Abfassung des vorliegenden Berichtes fanden wir die kürzlich erschienene Veröffentlichung von SEIDEL und KEESOM³, die unter anderem die Atomwärme des Galliums zwischen 0,35 und 4,3 °K bestimmten.

An Hand von – allerdings recht spärlichen – Messungen konnte TARASOV⁴ zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme des Graphits bei tiefen Temperaturen mit Hilfe einer seinem Schichtgitter entsprechenden zweidimensionalen Frequenz-Verteilungsfunktion wiedergegeben werden kann. Diese Feststellung konnte später von DE SORBO und TYLER⁵ auf Grund sehr genauer und umfangreicher Messungen bestätigt werden. Es ergab sich, daß die Atomwärme des Graphits zwischen 13 und 54 °K einem T^2 -Gesetz gehorcht.

Auch beim Gallium, dessen *ortho*-rhombische Struktur einem Schichtaufbau ähnelt, soll nach DE SORBO⁶ zwischen 15 und 34 °K das T^2 -Gesetz erfüllt sein. Zum Beweis werden die Ergebnisse von ADAMS, JOHNSTON und KERR angeführt. In logarithmischer Darstellung ergeben ihre Messungen zwischen 15 und 34 °K angenehrt eine Gerade mit

¹ K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. physik. Chem. 134, 243 [1928].

² G. B. ADAMS, H. L. JOHNSTON u. E. C. KERR, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4784 [1952].

³ G. SEIDEL u. P. H. KEESOM, Phys. Rev. 112, 1083 [1958].

⁴ V. V. TARASOV, C. R. Acad. Sci., URSS 46, No. 3 [1945].

⁵ W. DE SORBO u. W. W. TYLER, Phys. Rev. 83, 878 [1951].

⁶ W. DE SORBO, J. Chem. Phys. 21, 168 u. 1426 [1953].



der Steigung 2. Streicht man jedoch in der Darstellung die – aus den oben erwähnten Gründen – recht unsicheren Meßpunkte unterhalb von 20 °K, so resultiert ein schwach gekrümmter Kurvenverlauf.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes erschien uns eine genaue Untersuchung des Verlaufs der Atomwärme beim Gallium unterhalb von 20 °K angebracht. Außerdem bestand ein experimenteller Grund: Bei unseren Tieftemperatur-Untersuchungen haben wir mehrfach mit gutem Erfolg Gallium als Vergußmasse bzw. als Lot benutzt, um Widerstandsthermometer und Heizpatronen in chemisch und thermisch empfindlichen Legierungsproben zu befestigen. Auf Grund des geringen Dampfdrucks sowie des tief liegenden Schmelzpunktes ist Gallium für diesen Zweck besonders gut geeignet. Um seinen Beitrag zur Wärmekapazität des Probekörpers berücksichtigen zu können, muß die spezifische Wärme des Galliums genügend genau bekannt sein.

1. Die Apparatur

a) *Das Kalorimeter.* Die Messungen erfolgten in einem Vakuum-Kalorimeter, das mit flüssigem bzw. festem Wasserstoff gekühlt wurde. Es enthielt eine rund 70 cm³ fassende Kammer, in der nach SIMON⁷ durch Expansion Helium verflüssigt wurde. Die Temperatur im Kalorimeter konnte unter günstigen Versuchsbedingungen bis auf 3,9 °K gesenkt werden. Das Kalorimeter sowie die zugehörige Meßanordnung werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

b) *Die Metallprobe.* Das zur Untersuchung verwendete Gallium (158,62 g) hatte nach den Angaben der Lieferfirma (AIAG, Neuhausen/Schweiz) eine Reinheit von 99,95%.

c) *Der Meßkörper.* Zur Aufnahme des Galliums diente ein zylindrischer Behälter, der mit Araldit aus 0,1 mm starkem Feinsilberblech zusammengeklebt worden war (Abb. 1). Er war außen und innen mit einer dünnen Lackschicht überzogen. Auf der äußeren Mantelfläche war 0,15 mm starker Bleidraht (ca. 60 Ohm bei Zimmertemperatur) aufgewickelt, der die Eichung des Thermometers am Sprungpunkt des Bleis ermöglichte. Aus seinem Restwiderstand am Sprungpunkt erhielten wir durch Vergleich mit der Blei-Widerstandstabelle von CLUSIUS⁸ einen α -Wert von $3,8 \cdot 10^{-4}$.

Die Heizwicklung, bestehend aus einigen Windungen Konstantandraht (ca. 120 Ohm bei Zimmertemperatur) sowie das für die Temperaturmessung verwendete Kohlethermometer wurden nach Isolation mit einer Lack-

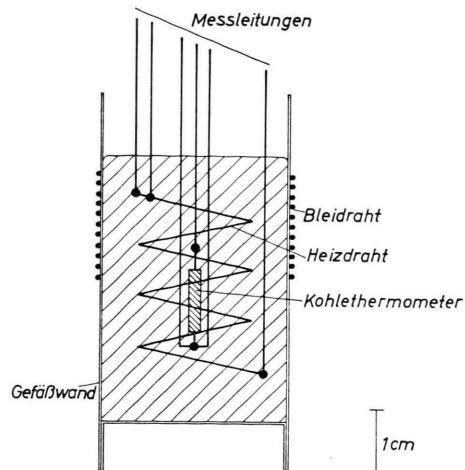


Abb. 1. Aufbau des Meßkörpers (schematisch).

schicht unmittelbar in das verflüssigte Metall eingebracht und in der Mitte des Behälters befestigt. Diese Anordnung ergab einen ausgezeichneten Wärmekontakt. Das Gewicht des leeren Behälters einschließlich Heizwicklung und Kohlethermometer betrug 10,45 g. Die Wärmekapazitäten des Heizdrahtes, des Kohlethermometers sowie sämtlicher zum Bau des Behälters verwendeten Stoffe wurden neueren Literaturangaben entnommen und zu einer Korrekturkurve zusammengefaßt. Die Korrektur betrug bei 6 °K rund 13% der Wärmekapazität des mit Gallium gefüllten Behälters und ging bis auf 4,5% bei 21 °K zurück.

d) *Das Thermometer.* Zur Temperaturmessung benutzten wir einen Kohlewiderstand⁹ (0,5 Watt, 56 Ohm bei Zimmertemperatur), dessen dicke Isolationsschicht durch vorsichtiges Abschleifen entfernt und durch eine dünne Aralditschicht ersetzt worden war. Durch diese Maßnahme wurde der Wärmeübergang und nach unseren Erfahrungen auch die Reproduzierbarkeit der Temperaturbestimmung erheblich verbessert.

Vor und nach den Messungen wurde das Thermometer am Siedepunkt und am Tripelpunkt (13,96 °K) des Wasserstoffs sowie am Sprungpunkt des Bleis (7,22 °K) geeicht. Nach CLEMENT und QUINNELL¹⁰ wurden die Zwischenwerte mit der Beziehung

$$\log R + K / \log R = A + B/T$$

errechnet. Unsere Eichung lieferte für die Konstanten folgende Zahlenwerte:

$$K = 2,48347, \quad A = 3,16336, \quad B = 2,62349.$$

Im Gebiet zwischen 14 und 20 °K wurde die Gültigkeit der Interpolationsformel durch unmittelbaren Vergleich mit der Dampfdruckkurve des Wasserstoffs¹¹ geprüft.

⁷ F. SIMON, Phys. Z. **34**, 232 [1933].
⁸ K. CLUSIUS, C. G. LOSA u. P. FRANZOSINI, Z. Naturforsch. **12a**, 34 [1957].

⁹ Radio-Widerstand der Firma Allen-Bradley Co., Milwaukee, Wisconsin/USA.
¹⁰ J. R. CLEMENT u. E. H. QUINNELL, Rev. Sci. Instruments **23**, 213 [1952].
¹¹ R. WOLLEY, R. SCOTT u. F. BRICKWEDDE, J. Res. Nat. Bur. Standards **41**, 379 [1948].

Hierzu wurde der Meßkörper zusammen mit dem eingebauten Thermometer in flüssigen Wasserstoff eingetaucht. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe und einem als Manostat dienenden Puffergefäß von 300 Liter Inhalt wurden verschiedene Wasserstoffdrücke eingestellt. Nach dem Erreichen des Gleichgewichtes wurden die entsprechenden Widerstandswerte des Kohlethermometers gemessen. Die Unterschiede zwischen den der Dampfdruckkurve entnommenen und den mit Hilfe der Interpolationsformel berechneten Temperaturwerten betrugen im Mittel $0,02^\circ$. Dieser Wert liegt etwas oberhalb des Temperaturfehlers, der durch langsame *Ortho-Para*-Umwandlung hervorgerufen wird und nach unseren Abschätzungen im ungünstigsten Falle beim Siedepunkt des Wasserstoffs $0,01^\circ$ erreicht. An Hand der ermittelten Abweichungen wurde die Interpolationsformel korrigiert. Die Eichmessungen zeigen, daß der elektrische Widerstand des Kohlethermometers mit der Zeit kleiner wird. Der hierdurch hervorgerufene Temperatur-Meßfehler beträgt maximal $0,02^\circ$. Bei der Auswertung der Eichmessung wurde dieser Fehler berücksichtigt. Nach unseren Abschätzungen beläuft sich die gesamte Unsicherheit der Temperaturbestimmung zwischen 21° und 14°K auf $\pm 0,02^\circ$ und unterhalb von 14°K auf $\pm 0,03^\circ$.

2. Die Messungen

Die Messungen erfolgten nach der Differenzmethode: Es wurde die Temperaturerhöhung ΔT gemessen, die als Folge der elektrisch zugeführten Wärmemenge Q im Meßkörper auftrat. Hierzu wurden die in der Vor- und Nachperiode jeder Messung auftretenden Temperaturgänge auf die Mitte der Heizzeit extrapoliert. Der Heizstrom wurde einer zu diesem Zwecke konstruierten Konstantstromquelle entnommen. Er betrug zwischen 6 und 35 mA. Die Heizdauer variierte zwischen 30 und 250 sec. Die Werte für ΔT wählten wir zwischen $0,7$ und $2,3^\circ$. Es wurden insgesamt 40 Messungen ausgeführt.

3. Die Fehlergrenzen

Bei der Berechnung der Atomwärmensetzt sich der Gesamtfehler aus den Fehlern bei der Bestimmung der Temperatur und Temperaturdifferenz, der Heizdauer, des Heizwiderstandes und der Heizstromstärke zusammen. Außerdem enthält er die Unsicherheiten der Korrekturkurve, die die Wärmekapazitäten aller Fremdstoffe repräsentieren. Im ungünstigsten Falle addieren sich die Einzelfehler und führen nach unseren Berechnungen zwischen 6 und 10°K zu einem Relativfehler von $\pm 3,5\%$. Oberhalb von 10°K geht der Fehler schnell auf $\pm 1,5\%$ zurück.

Die mittlere Abweichung der Einzelmessungen von der Ausgleichskurve beträgt $1,8\%$. Unsere beiden untersten Meßpunkte sind wegen ungünstiger Versuchsbedingungen (steiler Temperaturgang) sehr unsicher. Läßt man sie bei der Berechnung der Streuung unberücksichtigt, so geht die mittlere Abweichung der Einzelmessungen von der Ausgleichskurve auf $0,9\%$ zurück.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Tab. 1 enthält unsere Meßergebnisse. Sie sind in Abb. 2 zusammen mit den von ADAMS, JOHNSTON und

$T(\text{°K})$	$C_p(\text{cal/g At. grad})$	$T(\text{°K})$	$C_p(\text{cal/g At. grad})$
5,80	0,0100	14,42	0,2223
7,09	0,0114	14,51	0,2224
7,55	0,0195	14,70	0,2316
8,22	0,0249	14,74	0,2374
8,23	0,0262	15,06	0,2486
9,23	0,0418	15,74	0,2911
9,51	0,0460	16,09	0,3021
10,15	0,0678	16,21	0,3081
10,40	0,0661	16,64	0,3320
10,41	0,0680	17,03	0,3437
11,44	0,0964	17,30	0,3713
11,51	0,0982	17,89	0,4038
11,79	0,1094	18,43	0,4368
11,95	0,1203	18,49	0,4412
12,47	0,1326	19,42	0,4964
12,60	0,1386	19,48	0,5131
12,87	0,1494	20,38	0,5578
13,22	0,1644	20,45	0,5706
13,51	0,1730	20,65	0,5718
13,65	0,1814	21,89	0,6513

Tab. 1. Meßwerte.

KERR gemessenen Werten eingezeichnet. Man nimmt der Abbildung, daß oberhalb von 19°K die Differenz zwischen den Meßreihen bei rund $1,5\%$ liegt, während unterhalb dieser Temperatur bedeutend größere Unterschiede auftreten. Dem Verlauf der Gesamtkurve ist anzusehen, daß in diesem Bereich unsere Messungen wahrscheinlich genauer sind.

Die der Ausgleichskurve entnommenen Atomwärmensind in Tab. 2 mit den dazugehörigen DEBYE-Temperaturen Θ zusammengestellt. Zur Berechnung der Θ wurden die unmittelbar gefundenen C_p -Werte verwendet, da die Korrektur $C_p - C_v$ bei 20°K noch unterhalb von $5 \cdot 10^{-4} \text{ cal/g-At. grad}$ liegt.

Zur Beantwortung der oben angeschnittenen Frage nach der Gültigkeit des T^2 -Gesetzes beim Gallium sei auf die Abb. 3 verwiesen. In ihr sind die Logarithmen der unmittelbar gemessenen Atomwärmens

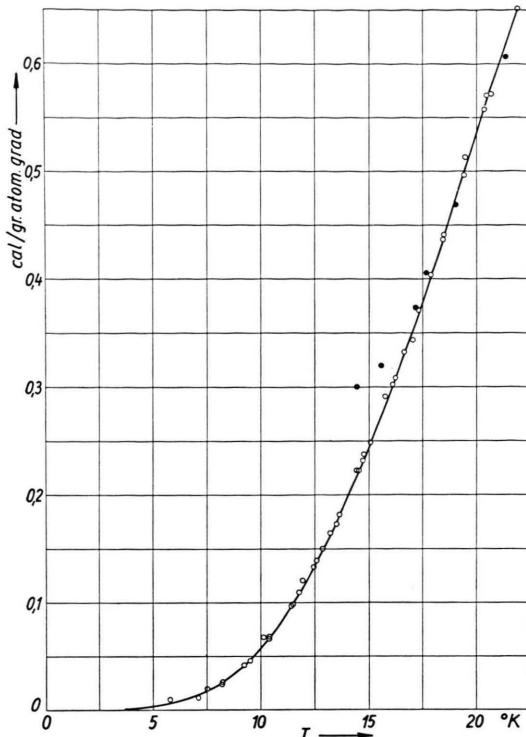


Abb. 2. Die Atomwärme des Galliums nach den von ADAMS, JOHNSTON und KERR veröffentlichten Daten (●) und unseren Messungen (○).

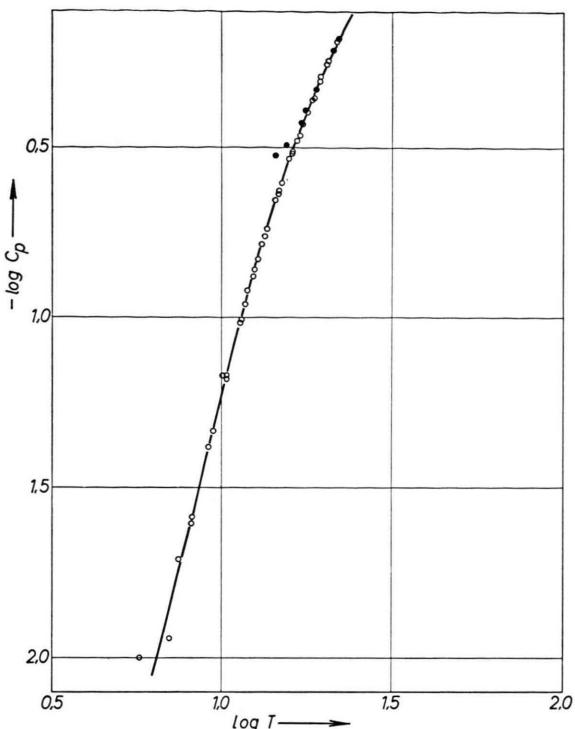


Abb. 3. Meßwerte in logarithmischer Darstellung.

schen 6 und 11 °K lassen sich unsere Meßwerte recht gut durch ein T^4 -Gesetz wiedergeben:

$$C_p = A T^4,$$

mit $A = (0,577 \pm 0,054) \cdot 10^{-5}$ cal/g-At. grad⁵.

Oberhalb von 15 °K tritt ein allmählicher Übergang von einer kubischen zu einer quadratischen Funktion ein.

Zwischen 0,35 und 4,4 °K gehorcht die Atomwärme des normalleitenden Galliums nach den Angaben von SEIDEL und KESSEM³ der Beziehung:

$$C_p = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5$$

mit

$$\gamma = (0,601 \pm 0,003) \text{ Millijoule/g-At. grad}^2,$$

$$\alpha = (0,0608 \pm 0,0008) \text{ Millijoule/g-At. grad}^4,$$

$$\beta = (0,00092 \pm 0,00004) \text{ Millijoule/g-At. grad}^6.$$

γ ist hierbei der Koeffizient der Elektronenwärme, während die beiden letzten Terme die Gitterwärme wiedergeben.

Die entsprechende Kurve ist im linken Teil der Abb. 4 eingezeichnet. Auf der rechten Seite ist die von uns angegebene Interpolationskurve $C_p = A T^4$ aufgetragen. Bei Extrapolation nach höheren bzw.

T (°K)	C_p (cal/g At. grad)	DEBYE-Temperatur
6	0,0075	
7	0,0139	
8	0,0236	216
9	0,0378	208
10	0,0577	200
11	0,0845	194
12	0,116	190
13	0,154	188
14	0,198	185
15	0,246	184
16	0,297	185
17	0,351	186
18	0,410	186
19	0,472	187
20	0,536	188
21	0,598	190

Tab. 2. Atomwärme und DEBYE-Temperaturen des Galliums (Werte der Ausgleichskurve).

gegen die Logarithmen der zugehörigen Temperaturen aufgetragen. Bei Gültigkeit des T^2 -Gesetzes liegen die Werte auf einer Geraden mit der Steigung 2. In Wirklichkeit erhält man eine Kurve, deren Steigung – wie man der Darstellung leicht entnehmen kann – nach höheren Temperaturen hin geringer wird. Zwi-

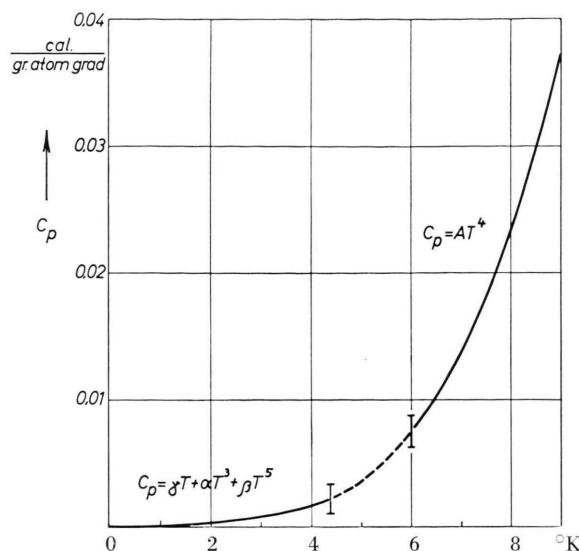


Abb. 4. Der Verlauf der Atomwärme des Galliums zwischen 0,35 und 9 °K nach den Messungen von SEIDEL und KESOM sowie nach unseren Ergebnissen.

nach tieferen Temperaturen hin münden beide Kurven nicht ineinander. Die Abweichung ist jedoch gering und liegt innerhalb des von uns angegebenen Fehlerbereichs.

Unter Verwendung der Ergebnisse von ADAMS, JOHNSTON und KERR² sowie der Ergebnisse von SEIDEL und KESOM³ und unserer Meßwerte haben wir die Normalentropie des Galliums neu berechnet. Wir erhielten mit graphischer Integration:

$$S^0 = 9,755 \pm 0,05 \text{ Clausius/g-At.}$$

Unser Ergebnis liegt somit nur wenig unterhalb des von ADAMS, JOHNSTON und KERR veröffentlichten Betrags (9,820).

Dem Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie AG, Neuhausen (Schweiz) danken wir auch an dieser Stelle herzlich für das uns leihweise zur Verfügung gestellte Gallium.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Die verzögerte Lichtemission von Szintillator-Substanzen im Mikrosekundenbereich*

Von KLAUS EINFELD **

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. 14a, 966–971 [1959]; eingegangen am 31. Juli 1959)

Die verzögerte Lichtemission einiger in der Kernphysik gebräuchlicher Szintillatoren wurde im Bereich von 0,05 μsec bis 400 μsec mit einer neuen Meßmethode bestimmt. Untersucht wurden:
a) Flüssiger Szintillator, b) Plastik-Szintillator, c) Anthrazen, d) NaJ(Tl), e) CsJ(Tl).

Zur Anregung der Szintillatoren wurden periodisch wiederholte RÖNTGEN-Impulse von 0,05 μsec Dauer benutzt. Die Messung der Lichtintensität erfolgte durch eine direkte Strommessung mit einem Photomultiplier, welcher durch elektronische Steuerungen nur für Zeitintervalle von 0,05 μsec effektiv empfindlich gemacht wurde. Die gemessenen Abklingkurven der verzögerten Lichtemission wurden in eine Summe von Exponentialfunktionen zerlegt, deren Abklingzeiten und relative Lichtintensitäten in bezug auf den Hauptimpuls bestimmt wurden.

Da bisher nur wenige und unvollständige Angaben über die verzögerte Lichtemission von Szintillatoren im Mikrosekundenbereich bekannt sind, ist es das Ziel dieser Untersuchungen, mit einer neuen Meßmethode, welche die Schwierigkeiten früherer Methoden umgeht, genaue Messungen der zeitlich verzögerten Lichtemission von Szintillatoren im Bereich von 0,05 bis 400 μsec durchzuführen.

Die Existenz einer verzögerten Lichtemission, welche noch nach dem Abklingen der Hauptkomponente vorhanden ist, wurde 1950 von CROSS¹, BELCHER², FREEDMAN, SMALLER und MAY³ bei verschiedenen Szintillatoren nachgewiesen. Die ersten quantitativen Messungen der verzögerten Lichtemission verschiedener Szintillatoren wurden 1952 von JACKSON und HARRISON⁴ veröffentlicht. Weitere verbesserte Mes-

* Göttinger Dissertation 1959.

** Jetzige Anschrift: INTERATOM, Internationale Atomreaktorbau GmbH., Bensberg/Köln.

¹ W. G. CROSS, Phys. Rev. 78, 185 [1950].

² E. H. BELCHER, Nature, Lond. 166, 742 [1950].

³ M. FREEDMAN, B. SMALLER u. J. MAY, Phys. Rev. 77, 759 [1950].

⁴ J. A. JACKSON u. F. B. HARRISON, Phys. Rev. 89, 322 [1952].