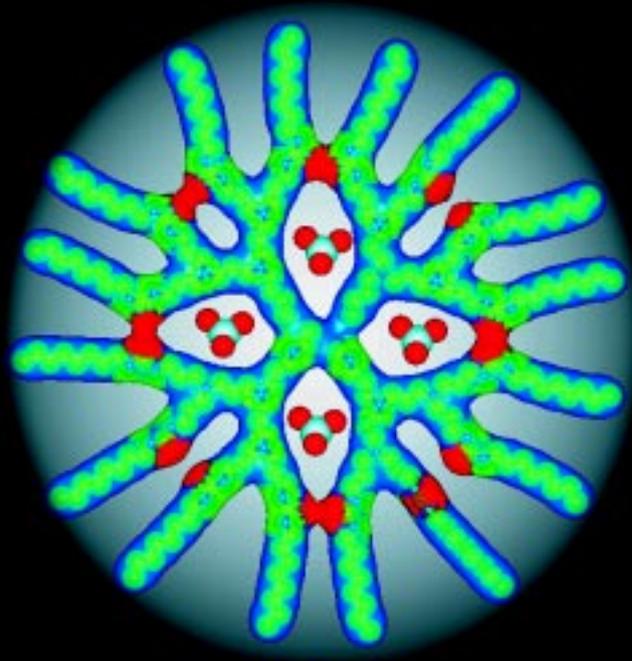


ERGEBNISSE





Ein weit verzweigtes Transportsystem

Radiomarkierte intelligente Nanomoleküle für die Krebstherapie

Holger Stephan¹, Hartmut Spies¹, Bernd Johannsen¹,
Karsten Gloe², Uwe Hahn³ und Fritz Vögtle³

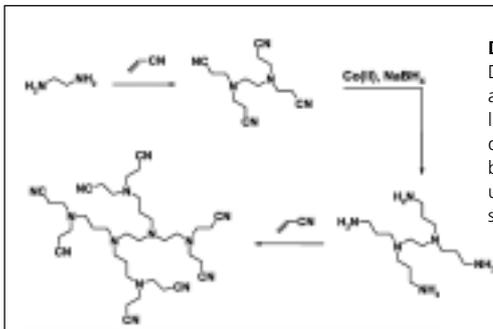
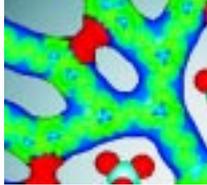
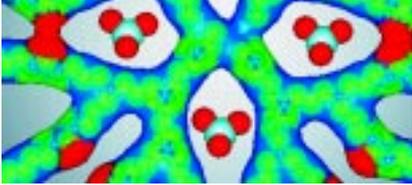
¹Institut für Bioanorganische und Radiopharmazeutische Chemie

²Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden

³Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn

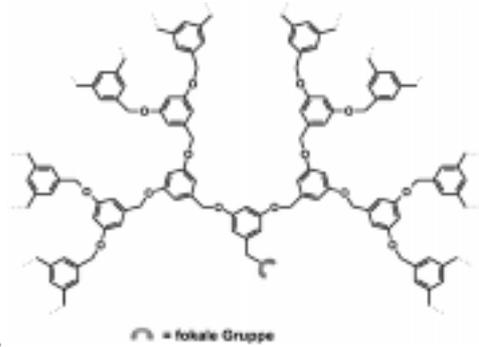
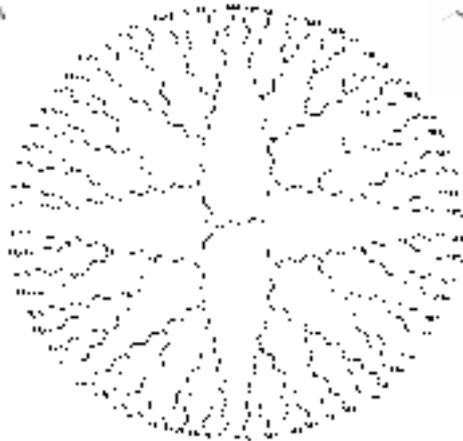
Weltweit werden jährlich zehn Millionen Neuerkrankungen an Krebs diagnostiziert, und diese Zahl wird sich in den nächsten zwanzig Jahren noch verdoppeln [1]. Noch immer sind die Therapieerfolge bei einigen aggressiven Tumoren oder generell im fortgeschrittenen Stadium der Krankheit sehr begrenzt. Eine der großen Herausforderungen an die Medizin im 21. Jahrhundert besteht daher in der weiteren Vervollkommnung der Krebstherapie. Die Behandlung von Krebs erfolgt in der Regel durch einen chirurgischen Eingriff, durch externe Strahlentherapie oder Chemotherapie. Doch es gibt auch andere Möglichkeiten. Bei bestimmten Tumoren ist beispielswei-

se eine so genannte Radionuklidtherapie besonders wirksam. Bekanntestes Beispiel dafür ist die Behandlung von Schilddrüsenkarzinomen mit Iodid-131. Da sich Iod vor allem in der Schilddrüse anreichert, kann die Strahlung des Radionuklids dort direkt auf den Tumor einwirken. Ein weiteres viel versprechendes Konzept bei der Krebsbehandlung ist die Radioimmunotherapie. Hierbei werden Radionuklide an tumorsuchende Antikörper oder Fragmente von Antikörpern gekoppelt. Mit den Antikörpern gelangen die Radionuklide zum Tumor, wo die radioaktive Strahlung ihre zellzerstörende Wirkung entfalten kann. Gesundes Gewebe wird dabei weitgehend geschont.



Syntheschema zur Herstellung von Kaskadenmolekülen: Durch Umsetzung einer Verbindung mit zwei reaktiven Endgruppen (Diamin) mit einem ungesättigten Nitril gelangt man zu einem Molekül mit vier Nitrilgruppen, aus dem durch einen nachfolgenden Reduktionsschritt die entsprechende Verbindung mit vier reaktiven Aminogruppen entsteht. Durch Wiederholung (repetitive Strategie) der Syntheschritte ist es möglich, Moleküle mit der jeweils doppelten Anzahl an reaktiven Endgruppen zu erzielen. So erzeugt man Generation für Generation (1. Generation: vier Endgruppen, 2. Generation: acht Endgruppen, 3. Generation: sechzehn Endgruppen...). Zunächst wurde für diese Verbindungsklasse der Begriff Kaskadenmoleküle eingeführt.

Dendrimermolekül der 5. Generation: Ein Dendrimer mit Polyamin-Grundgerüst. Es ist auf dem divergenten Syntheseweg zugänglich und weist 64 reaktive Aminogruppen an der Peripherie auf. Solche Moleküle werden bereits im Kilogramm-Maßstab hergestellt und sind auch mit Hydroxyl- oder Carbonsäuregruppen auf der Oberfläche käuflich.



Dendronmolekül der 3. Generation: Auf dem konvergenten Syntheseweg gelangt man zu Dendrons mit einer Polyetheraryl-Struktur, die beispielsweise bei der Entwicklung von künstlichen Enzymsystemen eine Rolle spielen [3].

In dem Zusammenhang gewinnt in jüngster Zeit eine neue Klasse chemischer Verbindungen an Bedeutung, die so genannten Dendrimere. Begonnen hat die Dendrimerchemie mit der Beschreibung von Kaskadenmolekülen – stark verzweigte baumartige Moleküle – im Jahre 1978 [2]. Eine zunächst verhaltene, aber nunmehr stürmische Entwicklung eines neuen Arbeitsgebietes war die Folge. Aus der Molekülarchitektur hat man die heute gebräuchliche Bezeichnung Dendrimer (griechisch: dendron = der Baum, meros = der Teil) für diese Stoffklasse abgeleitet.

Die Idee, Moleküle mit perfekter Verzweigung und einer bestimmten Anzahl funktioneller Gruppen aufzubauen, haben verschiedene Forschergruppen mit dem Ziel aufgegriffen, neue Materialeigenschaften zu erzeugen und damit vielfältige Anwendungsgebiete zu erschließen. In der Zwischenzeit haben sich sowohl die Synthesekunst als auch die Charakterisierungsmethoden verbessert, sodass Wissenschaftler zielgerichtet Struktur und Funktion solcher Moleküle einstellen können.

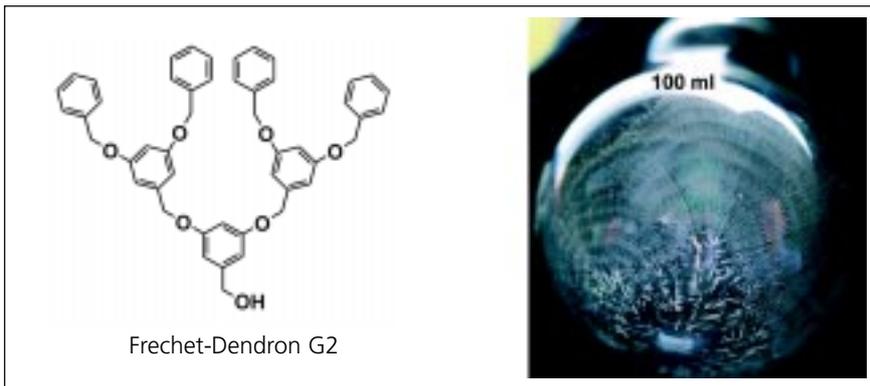
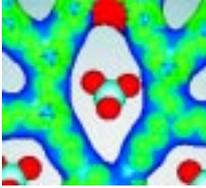
Für die Synthese der Dendrimer gibt es zwei verschiedene Konzepte. Zum einen geht man von einem Kernmolekül aus und ordnet darum herum von innen nach

außen Verzweigungseinheit für Verzweigungseinheit an (divergenter Weg). Auf diese Weise gelangt man beispielsweise zu Molekülen mit einem Polyamin-Grundgerüst. Eine weitere Möglichkeit, perfekt verzweigte Moleküle zu entwickeln, ergibt sich daraus, einzelne Äste (Dendrons), ausgehend von fokalen Gruppen, aufzubauen. In einem abschließenden Schritt kann man dann die Äste mit Hilfe dieser fokalen Gruppen mehrfach an einen gewünschten Kernbaustein heften (konvergenter Weg). Die erhaltenen Dendrimermoleküle weisen eine faszinierende Ästhetik auf und erinnern uns dabei an bekannte Struk-

turen aus unserem Leben – Korallen, Nervenzellen, ja sogar Bonsai sind ähnlich fein verzweigt. Mit etwas Glück erhält man sogar bei der Herstellung derartiger Moleküle im Laborkolben makroskopische Strukturen, die der Struktur auf molekularer Ebene entsprechen. Aufgrund vielfältiger Strukturvariationen, die sich sowohl für den Aufbau des Grundgerüsts als auch für die Modifizierung der Peripherie ergeben, lassen sich die Eigenschaften von Dendrimeren für die verschiedensten Anwendungsgebiete maßschneidern. Zu einem der attraktivsten Forschungsfelder gehört dabei zweifellos die Medi-



Beispiele aus dem täglichen Leben mit einer typischen Dendrimerstruktur: Nervenzelle (Foto links: Science 1999, 283, 1924); Bonsai (Mitte); Koralle (rechts).



Kristallisationsmuster, das bei der Herstellung eines so genannten *Frechet-Dendrons* der 2. Generation in einem 100-ml-Kolben entstand.

zin mit Anwendungen in Diagnostik und Therapie. Entwicklungsarbeiten zu neuen hochauflösenden Kontrastmitteln für die Abbildung von Blutgefäßen sowie zu synthetischen Impfstoffen und zu Arzneimitteltransportsystemen auf der Basis von Dendrimern sind im Gange [4]. Darüber hinaus sind Dendrimere als Enzym- und Liposomenmodelle sowie im Hinblick auf die Entwicklung synthetischer Zellen für die Molekular- und Zellbiologie interessant.

Knäuel oder Stäbchenform?

In Abhängigkeit von Art und Generation der verwendeten Verzweigungseinheiten sowie der an der Peripherie aufgepfropf-

ten Molekülteile überstreichen Dendrimere einen Größenbereich zwischen einem und zehn Nanometern (millionstel Millimeter). Niedrige Generationen haben eher eine flache seesternartige Form. Mit zunehmender Anzahl der Generation nehmen sie dann eine kugelige Gestalt an, und insbesondere in physiologischer Umgebung stabilisieren sie sich zu einem kompakten Knäuel. Der Durchmesser eines Dendrimers mit Polyamin-Grundgerüst der 4. Generation liegt in Lösung etwas unter vier Nanometer, der der 5. Generation liegt etwas darüber [5]. Dendrimere ab der 6. Generation – die mittlerweile nahezu strukturperfekt herstellbar sind – ähneln in Größe und Gestalt Biomolekülen wie globulären Pro-

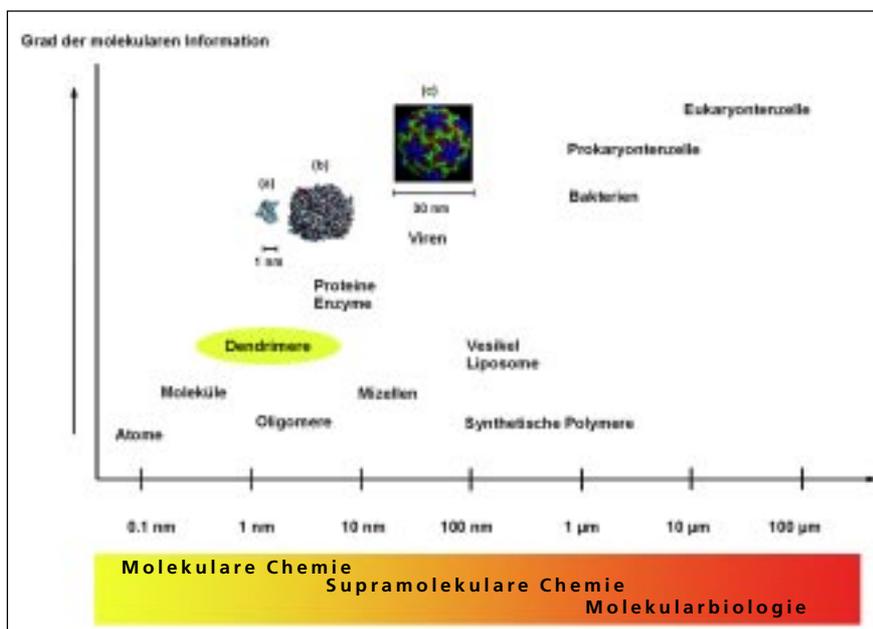
teinen und Enzymen. So erreicht man mit Dendrimern der 6. und 7. Generation die Größe und Gestalt von Hämoglobin (etwa sechs Nanometer), dem wichtigsten, mit der Atmung verbundenen Protein des Menschen.

Wir sind inzwischen auch in der Lage – durch den Einsatz von speziellen Kernmolekülen – die Gestalt der Dendrimere zu variieren. So müssen Dendrimere nicht mehr unbedingt eine kugelige Gestalt haben, sie können auch Stäbchenform aufweisen. Diese Form ist in der Natur ebenfalls weit verbreitet und tritt beispielsweise bei Bakterien oder Viren auf. Durch geschickte chemische Modifizierung an der Dendrimeroberfläche gelingt es weiterhin, einzelne Dendrimere zu stabilen Molekülverbänden zusammenzuschließen. Sie gruppieren sich unter bestimmten Bedingungen ohne äußeres Zutun, durch Selbstorganisation.

Somit können wir Strukturen erzeugen, die der Größe von Viren oder Liposomen entsprechen. Im Vergleich zu Bakterien oder einer menschlichen Zelle sind die derzeitigen Dendrimere beziehungsweise deren Molekülverbände allerdings sehr klein. Damit besitzt diese Stoffklasse ideale Größe und Eigenschaften, um sie zum Transport von Wirkstoffen in verschiedene Regionen des Körpers einzusetzen.

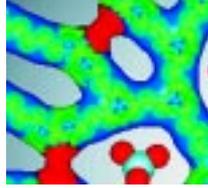
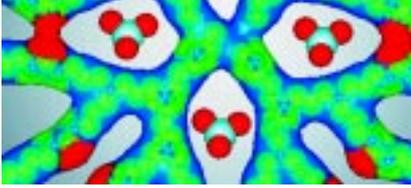
Dendrimere für die Krebstherapie?

Dendrimere mit einer positiven Oberflächenladung bilden hinreichend stabile Assoziate mit negativ geladenen Genen beziehungsweise der DNA aus. Sie können diese in eine Zelle und sogar bis in den Zellkern transportieren. Arbeiten an solchen nichtviralen Transportsystemen sollen es möglich machen, heilende Gene in kranke Zellen einzuschleusen [6]. Die Gentherapie ist ein hoffnungsvoller Ansatz, um zukünftig den Krebs zu besiegen.



Dimensionshierarchie von Atomen über Moleküle bis zu biologischen Zellen in Abhängigkeit vom Grad der molekularen Information.

(a – Polypropylenamin-Dendrimere der 3. Generation, b – Desoxyhämoglobin, c – Rhinovirus)



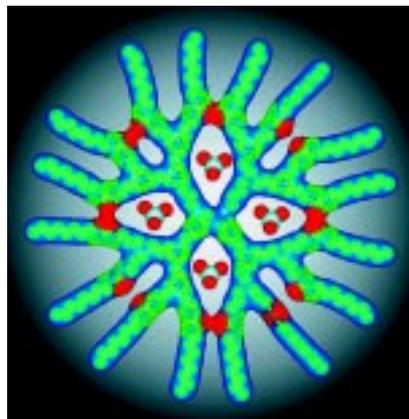
Eine weitere Möglichkeit bietet die Neutroneneinfangtherapie. Hierzu benötigt man Cluster-moleküle, die eine möglichst große Anzahl von Isotopen mit einem hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen aufweisen. Dazu gehören beispielsweise Bor-10 und Gadolinium-157. Heute sind Dendrimere bekannt, die 80 Bor- beziehungsweise über 250 Gadoliniumatome pro Molekül aufnehmen können [7, 8]. Nach einer Deponierung im Tumorgewebe müssen die Verbindungen mit einem externen Neutronenstrahl aktiviert werden. Erst dann erzeugen sie eine für das kranke Gewebe letale Strahlungsenergie.

Wir verfolgen einen anderen Weg, und zwar wollen wir eine hohe zelltoxische Strahlung direkt vor Ort bringen. Um das zu erreichen, packen wir radioaktive Moleküle fest in Dendrimere ein. Gleichzeitig modifizieren wir die Dendrimeroberfläche so, dass sie sich spezifisch in einem Tumorgewebe anreichert. Für eine derartige Anwendung sind hochwirksame Radionuklide notwendig, die beim Zerfall Partikel aussenden und Halbwertszeiten im Bereich einiger Stunden bis wenige Tage aufweisen. Es soll also genügend Zeit für die Herstellung der Verbindungen zur Verfügung stehen. Um die Strahlenbelastung zu minimieren, müssen auf der anderen Seite die Radionuklide in relativ kurzer Zeit in stabile Folgeprodukte übergehen.

Wir haben die Radioisotope Kupfer-64 und Rhenium-188 mit Halbwertszeiten von etwa dreizehn beziehungsweise sieben Stunden ausgewählt. Neben der gewünschten Partikelstrahlung (Beta-Strahlung) senden diese Isotope gleichzeitig Gammastrahlung aus, die es mit Hilfe einer speziellen Kamera erlaubt, die Verteilung der Radioaktivität zu erfassen und bildlich darzustellen. Darüber hinaus sind die Isotope leicht verfügbar. Kupfer-64 können wir im instituts-eigenen Zyclotron herstellen. Für die Gewinnung von Rhenium-188 nutzen wir einen geeigneten Generator, der auch in Kliniken aufgestellt werden kann. Die unterschiedliche Eindringtiefe der Strahlung in das Gewebe – etwa 0,2 Millimeter für Kupfer-64 und 11 Millimeter für Rhenium-188 – gestattet eine breite Anwendung für Tumore verschiedener Größe.

Maßgeschneidertes Nichts

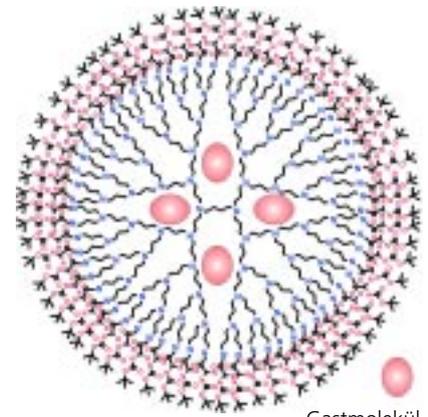
Da Dendrimere definierte Hohlräume ausbilden, bieten sie die Möglichkeit, radioaktive Gastmoleküle einzulagern. Diese Eigenschaft haben wir uns zunutze gemacht und unter anderem harnstoffhaltige Dendrimere mit einem Polyamin-Grundgerüst entwickelt und eingesetzt. Die Verbindungen sind unter physiologischen Bedingungen im Inneren positiv geladen und können demzufolge negativ geladene Moleküle aufnehmen. So ist es möglich, das therapeutisch relevante Radionuklid Rhenium-188 in seiner stabilsten Form als Anion zu binden.



Computermodell eines harnstoffhaltigen Dendrimers der 3. Generation mit vier eingeschlossenen Perrhenat-Anionen.

Bei unseren Experimenten haben wir mit der Erhöhung der Generation verschiedene Abhängigkeiten festgestellt: Ein Dendrimer der 3. Generation kann bis zu vier Perrhenat-Anionen im Hohlraum aufnehmen. Untersuchungen an einem Dendrimer der 4. Generation haben gezeigt, dass bis zu acht Anionen im Hohlraum angeordnet sind. – Je höher die Generation, um so mehr Anionen können die Dendrimere aufnehmen; gleichzeitig steigt auch die Bindungsstärke.

Im Tierversuch konnten wir nachweisen, dass der Organismus harnstoffhaltige Dendrimere gut verträgt und die Verbindungen eine günstige Bioverteilung aufweisen. Jedoch sind die elektrostatischen Wechselwirkungen noch zu schwach, um im Körper die radioaktiven Gastmoleküle am Dendrimer hinreichend stabil



Gastmolekül

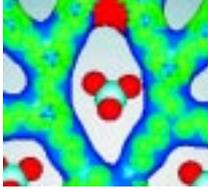
Dendritische Box mit eingeschlossenen Gastmolekülen.

zu binden. Hierzu ist ein weiterer Schritt notwendig.

Eine holländische Forschergruppe hat so genannte dendritische Boxen entwickelt, die beispielsweise Farbstoffmoleküle fest im Inneren des Dendrimers einschließen [9]. Dazu werden die negativ geladenen Farbstoffmoleküle durch das positiv geladene Polyamingerüst des Dendrimers gebunden. Anschließend pflöpfen die Wissenschaftler an der Peripherie des Dendrimers kovalent besonders voluminöse Aminosäurebausteine auf. Der Einschluss ist so stabil, dass erst nach Kochen in Salzsäure und dem damit verbundenen Abbau der Pflöpfe die Farbstoffmoleküle freigesetzt werden können. Dendritische Boxen dieser Struktur sind allerdings aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht für einen Einsatz unter physiologischen Bedingungen geeignet. Wir wollen nun versuchen, dendritische Boxen mit bioverträglichen Pflöpfen zu entwickeln, die radioaktive Gastmoleküle stabil einschließen und gleichzeitig einen zielgerichteten Transport in vivo ermöglichen.

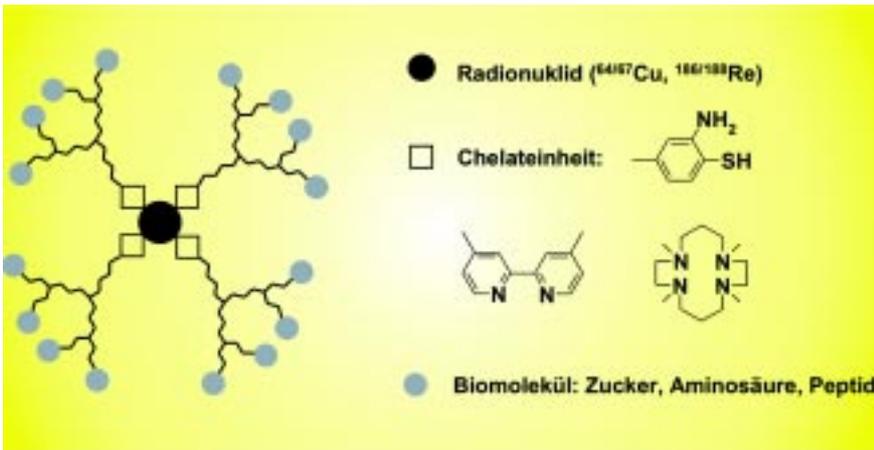
Umhüllte radioaktive Metalle

In biologischen Systemen binden metallhaltige Proteine das Metall durch eine komplexierende Einheit in ihrem Zentrum, außen herum sind Aminosäureketten angeordnet. Beispielsweise wird das Eisen im Hämoglobin durch einen Porphyrin-Ring komplexiert und ist von mehreren hundert Aminosäuren von der Umgebung abgeschirmt.

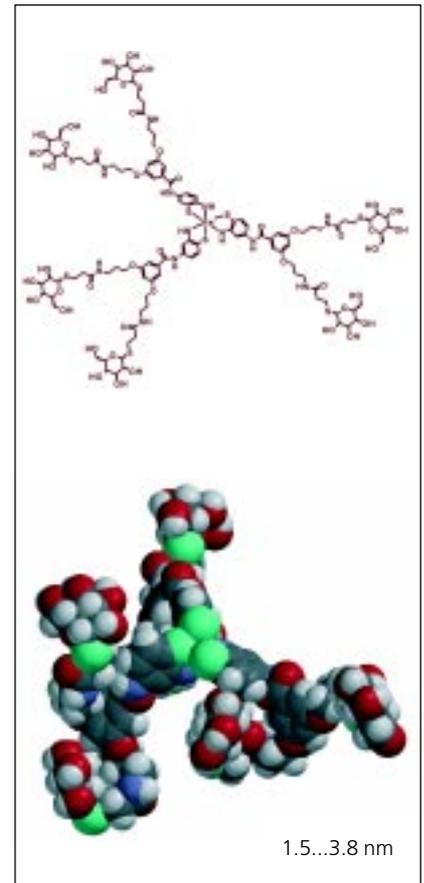


Die Nachahmung dieses häufig genutzten Konzepts erscheint besonders aussichtsreich im Hinblick auf ein festes Verpacken von radioaktiven Metallen. Daher wollen wir in analoger Weise die radioaktiven Isotope Kupfer-64 und Rhenium-188 mit Hilfe starker Chelatbildner fest binden und um dieses Kernmolekül Verzweigungseinheiten plazieren, die an der Oberfläche Biomoleküle wie Zucker, Aminosäuren und Peptide enthalten. Die Biomoleküle sollen eine Anreicherung im Tumorgewebe bewirken. Gegenwärtig arbeiten wir an rheniumhaltigen Dendrimeren mit sechs Glucosemolekülen an der Peripherie.

Die Herstellung weiterer Metallodendrimerer und die Charakterisierung ihres Verhaltens im sowie außerhalb des Körpers ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die uns in den folgenden Jahren beschäftigen wird. Dazu ist die Zusammenarbeit von Experten aus unterschiedlichen Fachdisziplinen wie der klassischen Chemie, der supramolekularen Chemie (Chemie von Molekülverbänden auf der Basis von nichtkovalenten intermolekularen Wechselwirkungen) und der Molekularbiologie unerlässlich. Eine enge Kooperation des FZ Rossendorf mit der TU Dresden, der Universität Bonn, der TU Bergakademie Freiberg und dem Institut für Polymerforschung Dresden soll zum Gelingen dieses Vorhabens beitragen.



Konzeption für die Entwicklung nanoskopischer Dendrimerer mit eingekapselten Radionukliden für die Radioimmuntherapie.



Rheniumhaltiges Dendrimer der 1. Generation mit sechs Glucosemolekülen an der Peripherie.

Die Arbeiten werden vom Sächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst gefördert.

Literatur

- [1] S. Plesničar, A. Plesničar: Cancer: A Reality in the Emerging World, *Semin. Oncol.* 2001, 28, 210-216.
- [2] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle: „Cascade“- and „Nonskid-Chain-like“ Synthesis of Molecular Cavity Topologies, *Synthesis* 1978, 155-158.
- [3] S. Hecht, J. M. J. Frechet: Dendritische Einkapselung von aktiven Zentren, *Angew. Chem.* 2001, 113, 76-94.
- [4] vgl. M. Fischer, F. Vögtle: Dendrimerer: vom Design zur Anwendung – ein Fortschrittsbericht, *Angew. Chem.* 1999, 111, 934-955; K. Inoue: Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, *Progr. Polym. Sci.* 2000, 25, 453-571.
- [5] D. Pötschke, M. Ballauf, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle: Analysis of the Structure of Dendrimerer in Solution by Small-Angle Neutron Scattering using Contrast Variation, *J. Appl. Cryst.* 2000, 33, 605-608.
- [6] M. Weber: Neue Techniken zum Gentransfer in Eukaryontenzellen, *Nachr. Chem.* 2000, 48, 18-23.
- [7] B. Qualmann, M. M. Kessels, H.-J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut, L. Moroder: Synthese Bor-reicher Lysindendrimerer zur Proteinmarkierung in der Elektronenmikroskopie, *Angew. Chem.* 1996, 108, 970-973.
- [8] H. Kobayashi, S. Kawamoto, T. Saga, N. Sato, T. Ishimori, J. Konishi, K. Ono, K. Togashi, M. Brechbiel: Avidin-dendrimer-(1B4M-Gd)₂₅₄: A Tumor-Targeting Therapeutic Agent for Gadolinium Neutron Capture Therapy of Intraperitoneal Disseminated Tumor Which Can Be Monitored by MRI, *Bioconjugate Chem.* 2001, 12, 587-593.
- [9] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer: Encapsulation of Guest Molecules into a Dendritic Box, *Science* 1994, 266, 1226-29.



Hydrodynamische Auffahrunfälle

Ein einfaches Prinzip zur Vermeidung von Druckstößen in Rohrleitungen

Horst-Michael Prasser¹, Andreas Dudlik² und Stefan Schlüter²

¹Institut für Sicherheitsforschung

²Fraunhofer-Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT

Bremsen quietschen, von hinten heranrasende Fahrzeuge krachen in eine immer weiter anwachsende Wand aus Schrott. Die auftretenden hohen Kräfte falten die stolzesten Karossen zu Knäuel zusammen als wären sie aus Pappe. Glücklicherweise, der da unbeschadet herauskommt. Das passiert bei einem Auffahrunfall, wenn sich dem Verkehr unerwartet ein Hindernis entgegenstellt und abgebremst werden muss – schneller als es die Bremsen hergeben. Physikalisch wird Bewegungsimpuls in Kraft umgesetzt – in Kraft, die die Autos deformiert und so den Schaden verursacht. In Rohrleitungen geht es nicht viel anders zu, wenn eine strömende Flüssigkeit beispielsweise durch ein Ventil schnell gebremst wird. Nur, dass die „Autobahn“ hier

noch viel dichter befahren ist. Eine unvorstellbare Anzahl von Molekülen rast ohne jeden Sicherheitsabstand dahin. Am Absperrventil ist dann Schluss; der Fluss wird gestoppt, und der Druck steigt plötzlich an. Die Moleküle, die von hinten kommen, fahren auf – genauso wie Autos auf der Autobahn. Das Ergebnis ist eine Druckwelle, die sich entgegen der anfänglichen Strömungsrichtung mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet. Je nach Höhe des Drucks können Dichtungen bersten, die Rohrleitung platzt, oder das Ventil wird zerstört. Größere Flüssigkeitsmassen, die plötzlich ihre Geschwindigkeit oder ihre Bewegungsrichtung ändern, rütteln an der Rohrleitung und lassen sie von den Auflagern springen.



Störfall mit Schadstoffemission

Was dann passiert, ist, je nachdem, was da strömt, entweder ein Chemiestörfall mit Gefahrstoffemissionen in die Umwelt, ein Brand oder, bei glimpflichem Verlauf, einfach nur der Verlust der Anlage und teurerer Produktionsausfall. Aus diesem Grunde suchen Betriebsingenieure, denen die Risiken des schnellen Absperrens von Rohrleitungen bekannt sind, nach pragmatischen Methoden zur Vermeidung von Druckstößen. Das kann zum Beispiel ein verzögertes Schließen beziehungsweise Öffnen von Armaturen oder eine stärkere Auslegung der Leitungen und Halterungen sein.

Doch diese Maßnahmen muten bei genauem Hinsehen eher wie Notlösungen an: Die Verstärkung von Bauteilen verteuert die Anlage, es ist also immer erstrebenswert, den Druckstoß von vornherein zu verhindern. Fest ausgelegte Sicherheitseinrichtungen haben jedoch den Nachteil, dass sie bei wechselnden Betriebsbedingungen nicht immer optimal angepasst sein können. Auch ist es schwierig, alle zu erwartenden Betriebszustände von Anfang an vorherzusehen und die entsprechenden Sicherheitssysteme zu planen. Die Strömungsvorgänge können sich schon bei vergleichsweise einfachen Anlagen durch das Zusammenspiel der Einflussgrößen Leitungsgeometrie (Länge, Profil und Lagerung), Grad der Vernetzung des Leitungssystems und der möglichen Abweichungen vom Normalbetrieb (Pumpenausfall, Notabsperren, Leckagen, Anfahrvorgänge) von Fall zu Fall stark unterscheiden. Daher ist hier Sicherheitstechnik gefragt, die sich von selbst den jeweils vorliegenden Randbedingungen anpasst, das heißt, die adaptiv funktioniert. Außerdem sollten sicherheitstechnische Zusätze möglichst zuverlässig sein, und dazu gehört, dass sie ohne Hilfsenergie auskommen. Daher bieten sich passive und natürlich kostengünstige Systeme zur Verhinderung der „Auffahrunfälle in Rohrleitungen“ an.

Flüssigkeiten lassen sich nicht ruckartig abbremsen: Bringt man die Strömung durch ein Ventil zum Stillstand, entsteht zunächst ein Druckstoß und einige Sekunden später ein Kavitationsschlag. Die Folge sind extrem hohe Belastungen, die auf Absperrarmatur und Rohrleitung wirken.

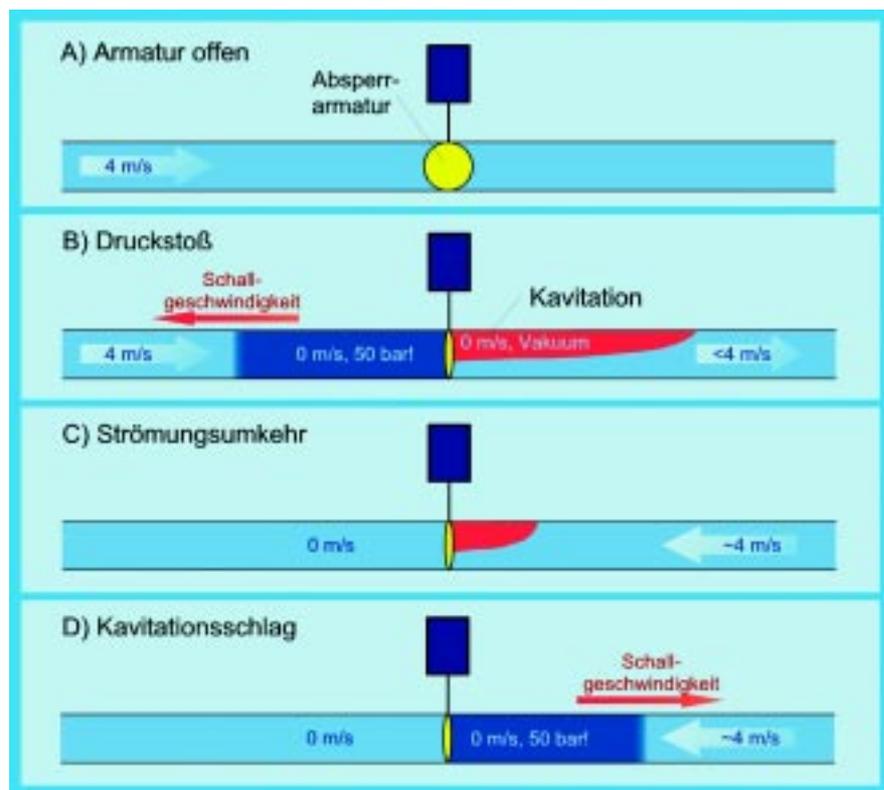
Doch was passiert eigentlich beim Schließen eines Ventils? – Es gibt deutliche Unterschiede im Verhalten der Flüssigkeit in der Rohrleitung vor und hinter der Absperrarmatur. Während sich das Abbremsen vor dem Ventil in kurzzeitigem Druckanstieg äußert, kommt es hinter der Armatur erst einmal zu einem Druckabfall. Nehmen wir ein Beispiel: Vor der Armatur kann der Druck in einer Stahlleitung, in der Wasser bei Umgebungstemperatur mit vier Metern pro Sekunde fließt, durch schnelles Absperrern auf fünfzig Bar ansteigen. Die resultierenden Kräfte, die auf einen Festpunkt wirken, können dabei die normalen Gewicht- und Reibungskräfte durchaus um das 100-fache übersteigen. Hinter der Absperrstelle fließt die Transportflüssigkeit, die das Ventil schon passiert hat, aufgrund ihrer Trägheit zunächst annähernd mit Ausgangsgeschwindigkeit weiter. Dabei sinkt der Druck hinter dem Ventil rasch ab. Wenn dann der Siededruck unterschritten wird, bilden sich großräumige, expandierende Dampfblasen. Der Druck hinter der Absperrstelle (Sättigungsdruck der Flüssigkeit) ist nun kleiner als am Ende der Leitung. Dadurch wird die Flüssigkeitsströmung verzögert und schließlich wieder zurück in Richtung

der Absperrstelle beschleunigt. – Es tritt Strömungsumkehr ein. Die vorher gebildeten Dampfblasen kondensieren schnell, die Flüssigkeit prallt auf die geschlossene Armatur. Das Resultat ist ebenfalls ein Druckstoß, der in diesem Fall Kavitationsschlag genannt wird.

Die Wirkung des Kavitationsschlages stromabwärts ist vergleichbar mit der des Druckstoßes stromaufwärts der Armatur, nur tritt der Kavitationsschlag meist erst einige Sekunden nach dem Schließen der Armatur auf. Da die beiden Arten von Druckstößen verschiedene Ursachen haben, mussten wir demzufolge auch unterschiedliche Methoden zu ihrer Vermeidung finden.

Ein in der Praxis durchaus übliches Herangehen, um Druckstöße zu verhindern, beruht auf der Verzögerung des Schließvorgangs der Armatur. Dazu kann man die Armatur mit einem Dämpfer ausstatten, der es ermöglicht, die Schließzeit fest einzustellen. Damit wird die Armatur langsam genug geschlossen, und der Druckstoß auf der Zulaufseite verschwindet.

Doch die erforderliche Schließzeit steigt mit zunehmender Länge der Zuleitung und mit steigender Fördermenge an und



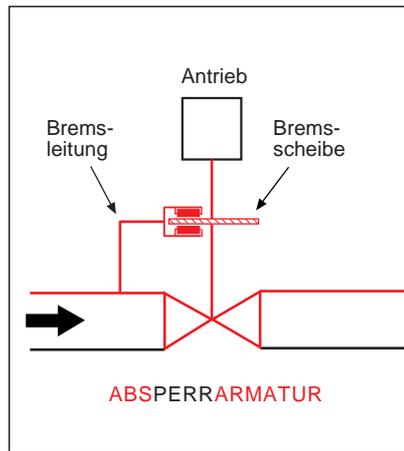


ist zudem noch von einigen weiteren Faktoren abhängig. Eine einmal eingestellte Schließzeit ist deshalb nicht immer optimal. Man denke an ein System mit mehreren Tanks, aus denen das Medium über unterschiedlich lange Leitungen zu einer Anlage oder einem Tankschiff gefördert wird – einmal über eine kurze, ein anderes Mal über eine lange Zuleitung. Um in allen Fällen Druckstöße ausschließen zu können, muss die sich aus der größten Zuleitungslänge ergebende Schließzeit eingestellt werden. Wenn man dann auf einen Behälter mit kürzerer Verbindungsleitung umschaltet, ist die Schließzeit unnötig groß. Bei einer Notabspernung würde so noch deutlich mehr Flüssigkeit durch die Leitung strömen, als bei einem optimierten Schließvorgang. Umgekehrt würde eine auf eine zu kleine Strömungsgeschwindigkeit ausgelegte Armatur bei Erhöhung der Fördermenge den Druckstoß nicht mehr verhindern.

Bremse stoppt Flüssigkeit

Wir haben das Problem gelöst, indem wir die Armatur – in unserem Fall handelte es sich um eine Schnellschlussklappe – mit einer Scheibenbremse ausgestattet haben. Die Scheibe wirkt direkt auf die Antriebswelle der Klappe. Der Bremszylinder wird nun mit der Rohrleitung vor der Armatur verbunden. Steigt der Druck in der Leitung an, wirkt die Druckerhöhung durch die Direktverbindung zwischen Zylinder und Leitung unmittelbar auf den Bremszylinder und die Bremscheibe. Auf diese Weise löst der Druckanstieg im Strömungsmedium selbst den Bremsvorgang aus. Wenn die Armatur beginnt, sich zu schließen, geschieht das durch eine Drehbewegung der Antriebswelle. Genau diese Bewegung wird von der Scheibenbremse gestoppt, wenn der Druck in der Rohrleitung zu hoch wird. Erst wenn der Druck wieder unter den Ansprechdruck der Bremse abfällt, setzt sich der Schließvorgang fort. Die neue Armatur wirkt somit ähnlich wie das Anti-Blockier-System im Auto – deshalb haben wir sie ABS-Armatur® genannt.

Eine Schnellschlussklappe mit Bremse haben wir in einer Versuchsleitung des Fraunhofer-Instituts Umwelt-, Sicherheits-,

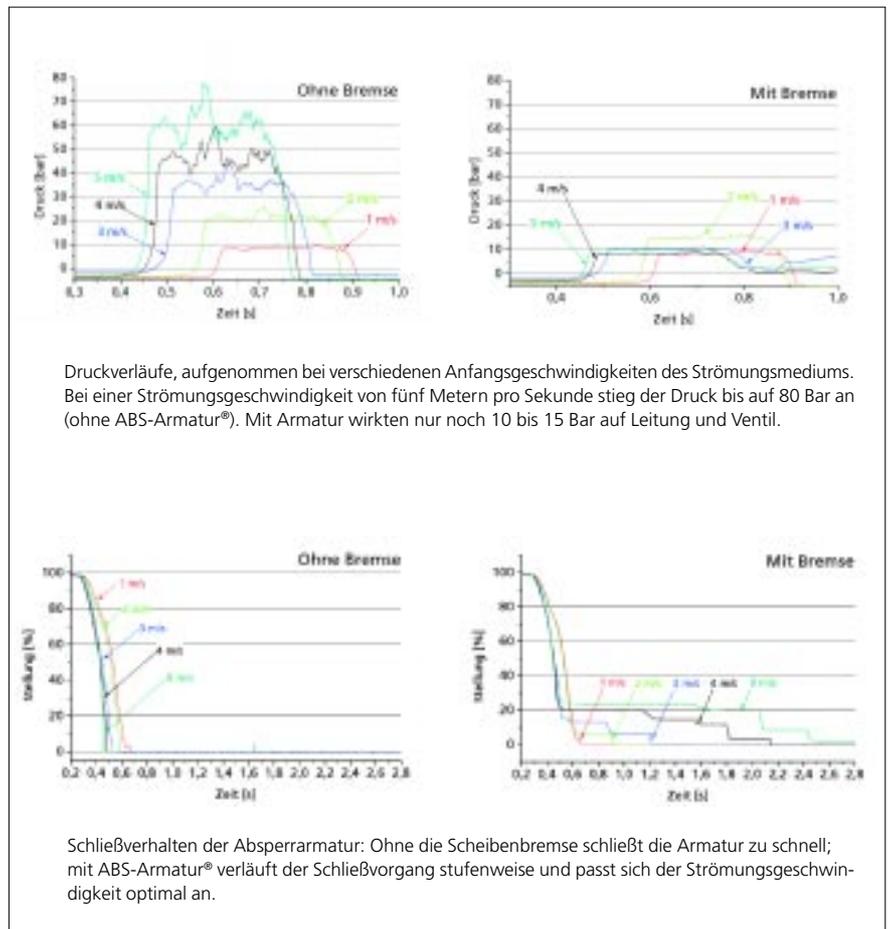


Die ABS-Armatur®
– eine Absperrklappe mit Scheibenbremse.

Energietechnik UMSICHT in Oberhausen erprobt. Die Rohrleitung war insgesamt etwa 200 Meter lang, als Modellflüssigkeit haben wir Wasser bei Umgebungstemperatur verwendet. Bei den Ex-

perimenten zeigte sich, dass die Armatur tatsächlich in der Lage ist, sich wechselnden Verhältnissen in der Rohrleitung optimal anzupassen, sich also adaptiv zu verhalten. Sie begrenzt den Druck nahezu unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit auf einen Wert zwischen zehn und fünfzehn Bar. Bei Vergleichsversuchen mit abgeschalteter Scheibenbremse haben wir hingegen die typischen Druckstöße beobachtet, deren Amplitude mit zunehmender Geschwindigkeit anwächst.

Die Wirkungsweise wird deutlich, wenn man den Schließvorgang betrachtet. Bei abgeschalteter Bremse dauert das Schließen der Klappe nur etwa eine halbe Sekunde. Mit aktivierter Bremse fährt die Armatur stufenweise zu. Der Schließvorgang passt sich automatisch den Strömungsverhältnissen an, die Leitung wird jeweils in der kürzest möglichen Zeit abgesperrt. – Und dabei benötigt die Bremse keinerlei Hilfsenergie.



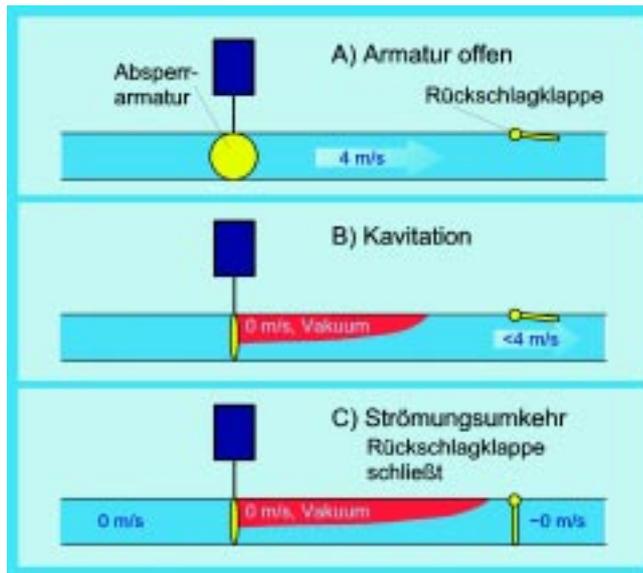
Druckverläufe, aufgenommen bei verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten des Strömungsmediums. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von fünf Metern pro Sekunde stieg der Druck bis auf 80 Bar an (ohne ABS-Armatur®). Mit Armatur wirkten nur noch 10 bis 15 Bar auf Leitung und Ventil.

Schließverhalten der Absperrarmatur: Ohne die Scheibenbremse schließt die Armatur zu schnell; mit ABS-Armatur® verläuft der Schließvorgang stufenweise und passt sich der Strömungsgeschwindigkeit optimal an.

Schließverhalten und Wirkung der ABS-Armatur®.



Eine einfache Rückschlagklappe verhindert den Kavitationsschlag. Im Moment der Strömungsumkehr, fällt die Klappe und schließt die Vakuumblase ein. Anschließend muss die Blase nur noch langsam aufgefüllt werden.



Kavitationsschläge verhindern

Allerdings lässt sich mit der ABS-Armatur® allein nur der Druckstoß vor der Absperrstelle, nicht aber der Kavitationsschlag vermeiden. Das liegt an der großen Lebensdauer der Kavitationsblase. Sie kollabiert erst, nachdem die Flüssigkeitssäule hinter der Armatur durch den Gegendruck, der am Leitungsende anliegt, abgebremst wird und sich die Strömungsrichtung umkehrt. Der Druckanstieg tritt auf, wenn die Blase aufgebraucht und die Flüssigkeit auf die geschlossene Armatur prallt.

Doch auch hier haben wir eine Möglichkeit gefunden, um den Kavitationsschlag zu verhindern: In einigem Abstand hin-

ter der eigentlichen Absperrarmatur haben wir eine Hilfsarmatur angeordnet, die genau dann schließt, wenn das Strömungsmedium gerade seine Richtung ändert. Dabei tritt kein Druckanstieg auf, da die Geschwindigkeit in diesem Moment nahezu Null ist. Nachfolgend kann das Medium jedoch auch nicht mehr in Richtung auf die geschlossene Absperrarmatur beschleunigt werden. Die Kavitationsblase bleibt zwischen beiden Armaturen eingeschlossen – Kavitationsschlag ade.

Doch Vorsicht! Man darf natürlich die Leitung in diesem Zustand nicht einfach wieder in Betrieb nehmen. Öffnet man die Absperrarmatur bei vorhandener Blase, kommt es zu einem heftigen Konden-

sationsschlag. Man löst dieses Problem jedoch leicht, indem man den Leitungsabschnitt zwischen den Armaturen „sanft“ auffüllt. Das kann zum Beispiel durch eine kleine Überströmleitung geschehen oder indem man die Absperrarmatur sehr langsam öffnet.

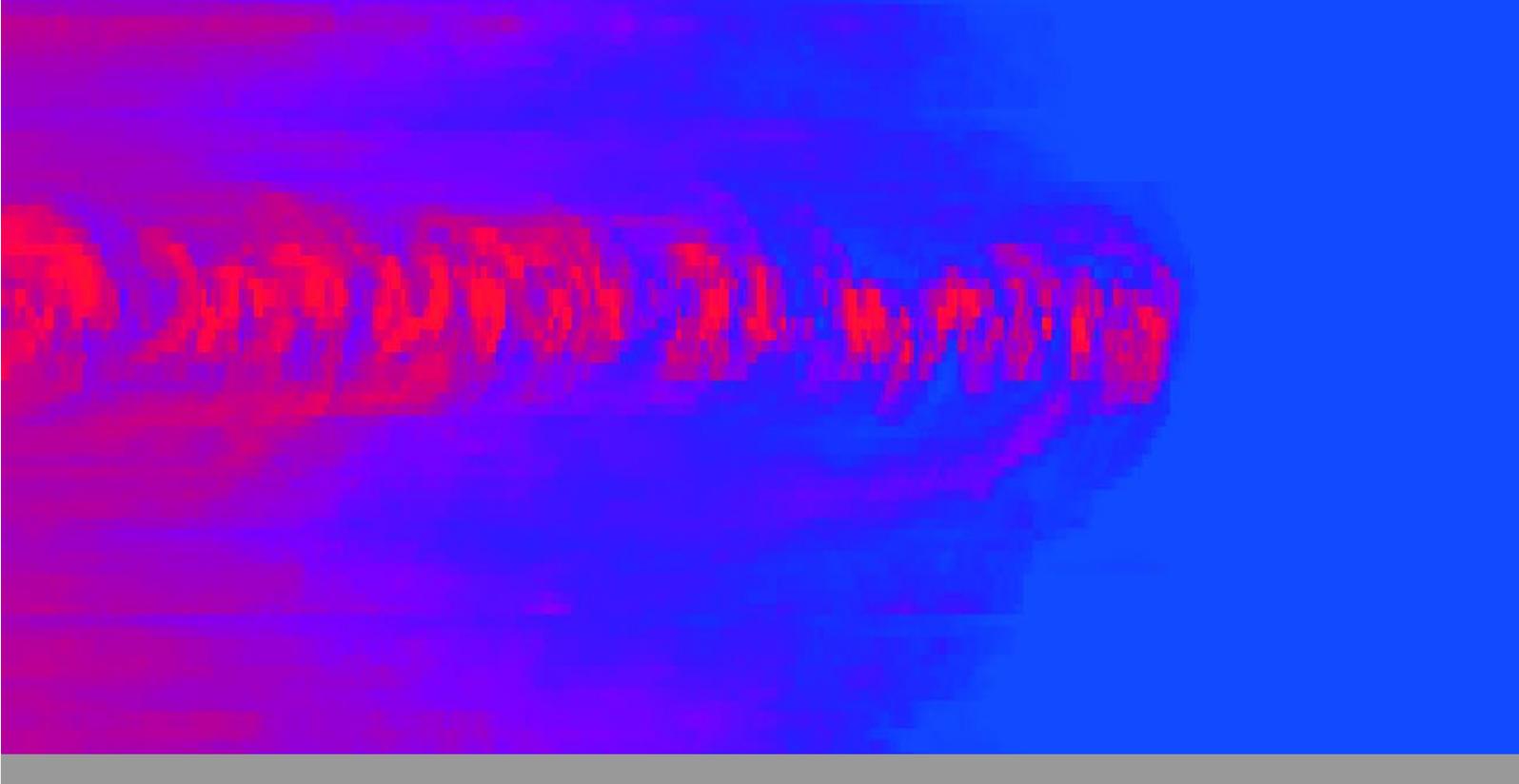
Und auch diese Lösung ist denkbar einfach: Als Hilfsarmatur bietet sich eine Rückschlagklappe an. Sie lässt das Strömungsmedium in der normalen Förderichtung durch und schließt von selbst, wenn sich die Strömung umkehrt. Damit haben wir auch zur Verhinderung der Kavitationsschläge ein passives System gefunden – es kommt ganz ohne Steuerung und Hilfsenergie aus. Natürlich muss man bei der Auslegung aufpassen. Denn wenn der Abstand zwischen den beiden Armaturen nicht richtig berechnet ist, breitet sich die Kavitationsblase in der Rohrleitung bis hinter die Rückschlagklappe aus. Dann tritt dort später ein so genannter sekundärer Kavitationsschlag auf. – Die Bedeutung einer theoretischen Modellierung von Strömungsprozessen in Rohrleitungen ist also offensichtlich.

Mit Rückschlagklappe und ABS-Armatur® haben wir ein System entwickelt und patentiert, mit dem eine Rohrleitung schnell und ohne gefährliche Belastungen abgesperrt werden kann. Sowohl einzeln für sich als auch in Kombination stellen beide Verfahren passive und adaptive Sicherheitssysteme gegen „hydrodynamische Auffahrunfälle“ in Rohrleitungen dar.

Literatur

Prasser, H.-M.; Schlüter, S.; Dudlik, A.: Anordnung zur Verhinderung unerwünschter Drücke beim Absperrern oder Drosseln der Flüssigkeitsförderung in einer Rohrleitung, Patent DE 199 40 096 C2, Offenlegungsschrift DE 199 40 096 A1, Europäische Patentanmeldung EP 1079161 A2.

Prasser, H.-M.; Schlüter, S.; Dudlik, A.: Anordnung zur Verhinderung eines Kavitationsschlages beim schnellen Absperrern einer zum Transport von Flüssigkeiten genutzten Rohrleitung, Patent DE 198 15 242 A 1.



Sicherheit durch Vermischung

Experimentelle Untersuchung der Kühlmittelvermischung in Druckwasserreaktoren

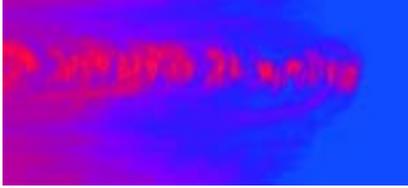
Gerhard Grunwald, Thomas Höhne, Sören Kliem, Horst-Michael Prasser, Ulrich Rohde
Institut für Sicherheitsforschung

„Es geht los!“, ruft der Versuchsleiter und drückt einen Knopf am PC. Die Pumpe beginnt sich zu drehen. Einige Sekunden später ertönt ein Knall. Das Computerprogramm hat mit Hilfe von Druckluft – daher der Knall – ein Ventil geöffnet. Salzhaltiges Wasser wird seitlich in eine Rohrleitung der Versuchsanlage eingespritzt. Dort sorgt ein Mixer für eine gleichmäßige Durchmischung des Pfropfens mit dem vorbeifließenden Wasser der Versuchsanlage. Ein zweiter Knall ertönt und signalisiert das Schließen des Ventils.

Ein Pfropfen, dessen Größe wir vorher genau berechnet haben, hat sich auf die Reise durch die Versuchsanlage begeben. Nach 10 bis 300 Sekunden hat er alle 1000 Messpositionen der Versuchsanlage passiert, und wir können den Versuch beenden.

Ein Pfropfen wird vermischt

Und wozu das Ganze? Kühlkreisläufe sind die Sicherheitsgarantie für alle Reaktoren der chemischen Industrie und der Kraftwerkstechnik. Treten Pannen in diesen Systemen auf, können die Folgen verheerend sein. Um Störfälle dieser Art abschätzen zu können, gehen wir verschiedenen Fragen nach: Was passiert, wenn Teile eines Kühlsystems ausfallen? Mischt sich ein Pfropfen heißes (oder kaltes) Wasser relativ schnell mit dem Wasser des Kühlkreislaufs oder durchwandert er die gesamte Anlage? Welche Auswirkungen hat fehlende Durchmischung auf den Betrieb der Anlage? – Was uns also interessiert, ist der Grad der Vermischung des zu dosierten Wassers mit dem Umgebungswasser. Das Messprinzip, das wir dabei anwenden, sind Unterschiede in der Leitfähig-

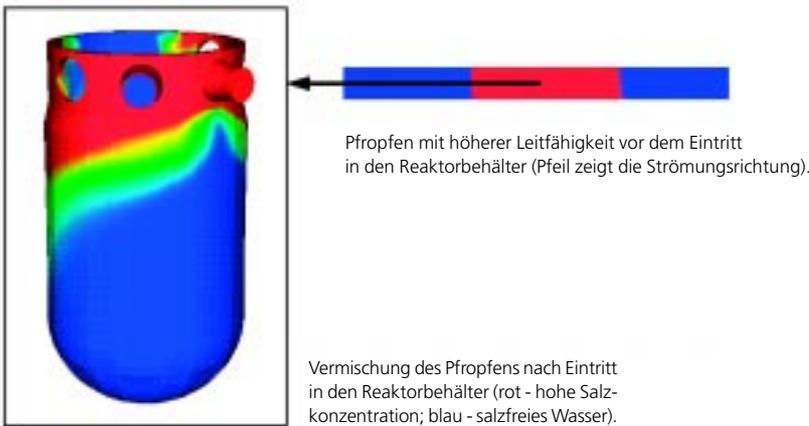


keit zwischen Pfropfen und Umgebungswasser. Die Leitfähigkeit ist im salzhaltigen Pfropfen vorhanden, im deionisierten Wasser der Versuchsanlage aber nahezu Null. Dabei liefert uns die Messung eine riesige Menge aufgezeichneter Daten, die uns Hinweise über den zeitlichen Verlauf der Salzkonzentration an allen Messstellen geben. Sie können nach einer Umrechnung in Prozentwerte als Digitalvideo abgespielt werden.

Form von Borsäure. Ist die Borkonzentration zu gering, fehlt Absorber, und es entstehen Überschussneutronen, die einen starken Leistungsanstieg im Reaktor hervorrufen können. Ähnliches geschieht, wenn die Temperatur des Kühlwassers zu stark absinkt. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Effektivität der Kettenreaktion zu. – Dies ist übrigens gleichzeitig ein wichtiger Sicherheitsmechanismus, da im umgekehrten Fall einer Überhitzung

fallswärme Wasser, welches am Dampferzeuger wieder kondensiert. Da die Borsäure im Dampf nahezu unlöslich ist, sammelt sich am Dampferzeuger ein Pfropfen so genannten sauberen Kondensats an. Bei einem solchen Störfall schaltet sich der Reaktor ab, und die Kühlmittelpumpen stehen still. Werden sie dann wieder angeschaltet oder wird der Kühlkreislauf gar mit Notkühlwasser aufgefüllt, kann der schwach boriierte Pfropfen in den Reaktorkern gelangen und das dort befindliche hochboriierte Wasser verdrängen. – Ein Leistungsanstieg im Reaktor wäre die Folge.

Teilweise vermischen sich die Pfropfen auf dem Weg ihrer Entstehung bis zum Reaktorkern mit hochboriertem beziehungsweise heißerem Umgebungswasser. Es existiert also ein selbstwirkender Sicherheitsmechanismus. – Doch wie stark bei einem Borverdünnungs- oder Unterkühlungsstörfall die Leistung des Reaktors ansteigt, hängt davon ab, wie effektiv diese Vermischung ist.



Ein Schwerpunkt der Arbeiten im Institut für Sicherheitsforschung liegt derzeit auf der Untersuchung der Kühlmittelvermischung in Druckwasserreaktoren (DWR). In einem DWR wird die im Reaktorkern durch die Brennstäbe erzeugte Wärme genutzt, um das Wasser der Kühlkreislaufschleife zu erwärmen. Der Kühlkreislauf steht unter einem Druck von etwa 150 Bar, sodass das Wasser auch bei Temperaturen um 300 Grad Celsius nicht zu sieden beginnt. Auf seinem Weg durch den Kühlkreislauf gelangt das heiße Wasser zu den Dampferzeugern. Der hier erzeugte Dampf wird zu den Turbinen geleitet, wo ein angeschlossener Generator den elektrischen Strom erzeugt. Der Dampf selber wird wieder kondensiert und gelangt zurück in den Reaktorkern.

Wenig Bor und kaltes Wasser

Bor ist ein Neutronenabsorber, es sorgt dafür, dass die Neutronenkonzentration nicht zu hoch wird. Daher enthält das Kühlwasser einen geringen Anteil Bor in

des Reaktors die Kettenreaktion gebremst wird.

Hypothetische Störfälle in Druckwasserreaktoren sind daher zum Beispiel solche, bei denen eine der Schleifen stärker auskühlt als die anderen. Etwa bei einem Leck am entsprechenden Dampferzeuger; dabei fällt der Druck und damit auch die Temperatur sofort ab.

Ein weiteres Szenarium ist ein so genannter Borverdünnungsstörfall. Durch verschiedene externe oder inhärente Mechanismen kann ein Pfropfen zu schwach boriiertes Wasser entstehen, der sich bei abgeschaltetem Reaktor, also ausgeschalteten Kühlmittelumwälzpumpen, zunächst nicht mit dem boriierten Kühlmittel vermischt.

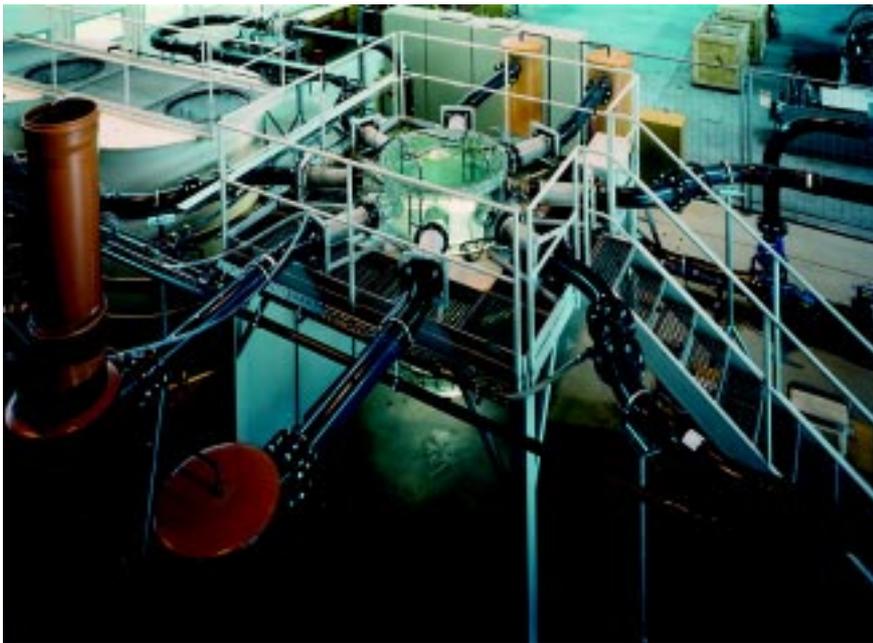
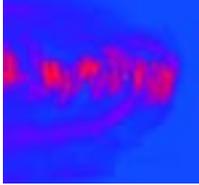
Durch äußere Ursachen bedingte Deborierungen können zum Beispiel Fehler im Wasseraufbereitungssystem sein, bei denen versehentlich unboriertes Wasser zuge speist wird. Im Gegensatz dazu ist ein inhärenter, also durch innere Ursachen bedingter Mechanismus, wenn bei einem Leckstörfall Wasser aus einer Kühlschleife ausdampft. Dabei verdampft im Reaktorkern infolge der radioaktiven Zer-

Ein transparentes Reaktormodell

Für solche Vermischungsuntersuchungen haben wir die Versuchsanlage ROCOM (**R**ossendorf **C**oolant **M**ixing **T**est **F**acility) aufgebaut. ROCOM ist ein 1:5-Modell eines deutschen Reaktors vom Typ Konvoi. Um Geschwindigkeitsfelder der Kühlflüssigkeit mit optischen Methoden (Laser-Doppler-Anemometrie) messen zu können, besteht das Modell des Reaktordruckbehälters aus Plexiglas. Es enthält vier Kühlwasserschleifen, in denen regelbare Pumpen die Simulation sehr verschiedener Strömungsregimes erlauben.

Da unser Modell aus Plexiglas besteht und wir auch aus Sicherheitsgründen nicht bei den extrem hohen Drücken und Temperaturen, wie sie in Druckwasserreaktoren üblicherweise herrschen, experimentieren möchten, haben wir für unsere Vermischungsexperimente die Leitfähigkeit als zu untersuchende Größe gewählt. Damit verfolgen wir die Konzentration eines Pfropfens Salzlösung als Tracersubstanz in deionisiertem Wasser an mehr als 1000 Positionen in der Versuchsanlage.

Die Messung der Salzkonzentration erfolgt über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Fluids mit Hilfe von so



Versuchsanlage ROCOM zur Modellierung der Kühlmittelströmung in einem Kernreaktor – die Rohre und orangefarbenen Behälter stellen die Elemente der Kühlschleifen dar, in der Mitte leuchtet das Reaktormodell.



Das Reaktormodell bildet das Kernstück von ROCOM – es ist detailgetreu aus Plexiglas (1:5-Modell) gefertigt und ermöglicht auch Messungen der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers mit optischen Methoden (Laserstrahlen).

genannten Gittersensoren. Die Sensoren sind wie ein sich kreuzendes Drahtgeflecht aufgebaut, in dem jeder Kreuzungspunkt eine Messstelle darstellt. Durch geschickte elektronische Ansteuerung der Messstellen erreichen wir eine Messfrequenz von bis zu 200 Hertz. Da die Salzkonzentration sehr niedrig ist – nach Durchmischung des Tracerpfropfens in der gesamten Anlage liegt sie immer noch unter der von normalem Leitungswasser! – können wir mit Hilfe des Tracers zwar Konzentrations-, aber keine Dichteunterschiede simulieren. Höhere Salzkonzentrationen verbieten

sich wegen der extremen Empfindlichkeit der Sensoren.

Doch wir haben mit Hilfe strömungsmechanischer Berechnungen nachgewiesen, dass Dichteunterschiede für die oben beschriebene Art der Vermischung nicht relevant sind. Denn der Impulseintrag in die Strömung ist sehr hoch, da der Pfropfen durch die Kraft der anfahrenen Pumpe gewissermaßen in den Kühlkreislauf geschleudert wird. Erst bei einem deutlich geringerem Impulseintrag, also bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, gewinnen die durch Dichteunterschiede bedingten Auftriebskräfte in der Strömung an Bedeutung.

Realitätsnahe Sicherheitsanalysen

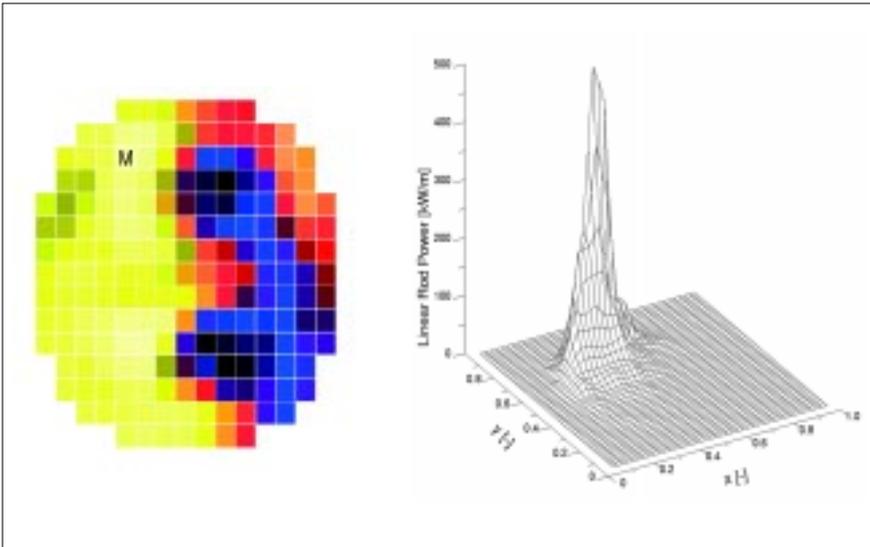
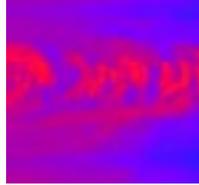
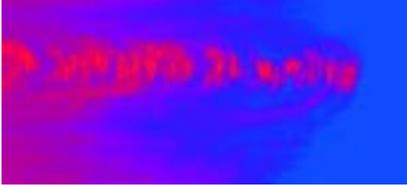
Die Ergebnisse der Experimente und Berechnungen zur Kühlmittelvermischung liefern wichtige Eingangsdaten für die anschließenden reaktordynamischen Störfallanalysen. Hierfür haben wir im FZR das Neutronenkinetikprogramm DYN3D entwickelt. Ein Programm, mit dem wir Berechnungen zum Ablauf hypothetischer Störfälle durchführen können – unter anderem auch für die genannten Borverdünnungs- und Unterkühlungsstörfälle. DYN3D modelliert in dem Fall nicht die Vermischung selbst, sondern die aus den Störfällen resultierenden Prozesse im Reaktorkern, also die räumlich-zeitliche Entwicklung der Leistungsverteilung und

die daraus resultierenden Brennstoff- und Kühlmitteltemperaturen. Dabei berechnet es die sicherheitstechnisch relevanten Parameter wie die maximale Temperatur des Brennstoffs und der ihn einschließenden Hüllrohre oder den Dampfgehalt im Reaktorkern und ermittelt daraus den Abstand zu den zulässigen Grenzwerten.

Die Vorbedingungen für das Verhalten des Reaktorkerns leiten wir aus den beschriebenen Experimenten ab. Die Temperatur- oder Borkonzentrationsverteilung am Eintritt in den Kern erhalten wir direkt aus den Ergebnissen der Vermischungsexperimente und aus numerischen Simulationen.

Dafür haben wir ein Modell entwickelt, das in der Lage ist, auf der Basis einiger weniger Experimente eine große Anzahl von möglichen Anfangsparametern zu variieren. Der Trick dabei ist, nach der oben beschriebenen Experimentiermethode kleine (kurze) Pfropfen zu verschiedenen Zeitpunkten in die Versuchsanlage einzuspeisen und deren Vermischung zu messen. Große Pfropfen oder Pfropfen komplizierter Form können wir dann numerisch aus diesen kleinen Referenzpfropfen zusammensetzen. So erspart man sich Zeit für zusätzliche Experimente.

Bei einer Rechnung für einen bestimmten Störfall gibt man Anfangsposition, Pfropfengröße und -form vor. Daraus resultiert eine Verteilung der Störung am Eintritt des Kühlwassers in die Brennelemente des Reaktors (der betrachtete Reaktor hat 193 solcher Elemente). Aus dieser Verteilung berechnet das Programm DYN3D die Leistungsfreisetzung für jedes der 193 Brennelemente. Im Ergebnis erhalten wir die dreidimensionale Form der Leistungsverteilung im Reaktorkern. Form und Höhe dieser Verteilung werden entscheidend durch die Bedingungen der Eingangsparameter, also den Salzgehalt (stellvertretend für Temperatur und Borkonzentration) sowie Größe und Form des Pfropfens, beeinflusst. Deren genaue Kenntnis entscheidet somit über die Realitätsnähe und die Aussagekraft der Rechenergebnisse.

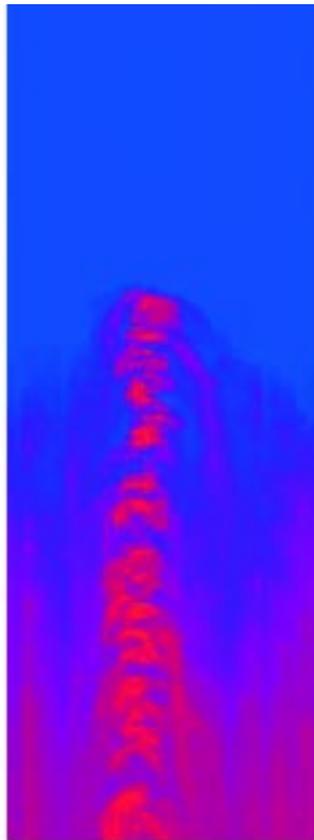


Links: Detailliert (für jedes Brennelement ein Wert) werden die Eingangsdaten für die Störfallanalyse bereitgestellt. (Dunkel bedeutet hohe, hell geringe Borkonzentration.) An der mit M gekennzeichneten Position befindet sich das Maximum der Verdünnung und somit auch das Maximum der Leistungsverteilung.
 Rechts: 3D-Verteilung der Leistungsdichte im Reaktorkern, berechnet mit DYN3D unter Verwendung der links gezeigten Eingangsdaten.

Zucker und Sahne

Mit der hochauflösenden Messtechnik lassen sich auch turbulente Fluktuationen in der Strömung visualisieren. Die Vermischung in einer turbulenten Strömung ist nicht nur sicherheitstechnisch für Kernreaktoren relevant, sondern gleichzeitig ein grundlegendes strömungsmechanisches Phänomen, das durch die Herausbildung von Wirbeln, Totwasserbereichen oder Schichtungen beeinflusst wird. Man kann diese turbulenten Vermischungsstrukturen selbst beobachten, wenn man Sahne in Kaffee oder Tee gießt.

Die Experimente an ROCOM stellen uns insbesondere Tests für die Überprüfung unserer strömungsmechanischen Berechnungen zur Verfügung. Eine spezielle Herausforderung für diese Berechnungsverfahren ist die Simulation von Vermischungsvorgängen, wenn bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten Wasser mit einer anderen Dichte eindosiert wird. Die Herausforderung ist dadurch gegeben, dass bei diesen auftriebsdominierten Vermischungsvorgängen die treibenden Kräfte für die Vermischung sehr viel geringer sind als beim Zuschalten einer Pumpe. Dadurch können komplizierte turbulente Strukturen relativ stabil bestehen bleiben, die bei großen An-



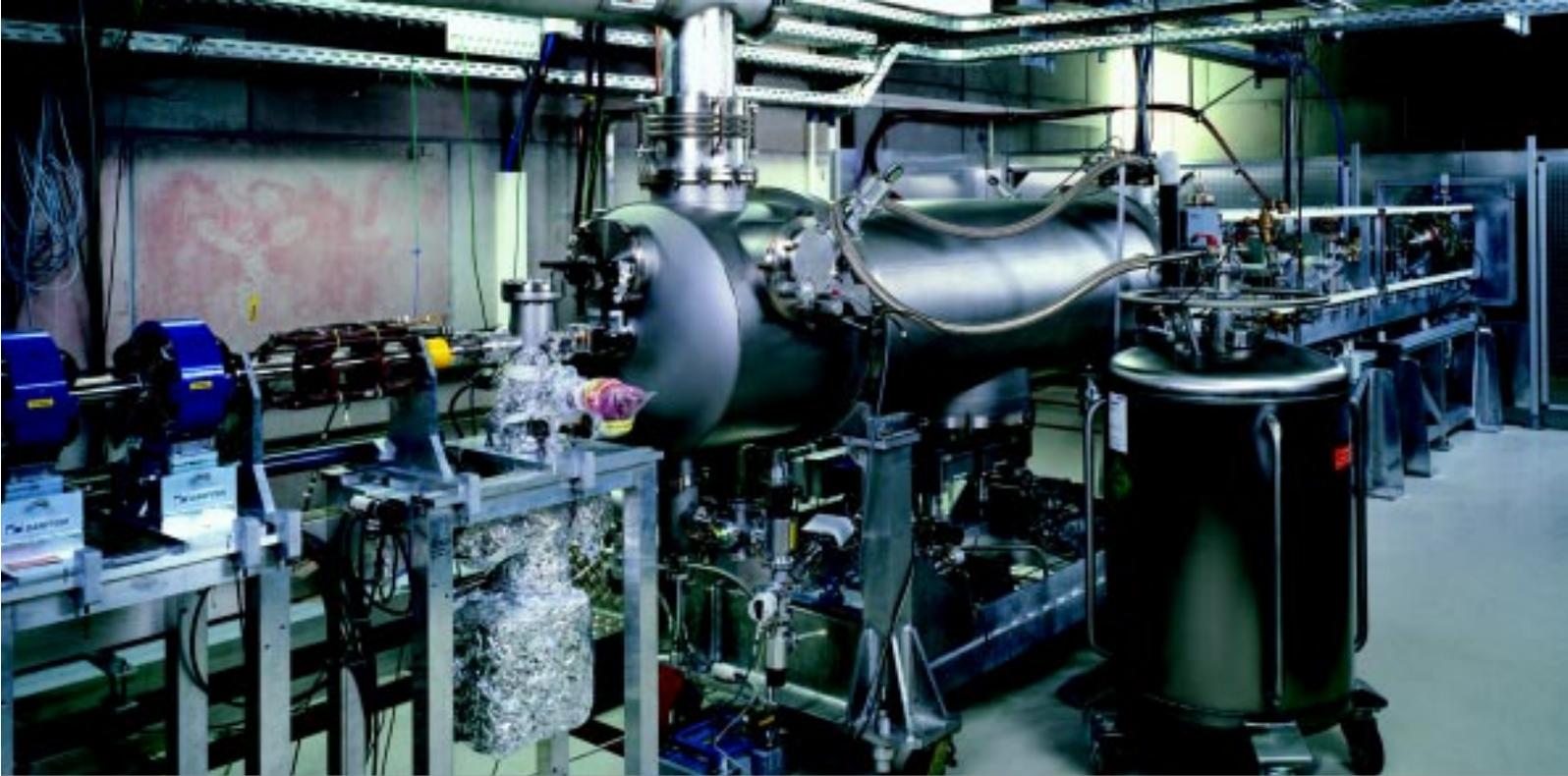
Digitalvideo (in Pfeilrichtung läuft die Zeit) eines Versuchs zur Einspeisung von Zuckerwasser (zur Simulation einer Dichteerhöhung) an einer Messposition im unteren Teil des Reaktorbehälters. Die hochauflösende Messtechnik zeigt die durch diese Dichteunterschiede hervorgerufenen turbulenten Wirbelstrukturen (rot).

triebskräften für die Strömung sofort wieder zerstört würden. Diese turbulenten Strukturen sind aber dadurch gekennzeichnet, dass sie sich bei kleinster Änderung der Kräfte in nahezu chaotischer Weise verändern können, somit also sehr schwierig zu berechnen sind. Dichteunterschiede erreicht man normalerweise durch Verwendung kälteren oder heißeren Wassers. Da unsere Versuchsanlage aber aus Plexiglas besteht, fällt das natürlich aus. Da sich hohe Salzkonzentrationen aus oben genannten Gründen verbieten, erreichen wir eine Dichteerhöhung, indem wir in dem einzuspeisenden Wasser eine große Menge Zucker auflösen. Das Wasser wird etwas dickflüssiger, behält aber sonst alle notwendigen Eigenschaften. Das Zuckerwasser muss natürlich ordentlich umgerührt werden, bevor wir es eindosieren. Die Strömungsbilder, die wir dabei erhalten, weichen völlig vom Strömungsbild bei „normalen“ Versuchen ab. Turbulente Wirbelstrukturen werden sichtbar. – Wieder sind eine Menge nahezu einzigartiger Messdaten erzeugt worden. Die Computerprogramme zur Nachrechnung dieser Experimente können gestartet werden.

Neben der direkten Verwendung für Sicherheitsanalysen nutzen wir die Daten also auch zur Überprüfung theoretischer Computermodelle, die wir für die dreidimensionale Modellierung von Strömungsprozessen entwickelt haben. Das ist der Grund, warum sich nicht nur die Betreiber von Kernkraftwerken für unsere Ergebnisse interessieren, sondern auch Forschergruppen in Schweden, Finnland, Großbritannien und der Schweiz, denen wir im Rahmen eines europäischen Forschungsprojektes zur Reaktorsicherheit unsere Ergebnisse zur Verfügung stellen.

Dank den Sponsoren

Die Untersuchungen zur Kühlmittelvermischung werden im Rahmen der Reaktorsicherheitsforschung vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, zum Teil auch von den Betreibern der Kernkraftwerke und von der EU finanziert.



Die ELBE-Quelle in Rossendorf?

Ein Elektronenbeschleuniger zur Erzeugung elektromagnetischer Strahlung

Ulf Lehnert, Peter Michel, Jochen Teichert
Zentralabteilung Strahlungsquelle ELBE

Schon die alten Bauern wussten es. Denn schließlich waren sie es, die die Weisheit aufgestellt haben, dass nachts alle Katzen grau sind. Eine optimale Abbildung unserer Umgebung ist nur dann möglich, wenn genügend Licht vorhanden ist – elektromagnetische Strahlung eines ganz bestimmten Spektralbereichs. Nur so kann unser Auge seiner Arbeit nachgehen.

Die Untersuchung unbekannter Materie mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung ist somit eine uralte Methode des Menschen. Wir beleuchten ein Objekt mit einem Lichtstrahl, um dessen Eigenschaften wie etwa die Farbe oder auch seine Form zu erkunden. Je nach seiner Beschaffenheit durchstrahlt das Licht das Objekt, wird gebeugt oder auch reflek-

tiert. Den reflektierten Teil des Lichtes fängt das Auge wieder auf. Somit erhält der Mensch ein Abbild des Objektes. Was uns mit dem Auge allerdings selten gelingt, ist, Informationen über den inneren Zustand von Objekten zu erhalten. Daher ist der Aufwand, den Forscher betreiben müssen, um Objekte zu untersuchen, um ein Vielfaches größer. Ihnen reicht es nicht aus, deren oberflächliche Beschaffenheit zu sehen, sie möchten etwas über ihren Aufbau erfahren. Denn nur wer die Beschaffenheit eines Materials, die Funktion biologischer Strukturen oder die Kräfte in Atomkernen genau kennt, kann Materialien gezielt verändern, medizinische Fortschritte erzielen oder die Frage klären, was die Welt im Innersten zusammenhält.



Forschungsobjekte können hinsichtlich ihrer Größe oder ihrer Struktur sehr unterschiedlich sein, und zudem kommt es darauf an, ganz bestimmte Eigenschaften gezielt und selektiv zu untersuchen. Hier stellt sich also die Frage, welches die für die jeweiligen Forschungsaufgaben am besten geeigneten Lichtquellen sind und welche Eigenschaften diese besitzen müssen.

Forschung mit Licht

Das uns umgebende Licht ist eine Mischung aus elektromagnetischen Wellen, und man kann es durch eine Reihe von Parametern wie die Wellenlänge, die Intensität, die Polarisation oder die Bündelung beschreiben. Betrachtet man nur die Wellenlängen des gesamten Spektralbereichs, so eröffnet sich dem Forscher ein enorm breites Feld physikalischer Phänomene, die sie damit untersuchen können. Das Spektrum reicht auf der langwelligen Seite von den uns allen bekannten Radiowellen bis zu den kurzwelligen und damit besonders hochenergetischen Gammastrahlen. Dazwischen liegen mehr als fünfzehn Größenordnungen und eine Vielzahl von Erscheinungen der uns umgebenden natürlichen und künstlichen Welt.

Um herauszufinden, welche Wellenlänge für die jeweilige Fragestellung die richtige ist, gibt es einen Schlüssel: Damit eine elektromagnetische Welle Informationen vom Forschungsobjekt entnehmen und forttragen kann, muss sie mit diesem in Wechselwirkung treten können.

Elektromagnetische Wellen können Atome oder Moleküle zu Schwingungen anregen. Die Art und Weise dieser Schwingungsanregungen, aber auch die Prozesse, wie die Atome und Moleküle wieder in den Ruhezustand zurückkehren, verraten uns vieles über die innere Struktur der Materie. Der Forscher hat also nichts anderes zu tun, als durch die Bestrahlung des Objektes mit elektromagnetischen Wellen bestimmter Parameter nach diesen Schwingungsanregungen zu suchen. Interessanterweise sind diese meist bei Wellenlängen zu finden, die mit der Dimension der zu erforschenden Struktur vergleichbar sind.

ELBE als Lichtquelle

Der Elektronenbeschleuniger ELBE (**E**lektronenbeschleuniger mit hoher **B**rillanz und geringer **E**mittanz) soll elektromagnetische Strahlung für Strukturuntersuchungen liefern. Um ein möglichst breites Forschungsspektrum abzudecken, erzeugt die Strahlungsquelle ELBE [1] intensive Strahlung ganz unterschiedlicher Wellenlängen dies- und jenseits des sichtbaren Lichtes.

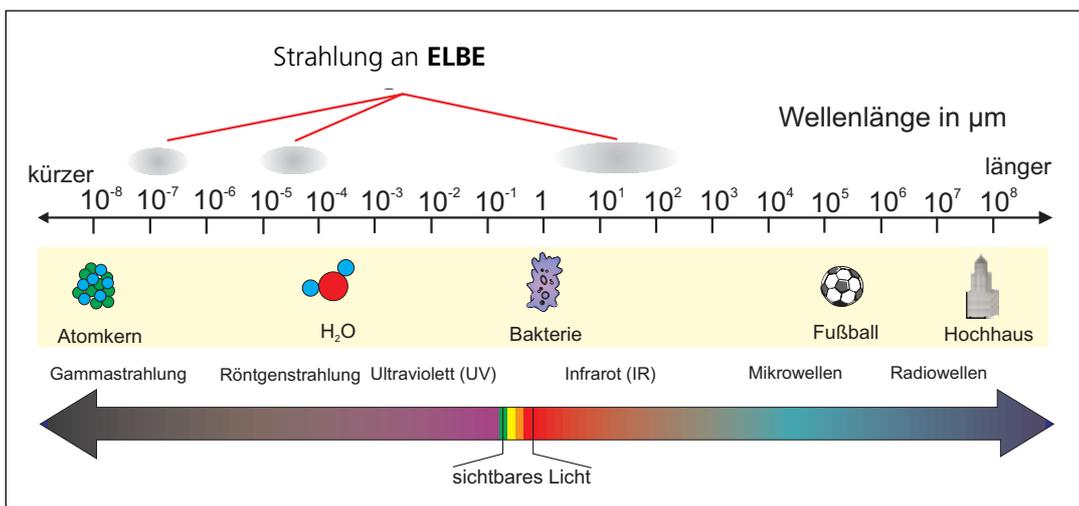
Für die Erforschung von Atomkernen – Atomkerne haben eine Ausdehnung von wenigen Femtometern (millionster Teil eines millionstel Millimeters) – produziert ELBE so genannte Bremsstrahlung. Diese sehr kurzwellige und energiereiche Strahlung regt Atomkerne zum Beispiel zu Deformationsschwingungen und Ro-

tationen an. Deren Untersuchung nennt man Kernspektroskopie. Sie erlaubt es, die inneren Kräfte und den Aufbau der Atomkerne zu bestimmen.

Die Welt der Atome – ihr Radius beträgt etwa 0,1 Nanometer (zehn millionstel Millimeter) – und damit die der atomaren Prozesse, erschließt sich mit Hilfe von Röntgenstrahlung. Dafür liefert ELBE einen gebündelten, intensiven und monochromatischen Röntgenstrahl zwischen einem zehntel und einem hundertstel Nanometer Wellenlänge. Röntgenstrahlung solcher Qualität kann mit herkömmlichen Röntgenapparaturen nicht erzeugt werden. Hier sind neuartige Forschungen auf biologischem und medizinischem Gebiet das Ziel.

Ein breiter Bereich von infrarotem Laserlicht mit Wellenlängen zwischen 3 und 150 Mikrometern (tausendstel Millimeter) liefern die an ELBE installierten Freielektronen-Laser (FEL). Diese Strahlung dient zur Untersuchung von Molekülen (Chemie, Biologie), aber auch von Materialien und Prozessen in der Festkörper-, insbesondere der Halbleiterphysik.

Durch kernphysikalische Prozesse beim Auftreffen von hochenergetischen Elektronen auf Atomkerne entstehen aber auch Teilchen wie Neutronen oder Positronen. Diese so genannten Sekundärteilchenstrahlen werden an ELBE ebenfalls erzeugt und stehen einem breiten Spektrum von Experimenten in der Grundlagen-, aber auch der Materialforschung zur Verfügung.



Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung und die Wellenlängenbereiche der Strahlungsquelle ELBE.



Der supraleitende Generator

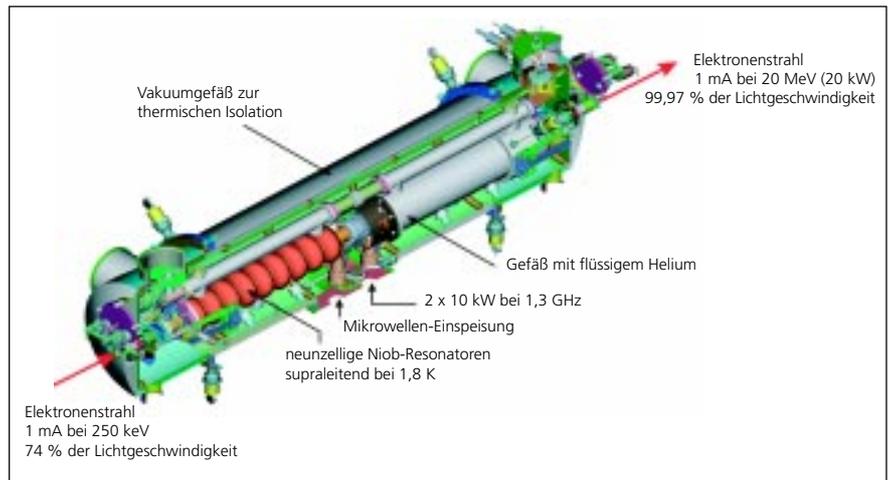
ELBE beschleunigt Elektronen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit. Die Energie der hochbeschleunigten Elektronen wird in Strahlung konvertiert. Je nach der zu erzeugenden Wellenlänge verwenden wir unterschiedliche Konversionsprozesse. Dabei ist zu beachten, dass sich eine Reihe von Eigenschaften des Elektronenstrahls, wie zum Beispiel die Intensität, die Divergenz oder auch die Zeitstruktur, direkt vom Elektronenstrahl auf den elektromagnetischen Sekundärstrahl übertragen.

Die in ELBE beschleunigten Elektronen werden zunächst in einer thermischen Kathode erzeugt und in einem elektrostatischen Feld mit 250 000 Volt vorbebeschleunigt. Ein elektronisch gepulstes Gitter am Anfang der Beschleunigungsstrecke entlässt im 13-Megahertz-Takt Elektronenpakete, die jeweils etwa eine Nanosekunde (milliardstel Sekunde) lang sind.

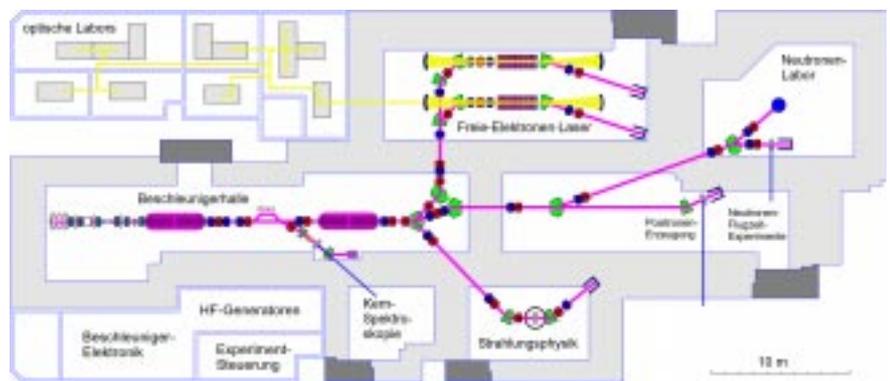
Mit Hilfe so genannter Buncher werden diese Pakete dann komprimiert. Das geschieht, indem die Elektronen im vorderen Teil des Paketes etwas abgebremst und die im hinteren Teil beschleunigt werden. Nach einer bestimmten Flugstrecke befinden sich alle Elektronen nahezu gleichauf, und die Pulslängen betragen nur noch wenige Picosekunden (tausendster Teil einer milliardstel Sekunde).

Jetzt befinden sich die Pakete bereits am Eingang des zweistufigen Hochfrequenzbeschleunigers [2]. Die erste Stufe beschleunigt die Elektronen auf zwanzig, die zweite Stufe auf vierzig Mega-Elektronenvolt (MeV).

Das beschleunigende Feld wird in so genannten Resonatoren als stehende elektromagnetische Welle erzeugt, die die Elektronen mit einer elektrischen Feldstärke von mehr als zehn Megavolt pro Meter beschleunigt. Die Resonatoren bestehen aus Niob und werden durch Kühlung mit flüssigem Helium bei etwa zwei Kelvin supraleitend gehalten. (Ihre Güte ist mit größer als 10^{10} enorm hoch.) Ohne Widerstandsverluste in den Resonatoren kann die eingekoppelte Hochfrequenzleistung nahezu verlustfrei auf den Elektronenstrahl übertragen werden. Nur mit Hilfe dieser supraleitenden Technologie ist es heutzutage möglich, derarti-



Die Beschleunigerstufen von ELBE enthalten jeweils zwei neunzellige Niob-Resonatoren, die durch Kühlung mit flüssigem Helium im supraleitenden Zustand gehalten werden.



Vom Ausgang des Beschleunigers wird der Elektronenstrahl mit einem System von Ablenkmagneten und magnetischen Linsen zu den jeweiligen Strahlungserzeugern transportiert.

ge Teilchenbeschleuniger kontinuierlich (cw-Mode) zu betreiben. Anderenfalls müsste der Strahl zur Abkühlung regelmäßig unterbrochen werden.

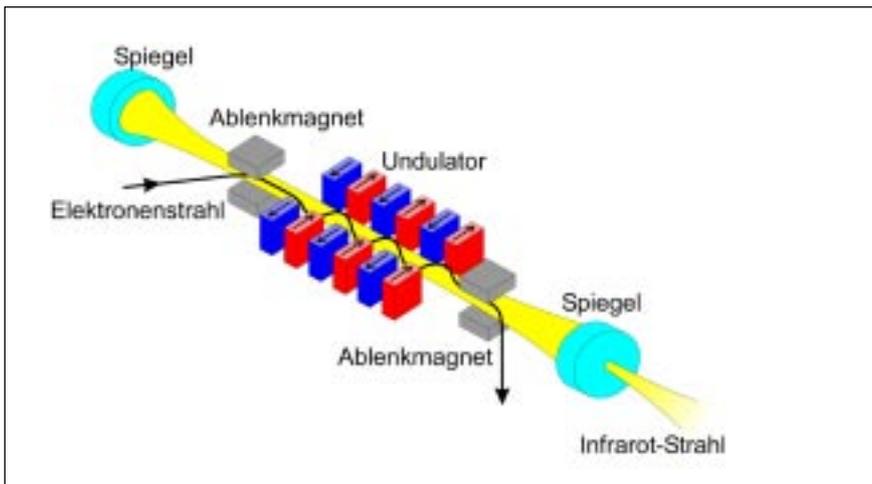
Elektronen erzeugen Licht

Immer, wenn geladene Teilchen beschleunigt, zum Beispiel aus einer geraden Bahn abgelenkt werden, emittieren sie elektromagnetische Wellen. Diesen Effekt nutzen wir bei ELBE auf verschiedene Weise, um die Strahlung für unsere Experimente zu erzeugen. Das wohl offensichtlichste Beispiel sind die Freie-Elektronen-Laser (FEL) [2], die hochintensive Infrarot-Strahlung produzieren. Bei diesem Laser leiten wir den Elektronenstrahl in so genannte Undulatoren. Sie bestehen aus einer Reihe von Magneten, die beidseitig des Strahlrohres angebracht sind. Dabei sind

benachbarte Magnete immer entgegengesetzt gepolt, das heißt, Nord- und Südpol wechseln sich ab – es entsteht ein wechselseitig gepoltes Magnetfeld.

Geladene Teilchen werden von einem Magnetfeld abgelenkt. Gelangen die Elektronen in den Undulator, beschreiben sie eine wellenförmige Bahn. Dadurch emittieren sie Strahlung, die aufgrund der Größe der Wellenbewegung und der Elektronenenergie im Infrarotbereich liegt. Da sich der Abstand der Magnete und damit die Stärke des Magnetfeldes variieren lässt, kann man die Wellenlänge des Infrarotlichtes einstellen.

Die entstehende Infrarot-Strahlung trifft auf einen Spiegel und läuft auf dem Strahlweg durch den Undulator zurück. Nun trifft sie auf einen zweiten Spiegel, wird dort ebenfalls reflektiert und gelangt – genau gleichzeitig mit dem nächsten Elektronenpuls – wieder in den Undulator.



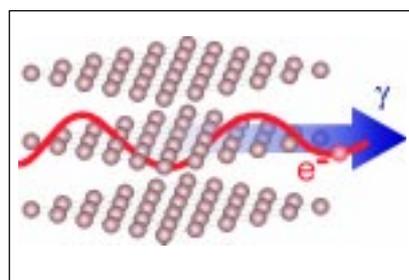
Bei einem Freie-Elektronen-Laser zwingt ein Undulator die Elektronen auf eine wellenförmige Bahn. Dabei wird die Energie des Elektronenstrahls auf den optischen Strahl übertragen.

Zu einem Laser wird die ganze Anordnung dadurch, dass der Infrarotstrahl seinerseits auf den Elektronenstrahl zurückwirkt und ihn zu Pulsen moduliert, die kürzer sind als die Wellenlänge der Infrarotstrahlung. Dies geschieht, indem sich die Elektronen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes des Lichtstrahls und des magnetischen Feldes des Undulators in der Periode der Lichtwellenlänge gruppieren. Die nun von diesen Mikropulsen im Undulator-Feld erzeugte Strahlung schwingt gleichphasig zum umlaufenden Licht und verstärkt dieses. Damit entsteht eine scharf gebündelte, schmalbandige und gleichphasig schwingende Lichtwelle.

Ein kleiner Teil der zwischen den Spiegeln umlaufenden und immer wieder verstärkten Strahlung wird durch ein Loch in einem der Spiegel ausgekoppelt und zu den Experimenten geführt.

Auf einer viel kleineren Größenskala nutzen wir denselben Effekt, um intensive, quasi-monochromatische Röntgenstrahlung zu erzeugen. Dazu wird der Elektronenstrahl so fokussiert, dass er unter

einem sehr kleinen Winkel genau entlang der Kristallachse durch einen dünnen Diamantkristall hindurch geschossen werden kann. Die Elektronen werden von den Kristallebenen reflektiert und können so zwischen zwei Ebenen eingefangen werden (Elektronen-Channeling) [3]. Da sie nun ebenfalls eine wellenförmige Bahn durch den Kristall beschreiben, emittieren sie wieder elektromagnetische Strahlung. Die Periode der Bewegung ist durch den Abstand der die Elektronen ablenkenden Kristallebenen bestimmt, sie ist deshalb



Die Oszillationsbewegung der Elektronen um die Gitterebenen eines Kristalls führen zur Emission eines gebündelten Röntgenstrahls.

wesentlich kleiner als beim FEL. Daher ist auch die resultierende Wellenlänge erheblich kürzer, sie liegt im Röntgenbereich. Aufgrund der extrem geringen Abstände zwischen den Kristallebenen ist der ganze Prozess durch quantenmechanische Effekte dominiert. Sie lassen nur ganz bestimmte Elektronenbahnen (in der Quantenmechanik als gebundene Zustände beschrieben) zu. Die Elektronen können von einem dieser Zustände in einen anderen wechseln, indem sie Röntgenlicht mit einer für den betreffenden Übergang spezifischen Wellenlänge emittieren. Über die Energie der Elektronen lassen sich diese Wellenlängen innerhalb eines bestimmten Bereiches kontinuierlich einstellen.

Indem wir den Elektronenstrahl in einem Festkörper stoppen, wird ein Teil seiner Energie bei den auftretenden Streu- und Abbremsvorgängen ebenfalls in Form elektromagnetischer Strahlung emittiert. Diese verteilt sich über ein breites Spektrum, wobei die höchsten auftretenden Photonenenergien der Energie der Elektronen selbst entsprechen. Bei ELBE reichen diese Energien bis in den Bereich der Gammastrahlung.

Werkzeug für die Forschung

ELBE im Forschungszentrum Rossendorf ist eine hochmoderne und leistungsfähige Quelle für elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Wellenlängenbereiche und Sekundärteilchen. Sie bildet als zentrales FZR-Forschungsinstrument eine Klammer zwischen den verschiedenen Forschungsrichtungen und Traditionen am Standort und wird auch durch Synergieeffekte zur weiteren Erhöhung des wissenschaftlichen Niveaus der Forschungsarbeiten im FZR beitragen.

Die Konzeption und der Aufbau der Strahlungsquelle ELBE wurden sehr erfolgreich von einer Projektgruppe unter der Leitung von Herrn Dr. Frank Gabriel durchgeführt. Die Autoren danken an dieser Stelle allen Beteiligten für die konstruktive und fruchtbare Zusammenarbeit.

Literatur

- [1] F. Gabriel et al., Nucl. Instr. And Meth. B 161-163 (2000) 1143.
- [2] K. Wille, Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen, B.G. Teubner Stuttgart.
- [3] Allan H. Sorensen, Eric Uggerhoj, Der Channeling-Effekt in Kristallen, Spektrum der Wissenschaft, August 1989.



Foto: Achim Zschau, GSI

Ionenstrahlen werden sichtbar

Tumorthherapie-Kontrolle mit PET – vom Kohlenstoff zu den Protonen

Wolfgang Enghardt, Katia Parodi, Jörg Pawelke, Falk Pönisch
Institut für Kern- und Hadronenphysik

Teilchenbeschleuniger – nur ein Instrument für die Grundlagenforschung? Keineswegs, die breiteste Anwendung von Beschleunigern besteht in der Medizin: In der Bundesrepublik kommt auf etwa 300 000 Einwohner ein Elektronen-Beschleuniger für medizinische Anwendungen. Diese Beschleuniger werden zur Strahlentherapie bösartiger Geschwülste eingesetzt.

So können durch Bestrahlung mit Elektronen oder Megavolt-Röntgenstrahlung, durch einen chirurgischen Eingriff oder durch die Kombination von beidem über vierzig Prozent aller Krebspatienten lang-

fristig geheilt werden – vor allem dann, wenn es sich um lokal begrenzte, einzelne Tumoren handelt.

Allerdings gibt es auch eine Reihe von Geschwülsten, die zwar potentiell heilbar, aber durch herkömmliche Therapien nicht behandelbar sind. Das ist zum Beispiel immer dann der Fall, wenn es sich um besonders strahlenresistente Tumoren handelt oder wenn die Geschwülste in der Nähe von lebenswichtigen oder strahlenempfindlichen Organen liegen. Vielen dieser Patienten könnte eine relativ neue Therapie mit Ionenstrahlen helfen.



Das Deutsche Schwerionen-Tumorthera-
pie-Projekt ist ein Vorhaben, das die
Gesellschaft für Schwerionenforschung
Darmstadt (GSI), das Deutsche Krebsfor-
schungszentrum (DKFZ) und die Radio-
logische Universitätsklinik Heidelberg
sowie das Forschungszentrum Rossen-
dorf realisiert haben. Die Behandlung der
Tumoren erfolgt mit Strahlen von Koh-
lenstoffionen am Beschleuniger der GSI.
Dieser Beschleuniger ist die einzige An-
lage in Europa, an der schwere Ionen auf
so hohe Geschwindigkeiten beschleunigt
werden können, dass sie auch tief im
Körper liegende Tumoren erreichen.

Im Dezember 1997 wurden die ersten
beiden Krebspatienten mit Kohlenstoff-
ionen bestrahlt, und seit Sommer 1998
werden regelmäßig Patienten dort be-
handelt – insgesamt 112 bis zum Ende
des Jahres 2001.

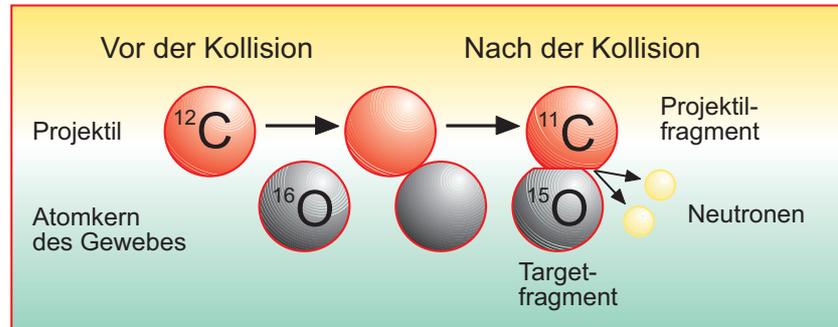
Inzwischen liegen die Erfahrungen aus
drei Jahren Schwerionentherapie vor, und
die durch die Heidelberger Radioonkolo-
gen vorgenommenen Nachuntersuch-
ungen der Patienten zeigen sehr posi-
tive Resultate: Mit Hilfe von Ionenstrah-
len lassen sich auch Tumoren erfolgreich
behandeln, für die etablierte strahlen-
therapeutische Methoden keine befriedi-
genden Ergebnisse liefern.

Präzise Tumorbestrahlung

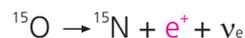
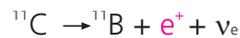
Die meisten der an der GSI behandelten
Patienten sind im Kopf-Hals-Bereich er-
krankt. Hier finden die Ionenstrahlen vor
allem Anwendung, wenn die Geschwül-
ste in der Nähe strahlenempfindlicher Or-
gane wachsen. Im Kopf-Hals-Bereich sind
es Teile des Auges (zum Beispiel die Lin-
se), Sehnerven, Hirnstamm und Rücken-
mark, die durch die Behandlung nicht in
Mitleidenschaft gezogen werden dürfen.
Dabei kommt es darauf an, das kranke
Gewebe zu vernichten, aber das die Ge-
schwulst unmittelbar umgebende gesun-
de und teilweise sehr strahlenempfind-
liche Gewebe zu schonen.

Die biologische Wirksamkeit der Ionen-
strahlen, das heißt im Falle der Krebs-
therapie die zellzerstörende Wirkung, kann
mit besonders hoher Präzision auf den
Tumor fokussiert werden. Doch um diese
Genauigkeit erreichen zu können, ist es
unbedingt notwendig, den unsichtbaren
Therapiestrahler zu kontrollieren. Und ge-

1) Nukleare Fragmentierung



2) β^+ -Zerfall:



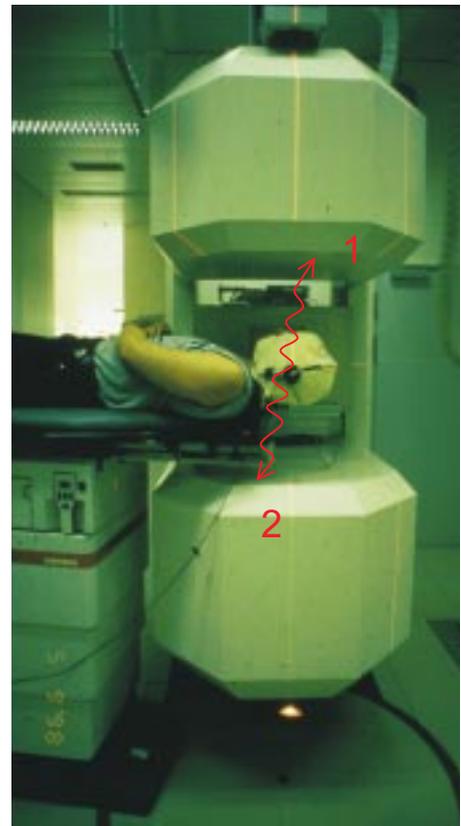
3) Positronenannihilation



$$E(\gamma_1) = E(\gamma_2) = 511 \text{ keV}$$

$$\angle(\gamma_1, \gamma_2) = 180^\circ$$

4) PET-Messung



Das Prinzip von PET für die Kontrolle der Ionenstrahltherapie:

- (1) Bei ihrer Kollision werden vom Projektil (Kohlenstoff-12) und einem Atomkern des Gewebes (zum Beispiel Sauerstoff-16) Nukleonen (in diesem Beispiel jeweils ein Neutron) abgerissen. Es entstehen positronenradioaktive Kerne wie Kohlenstoff-11 und Sauerstoff-15.
- (2) Positronenemitter unterliegen dem Beta-Zerfall. Der radioaktive Ausgangskern zerfällt in einen stabilen Kern, ein Positron (e^+ oder β^+) und ein Neutrino (ν_e).
- (3) Das Positron ist Antimaterie und deswegen nicht stabil; es wandelt sich gemeinsam mit einem Elektron in zwei Gamma-Strahlungsquanten um. Sie haben jeweils eine Energie von 511 Kilo-Elektronenvolt (keV) und laufen entlang einer Linie auseinander.
- (4) Die Gamma-Strahlung verlässt den Körper des Patienten und wird mit den ortsempfindlichen Detektoren des im FZ Rossendorf entwickelten Positronen-Emissions-Tomographen, die ober- und unterhalb des Patienten angeordnet sind, nachgewiesen. Der hier bestrahlte Patient litt an einem Tumor an der Schädelbasis. Zur Sicherung der Präzision der Bestrahlung lagert sein Kopf in einer individuell angefertigten Maske.



nau hier setzt die in Rossendorf entwickelte Komponente der Therapieanlage an.

Mit unserem Verfahren zur Kontrolle der Ionentherapie kann man die Genauigkeit von Tumorbestrahlungen überprüfen, ohne den Patienten zu belasten (nicht-invasiv). Es beruht auf der bildgebenden Technik der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) und nutzt den physikalischen Effekt, dass im bestrahlten Gewebe als „Nebenprodukt“ geringste Mengen radioaktiver Nuklide gebildet werden. Sie entstehen, wenn Ionen des Therapiestrahls – sie bewegen sich mit bis zu 70 Prozent der Lichtgeschwindigkeit – mit Atomkernen des Gewebes zusammenstoßen. Dort lösen sie eine Kernreaktion, die so genannte nukleare Fragmentierung, aus.

Die Radionuklide können dabei sowohl aus den Ionen des Therapiestrahls selbst, den Projektilen, als auch aus den Atomkernen des Gewebes, des Targets, entstehen. Man spricht daher von Projektilbeziehungsweise Targetfragmenten.

Eine Spur radioaktiver Atomkerne

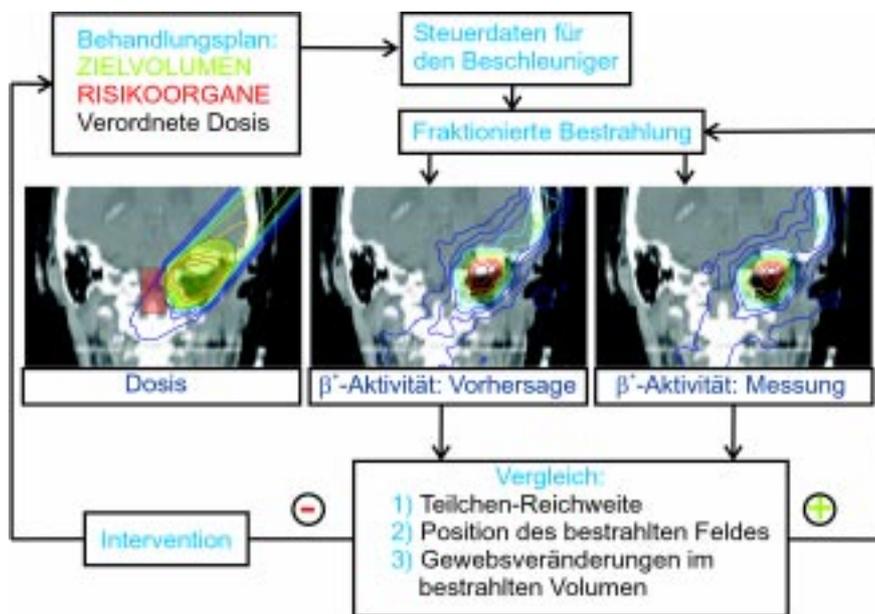
Die dabei entstehenden und für unser PET-Verfahren wichtigen Radionuklide sind Positronenstrahler. Ein Kohlenstoff-Therapiestrahler liefert im Wesentlichen die Positronen emittierenden Projektilfragmente Kohlenstoff-11 (Halbwertszeit 20 Minuten) und Kohlenstoff-10 (Halbwertszeit 19 Sekunden). Aus den am häufigsten in Gewebe vorkommenden Atomkernen des Sauerstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs (Sauerstoff-16, Kohlenstoff-12, Stickstoff-14) entstehen als wichtigste Targetfragmente die Positronenstrahler Sauerstoff-15 (Halbwertszeit 2 Minuten), Sauerstoff-14 (Halbwertszeit 70 Sekunden), Stickstoff-13 (Halbwertszeit 10 Minuten) sowie ebenfalls Kohlenstoff-11 und Kohlenstoff-10.

Ein Ionenstrahl hinterlässt also im Gewebe eine Spur radioaktiver Atomkerne. Diese wandeln sich durch Beta-Zerfall in stabile Kerne um und emittieren dabei jeweils ein Positron. Dieses ist als Antiteilchen des Elektrons nicht stabil; es zerstrahlt (annihiliert) zusammen mit einem Elektron in zwei Gamma-Strahlungsquanten (Photonen).

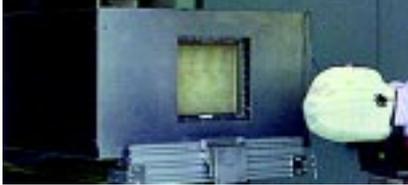
Die Photonen laufen kollinear auseinander und können wegen ihrer hohen Energie von jeweils 511 Kilo-Elektronenvolt (keV) den Körper des Patienten verlassen. Sie lassen sich mit einem Positronen-Emissions-Tomographen, der aus einer Anordnung ortsempfindlicher Strahlungsdetektoren besteht, nachweisen. Aus den Messergebnissen rekonstruieren wir mittels numerischer Verfahren die räumliche Verteilung der Radioaktivität im Körper des Patienten – wir machen also die Spur des Ionenstrahls im Gewebe sichtbar.

Will der Strahlentherapeut die Güte seiner Behandlung beurteilen, interessiert er sich jedoch nicht primär für die entstehende Radioaktivität, sondern er muss die biologische Wirkung der Strahlung kennen. Diese ist mit der durch die ionisierende Strahlung im Gewebe deponierten Energie, der Dosis, korreliert. Die mit PET gemessene Verteilung der Radioaktivität wird zwar ebenfalls von der Dosis bestimmt, trotzdem ergeben beide Verteilungen ein unterschiedliches Bild. Wir können also Radioaktivitäts- und Dosisverteilung nicht direkt miteinander vergleichen.

Um dennoch aus der gemessenen Radioaktivität ableiten zu können, ob die Dosis in der vom Strahlentherapeuten verordneten Weise im Tumor angekommen ist, haben wir ein spezielles Verfahren entwickelt: Aus dem Bestrahlungsplan, also der vom Arzt gewünschten Dosisverteilung im Körper des Patienten, sagen wir die zu erwartende Radioaktivitätsverteilung vorher. Dies geschieht durch eine recht aufwändige Computersimulation, in der alle bei der Erzeugung und dem Nachweis der Radioaktivität ablaufenden physikalischen Prozesse möglichst genau modelliert werden: die Bremsung der Ionen im Gewebe, die Erzeugung von Positronenstrahlern durch nukleare Fragmentierung, der Beta-Zerfall der radioaktiven Kerne, die Bewegung der Positronen im Gewebe und ihre Annihilation (Vernichtung) sowie die Ausbreitung und der Nachweis der Gamma-Strahlung. Während der Behandlung messen wir dann die Radioaktivitätsverteilung mit dem Positronen-Emissions-Tomographen. Erst ein Vergleich der Vorhersage mit dem Ergebnis der PET-Messung erlaubt eine realistische Einschätzung einer eventuellen Abweichung zwischen geplanter und der



Patient mit einem Tumor (hellgrün) am Hirnstamm (roter Bereich): Der behandelnde Arzt macht Vorgaben über die Lage des Tumors, der Risikoorgane (hier: der Hirnstamm) sowie zur Höhe der Dosis. Diese werden auf der Basis von Röntgen-Computertomogrammen bei der Bestrahlungsplanung in eine Dosisverteilung (links) umgesetzt. Daraus leiten Physiker die Steuerdaten für den Teilchenbeschleuniger ab. Sie enthalten Informationen zu Energie, Intensität, Form und Richtung des Ionenstrahles. Aus diesen Daten sagen wir für jede Bestrahlung die Radioaktivitätsverteilung (Mitte) vorher und vergleichen sie nach der Bestrahlung mit der gemessenen PET-Verteilung (rechts).



bei der Bestrahlung wirklich realisierten Dosisverteilung. Wir können also erst nach einer Bestrahlung beurteilen, ob die Therapie planmäßig verlaufen ist. Dieser Weg ist möglich, ohne den Patienten zu gefährden, weil die gesamte für die Vernichtung des Tumors erforderliche Dosis nicht in einer Bestrahlung, sondern in kleinen Fraktionen über 20 Behandlungstage verabreicht wird. Bei einer mit dem PET-Verfahren festgestellten Unregelmäßigkeit besteht also immer die Möglichkeit, in den folgenden Fraktionen korrigierend einzugreifen, zum Beispiel durch Modifizieren des Bestrahlungsplanes.

Bestrahlungspräzision verbessert

Liegt nun zum Beispiel das Tumervolumen direkt am Hirnstamm, könnte dessen Bestrahlung mit einer unzulässig hohen Dosis zu Ausfällen in der Motorik des Patienten bis hin zur Querschnittslähmung führen. Während einer Behandlung ist daher darauf zu achten, dass die in den Kopf des Patienten eintretenden Kohlenstoffstrahlen zuverlässig vor dem Erreichen des Hirnstammes stoppen.

Solch anspruchsvolle Behandlungen haben die Heidelberger Radioonkologen erst ins Auge gefasst, nachdem sie sicher waren, dass die Kohlenstoffionen genau so weit in das Gewebe eindringen, wie es die Medizinphysiker im Zuge der Bestrahlungsplanung berechnet haben. Die Berechnungen der Bestrahlungsplanung beruhen auf einem physikalischen Modell, das den Bremsprozess und die damit einhergehende Dosisdeposition für Kohlenstoffionen in Gewebe beschreibt. Doch jedes Modell gibt die Realität nur mit einer begrenzten Genauigkeit wieder, und auch wir wurden mit dieser wohlbekanntem Tatsache konfrontiert: Bei den ersten behandelten Patienten zeigten unsere PET-Messungen systematische Abweichungen zwischen geplanter und gemessener Reichweite. Diese Befunde nahmen die Kollegen der GSI zum Anlass, noch einmal präzise Reichweitemessungen für Kohlenstoffionen in Gewebe durchzuführen. Auf Basis der neuen Messungen haben die Forscher das physikalische Strahlmodell dann geringfügig modifiziert. Erst das war der Start für die Präzisionsbestrahlungen, wie

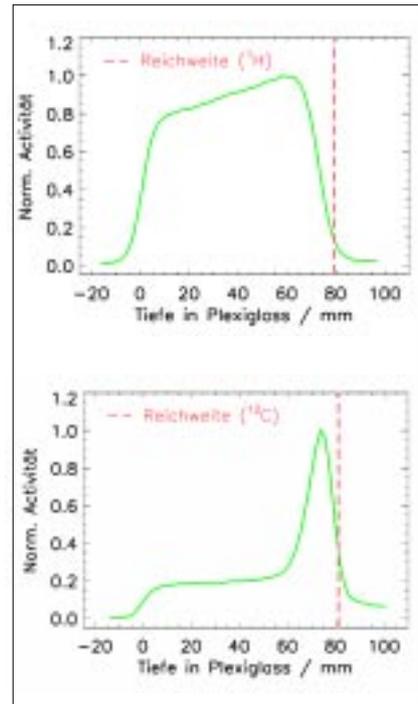
sie die Therapie-Gruppe in Darmstadt heute durchführt.

Doch die PET-Kontrolle hat nicht nur zu einer besseren Bestrahlungsplanung geführt. Tatsächlich gibt es auch Ursachen für Diskrepanzen zwischen vorausberechneter und gemessener Radioaktivitätsverteilung, die zufälligen Charakters und nicht ohne weiteres vorhersehbar sind. Beispielsweise können bei der Positionierung des Patienten am Bestrahlungsgerät Fehler bis zu etwa einem Millimeter auftreten. Zudem spielen anatomische Veränderungen eine entscheidende Rolle. So können Schleimhäute an- oder anschwellen und Körperhöhlen mit Sekret gefüllt sein. Auslöser kann die Wirkung der Strahlen selbst sein, aber im Falle der Nase und ihren Nebenhöhlen kann das Phänomen auch durch eine Erkältung ausgelöst werden. Um solche Veränderungen zu erkennen, müssen wir die vorausberechneten und gemessenen Radioaktivitätsverteilungen für jede Therapiebestrahlung sorgfältig vergleichen. Weichen diese voneinander ab, hängt die Reaktion des Radioonkologen darauf vom Einfluss auf den Behandlungserfolg ab – sie kann bis zur Unterbrechung der Therapie und der Neuerstellung eines Bestrahlungsplanes reichen.

Therapie mit Protonenstrahlen

Die positiven Ergebnisse der Krebsbehandlung mit Kohlenstoffstrahlen haben zu dem Wunsch geführt, diese hochwirksame Form der Therapie einer größeren Zahl von Patienten zugute kommen zu lassen. Radioonkologen sagen vorher, dass – selbst bei restriktiver Indikationsstellung – in Deutschland jährlich einige tausend Patienten von dieser Behandlungsform profitieren könnten. Doch die GSI in Darmstadt ist eine Einrichtung für physikalische Grundlagenforschung und die Tumorthherapie lediglich eine Pilotanlage. Aus logistischen und technischen Gründen könnte sie einen solchen Ansturm von Patienten nicht verkraften. Daher wird gegenwärtig eine ausschließlich klinisch genutzte Anlage für die Ionenstrahltherapie konzipiert, die dann in Verbindung mit einer großen Klinik betrieben werden soll.

Das Projekt sieht vor, dass sie eng mit der Radiologischen Universitätsklinik



Die Verteilungen der Positronenradioaktivität von Kohlenstoff- und Protonenstrahlen unterscheiden sich erheblich (hier in Plexiglas mit einer Reichweite von acht Zentimetern): Während die vom Kohlenstoff stammende Spur ein von Projekttilfragmenten gebildetes Maximum hat, zeigt die Verteilung für Protonen einen flachen Verlauf. Der Grund: Protonen selbst bilden keine Positronenstrahler, es treten daher keine radioaktiven Projekttilfragmente auf.

Heidelberg kooperiert und in deren direkter Nachbarschaft nahe dem DKFZ gebaut wird. Bei dieser Anlage werden die gesamte Infrastruktur, vor allem aber auch die Parameter des Beschleunigers, ganz speziell für die Therapie optimiert. An ihr soll neben der Bestrahlung mit Kohlenstoffionen auch die Therapie mit Strahlen anderer Teilchen (Protonen, Helium- und Sauerstoffionen) möglich sein. Die Strahlentherapeuten wollen hier vergleichende klinische Studien mit unterschiedlichen Ionen durchführen mit dem Ziel, in Abhängigkeit von der Tumorspezies diejenige Ionensorte zu finden, welche die besten Heilungsergebnisse hervorbringt. An der neuen Anlage, die bis zum Jahr 2006 fertiggestellt sein soll, können die Radioonkologen dann etwa 1000 Patienten pro Jahr behandeln.

Eine besondere Rolle im Teilchenspektrum fällt den Protonen zu. Sie erfordern den geringsten Aufwand bei der Beschleunigung und Strahlablenkung und sind

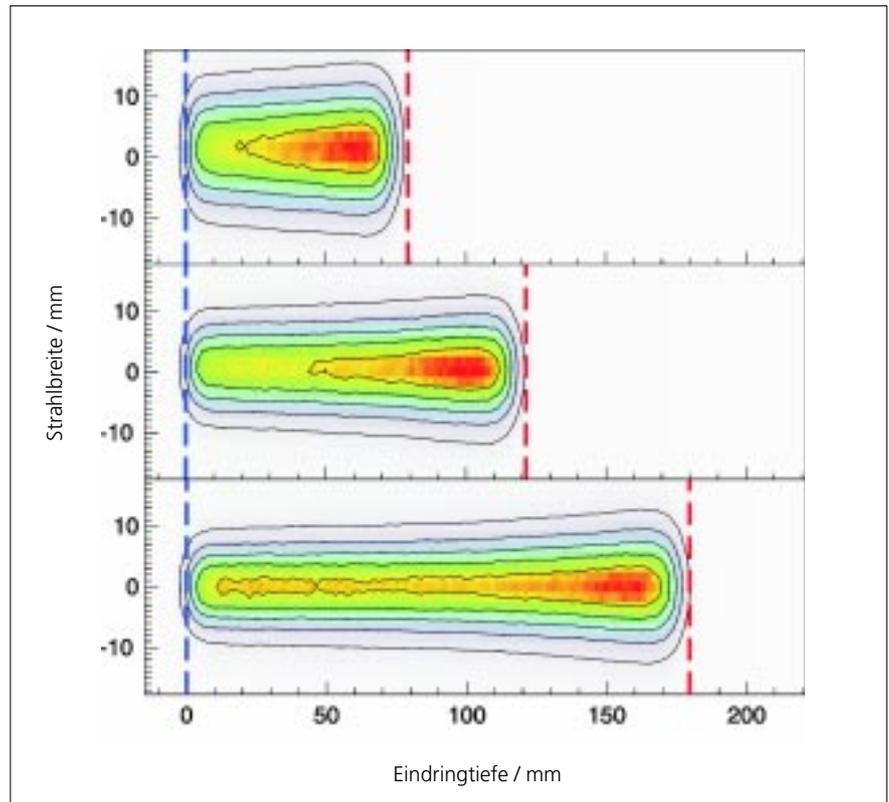


deshalb die gegenwärtig am häufigsten in der Krebstherapie eingesetzten Ionenstrahlen. Doch auch diese Teilchenstrahlen kann man nicht sehen, riechen, spüren; und somit ist es hier ebenfalls notwendig, die Therapiekontrolle weiter zu entwickeln. Daher wollen wir unser Verfahren zur Kontrolle der Kohlenstofftherapie auch für die Protonen nutzbar machen.

Dafür sind allerdings erhebliche Vorarbeiten notwendig: Betrachtet man die Tiefenverteilung der Aktivität, wenn Kohlenstoffionen und Protonen in Plexiglas eindringen – Plexiglas wird wegen seiner stöchiometrischen Zusammensetzung ($C_5H_8O_2$)_n und seiner leichten Handhabbarkeit in Bestrahlungsexperimenten gern als Ersatz für Gewebe genutzt – stellt man fest, dass sich beide Verteilungen deutlich unterscheiden. Im Unterschied zu Kohlenstoff (und auch Sauerstoff) fehlt bei Protonenstrahlen das Maximum, das uns den Ort der höchsten Dosis anzeigt.

Zwar markieren Kohlenstoffionen und auch Protonen das Gewebe entlang des Strahlweges durch Targetfragmente nahezu gleichmäßig. Doch zusätzlich entstehen aus den eingestrahelten Kohlenstoffionen Positronenstrahler (Projektilfragmente). Diese treten nur am Ende des Strahlweges auf, bilden dort also das Maximum. Dies ist nur bei schwereren Ionen möglich; leichte Ionen, wie Protonen, bilden selbst keine Positronenemitter. Daher fehlt bei Protonen das Maximum, was eine Reichweitebestimmung um einiges erschwert.

Trotz dieses wenig ermutigenden Verteilungsbildes entschlossen wir uns vor etwa zwei Jahren, die Möglichkeit von PET für die Kontrolle der Protonentherapie zu studieren. Zunächst versuchten wir mit einer Computersimulation, die Frage zu beantworten wie hoch die Radioaktivität ist, die im Gewebe des Patienten erzeugt wird. Dabei gingen wir davon aus, dass ein und derselbe Tumor mit Protonen anstatt mit Kohlenstoffionen bestrahlt wird; die deponierte Energiedosis für beide Bestrahlungen sollte die gleiche sein. Das Ergebnis lautete: Bei einer Protonenbestrahlung entsteht eine wenigstens doppelt so hohe Aktivität wie bei einer Kohlenstoffbestrahlung. Dieses Resultat – es verspricht Positronen-Emissions-Tomogramme besserer



PET-Bilder zeigen die radioaktiven Spuren, die Protonenstrahlen in Plexiglas hinterlassen. Die Energie der Protonen: 110 Mega-Elektronenvolt (MeV), oben; 140 MeV, Mitte; und 175 MeV, unten. Der Durchmesser der bestrahlten Fläche betrug etwa fünfzehn Millimeter (Halbwertsbreite).

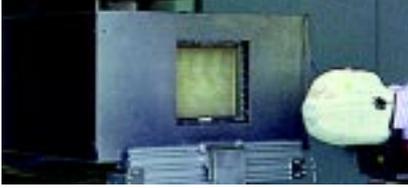
Zählstatistik und damit höherer Aussagekraft – haben wir experimentell überprüft. Der vom FZR an der Bestrahlungsanlage der GSI errichtete Positronen-Emissions-Tomograph bietet dazu sehr gute Möglichkeiten, ist er doch gegenwärtig die einzige Anlage auf der Welt, an der PET-Messungen simultan zu Ionenbestrahlungen ausgeführt werden können.

Das erlaubt, auch den Zerfall sehr kurzlebiger Radionuklide verlustfrei zu registrieren; zum Beispiel Sauerstoff-15 (Halbwertszeit 2 Minuten) und sogar Kohlenstoff-10 (Halbwertszeit 19 Sekunden). Diese Möglichkeit war Bedingung bei unserem experimentellen Test, weil gerade das Sauerstoffisotop-15 das bei der Bestrahlung von Gewebe mit Protonen am häufigsten erzeugte positronenemittierende Radionuklid ist.

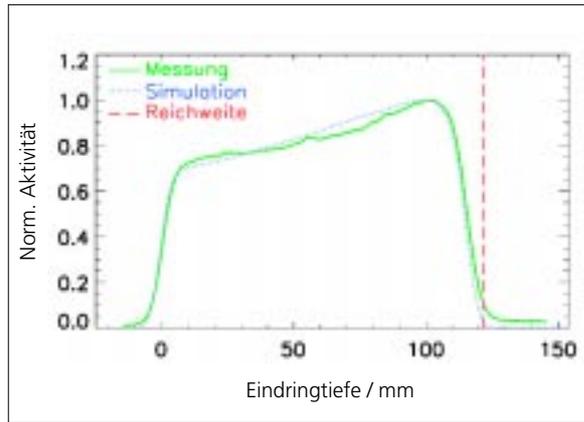
Die Verteilung der protoneninduzierten Radioaktivität in Plexiglas-Probekörpern zeigt deutlich, dass auch Protonen eine mit ihrer Reichweite eindeutig korrelierte Radioaktivitätsspur in gewebeähn-

lichem Material hinterlassen. Die im Versuch mit Protonen erhaltenen Daten haben wir mit den Resultaten verglichen, die wir bei früheren Experimenten mit Kohlenstoffstrahlen gleicher Reichweite und Dosis erhalten hatten. Dabei zeigte sich, dass die Spur der Protonen die dreifache Intensität ($3,2 \pm 0,4$) der durch Kohlenstoffstrahlen erzeugten Radioaktivität aufweist.

Bei therapeutischen Bestrahlungen wird sich das Verhältnis noch weiter zugunsten der Protonen verschieben; denn die relative biologische Wirksamkeit von Kohlenstoff beträgt zwei bis drei, die von Protonen liegt jedoch nahe eins. Um also Tumorgewebe gleich stark zu schädigen, muss man bei Protonenbestrahlung eine im Vergleich mit Kohlenstoff zwei- bis dreimal höhere Energiedosis applizieren. Vorsichtig geschätzt, können wir also bei Bestrahlung des gleichen Tumors mit Protonen anstatt mit Kohlenstoffionen PET-Bilder mit fünffacher Zählstatistik erwarten. Dies sollte auch den offensichtlichen Nachteil eines fehlenden Maximums bei Protonen kompensieren.



Für den Erfolg der PET-Methode bei der Kohlenstofftherapie war entscheidend, dass es uns gelungen ist, aus der Radioaktivitätsverteilung Rückschlüsse auf die Dosisverteilung ziehen zu können. Dafür hatten wir die Verteilung der Radioaktivität im Körper des Patienten auf Basis des Bestrahlungsplanes vorhergesagt und diese mit der tatsächlichen Radioaktivitätsverteilung verglichen. Würde diese Vorhersage auch für Protonen gelingen? Mit Hilfe des Simulationscodes FLUKA, den Wissenschaftler an der Universität Mailand und am Europäischen Kernforschungszentrum CERN in Genf für die Beschreibung der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie entwickelt haben, konnten wir diese Aufgabe für unsere Experimente mit Plexiglasphantomen erfolgreich lösen. Die genauen Wirkungsquerschnitte für die protoneninduzierte Bildung von Positronenstrahlern, die wir dafür brauchten, haben wir aus einer großen Datenbank der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) für Kenngrößen von Kernreaktionen entnommen.



Gemessene und mit dem Strahlungstransport-Programm FLUKA berechnete Tiefenverteilung der Radioaktivität, die Protonenstrahlen in Plexiglas erzeugen (140 MeV).

Der Einsatz von PET ist wichtig für die Sicherung der Präzision von Tumor-Bestrahlungen mit Ionen. Es ist die einzige bekannte Methode, die es erlaubt, die Präzision der Krebsbehandlung mit Ionenstrahlen nicht-invasiv zu kontrollieren. Das Verfahren haben wir im Forschungszentrum Rossendorf für Strahlen von Kohlenstoffionen ausgearbeitet und an der experimentellen Schwerionen-Therapieanlage bei der GSI Darmstadt

zur klinischen Anwendung gebracht. Zwar sind unsere theoretischen und experimentellen Studien, die PET-Methode auf Protonenstrahlen zu übertragen, noch nicht vollständig abgeschlossen, doch sie legen nahe, dass in Zukunft auch Patienten, die mit den in der Radioonkologie weit häufiger eingesetzten Protonenstrahlen behandelt werden, von den Möglichkeiten der Therapiekontrolle mittels PET profitieren könnten.



Mit Lasern auf Spurensuche

Das Verhalten von Actiniden in der Umwelt erforschen

Gerhard Geipel, Thomas Stumpf, Gert Bernhard und Thomas Fanghänel
Institut für Radiochemie

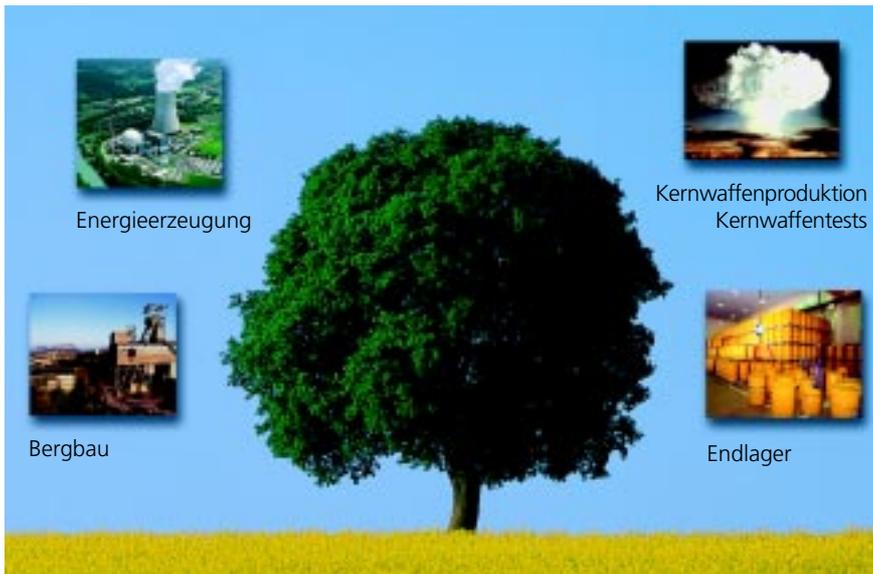
In Ostdeutschland wurde in den Jahren 1945 bis 1990 intensiv Uranbergbau betrieben. Etwa 220 000 Tonnen Uran hat die Wismut AG in Sachsen und Thüringen gewonnen. Das entspricht etwa 60 Prozent des in diesen Jahren in der Sowjetunion insgesamt verwendeten Materials.

Zurückgeblieben sind ein umfangreiches Grubensystem, riesige Gesteinshalden und großflächige Absetzbecken – Gebiete, die es heute zu sanieren gilt.

Doch was im Bergbau seinen Anfang findet, setzt sich in Aufarbeitung und Verwendung des abgebauten Materials fort. So sind bis zum Jahr 2000 durch die friedliche Nutzung der Kernenergie weltweit

etwa 220 000 Tonnen hochradioaktive abgebrannte Brennelemente erzeugt worden [1]. Allein auf Deutschland entfallen dabei 8 000 Tonnen. Im Prozess der Energieerzeugung durch Kernspaltung entstehen in diesen Brennelementen neben den Spaltprodukten die zu den Actiniden gehörenden Elemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium. Darüber hinaus enthalten die Abfälle noch erhebliche Mengen Uran.

Somit sind die umweltgerechte Verwahrung der Hinterlassenschaften des Uranbergbaus und die sichere Beseitigung der radioaktiven Abfälle von zentraler Bedeutung für den Schutz heutiger und künftiger Generationen.



Es gibt vielfältige Möglichkeiten, wie Actiniden in die Umwelt gelangen können.

Als Actiniden bezeichnet man die im Periodensystem dem Actinium folgenden vierzehn Elemente. Unter ihnen befinden sich auch Thorium und Uran mit den Ordnungszahlen 90 und 92. Diese beiden radioaktiven Elemente sind, wenn auch in geringen Konzentrationen, in der uns umgebenden Natur überall vorhanden. Elemente mit höheren Ordnungszahlen kommen in wägbaren Mengen in der Natur nicht vor; sie entstehen nur künstlich durch Kernreaktionen.

Die Actiniden gehören zu den Schwermetallen und sind radioaktiv, zerfallen also über einen längeren oder kürzeren Zeitraum in stabile Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl. Die meisten Actiniden sind Alphastrahler mit sehr großen Halbwertszeiten. Plutonium-239 beispielsweise hat eine Halbwertszeit von 20 000 Jahren und die Halbwertszeit von Neptunium-237 beträgt sogar über zwei Millionen Jahre. Kein Wunder also, dass diese Elemente, wenn sie durch Kernwaffentests oder als Folge der friedlichen Nutzung der Kernenergie ungewollt in die Umwelt gelangen, besondere Bedeutung für umweltrelevante Prozesse besitzen.

Wasser – das Transportmedium

Die Problematik dieser ausschließlich vom Menschen in den Umlauf gebrachten Elemente ist: Wir kennen ihr geochemisches Verhalten bisher ungenügend. Bei allen

in der Natur vorkommenden Elementen sind Ausbreitungswege und Zersetzungsprodukte meist besser bekannt. Um aber die Ausbreitung der Actiniden beschreiben und prognostizieren zu können, sind detaillierte Kenntnisse zu den vielfältigen Wechselwirkungen dieser Elemente in natürlichen Systemen erforderlich.

Von zentraler Bedeutung ist daher deren Speziation: Wir müssen wissen, in welcher chemischen Form die Actiniden unter den verschiedenen in der Natur herrschenden Bedingungen vorliegen. Das wichtigste Transportmedium in der Natur ist Wasser. Auch die Ausbreitung der Actiniden erfolgt über den Wasserweg. Daher interessiert uns, mit welchen Bodenbestandteilen sie Verbindungen eingehen und wie die gebildeten Reaktionsprodukte in Wasser löslich sind. Denn lösliche Verbindungen werden sich mit dem Wasser ausbreiten. Aber auch ein Transport der Actiniden in unlöslicher Form, gebunden an Kolloide, ist möglich.

Actinid-Ionen können Komplexe mit einer Vielzahl von anorganischen und organischen Liganden bilden, sie können an mineralischen Oberflächen sorbiert oder auch in Mineralphasen eingebaut werden. Potenzielle organische Liganden für Actiniden sind vor allem Humin- und Fulvinsäuren. Aber auch Holzabbauprodukte, ja selbst Waschmittel und Biozide können als Komplexbildner für Actiniden sowohl in gelöster als auch kolloidaler

Form fungieren. Das Spektrum an Verbindungen, die Actinide mit den verschiedenen Bodenbestandteilen bilden können, ist groß.

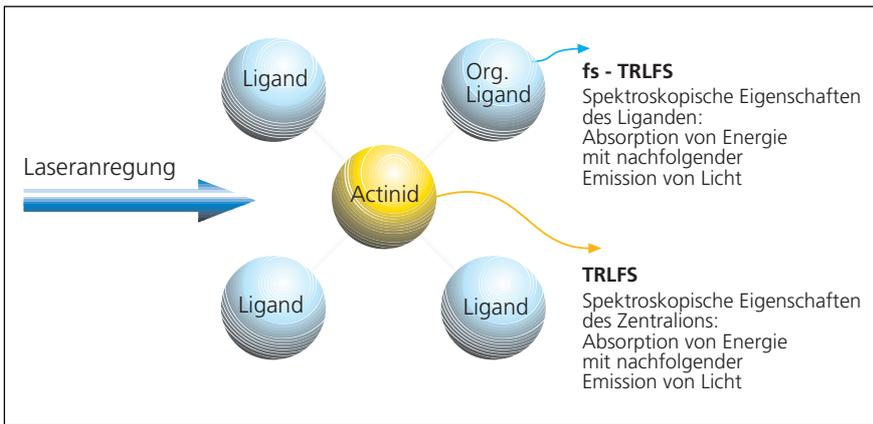
Photonen sind das Mittel der Wahl

Möchte man das Verhalten von Actiniden in der Umwelt erforschen, muss man im Labor umweltrelevante Bedingungen schaffen. Erforscht man ihr Verhalten in wässrigen Systemen, ist eine besondere Schwierigkeit, dass diese Elemente in extrem niedrigen Konzentrationen in der Umwelt auftreten. Ein Liter Haldensickerwasser enthält beispielsweise nur ein Milligramm Uran. Für die anderen Actiniden liegen die Konzentrationen noch einmal um mehrere Größenordnungen niedriger. Für uns galt es also, Untersuchungsmethoden zu finden, mit denen sich die Charakteristika dieser Elemente in ihren Verbindungen auch noch bei so niedrigen Konzentrationen nachweisen lassen. Hier sind Photonen das Mittel der Wahl; Lichtquanten lassen sich auf einfache Weise und zudem noch besonders sensitiv mit einem geeigneten Detektor nachweisen. Wir haben uns der laserinduzierten zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) bedient. Eine hochsensitive experimentelle Methode, die niedrigste Nachweisgrenzen erreicht, es also gestattet, Untersuchungen bei sehr kleinen Actinidkonzentrationen durchzuführen.

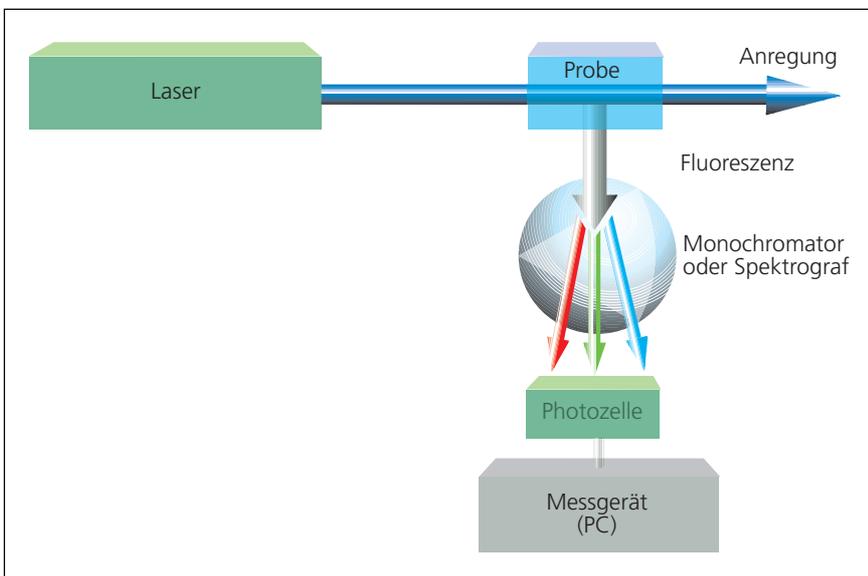
Für die Fluoreszenzmessungen benötigt man einen Laser, mit dem man die zu untersuchende Probe bestrahlt. Diese

Alpha-Strahler

Die Reichweite von Alphastrahlern ist zwar sehr gering, in Luft beispielsweise nur wenige Zentimeter, Alphastrahler haben aber gegenüber Beta- und Gamma-Emittlern einen deutlich höheren Dosisfaktor. Denn die kinetische Energie dieser Teilchen ist sehr hoch und führt bei Aufnahme dieser Elemente in den menschlichen Körper durch Inhalation und Ingestion zu sehr hohen lokalen Strahlenbelastungen.



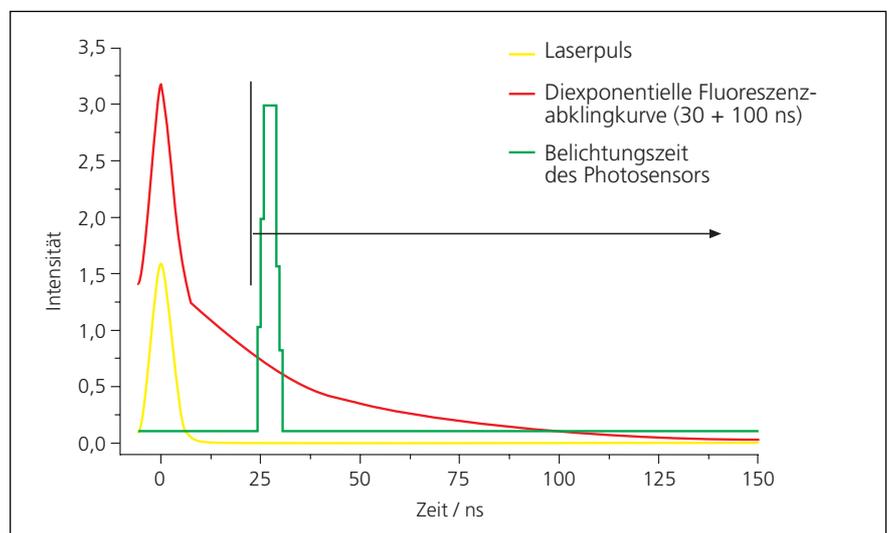
Bei laserinduzierten Untersuchungen absorbieren sowohl Metallion, Ligand und gebildeter Komplex Licht. Die emittierten Photonen haben je nach Herkunft unterschiedliche Eigenschaften.



In der Fluoreszenzspektroskopie wird das emittierte Licht im rechten Winkel zur Richtung des Anregungslasers in einen Spektrografen geleitet, dort in seine optischen Bestandteile zerlegt und mit einer vielkanaligen Photozelle gemessen.

nimmt aus dem Laserstrahl Energie auf und wird angeregt. Anschließend geht die Probe wieder in den Grundzustand über und emittiert nun ihrerseits Licht. Die emittierte Strahlung breitet sich kugelsymmetrisch von der angeregten Probe aus. Im rechten Winkel zum einge-

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren lassen sich mit Hilfe steuerbarer Photosensoren aufnehmen. Der Laserpuls (gelb) regt die Probe an, das emittierte Signal (rot) wird nach Abklingen des Laserpulses während der Belichtungszeiten des Photosensors (grün) gemessen. Der Zeitpunkt der Belichtung kann relativ zum Laserpuls verändert werden. Hier wird die Messung etwa 25 Nanosekunden nach dem Laserpuls (schwarz) begonnen.



strahlten Laserpuls misst man dann die Fluoreszenz. Das Licht wird einem Spektrografen zugeleitet, in dem es von optischen Gittern in seine spektralen Anteile zerlegt und anschließend in einer Photozelle gemessen wird.

Bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie setzt man gepulste Laser zur Anregung und besonders schnelle Kameras als Detektoren ein. Auch hier nimmt die Probe durch den Laserpuls Energie auf und geht, nachdem der Laserpuls abgeklungen ist, wieder in den Grundzustand über. Nach einem exponentiellen Zerfallsgesetz klingt die Fluoreszenz der Probe ab. Mit Hilfe eines elektronisch angesteuerten „Kameraverschlusses“ kann man das Abklingverhalten der Lumineszenzerscheinung als Funktion der Zeitdifferenz zwischen Laserpuls und Messung verfolgen. Dafür baut man den Verschluss vor dem Photosensor ein. Mit einem Zeitverzögerungsgenerator wird dieser dann so angesteuert, dass der Photosensor nur in einem bestimmten Zeitfenster nach dem Laserpuls durch die emittierten Photonen belichtet wird.

Als „Kameraverschluss“ dienen hochmoderne, vielkanalige Photonenvervielfacher, so genannte Multi-Channel-Plates (MCP). Zurzeit gibt es bereits MCPs, die Belichtungszeiten bis in den Picosekundenbereich (billionstel Sekunden) erlauben. Im Falle einer spektralen Auflösung des Fluoreszenzspektrums in einem Gitterspektrografen ermöglichen die MCPs eine gleichzeitige Messung des gesamten Spektrums.



Doch bei dieser Messmethode müssen einige wesentliche Bedingungen erfüllt sein. Zum einen fluoreszieren nicht alle Elemente, sodass wir zeitaufgelöste Spektren nur für bestimmte Actiniden mit definierten Oxidationszuständen aufnehmen können (unter anderem Uran(VI), Americium(III) und Curium(III)). Andere Oxidationsstufen und andere Actinidenelemente wie Uran(IV), Neptunium oder Plutonium können wir nicht direkt mit Fluoreszenzmethoden untersuchen. Hier muss man einen Umweg gehen und die Fluoreszenz der organischen Liganden nutzen. Ein weiterer Aspekt ist die Wellenlänge des Laserlichtes. Für die Anregung der zu untersuchenden Probe benötigt man Laserpulse mit einer Wellenlänge, die eine maximale Probenanregung ermöglichen. Man braucht also einen Laser, der eine geeignete Wellenlänge zur Verfügung stellt.

Ein dritter Punkt ist die Lebensdauer des Laserpulses. Da man den Einfluss des Laserpulses nicht mit einfachen Mitteln vom emittierten Fluoreszenzlicht trennen kann, muss der Laserpuls wesentlich kürzer sein als die zu erwartende Fluoreszenzlebensdauer der Probe. Und gerade diese Bedingung zeigt häufig die Grenzen der Methode auf: Zwar zeigen Metallionen wie Uran(VI) und Curium(III) relativ lange Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von Mikrosekunden; für diese Elemente reicht es aus, wenn der Laserpuls einige Nanosekunden andauert. Schwieriger wird es, wenn man den Umweg über die organischen Liganden der Actiniden gehen muss. Deren Fluoreszenzlebensdauer ist um mehrere Größenordnungen kürzer, und es ist ein Fluoreszenzspektrometer nötig, das auf einem Ultrakurzpulslaser basiert – er erzeugt Laserpulse von nur wenigen Femtosekunden (milliardster Teil einer millionstel Sekunde).

Für die sehr unterschiedlichen Anforderungen an Laser und Detektionssystem haben wir verschiedene, auf die speziellen Fragestellungen optimierte Fluoreszenzmesssysteme aufgebaut.

Nicht einfach sich selbst überlassen

Wird der Uranerzbergbau eingestellt, bleiben Grube, Abraumhalden mit dem tauben Gestein und die infolge der Auf-



Ein Blick in das Laserlabor demonstriert die Komplexität des Aufbaus der Fluoreszenzspektroskopie.

arbeitung des Erzes entstandenen kontaminierten Flächen und Absetzbecken zurück. Dies alles sind Anlagen, die man nicht einfach sich selbst überlassen kann. Denn der Zufluss von Wasser löst eine Vielzahl von Verwitterungsprozessen aus, in deren Verlauf sich die noch vorhandenen natürlichen Radionuklide wie Uran und seine Zerfallsprodukte in der Umwelt ausbreiten können.

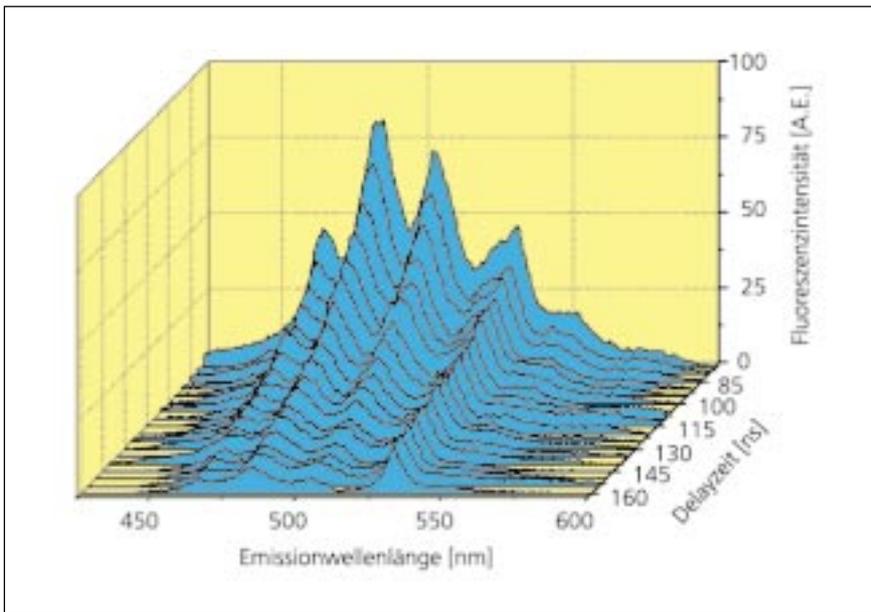
Der pH-Wert natürlicher Wässer liegt in der Regel um den Neutralbereich. Unter diesen Bedingungen löst sich in der Atmosphäre vorhandenes Kohlendioxid – das Wasser ist carbonathaltig. Während das Uran in sauren Lösungen als freies hydratisiertes Uranylion (UO_2^{2+}) vorliegt, gehen die Uranylionen in neutralen Wässern, unter natürlichen Bedingungen also, mit den Carbonationen eine starke Bindung ein – es bilden sich Komplexe. Die entstehenden Uranylcarbonatkomplexe sind im Gegensatz zum Uranylion nicht elektrisch positiv, sondern negativ geladen und zeigen damit ein völlig anderes Migrationsverhalten, als das zweifach positiv geladene Uranylion. Neben Carbonat sind zudem in den Uranbergbauwässern infolge von Verwitterungsprozessen eine ganze Reihe weiterer Kationen und Anionen in gelöster Form vorhanden, die als potenzielle Liganden um Koordinationsplätze am Uranylion konkurrieren. Die Eigenschaften der dabei gebildeten Komplexe bestimmen we-

sentlich die Mobilität des Urans. Die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften dieser Spezies gestatten, deren Anteil in wässrigen Lösungen exakt zu bestimmen.

Als Ergebnis zahlreicher Untersuchungen sind bereits die Komplexbildungskonstanten verschiedenster Urankomplexe in der Datenbank der Nuclear Energy Agency (NEA) zusammengefasst [2]. Mit Hilfe der Datenbank lässt sich berechnen, welche Uranylkomplexverbindungen unter den entsprechenden Bedingungen (pH-Wert, Elementkonzentrationen) in Haldensicker- und Grubenwässern vorherrschen sollten. Solche Berechnungen haben wir für verschiedene Haldensickerwässer angestellt.

Die Berechnungen sagten aus, dass ausschließlich zwei Uranylcarbonatkomplexe in den Lösungen stabil sein sollten – ein Dicarbonato- und ein Tricarbonatokomplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). Die beiden löslichen Komplexe weisen keinerlei Fluoreszenzeigenschaften auf. Im Widerspruch dazu haben unsere Messungen der Haldensickerwässer jedoch ein Fluoreszenzspektrum gezeigt.

Daraufhin haben wir im Labor verschiedene Sickerwässer synthetisch hergestellt und einigen Calcium zugesetzt. Dabei stellte sich bald heraus, dass ein Fluoreszenzspektrum immer dann auftrat, wenn Calcium in der Uranyltricarbonatlösung



Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum, aufgenommen mit einem originalen Haldensickerwasser aus Schlema.

($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) anwesend war. Die Intensität der Fluoreszenz stand dabei in direktem Zusammenhang mit der Calciumkonzentration. Daraus lässt sich nur eine Schlussfolgerung ziehen: Das Uranyltricarbonat bildet mit dem Calcium einen Komplex. Eine anschließende systematische Variation der Calcium-, Uranyl- und Carbonatkonzentration machte deutlich, dass zwei Calciumionen mit dem Uranyltricarbonat reagieren und einen elektrisch neutralen Calciumuranyltricarbonatkomplex bilden ($\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$). Mit den aus unseren Messungen ermittelten Komplexbildungskonstanten haben wir neue Berechnungen angestellt. Diese haben eindeutig ergeben, dass im pH-Bereich der Haldensicker- und Grubenwässer der Hauptanteil des Urans in Form dieses Komplexes vorliegt. Das ist vor allem deshalb erstaunlich, weil der Komplex bisher nur als Mineral bekannt war (Liebigit: $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Seine Entdeckung in gelöster Form hat weit reichende Konsequenzen für die Reinigung der Abwässer aus Urangruben. Der Komplex ist ungeladen und hat damit vollkommen andere Eigenschaften als die geladenen Uranverbindungen. Geladene Teilchen lassen sich aus wässrigen Lösungen durch Ionenaustausch entfernen; diese relativ einfache Variante der Reinigung lässt sich auf den neu entdeckten Komplex nicht anwenden. Zudem wissen wir nun, dass bei Anwe-

senheit einer ausreichenden Menge des Lösungsmittels Wasser das Mineral Liebigit ebenfalls migrationsfähig ist.

Komplexbildner in der Natur

Potenzielle organische Liganden für Actiniden sind in der Natur überall vorhanden. Den meisten dieser Verbindungen ist gemein, dass sie auf Grund aromatischer Bestandteile Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Gehen die Liganden nun Komplexe mit nichtfluoreszierenden Metallionen ein, ist eine Untersuchung der Komplexbildung durch den Umweg über eben diese organischen Liganden möglich.

Neptunium ist das dem Uran im Periodensystem benachbarte höhere Actiniden-element. Es entsteht durch Neutroneneinfang im Kernreaktor in immerhin noch bedeutenden Mengen (450 Gramm pro Tonne Brennelement). Die stabilste Oxidationsstufe von Neptunium in Lösung ist Neptunium(V).

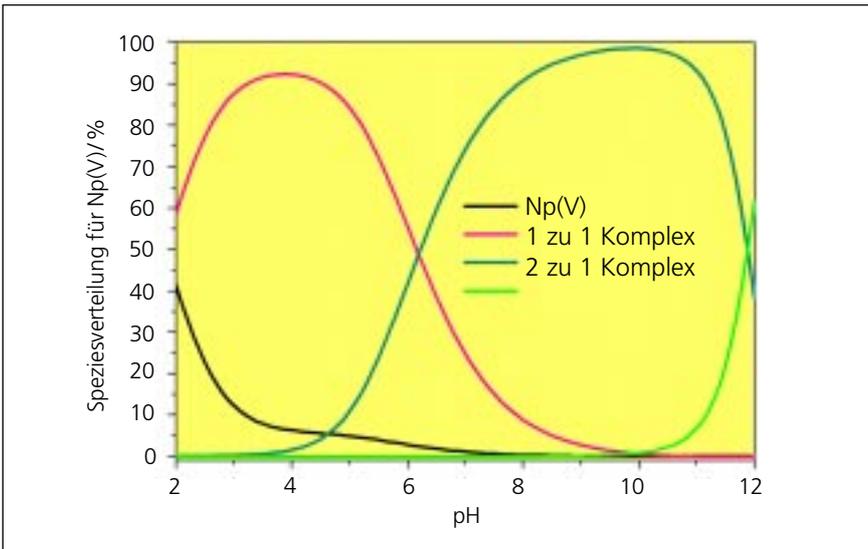
Neptunium selbst fluoresziert nicht. Bildet es allerdings Komplexe mit organischen Liganden, können sie über deren Fluoreszenzverhalten bestimmt werden. Als Beispiel haben wir die Komplexbildung mit 2,3-Dihydroxybenzoesäure, einer phenolischen Benzolcarbonsäure, untersucht. Die Verbindung hat ein Absorptionsmaximum bei einer Lichtwellen-

länge von 310 Nanometern, sodass die Fluoreszenz mit Laserpulsen dieser Wellenlänge angeregt werden kann. Die Fluoreszenzlebensdauer des Liganden beträgt 375 Picosekunden (millionster Teil einer millionstel Sekunde) und das Emissionsmaximum liegt bei 440 Nanometern. Aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten können wir Schlussfolgerungen über die Konzentrationen der einzelnen Spezies in der Lösung ziehen. Unter sauren Bedingungen haben wir einen eins zu eins Neptunium(V)-2,3-Dihydroxybenzoat-Komplex bestimmt. Dabei reagiert nur die Carboxylgruppe mit dem Neptunium(V). Dagegen reagieren in nahezu neutralen Lösungen zwei Neptunium(V)-Ionen mit der 2,3-Dihydroxybenzoesäure. Das bedeutet, dass unter diesen Bedingungen auch die phenolische OH-Gruppe am Benzolring zur Komplexbildung herangezogen wird. Gleiche Untersuchungen mit Uranylionen zeigen lediglich eine eins zu eins Komplexbildung. Es wird aber eine auffällige Abhängigkeit der Komplexbildungskonstante vom pH-Wert der Lösung beobachtet. Die Schlussfolgerung aus diesem Verhalten ist, dass dieses Actinidion bereits in relativ sauren Lösungen mit zwei Bindungsstellen des Liganden reagiert. Nämlich zusätzlich zur Carboxylgruppe auch mit der phenolischen OH-Gruppe – es bildet sich ein Chelat.

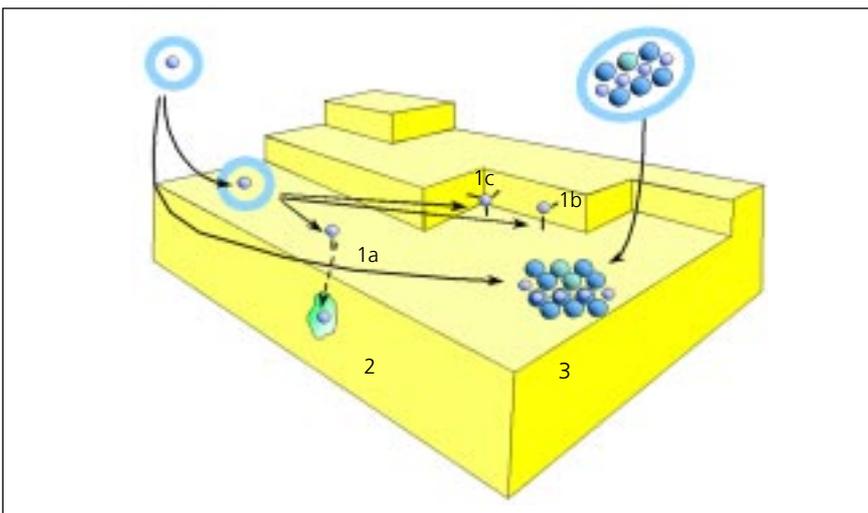
Die Einbeziehung der ermittelten Komplexbildungskonstanten in Berechnungen zeigt, dass die Komplexbildung mit organischen Liganden die Speziation der entsprechenden Actinide stark beeinflussen kann.

Hält Calcit Curium fest?

Urangruben stehen am Anfang des Kreislaufs der Kernenergienutzung, die Endlager stehen an seinem Schluss. Für eine Beurteilung der Langzeitsicherheit von Endlagern gehen wir wie im Fall der stillgelegten Uranerzgruben der Frage nach, ob sich die eingelagerten radioaktiven Spezies möglicherweise ausbreiten und in der Umwelt verteilen könnten. Hier spielen Sorptionsprozesse von Radionukliden an Mineraloberflächen, die beim Kontakt mit dem umgebenden Wirtsgestein auftreten können, eine entscheidende Rolle. Nähern sich durch Wasser mobilisierte Io-



Berechnete Speziesverteilung für 1 Milligramm pro Liter Neptunium(V) und 1,5 Milligramm pro Liter 2,3-Dihydroxybenzoesäure.



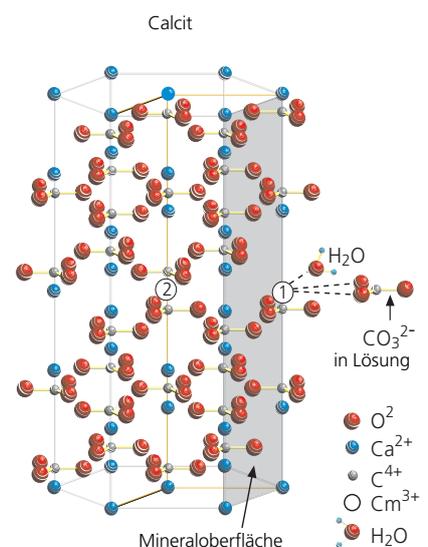
Die Actiniden können an Mineralien gebunden sein. Dabei sind verschiedene Bindungsmöglichkeiten denkbar (1a bis 1c). Nachhaltige Immobilisierung tritt immer dann auf, wenn die Ionen im Kristallgitter des Minerals eingebaut werden (2). Ebenso können durch die Sorption von Kolloiden Actiniden gebunden werden (3).

nen einer Mineraloberfläche, ist es möglich, dass sie als Oberflächenkomplexe daran gebunden werden. Eine nachhaltige Immobilisierung findet immer dann statt, wenn das Nuklid in das Kristallgitter des Minerals eingebaut wird. Calcit (CaCO_3) ist in der Natur allgegenwärtig und ist insbesondere als Verwitterungsprodukt des Zements in Endlagern radioaktiver Abfälle eine bedeutende Sekundärmineralphase. Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass Calcit sehr stark immobilisierend auf zwei- und dreiwertige Ionen wirkt. Am Beispiel von Curium(III) wollten wir daher herausfinden, ob der Einbau des Actinids in das Kristallgitter möglich ist.

Wir haben die Emissionsspektren dieses Elements nach verschiedenen langen Kontaktzeiten mit einer Calcitsuspension aufgenommen. Auch hier haben wir wieder unter umweltrelevanten Bedingungen gearbeitet und nur geringste Konzentrationen von Curium eingesetzt (0,02 Milligramm pro Liter). Dabei konnten wir zwei Curium(III)-Calcit-Oberflächenkomplexe nachweisen und charakterisieren. Das Maximum der Fluoreszenzemission einer der Curium-Spezies entsprach dem des Tetracarbonatkomplexes ($\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$) in Lösung. Mit zunehmender Curium(III)-Calcit-Kontaktzeit nahm die Stärke des Signals ab, und das Signal einer zweiten Curium-Calcit-Sorp-

tionsspezies wurde sichtbar. Die Verschiebung war besonders ausgeprägt und deutete auf eine starke Veränderung der chemischen Umgebung des Curiums hin. Doch nicht nur die Verschiebung der Curium-Emissionsspektren, auch die Fluoreszenzlebensdauer der verschiedenen Curium/Calcit-Sorptionsspezies ist eine wichtige Informationsquelle: Aus den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern lässt sich die Zahl der Wassermoleküle, die das Curiumatom direkt umgeben, ableiten und somit auf die Art der Bindung des Metallions an die Mineraloberfläche rückschließen. Je weniger Wassermoleküle das Curiumatom umgeben, umso länger ist die Fluoreszenzlebensdauer.

Während das freie Curium-Aquoion von neun Wassermolekülen in der primären Koordinationssphäre umgeben ist – die Fluoreszenzlebensdauer beträgt etwa 70 Mikrosekunden (millionstel Sekunden) –, deutet die für den ersten Curium/Calcit-Oberflächenkomplex ermittelte Fluoreszenzlebensdauer (über 300 Mikrosekunden) auf nur noch ein Wassermolekül in der ersten Koordinationssphäre des Curiums hin. Für die zweite Curium/Calcit-Sorptionsspezies haben wir eine besonders lange Fluoreszenzlebensdauer gemessen, sie betrug über 1300 Mikrosekunden. Das entspricht ziemlich genau dem theoretischen Wert für die Fluores-



Den Einbau von Curium(III) in das Kristallgitter demonstriert das Strukturmodell. Während das oberflächennahe Curium(III) noch an Wasser gebunden ist (1), verfügt das vollständig in das Kristallgitter eingelagerte Curium(III) über keinerlei Wasserkoordination mehr (2).



zenzlebensdauer von Curium bei völliger Abwesenheit von Wasser – das Curium ist offensichtlich vollständig eingebaut worden. Die mit laserspektroskopischen Methoden erhaltenen Informationen zum Sorptions- und Einbaumechanismus von Actiniden an beziehungsweise in Calcit werden bei zukünftigen Berechnungen zu Langzeitsicherheitsanalysen von Endlagern für hochradioaktive Abfälle einfließen.

Die Beispiele zeigen, dass laserinduzierte spektroskopische Methoden wirksame Werkzeuge für das Studium des Verhaltens von Actiniden unter umweltrelevanten Bedingungen sind. Sie erlauben es, in geringste Konzentrationsbereiche vorzudringen. Bei diesen Konzentrationen kann man nicht nur einfache quantitative Gesamtelementbestimmungen ausführen. Indem man die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der Spezies nutzt, ist eine gezielte Bestimmung der einzelnen existierenden Komplexe möglich. Dabei sind keinerlei Eingriffe in das System notwendig, die eine Veränderung durch Zugabe von Chemikalien oder Veränderung des Oxidationszustandes zur Folge hätten. Die Ergebnisse der Untersuchungen gestatten die Beschreibung komplexer Prozesse in der Umwelt. Es ist möglich, daraus Konsequenzen für Sanierungsmaßnahmen zu ziehen und die Langzeitstabilität von Endlagern für radioaktiven Abfall zu beurteilen.

Das Lasersystem

Für die Anregung der zu untersuchenden Proben benötigt man Laserpulse mit einer Wellenlänge, die eine maximale Anregung der Probe ermöglichen. Im Falle des Uranylions ist dies recht einfach, da das Uranylion bei Wellenlängen kleiner 320 Nanometer ein sehr breites Absorptionskontinuum aufweist. Man kann für die Anregung derartiger Proben Nd:YAG-Laser verwenden, bei denen durch die so genannte Frequenzvervielfachung der 1064 Nanometer-Emission-Laserpulse mit einer Wellenlänge von 266 Nanometer generiert werden.

Für die Curiumspektroskopie kann ein ähnliches Verfahren zur Erzeugung der notwendigen Laserpulse bei 396 Nanometer verwendet werden. Hierbei wird durch Quecksilberblitzlampen ein

Ti-Saphir-Stab angeregt, der seinerseits Laserpulse erzeugt, die zwischen 720 Nanometer und 820 Nanometer abstimbar sind. Die benötigten 396 Nanometer erzeugt man ebenfalls durch Frequenzvervielfachung.

Die Anregung organischer Liganden ist demgegenüber komplizierter. Sie werden zwar auch durch Nanosekundenpulse, wie sie ein Nd:YAG Laser erzeugt, angeregt, man kann aber spektroskopisch nicht mehr mit einfachen Mitteln das Spektrum des Laserpulses von dem emittierten Fluoreszenzlicht trennen. Für spektroskopische Anwendungen ist deshalb ein Laser erforderlich, der wesentlich kürzere Laserpulse erzeugen kann. Darüber hinaus haben die unterschiedlichen organischen Liganden auch unterschiedliche Maxima ihrer Anregung.

Literatur:

- [1] Wohin mit dem deutschen Plutonium?, Keßler, G., Kim, J.-I.; Gompper, K., atw, 49, (1999).
- [2] Grenthe, J. Fuger, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium, 1st ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1992).



Winzige Nanoteilchen speichern Ladungen

Ein Ansatz für neue nichtflüchtige Halbleiterspeicher

Johannes von Borany¹, Thoralf Gebel¹ und Karl-Heinz Stegemann²

¹Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung

²Zentrum Mikroelektronik Dresden AG

Wer kennt die Situation nicht: Man sitzt vor seinem Computer und will loslegen, aber zunächst ist das gute Stück eine geraume Zeit damit beschäftigt, die für die Arbeit notwendigen Programme und Daten von der Festplatte in den Arbeitsspeicher des Rechners zu laden. Dass es auch anders geht, zeigt die Arbeitsweise von Organizern, Handys oder Digitalkameras. Dort sind alle Daten unmittelbar verfügbar und gehen auch beim Abschalten des Gerätes oder bei einem Stromausfall nicht verloren.

Grund für diesen Unterschied sind zwei völlig verschiedene Speichertypen. Während bei Organizern oder Handys die notwendigen Dateien in nichtflüchtigen Speichern abgelegt sind, ist der Arbeitsspeicher eines konventionellen PCs ein

dynamischer Speicher, bei dem die Information permanent aufgefrischt werden muss.

Das eingangs beschriebene Szenario ist bei PCs lästig, aber technisch vertretbar. Es gibt aber auch viele Anwendungen, für die nichtflüchtige Speicher zwingend erforderlich sind, da betriebs- beziehungsweise sicherheitsrelevante Daten oder nutzerspezifische Informationen jederzeit und dauerhaft verfügbar sein müssen. Ob es sich dabei um das BIOS eines Rechners, das Telefonbuch in einem Handy, die Codenummer eines Autoradios, Zugriffsrechte in Sicherheitssystemen oder Grenz- und Kalibrierwerte in einem Gerät zur medizinischen Überwachung handelt, macht technisch gesehen keinen großen Unterschied.



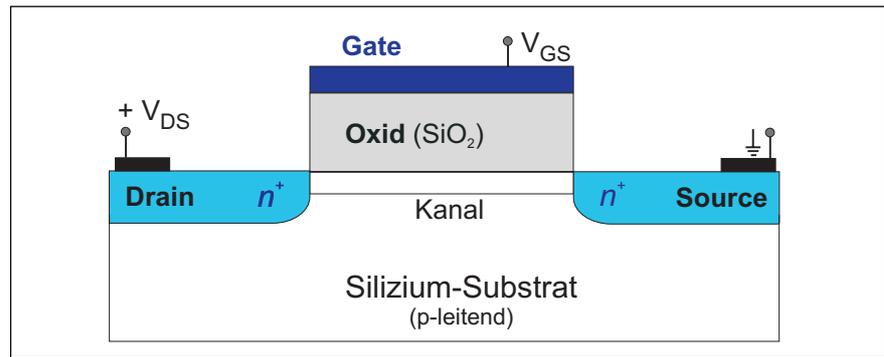
Speicher mit Langzeitgedächtnis

Für eine dauerhafte Speicherung umfangreicher Datenmengen sind die magnetischen Festplattenspeicher derzeit preislich unschlagbar. Daneben gibt es aber auch einen großen Bedarf an nichtflüchtigen Halbleiterspeichern, die das derzeit am stärksten wachsende Segment auf dem Speichermarkt darstellen (Marktprognose McClean Report 2001). Dies betrifft insbesondere integrierte Systemlösungen im Bereich der Automobil- und Kommunikationselektronik, der Medizintechnik oder der Sensorik. Dort ist das Speicherfeld nur ein Bauelement einer komplexen elektronischen Anordnung auf einem Mikrochip, wobei alle Teilkomponenten einheitlich in Silizium-Technik herstellbar sein müssen. Bei magnetischen Speichersystemen ist dies gegenwärtig nicht möglich.

Als nichtflüchtige Halbleiterspeicher dominieren derzeit die (Flash)-EEPROM-Speicher (EEPROM = Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory). Dem Trend der Mikroelektronik folgend, wer-

Magnetische Speicher versus Halbleiterspeicher

In der Computer- oder digitalen Kommunikationstechnik werden alle Programme oder Daten in Form einer Folge von Bits codiert, wobei ein einzelner Bit jeweils den Zustand 0 oder 1 annehmen kann. In einem Speicherbauelement – welcher Art auch immer – wird dies durch zwei eindeutig voneinander unterscheidbare Zustände (meist physikalischer Natur) dargestellt. Bei magnetischen Massenspeichern wie der Festplatte handelt es sich dabei um die Richtung des magnetischen Flusses von Magnetpartikeln in einer dünnen Metallschicht auf dem Festplatten-träger (Aluminium, Glas), die durch einen Schreib- beziehungsweise Lesekopf programmiert oder ausgelesen werden. Beim Halbleiterspeicher ist das Grundelement einer Speicherzelle eine Feldeffekt-Transistor-Struktur, wobei der durch die Spannung an der Steuerelektrode (Gate) regelbare Stromfluss durch den Transistorkanal (Strom EIN/AUS) den Zustand eines Bits (1 oder 0) charakterisiert.



Aufbau eines n-Kanal Feldeffekttransistors

Je nach Spannung an der Gate-Elektrode (V_{GS}) kann zwischen Quelle (Source) und Senke (Drain) ein leitfähiger Kanal oder eine isolierende Raumladungszone erzeugt werden. Den Übergang vom leitfähigen zum isolierenden Zustand im Transistorkanal charakterisiert die so genannte Schwellspannung. Die beiden Zustände (leitender/nichtleitender Kanal) werden dem „1“- beziehungsweise „0“-Wert einer binären Information zugeordnet.

den auch an EEPROMs ständig steigende Anforderungen gestellt: Eine zunehmende Speicherdichte, immer niedrigere Programmierspannungen sowie die Steigerung der Anzahl möglicher Programmierzyklen stehen dabei genauso im Blickfeld wie eine preiswerte Fertigungstechnologie. Für komplexe Anwendungen kann der EEPROM diese Forderungen zunehmend nur noch bedingt erfüllen [1]. Prinzipielle Nachteile sind seine relativ große interne Programmierspannung zwischen zwölf und achtzehn Volt und die Begrenzung der Anwendung auf etwa einhunderttausend bis höchstens eine Million Schreib-/Löschzyklen.

Es ist absehbar, dass die EEPROM Speicherzelle für höchstintegrierte nichtflüchtige Speicher in der gegenwärtigen Form nicht angewendet werden kann. Deshalb wird schon seit Jahren nach Alternativen zum EEPROM-Speicher gesucht. Praktische Bedeutung hat in diesem Zusammenhang vor allem der ferroelektrische Speicher [2] und der Nitridspeicher erlangt [3]. Die Arbeiten zum seit langem prognostizierten „Universalspeicher“ auf der Grundlage der Magnetelektronik sind zwar in den letzten Jahren wesentlich vorangekommen, aber ein produktionsreifer Speicher wird frühestens in sechs bis sieben Jahren erwartet [4].

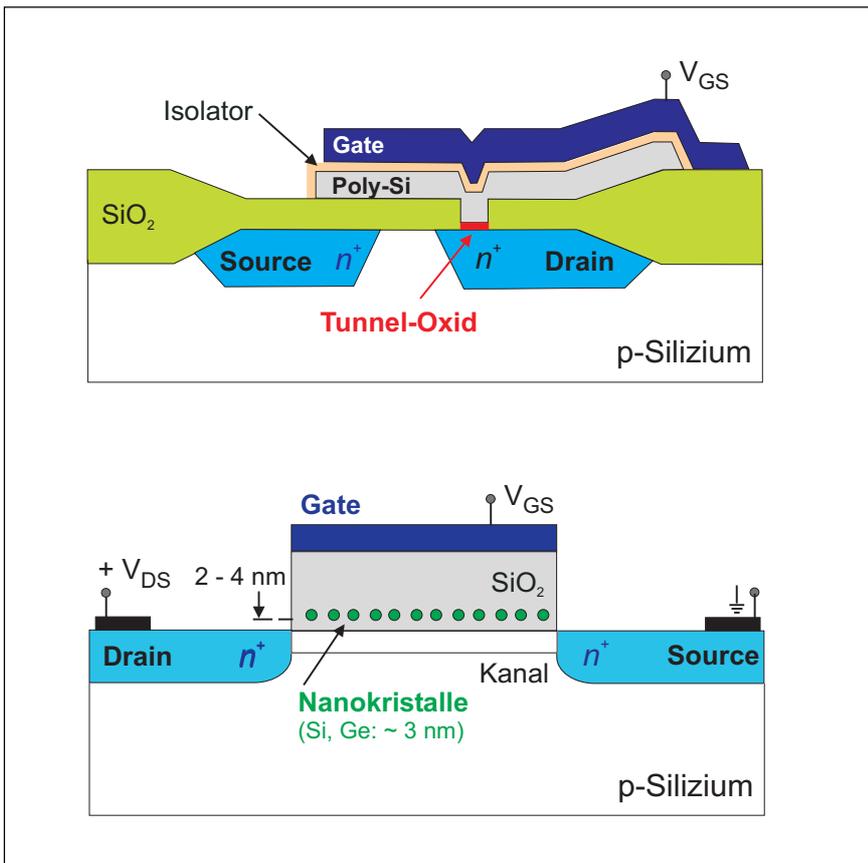
Nullen und Einsen in der Nanowelt

Es waren wieder einmal Forscher von IBM, die 1996 ein völlig neues Konzept eines skalierbaren, nichtflüchtigen Speichers präsentierten. Dabei wird die Poly-Sili-

zium-Schicht des EEPROM durch eine Vielzahl voneinander separierter, nur wenige Nanometer (millionstel Millimeter) große Germanium- oder Silizium-Nanokristalle ersetzt, die perlenartig in einem schmalen Band in unmittelbarer Nähe der Silizium/Siliziumoxid-Grenzfläche angeordnet sind. Die Beladung dieser Nanoteilchen (Cluster) mit jeweils wenigen Elektronen ist ausreichend, um den Stromfluss im Transistorkanal erheblich zu ändern.

Die Vorteile des Nanoclusterspeichers im Vergleich zum konventionellen EEPROM beruhen auf zwei prinzipiellen Unterschieden: Zum einen wird statt einer geschlossenen Schicht ein Ensemble diskreter Speicherzentren in Form der Nanocluster genutzt. Dies verspricht neben der sehr guten Skalierbarkeit der Speicherzelle auch eine verbesserte Defekt-Toleranz, da beim Ausfall einzelner Cluster die generelle Information der Speicherzelle erhalten bleibt. Zum anderen sollte als Folge des geringen Abstandes der Nanocluster zum Substrat eine Beladung der Cluster bei relativ geringen Programmierspannungen möglich sein – und damit auch die Anzahl nutzbarer Programmierzyklen steigen.

Einer der wesentlichen Knackpunkte bei der Realisierung des Nanocluster-Speichers ist die Lösung der Frage, wie dieses schmale Band mit Clustern definierter Größe, Dichte und Lage erzeugt werden kann. Übliche Verfahren der lithografischen Strukturierung sind bei der geforderten Clustergröße von wenigen Nanometern nicht anwendbar. Daher muss man auf Techniken zurückgreifen, bei denen die Bildung der Nanocluster selbstorganisierend aus der atomaren



Vergleich einer EEPROM-Speicherzelle und eines Nanoclusterspeichers

Querschnitt einer EEPROM-Speicherzelle (Bild oben) und der Speicherzelle eines Nanoclusterspeichers (Bild unten). Die unterschiedliche Art der Speicherzentren beim EEPROM (Poly-Silizium-Schicht) und beim Nanoclusterspeicher (Band separierter Nanocluster) ist deutlich zu erkennen. In beiden Fällen führt die Be- oder Entladung der Cluster infolge der Änderung der Kanalleitfähigkeit zu einer Variation des Drain-Source-Stromes und damit der Information der Speicherzelle.

Ebene heraus erfolgt. Viele Forschergruppen nutzen dazu Verfahren, bei denen sich die Cluster durch Kondensation in einer Hochtemperatur-Gasphase bilden. Diese Cluster werden dann auf einem sehr dünnen Tunneloxid (zwei bis vier Nanometer „dick“) abgeschieden und anschließend in einem weiteren Prozessschritt in ein Oxid eingebettet. Die dabei angewandten Techniken sind unter anderem die chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD = chemical vapour deposition) oder eine spezielle Aerosoltechnik, bei der gröbselektierte Cluster wie mit einer Sprühpistole auf das Tunneloxid aufgetragen werden. Diese Verfahren sind in der Regel technologisch sehr aufwändig und haben – mit Ausnahme der Aerosoltechnik – den Nachteil, dass sich damit nur relativ geringe Clusterdichten erzeugen lassen.

Mit Altbewährtem Neues schaffen

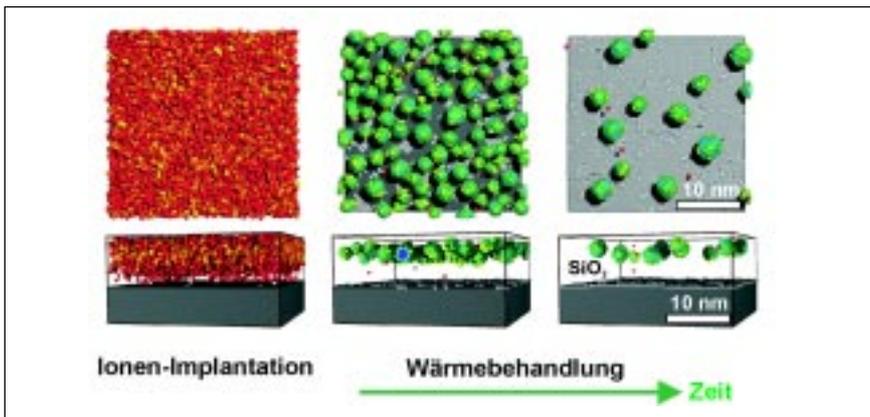
Wir haben einen anderen Ansatz gewählt, der technologisch wesentlich einfacher umsetzbar ist und vollständig auf Verfahren beruht, die bereits in der Chipfertigung eingesetzt werden. Die Erzeugung der Nanoteilchen erfolgt dabei mit Hilfe der Ionenstrahlsynthese. Technisch gesehen ist dies nichts anderes als die Kombination einer Ionenimplantation – Fremdatome werden mit Hilfe von Ionenbeschleunigern in die Oberfläche eines Materials eingebracht – und einer Wärmebehandlung. In den vorangegangenen Jahren hatten wir umfangreiche Erfahrungen bei der Synthese von Silizium-, Germanium- oder Zinnclustern in relativ dicken Siliziumdioxid-Schichten gesammelt. Solche Schichten zeigen eine intensive blaue Lichtemission und sind daher für optoelektronische Anwendungen von großem Interesse.

Vergleich EEPROM-Speicher und Nanokristallspeicher

Beides sind nichtflüchtige Speicher, bei denen eine Information dauerhaft verfügbar ist. Dies wird erreicht, indem im Transistor-Gate lokale Speicherzentren geschaffen werden. Der Ladungszustand dieser Speicherzentren (be-/entladen) beeinflusst über die Influenz die Leitfähigkeit im Transistorkanal. EEPROM und Nanokristallspeicher unterscheiden sich durch die Art dieser Speicherzentren. Beim EEPROM ist dies eine zusätzliche Poly-Silizium-Schicht im Gateoxid des Transistors. Durch Spannungsimpulse an der Steuerelektrode des Transistors gelangen Elektronen aus dem Silizium-Substrat durch ein dünnes Tunneloxid in das Poly-Silizium, um danach permanent in dieser Schicht zu verbleiben. Durch einen Spannungsimpuls umgekehrter Polarität werden die Elektronen wieder aus dieser Schicht entfernt.

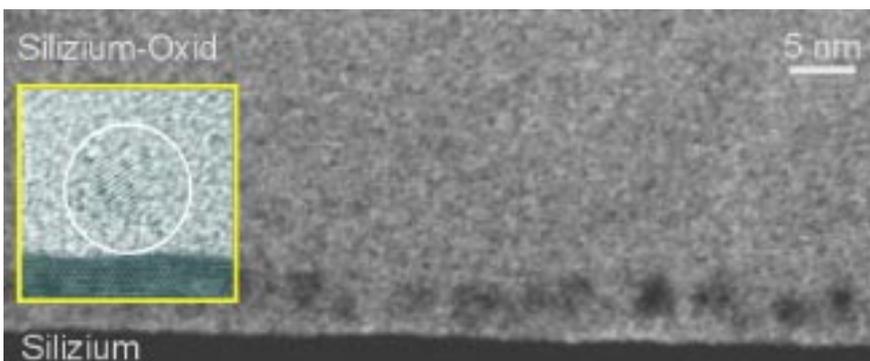
Im Unterschied dazu erfolgt die Ladungsspeicherung im Nanokristallspeicher in einem Ensemble von winzigen Clustern aus Silizium oder Germanium, die in das Gateoxid eines Transistors eingebettet sind. Diese müssen sich in einem geringen Abstand von der Silizium/Siliziumdioxid-Grenzfläche befinden, um beim Anlegen einer Gatespannung einen Ladungstransport von Elektronen aus dem Transistorkanal in die Cluster zu ermöglichen. Die Be- oder Entladung der Cluster führt analog wie beim EEPROM infolge der Änderung der Kanalleitfähigkeit zu einer Variation des Drain-Source-Stromes und damit der Information der Speicherzelle.

Die Frage war nun: Ist diese Clusterbildung in ähnlicher Weise auch in dünnen Gateoxiden möglich? Die Experimente zeigten, dass bei Anwendung der Niederenergie-Ionenimplantation und einer anschließenden Kurzzeit-Temperatur unter bestimmten Prozessbedingungen schmale Clusterbänder in dünnen Oxidschichten entstehen. Nachdem uns dieser Nachweis gelungen war, bestand die nächste Aufgabe in der



Simulation der Evolution von Nanoclustern

Das Bild zeigt Ergebnisse der Computersimulation zur Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern in einem dünnen Gateoxid (transparent) auf dem Silizium-Substrat (grau). Drei Stadien der Clusterbildung sind dargestellt – jeweils als Draufsicht (oberer Teil) und im Querschnitt (unterer Bildteil): Der linke Bildteil zeigt die Verteilung der durch die Ionenimplantation eingebrachten Fremdatome (Silizium oder Germanium), die bei Überschreitung der Gleichgewichtslöslichkeit präzipitieren. Bei der Wärmebehandlung entsteht zunächst eine hohe Dichte kleiner Cluster (Bildmitte), mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung nimmt die mittlere Größe der Cluster zu und gleichzeitig die Clusterdichte ab (rechts). Infolge des sehr geringen Abstandes zum Substrat kann ein bestimmter Anteil der eingebrachten Fremdatome auch zum Substrat „wandern“ und damit für die Clusterbildung verloren gehen. Die Simulationen wurden von K.H. Heinig und T. Müller (beide FZR) im Rahmen des derzeit laufenden „NEON“-Projektes durchgeführt, das durch die Europäische Union gefördert wird.



Grenzflächennahes Germanium Nanocluster-Band

Elektronenmikroskopische Aufnahme eines dünnen grenzflächennahen Bandes von Ge-Clustern in einer SiO_2 -Schicht, wie sie für nichtflüchtige Speicher genutzt werden kann. Der Nachweis, dass es sich bei diesen Clustern dabei vielfach sogar um Nanokristalle handelt, gelingt durch die Abbildung von Netzebenen bei einer sehr hohen Vergrößerung (etwa 500 000-fach); die im linken Bildausschnitt zu erkennen sind.

Untersuchung der Speichereigenschaften dieser clusterhaltigen Gateoxide. Hier hat im Rahmen eines vom Land Sachsen geförderten Projektes eine intensive Zusammenarbeit mit dem Zentrum Mikroelektronik Dresden begonnen. Dies hatte zum Ziel, die Forschungsarbeiten nicht auf das akademische Interesse zu beschränken, sondern bereits in dieser Phase wichtige Ergebnisse hinsichtlich der technologischen Machbarkeit eines Nanoclusterspeichers zu erhalten. Daher haben wir Schichtsysteme, Prozessparameter und Strukturen betrachtet, wie sie auch bei Fertigung eines realen Speichers zum Einsatz kommen. Im Mittelpunkt der

Untersuchungen standen dabei die Eigenschaften von Einzel-Transistoren, da diese das Grundelement jeder Speicherzelle bilden. Das Gateoxid dieser Transistoren enthielt dabei eine Schicht mittels Ionenstrahlsynthese erzeugter Germanium- oder Siliziumcluster.

Datenerhalt für die Ewigkeit

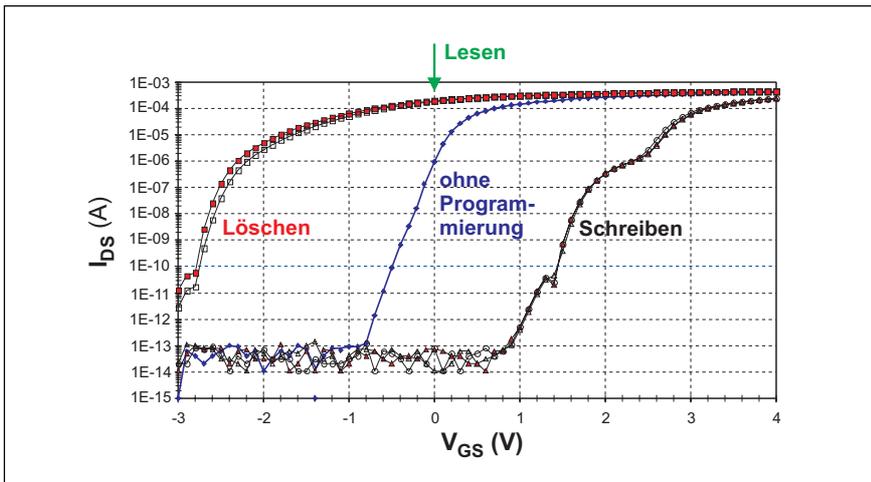
Die Experimente haben gezeigt, dass die Nanocluster tatsächlich Ladungen speichern und dies mit einer signifikanten Verschiebung der Kennlinie des Transistors einhergeht – für uns ein wichtiger

Ionenstrahlsynthese

Physikalisch basiert die Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern auf der Phasenseparation in einer übersättigten Festkörperlösung. Mittels Ionenimplantation werden in ein dünnes Gateoxid Silizium- oder Germaniumatome in einer Konzentration eingebracht, welche die Löslichkeit des implantierten Elementes im Oxid überschreitet. Dadurch entsteht ein thermodynamischer Nichtgleichgewichtszustand, auf Grund dessen sich zu meist schon während der Ionenimplantation winzige Ausscheidungen (Präzipitate) bilden. Diese besitzen eine spezifische Größenverteilung, die neben den Implantationsbedingungen (Energie, Dosis, Temperatur) auch durch die Diffusionseigenschaften und Löslichkeit des eingebrachten Fremdatoms im Oxid bestimmt wird. Während einer anschließenden Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb 600 Grad Celsius beginnen Nanocluster zu wachsen. Dieser Prozess ist als Ostwald-Reifen bekannt, wobei als treibende Kraft die Minimierung der Oberflächenenergie der Cluster wirkt. In einem Ensemble unterschiedlicher Clustergrößen wachsen dabei größere Nanocluster auf Kosten der kleineren, die sich nach und nach auflösen. Die Temperatur bei der Wärmebehandlung bestimmt ganz wesentlich die mittlere Clustergröße (typische Werte 2-6 Nanometer) und die Clusterdichte. Mittels Computerrechnungen gelingt es, die Bildung schmaler Clusterbänder in dünnen Oxidschichten zu simulieren.

Meilenstein und zugleich Motivation zur Fortsetzung der Arbeiten.

Gleichzeitig haben wir deutliche Unterschiede zwischen Gateoxiden mit Silizium- und Germanium-Nanoclustern festgestellt. Dies gilt vor allem in Bezug auf den Datenerhalt (engl.: Retention), der einer der wichtigsten Parameter eines nichtflüchtigen Speichers ist. Entsprechend der Bauelemente-Spezifikation muss der Datenerhalt bei einem nichtflüchtigen Speicher über mindestens



Speichereffekt in einer Transistor-Zelle mit Si-Nanoclustern

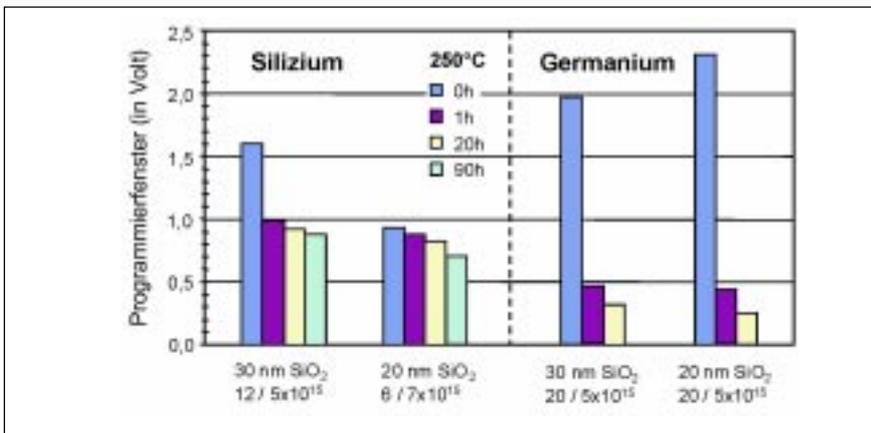
Der Graph zeigt die Kennlinie $I_{DS}(V_{GS})$ eines n-Kanal-Anreicherungs-Transistors mit Si-Nanoclustern im Gateoxid. Durch die Programmierung (Schreiben: $V_{GS} = +10$ V, Löschen: $V_{GS} = -10$ V, jeweils 50 ms) verschiebt sich die Kennlinie gegenüber dem Ausgangszustand („ohne Programmierung“). Die Kennlinie geht nach einem Löschimpuls nicht auf die Ausgangscharakteristik zurück, sondern wird in die entgegengesetzte Richtung verschoben. Dies zeigt, dass neben den Elektronen auch die Löcher die Ladungsspeicherung in clusterhaltigen Gateoxiden beeinflussen. Das Lesen des Speichers erfolgt bei $V_{GS} = 0$ V. Der Transistorstrom differiert je nach Programmierzustand um neun (!!) Stromdekaden, was eine ausgezeichnete Zuordnung der Information der Speicherzelle ermöglicht. Das Programmierfenster beträgt im gezeigten Beispiel etwa vier Volt, wobei für die Anwendung ein Programmierfenster von einem halben Volt ausreichend ist.

zehn Jahre gewährleistet sein. Wenn man bedenkt, dass ein Computer bereits nach zirka zwei bis drei Jahren Nutzung als veraltet gilt, ist das nahezu eine Ewigkeit.

Um den Datenerhalt zu überprüfen, verkürzt man die Zeit, indem man die Retention bei höheren Betriebstemperaturen misst. Ausgehend von einem Ent-

ladungsverhalten, das durch eine konstante Aktivierungsenergie bestimmt wird (Arrhenius-Gesetz), ist eine Retention von zehn Jahren bei Raumtemperatur gegeben, wenn ein Datenerhalt bei 250 Grad Celsius über zehn Stunden nachgewiesen werden kann. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass Gateoxide mit Germanium-Clustern ein recht

großes Programmierfenster, aber nur eine sehr geringe Retention (bei 250 Grad Celsius nur wenige Minuten) besitzen, während Silizium-implantierte Gateoxide ein geringeres, aber ausreichendes Programmierfenster (ein halbes bis zwei Volt), jedoch eine ausgezeichnete Retention aufweisen (bis zu 100 Stunden bei 250 Grad Celsius).

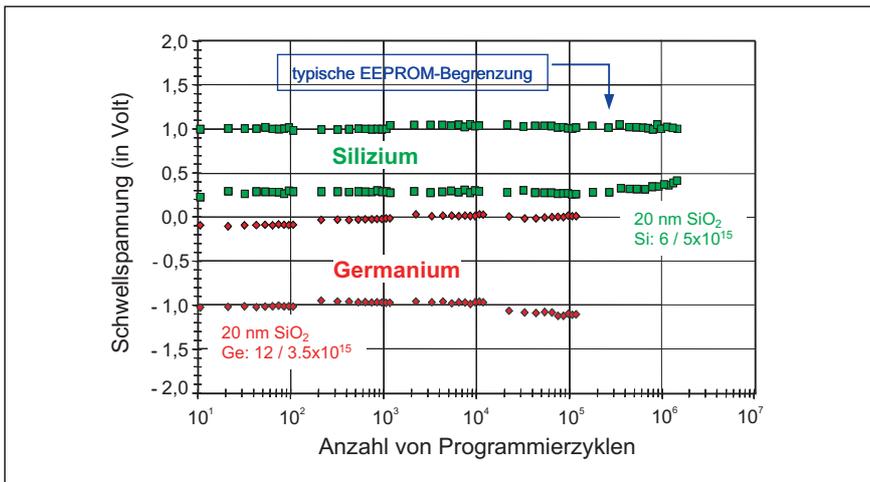


Ladungserhalt in nanoclusterhaltigen Gateoxiden

Der Ladungserhalt in Gateoxiden mit Ge- bzw. Si-Nanoclustern unterscheidet sich deutlich. Für Si-Nanocluster verringert sich das Programmierfenster für die hier dargestellten Fälle selbst nach einer Wärmebehandlung von 250 °C, 90 Stunden nur geringfügig. Dies entspricht einem Ladungserhalt von mindestens 30 Jahren. Bei Gateoxiden mit Ge-Nanoclustern sinkt das Programmierfenster bereits nach wenigen Minuten unter den für einen praktischen Einsatz relevanten Wert von einem halben Volt. Die Programmierung erfolgte im dargestellten Beispiel einheitlich bei einer Feldstärke von 5 MV/cm mit einem Spannungsimpuls von 10 ms Länge.

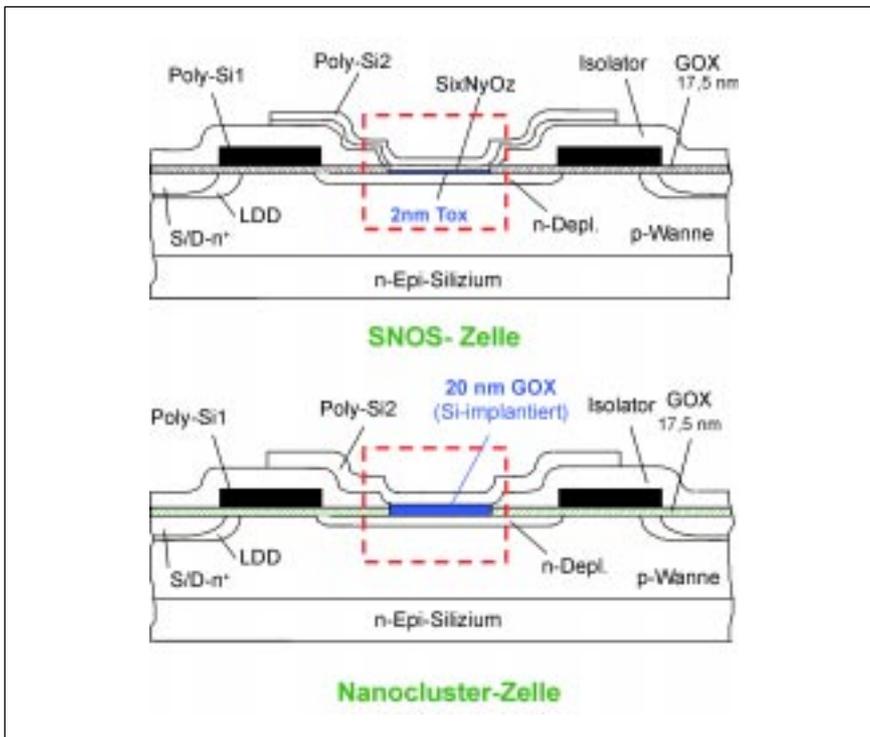
Silizium- oder Germanium-Cluster?

Genauere Untersuchungen haben gezeigt, dass die beobachteten Differenzen durch einen unterschiedlichen Abstand der Ge- bzw. Silizium-Cluster in Bezug auf die Silizium/Siliziumoxid-Grenzfläche erklärt werden können. Obwohl beide Elemente Halbleiter der vierten Hauptgruppe des Periodensystems sind, unterscheiden sie sich hinsichtlich ihres Verhaltens bei Temperprozessen erheblich. Infolge der geringeren Schmelztemperatur, einer größeren Diffusionsfähigkeit im Oxid und einer ausgeprägten Neigung zur Bildung flüchtiger Komponenten (zum Beispiel Monogerman: GeH_4) werden beim Germanium Umverteilungs- und Ausdiffusionseffekte beobachtet. Silizium verbleibt nach der Implantation hingegen weitgehend ortsstabil, wodurch die Lokalisierung der Cluster sehr gut möglich ist. Speziell beim Germanium haben wir die Selbstorganisation sehr grenzflächennaher Clusterbänder beobachtet. Diese lassen sich zwar sehr einfach beladen und führen damit zu einem relativ großen Programmierfenster. Andererseits kommt es ohne angelegtes Gatepotential zu einer spontanen Emission von Ladungsträgern und damit zu einem Datenverlust der betreffenden Speicherzelle. Vergrößert man den Abstand der Cluster zur Grenzfläche, lässt sich die Retention auch für Germanium verbessern. Dieses Verhalten wirft die Frage auf, ob grenzflächennahe Germaniumcluster nicht auch gezielt für einen neuen Typ dynamischer Speicher genutzt werden könnte ...



Anzahl der Programmierzyklen

Die Abbildung zeigt die Schwellspannung von Transistoren mit Ge (12 keV, $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) oder Si (6 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) implantierten Gateoxiden (20 nm) in Abhängigkeit von der Anzahl von Schreib-/Löschimpulsen ($\pm 10 \text{ V} / 10 \text{ ms}$). Die Untersuchungen zeigen, dass mit einem Nanoclusterspeicher im Vergleich mit einem EEPROM-Speicher eine höhere Anzahl von Schreib- und Löschzyklen realisierbar sind. Dadurch werden Anwendungen ermöglicht, bei denen Programme oder Daten oftmals überschrieben werden.



Vergleich der SONOS-Zelle und der Speicherzelle eines Nanoclusterspeichers, wie sie von ZMD bei der Realisierung des nvSRAM genutzt wurden. Die erfolgreiche Präparation des nvSRAM mit einem nanoclusterhaltigen Gateoxid führte zum erstmaligen Nachweis der Funktionsfähigkeit des Nanoclusterspeichers als nichtflüchtiger Speicher an kompletten 256k-Speicherfeldern.

Megavolt im Schaltkreis

Des Weiteren konnten wir zeigen, dass eine Programmierung in der Tat bereits bei Spannungen von acht bis zehn Volt möglich ist – und damit deutlich unter denen eines EEPROM-Speichers. Da die

Programmierspannung in jedem Speicher aus der Betriebsspannung des Speichers (derzeit zwei bis drei Volt) gewonnen werden muss, bedeutet dies einen erheblich geringeren Aufwand bei der Erzeugung der internen Programmierspannung.

Dies hat auch einen großen Einfluss auf die Anzahl nutzbarer Programmierzyklen. Während die Programmierung bei einem EEPROM-Speicher im so genannten Hochfeldbereich – die elektrische Feldstärke über dem Gateoxid ist dann zumeist größer als zehn Megavolt pro Zentimeter – stattfindet, ist die Programmierung eines Nanocluster-Speichers bereits bei mittleren elektrischen Feldstärken (typisch sind fünf bis acht Megavolt pro Zentimeter) möglich. Dadurch wird beim Stromtransport durch das Gateoxid der Anteil energiereicher („heißer“) Elektronen reduziert und damit die Oxidschädigung vermindert. Bereits erste Messungen zeigten uns, dass die Zahl möglicher Schreib-/Lese-Zyklen (engl.: Endurance) mindestens eine Größenordnung höher ist als beim EEPROM-Speicher und bei einer Verkürzung der Programmierzeit vermutlich sogar noch deutlich höhere Werte erreichen kann.

... nur der Speicher zählt

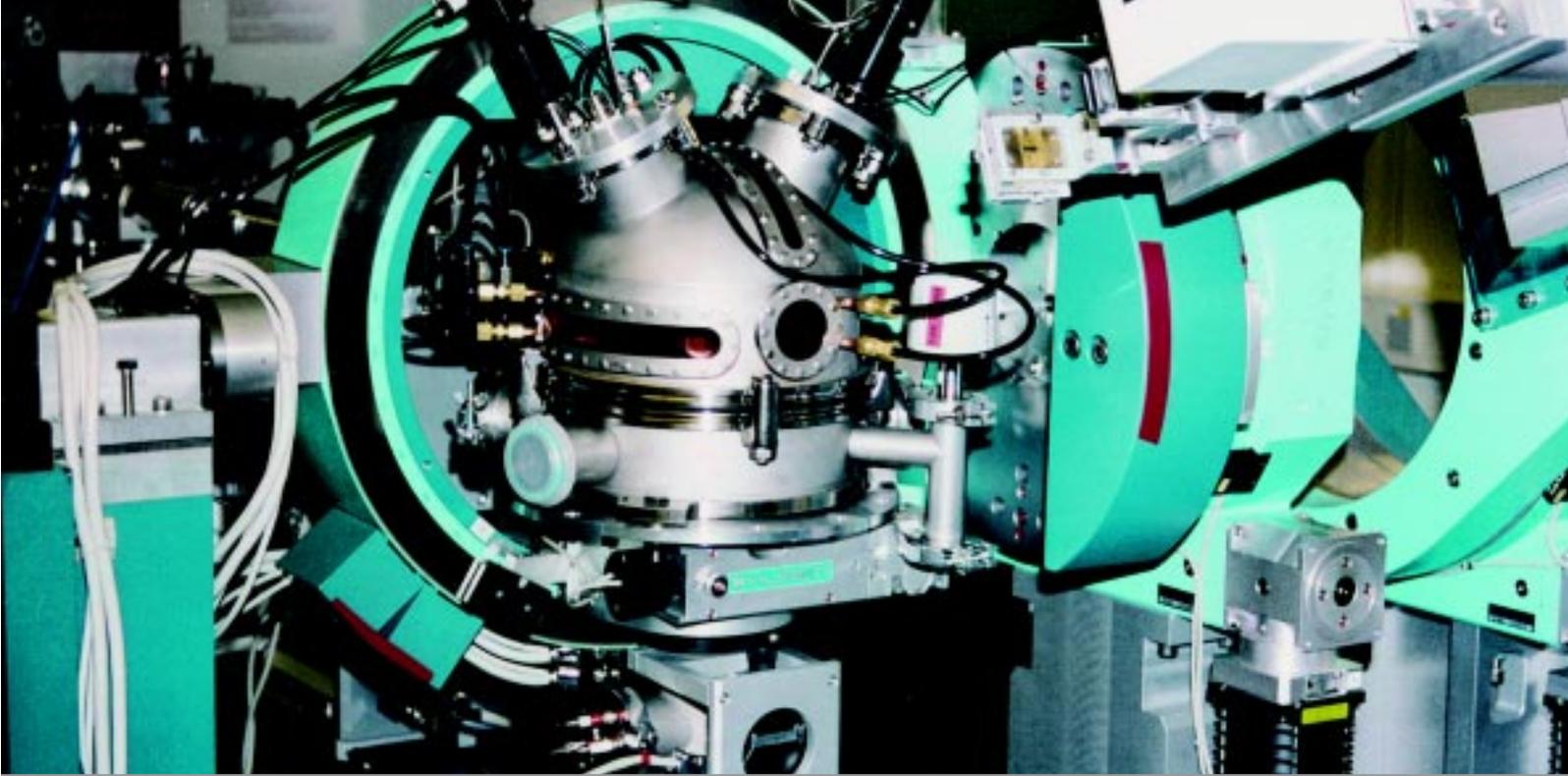
Nach diesen an Transistor-Einzelstrukturen gewonnenen erfolgversprechenden Zwischenergebnissen wollten wir es wissen: Das ZMD hat weltweit erstmalig in einer Prototyp-Serie vollständige nichtflüchtige Speicher vom Typ nvSRAM mit einer viertel Million Speicherzellen pro Chip auf der Basis nanoclusterhaltiger Gateoxide hergestellt. Ausgangspunkt war die so genannte SONOS-Zelle, bei der das Gate des Speichertransistors aus einer Oxid/ Nitrid-Stapelschicht besteht. Dieses Schichtsystem wurde durch ein Gateoxid mit Si-Nanoclustern ersetzt, ansonsten aber Struktur und Technologie unverändert beibehalten. Jetzt zahlte sich aus, dass wir in den vorangegangenen Untersuchungen schon technologierelevante Prozessparameter berücksichtigt hatten. Nach der Fertigstellung der Präparation waren wir auf das Äußerste gespannt, bis wir die Ergebnisse der ersten Prüfung in den Händen hielten: Viele der Speicher waren voll funktionsfähig und erfüllten die Spezifikationen, die von einem nichtflüchtigen Speicher hinsichtlich Programmierfenster (über ein halbes Volt) und Retention (größer als zehn Jahre) gestellt werden. Auch die niedrigere Programmierspannung und die verbesserte Endurance haben sich erneut bestätigt [5].



Kein Ende in Sicht

Wie wird es weitergehen? Ohne Frage wird die Bedeutung nichtflüchtiger Speicher zukünftig zunehmen und der Nanocluster-Speicher kann dabei – neben anderen Speicherkonzepten – eine gewichtige Rolle einnehmen. Erste Anwendungen dieses Speicherprinzips in so genannten „Embedded Systems“ treiben die Ingenieure vom Zentrum Mikroelektronik Dresden kontinuierlich weiter voran – sie sollen in etwa zwei bis drei Jahren produktionsreif sein. Unser spezifisches Know-how bei der Ionenstrahlsynthese

von Nanoclustern und die guten Ergebnisse der bisherigen Arbeiten bildeten die Grundlage für die inzwischen sehr intensive Zusammenarbeit des Institutes mit namhaften Chipherstellern wie ST Microelectronics oder Infineon Technologies im Rahmen europäischer und nationaler Projekte. Bei diesen Projekten stehen vor allem hochintegrierte Speichersysteme auf der Basis nanoclusterhaltiger Schichten im Mittelpunkt. Ob ein Nanoclusterspeicher vielleicht einmal auch als Arbeitsspeicher in einem Rechner eingesetzt wird, bleibt abzuwarten – unmöglich erscheint es nicht.



Wie dünne Schichten wachsen

Der Texturentwicklung von Titannitrid im *status nascendi* zugeschaut

Norbert Schell, Wolfgang Matz, Arndt Mücklich
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung

Hochtechnologien stellen immer extremere Anforderungen an die Werkstoffe, sodass viele Projekte ohne maßgeschneiderte Materialien nicht mehr realisierbar wären. Das Ziel einer Entwicklung muss es daher oftmals sein, scheinbar unvereinbare Eigenschaften in einem Werkstück zusammenzubringen. Bei dieser anspruchsvollen Aufgabe kommt den Forschern zu Hilfe, dass es nicht unbedingt das kompakte Material sein muss, das alle geforderten Eigenschaften in sich vereint. Eine sinnvolle Aufteilung zwischen einer dünnen Oberflächenschicht und dem Werkstoffvolumen ist häufig durchaus möglich. Man versucht zum Beispiel, dünne Schichten für eine anwendungsspezi-

fische, oft extreme Eigenschaft auf andere, weniger anspruchsvolle Werkstoffe aufzubringen. Die gewünschten Spitzeneigenschaften erreicht man entweder direkt beim Aufbringen der Schicht oder im Anschluss, indem man die Schicht modifiziert. Meist sind dafür aufwändige Technologien nötig. Die Dicke der Oberflächenschicht liegt meist im Bereich von einigen zehn Nanometern (millionstel Millimeter) bis zehn Mikrometern (tausendstel Millimeter). Um die gewünschte Spitzeneigenschaft eines Werkstücks zu erreichen, wird die dünne Oberflächenschicht modifiziert, oder sie wird durch aufwändige Technologien aufgebracht.

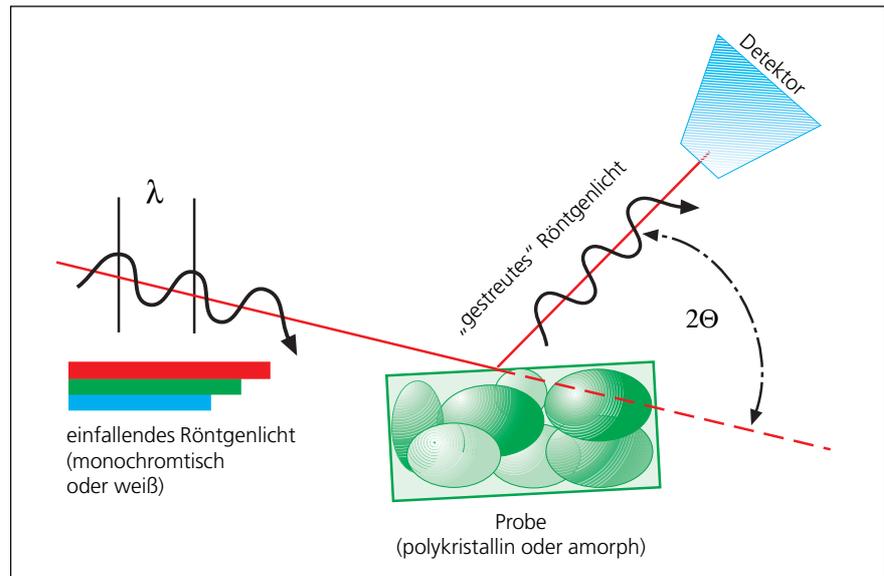


Die charakteristischen Eigenschaften einer Schicht, also die Phase (elementare Verbindung und ihre Kristallstruktur), die Korngröße (Ausdehnung der kleinsten homogenen Bereiche), die Textur (Ausrichtung der Atomebenen dieser Körner im Verhältnis zur Oberfläche) und auch die Spannungen in der Schicht, können von ihrer Dicke abhängen. Sie ändern sich oftmals dramatisch bei so genannten kritischen Dicken.

Das Aufwachsen der Schicht auf einem Substrat ist in der Regel kein gleichmäßiger Prozess, sondern es laufen währenddessen dynamische Prozesse ab, die die späteren Eigenschaften der dünnen Schicht ganz entscheidend bestimmen werden. Ihre Haftfestigkeit an der Unterlage kann zum Beispiel je nach Dicke besser oder schlechter sein, oder es können sich Spannungen aufbauen, die die Schicht abplatzen lassen. Die während des Wachstums ablaufenden Prozesse zu erkennen und ihre Ursachen zu verstehen, ist unser Ziel. Danach kann man dann die charakteristischen Eigenschaften einer Schicht für eine bestimmte Dicke und Zusammensetzung vorhersagen und das Modell vielleicht auch auf andere ähnliche Schichtsysteme übertragen. Letzteres könnte viel Entwicklungsarbeit ersparen.

Vielfältige Möglichkeiten

Möchten wir die Prozesse verfolgen, die die Eigenschaften von Schichten während des Wachstums bestimmen, benötigen wir eine Methode, mit der wir ihre Struktur untersuchen können. Röntgenstrahlen sind hier ein herausragendes Analysewerkzeug. Ihre Wellenlänge entspricht mit etwa einem zehnten Nanometer (millionstel Millimeter), dem Abstand der atomaren Bausteine. Damit sind sie ein ideales Instrument für die Vermessung der Kristallstruktur. Da sie andererseits bis zu einem Millimeter tief in das Material eindringen können, bieten sie den Vorteil, dass man die Versuchsbedingungen exakt an die momentanen Fragestellungen anpassen kann. Je nachdem, lassen sich damit sowohl die Oberfläche des Materials untersuchen als auch tiefere Schichten analysieren. Da sich Röntgenstrahlen nicht durch schlechtes Vakuum, Temperatur oder elektromag-



In einem Röntgenstreuungsexperiment lässt man Synchrotronröntgenstrahlen genau bestimmter Wellenlänge (bei sichtbarem Licht würde man Farbe sagen) und Intensität aus einer festgelegten Richtung auf eine Probe treffen. Detektiert wird die Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlen hinter der Probe: Gibt es Bereiche im Raum, in denen besonders intensiv Röntgenstrahlung auftritt? Was ändert sich an dieser gestreuten Strahlung, wenn man die Probe dreht oder gar eine andere Probe ansieht? Die Antworten verraten die Atomstruktur der Probe, die ihrerseits die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmt.

netische Streufelder beeinflussen lassen, sind sie eine ideale Probensonde zur *In-situ*-Untersuchung von wachsenden Schichten. Denn viel lehrreicher als eine fertige Schicht zu betrachten, ist es, eine Schicht im Entstehen, unter den Verhältnissen zu untersuchen, unter denen sie in der Apparatur wächst.

Wenn wir heute von Röntgenstrahlen zur Erforschung von Hightech-Materialien sprechen, meinen wir zumeist die Nutzung von Synchrotronstrahlung mit ihren unübertroffenen Eigenschaften von Brillanz, Intensität, spektraler Reinheit und Polarisation. An einer speziell dafür gebauten Großforschungseinrichtung, der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble, am Rande der französischen Alpen, hat das Forschungszentrum Rossendorf ein eigenes Strahlrohr (ROBL) aufgebaut, zu dem ein Materialforschungs-Messplatz und ein Radiochemie-Messplatz gehören [1-3]. Herzstück des Materialforschungs-Messplatzes ist ein so genanntes Sechs-Kreis-Diffraktometer. Die im Zentrum angeordnete Probe kann fast beliebig zum Synchrotronstrahl orientiert werden. Gleichzeitig wird der Detektor mit unabhängigen Bewegungen in die von der Untersu-

chungsstrategie vorgegebene Position gebracht. Um die hochpräzisen Analysen ausführen zu können, müssen die Winkelpositionen mit Genauigkeiten von einem tausendstel Grad und die Lagen mit einer Genauigkeit von einem Mikrometer einstellbar sein. Dies erlaubt unser Diffraktometer ohne Probleme.

Je nach Messaufbau gewinnt man mit Hilfe der Synchrotronstrahlung weit reichende Kenntnisse über einen Werkstoff: Wir erhalten Aussagen über die Struktur – ist das Material ein- oder polykristallin oder amorph – und die chemische Phasenzusammensetzung des Materials. Zudem bekommen wir Informationen über das tiefenabhängige Schichtprofil – die genaue Dicke einzelner Schichten, die Rauigkeit beziehungsweise Welligkeit der Oberfläche (oder Grenzfläche zu Zwischenschichten) – und über atomare Abstandsänderungen, das heißt kleinste Spannungsfelder.

Durch streifenden Strahlungseinfall lässt sich eine extreme Oberflächenempfindlichkeit von wenigen Nanometern erreichen und sogar die Nukleationsdichte, die Anzahl der „Wachstumskeime“ des aufgebrauchten Materials auf der Substratoberfläche, bestimmen. Indem wir die Untersuchungsbedingungen genau auf unsere Bedürfnisse abstimmen, ermög-



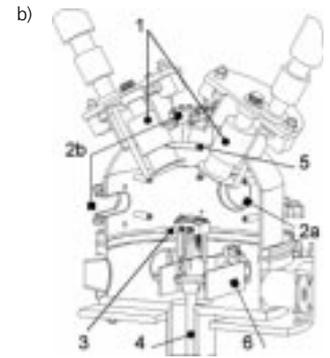
Von der Idee zum Experiment ist es zu meist ein langer Weg. Für die Schaffung der technischen Voraussetzungen müssen Spezialisten aus den unterschiedlichsten Bereichen zusammenarbeiten. Insbesondere bereits vorhandene Ausrüstung – wie das große Sechs-Kreis-Diffraktometer (a) bei ROBL an der ESRF Grenoble – müssen dabei berücksichtigt werden. Etwa ein Jahr hat es gedauert, bis die Beschichtungskammer entworfen und gebaut war und dann das erste Experiment mit ihr durchgeführt werden konnte.

(b) Schnitt durch die Kammer mit Magnetrans (Beschichtungsquellen)(1), Fenstern (2a,b), Probenhalter (3), Höhenjustage (4), Fenster für Synchrotronstrahlung (5) und Kühlelement (6).

(c) Fertig in das Goniometer eingebaute Kammer mit Versorgungsleitungen (Strom, Reaktivgase und Kühlwasser).



a)



b)



c)

licht uns die Synchrotronstrahlung, eine wachsende Schicht von der unberührten Ausgangsoberfläche über die ersten Monolagen bis hin zur texturierten Endschicht strukturell zu charakterisieren.

Onlinekontrolle

Eine weit verbreitete, industriell genutzte Beschichtungsmethode ist das Magnetron-Sputtern: Ein hochbeschleunigter Elektronenstrahl schlägt Atomgruppen, einzelne Atome, Ionen oder geladene Cluster aus einem Targetmaterial. Da sich der Elektronenstrahl in einer stark verdünnten Gasatmosphäre bewegt, treffen die Elektronen auf Gasmoleküle und ionisieren diese. Das ionisierte, reaktive Restgas greift ebenfalls das Target an. Die freigesetzten Atome aus dem Target lagern sich zusammen mit geladenen Gaspartikeln der Umgebung auf einem Substrat ab, auf dem die immer stärker werdende Schicht entsteht.

Durch die Wahl des Targets und des umgebenden Gases bestimmt man die Zusammensetzung der wachsenden Schicht. Die Energie und Intensität des Elektronenstrahls, die Konzentration des umgebenden Gases, die Temperatur des Substrats und eine beschleunigende Spannung am

Probenhalter erlauben die Beeinflussung von Struktur, Ausrichtung, Korngröße, Rauigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit der entstehenden Schicht. All diese Parameter bestimmen die Mikrostruktur der Schicht, die so genannte Textur. Da es unser Ziel ist, das Wachstum zu lenken, um Schichten mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen, haben wir das Wachstum in seiner Abhängigkeit von allen regelbaren Parametern untersucht.

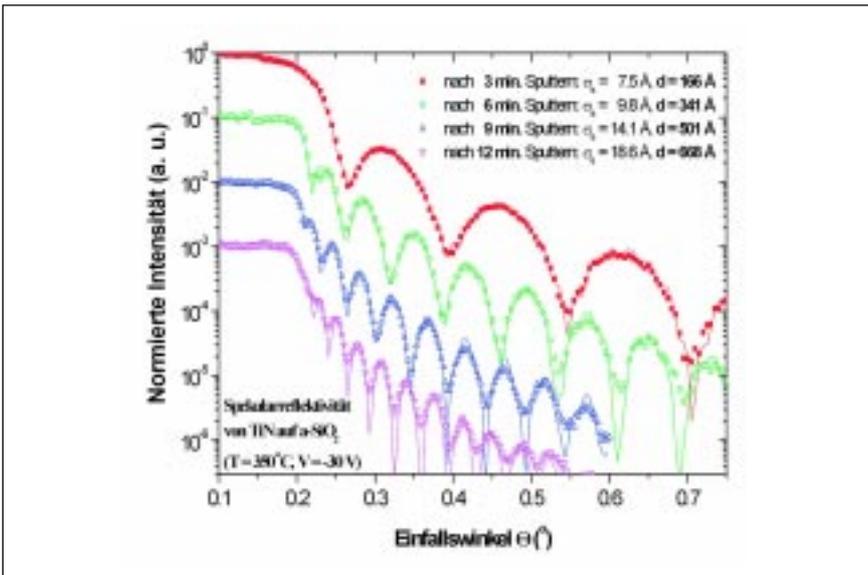
Der Weg dahin war lang. Der erste Schritt war der Aufbau einer geeigneten Beschichtungskammer [4]. Diese enthält alles, was im Experiment benötigt wird: das Target, den Substrathalter mit Heizer und Thermometer, Spannungsversorgung, Gaseinlässe, Sichtfenster, Vakuumpumpen, Kühlleitungen (um eine Hitzebeschädigung der umgebenden Kammer zu vermeiden) und natürlich die Ein- und Austrittsfenster für die Synchrotronstrahlung. Da wir in unseren Experimenten ein breites Spektrum von Substanzen untersuchen wollen, enthält die Kammer zwei so genannte Magnetrans zur Beschichtung. Doch bei all den Möglichkeiten, die unsere Kammer bieten sollte, durften wir eines nicht aus dem Auge lassen: Sie musste klein und leicht genug sein, da-

mit unser Sechs-Kreis-Diffraktometer sie tragen kann.

In intensiver Zusammenarbeit von Experten in Rossendorf und Grenoble mit Kollegen aus Dänemark konnten wir binnen eines guten Jahres von der Idee zur Inbetriebnahme der Kammer gelangen.

Die richtige Orientierung

Titannitrid (TiN) ist eine wichtige, industriell eingesetzte Hartschicht zur Oberflächenvergütung von abriebbeanspruchten Bauteilen. Trotz der schon weit verbreiteten Anwendung als Beschichtungsmaterial sind die physikalischen Mechanismen des Schichtwachstums nicht ausreichend bekannt. Daher haben wir für unsere Versuche Titannitrid gewählt, das wir mit dem Magnetron-Verfahren zuerst auf amorphem Siliziumdioxid (SiO_2) abgeschieden haben. Das Target bestand aus Titan, und das Restgas war eine Mischung aus Argon und Stickstoff. Argon als Edelgas nimmt nicht an der Reaktion teil; Stickstoff hingegen wird vom Elektronenstrahl ionisiert und scheidet sich ebenfalls ab, sodass eine Titannitridschicht entsteht.



Aus der Spekularreflektivität – der Einfallswinkel der Strahlung ist gleich dem Austrittswinkel – erhalten wir sehr genau die Schichtdicke und auch ein Maß für die Oberflächenrauigkeit. Die Abbildung zeigt typische Messergebnisse (Symbole) mit den entsprechenden Modellkurven (Linien). Die Oszillationsfrequenz der Intensität ist umgekehrt proportional zur Filmdicke, d. h., die obere Kurve repräsentiert die dünnste Schicht. Mit Röntgenstrahlung lassen sich damit Genauigkeiten in der Dickenbestimmung von wenigen Ångström (zehn millionstel Millimeter) erreichen.

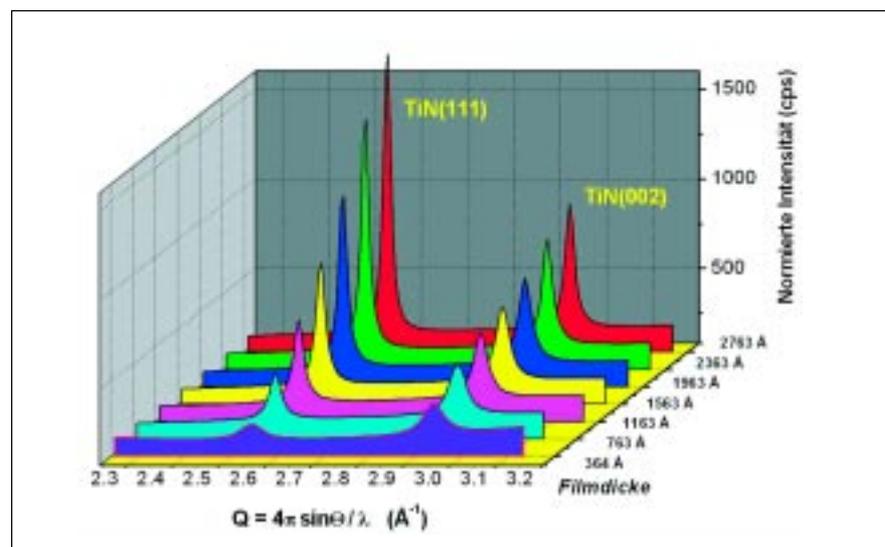
Bei den ersten *In-situ*-Experimenten konnten wir ohne Schwierigkeiten die Geschwindigkeit des Schichtwachstums durch Messung der spekularen Reflektivität überwachen. Bei dieser Methode bilden einfallender und austretender Röntgenstrahl den gleichen, sehr kleinen Winkel mit der Probenoberfläche. Wir konnten zeigen, dass das Schichtwachstum unter unseren Versuchsbedingungen mit einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von etwa einem zehntel Nanometer pro Sekunde im Bereich bis zu Dicken von einigen zehn Nanometern verläuft. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und der angelegten Spannung ab: Je heißer das Substrat, je höher die an der Probe angelegte negative Spannung, desto langsamer wächst die Schicht.

Um die Textur beschreiben zu können, mussten wir die Orientierung der Schicht in den verschiedenen Stadien des Wachstums ermitteln. Die praktizierte Messprozedur bestand darin, zunächst einige Minuten zu beschichten, dann die aktuelle Gesamtdicke und anschließend die mittlere Kornorientierung zu bestimmen. Die Orientierung gewinnt man aus dem Vergleich der Streuintensitäten der so genannten Braggreflexe einer kristallinen Substanz. Vereinfacht gesprochen, wird

die gemessene Intensität größer, je höher der Anteil einer bestimmten Kristallfläche parallel zur Oberfläche der Schicht ist. Das Ergebnis unserer Experimente ist nun, dass für kleine Schichtdicken eine höhere Intensität des TiN(002)-Reflexes gefunden wird, während bei größeren Dicken der TiN(111)-Reflex der stärkere

ist. Die jeweilige ganz dünne Oberflächenschicht (einige zehn Nanometer) besteht überwiegend aus Körnern, die eine TiN(002)-Orientierung aufweisen. Nach und nach orientiert sich diese Schicht um, sodass immer mehr TiN(111) vorliegt. Oberhalb von 100 bis 150 Nanometern Dicke dominiert dann die TiN(111)-Orientierung. Diesen Wechsel, das so genannte „Crossover“, haben wir bei allen unseren Experimenten mit TiN auf amorphem Siliziumdioxid gefunden. Der Übergang ist gleichmäßig, und der Wechsel erfolgt bei der so genannten Crossover-Dicke. Diese Dicke erhöht sich mit steigender Substrattemperatur.

Für industrielle Prozesse ist die TiN(111)-Orientierung bevorzugt, da sie besonders abriebfest ist. Der Orientierungswechsel beim Schichtwachstum ist aus der Literatur bekannt und wird auf ein thermodynamisches Modell zurückgeführt [5], das der Oberflächenorientierung mit der geringsten Gesamtenergie den Vorzug gibt. Zwar ist die Oberflächenenergie von TiN(002) kleiner als die von TiN(111), jedoch ihre Spannungsenergie pro Dicken-einheit ist größer. Dadurch entsteht zuerst eine Schicht mit (002)-Orientierung. Mit dem Wachstum der Schicht erhöhen sich dann aber ihre inneren Spannungen. Ist also eine bestimmte Dicke erreicht, überwiegt die Spannungsenergie und die



Texturentwicklung der Hartschicht TiN auf $\alpha\text{-SiO}_2$. Bei kleinen Filmdicken dominiert die Orientierung TiN(002), um bei größeren Dicken durch TiN(111) verdrängt zu werden. Die Ergebnisse sind zur besseren Darstellung als geglättete Fitkurven dargestellt. Gemessen wurde in symmetrischer Bragg-Brentano-Geometrie: Ein- und ausfallender Synchrotronstrahl bilden den gleichen (großen) Winkel mit der Probenoberfläche und charakterisieren die gesamte Schicht, da die Strahlung hierbei mehrere Mikrometer in die Probe eindringt.



Gesamtenergiebilanz für die TiN(111)-Orientierung wird günstiger. – Das „Warum“ scheint also klar, doch wie dies geschehen soll, konnten Wissenschaftler bisher noch nicht klären.

Mit unserer Depositionskammer war es möglich, die Frage zu klären. Die Kammer ist in dieser Form weltweit wohl einzigartig, da sie die Röntgendiffraktionsuntersuchungen in zwei Ebenen, parallel und senkrecht zur Schicht, zulässt. Dadurch kann man wahlweise die gesamte Schichtdicke (senkrechte Messrichtung) oder nur eine dünne Zone an der Oberfläche (parallele Messrichtung) analysieren. Im Experiment haben wir immer eine dünne Schicht deponiert und hinterher die Orientierung des zuletzt gewachsenen Schichtteils bestimmt. Anschließend wurde die mittlere Orientierung der Gesamtschicht vermessen. Zu vergleichen waren dann die zur aktuellen Gesamtdicke gehörenden Intensitäten der Diffraktionspeaks als Maß für die mittlere Orientierung mit den aufaddierten Intensitäten der einzeln vermessenen Oberflächenschichten eines jeden Depositionsschrittes.

Den Reflex verfolgen

Das Ergebnis war eine Überraschung: Erwartet hätten wir, dass die aufaddierten und tatsächlich für die Gesamtdicke gemessenen Intensitäten der untersuchten Reflexe TiN(111) und TiN(002) gleich sind. Selbst wenn wir etwas zu wenig deponiert hätten beziehungsweise die zuletzt deponierte Oberflächenschicht beim Experiment nicht immer vollständig erfasst worden wäre, sollten die Intensitäten wenigstens proportional zueinander sein. Gefunden aber haben wir, dass die Intensität des TiN(002)-Reflexes der Gesamtschicht ab einer gewissen Schichtdicke unverändert bleibt, während die aufaddierte Intensität von den dünnen Oberflächenschichten für diesen Reflex immer weiter ansteigt. Das kann aber nur bedeuten, dass jede neu deponierte Schicht zwar immer TiN(002)-orientiert aufwächst, sich aber dann, zwischen zwei Beschichtungsschritten (die Zeit betrug einige zehn Minuten), umorientiert. Der Prozess wird offenbar aus der Probentiefe heraus ausgelöst, da

keine anderen Parameter geändert wurden. Solche Prozesse bezeichnet der Materialwissenschaftler als Rekristallisation. Sollte unsere Vermutung richtig sein, müsste sich diese Rekristallisation auch direkt beobachten lassen. Dazu sollten wir nur lange genug die Intensität des Reflexes TiN(002) verfolgen, der die Information über die charakterisierende Orientierung trägt. Und so war es auch. Jetzt, wo wir wussten, wonach wir suchen sollten, war es leicht, die Bestätigung aus der wachsenden Schicht zu bekommen. Durch Aufzeichnung der Reflexintensität von TiN(002) bei der hohen Substrattemperatur des Abscheidungsprozesses über einen Zeitraum von zwei Stunden haben wir die Abnahme beobachtet und so die Änderung der ursprünglichen Kornorientierung bewiesen. Damit konnten wir also für die gewählte Beschichtungsmethode erstmals die Ursache, den für die Texturänderung relevanten Prozess, identifizieren [6].

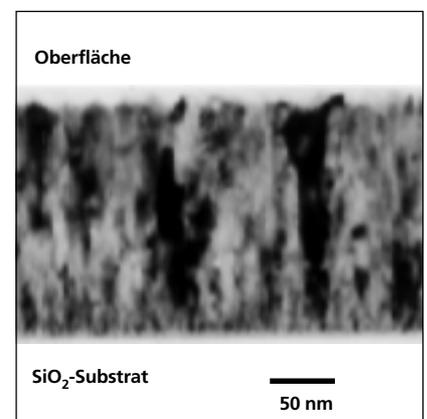
Ohne in Details zu gehen, bekommen wir gleichsam gratis aus den schon aufgenommenen Streuintensitäten weitere wichtige Informationen über die wachsende Schicht: Zunächst besteht sie tatsächlich aus TiN und nicht aus einer anderen Verbindung, etwa Ti_2N . Das liefern die Reflexlagen selbst. Es zeigt sich auch, dass der Atomabstand in den TiN-Kristalliten senkrecht zur Oberfläche leicht größer als derjenige parallel zu ihr ist – die Schicht ist „kompressiv“ verspannt. Diese Verspannung nimmt aber mit zunehmender Schichtdicke ab, sie relaxiert. Als Relaxationsmechanismus lässt sich die Vergrößerung der einzelnen Kristallitkörner identifizieren. Das schließen wir aus der Beobachtung, dass die Halbwertsbreiten der Reflexe mit zunehmender Dicke abnehmen. Die Halbwertsbreiten sind ein Maß für die Korngrößen. Eine spätere elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenquerschnittes bestätigte, was wir schon während des Schichtwachstums aus den Diffraktionsdaten folgerten: Die Probe zeigt das in den Werkstoffwissenschaften häufig beobachtete Säulenwachstum. Dabei sind die Kristallite besonders lang gestreckt, und sie stehen senkrecht zur Oberfläche.

Lage um Lage eine glatte Schicht

Nach diesen Erfolgen in der Charakterisierung und im Auffinden der Mechanismen der Texturentwicklung von Titanitrid-Schichten einiger zehn bis hundert Nanometer Dicke fragten wir uns, ob man nicht auch das Geschehen „darunter“, das der ersten zehn Nanometer, beobachten könnte. Was würden wir über die Keimbildung und das allererste Stadium des Wachstums lernen können?

Den Wachstumsbeginn können wir nur dann messtechnisch verfolgen, wenn es sich um eine einkristalline Schicht handelt. Ansonsten sind die Messsignale zu klein und auch nicht eindeutig auswertbar. Um einkristalline Schichten erzeugen zu können, mussten wir zu einem einkristallinen Substrat übergehen. Dadurch wird den sich an der Oberfläche anlagernden TiN-Molekülen vorgegeben, dass Sie sich nach dem Muster des Substrats regelgerecht, also einkristallin, anordnen sollen. Bei übereinstimmenden Strukturen von Substrat und Schicht spricht man von epitaktischem Wachstum. Das bisher eingesetzte amorphe Siliziumdioxid haben wir daher gegen einen Magnesiumoxid-Einkristall ausgetauscht. Dessen Kristallstruktur und atomare Abstände sind denen von Titanitrid nahezu gleich.

Für die Verfolgung des Anfangsstadiums des epitaktischen Wachstums der magnetrongesputterten Schicht mit Synchrotron-Röntgen-Strahlung haben wir eine



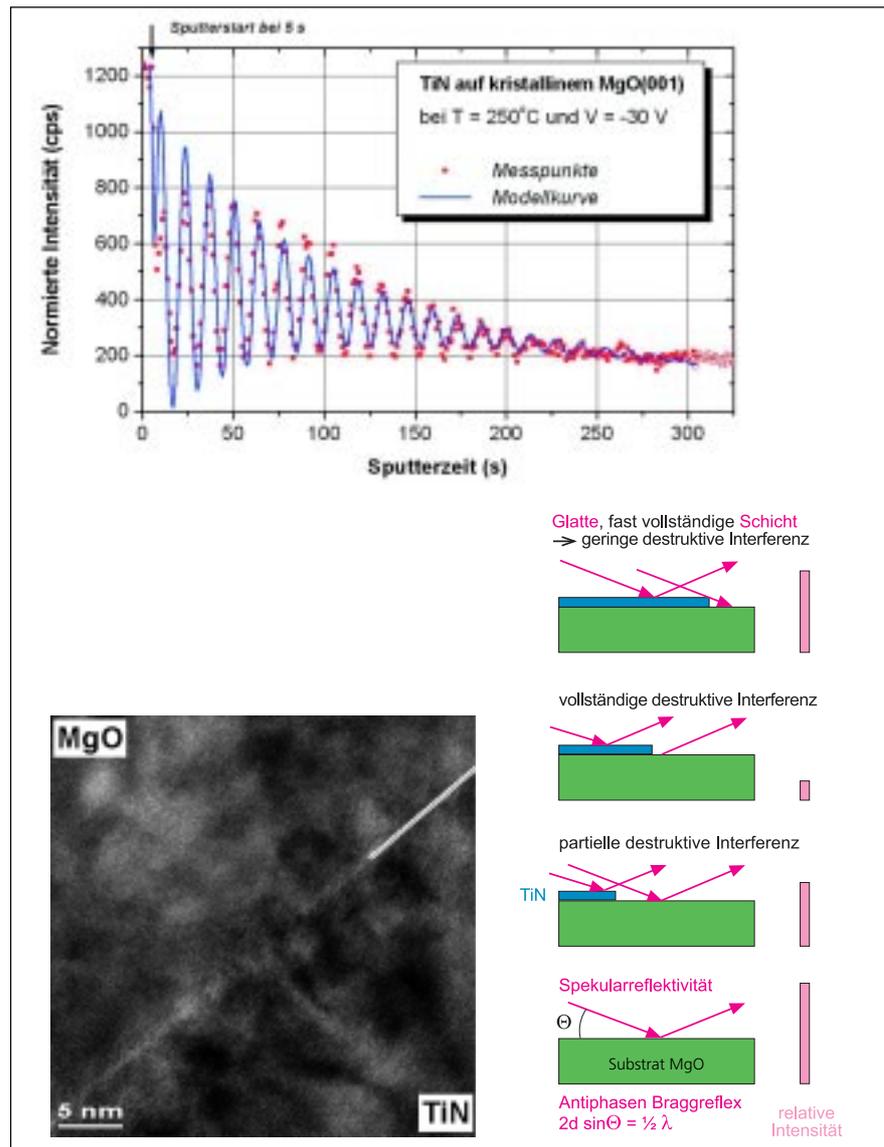
Elektronenmikroskopische Hellfeld-Querschnittsaufnahme eines 1430 Å dicken TiN-Filmes. Man erkennt säulenartiges Wachstum mit zunehmender Korngröße.



modifizierte Experimentanordnung in unserer Kammer benutzt. Man misst die reflektierte Intensität bei einem kleinen Winkel (etwa zwei Grad). Ist die Oberfläche ideal glatt, so reflektiert sie die Synchrotronstrahlung wie ein guter Spiegel sehr stark, symmetrisch zur Einfallrichtung. Wachsen Teile einer neuen Schicht, so erscheint die Oberfläche rauher, und das Reflexionsvermögen in die Beobachtungsrichtung sinkt. Ist die neue Schicht schließlich komplett, so hat sie wieder ein hohes Reflexionsvermögen. Die gemessene Intensität schwankt damit zwischen einem Maximum bei kompletter Schicht und einem Minimum bei „halb fertiger“ Schicht.

Tatsächlich wuchs die TiN-Schicht in den ersten zehn Nanometern Lage um Lage einkristallin, der Kristallzüchter sagt heteroepitaktisch, weil Schicht und Substrat chemisch verschieden sind [7]. Mit zunehmender Dicke erfolgt dann ein Übergang zu immer rauher werdenden Lagen, und es herrscht schließlich Inselwachstum vor. Die Schicht reißt durch innere Spannungen und Defekte auf und wächst in gegeneinander verkippten Bereichen, den Inseln, weiter. Praktisch bedeutete das, dass die Schicht monatomar glatt ist, solange Lagenwachstum vorherrscht. – Wir konnten den Bereich des Lagenwachstums bis zu größeren Filmdicken ausdehnen, indem wir die Substrattemperatur erhöhten.

Dass der TiN-Film in gleichmäßigen Schichten wächst, konnten wir direkt im *status nascendi* sehen. Nach Abschluss der Beschichtung lieferte schließlich eine spätere höchstauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie die endgültige Bestätigung: Die Schichten waren einkristallin. Die Frage, warum man denn nicht gleich nur das Elektronenmikroskop benutzt, hat es doch den Vorteil einer „unmittelbaren“, das heißt, unserer optischen Wahrnehmung vertraueren Abbildung, im Gegensatz zur indirekten Aussage aus Röntgenstrahlintensitäten, lässt sich schnell beantworten. Drei Gründe sprechen für die Röntgenstrahlen: Erstens taugen die Elektronen nicht für derartige *In-situ*-Messungen (ablenkende Streufelder, schlechtes Vakuum), zweitens ist beim Elektronenmikroskop der abgebildete Bereich immer sehr klein (während Röntgenstrahlen großflächigere Bereiche bis zu Quadratzentimetern abbilden können), und



Die Art des Schichtwachstums lässt sich durch das „crystal truncation rod scattering“ bestimmen. Hierbei positioniert man Probe und Detektor in der Weise, dass die angegebene Antiphasen-Bragg-Bedingung erfüllt ist, die den Abstand der Atome mit der Wellenlänge und dem Ein- bzw. Austrittswinkel der Röntgenstrahlen verknüpft. Nur dann, wenn die wachsende Schicht einen gleichen (vielfachen) Atomabstand und vor allem eine glatte Oberfläche hat, kommt es zu den beobachteten Oszillationen in der detektierten Intensität. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Oszillationen schwächer, was auf zunehmende Rauigkeit oder Inselwachstum zurückzuführen ist. Wir haben hier ein Beispiel für Stranski-Krastanov-Schichtwachstum beobachtet. Zuerst wächst die abgeschiedene Schicht lagenweise, dann wächst sie in einzelnen inselartigen Domänenbereichen weiter. Eine hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme der Grenze Substrat-Schicht mit erkennbaren Atomreihen bestätigt die Röntgendaten.

drittens muss die Probe für die Elektronenmikroskopie sehr aufwändig präpariert werden (schneiden, ionenätzen) – letztlich ist sie nach der Untersuchung zerstört. Dennoch ist es beruhigend, zumindest beim Betreten von Neuland, eine alternative Methode zur Bestätigung zu haben: Wer satellitengestütztes GPS (global positioning system) das erste Mal benutzt, hat wohl auch zusätzlich einen Kompass in der Tasche.

Wohin geht der Weg

Rekapitulieren wir, was wir erreicht haben: Unter ökonomischem Druck bewegt sich die Materialforschung zu funktionellen Dünnschichtsystemen – von der Unterhaltungselektronik über Werkzeugbau bis zu Medizintechnik. Technologische Beherrschung der Dünnschichtherstellung fordert mehr und mehr wissenschaftlich-technisches Verständnis der Schicht-



wachstumsprozesse. *In-situ*-Untersuchungen erlauben detailliertere und eindeutige Aussagen als Analysen der fertigen Schicht. Eine gute Methode dazu ist Röntgenstreuung mit Synchrotronstrahlung – für das Magnetron-Sputtern praktisch die einzige, um effektiv und eindeutig *in situ* das Wachstum zu verfolgen. Wir haben eine für unsere Zwecke und Möglichkeiten optimierte kleine, vielseitige Beschichtungskammer zum Einsatz am zentrumseigenen Messplatz bei ROBL an der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle in Grenoble entwickelt.

An einer bereits technologisch eingesetzten Hartstoffschicht, dem TiN, haben wir nicht nur die Machbarkeit demonstriert, sondern wir konnten auch einen Reaktionsmechanismus zur Texturentwicklung, die Rekristallisation, identifizieren.

In einem zweiten Schritt konnten wir sogar das Aufwachsen der ersten Atomlagen beobachten.

Mit zukünftigen Experimenten wollen wir den chemischen Reaktionsmechanismus genauer entschlüsseln – unsere Daten lassen ein gleichmäßiges „Doppelschicht-Wachstum TiN/TiN“ vermuten: Warum ist das so, warum nicht Ti/N oder sogar nur Ti, dann N, dann wieder Ti, N und so weiter? Was ändert sich beim Austausch von Titan gegen Chrom als Targetmaterial [8]? Und was passiert, wenn wir gleichzeitig zwei unterschiedliche Metalle abscheiden (Titan und Kupfer etwa; als Nanokomposit verbinden sie hohe Härte mit Biegeelastizität)? – In bester wissenschaftlicher Tradition öffnet die eine beantwortete Frage ein Labyrinth neuer spannender Fragen an die Natur.

Danksagung

Unser Dank gebührt vor allem unseren Kollegen von der Universität Aarhus, Prof. Jørgen Bøttiger mit seinem Team Jacques Chevallier, Per Kringhøj, Jakob Petersen und Klaus Pagh Andreasen. Von der Konzeption über die Experimentdurchführung bis zur Publikation war und ist dies eine fruchtbare und angenehme internationale Zusammenarbeit. Bei dem Design und der kostengünstigen Realisierung der Depositionskammer leistete Wolfgang Neumann von der Zentralabteilung Forschungs- und Informationstechnik des FZR Beachtliches, ebenso unser Beamline-Techniker Udo Strauch bei der jeweiligen Vorbereitung des gesamten Versuchsaufbaus vor Ort in Grenoble.

Literaturverzeichnis:

- [1] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, et al., *ROBL – a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF*, J. Synchr. Rad. 6 (1999) 1076-1085.
- [2] N. Schell, W. Matz, F. Prokert, F. Eichhorn, F. Berberich, *Synchrotron radiation studies of thin films and implanted layers with the materials research endstation of ROBL*, J. Alloys Comp. 328 (2001) 105-111.
- [3] T. Reich, A. Roßberg, G. Geipel, L. Baraniak, H. Funke, C. Hennig, G. Bernhard, *Moleküle unter der Lupe*, FZR-Jahresbericht 2. Halbjahr 1999/2000, S. 37-41.
- [4] W. Matz, N. Schell, W. Neumann, J. Bøttiger, J. Chevallier, *A two magnetrons sputter deposition chamber for in situ observation of thin film growth by synchrotron radiation scattering*, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001) 3344-3348.
- [5] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, *Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates*, Thin Solid Films 197 (1991) 117-128.
- [6] N. Schell, W. Matz, J. Bøttiger, J. Chevallier, P. Kringhøj, *Development of texture in TiN films by use of in situ synchrotron x-ray scattering*, J. Appl. Phys. 91 (2002) 2037.
- [7] J. Bøttiger, J. Chevallier, J.H. Petersen, N. Schell, W. Matz, A. Mücklich, *Observation of the growth mode of TiN during magnetron sputtering using synchrotron radiation* J. Appl. Phys. 91 (2002) 5429-5433.
- [8] N. Schell, J.H. Petersen, J. Bøttiger, A. Mücklich, J. Chevallier, K.P. Andreasen, F. Eichhorn, *On the development of texture during growth of magnetron-sputtered CrN*, eingereicht.

