

Hierzu ist die Bestimmung der Neutralgasdichte notwendig, die sich aus der Streuintensität im Winkelbereich oberhalb 10^{-2} rad ermitteln läßt.

Beide Verfahren zur Bestimmung von Ladungsträgerdichten in Gasentladungsplasmen beruhen auf der Rutherford-Streuung an freien Ionen und Elek-

tronen, die zu starken Abweichungen der Streuverteilung am Plasma von der am Neutralgas im Bereich der Kleinwinkelstreuung führt.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium aus ERP-Mitteln in dankenswerter Weise gefördert.

Experimentelle Untersuchung der Ausheilprozesse von Strahlenschäden, die durch 14 MeV-Neutronen bei 77 °K in Germanium entstehen

DIETER WOLF

Institut für Reine und Angewandte Kernphysik der Universität Kiel
Kiel, Olshausenstraße 40–60

(Z. Naturforsch. 25 a, 1417—1427 [1970]; eingegangen am 19. Mai 1970)

Investigation of the annealing processes in germanium irradiated at 77 °K with 14 MeV neutrons

n- and p-type Germanium at 77 °K has been irradiated by 14 MeV-neutrons and subsequently annealed. The results are compared with those obtained from reactor irradiated materials.

The observed changes of Hall-constant and electrical resistivity of n- and p-type Ge can be described by the disordered regions model.

In p-Ge the disordered regions decay by isochronal annealing between 77 °K and 230 °K. This process is superposed by the process of the creating and the decay of a type of defect that has also been observed after electron irradiation.

After reactor-neutrons irradiation n-Ge shows a reverse annealing between 100 °K and 150 °K. In this temperature interval no steady state annealing effects have been observed after 14 MeV-neutrons. It is suggested that during each annealing stage vacancies diffuse out of the defect zones and are trapped by small defect clusters in reactor irradiated n-Ge. In 14 MeV irradiated material nearly no such small clusters are present, so the vacancies diffuse until they are retrapped by the disordered regions. The process of back diffusion can be measured. It obeys an exponential law. Between 150 °K and 230 °K after either type of irradiation a reverse annealing takes place. It is suggested that in this annealing interval the defects of the disordered regions become divacancies.

1. Einleitung

Da ein atomistisches Modell für ein Verständnis der in Halbleitern durch radioaktive Strahlung erzeugten Dauerschäden erst in der Bildung begriffen ist, muß auf experimentellem Wege eine möglichst umfangreiche Sammlung von Fakten über die makroskopischen Verhaltensweisen der bestrahlten Materialien erarbeitet werden. Dabei tritt die Frage auf, in welcher Art sich neutroneninduzierte Defekte durch Temperatureinflüsse verändern und inwiefern Neutronen unterschiedlicher Energiespektren unterschiedliche Defekte erzeugen.

In diesem Zusammenhang wurde Germanium vom n- und vom p-Leitungstyp bei 77 °K mit monoenergetischen 14-MeV-Neutronen bestrahlt und die Änderungen von Hall-Konstante und elektrischem

Widerstand gemessen. Im Anschluß an die Bestrahlung wurden die Proben isochron in 10 °K- bis 50 °K-Stufen bis zu einer Maximaltemperatur von ca. 400 °K getempert. Die Ergebnisse wurden mit früher durchgeföhrten Messungen^{1, 2} an reaktorbestrahltem Material verglichen.

2. Experimentelle Einrichtungen und Methoden

2.1. Proben

Aus Kristallstücken, die nach Szochalsky in Wasserstoffatmosphäre aus Graphit-Tiegeln gezogen waren, wurden mit einer Diamant-Bronzescheibe Quader von ca. $2 \times 2 \times 20$ mm³ geschnitten. Nach Ätzung in CP 4 wurden an die Proben bei 400 °C Kontakte für Potential- und Hall-Effekt-Messungen legiert^{1, 2}. Die n-Proben waren mit Antimon und die p-Proben mit Gallium dotiert. Die Zahl der Versetzungslien (Ätzgruben-

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. WOLF, Institut für Reine und Angewandte Kernphysik der Universität Kiel, Außenstelle Stohl, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60.

¹ D. WOLF, Diplomarbeit, Kiel 1965.

² G. LAUTZ u. D. WOLF, Atomkernenergie 11, 457 [1966].



Probe	Typ	ρ (300 °K) [$\Omega \text{ cm}$]	ρ (77 °K) [$\Omega \text{ cm}$]	A_H (77 °K) [cm^3/As]	μ_H [cm^2/Vs]	n, p [cm^{-3}]
N IV	n	10	1,2	$2,8 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{14}$
N V	n	10	1,3	$2,6 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^{14}$
TD 201/I	n	10	0,95	$1,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^{14}$
N VI	n	2	0,38	$4,5 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{15}$
NP	n	60	3500	—	$3 \cdot 10^4$	10^{11}
P I	p	15	1,1	$2,9 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{14}$
VK 7/395	p	30	1,7	$3,6 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^{14}$
P III	p	20	1,7	$4,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{14}$
N VII	n	10	1,3	$2,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^{14}$

Tab. 1. Elektrische Daten der Proben.

dichte) war bei allen Proben kleiner als 2000 cm^{-2} . Eine Probe (NP) bestand aus versetzungsfreiem, undotiertem Germanium. Sie war n-leitend. Da eine Inversion des Leitungstyps durch Bestrahlung geplant war, wurde die Probe mit p-Kontakten (In-Sn-Lotmaterial) versehen.

Tabelle 1 enthält die aus Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen an unbestrahlten Proben ermittelten Probendaten. Dabei ist ρ der spezifische elektrische Widerstand, A_H die Hall-Konstante und $\mu_H = A_H / \rho$ die Hall-Beweglichkeit. n bzw. p ist die Ladungsträgerkonzentration. Bei allen magnetischen Messungen beträgt das Magnetfeld 1120 Oe.

2.2. Bestrahlung und Temperung

Die Proben wurden bei 77 °K mit monoenergetischen 14-MeV-Neutronen bestrahlt.

Der Neutronenfluß betrug an der Stelle der Probe einige $10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Er wurde mit Hilfe von zwei Rem-Countern gemessen, die über Cu-Folien-Aktivierung geeicht waren³.

Die Probe befand sich in einem lichtdichten Aluminiumgehäuse, das für die Temperungsuntersuchungen mit einer Heizdrähtwicklung versehen war (Abb. 1), und das in einem mit siedendem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß hing.

3. Meßergebnisse

3.1. Änderungen der Probenparameter durch Bestrahlung

Die Wirkung der Neutronenbestrahlung auf die elektromagnetischen Parameter der Proben ist in Tab. 2 zusammengefaßt. Dabei ist $\Delta n/n$ die Differenz der Ladungsträgerkonzentrationen vor und nach der Bestrahlung, dividiert durch den Wert vor der Bestrahlung. Entsprechendes gilt für die relative Änderung der Hall-Beweglichkeit. $\Delta n/\Phi$ gibt die Änderung der Trägerkonzentration pro integriertem

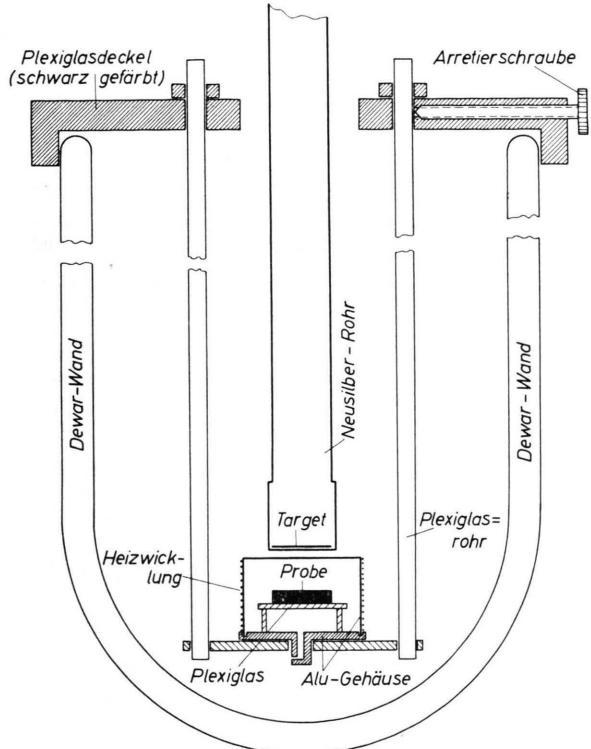


Abb. 1. Probenhalterung und experimentelle Anordnung für die Bestrahlung mit 14 MeV-Neutronen.

Neutronenfluß an (*carrier removal rate*). Bei sämtlichen Proben verringert sich die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit durch Bestrahlung. Der für n-Ge gefundene Wert $\Delta n/\Phi \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ stimmt recht gut mit Ergebnissen von CURTIS und CLELAND⁴ überein.

Auffallend ist die verhältnismäßig höhere Empfindlichkeit des p-Ge gegenüber Neutronenbestrahlung im Vergleich zu Bestrahlung mit hochenergeti-

³ D. WOLF, Dissertation, Kiel 1969.

⁴ O. L. CURTIS u. J. W. CLELAND, J. Appl. Phys. **31**, 423 [1960].

Probe	Typ	Trägerkonz. [cm ⁻³]	Dosis [10 ¹² nvt]	$\frac{\Delta n}{n}$ [%]	$\frac{\Delta \mu}{\mu}$ [%]	$\frac{\Delta n}{\Phi}$ [cm ⁻¹]	b_φ [%]	b_{AH} [%]	r_s [Å]	ψ [V]
N IV	n	$2,8 \cdot 10^{14}$	4	13,4	11,8	9	17,1	16,7	4300	0,6
N V	n	$2,7 \cdot 10^{14}$	2	6,7	6,8	8	9,1	8,9	4400	0,7
			6	16,5	16,5	7	22,3	20,4	4200	0,7
TD 201/I	n	$3,5 \cdot 10^{14}$	2	4,9	4,4	8	6,3	6,5	3900	0,7
N VI	n	$1,3 \cdot 10^{15}$	3	1,4	2,4	7	2,6	2,0	2400	0,7
P I	p	$2,2 \cdot 10^{14}$	2	4,8	2,1	4	4,6	6,3	3800	0,4
			3	4,3	3,0	3	4,9	5,7	3200	0,3
VK 7/395	p	$1,7 \cdot 10^{14}$	2	2,9	2,7	3	3,8	3,8	3300	0,2
P III	p	$1,4 \cdot 10^{14}$	2	3,1	2,9	3	5,3	4,2	3500	0,2
N VII	n	$2,7 \cdot 10^{14}$	2	4,8	4,3	7	8,1	8,6	4100	0,6

Tab. 2. Änderungen der elektrischen Parameter durch Bestrahlung mit 14-MeV-Neutronen bei 77 °K und daraus resultierende Werte für das „disordered-region“-Modell.

schen Elektronen. Während für Neutronenbestrahlung das Verhältnis der Entzugsraten $\Delta n/\Phi : \Delta p/\Phi \approx 8 : 3$ ist, findet man für 4,5-MeV-Elektronen $\Delta n/\Phi : \Delta p/\Phi \approx 5 : 0,3$ bei 78 °K^{5,6}.

Ferner sind in Tab. 2 Werte aufgeführt, denen eine Interpretation der Meßergebnisse über das Fehlbereichsmodell (disordered regions model)^{7,8} zu grunde liegt. Näheres siehe Kap. 4.1.

3.2. Temperungsuntersuchungen an p-Germanium

In den Darstellungen der Erholungsvorgänge durch isochrones Temperiern ist über der Temperatur-Temperatur ein Wert $f(\varrho)$ bzw. $f(A_H)$ aufgetragen. Dabei ist

$$f(\varrho) = \frac{\varrho_T - \varrho_{\text{vor}}}{\varrho_{\text{nach}} - \varrho_{\text{vor}}} \quad (1)$$

ϱ_T = spezifischer Widerstand bei 77 °K nach 10-minütiger Temperung auf der Temperatur T , ϱ_{vor} = spez. Widerstand vor bzw. unmittelbar nach ϱ_{nach} Bestrahlung.

Entsprechendes gilt für $f(A_H)$.

In Abb. 2 und 3 sind die Temperkurven für verschiedene p-Proben dargestellt. Durch den entsprechend Gl. (1) gewählten Maßstab zeigt sich, daß die Ergebnisse gut reproduzierbar sind. Es lassen sich mehrere Erholungsbereiche unterscheiden: Im ersten Bereich zwischen 100 °K und 140 °K findet eine „inverse Erholung“ statt; d. h. Widerstand und Hall-Konstante, die durch die Bestrahlung gewachsen sind, steigen weiterhin. Dann erfolgt zwischen 140 °K und 230 °K eine Erholung im Sinne einer

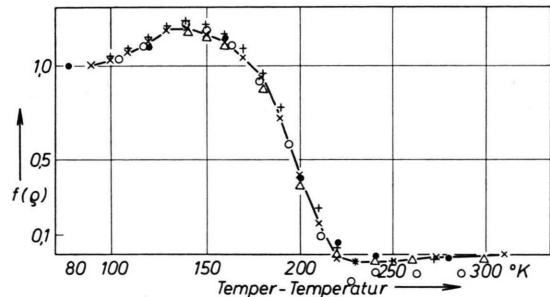


Abb. 2. Isochrone Temperung von bestrahltem p-Germanium. Meßgröße: Spez. Widerstand. ○ Probe PI erste Bestrahlung; × Probe PI zweite Bestrahlung; + Probe PI dritte Bestrahlung; △ Probe VK7/395; ● Probe PIII.

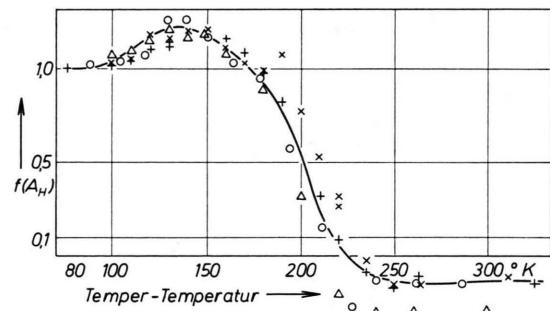


Abb. 3. Isochrone Temperung von p-Germanium. Meßgröße: Hall-Konstante. Symbole siehe Abb. 2.

Ausheilung der Defekte, wobei allerdings die Werte etwas über den Vor-Bestrahlungswert hinausschießen, was sich darin äußert, daß $f(\varrho)$ und $f(A_H)$ negativ werden. Nach Temperung oberhalb 230 °K bleiben ϱ und A_H annähernd konstant.

⁵ J. KORTRIGHT, Ph. D. Thesis, Purdue University 1963 (nicht veröffentlicht, zitiert von T. A. CALLCOT u. J. W. MACKAY, Phys. Rev. **161**, 698 [1967]).

⁶ M. PERŠIN, Period. Math. — Phys. Astron. (Jugoslawien) **20**, 277 [1965].

⁷ B. R. GOSSICK, J. Appl. Phys. **30**, 1214 [1959].

⁸ J. H. CRAWFORD u. J. W. CLELAND, J. Appl. Phys. **30**, 1204 [1959].

Für Abb. 4 wurde eine etwas andere Darstellung gewählt: Es wurde $p = 1/e A_H$ und $\mu = A_H/\varrho$ berechnet und daraus $f(p)$ und $f(\mu)$ gebildet. Auch in dieser Darstellung zeigen sich die Charakteristiken von

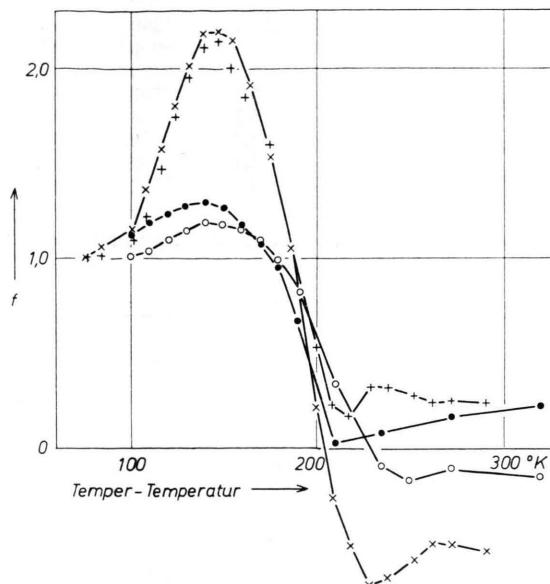


Abb. 4. Isochrone Temperung von p-Germanium nach Reaktor- und Beschleunigerbestrahlung. Parameter: Ladungsträgerkonzentration p und Beweglichkeit μ . $\times f(p)$ und $+ f(\mu)$ Reaktorneutronen, Probe VK7/395; $\circ f(p)$ und $\bullet f(\mu)$ 14 MeV-Neutronen, Probe PI.

Abb. 2 und 3. Zusätzlich läßt sich aber erkennen, daß es die Ladungsträgerkonzentration ist, die über den Vor-Bestrahlungswert hinausschießt, während die Beweglichkeit nicht vollständig ausheilt.

Zum Vergleich sind in Abb. 4 Meßergebnisse an reaktor-bestrahltem Ge eingetragen. Diese zeigen zwar die gleichen Erholungsbereiche, jedoch sind die Amplituden wesentlich intensiver.

Eine Probe wurde nach jeder Temperstufe mit einem Röntgen-Blitz von ca. 10^{11} Gamma/cm² belichtet (Röntgen-Blitzröhre „Febetron“ Modell 705), und vor und nach jedem Blitz wurde der 77 °K-Probenwiderstand gemessen. Durch den ersten Blitz nach jeder Temperstufe sank der Widerstand um einen gewissen Betrag. Weitere Blitze riefen keine zusätzlichen Änderungen hervor, es hatte sich offenbar bereits jeweils nach dem ersten Blitz ein Sättigungswert eingestellt. Erst nach der nächsten Temperstufe konnte wieder durch den Gammablitz die Leitfähigkeit geändert werden.

In Abb. 5 sind die so erhaltenen $f(\varrho)$ -Werte aufgetragen. Kurve a) enthält die Meßpunkte vor dem

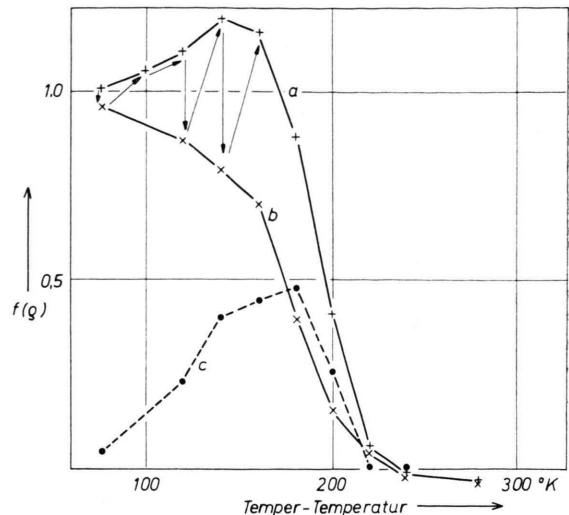


Abb. 5. Isochrone Temperung von p-Ge. Zusätzliche Belichtung der Probe durch Röntgen-Blitz zwischen den Temperstufen. Meßwerte bei 77 °K. a) Vor Blitz, b) nach Blitz. c = a - b. Die Pfeile deuten die zeitliche Reihenfolge der Meßpunkte an.

γ -Blitz, sie sind auch in Abb. 2 eingezeichnet. Da sie dort den gleichen Verlauf wie die übrigen Meßpunkte zeigen, ist anzunehmen, daß durch die nachfolgende Temperstufe die Wirkung des γ -Blitzes aufgehoben wird. Kurve b) zeigt die Meßwerte nach dem Blitz und Kurve c) die Differenz der Werte.

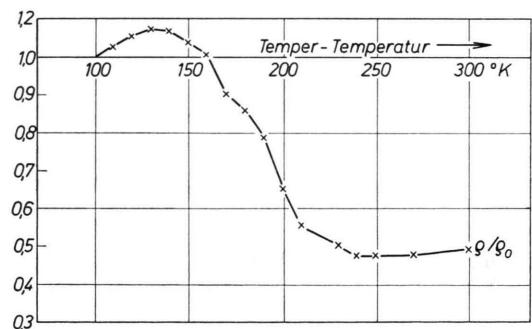


Abb. 6. Isochrone Temperung von undotiertem Germanium, das ursprünglich n-leitend war und durch die Bestrahlung invertiert wurde.

In Abb. 6 ist die isochrone Temperung von undotiertem Germanium dargestellt, das durch Bestrahlung p-leitend wurde. Vor der Bestrahlung hatte die Probe bei 77 °K eine Leitungselektronenkonzentration von ca. 10^{11} cm⁻³. Nach der Bestrahlung war die Probe p-leitend mit einer Löcherkonzentration $p = 9,7 \cdot 10^{12}$ cm⁻³ ($\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ nvt).

Die Temperkurve ist vergleichbar mit der Temperkurve von p-Material. Wegen der Invertierung des

Materials mußte für die Ordinate ein anderer Maßstab gewählt werden als bei den anderen Zeichnungen. Es ist ϱ_T der spezifische Widerstand bei 77°K nach Temperung auf der Temperatur T , und ϱ_0 ist der spezifische Widerstand nach der Bestrahlung vor Aufnahme der Temperungsuntersuchungen. Nach dem Tempern oberhalb 250°K ist $p = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

3.3. Temperungsuntersuchungen an n-Germanium

Bei der Untersuchung von n-Ge, das mit monoenergetischen 14-MeV-Neutronen bestrahlt wurde, traten Neben-Effekte auf, die an reaktorbestrahltem Material nur andeutungsweise zu beobachten waren und sich auf die Messung nicht störend auswirkten. Dieses waren langzeitliche Relaxationen, durch die nach dem Abkühlen von der Temper-Temperatur auf die Meßtemperatur (77°K) sich erst nach Stunden – in einigen Fällen Tagen – konstante Werte von ϱ und A_H einstellten. Auf diese Effekte soll unten noch weiter eingegangen werden.

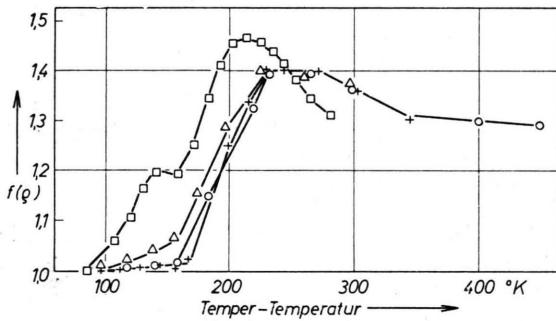


Abb. 7. Isochrone Temperung von n-Germanium. Meßgröße: spez. Widerstand. + Probe N IV; ○ Probe TD 201/I; △ Probe N VI; □ Probe TD 201/I nach Bestrahlung mit Reaktorneutronen^{1, 2}.

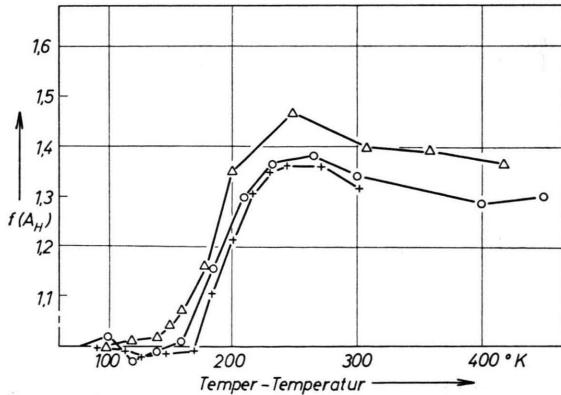


Abb. 8. Isochrone Temperung von n-Germanium. Meßgröße: Hall-Konstante. Symbole siehe Abb. 7.

In Abb. 7 und 8 sind die Endwerte über der Temper-Temperatur aufgetragen. Alle Proben zeigen ein gleiches Temperverhalten: nach 10-minütiger Temperung unterhalb 160°K treten kaum Veränderungen auf, dann findet zwischen 160°K und 240°K ein inverser Erholungsprozeß statt, während oberhalb 240°K eine Erholung im Sinne einer Ausheilung der Defekte eintritt.

In Abb. 7 ist zusätzlich für die Probe TD 201/I die Temperkurve nach Bestrahlung mit Reaktorneutronen dargestellt. Es ist nach Reaktorbestrahlung ein Erholungsprozeß unterhalb 150°K zu beobachten, was nach Bestrahlung mit 14-MeV-Neutronen offensichtlich nicht der Fall ist. Beiden Kurven gemeinsam ist die inverse Erholungsstufe oberhalb 160°K .

Die Proben wurden für das Tempern aus dem Flüssigkeitsbad gehoben und zum raschen Abkühlen auf die Meßtemperatur wieder in den flüssigen Stickstoff getaucht. Nach dem Eintauchen stellten sich bei den p-Proben und den unbestrahlten n-Proben innerhalb von 2–3 min die der Temperatur entsprechenden Widerstands- und Hall-Effektswerte ein. Auch bei den reaktorbestrahlten n-Proben konnte nach 5 min mit den Messungen begonnen werden. Bei den am Beschleuniger bestrahlten n-Proben hingegen war nach dem Eintauchen ein stetiges Absinken von ϱ und A_H zu beobachten, wobei sich die Werte asymptotisch einem Grenzwert näherten. Die Änderung der Werte war so stark, daß sich 15 min nach Eintauchen keine genauen Meßwerte aufnehmen ließen. Dennoch wurde dies versucht, um einen Vergleich mit reaktorbestrahltem Material zu bekommen.

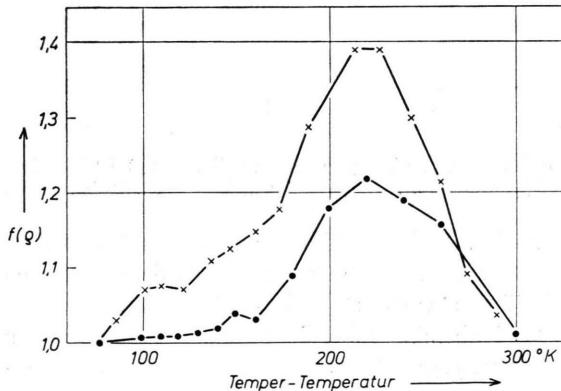


Abb. 9. Isochrone Temperung von n-Germanium. Meßwerte 15 min nach Abkühlung auf 77°K ; × Probe N II; ● Probe VK/222.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 9 dargestellt. Obwohl hier $f(\varrho)$ unterhalb 160°K nicht mehr konstant bleibt, weicht in diesem Bereich die Struktur der Kurve deutlich von der in Abb. 7 für reaktorbestrahltes Material dargestellten Kurve ab. Insbesondere tritt nicht der bei allen reaktorbestrahlten Proben deutlich messbare sattelpunktsähnliche Verlauf der Kurve bei 150°K auf.

Das Absinken von ϱ nach dem Eintauchen der Probe in das Flüssigkeitsbad läßt sich näherungsweise durch ein Exponentialgesetz der Form

$$\varrho = \varrho_0 e^{-t/\tau} + \varrho_\infty \quad (2)$$

beschreiben. Dabei ist t die Zeit nach dem Eintauchen der Probe in das Bad, und τ ist eine Zeitkonstante. ($\varrho_0 + \varrho_\infty$) und ϱ_∞ sind die Widerstandswerte für $t=0$ und $t=\infty$. In Abb. 10 ist zum Vergleich zu den vorherigen Abbildungen $f(\varrho_\infty)$ und $f(\varrho_0 + \varrho_\infty)$ aufgetragen. Dabei ist $f(\varrho_\infty)$ identisch mit dem $f(\varrho)$, das sich nach genügend langer Wartezeit einstellt (z. B. in Abb. 7); und $f(\varrho_0 + \varrho_\infty)$ ist aus dem Widerstandswert ermittelt worden, der sich nach Gl. (2) rechnerisch für den Zeitpunkt des Eintauchens der Probe ergibt.

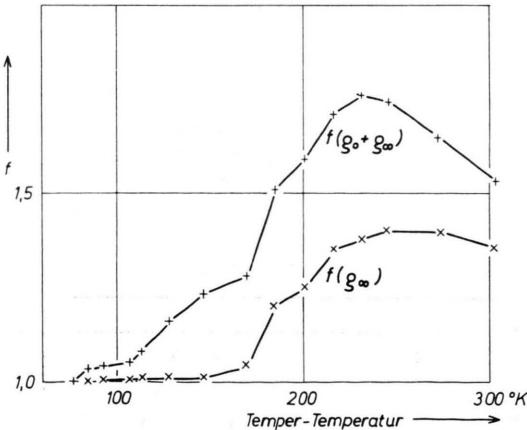


Abb. 10. Isochrone Temperung von n-Ge. $f(\varrho_\infty)$ ist identisch mit $f(\varrho)$ von Abb. 7. $f(\varrho_0 + \varrho_\infty)$ wurde nach Gl. (2) berechnet.

Ein Vergleich der Abb. 9 und 10 zeigt, daß nach Temperung unterhalb 160°K (nach dem Abkühlen auf 77°K) zunächst $f(\varrho) > 1$ ist, dann aber auf $f(\varrho) \approx 1$ absinkt, wobei die anfängliche Abweichung vom Wert $f(\varrho) = 1$ mit steigender Temperatur zunimmt. Insofern ergeben beide Abbildungen Übereinstimmung, indem die Werte von $f(\varrho)$ aus Abb. 9 zwischen die beiden Kurven von Abb. 10

passen. Oberhalb 220°K treten aber Differenzen auf: Die $f(\varrho)$ -Werte von Abb. 9 sind deutlich kleiner als die von $f(\varrho_\infty)$ aus Abb. 10. Während $f(\varrho_\infty)$ nahezu konstant bleibt, nähert $f(\varrho)$ sich dem Wert $f = 1$. Es muß also die Verweildauer der Proben auf 77°K zwischen den Temperstufen einen Einfluß auf die Erholungsvorgänge haben. Der zeitliche Abstand der Temperaturimpulse liegt für die Messung von Abb. 9 bei ca. 30 min und für Abb. 10 im Mittel bei 300 min.

Zur näheren Untersuchung dieser Vorgänge wurde eine Probe (N VII) nach der Bestrahlung ohne Zwischenstufen gleich auf 300°K erwärmt. Sie blieb auf dieser Temperatur 20 min und wurde dann wieder auf 77°K abgekühlt. Es ergaben sich Endwerte von $f(\varrho) = 1,43$ und $f(A_H) = 1,31$, die sich nach weiterer 40-h-Temperung auf Zimmertemperatur nicht mehr änderten. Sie sind vergleichbar mit den Werten, die sich nach den langen Wartezeiten entsprechend Abb. 7 und 8 einstellten.

In den Abb. 11 und 12 sind die nach Gl. (2) erhaltenen Werte von τ und ϱ_0/ϱ_∞ über der Temperatur aufgetragen. Alle Proben zeigen gleiches Verhalten: Sowohl τ als auch ϱ_0/ϱ_∞ steigen mit der Temperatur bis zu einem Maximalwert und sinken anschließend. Für τ liegt das Maximum zwischen 240°K und 300°K , während ϱ_0/ϱ_∞ (max) ziemlich einheitlich bei ca. 220°K liegt.

Nach Temperung oberhalb 350°K stellt sich, wie bei der unbestrahlten Probe, sofort ein Gleichgewichtswert ein, d. h., dann ist τ und /oder ϱ_0 gleich Null innerhalb der Meßgenauigkeit.

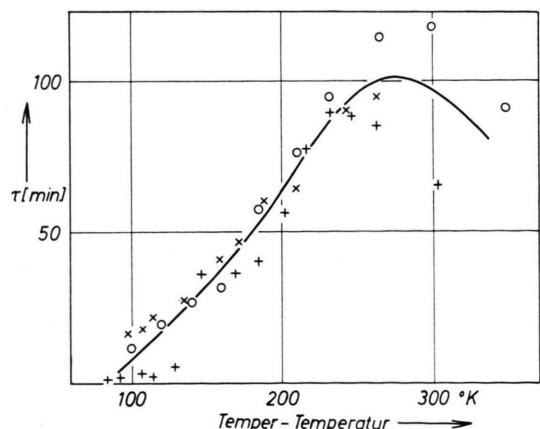


Abb. 11. Zeitkonstante τ in Abhängigkeit von der Temperatur. \times Probe N I; $+$ Probe N VI; \circ Probe TD 201/I.

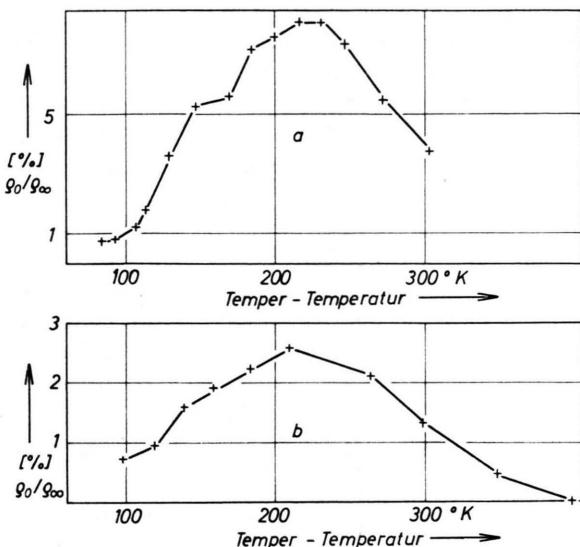


Abb. 12. Rechnerisch ermittelte Abweichung des Probenwiderstandes zur Zeit $t=0$ vom Endwert. a) Probe N IV; b) Probe TD 201/I.

4. Diskussion

4.1. Anwendung des „disordered regions“-Modells auf die Meßergebnisse

Die beobachteten, in Tab. 2 zusammengestellten Änderungen der Meßwerte durch Bestrahlung ohne Temperung lassen sich mit Hilfe des Fehlbereichsmodells^{7, 8} (disordered regions) erklären.

Dieses besagt, daß durch energiereiche Neutronen im Halbleiter lokale Bereiche hoher Defektkonzentrationen erzeugt werden. Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen⁹ haben diese Defektzonen im Mittel einen Radius $r_1 \approx 100 \text{ \AA}$. Man nimmt an, daß die Zonen im Innern die gleichen Eigenschaften haben wie halbleitendes Material, das mit sehr hohen Neutronendosen bestrahlt wurde. So wird z. B. Ge bei Zimmertemperatur p-leitend und Si eigenleitend. Nach KONOPLEVA und NOVIKOV¹⁰ wird Ge bei 77°K -Bestrahlung eigenleitend, deshalb sei im folgenden angenommen, daß nach 77°K -Bestrahlung in Ge die Zonen eigenleitend sind, d. h. eine äußerst geringe Ladungsträgerkonzentration besitzen.

Die Defektzone ist wegen der Potentialdifferenz zum ungestörten Gitter von einer Raumladungs-

schicht umgeben, in die die Ladungsträger nicht eindringen können und die weit in das ungestörte Gebiet hineinreicht. Sie habe im Mittel einen Radius r_2 .

Für die Beziehung zwischen r_1 und r_2 gilt näherungsweise^{7, 8}

$$r_2^3 = \frac{3 \varepsilon \psi}{e N} r_1, \quad (3)$$

(ε = Dielektrizitätskonstante des Ge, e = Elementarladung, ψ = Potentialdifferenz zwischen Defektzone und ungestörtem Gitter, N = Donatoren bzw. Akzeptorenkonzentration des ungestörten Gitters).

Durch die Bestrahlung mit schnellen Neutronen entstehen im Germanium elektrisch nichtleitende „Poren“ vom Radius r_2 . Diese nehmen vom gesamten Halbleiter-Volumen einen Bruchteil b ein, der sich wie folgt abschätzen läßt

$$b = \frac{4 \pi}{3} r_2^3 \Sigma \Phi \quad (4)$$

($\Sigma = 0,13 \text{ cm}^{-1}$ = makroskopischer Wirkungsquerschnitt für schnelle Neutronen in Ge, Φ = zeitintegrierter Neutronenfluß).

Seien ϱ und A_H Widerstand und Hall-Konstante des Ausgangsmaterials, so ergeben sich für das poröse Medium folgende Effektivwerte¹¹

$$\begin{aligned} A_{H\text{eff}} &= A_H \frac{1+b/2}{1-b}, \\ \varrho_{\text{eff}} &= \varrho \frac{1-b/4}{1-b}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die gemäß Gl. (5) ermittelten Werte von b sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dabei resultiert b_o aus der Messung des Widerstands vor und nach der Bestrahlung und b_{AH} entsprechend aus der Hall-Konstante.

b_o und b_{AH} stimmen bei den einzelnen Proben recht gut überein, obwohl sie nach unterschiedlichen Meßmethoden gewonnen wurden. Hierin ist eine Bestätigung des Fehlbereichsmodells zu sehen. Bemerkenswert ist, daß auch bei den p-Proben diese Übereinstimmung von b_o und b_{AH} zu verzeichnen ist, da bisher in der Literatur nur von Fehlbereichen in n-Ge die Rede war. Man kann also annehmen, daß in p-Ge wie in n-Ge bei 77°K Fehlbereiche durch Neutronenstrahlung entstehen.

Über Gl. (4) läßt sich nun r_2 bei bekanntem Neutronenfluß berechnen. Die in Tab. 2 zusammenge-

⁹ M. BERTOLOTTI, Radiation Effects in Semiconductors, herausgegeben von F. L. Vook, New York 1968, p. 311.

¹⁰ R. F. KONOPLEVA u. S. R. NOVIKOV, Sov. Phys., Solid State 6, 819 [1964].

¹¹ H. J. JURETSCHKE, R. LANDAUER u. J. A. SWANSON, J. Appl. Phys. 27, 838 [1956].

faßten Werte stimmen mit den Beobachtungen anderer Autoren größtenteils überein^{8,9}.

Die Werte für die Potentialdifferenz ψ wurden nach Gl. (3) errechnet unter der Annahme, daß $r_1 = 100 \text{ \AA}$ ist. Zumindest in n-Ge scheint ψ von der Ladungsträgerkonzentration n näherungsweise unabhängig zu sein.

4.2. p-Germanium

In elektronenbestrahltem p-Germanium wurde bei isochroner, ca. 10-minütiger Temperung zwischen ca. $100 \text{ }^\circ\text{K}$ und $200 \text{ }^\circ\text{K}$ ein Defekt beobachtet, den FLANAGAN und KLONTZ¹² als „Zwei-Zustands-Defekt“ bezeichneten.

Es handelt sich um eine Defektklasse, die unterhalb ca. $80 \text{ }^\circ\text{K}$ sowohl im neutralen als auch im einfach positiv geladenen Zustand stabil ist. Ist der Defekt neutral, so kann er durch Erwärmung auf $T \geq 100 \text{ }^\circ\text{K}$ ein Elektron abgeben und nach anschließender Abkühlung in diesem positiv ionisierten Zustand bleiben. Durch ionisierende Strahlung bei $T \approx 80 \text{ }^\circ\text{K}$ kann der Defekt sich dann wieder ein Elektron einfangen und neutral werden.

Dieser Defektklasse bildet sich zwischen ca. $100 \text{ }^\circ\text{K}$ und $150 \text{ }^\circ\text{K}$ und zerfällt oberhalb $150 \text{ }^\circ\text{K}$. Wenn man also p-Ge, das mit Elektronen bei $T \approx 80 \text{ }^\circ\text{K}$ bestrahlt wurde, tempert, so entsteht oberhalb $100 \text{ }^\circ\text{K}$ der „Zwei-Zustands-Defekt“ im positiv geladenen Zustand. Dies äußert sich in einer Verringerung der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration. Oberhalb $150 \text{ }^\circ\text{K}$ zerfällt der Defekt, d. h. p und μ vergrößern sich. Flanagan und Klontz fanden, daß das Entstehen und das Verschwinden dieser Fehlstellenart kinetisch nach einem Prozeß erster Ordnung verläuft. Dabei beträgt die Aktivierungsenergie für die Bildung des Defekts $E_1 = 0,1 \text{ eV}$ und für seine Vernichtung $E_2 = 0,4 \text{ eV}$. STAS' und SMIRNOV¹³ fanden die gleiche Reaktionsordnung, jedoch Aktivierungsenergien $E_1 = 0,19 \text{ eV}$ und $E_2 = 0,58 \text{ eV}$.

Wie in Kap. 3.2 beschrieben, zeigt neutronenbestrahltes p-Germanium ein ähnliches Verhalten. Die Temperaturkurven von Abb. 2–4 und Kurve a von Abb. 5 entsprechen der Bildung und dem Verfall des „Zwei-Zustands-Defekts“ im einfach positiv geladenen Zustand, während sich auf Kurve b in Abb. 5 der Defekt durch den bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ erfolgten

Röntgen-Blitz im neutralen Zustand befindet. Die Bildung und der Zerfall des (einfach positiv geladenen) Defekts geschieht, wie geprüft, nach einem Prozeß erster Ordnung, auch die ermittelten Aktivierungsenergien $E_1 = 0,07 \text{ eV}$ und $E_2 = 0,18 \text{ eV}$ stimmen größtenteils überein.

Es entsteht also in neutronenbestrahltem p-Germanium ein gleicher Defektklasse wie in elektronenbestrahltem Material. Wenn auch seine atomistische Struktur nicht bekannt ist, so muß es sich nach Flanagan und Klontz um einen Defekt handeln, der aus nur wenigen Komponenten besteht, z. B. aus einer Leerstelle und einem Zwischengitteratom.

Wegen des breiten Energiespektrums der Reaktor-neutronen, das alle Energien oberhalb 1 eV (Abschneidgrenze des üblicherweise benutzten Cadmium-filters) bis weit in den MeV-Bereich enthält, ist zu erwarten, daß nach Reaktorbestrahlung verhältnismäßig mehr Einzeldefekte im Kristall vorhanden sind als nach Bestrahlung mit monoenergetischen 14-MeV-Neutronen, da letztere vorwiegend Fehlbereiche erzeugen. Deshalb ist zu vermuten, daß in reaktorbestrahltem p-Ge der Zwei-Zustands-Defekt in höherer Konzentration auftritt als in 14-MeV-bestrahltem Material (bezogen auf den gleichen Neutronenfluß). Demnach müssen die normierten Größen $f(p)$ und $f(\mu)$ an reaktorbestrahltem p-Ge höhere Maximalwerte (bei $150 \text{ }^\circ\text{K}$) vorweisen als an beschleunigerbestrahltem. Wie in Abb. 4 ersichtlich, ist dies auch der Fall.

Oberhalb $150 \text{ }^\circ\text{K}$ verhält sich neutronenbestrahltes Ge anders als elektronenbestrahltes; denn die Defektausheilung erfolgt nach Elektronenstrahlung nicht in dem Maße wie nach Neutronenstrahlung. Dies ist am Beispiel des $f(\varrho)$ in Abb. 13 schematisch dargestellt. Deshalb muß man annehmen, daß in neutronenbestrahltem Material dem Prozeß der Bildung und des Zerfalls des Zwei-Zustands-Defekts ein weiterer Prozeß überlagert ist.

Wenn man nun annimmt, daß in p-Ge Fehlbereiche entstehen, wie dies nach den Meßergebnissen plausibel erscheint, so ist zu vermuten, daß diese im Temperaturbereich $77 \text{ }^\circ\text{K} < T \leq 230 \text{ }^\circ\text{K}$ zerfallen.

Dieser Zerfall muß nicht ein Zerfließen der Defektklasse in einzelne Bruchstücke sein. Es genügt, wenn durch Umordnung der Defekte im Inneren der

¹² T. M. FLANAGAN u. E. E. KLONTZ, Phys. Rev. **167**, 789 [1968].

¹³ V. F. STAS' u. L. S. SMIRNOV, Sov. Phys. Semiconductors **2**, 1147 [1969].

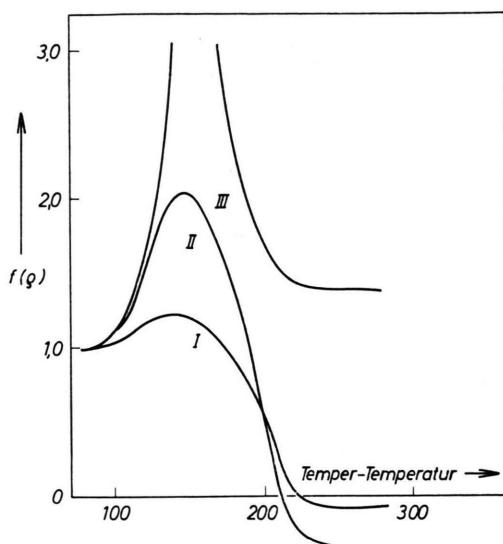


Abb. 13. Schematische Darstellung der isochronen Temperaturkurven an p-Germanium nach verschiedenen Bestrahlungsarten. I: 14 MeV-Neutronen; II: Reaktorneutronen; III: 3 MeV-Elektronen.

Zonen sich die Potentialdifferenz derart verringert, daß die isolierenden Raumladungszonen verschwinden.

Da Bestrahlung von p-Ge mit Neutronen bei Zimmertemperatur eine Erhöhung der p -Konzentration zur Folge hat¹⁴ (solange $p < 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), während sich bei Zimmertemperatur und 6-MeV-Elektronen die Löcherkonzentration kaum ändert oder sogar etwas sinkt¹⁵, ist anzunehmen, daß sich die Defekte der Fehlbereiche in Akzeptoren verwandeln. Dann entstehen lokale Bereiche hoher Leitfähigkeit, wodurch sich die negativen Werte von $f(p)$ oberhalb 220 °K erklären (Abb. 4), während $f(\mu)$ positiv bleibt.

4.3. n-Germanium

Über Strahlenschäden in n-Germanium liegt wesentlich mehr Literatur vor als über solche in p-Germanium. Dennoch ist die Situation recht unübersichtlich, und es ist sehr schwierig, zu einer atomistischen Deutung zu gelangen, die allen Meßergebnissen widerspruchsfrei gerecht wird.

Im Gegensatz zu p-Ge zeichnen sich am n-Ge kaum Parallelen zwischen elektronen- und neutronenbestrahltem Material ab. Für die Aufstellung

eines Modells zur Deutung der Messungen dürfen aber an elektronenbestrahltem Material gewonnene Kenntnisse nicht unberücksichtigt bleiben. Es wird deshalb von folgenden, z. Tl. stark vereinfachten Voraussetzungen ausgegangen:

i) Zwischen 77 °K und Zimmertemperatur sind nur isolierte Zwischengitteratome I_1 und Einzel-Leerstellen V_1 beweglich. Alle anderen Defekte einschließlich der Fremdatome bleiben starr auf ihrem Platz.

ii) Die Zwischengitteratome verschwinden sofort nach ihrer Entstehung bei 77 °K, indem sie substituierte Fremdatome auf Zwischengitterplätze versetzen oder in Versetzungen oder Oberflächen sich ablagern. Die Leerstellen diffundieren mit einer Aktivierungsenergie $E_m \approx 0,2 \text{ eV}$ durch den Kristall. Sie bilden Komplexe untereinander oder mit substituierten Fremdatomen oder lagern sich an andere Strahlungsdefekte an, oder sie verschwinden durch Rekombination mit Zwischengitter-Fremdatomen.

iii) Nach einer 77 °K-Bestrahlung sind, zumindest nach genügend langer Wartezeit, im Kristall keine I_1 , V_1 und auch keine einfachen Frenkel-Defekte vorhanden.

iv) Elektronen mit $1 \text{ MeV} \leq E_{\text{kin}} \leq 5 \text{ MeV}$ hinterlassen bei 77 °K nur Defekte, bestehend aus 2 bis 3 Elementen. 14-MeV-Neutronen rufen hauptsächlich nur die in Kap. 4.1 beschriebenen Fehlbereiche hervor. Reaktorneutronen lassen zusätzlich alle Zwischengrößen von Defektkomplexen entstehen.

v) Die Defektzone eines Fehlbereichs enthält bei 77 °K (vor dem Beginn jeglicher Temperung auf $T > 77 \text{ °K}$) Leerstellen und Zwischengitteratome. Diese bilden ihrerseits Unterstrukturen, die man als kleinere Defektkomplexe $I_n V_m$ ansehen kann. Wegen der hohen Beweglichkeit der Zwischengitteratome wird im allgemeinen $m > n$ sein.

Nun sei angenommen, daß bei jedem Temper-Schritt an neutronenbestrahltem n-Ge kleinere Komplexe der Defektzonen aufbrechen. Dadurch werden Leerstellen beweglich. Man kann sich dies z. B. so vorstellen, daß innerhalb eines Defektkomplexes ein Zwischengitteratom mit einer benachbarten Leerstelle rekombiniert. Dadurch wird die den Komplex stabilisierende Verspannung des Gitters aufgehoben, und die verbliebenen Partner werden frei. Die I_1 verschwinden sofort, und die V_1 diffundieren z. Tl.

¹⁴ J. W. CLELAND, J. H. CRAWFORD JR. u. J. C. PIGG, Phys. Rev. **99**, 1170 [1955].

¹⁵ A. H. KALMA, J. C. CORELLI u. J. W. CLELAND, J. Appl. Phys. **37**, 3913 [1966].

aus der Defektzone hinaus, sofern sie sich nicht an andere Defekte anlagern.

Die Defektzone ist also von einer Wolke von Leerstellen umgeben. Makroskopisch äußert sich dies in einer Vergrößerung des elektrischen Widerstandes. Es ist in erster Näherung

$$\varrho \sim b \sim \Sigma \Phi \frac{4\pi}{3} r_2^3 = \Sigma \Phi \frac{4\pi \varepsilon}{e} \cdot \frac{\psi r_1}{N_D}. \quad (7)$$

Wenn man annimmt, daß r_1 festbleibt, so bewirkt die Anwesenheit der V_1 außerhalb der Defektzone eine effektive Verkleinerung von N_D , da die Donatoren durch (Leerstellen-) Akzeptoren kompensiert werden. In der Abschätzung (7) ist dann N_D durch $(N_D - N_V)$ zu ersetzen, wobei N_V eine effektive Akzeptorendichte ist.

Nach der Rückkühlung der Probe auf 77 °K wird die Erzeugung der V_1 (und der I_1) unterbrochen. Die noch freien Leerstellen werden weiterdiffundieren, bis sie einem der unter (ii) genannten Prozesse unterlaufen.

Nun sind zwei Extremfälle zu unterscheiden:

Ist die Dichte der unbeweglichen Störstellen, an die sich die V_1 anlagern können, außerhalb der Defektzone groß, so werden die aus der Zone herausdiffundierten V_1 quantitativ von diesen Haftstellen eingefangen. Nach dem Abkühlen auf 77 °K sind dann keine Relaxationserscheinungen zu beobachten. Dies wäre der Fall in reaktorbestrahltem Material, da hier außer den Fehlbereichen eine Vielzahl kleiner Defekte vorhanden ist.

Im anderen Extremfall ist die Zahl der Haftstellen außerhalb der Defektzone vernachlässigbar klein. Wird nun durch Abkühlung auf 77 °K die Produktion freier Leerstellen unterbrochen, bietet die Defektzone selbst die einzige Anlagerungsmöglichkeit für die V_1 .

Man kann annehmen, daß diese Rückdiffusion um so länger dauert, je größer der mittlere Radius r_z einer Leerstellenwolke außerhalb der Defektzone ist.

Sicher ist (wegen der oben beschriebenen Donatorenkompensation) die nach Gl. (2) in Kap. 3.3 ermittelte Größe ϱ_0/ϱ_∞ ein Maß für r_z . Wie in Abb. 12 ersichtlich, steigt ϱ_0/ϱ_∞ zunächst mit der Temperatur. Dies ist zu erwarten, da mit zunehmender thermischer Energie mehr Leerstellen freiwerden und während der Temper-Periode auch weiter diffundieren können. Oberhalb 220 °K haben

sich die Defekte der Defektzone schon weitgehend stabilisiert, so daß die V_1 -Produktion nachläßt, woraus sich das Absinken von ϱ_0/ϱ_∞ in diesem Bereich erklärt. Nach Temperung oberhalb 350 °K entstehen keine Einzelleerstellen mehr.

Wie im Anhang gezeigt wird, läßt sich der Prozeß der Rückdiffusion näherungsweise durch ein Exponentialgesetz beschreiben. Die Zeitkonstante

$$\tau = \frac{(r_z - r_1)^2}{\pi^2 D} \quad (16)$$

ist abhängig von der Diffusionskonstanten D und von r_1 und r_z . Es wird angenommen, daß r_1 sich im Verlauf der Temperung nur unwesentlich ändert. Bei konstantem r_1 ist τ nur von r_z abhängig. Da ϱ_0/ϱ_∞ nach den obigen Überlegungen als Maß für r_z genommen werden kann, wird der gleichsinnige Verlauf von ϱ_0/ϱ_∞ (Abb. 12) und τ (Abb. 11) qualitativ verständlich.

Mit Hilfe des bisher entwickelten Modells läßt sich auch erklären, weshalb unterhalb 150 °K in reaktorbestrahltem Ge Erholungsvorgänge beobachtet werden und nach 14-MeV-Strahlung nicht. Wenn die herausdiffundierten V_1 außerhalb der Defektzone eingefangen werden, bleibt die Donatorenkompensation erhalten. Da mit jeder Temperstufe mehr Donatoren kompensiert werden, steigt der Widerstand der Probe irreversibel an.

Die inverse Erholung zwischen 150 °K und 230 °K läßt sich als Umstrukturierung der Defekte innerhalb der Defektzone in einen stabileren Zustand deuten. Nach STEIN¹⁶ findet hier ein kinetischer Prozeß zweiter Ordnung statt. Nach CHENG und LORI¹⁷ bestehen in Si die Defektzonen aus Doppel leerstellen, V_2 . Deshalb ist anzunehmen, daß in diesem Temperbereich Defektkomplexe $I_n V_m$ in großer Zahl aufbrechen. Dadurch wird die Dichte der V_1 innerhalb der Zone so groß, daß sie in Wechselwirkung treten und sich zu V_2 zusammenschließen. Doppel leerstellen sind bis zu sehr hohen Temperaturen stabil, daher ist es erklärlich, daß die Fehlbereiche erst nach 12-stündiger Temperung bei 730 °K ausheilen⁹.

Elektronisch geschieht in diesem Temperbereich der gleiche Prozeß wie im p-Germanium: Die ursprünglich eigenleitenden Defektzonen verwandeln sich in Zonen vom p-Leitungstyp. Während dies in dem einen Fall zum Abbau der Raumladungszonen

¹⁶ H. J. STEIN, J. Appl. Phys. **31**, 1390 [1960].

¹⁷ L. J. CHENG u. J. LORI, Phys. Rev. **171**, 856 [1968].

führt, ergibt sich im anderen Fall eine Vergrößerung derselben.

Der Autor ist Herrn Prof. Dr. E. BAGGE sehr dankbar für die Möglichkeit, diese Untersuchungen durchführen zu können. Der Fraunhofergesellschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Anhang

Rechnerische Abschätzungen zur Leerstellendiffusion

Nach 10-minütiger Temperung habe sich außerhalb der Defektzone des Fehlbereichs eine gewisse Leerstellenverteilung $N(r)$ eingestellt. In diesem Moment, zur Zeit $t=0$, werde die Probe auf 77 °K abgekühlt und die Leerstellenproduktion unterbrochen. Die Defektzone (Radius r_1) bilde nun eine ideale Senke für die Leerstellen, d. h.

$$N = 0 \quad \text{für } r \leq r_1 \text{ und alle } t > 0. \quad (\text{A } 1)$$

Der äußere mittlere Radius der Leerstellenwolke sei r_z . Es sei r_z so gewählt, daß bei $r=r_z$ die Leerstellenkonzentration klein gegen die Konzentration aller Gitterfehler ist und bleibt. Es sei daher

$$N = 0 \quad \text{für } r \geq r_z \text{ und alle } t > 0. \quad (\text{A } 2)$$

Die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \Delta N \quad (\text{A } 3)$$

(D =Diffusionskonstante, Δ =Laplace-Operator)

läßt sich in dem vorliegenden kugelsymmetrischen Fall unter Berücksichtigung der Randbedingung (A 1) lösen mit dem Ansatz

$$N(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{\sin[k_n(r-r_1)]}{r} e^{-D k_n^2 t}. \quad (\text{A } 4)$$

Dabei sind die α_n und die k_n den Anfangs- und Randbedingungen anzupassen. Unter Berücksichtigung von (A 2) folgt

$$\sin[k_n(r_z - r_1)] = 0$$

und

$$k_n = \frac{n \pi}{r_z - r_1}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Man erhält in erster Näherung für die Zeitkonstante der Rückdiffusion

$$\tau = \frac{1}{D k_n^2} = \frac{(r_z - r_1)^2}{\pi^2 D}. \quad (\text{A } 5)$$

Untersuchung alter Luftproben aus Salzen des deutschen Zechsteins

H. D. FREYER und K. WAGENER

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich
und Lehrstuhl für Biophysik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 1427–1430 [1970]; eingegangen am 16. Juli 1970)

Samples of sylvinite, halite and kieserite of the German Zechstein formation have been analyzed for the content of atmospheric components. The gas contents are of the order of 10^{-3} cm³ NTP/g salt. N₂, O₂, Ar, CO₂, CH₄, H₂ and sometimes H₂S have been analyzed. Obviously, all gases are molecularly dispersed in the crystal lattice and, probably, have been in equilibrium with the corresponding components solved in the solution. On this basis it seems to be possible to obtain quantitative data on the atmospheric composition at the time of the salt formation.

1. Einleitung

Die Veränderungen in der Zusammensetzung der Erdatmosphäre im Verlaufe geologischer Zeiten sind noch weitgehend ein Gebiet von Spekulationen; insbesondere gilt das bezüglich des zeitlichen Ablaufes der wesentlichen Epochen, die man vermutet¹. Die Entwicklung des Sauerstoffpartialdrucks ist dabei ohne Zweifel sehr eng mit der Entfaltung der Biosphäre verknüpft gewesen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. D. FREYER, Institut für Physikal. Chemie, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

Die nächstliegenden Fragen betreffen die Hauptkomponenten der Atmosphäre, d. h. das Sauerstoff/Stickstoff-Verhältnis. Aber auch subtilere Fragestellungen, wie z. B. nach dem O-18-Gehalt im Luftsauerstoff, sind von erheblichem Interesse, nachdem man erkannt hat, daß darin (z. Z. erst unvollständig verstandene) Feinheiten des Sauerstoffzyklus zum Ausdruck kommen². Die bisherigen Aussagen zur Entwicklung der Sauerstoffatmosphäre auf Grund geochemischer Befunde (z. B. der Ablagerung von

¹ H. D. HOLLAND, Geol. Soc. Amer., Buddington, Vol. 1962, 447.

² Vgl. etwa G. A. LANE u. M. DOLE, Science 123, 574 [1956].