

3D-Nanodruck Kleingedrucktes mit großem Effekt

MICHAEL HUTH | LUKAS KELLER | HARALD PLANK | ROBERT WINKLER

Eine neue 3D-Direktdruck-Technik im Elektronenmikroskop bietet hinsichtlich Strukturauflösung, Materialauswahl und -güte völlig neue Möglichkeiten. Die Anwendungen reichen von Nanostrukturen mit exotischen Magneteigenschaften bis zu Nanosonden zum Abtasten von Oberflächen. Softwaregestützt funktioniert diese Technik jetzt schon recht komfortabel, erfordert aber noch einige Forschungsarbeit.

> Ceit über einem Jahrzehnt wird daran geforscht, in Raster-JElektronenmikroskopen (REM) winzige dreidimensionale Nanostrukturen zu "drucken". Unsere Forschungsgruppen an der Goethe Universität Frankfurt und an der Technischen Universität Graz arbeiten in Kooperation mit den Oak Ridge National Laboratories in Tennessee federführend auf diesem vielversprechenden Gebiet, das inzwischen beeindruckende Erfolge vorweisen kann. Attraktiv an dieser Methode ist, dass man sehr flexibel dreidimensionale Objekte mittels CAD am Computer entwerfen und diese, unterstützt von einer "Druckersoftware", formgetreu in reale Nanostrukturen überführen kann (Abbildung 1). Derzeit gilt noch die Einschränkung, dass die Objekte netzartig sind, am Erzeugen von Flächen wird aktuell geforscht. Natürlich muss das verwendete Material "druckbar" sein. Es gibt inzwischen verschiedene Materialien, mit denen man Nanostrukturen erfolgreich drucken kann, die zum Beispiel exotische magnetische Eigenschaften aufweisen oder für den technischen Einsatz hochinteressant sind. Einige dieser Beispiele stellen wir in diesem Artikel vor. Zuerst sehen wir uns jedoch an, wie man in einem REM dreidimensionale Nanostrukturen erzeugen kann.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium. provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Das Verfahren heißt Focused Electron Beam Induced Deposition (FEBID). Dabei "schreibt" man mit dem fokussierten Elektronenstrahl eines REMs auf eine Substratoberfläche Schicht für Schicht die Form der Struktur, das Material hierfür liefern einfache Moleküle. Diese sogenannten Precursor-Moleküle werden über eine Gasinjektionsnadel nahe der Oberfläche als Adsorbatschichten aufgebracht (Abbildung 2). Die eingestrahlten Elektronen fragmentieren die Moleküle, wobei das eigentliche Druckmaterial, zum Beispiel ein im Molekül enthaltenes Metallatom, immobilisiert wird und Schritt für Schritt die gewünschte Struktur aufbaut.

Allerdings weist diese Molekülfragmentierung einen zufälligen Charakter auf, wodurch nicht jeder Schuss mit dem Elektronenstrahl ein Treffer ist – das wäre geprahlt. Wiederholt man diesen Prozess jedoch oft genug mit passend gewählten Elektronenenergien und Stromstärken und führt dabei den Strahl in wohlüberlegter Weise, dann erhält man – keineswegs zufällig – ein getreues Abbild seines CAD-Modells in einer realen dreidimensionalen Nanostruktur. Abhängig von der molekularen Spezies besitzen diese Strukturen auch noch die gewünschten Materialeigenschaften.

Der FEBID-Prozess

Wie schon angedeutet, strömen die Precursor-Moleküle kontinuierlich durch die Hohlnadel eines Gasinjektionssystems auf die Oberfläche, wo sie adsorbieren. Dort bleiben sie dennoch beweglich: Sie diffundieren, bis sie entweder wieder desorbieren oder, vom Elektronenstrahl getroffen, fragmentieren (Abbildung 2). Im letzteren Fall werden die nicht flüchtigen Bruchstücke der Precursor-Moleküle – Zielatome – lokal fixiert. Da ein Elektronenmikroskop grundsätzlich Vakuum benötigt, muss man an der Abscheidestelle eine möglichst hohe Precursor-Bedeckung erreichen, ohne den Hintergrunddruck im Mikroskop unnötig ansteigen zu lassen. Deshalb bringt man die Hohlnadel möglichst nahe an die Oberfläche.

Der fokussierte Elektronenstrahl, Primärstrahl genannt, hat die Wirkung eines Schreibstifts. Der große Vorteil hierbei liegt im Strahldurchmesser von wenigen Nanometern, wodurch es möglich wird, wesentlich kleinere Strukturen als bei optischen 3D-Druckmethoden zu erzeugen, die durch Beugungseffekte, beispielsweise an Maskenkanten, begrenzt sind. Trotzdem liegt die Untergrenze für die Abmessungen von 3D-FEBID-Strukturen im zweistelligen Nanometer-Bereich. Das liegt daran, dass die Elektronen des Primärstrahls auf ihrem Weg durch Materie gestreut werden und entlang ihres Wegs Sekundärelektronen generieren. Deren Austrittsbereich aus der Oberfläche hat eine größere Ausdehnung als der Durchmesser des Primärelektronenstrahls. Gleichzeitig führen diese Sekundärelektronen aufgrund ihrer deutlich niedrigeren Energie mit höherer Wahrscheinlichkeit zur Precursor-Molekül-Fragmentierung, wodurch sie zur Aufweitung beitragen.

Lässt man nun den Elektronenstrahl stationär an einem Punkt verweilen, werden sukzessive neue Moleküle dissoziiert, und man erhält eine vertikale Säule mit Durchmessern bis hinab zu etwa 40 nm. Die Höhe dieser Säule hängt von der Bestrahlungsdauer ab, wobei die Wachstumsraten bei etwa 100 nm/s liegen. Auf diese Weise baut man Strukturen in der dritten Dimension auf. Dabei sind auch geneigte, freistehende 3D-Segmente erzeugbar. Das Prinzip ist einfach: Man muss den Elektronenstrahl während des Hochwachsens lediglich in geeigneter Weise seitlich auslenken. Beim FEBID-Prozess verschiebt man dazu den Elektronenstrahl in diskreten Schritten mit einer gemittelten Geschwindigkeit (v_s) von etwa 5-50 nm/s in lateraler Richtung (Abbildung 2). Die Schrittweiten liegen dabei meist unter 1 nm. Je länger die Bestrahlungsdauer an jedem Punkt ist, desto steiler wird das entstehende Segment.

Viele weitere Parameter beeinflussen den FEBID-Prozess. Jeder einzelne davon kann das Verhältnis der lokalen Elektronenflussdichte zur lokalen Dichte des Precursors, das sogenannte Arbeitsregime, verschieben. So ist das Wachstum mit zunehmendem Strahlstrom ab einem gewissen Punkt durch die Dichte des am "Schreibpunkt" vorhandenen Precursors limitiert, man spricht vom molekül-limitierten Regime. Der Überschuss an Elektronen kann dann zu unerwünschten Abscheidungen unter den freistehenden Segmenten führen. Um dieses parasitäre Wachstum zu minimieren, sind niedrige Strahlströme im Pikoampere-Bereich unumgänglich.

Ein weiterer, wichtiger Parameter ist die Elektronen-Primärenergie. Diese kann sehr genau eingestellt werden und liegt üblicherweise zwischen 2 und 30 keV. Durch ihren Einfluss auf die räumliche Aufweitung des in der Materie gestreuten Primärelektronenstrahls hängt die Querschnittsform von geneigten 3D-Strukturen von der Strahlenergie ab. Während geringe Energien (<5 keV) zu annähernd runden Formen führen, ergeben sich bei höheren Energien zunehmend elliptische Querschnitte. Letztere können jedoch für spezielle Anwendungen, etwa in der Optik, von Vorteil sein.

Damit sind wir bei den physikalischen Eigenschaften der 3D-Nanostrukturen angelangt. Abhängig vom verwendeten Precursor-Typ können wir unterschiedliche Eigenschaften erzielen: metallisch, halbleitend, isolierend, magnetisch und supraleitend. Das ist bereits eine beeindruckende Auswahl, allerdings sind die Anforderungen an 3D-FEBID-geeignete Precursoren hoch. So muss das Precursor-Molekül einerseits die richtige Atomspezies enthalten, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten – in der Regel Metallatome. Andererseits muss der molekulare Komplex so aufgebaut sein, dass bei Raumtemperatur, oder etwas darüber, eine hinreichende Flüchtigkeit unter Vakuumbedingungen erreicht wird. Entsprechend muss man geeignete Liganden finden, die sozusagen als molekulare "Hülle" die Atome des "Druckmaterials" umgeben. Diese müssen



Abb. 1 Die Beispiele aus einer dreidimensional gedruckten Nanowelt zeigen a) beeindruckende Einzelstrukturgrößen [6], b) einen hohen Komplexitätsgrad [13], c) den Weg von Gittern zu flächigen Strukturen (Bild: A. Weitzer) und d) die Kombination verschiedener Materialien in einer Struktur [6].

im Anschluss von den Elektronen des Strahls effizient, aber auch möglichst vollständig, abgespalten werden, um eine hohe Reinheit des Deponats zu erzielen.

Bislang erfüllt nur eine Handvoll Precursoren alle diese Anforderungen für die Abscheidung möglichst reiner Metalle. Beim Gros der sonst verwendeten Moleküle verbleibt häufig Kohlenstoff im Deponat. Bei den edleren Metallen führt dies zu einer nanogranularen Mikrostruktur mit Metallkörnern in einer kohlenstoffhaltigen Matrix, was ebenfalls eine Reihe höchst interessanter Anwendungen ermöglicht. In anderen Bereichen ist es hingegen notwendig, die Eigenschaften des FEBID-Materials in einem zusätzlichen Prozessschritt anzupassen. Das kann durch weitere Elektronenbestrahlung erfolgen, was in einigen Fällen zu einem äußerst fein einstellbaren Isolator-Metall-Übergang führt. Für die vollständige Entfernung unerwünschter Fragmente in FEBID-Strukturen sind mittlerweile verschiedene Prozesse etabliert.

Zusammenfassend können wir festhalten: Das Grundprinzip von 3D-FEBID ist zwar einfach, aber die Herausforderungen liegen im Abscheideprozess. Auf der Wunschliste





Das Grundprinzip der FEBID-Technologie und das Konzept des 3D-Nanodrucks.

der Anwender stehen Prozessstabilität, Einstellbarkeit gewünschter Materialeigenschaften und formgetreue Übertragung vom 3D-CAD-Modell. Das erfordert ein komplexes Zusammenspiel zahlreicher Prozessparameter [1, 2], was in einem vergleichenden Miteinander von Experiment, Theorie und Simulation heute tatsächlich gelingt.

Theorie und Simulation

Eine vollständige physikalische Modellbildung von FEBID auf molekularer Basis, die eine computergestützte Simulation des Wachstums einer 3D-Struktur erlauben würde, ist nicht möglich. Das wird unmittelbar klar, wenn man sich verdeutlicht, welch große Spannweite an Zeitskalen mit den einzelnen, für FEBID relevanten Prozessen verbunden ist. Während die elektroneninduzierte Zersetzung eines adsorbierten Precursor-Moleküls im Femtosekunden-Bereich liegt, vergehen einige Minuten, bis eine komplexe 3D-Struktur von mehreren 100 nm Abmessungen entstanden ist. Das sind 16 Größenordnungen!

Möglich und für die Beschreibung des 3D-Wachstums nützlich sind effektive Simulationsmodelle sowie die Kombination verschiedener Verfahren zu ihrer computergestützten Lösung. Ohne auf Details einzugehen [3], geht man wie folgt vor. Die Simulation der Precursor-Dynamik umfasst die Adsorption des Precursors auf dem Substrat und der wachsenden 3D-Struktur, seine Diffusion, Desorption und elektroneninduzierte Zersetzung. Diese Simulation erfolgt durch numerische Lösung einer Reaktions-Diffusionsgleichung auf der sich zeitlich entwickelnden Oberfläche der 3D-Struktur. Die in dieser Gleichung enthaltenen Parameter müssen experimentell ermittelt werden. An welchen Stellen elektroneninduzierte Zersetzung erfolgt, wird durch die zeitabhängige Strahlführung und die daraus resultierende Dichte an Sekundärelektronen entlang der Oberflächen bestimmt. Diese lässt sich durch ein stochastisches Näherungsverfahren, eine Monte-Carlo-Simulation, ermitteln. Gerade beim Wachstum von 3D-Strukturen muss zusätzlich noch der effektive Energieeintrag in die 3D-Struktur durch den Elektronenstrahl berücksichtigt werden, da dieser auch zu einer Temperaturerhöhung führt, was wiederum die Precursor-Dynamik und damit das Arbeitsregime beeinflusst [4].

Das Wechselspiel von Simulation und Vergleich mit der tatsächlich gewachsenen 3D-Struktur auf Basis der jeweils verwendeten Liste von Strahlführungskommandos, dem Patternfile, liefert dann möglichst optimale Modellparameter für die Simulation. Damit sollte es möglich sein, mit der Simulation innerhalb weniger Minuten die entstehende 3D-FEBID-Struktur vorherzusagen [5, 6]. Dies ist das mittelfristige Ziel aktuell laufender Arbeiten auf diesem Gebiet. Ideal wäre ein noch weitergehender Schritt hin zu einer automatischen Selbstoptimierung des Patternfiles durch Kombination der Simulation mit einem Vergleich zwischen simuliertem 3D-Wachstum und dem ursprünglichen 3D-CAD-Modell. Bis dahin ist es allerdings noch ein weiter Weg.

Die Komplexität per Software im Griff

Das Patternfile, das den Elektronenstrahl beim Aufbau einer FEBID-Struktur führt, ist eine Liste von nacheinander zu bestrahlenden Positionen (X, Y) mit der jeweiligen Bestrahlungsdauer (t). Je nach Komplexitätsgrad der 3D-Struktur und der Precursor-Dynamik ist das Erstellen dieser Liste eine durchaus komplexe Aufgabe. Deshalb wurden unterschiedliche Computerprogramme – Patternfile-Generatoren – entwickelt [5, 6], welche diese Aufgabe übernehmen (Abbildung 3). Der Anwender definiert die Geometrie der 3D-Struktur entweder innerhalb des Patternfile-Generators oder mit einer anderen 3D-Modelliersoftware und legt dann die FEBID-Grundparameter fest.

Basierend auf verschiedenen Algorithmen entscheiden die Generatoren im Anschluss über die Reihenfolge der Einträge im Patternfile. Aktuell verfügbare Patternfile-Generatoren können 3D-Drahtgittermodelle verarbeiten. Diese definieren Punkte im 3D-Raum, sogenannte Vertizes, die durch Kanten geradlinig verbunden sind. Die automatische Verarbeitung von flächigen Modellen ist Gegenstand aktueller Entwicklungen (Abbildung 1c), sie kann zum Beispiel durch eng nebeneinander verlaufende Kanten realisiert werden. Der Patternfile-Generator analysiert die Geometrie der 3D-Struktur und erzeugt die (X, Y, t)-Liste räumlich von unten, beginnend mit den vom Substrat ausgehenden Kanten. Diese werden in Einzelschichten eingeteilt und Runde für Runde aufgebaut, wobei alle Kanten auf gleicher Höher parallel deponiert werden.

Sobald eine Kante ihren Endvertex erreicht hat, gilt diese als vollständig deponiert. Sind alle Kanten, die in einem bestimmten Vertex enden, vollständig deponiert, gilt dieser Vertex als "erreicht". Nun werden alle Kanten, die von diesem Vertex wiederum ausgehen, gestartet. Jeder Depositionsschritt konsumiert lokal Precursor-Moleküle, die durch Adsorption aus der Gasphase und durch Oberflächendiffusion nachgeliefert werden müssen. Das Wachstum der Kanten hängt also vom lokalen Precursor-Zustrom ab, eine Verarmung bremst diese. Ist diese Precursor-Verarmung für jede Kante unterschiedlich, führt dies zu unerwünschten, räumlich inhomogenen Wachstumsraten. Um dies zu vermeiden, muss innerhalb jeder Runde die Reihenfolge aller neuen Strahlpositionen optimiert werden, was komplexe Optimierungsalgorithmen erfordert.

Ein weiteres Problem ergibt sich durch lokale Temperaturunterschiede, die von der Strahlenergie und der Form der 3D-Struktur sowie der Materialzusammensetzung abhängen. Während der Bestrahlung steigt die lokale Temperatur mit der Länge des effektiven Wegs, den der Wärmefluss vom Bestrahlungsort entlang der schon gewachsenen 3D-Struktur hin zum Substrat als Wärmesenke nehmen muss. Die Temperatur hat jedoch starken Einfluss auf die Verweildauern der Precursor-Moleküle, wodurch sich die lokale Precursor-Bedeckung und damit das Wachstum ändert. Gegenwärtig wird dieser Effekt meist empirisch erfasst und als höhenabhängige Wachstumsraten-Korrektur in den Patternfile-Generator eingespeist. Simulationsgestützte, systematische Korrekturen befinden sich in der Entwicklung.

Die benötigte Strahlgeschwindigkeit v_s hängt vom ge wünschten Neigungswinkel der Strukturen ab (Abbildung 1). Für senkrechten Kanten ist v_s naturgemäß gleich Null und wird bei horizontalen Kanten maximal. Der genaue Wert wird durch eine Kalibration ermittelt, zumal die v_s -Werte nicht linear mit dem Wachstumswinkel skalieren. Der Grund hierfür liegt in der Einfallswinkelabhängigkeit relativ zur 3D-Struktur und der Elektronenausbreitung im Festkörper, welche beide die Sekundärelektronengeneration beeinflussen. Da diese Effekte materialabhängig sind, ist für jeden Precursor-Typ eine eigene Kalibration erforderlich.

Am Ende erstellt der Patternfile-Generator eine sequentielle Parameterliste (X, Y, t), die dem REM übergeben und von diesem systematisch abgearbeitet wird. Damit schließt sich der Kreis von der Idee über den theoretischen Hintergrund bis hin zur Patternfile-Generation und 3D-Deposition.

Nanoobjekte mit exotischem Magnetismus

Die besonderen Vorteile von 3D-FEBID wollen wir anhand von Beispielen aus den Bereichen Magnetismus und Rastersondenmikroskopie verdeutlichen. Der Übergang von flachen zu dreidimensionalen Nanostrukturen eröffnet





Dieses Diagramm veranschaulicht, wie eine Sequenz von Steuerbefehlen für den Elektronenstrahl, ein sogenanntes Patternfile, automatisch generiert wird. Dafür sorgt der Patternfile-Generator (rechts). Links oben: zu druckende Struktur, dreidimensional am Computer erstellt (CAD), links unten: gedruckte Struktur (Video siehe "Internet" auf S. 70).

grundlegend neue Möglichkeiten zur Realisierung magnetischer Eigenschaften und Funktionalitäten [7]. Wir demonstrieren das zunächst an zwei Beispielen aus der Nanomagnetik.

Das erste Beispiel dreht sich um den Zusammenhang von Geometrie und Topologie in physikalischen Systemen. In einem Ferromagneten haben die magnetischen Momente Vektorcharakter und sind nicht gezwungen, in ihrer Orientierung der geometrischen Struktur gekrümmter Flächen eines nanomagnetischen 3D-Objektes zu folgen. In einem solchen topologischen Element können wir daher durch eine Krümmung der Geometrie zusätzliche, effektive magnetische Wechselwirkungen induzieren. Dies kann beispielsweise dazu führen, dass die magnetischen Momente eine Tendenz zeigen, sich in spiralförmigen Strukturen anzuordnen [8]. Man spricht von einer effektiven Dzyloshinskii-Moriva-(DM)-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten [9]. Magnetische Festkörpermaterialien mit intrinsischer DM-Wechselwirkung sind selten, gleichzeitig aber hochinteressant aufgrund ihrer exotischen magnetischen Strukturen wie Skyrmionen [9]. Diese sind attraktiv für potenzielle Anwendungen in der magnetischen Datenverarbeitung und -speicherung. Hier bietet die 3D-FEBID-Technik den Vorteil, dass sie derartig exotische Magnetisierungszustände über ein geschicktes Design der Geometrie von 3D-Nanostrukturen realisieren kann. Vor allem kann sie ferromagnetische 3D-Strukturen aus Eisen, Kobalt und Eisen-Kobalt-Legierungen mit hoher Materialreinheit erzeugen [10].

Das zweite Beispiel sind Systeme mit frustrierten magnetischen Wechselwirkungen. In planarer Geometrie lässt sich ein einfaches Modellsystem für frustrierte Wechselwirkungen durch drei stäbchenförmige Ferromagnete in einer sternförmigen Anordnung realisieren, bei der zwei benachbarte Stäbchen jeweils einen Winkel von 120° einschließen. Durch die längliche Form bevorzugen die magnetischen Momente eine Ausrichtung entlang der Stäbchenachse, sodass sich alle Momente kollektiv gleich orientieren und ein makroskopischer Elementarmagnet entsteht. In der Sternanordnung dreier solcher Elementarmagnete gibt es nun sechs energetisch äquivalente Orientierungsmöglichkeiten, bei denen jeweils zwei Elementarmagnete zur Sternmitte hin oder von ihr weg zeigen, während sich der dritte Elementarmagnet genau gegensinnig verhält. Diese energetisch äquivalenten Orientierungszustände sind gleichzeitig auch die energetisch günstigsten. Sie bilden damit den energetischen Grundzustand des magnetischen Sterns, dessen Entropie aufgrund der sechs äquivalenten Orientierungsmöglichkeiten nicht verschwindet.

Nun stellt sich die Frage, was in einer gitterförmigen Anordnung derartiger magnetischer Sterne passiert. Eine hochinteressante Konsequenz ist beispielsweise das Auftreten lokaler Magnetisierungsstrukturen, die magnetischen Monopolen äquivalent sind und untereinander wechselwirken. Während magnetische Monopole im Vakuum, soweit wir heute wissen, nicht vorkommen, können diese in entsprechenden Festkörperstrukturen erzeugt werden [11].



ABB. 4 | FRUSTRATION

Frustriert in die Kurve: a) Messdaten aus der Mikro-Hall-Magnetometrie (links) im Vergleich zur Simulation (rechts) des durch den ferromagnetischen Nanowürfel (b) erzeugten Streufeldes, das in einem von außen unter geneigtem Winkel angelegten Magnetfeld entsteht [10]. b) Die mikromagnetische Simulation der Magnetisierung des FeCo₃-Nanowürfels zeigt die Auswirkungen des Zusammenspiels von Frustration und Krümmungseffekten.

Spannend ist nun, dass sich die Stärke der frustrierten Wechselwirkung im Stern einstellen lässt, wenn man in die dritte Dimension geht. Wir betrachten dazu Abbildung 4: Sie zeigt einen 3D-Nanowürfel in Drahtgittergeometrie aus ferromagnetischem FeCo₃, der mit FEBID erzeugt wurde [10]. An den Ecken des Würfels treffen sich jeweils drei Kanten. Ihre stabförmige Geometrie könnte uns erwarten lassen, dass diese Kanten sich wie die eben eingeführten Elementarmagnete verhalten. Da die Würfelkanten aber nicht mehr planar angeordnet sind, ist allerdings die Stärke der magnetisch frustrierten Wechselwirkung reduziert. Außerdem kann der Würfel als Elementarbaustein eines dreidimensionalen Drahtgittermodells dienen, sodass sich die frustrierten Wechselwirkungen in den Raum fortsetzen lassen [10].

Tatsächlich ist es in der Realität ein wenig komplizierter, was an dem zuvor erklärten Zusammenhang von Topologie in Form der Magnetisierung und Geometrie in Form der Krümmung liegt. Die Würfelkanten haben nämlich näherungsweise die Form von Stäbchen mit elliptischem Querschnitt. Die damit verbundenen Krümmungen induzieren, wie zuvor erwähnt, spiralförmige Anordnungen der magnetischen Momente. Dies zeigt sich explizit in Simulationen der Orientierung der magnetischen Momente im energetischen Grundzustand (Abbildung 4b). Hieraus lässt sich auch das Verhalten der magnetischen Hysterese beim Durchlaufen eines äußeren Feldzyklus berechnen und mit experimentellen Ergebnissen vergleichen (Abbildung 4a). Weitere Simulationen zeigen, dass das einfache Elementarmagnet-Szenario dann realisiert sein sollte, wenn sich der Durchmesser der elliptischen Querschnitte auf 40 nm oder weniger reduzieren lässt. Hierin liegt eine der aktuellen Herausforderungen in der Forschung am 3D-FEBID-Druck nanomagnetischer Strukturen.

Nanosonden für Rasterkraftmikroskope

Ein weiteres, gegenwärtig wachsendes Anwendungsfeld, sind 3D-Nanosonden für die Oberflächencharakterisierung mittels Rasterkraftmikroskopie (RKM). Solche Sonden können als feine Nadeln nicht nur die Topologie einer Oberfläche abtasten, sie messen auch extrem hochaufgelöst bestimmte Eigenschaften wie Temperatur, Magnetisierung oder elektrische Leitfähigkeit. 3D-Nanosonden müssen hierfür spezielle Materialeigenschaften besitzen und Spitzenradien im unteren Nanometerbereich aufweisen.

Ein enormer Vorteil von FEBID ist die Möglichkeit, mit Standardverfahren vorgefertigte Basissonden nach Bedarf mit weiteren Funktionalitäten auszustatten. Zusätzlich ist es möglich, die Form der 3D-Nanosonden an das jeweilige Einsatzgebiet anzupassen. Dies beginnt bei Spitzen mit extrem großen Aspektverhältnissen von Höhe zu Durchmesser, um etwa schmale und tiefe Einschnitte in Oberflächen abzubilden (Abbildung 5a). Mit FEBID lassen sich derartige Sondenspitzen in wenigen Minuten erzeugen, wobei Abmessungen und Neigungswinkel flexibel anpassbar und Spitzenradien bis unterhalb 10 nm ohne weiteres möglich sind.



Aktuelle Beispiele für 3D-Nanosonden, die im Rasterkraftmikroskop eingesetzt werden. a) Die linke Sonde zeigt ein Aspektverhältnis von Höhe zu Breite von über 30. Mit ihrer entsprechend feinen Spitze kann sie feinste Details vermessen. b) FEBID-basierte, elektrisch leitfähige Nanosonden weisen neben der metallischen Reinheit Spitzenradien von 10 nm auf, was das laterale Auflösungsvermögen steigert. c) Diese freistehenden 3D-Nanobrücken können Oberflächentemperaturen über die Änderung des elektrischen Widerstands erfassen [12].

3D-NANOFÜHLER

ABB. 5 |

Für die elektrische Oberflächencharakterisierung kann man zudem die Materialeigenschaften anpassen. Kürzlich entwickelte, elektrisch leitfähige FEBID-Spitzen weisen nicht nur die für die RKM notwendige mechanische Stabilität auf, sondern ermöglichen durch die geringen Spitzenradien eine deutliche Verbesserung der lateralen Auflösung (Abbildung 5b). Analoges gilt auch für die Charakterisierung magnetischer Oberflächen mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie unter Verwendung magnetischer FEBID-Spitzen mit hohem Aspektverhältnis.

Das Design kann überdies an komplexere Randbedingungen angepasst werden. Ein Beispiel hierfür sind 3D-Nanosonden für die thermische Oberflächencharakterisierung. Hierbei wird die temperaturabhängige, elektrische Leitfähigkeit über freistehende 3D-Brücken (Abbildung 5c) während der Abtastung aufgezeichnet, wodurch lokale Oberflächentemperaturen und deren laterale Verteilung zugänglich werden. Kombiniert mit den geringen Spitzenradien sind laterale Auflösungen zu erwarten, die bisher nicht möglich waren.

Quo vadis 3D-FEBID?

Durch die großen Fortschritte in den letzten fünf Jahren hat diese Form des 3D-Nanodrucks einen Punkt erreicht, an dem echte Anwendungen in Forschung, Entwicklung und Technologie zunehmend in den Vordergrund rücken. Allerdings erfordern verschiedene Aspekte noch entscheidende Verbesserungen. Dies beginnt bei Details, wie den Querschnittsformen der Segmente, die wie diskutiert mechanische, magnetische, elektrische oder auch optische Eigenschaften von 3D-Strukturen beeinflussen können. Weitere Aktivitäten befassen sich mit der Weiterentwicklung von netzartigen Strukturen hin zu geschlossenen 3D-Architekturen (Abbildung 1c) sowie deren Kombinationen.

Beide Aktivitäten bedürfen jedoch eines grundlegenden Verständnisses der Wachstumsprozesse und deren Dynamik, wofür Theorie und Simulation unerlässlich sind. Ein Beispiel hierfür sind die thermischen Vorgänge während des 3D-FEBID-Prozesses, die experimentell nur schwer zugänglich sind. Gegenwärtig werden simulationsunterstützt automatische Anpassungen der lokalen Abscheideparameter entwickelt, die sich aus der Geometrie und den Abmessungen der wachsenden Struktur speisen. Dadurch sollen

INTERNET

Patternfile-Generator https://youtu.be/v8s24WvGj9E 3D-FEBID www.youtube.com/watch?v=12MvvaH9FvI empirische Kompensationsstrategien eliminiert werden, was der Zuverlässigkeit in der modellgetreuen Abscheidung von 3D-Architekturen nützt.

In einer vereinfachten Nutzbarkeit liegt auch der Schlüssel für die Verbreitung dieser Technologie. FEBID wurde in den letzten beiden Dekaden meist im wissenschaftlichen Bereich verwendet, deshalb stand die Einfachheit der Prozessführung nicht im Vordergrund. Aktuelle Entwicklungen zielen nun vermehrt darauf ab, 3D-FEBID auch Laien auf dem Gebiet zugänglich zu machen. Simulationen, die auf den über viele Jahre entwickelten Materialdaten-Pool zurückgreifen und diesen mit den grundlegenden Wachstumsmechanismen kombinieren, spielen dabei eine besondere Rolle.

Ebenso große Bedeutung kommt den verfügbaren Materialien zu. Die Nachbehandlung von FEBID-Strukturen zur Erzielung der gewünschten Materialreinheit ist ein durchaus erfolgreicher Weg. Idealerweise ergibt sich aber direkt aus dem Abscheideprozess das gewünschte Reinmaterial. Auf europäischer Ebene wird in diesem Zusammenhang bereits in einem zweiten Wissenschaftsprojekt an der Entwicklung von Precursoren gearbeitet, die spezifisch für FEBID optimiert sind. Ein gegenwärtig noch junges Aktivitätsfeld ist das direkte FEBID-Drucken von Multimaterial-3D-Strukturen (Abbildung 1d). Die größten Hürden hierbei sind die Molekulardynamik und die erzielbare Präzision, da verschiedene Precursoren in der Regel auch deutlich unterschiedliche Wachstumsdynamiken aufweisen. Auch hier sind Theorie und Simulation unerlässlich, wodurch die zentrale Rolle dieser Aktivitäten ein weiteres Mal ersichtlich wird.

Zusammenfassung

Der 3D-Druck von geometrisch komplexen Nanostrukturen ist auf dem Weg zu ersten Anwendungen. Die Auswahl an geeigneten Materialien ermöglicht metallische, halbleitende, isolierende, supraleitende und exotische magnetische Eigenschaften. Das 3D-FEBID-Verfahren schreibt mit dem Elektronenstrahl eines Raster-Elektronenmikroskops wie mit einem Nanostift. Das Material wird als Gasstrom von Precursor-Molekülen über eine Hohlnadel zugeführt. Der Elektronenstrahl ermöglicht die hochlokale Fragmentierung dieser Moleküle, die meist metallische Zielatome enthalten. Die lokale Verweildauer des Strahls steuert den Strukturaufbau in der Vertikalen, während seine seitliche Bewegung zu geneigten, freistehenden Strukturen führt. Eine Herausforderung ist die definierte Strahlsteuerung, um ein CAD-Modell möglichst präzise in ein reales 3D-Nanoobjekt zu überführen. Für die Zukunft soll eine simulationsgestützte Software zur Steuerung des Elektronenstrahls auch Laien die Anwendung erleichtern. 3D-FEBID ist bereits heute ein zuverlässiges und in vielerlei Hinsicht einzigartiges Verfahren zur Direktabscheidung funktionaler Nanostrukturen.

Stichwörter

3D-Nanodruck, 3D-FEBID, Raster-Elektronenmikroskop, nanogranulare Materialien, Nanomagnetismus, Nanosonden, 3D-Wachstumssimulation.

Literatur

- [1] Winkler et al., J. Appl. Phys. 2019, 125, 210901,
- [2] Huth et al., Microelectr. Eng. 2018, 9, 185–186.
- [3] Fowlkes et al., ACS Nano 2016, 10, 6163.
- [4] Mutunga et al., ACS Nano 2019, 13(5), 5198.
- [5] Fowlkes et al., ACS Appl. Nano Mater. 2018, 1, 1028.
- [6] Keller et al., Beilstein J. Nanotechn. **2018**, *9*, 2581.
- [7] Fernandez-Pacheco et al., Nature Commun. **2017**, *8*, 15756.
- [8] Streubel et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **2016**, *49*, 363001.
- [9] K. von Bergmann, A. Kubetzka, Physik in unserer Zeit 2017, 48(3), 118.
- [10] Keller et al., Scientific Reports 2018, 8, 6160.
- [11] B. Klemke, R. Moessner, Physik in unserer Zeit 2017, 48(1), 12.
- [12] Sattelkow et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 22655.
- [13] Winkler et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **2017**, *9*, 8233.

Die Autoren



Michael Huth studierte Physik an der TU Darmstadt und promovierte dort 1995. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of Illinois at Urbana-Champaign habilitierte er sich 2001 an der Gutenberg-Universität Mainz. Seit 2002 ist er Professor für Experimentalphysik an der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Lukas Keller studierte Physik in Frankfurt am Main. Aktuell promoviert er in der Arbeitsgruppe von Michael Huth auf dem Gebiet magnetischer Nanostrukturen und 3D-FEBID. Harald Plank studierte Physik in Graz und habilitierte sich 2015. Seit 2010 leitet er am Institut für Elektronenmikroskopie der TU Graz die Forschungsgruppe für "Funktionelle Nanostrukturierung" mit dem Schwerpunkt FEBID. Gegenwärtig leitet er ein Christian-Doppler-Labor, das FEBID-basierte Konzepte für 3D-Nanosonden erforscht. Robert Winkler, der ebenfalls an der TU Graz Physik studierte und 2018 promovierte, ist Teil dieses Teams. Sein Forschungsschwerpunkt ist 3D-FEBID, wobei Grundlagen und Anwendung gleichermaßen einfließen.

Anschriften

Prof. Dr. Michael Huth, Stefan-Lyson-Professor der Physik, Physikalisches Institut, Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt am Main. michael.huth@physik.uni-frankfurt.de

Prof. Dr. Harald Plank, Institut für Elektronenmikroskopie, Technische Universität Graz, Steyrergasse 17, 8010 Graz, Österreich. harald.plank@felmi-zfe.at



2016. 150 Seiten, ca. 250 Abbildungen, davon 250 in Farbe. Gebunden. € 29,90. ISBN: 978-3-527-33893-1

H. JOACHIM SCHLICHTING UND CHRISTIAN UCKE

Physikalische Spielereien

Aktiv, kreativ, lehrreich

"Der Mensch ist nur da ganz Mensch, wo er spielt": Dass dieses Motto von Friedrich Schiller auch und gerade im Zusammenhang mit der Physik gilt, zeigen Christian Ucke und H. Joachim Schlichting eindrucksvoll im Buch "Physikalische Spielereien".

Der Forscherdrang und die Lust am Ausprobieren können hier voll ausgelebt werden und der Leser spürt so physikalische Phänomene im Alltag auf. Die mehr als dreißig Kapitel, angereichert mit vielen tollen farbigen Abbildungen, verteilen sich auf die vier Bereiche Mechanik, Thermodynamik, Elektromagnetismus und Optik.

.....

Das Buch mit dem Aha-Effekt – spielend lernen, kreativ denken und aktiv ausprobieren!

Visit www.wiley-vch.de

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84 E-mail: service@wiley-vch.de

