

**Nanostrukturierung von
porösem Silizium
für aktive optische Nahfeldsonden**

Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Hagen Göttlich
aus München

München, den 07. Februar 2005

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang M. Heckl
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Moritz
- Tag der mündlichen Prüfung: 06. Dezember 2005

Inhalt

| | |
|---|-------------|
| Inhalt | i |
| Abbildungen | iv |
| Tabellen | vii |
| Abkürzungen und Symbole | viii |
| Kurzzusammenfassung | x |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 5 |
| 2.1. Optische Nahfeldmikroskopie | 5 |
| 2.1.1. Das Abbé'sche Beugungslimit | 5 |
| 2.1.2. Das Nahfeldprinzip..... | 6 |
| 2.1.2.1. Das Blendenmodell | 7 |
| 2.1.2.2. Ausbreitungsverhalten von optischen Nah- und Fernfeldern | 8 |
| 2.1.2.3. Detektion hochaufgelöster Nahfeldinformationen | 11 |
| 2.1.3. Herkömmliche Sondenkonzepte..... | 13 |
| 2.1.3.1. Apertursonden | 13 |
| 2.1.3.2. Aperturlose Sonden | 14 |
| 2.2. Poröses Silizium: Eigenschaften, Herstellung und Strukturierung | 17 |
| 2.2.1. Mikrostruktur..... | 18 |
| 2.2.2. Chemische Zusammensetzung | 21 |
| 2.2.3. Lumineszenzeigenschaften | 21 |
| 2.2.3.1. Photolumineszenz | 22 |
| 2.2.3.2. Elektrolumineszenz | 24 |
| 2.2.4. Konventionelles elektrochemisches Ätzverfahren zur Herstellung von porösem Silizium | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 3. AFM/SNOM-Setup und Konzepte für P<i>Si</i>-Sensoren | 29 |
| 3.1. Das Rasternahfeldmikroskop | 29 |
| 3.1.1. Das optische Detektionskonzept | 29 |
| 3.1.2. Grundlegende optische und mechanische Komponenten | 31 |
| 3.1.3. Die Elektronik | 33 |
| 3.2. Zusammengesetzter P <i>Si</i> -Sensor | 35 |
| 3.3. Integrierter P <i>Si</i> -Sensor | 38 |
| 4. AFM-Scherkraftsensor als Basis für selbstemittierende Nahfeldsonden | 43 |
| 4.1. Aufbau und Meßprinzip von Scherkraftsensoren | 43 |
| 4.2. Eigenschaften von 100kHz-Stimmgabelsensoren | 48 |
| 4.2.1. Schwingungseigenschaften | 48 |
| 4.2.2. Laterale Sensorauslenkung | 53 |
| 4.2.3. Vergleichende Analyse der Kraft-Abstand-Kurven von AFM-Cantilever und Scherkraftsensoren | 57 |
| 4.2.4. Abschätzung der Kräfte | 61 |
| 4.2.5. Abbildungsverhalten des AFM-Stimmgabelsensors | 63 |
| 4.3. Industrielle Fertigung von AFM-Stimmgabelsensoren | 66 |
| 4.4. Fazit | 69 |
| 5. Verfahren zur lokalen Formierung von porösem Silizium | 71 |
| 5.1. Lokales reaktives Ionenätzen von Silizium in Fluorplasma | 71 |
| 5.2. Modifizierte Naßätzverfahren zur lokalen elektrochemischen Formierung von P <i>Si</i> | 76 |
| 5.2.1. Elektrochemisches Ätzen von porösem Silizium mit Passivierungselektrode (Metallmaske) | 77 |
| 5.2.2. Elektrochemisches Ätzen von porösem Silizium an p/n-Strukturen | 81 |
| 5.3. Fazit | 85 |
| 6. Integrierte Herstellung von photolumineszenten P<i>Si</i>-Spitzen | 87 |
| 6.1. Theoretisches Modell zum Formierungsprozeß von P <i>Si</i> in offenen Metall/Halbleitergrenzzonen | 87 |
| 6.2. Elektrochemisches Ätzen von Si-Spitzen mit geöffneter Metallpassivierung | 93 |

| | |
|--|------------|
| 6.3. Elektrochemisches Ätzen von Si-Spitzen mit geschlossener Metallpassivierung | 95 |
| 6.4. Fazit | 98 |
| 7. Optische Charakterisierung strukturierter PSi-Regionen und -Spitzen | 100 |
| 7.1. Spektrale Photolumineszenzeigenschaften..... | 100 |
| 7.2. Zusammenhang zwischen Photolumineszenzintensität und Sondengröße..... | 102 |
| 7.3. Langzeitstabilität und Quanteneffizienz im Photolumineszenz-Modus..... | 106 |
| 7.4. Fazit..... | 108 |
| 8. Zusammenfassung und Ausblick | 111 |
| Referenzen | 114 |
| Veröffentlichungen | 128 |
| Anhang A – Konstruktionszeichnungen | 131 |
| Anhang B – Verschaltung der Aurora-Scan-Elektronik | 139 |
| Danksagung | 142 |
| Lebenslauf | 144 |

Abbildungen

| | |
|---|----|
| Abb. 2.1: Struktur von porösem Silizium. | 20 |
| Abb. 2.2: Aufbau für das konventionelle elektrochemische Planarätzen von porösem Silizium. | 25 |
| Abb. 2.3: Auflösungsprozess des Si-Kristallgitters bei der elektrochemischen Formierung von porösem Silizium. | 26 |
| Abb. 3.1: SNOM-Aufbau..... | 30 |
| Abb. 3.2: Signallaufplan der AFM/SNOM-Elektronik..... | 34 |
| Abb. 3.3: Rastermikroskopaufnahmen mit zusammengesetzter P <i>Si</i> - und konventioneller SNOM-Faserspitze..... | 37 |
| Abb. 3.4: Konzepte für integrierte P <i>Si</i> -Sensoren..... | 39 |
| Abb. 4.1: Aufbau und Funktionsweise der untersuchten 100kHz-Scherkraftsensoren..... | 45 |
| Abb. 4.2: Resonanzkurven eines 100kHz-Quarzgabeloszillators vor und nach der Sensorpräparation. | 50 |
| Abb. 4.3: Relaxationsverhalten des Quarzgabeloszillators von Abb. 4.2 vor und nach der Sensorpräparation..... | 52 |
| Abb. 4.4: Michelson-Interferometer zur Messung der Schwingungsamplitude von Quarzstimmgabeln. | 54 |
| Abb. 4.5: Interferometrische Meßdaten zur Auslenkung eines in Resonanz schwingenden 100kHz-Stimmgabeloszillators. | 55 |
| Abb. 4.6: Kraft-Abstands-Kurven eines im Tapping-Modus betriebenen Standard-AFM-Cantilevers..... | 58 |

| | |
|---|----|
| Abb. 4.7: Kraft-Abstands-Kurven eines 100kHz-Stimmgabelsensors mit Faser-Spitze..... | 59 |
| Abb. 4.8: Kraft-Abstands-Kurven eines 100kHz-Stimmgabelsensors mit AFM-Spitze..... | 60 |
| Abb. 4.9: Kraftmikroskopische Bilder von anorganischen und organischen Testpräparaten..... | 64 |
| Abb. 4.10: Kraftmikroskopische Bilder von Mehrfachstufen auf einer Graphitoberfläche (HOPG)..... | 65 |
| Abb. 4.11: Strukturierung von AFM-Sensorchips mit epitaktisch aufgewachsenen Spitzen..... | 66 |
| Abb. 4.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des AFM-Spitzenchips in einzelnen Fertigungsstufen..... | 68 |
| Abb. 5.1: Reaktoraufbauten zum Trockenätzen..... | 72 |
| Abb. 5.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer in CF_4 -Gas unter Funkenentladung geätzten Siliziumprobe..... | 75 |
| Abb. 5.3: Prinzipieller Aufbau für das elektrochemische Ätzen von porösem Silizium mit metallischer Passivierungselektrode..... | 78 |
| Abb. 5.4: Goldschichtkante auf einem Siliziumsubstrat nach dem elektrochemischen Ätzen (Probenaufsicht)..... | 78 |
| Abb. 5.5: Definiertes Strukturieren von porösem Silizium durch AFM-Lithographie..... | 80 |
| Abb. 5.6: Prinzipskizze für das elektrochemische Ätzen von porösem Silizium an p/n-Strukturen..... | 81 |
| Abb. 5.7: Definiertes Wachstum von porösem Silizium an p/n-Strukturen..... | 83 |
| Abb. 5.8: Definierte Strukturierung einer 100 nm breiten PSi-Linie..... | 84 |
| Abb. 6.1: 2D-Simulationsrechnung zur Verteilung der Löcher an der Oberfläche eines planaren n-dotierten Siliziumsubstrates mit metallischer Passivierungselektrode während des elektrochemischen Ätzprozesses..... | 91 |
| Abb. 6.2: Ätzen von Siliziumspitzen mit FIB-modifizierter Goldmaskierung..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Abb. 6.3: Prinzip der Feldüberhöhung beim Ätzen von Siliziumspitzen mit geschlossener Metallmaskierung. | 95 |
| Abb. 6.4: Ätzen von Siliziumspitzen mit geschlossener Platinmaskierung..... | 97 |
| Abb. 7.1: Photolumineszenzspektrum der mit FIB-modifizierter Goldmaskierung geätzten P <i>Si</i> -Spitze aus Abb. 6.2 bei Raumtemperatur. | 101 |
| Abb. 7.2: Lumineszenzintensität I von P <i>Si</i> -Spitzen in Abhängigkeit vom Radius r_{PSi} ihrer optisch aktiven Region..... | 105 |
| Abb. 7.3: Langzeitverhalten einer P <i>Si</i> -Sonde unter konstanter Laseranregung..... | 106 |

Tabellen

| | |
|--|-----|
| Tab. 4.1: Geometrische Abmessungen verschiedener piezoelektrischer Stimmgabelresonatoren..... | 47 |
| Tab. 6.1: Angenommene physikalische Parameter für die Berechnung der Verteilung der Überschußlöcher an der Si-Substratoberfläche während des elektrochemischen Ätzens. | 92 |
| Tab. 7.1: Meßwerte der Emissionsphotonenraten von P <i>Si</i> -Sensoren mit unterschiedlichen geometrischen Abmessungen..... | 103 |

Abkürzungen und Symbole

| | |
|-------|--|
| AFM | <u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope |
| APD | <u>A</u> valanche <u>P</u> hotodiode |
| EL | <u>E</u> lektro <u>l</u> umineszenz |
| FIB | <u>F</u> ocused <u>I</u> on <u>B</u> eam |
| FIPOS | <u>F</u> ull <u>I</u> solation by <u>P</u> orous <u>S</u> ilicon |
| HF | Flußsäure |
| HOPG | <u>H</u> ighly <u>O</u> riented <u>P</u> yrolytic <u>G</u> raphite |
| HV | <u>H</u> igh <u>V</u> oltage |
| IR | <u>I</u> nfrarot |
| IVC | Current-to-Voltage Converter |
| LPCVD | <u>L</u> ow <u>P</u> ressure <u>C</u> hemical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition |
| MBE | <u>M</u> olecular <u>B</u> eam <u>E</u> pitaxy |
| PI | <u>P</u> roportional- <u>I</u> ntegral |
| PL | <u>P</u> hoto <u>l</u> umineszenz |
| PMT | <u>P</u> hoto <u>m</u> ultiplier <u>T</u> ube |
| PSi | <u>P</u> oröses <u>S</u> ilizium |
| Si | Silizium |
| SIMS | <u>S</u> econdary <u>I</u> on <u>M</u> ass <u>S</u> pectroscopy |
| SNOM | <u>S</u> canning <u>N</u> ear-Field <u>O</u> ptical <u>M</u> icroscope |
| SOI | <u>S</u> ilicon- <u>O</u> n- <u>I</u> nsulator |

| | |
|----------------------|---|
| STM | <u>S</u> canning <u>T</u> unneling <u>M</u> icroscope |
| W | Wolfram |
| XPS | <u>X</u> -ray <u>P</u> hotoemission <u>S</u> pectroscopy |
| D_p, D_n | Diffusionskonstanten der Löcher bzw. Elektronen |
| k | Boltzmannkonstante |
| NA | Numerische Apertur |
| N_A, N_D | Konzentrationen der Akzeptor- bzw. Donatoratome |
| p, n | Konzentrationen der Löcher bzw. Elektronen |
| p_o, n_o | Thermische Gleichgewichtskonzentrationen der Löcher bzw. Elektronen |
| q | Elektrische Elementarladung |
| T | Temperatur |
| ϵ | Dielektrizitätskonstante |
| λ | Lichtwellenlänge |
| $\delta p, \delta n$ | Überschußkonzentrationen der Löcher bzw. Elektronen |
| μ_p, μ_n | Beweglichkeiten der Löcher bzw. Elektronen |

Kurzzusammenfassung

Die fortschreitende Erhöhung des Integrationsgrades moderner elektronischer und optoelektronischer Bauelemente erfordert im zunehmenden Maße eine Funktionalisierung von Systemstrukturen auf Nanometerskala. In diesem Zusammenhang bietet poröses Silizium (PSi) ein heute noch nicht abschätzbare Anwendungspotential, da vor allem seine optischen Eigenschaften auf Quanteneffekten („quantum confinement“) in Kristalliten beruhen, deren Ausdehnung nicht mehr als wenige Nanometern betragen. So sind beispielsweise sehr einfach aufgebaute nanoskalige Punkt- und Linienstrukturen aus porösem Silizium vorstellbar, die ganz bestimmte optische, aber auch elektrische Eigenschaften besitzen.

Die vorliegende Arbeit trägt mit ihren Untersuchungen zur Herstellung von integrierten PSi-Emittersensoren für die optische Nahfeldmikroskopie zur Erforschung und Entwicklung solcher nanoskaligen Funktionselemente bei. Dabei mußte weitgehend technologisches Neuland beschritten werden, denn der geforderte Miniaturisierungsgrad für Nahfeldlichtquellen verlangte eine Verfeinerung der Strukturierungsverfahren für poröses Silizium bis zur Größenordnung von 100 nm und darunter. Die speziell zu diesem Zweck entwickelten lokalen PSi-Formierungsverfahren eignen sich jedoch nicht nur für die definierte und reproduzierbare Formierung nanoskaliger PSi-Regionen an nahfeldoptischen Sensorspitzen. Da sie zu herkömmlichen Siliziumtechnologien kompatibel sind, ermöglichen sie die extrem lokalisierte, monolithische Integration von porösem Silizium in Si-Bauelementen der unterschiedlichsten Strukturformen.

Im Ergebnis der Arbeit konnten zwei verschiedene Lösungswege zur Realisierung eines integrierten optischen PSi-Nahfeldsensors aufgezeigt werden. Diese beruhen zum einen auf dem herkömmlichen AFM-Siliziumcantilever und zum anderen auf einem neu entwickelten AFM-Scherkraftsensor. Beide Fertigungskonzepte erlauben eine ökonomisch vertretbare Herstellung des Sensors in einem kostensparenden industriellen Batch-Prozeß, da alle notwendigen technologischen Herstellungsschritte parallelisierbar und in übliche Herstellungsprozesse der Rastersondenfertigung auf Halbleiterbasis implementierbar sind.

1. Einleitung

In der jüngsten Vergangenheit haben sich die Nanowissenschaften zu einem äußerst attraktiven und zukunftsweisenden Zweig der Naturwissenschaften entwickelt. Gegenstand dieses interdisziplinären Forschungsfeldes, das zwischen den traditionellen Wissenschaften der Physik, Chemie und Biologie angesiedelt ist, sind komplexe Systeme mit Abmessungen, die zwischen denen von einzelnen Atomen bis hin zu einigen tausend Atomen liegen. Beispiele für solche komplexen anorganischen bzw. organischen Strukturen sind Cluster, ultradünne Schichten sowie große Moleküle oder Polymere. Von der Untersuchung ihrer besonderen physiko- und biochemischen Eigenschaften profitieren bereits zahlreiche Anwendungen [BacG 99]. So erlauben Nanostrukturen ihrer geringen Größe wegen beispielsweise eine weitere Miniaturisierung von elektronischen, optischen und magnetischen Bauelementen sowie die Herstellung komplexer Sensoren in kleinsten Dimensionen.

Eine wesentliche Grundlage für die Herausbildung der Nanowissenschaften bildete die stürmische Entwicklung der Rastersondenmikroskopie in den letzten zwei Jahrzehnten. Hier wurde es mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM) durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im Jahr 1982 [Bin 82] erstmals möglich, kristalline Oberflächenstrukturen auf atomarer Skala im Realraum sichtbar zu machen und näher zu untersuchen. Die enthusiastisch vorangetriebene Forschungsarbeit auf diesem Gebiet führte bald zur Entwicklung weiterer Rastersondenmikroskope, von denen im Bezug auf die vorliegende Arbeit nur das optische Rasternahfeldmikroskop (SNOM) [Lew 84, Poh 84] und das Rasterkraftmikroskop (AFM) [Bin 86] angeführt werden sollen. Mit der weiteren Vervollkommnung dieser Rastersondenmikroskopietechniken standen immer leistungsfähigere Analyseverfahren zur räumlich hochaufgelösten Untersuchung von elektrischen, optischen und mechanischen Probeneigenschaften zur Verfügung [ColRJ 98]. Darüber hinaus erkannte man zunehmend das Potential des Rastermikroskops als vielfältig einsetzbares Werkzeug zur gezielten Strukturierung von Probenoberflächen und damit der Manipulation ihrer Eigenschaften auf nanoskopischer bzw. atomarer Skala.

Das SNOM nimmt innerhalb der Familie der Rastersondenmikroskope einen besonderen Platz ein, da hier die zu untersuchende Probe im herkömmlichen Sinne mit Licht beobachtet wird. Seine Attraktivität liegt in der Überwindung des Abbé'schen Beugungslimits, durch welches das räumliche Auflösungsvermögen klassischer Lichtmi-

kroskope auf etwa die Hälfte der Lichtwellenlänge begrenzt wird (vgl. Abschn. 2.1.1). Gleichzeitig steht jedoch weiterhin die breite Anwendungspalette von optischen Untersuchungsmethoden im Phasen-, Interferenz- und Polarisationskontrast zur Verfügung. Insbesondere für die Untersuchung biologischer Proben unter normalen Umgebungsbedingungen ist hier die Möglichkeit zur Auswertung spektroskopischer Farbinformationen hervorzuheben (Fluoreszenzmikroskopie).

Zentrales Element in einem SNOM ist meist eine nanoskopische lichtemittierende Sonde, die in Form einer feinen Spitze über die zu untersuchende Oberfläche einer Probe gerastert wird. Da die geometrische Ausdehnung der Lichtquelle und ihr Abstand zur Probe unterhalb der Hälfte der Lichtwellenlänge liegen, wird die Probe hierbei örtlich stark lokalisiert im optischen Nahfeld der Sonde beleuchtet. Erst dadurch wird es möglich, feinste Strukturdetails des Untersuchungsobjekts optisch zu erfassen, denn im Nahfeld sind die Informationen mit hoher räumlicher Frequenz enthalten. Die erzielte optische Auflösung hängt dabei ausschließlich von der Größe der Sonde und von ihrem Abstand zum beobachteten Objekt ab. (vgl. Abschn. 2.1.2).

Der heute nach wie vor am weitesten verbreitete SNOM-Sondentyp ist die sog. Fasersonde. Sie stammt bereits aus den frühen Anfängen der experimentellen Nahfeldmikroskopie. Da es sich hierbei um eine Apertursonde handelt, weist sie prinzipielle Schwächen bezüglich der Miniaturisierungsmöglichkeiten der Lichtquelle auf. Darüber hinaus müssen weitere Nachteile in Kauf genommen werden, was ihre mechanische und thermische Empfindlichkeit betrifft sowie den hohen technologischen Aufwand und die geringe Reproduzierbarkeit bei ihrer Herstellung (vgl. Abschn. 2.1.3.1).

Um diese Schwachpunkte zumindest teilweise zu umgehen, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl weiterer optischer Sondenkonzepte und entsprechend adaptierter Detektionsmethoden entwickelt und untersucht. Eine ganz besondere Rolle spielen dabei sog. aperturlose Sonden. Ihr entscheidender Vorteil liegt darin, daß Signaldämpfungseffekte wie im Falle einer aperturbegrenzten Sonde entfallen. Je nach dem ausgenutzten physikalischen Funktionsprinzip läßt sich dadurch die Sondengröße gegenüber den Apertursonden entsprechend verkleinern. Bisher allerdings, haben entweder fertigungs- oder auch meßtechnische Schwierigkeiten den breiteren Einsatz von aperturlosen Sonden verhindert (vgl. Abschn. 2.1.3.2).

Die letzten beiden Absätze verdeutlichen die Herausforderung, vor der die optische Nahfeldmikroskopie im praktischen Alltag steht. Einerseits muß es gelingen, den Miniaturisierungsgrad der optischen Sonden voranzutreiben, um das Auflösungsvermögen der Nahfeldmikroskope weiter zu erhöhen. Dies ist jedoch nur ein Teilaspekt, der bei der Realisierung zufriedenstellender optischer Nahfeldsensoren zu lösen ist. Will man einem praxisnahen Einsatz und insbesondere einer umfassenden kommerziellen Nutzung optischer Nahfeldtechniken ein Stück näher kommen, so müssen darüber hinaus Mittel und Wege gefunden werden, die es erlauben, die Nahfeldmikroskopie mit anderen rastermikroskopischen Abbildungsverfahren zu kombinieren. Der Schlüssel hierzu ist die Entwicklung möglichst einfacher Verfahrensschritte zur Herstellung von Nahfeldsonden, die kompatibel zu bereits ausgereiften Fertigungsverfahren für die Mikro-

strukturierung von AFM-Sensoren sind. Neben den Vorzügen eines kombinierten AFM/SNOM-Sensors ergäbe sich dadurch vor allem die Möglichkeit zur Massenproduktion von optischen Rastersonden in kostengünstigen industriellen Parallelverfahren. Weitere Vorteile wären die Erhöhung der Reproduzierbarkeit des gesamten fertigungstechnischen Ablaufs und damit die Anhebung des qualitativen Standards der optischen Sensoren. Kommt man auf diesem Gebiet zu Fortschritten, so wird man es letztendlich auch schaffen, die optische Nahfeldmikroskopie aus ihrem bisherigen Nischendasein in der wissenschaftlichen Grundlagenforschung herauszuführen.

Mit der vorliegenden Arbeit soll hierzu ein Beitrag geleistet werden, indem Herstellungsmöglichkeiten und Eigenschaften eines völlig neuartigen AFM/SNOM-Sensors näher untersucht werden. Bei seinem optisch aktiven Element handelt es sich um eine aktive Emittersonde, deren Funktion auf dem Lumineszenzeffekt von porösem Silizium (PSi) basiert. Die Lumineszenz von PSi entsteht in Nanokristallen, die im wesentlichen nur einige hundert Atome Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Deshalb ist es vom Prinzip her möglich, mit einem PSi-Sensor auch ohne den nachteiligen Einsatz einer optischen Blende eine Lichtquelle kleinster Dimension zu realisieren. (vgl. Abschn. 2.2).

Der erste Prototyp eines PSi-Sensors wurde von uns bereits 1995 vorgestellt [Göt 95b, Pat-Hec 95]. Er bestand in seiner damaligen Form aus einer STM-Wolframspitze, an deren Apex ein sehr kleines PSi-Teilchen mechanisch angebracht war. Aufbauend auf diesem sog. zusammengesetzten PSi-Sensor (Hybridsensor) werden in dieser Arbeit zwei fortgeschrittenere Konzeptansätze verfolgt. Die dabei zugrundeliegende Idee ist die Entwicklung eines integrierten PSi-Sensors, der multifunktional als kraftmikroskopische Abtastnadel und als optische Sonde eingesetzt werden kann. In Kap. 3 werden die einzelnen Konzepte detailliert beschrieben.

Generell basieren die beiden Konzeptansätze zum integrierten PSi-Sensor auf vorstrukturierten AFM-Siliziumspitzen. Sie unterscheiden sich jedoch im Kraftwechselwirkungsprinzip, das der Abstandsmessung zwischen optischer Sonde und Probenoberfläche zugrunde liegt. Das erste Konzept umfaßt die Strukturierung eines Siliziumcantilevers nach bereits bekannten und weitestgehend ausgereiften Ätztechnologien. Die Abstandskontrolle kann hier wie bei einem herkömmlichen AFM über die optische Detektion von Normalkräften mittels der üblichen Lichtzeigermethode erfolgen.

Mit dem zweiten Konzeptansatz wurde die Entwicklung eines gänzlich neuen AFM-Sensors ins Auge gefaßt. Bei ihm kann das Kraft-Abstand-Signal über die Detektion von Scherkräften mit Hilfe einer Quarzstimmgabel gewonnen werden. Die Messung wird somit in einer technisch einfach umzusetzenden Weise auf piezoelektrischem Wege vollzogen. In Kap. 4 werden die Herstellungsmöglichkeiten und die Eigenschaften eines solchen Sensors eingehend diskutiert. Es wird sich zeigen, daß der AFM-Stimmgabelsensor wegen seines nichtoptischen Kraftdetektionsprinzips nicht nur als ideale Grundlage für die weitere Vervollkommnung des optischen PSi-Sensors dienen kann, sondern auch für den Bereich der kontaktlosen Kraftmikroskopie von großem Interesse ist.

Die optisch aktive P*Si*-Region soll im Gegensatz zum zusammengesetzten P*Si*-Sensor bei beiden Konzepten jeweils monolithisch, in möglichst nur einem physikochemischen Verfahrensschritt am Apex der Si-Tastspitze integriert werden. Hierzu mußte ebenfalls technologisches Neuland beschritten werden, denn trotz intensiver Erforschung der Materialeigenschaften und Herstellungsverfahren von porösem Silizium in den vergangenen Jahren ist seine definierte Strukturierung bzw. lokale Erzeugung auf Nanometerskala noch weitgehend unerforscht. In Kap. 5 und 6 werden in diesem Zusammenhang sowohl Trockenätzprozesse in einem fluorhaltigen Plasma als auch das herkömmliche elektrochemische Naßätzen in Flußsäure näher untersucht. Es wird sich zeigen, daß man auf der Grundlage der hier gewonnenen Erkenntnisse P*Si*-Sensoren sehr fein strukturieren kann.

Abschließend werden in Kap. 7 die Photolumineszenzeigenschaften integrierter P*Si*-Sonden näher beschrieben. Neben spektralen Messungen wurden dazu insbesondere Intensitätsmessungen durchgeführt. Anhand der Intensitätsmessungen können vor allem verlässliche Aussagen zum Zusammenhang zwischen der Größe einer Sonde und ihrer emittierter Lichtleistung getroffen werden. Darüber hinaus werden hier weitere wichtige optische Charakterisierungsgrößen wie Quanteneffizienz und Langzeitstabilität diskutiert.

2. Grundlagen

Der erste Abschnitt dieses Kapitels gibt eine kurze Einführung in die optische Nahfeldmikroskopie vor dem historischen Hintergrund der klassischen Fernfeldmikroskopie. Es wird auf grundlegende Modellvorstellungen zum optischen Fern- und Nahfeld eingegangen und das Funktionsprinzip eines optischen Nahfeldmikroskops erläutert. In diesem Zusammenhang wird ebenfalls ein Überblick über herkömmlicher SNOM-Sensoren gegeben und ihre Eigenschaften näher diskutiert.

Im zweiten Abschnitt werden die Lumineszenzeigenschaften von porösem Silizium vor dem Hintergrund seiner strukturellen und chemischen Beschaffenheit näher betrachtet. Während einkristallines Silizium nur eine sehr schwache Lichtemission im infraroten Spektralband aufweist, kann nanokristallines poröses Silizium zur Aussendung von intensivem Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich angeregt werden. Da die Lumineszenz in Nanokristallen entsteht, die nur einige hundert Atome Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, liegt die Idee nahe, diese als punktlichtquellenartige Emitter für optische Nahfeldsonden einzusetzen. Hierzu sind jedoch geeignete Herstellungs- und Strukturierungsverfahren gefragt. Deshalb wird an dieser Stelle ferner die konventionelle Herstellungsweise von P_{Si} durch elektrochemisches Ätzen in Flußsäure einführend erläutert sowie die hierbei ablaufenden Formierungsprozesse anhand bestehender Modellvorstellungen phänomenologisch beschrieben.

2.1. Optische Nahfeldmikroskopie

2.1.1. Das Abbé'sche Beugungslimit

Die Geschichte der optischen Mikroskopie reicht bis an den Anfang des 17. Jahrhunderts zurück. Waren die optischen Lichtmikroskope zunächst nur ein beliebter Zeitvertreib für interessierte Zeitgenossen, so begann man sie in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts zunehmend für wissenschaftliche Studien zu nutzen. Die Triebkraft der Wissenschaft führte im Laufe der Jahre zu einer fortschreitenden Verfeinerung der Ab-

bildungstechniken. So gelang es beispielsweise durch die Einführung des Huyghens-Okular (C. Huyghens, 1629-95) sphärische und chromatische Abbildungsfehler zu verringern und um das Jahr 1757 tauchten die ersten farbkorrigierten Objektive auf. Erst mit den Untersuchungen von E. Abbé zur Bildentstehung von nichtselbstleuchtenden Objekten im Mikroskop (1873) wurden die Grenzen der klassischen Fernfeldmikroskopie deutlich. Das Ergebnis dieser Untersuchungen deckt sich im wesentlichen mit der erstmals im Jahre 1874 von H. v. Helmholtz angegebenen Berechnung zur Auflösungsgrenze σ zwischen zwei punktförmigen leuchtenden Objekten [BerL 87]:

$$\sigma = \frac{d}{2} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{A} \quad . \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet d den Durchmesser des in die Objektebene zurückprojizierten Beugungsscheibchens (scheinbares Beugungsscheibchen), mit dem eine Punktlichtquelle im Mikroskop abgebildet wird. Die Auflösungsgrenze des Mikroskops ist gleich der Hälfte dieses Durchmessers, da nach dem Rayleigh-Kriterium zwei Objektpunkte gerade noch getrennt, d. h. aufgelöst erscheinen, wenn das Maximum des Beugungsmusters des einen Bildpunktes in das erste Intensitätsminimum des zweiten fällt.

Aus Glg. 2.1 geht weiterhin hervor, daß das Auflösungsvermögen eines klassischen Lichtmikroskops ausschließlich von der Lichtwellenlänge λ und von der numerischen Apertur A abhängt. Mikroskope mit sehr großer numerischer Apertur (Öl-Immersion: $A_{max} = n \sin \theta \cong 1,3$) lösen deshalb bis zu $\sigma \cong \lambda/2$ auf.

Diese Auflösungsgrenze im Bereich $\lambda/2$ ist für die klassische Fernfeldoptik fundamental. Liegen Objekte so nah beieinander, daß ihr Abstand kleiner als die halbe Wellenlänge des Lichtes ist, können diese im Fernfeld nicht mehr aufgelöst werden. Die Ursache für dieses Phänomen liegt letztendlich in der Beugung des Lichtes an Begrenzungen des optischen Strahlenganges. Deshalb wird mit Bezug auf $\lambda/2$ auch häufig vom Beugungslimit gesprochen.

2.1.2. Das Nahfeldprinzip

Im Verlauf der Entwicklung der Nahfeldmikroskopie wurde eine ganze Anzahl von unterschiedlichen nahfeldoptischen Techniken eingeführt, die sich bezüglich der verwendeten Sonde, der Art der Beleuchtung und der Detektion des optischen Signals unterscheiden. Ein sehr guter Überblick zu den in der Praxis angewandten Meßanordnungen wird in Ref. [Cou 95] gegeben. Dementsprechend vielfältig sind auch die theoretischen Modelle zur Nahfeldoptik bzw. Bildentstehung im Nahfeld. Wichtige Fragestellungen und Arbeiten hierzu werden in Ref. [Gir 96, GreJJ 97] zusammenfassend vorgestellt.

Im Hinblick auf die thematische Ausrichtung der vorliegenden Arbeit, kann in diesem Abschnitt nur auf die grundlegendsten Modellvorstellungen zum Nahfeldprinzip eingegangen werden. Anhand des Blendenmodells werden zunächst die prinzipiellen Unterschiede zwischen fern- und nahfeldmikroskopischer Beobachtung eines Objekts aufgezeigt. Daran anschließend wird am Modell einer strahlenden Dipolsonde das unterschiedliche Verhalten von Fern- und Nahfeldern erklärt. Die abschließende Diskussion des Nahfeldprinzips im Rahmen der Fourieroptik wird zeigen, daß das klassische Beugungslimit der Fernfeldmikroskopie umgangen werden kann, indem man die Nahfeldkomponenten eines Beobachtungsobjekts detektiert. In diesem Zusammenhang wird insbesondere die Funktion der Nahfeldsonde erörtert.

2.1.2.1. Das Blendenmodell

Im Jahre 1928 wurde von Synge erstmals das Konzept eines Nahfeldmikroskops vorgeschlagen [Syn 28]. Dessen prinzipielle Funktionsweise kann durch die Vorstellung veranschaulicht werden, daß die zu untersuchende Probe durch eine sehr feine Lochblende hindurch beobachtet wird. Die Blende wird dabei in einem Abstand von weniger als $\lambda/2$ über die beleuchtete Probe geführt und das durch die Öffnung hindurchtransmittierte Licht Punkt für Punkt aufgezeichnet. Liegt der Durchmesser der Lochblende ebenfalls unterhalb von $\lambda/2$, so erhält man optische Informationen von der Probe, die örtlich höher aufgelöst sind als es nach dem für die klassische Fernfeldmikroskopie gültigen Beugungslimit möglich ist.

Diese eher geometrische Erklärung des Nahfeldprinzips wird als Blendenmodell bezeichnet. Es hat historisch gesehen eine große Bedeutung, denn die ersten experimentellen SNOM-Aufbauten wurden nach diesem Vorbild entwickelt [Poh 84, Lew 84] und bis in die Gegenwart arbeitet ein Großteil der verwendeten Nahfeldmikroskope nach diesem Konzept. Die Blende wird heutzutage durch eine optische Glasfaser realisiert, die an ihrem spitz zulaufenden Ende mit einer metallischen Schicht ummantelt ist (Apertursonde, vgl. Abschn. 2.1.3.1). Dabei macht es keinen prinzipiellen Unterschied, ob die Apertursonde das von der Probe kommende Licht lokal aufsammelt (passiver Nanokollektor), oder ob die Probe durch diese lokal beleuchtet wird (passiver Nanoemitter).

Der Vorteil des Blendenmodells liegt vor allem darin, daß es die beiden wesentlichen Unterschiede des Nahfeldmikroskops im Vergleich zum klassischen Lichtmikroskop intuitiv leicht zu erfassen verdeutlicht:

- 1) Die Bildentstehung im Nahfeldmikroskop ist immer mit der Rasterbewegung einer optischen Sonde verbunden, in deren Verlauf die Bildpunkte sequentiell aufgenommen werden. Im Gegensatz dazu liefert das klassische Lichtmikroskop ein Instantanbild.

- 2) Die optische Sonde des Nahfeldmikroskops muß in unmittelbare Nähe des zu beobachtenden Objekts gebracht werden, um eine möglichst hochaufgelöste Abbildung desselben zu erzielen. Die geometrische Ausdehnung der Sonde darf dabei die Größenordnung des Objektabstandes nicht wesentlich überschreiten. In der klassischen Lichtmikroskopie hingegen wird das vom Objekt ausgehende Licht in großen Abständen detektiert.

Hierbei ist zu bemerken, daß der erste Punkt kein ausschließliches Merkmal der nahfeldmikroskopischen Beobachtung darstellt. Auch aus der Fernfeldoptik ist uns in einem weiter gesteckten Rahmen die Anwendung des Rasterprinzips zur Bilderzeugung bekannt. Beispiele sind das Laserscan-Mikroskop und das Elektronenmikroskop. Da hier jedoch die Beleuchtung und Beobachtung des Objekts nach wie vor aus großen Entfernungen vorgenommen wird, bleibt das Beugungslimit für das Auflösungsvermögen beider Mikroskoptypen bestimmend. Die erwünschte Auflösungserhöhung gegenüber dem klassischen Lichtmikroskop wird über die Verkürzung der Wellenlänge λ erzielt (vgl. Glg. 2.1).

2.1.2.2. Ausbreitungsverhalten von optischen Nah- und Fernfeldern

Zur genaueren physikalischen Erklärung des Nahfeldprinzips muß der zweite, oben angeführte Punkt unter dem Aspekt der Welleneigenschaften des Lichtes näher hinterfragt werden. Ganz allgemein ist aus der Elektrodynamik bekannt, daß Licht einen Ausschnitt aus dem elektromagnetischen Wellenspektrum ($\lambda = 380 - 780 \text{ nm}$) darstellt. Licht breitet sich somit wellenartig in Form von zeitlich variierenden elektrischen und magnetischen Feldern im Raum aus. Der Ursprung von Lichtwellen ist in sehr schnellen Bewegungen von elektrischen Ladungen zu suchen. Das Ausbreitungsverhalten von Lichtwellen läßt sich also durch eine Analyse der elektromagnetischen Feldverteilung in der Umgebung einer dynamischen Ladungs- und Stromverteilung näher charakterisieren.

Den Lösungsansatz hierfür liefern die Maxwellgleichungen [Jac 83]. Über die Einführung des Vektorpotentials \mathbf{A} und des skalaren Coulomb-Potentials φ sowie die anschließende Lorentz-Eichung dieser Potentiale, erhält man für \mathbf{A} und φ zunächst Wellengleichungen, die über das Auffinden der zeitabhängigen Greensfunktion gelöst werden können. Daraus ergibt sich die Lösung für beliebige dynamische Ladungs- und Stromverteilungen in Form der retardierten Potentiale:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\mathbf{J}\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.2a)$$

$$\text{und} \quad \varphi(\mathbf{r}, t) = \int_{V'} d\mathbf{r}' \frac{\rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.2b)$$

, wobei \mathbf{J} die Stromdichte, ρ die Ladungsdichte, c die Lichtgeschwindigkeit und V' das stromführende bzw. ladungsenthaltende Volumen symbolisieren. Durch die Berücksichtigung des Retardierungseffekts (Signalverzögerung) wird bei schnell veränderlichen Feldern das kausale Verhalten aufrechterhalten, d. h. das Potential am Ort \mathbf{r} zum Zeitpunkt t ist bedingt durch eine Störung bei \mathbf{r}' , die zu einem früheren Zeitpunkt $t_{ret} = t - (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| / c)$ gewirkt hat. Die Potentiale \mathbf{A} und φ stellen Hilfsgrößen dar. Aus ihnen lassen sich alle meßbaren elektromagnetischen Größen wie \mathbf{E} - und \mathbf{B} -Felder, Energiedichten oder Strahlungsintensitäten ableiten.

Um eine begriffliche Vorstellung von optischen Fern- und Nahfeldern zu entwickeln und die Unterschiede bezüglich ihres Ausbreitungsverhaltens näher zu charakterisieren, soll nun die Feldverteilung eines zeitlich oszillierenden elektrischen Dipols näher untersucht werden. Mit seinen Eigenschaften als Punktlichtquelle kann dieser in erster Näherung als gutes Modell zur Beschreibung einer strahlenden SNOM-Sonde (Nanoemitter) angesehen werden [Obe 95]. Aus Glg. 2.2a läßt sich zunächst durch Fourierzerlegung von $\mathbf{J}(\mathbf{r}', t_{ret})$ nach Frequenzen das Vektorpotential:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t} \frac{1}{c} \int_{V'} d\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{J}(\mathbf{r}') \quad (2.3)$$

für eine harmonisch oszillierende Ladungsverteilung gewinnen, wobei mit $\omega = c \cdot k = c \cdot (2\pi/\lambda)$ die Kreisfrequenz des Quellenoszillators gegeben ist, die über c mit dem Wellenvektor k bzw. der Wellenlänge λ verknüpft ist.

Im Falle von kleinen Quellendimensionen $d \ll \lambda, r$ sind für \mathbf{r} ausschließlich Raumbereiche von Interesse, in denen keine freien Ströme und Ladungen vorhanden sind. Durch \mathbf{A} ist damit bereits alles bestimmt. Die Entwicklung von Glg. 2.3 unter dieser Annahme liefert mit dem Term 1. Ordnung das Vektorpotential für den elektrischen Dipol als idealisierte punktförmige Strahlungsquelle:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t} \frac{e^{ikr}}{rc} \int_{V'} d\mathbf{r}' \mathbf{J}(\mathbf{r}') \quad . \quad (2.4)$$

Für die weitere Betrachtung von Glg. 2.4 nimmt man eine Fallunterscheidung bezüglich sog. Abstandszonen, d. h. einer Fernzone für $d \ll \lambda \ll r$ und einer Nahzone für $d \ll r \ll \lambda$, vor. Diese Aufteilung führt zu voneinander abweichenden Abschätzungen für das Vektorpotential. Unter Verwendung der Beziehungen:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{B} \quad (2.5)$$

läßt sich so die elektromagnetische Feldverteilung um den Dipol für die jeweilige Zone bestimmen. Die für unsere Diskussion wichtigen Feldterme lauten:

$$\mathbf{E} \propto \frac{1}{r} \cdot e^{i(kr-\omega t)}, \quad \mathbf{B} \propto \frac{1}{r} \cdot e^{i(kr-\omega t)} \quad \text{im Fernfeld } (r \gg \lambda), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{E} \propto \frac{1}{r^3} \cdot e^{-i\omega t}, \quad \mathbf{B} \propto kr \cdot \frac{1}{r^3} \cdot e^{-i\omega t} \quad \text{im Nahfeld } (r \ll \lambda) \quad (2.7)$$

und für die Abstandsabhängigkeit der Energiedichte im Fern- bzw. Nahfeld ergibt sich:

$$u(r) = \frac{1}{8\pi} \left(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \right) \propto \begin{cases} \frac{1}{r^2}, & r \gg \lambda \\ \frac{1}{r^6}, & r \ll \lambda \end{cases} . \quad (2.8)$$

Schaut man sich die Ergebnisse näher an, so findet man, daß sich die elektrischen und magnetischen Felder in den verschiedenen Zonen unterschiedlich verhalten. Die langreichweitigen Terme (vgl. Glgn. 2.6) besitzen das typische Verhalten von zeitlich oszillierenden Strahlungsfeldern, deren räumlich wellenförmige Ausbreitung mit dem Abstand r abklingt. Die Energiedichte (vgl. Glg. 2.8) dieser propagierenden Felder verhält sich invers zum Quadrat des Abstands.

Für sehr geringe Abstände (vgl. Glgn. 2.7) ändert sich das Verhalten der Felder. Die hier bestimmenden Nahfeldterme weisen zwar immer noch ihr zeitlich hochfrequentes Schwingungsverhalten auf, diese Oszillationen werden jedoch räumlich mit der dritten Potenz des Abstands gedämpft. Eine wellenförmige Ausbreitung der Felder findet somit nicht mehr statt, d. h. Nahfelder sind nichtpropagierend. Wegen $kr \ll 1$ läßt sich darüber hinaus feststellen, daß Nahfelder elektrisch dominant sind. Das Verhalten ihrer Energiedichte in Glg. 2.8 zeigt eine umgekehrte Proportionalität zur sechsten Potenz des Abstandes vom Dipol und verdeutlicht damit die extrem kurze Reichweite der Nahfelder gegenüber den Fernfeldern.

Betrachten wir nun den Fall, daß die als Dipolstrahler idealisierte Sonde einem Beobachtungsobjekt angenähert wird. Ist die Sonde dem Objekt nahe genug, so wird dessen Oberfläche im Sondennahfeld beleuchtet. Aufgrund der starken räumlichen Konzentration des Nahfeldes um den Sondendipol ist das Wechselwirkungsvolumen mit dem Objekt jedoch sehr stark begrenzt. Die im Nahfeld enthaltenen Probeninformationen beschreiben folglich räumlich hochfrequente Details der Objektoberfläche. Zusammenfassend läßt sich damit der Schluß ziehen, daß die in der Nahfeldmikroskopie erreichbare hohe Auflösung im kurzreichweitigen Verhalten der Nahfelder begründet liegt.

2.1.2.3. Detektion hochaufgelöster Nahfeldinformationen

Für ein umfassendes Verständnis des Nahfeldprinzips ist es wichtig, sich klarzumachen, daß optische Fern- und Nahfelder nicht nur von strahlenden Dipolsonden erzeugt werden. Sie treten vielmehr an jedem begrenzten Objekt auf, das selbst leuchtet oder beleuchtet wird. Ursache ist die an den Begrenzungen stattfindende Lichtbeugung.

Unter diesem Gesichtspunkt wird die Nahfeldoptik häufig im Kontext mit der klassischen Fourieroptik diskutiert. Die durch die Nahfeldmikroskopie erzielte Auflösungs-erhöhung kann hier als Erweiterung der Systembandbreite aufgefaßt werden, indem nichtpropagierende Wellenmoden in propagierende umgewandelt werden. Als Beispiel soll eine ebene Welle betrachtet werden, die in z-Richtung auf die materielle Grenzfläche eines Objektes (x,y-Ebene) trifft. Durch die an der Grenzfläche auftretende Beugung wird die reflektierte bzw. transmittierte Welle räumliche Strukturen erhalten, aus denen Informationen über die Objektoberfläche gewonnen werden können. Nimmt man eine Fourierzerlegung der gebeugten Welle nach räumlichen Frequenzen des Wellenvektors k vor, so folgt unter Berücksichtigung der Helmholtz-Gleichung für die in Ausbreitungsrichtung liegende Vektorkomponente k_z die Beziehung:

$$k_z^2 = (n\omega/c)^2 - (k_x^2 + k_y^2) \quad (2.9)$$

[Vig 92]. Für $k_z^2 > 0$ ergibt sich für die Wellengleichung eine Lösung in Form von ebenen Wellen:

$$E(x,y,z) = E_0 \cdot \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (2.10)$$

, die sich in die Richtungen von k_x , k_y und k_z ausbreiten. Dies sind die propagierenden Moden der gebeugten Welle. Sie entsprechen den strahlenden Feldkomponenten des Dipolstrahlers in Glg. 2.6 und können im Fernfeld detektiert werden. Da die propagierenden Moden kleine k_x , k_y repräsentieren, enthalten sie die lateralen Objektinformationen kleiner räumlicher Frequenz.

Die räumlich hochfrequenten Moden erhält man für $k_z^2 < 0$. Die Lösung der Wellengleichung lautet:

$$E(x,y,z) = E_0 \cdot \exp[i(k_x x + k_y y)] \cdot \exp[-ik_z |z|]. \quad (2.11)$$

Sie läßt erkennen, daß sich die Moden in diesem Fall nur noch entlang der Oberfläche mit den Wellenvektoren k_x und k_y ausbreiten. Da k_z imaginär ist, klingen die Wellen in z-Richtung exponentiell ab. Vergleichbar zum Nahfeld des Dipolstrahlers (vgl. Glg. 2.7) ergeben sich hier objektgebundene, nichtpropagierende Felder. Sie sind es, welche die feinen Objektinformationen tragen (große k_x , k_y).

Dieser Sachverhalt erklärt zunächst den grundsätzlichen Verlust von räumlich hochaufgelösten Objektinformationen in der Fernfeldmikroskopie (vgl. Abschn. 2.1.1), denn die nichtstrahlenden, stark objektgebundenen Nahfelder können aus großer Entfernung nicht mehr detektiert werden.

Beim Nahfeldmikroskop liegen die Dinge jedoch anders, da man sich hier den “Satz von der Umkehrung des Lichtweges” zunutze macht [Vig 92]. Wenn nämlich ein begrenztes Objekt bestrahlt, d. h. aus dem Fernfeld beleuchtet wird, und dieses dann ausbreitungsfähige und abklingende Wellenmoden erzeugt (vgl. Glgn. 2.10 und 2.11), so gilt gleichfalls das umgekehrte Prinzip: Taucht man ein Objekt in ein Nahfeld, dann ruft es auch hier ausbreitungsfähige und abklingende Wellenmoden an seinen Begrenzungen hervor. In diesem Umkehrfall werden somit Komponenten des nichtstrahlenden Nahfeldes zum Ausbreiten gebracht. Bringt man also eine sehr feine Sonde (laterale Dimension: $d < 1/k_i$ mit $i = x, y$) ins Nahfeld einer beleuchteten Objektoberfläche, so können lokal Anteile der hier vorhandenen nichtpropagierenden Wellenmoden in propagierende umgewandelt werden. Auf diese Weise gelingt es, die räumlich hochfrequenten Objektinformationen aus dem Nahfeld einem Fernfelddetektor zugänglich zu machen.

Der soeben diskutierte Fall beschreibt die Nahfelddetektion anhand einer als Nanokollektor bzw. Streukörper eingesetzten Nahfeldsonde (vgl. Abschn. 2.1.3.2). Das Emitterkonzept, das der in dieser Arbeit vorgestellten P*S*i-Sonde zugrunde liegt, führt zu einer theoretisch äquivalenten Detektionsmethode [Cou 94]. Hier sind es die nichtstrahlenden Feldkomponenten der Nanolichtquelle, die durch kleinste Strukturen an der Objektoberfläche in propagierende Feldanteile umgewandelt werden.

Die für den Transfer der Nahfeldinformation ins Fernfeld verantwortlichen Wechselwirkungsprozesse, können im Rahmen des in Abschn. 2.1.2.2 entwickelten Dipolmodells genau beschrieben werden. Da die Dimension der Sonde und der zu detektierenden Objektdetails kleiner ist als die Lichtwellenlänge (Rayleigh-Partikel), kann hier die Umwandlung von nichtpropagierenden in propagierende Wellenmoden (Kollektorsonde) bzw. Feldanteilen (Emittersonde) als Streuprozess zweier im Nahfeld gekoppelter Dipole aufgefaßt werden [Jac 83, Spe 94, Zen 95]. Während des Rastervorgangs bilden die beiden Dipole (Sonden- und Probendipol) ein gewissermaßen temporäres Strahlungssystem. Ob die Anregung des Strahlungssystems durch den Sonden- oder den Probendipol erfolgt, ist für den äußeren Beobachter prinzipiell unwesentlich. In jedem Fall wird die Abstrahlcharakteristik des Dipolsystems und seine total abgestrahlte Leistung ins Fernfeld durch die variierenden elektromagnetischen Eigenschaften der Probe (z. B. lokale Leitfähigkeit bzw. Dielektrizitätskonstante) bestimmt. Die räumliche Auflösung, mit der die optischen Nahfeldinformationen gewonnen werden können, wird hingegen durch die Dimension der Sonde vorgegeben. Deren Ausdehnung sollte möglichst klein sein, um nicht über ein zu großes Probenvolumen zu integrieren.

Zusammenfassend läßt sich demnach feststellen: Die konventionelle Fernfeldmikroskopie ist in ihrem Auflösungsvermögen beschränkt, weil nur Felder mit kleinen räumlichen Frequenzen propagieren können. Die Nahfeldmikroskopie umgeht diese Beschränkungen jedoch, indem sie stark objektgebundene, nichtstrahlende Felder, die aber räumlich hochfrequente Informationen beinhalten, in strahlende umwandelt und so dem Beobachter im Fernfeld zugänglich macht.

2.1.3. Herkömmliche Sondenkonzepte

Die optische Sonde stellt das Herzstück des Nahfeldmikroskops dar. Aus der Diskussion des Nahfeldprinzips in Abschn. 2.1.2 folgt, daß die geometrische Ausdehnung der realen Sonde möglichst klein und ihr Abstand zur Probenoberfläche möglichst gering gehalten werden sollte ($< \lambda/2$). Von diesen beiden Punkten hängt im entscheidenden Maße die mit dem Mikroskop erreichbare optische Auflösung ab.

2.1.3.1. Apertursonden

Bis zum heutigen Tag ist die sog. Apertursonde der am häufigsten eingesetzte Sondentyp in der Nahfeldmikroskopie. Hierbei handelt es sich um eine passive Sonde, bei der Licht an einer winzigen metallischen Lochblende auf Subwellenlängenskala gebündelt wird. Mit diesem bereits vor ca. 70 Jahren vorgeschlagenen Sondenkonzept [Syn 28] konnten 1984 von Pohl et al. und Lewis et al. die ersten nahfeldoptischen Experimente im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt werden [Poh 84, Lew 84].

Die gegenwärtige Standardausführung einer solchen Apertursonde besteht aus einem zugespitzten Glasfaserlichtleiter, der an der Spitzenregion seitlich mit einem Metall rotationsbedampft wird. [BetE 91]. Auf diese Weise bleibt am Spitzenapex eine kleine Öffnung frei, durch die das in die Glasfaser eingekoppelte Licht austreten kann. Es können 50 – 100 nm große Öffnungen realisiert werden, die eine Auflösung in derselben Größenordnung gewährleisten.

Die Herstellung dieser Fasersonde kann nur in serieller Fertigung erfolgen. In einem ersten Verfahrensschritt wird die Faser angespitzt. Dies erfolgt entweder mittels chemischen Ätzens [Zei 96, Mon 98, Say 98] oder durch ein Laser-Pull-Verfahren, bei dem die Spitze aus der angeschmolzenen Glasfaser gezogen wird [Val 95, Gar 95, Yak 95, Mad 98]. Die Hauptschwierigkeit besteht in beiden Fällen darin, eine reproduzierbare symmetrische Spitzenform mit möglichst großem Öffnungswinkel für den optimalen Lichttransport zum Spitzenapex zu erzeugen (Cutoff-Effekt vgl. unten). Ebenso kritisch stellt sich das thermische Aufdampfen der Metallschicht im darauf folgenden zweiten Verfahrensschritt dar [Wyt 92, Kec 97, Hol 98]. Da dieser Prozeß auf Nanometerskala relativ undefiniert abläuft (Inhomogenitäten in der Schichtdicke, Kornbildung), ist die durch den Metallmantel geformte Apertur in Größe und Form nicht gut kontrollierbar. Um diese Mängel auszugleichen behilft man sich zum Teil damit, die Spitze nach dem Bedampfen vorn mit einem Ionenstrahl glatt abzuschneiden, um so zu einer flachen Endfacette mit wohldefinierter Blendenöffnung zu gelangen [Vee 98, Pil 98].

Neben dem sehr hohen Aufwand für ihre Herstellung besitzt die SNOM-Fasersonde den Nachteil einer relativ großen mechanischen und thermischen Empfindlichkeit. Die Gründe hierfür liegen in den sehr unterschiedlichen Materialeigenschaften von Metallen und Glas (z. B. Elastizität, thermische Ausdehnung und Wärmeleitung).

Um vor allem die fertigungstechnischen Nachteile zu beseitigen, gab es in der jüngeren Vergangenheit Bestrebungen, Apertursonden auf AFM-Cantileverbasis herzustellen [Rui 95, Mue 97, Oes 98]. Gegenüber der herkömmlichen Fasersonde erfolgt die Herstellung der Aperturspitze hier parallel, ausschließlich mit Hilfe mikrotechnischer Batch-Prozesse und ist daher viel kostengünstiger und reproduzierbarer. Gegenwärtig sind hier definierte Aperturdimensionen oberhalb von 60 nm realisierbar.

Der prinzipielle Nachteil des Apertursondenkonzepts kann jedoch auch mit dieser neuen Ausführungsform nicht beseitigt werden. Dieser liegt in der aperturbedingten Begrenzung der optischen Auflösung. Eine theoretische Erklärung für diese Auflösungsbegrenzung lieferte H. A. Bethe. Seinen Berechnungen zufolge nimmt die transmittierte Lichtintensität durch eine sehr kleine Blende bei weiterer Miniaturisierung mit der sechsten Potenz des Blendendurchmessers ab [BetH 44]. Für Blendendurchmesser deutlich unterhalb von 50 nm werden die Meßsignale deshalb unpraktikabel klein.

In praktischer Hinsicht werden für die als Wellenleiter spitz zulaufende Apertursonde noch zwei weitere auflösungsbeschränkende Effekte wirksam. Zum einen läßt sich das zur Spitze geleitete Licht nicht auf beliebig engen Raum einzwängen, denn es dringt bis zu einer gewissen Tiefe in die Metallschicht ein. Aluminium besitzt hier die geringste Eindringtiefe ($\sim 7\text{ nm}$) und kommt deshalb als bevorzugtes Blendenmaterial zum Einsatz. Der kleinste effektiv erreichbare Blendendurchmesser liegt danach bei ca. 20 nm . Doch dieser absolute Grenzwert bleibt real unerreichbar, da die transmittierte Lichtintensität im vorderen Spitzenbereich bereits vor Erreichen dieses Minimaldurchmessers exponentiell gegen Null abklingt. Die Ursache hierfür liegt im sog. Cutoff-Effekt, der die Lichtausbreitung in einem Wellenleiter unterhalb eines Durchmessers $D = \lambda/2n$ (n ist der Brechungsindex des lichtleitenden Mediums) verhindert [Kno 99]. Abhängig vom Öffnungswinkel der Spitze sind so nur Blenden mit Durchmessern größer als 40 nm sinnvoll einsetzbar, d. h. die praktische Auflösungsgrenze liegt im Bereich von $\lambda/10$ (sichtbarer Spektralbereich) [Kra 95, Hec 00].

Um die Transmittivität im vorderen Spitzenbereich zu erhöhen und auf diese Weise das Auflösungsvermögen der Apertursonde zu maximieren, wurde ein weiteres Konzept – das der sog. Koaxialsonde – vorgeschlagen [Fee 89, Pat-Kei 91]. Das Cutoff-Problem der Apertursonde wird hier umgangen, indem man im vorderen Spitzenbereich einen zusätzlichen, koaxial angeordneten metallischen Leiter integriert (Lechnerleitung). Allerdings sind der Realisierung einer solchen Sonde auf Nanometerskala (sichtbarer Spektralbereich) durch die zur Verfügung stehenden mikrotechnischen Verfahren Grenzen gesetzt. Ausschließlich im Mikrowellenbereich konnten in dieser Richtung erfolgreich Experimente durchgeführt werden. [Kra 96, Kno 97].

2.1.3.2. Aperturlose Sonden

Zur Überwindung der aperturbedingten Auflösungsbeschränkung wurden in der Vergangenheit verschiedene aperturlose Sondenkonzepte vorgeschlagen. Die optische

Auflösung wird hier in erster Linie nur noch durch den Spitzenradius (Streusonde) bzw. die Dimension der am Spitzenapex befindlichen optisch aktiven Region (aktive Detektor- oder Emittersonde) bestimmt.

Insbesondere für die Streusonde wurden bereits die verschiedensten Meßanordnungen untersucht [Spe 92, Zen 95, BacR 97, Lad 98], denn der besondere Vorzug bei der Streulichtdetektion (vgl. Abschn. 2.1.2.3) liegt im denkbar einfachen Aufbau des optischen Sensors. Meist werden metallische (z. B. Wolfram-Tunnelspitzen) oder metallisierte Spitzen (z. B. Si- bzw. Si₃N₄-Cantileverspitzen) verwendet, deren Spitzenapex atomar klein sein kann. Bei Lichteinstrahlung kann die Feldüberhöhung am Apex der Spitze einige Größenordnungen betragen und somit eine extrem lokalisierte Wechselwirkung herbeigeführt werden [MarOJ 97, Nov 98]. Im sichtbaren Spektralbereich sind so Auflösungen in der Größenordnung $1 - 10 \text{ nm}$ möglich [Zen 95, Kog 97].

Neben diesen Vorteilen besitzt das Streusondenkonzept jedoch einige Schwachpunkte, die seine Anwendung im breiteren Maßstab bisher verhinderten. Beispielsweise ist die Messung, da die Lichteinstrahlung extern erfolgt, immer mit einer großflächigen Bestrahlung der Probe verbunden. Für die Abbildung von licht- bzw. temperaturempfindlichen Präparaten (z. B. fluoreszenzmarkierte biologische Proben) sind Streusonden damit weitestgehend ungeeignet. Ferner müssen häufig der speziellen Meßanordnung entsprechende Systeme als Untersuchungsobjekt gewählt werden (z. B. Plasmonenstrommikroskop [Spe 92]). Grundsätzlich gilt, daß die zu untersuchende Probe elektrisch gut leitende Strukturen enthalten sollte, um für die schwachen Streulichtsignale von der Spitze eine akzeptable Signalhöhe zu erreichen.

Ein weiterer Nachteil im Bezug auf die kommerzielle Anwendbarkeit der mit Streusonden entwickelten Abbildungsverfahren ist der häufig sehr hohe meßtechnische Aufwand, der zur Auswertung der optischen Signale betrieben werden muß [Zen 95]. Ein Aspekt, der sich ebenfalls unmittelbar aus dem eigentlichen Kernproblem der Streusondenmikroskopie ergibt, nämlich dem sehr hohen Anteil an Hintergrundstreulicht. Da Beleuchtung und Detektion extern erfolgen, ist der Meßaufbau zudem wenig kompakt. Dies führt zu Problemen hinsichtlich der Anfälligkeit gegenüber unerwünschten Umgebungseinflüssen (z. B. Körper- und Luftschwingen), erhöht den Justaufwand und erschwert somit die Handhabung des Mikroskops.

Um die Schwächen der herkömmlichen Apertur- und Streusonden zu überwinden und gleichzeitig ihre Vorteile in einem Sondenkonzept zu vereinen, gibt es zunehmende Bestrebungen, aktive Emitter- bzw. Detektorsonden zu entwickeln. Da aktive Sonden bei entsprechendem Miniaturisierungsgrad aperturlos konzipiert werden können, verspricht man sich hier ein zur Streusonde vergleichbares Auflösungspotential. Durch die Integration der Beleuchtungs- bzw. Detektionsfunktion in Form eines optisch aktiven Nanoelements an der Sensorspitze, sind die Lichtwege auf das absolut notwendige Minimum verkürzt. Dadurch kann eine sehr kompakte und anwenderfreundliche Bauform des Mikroskops erreicht werden. Wird das optische Sensorelement zudem elektrisch betrieben, so kann durch die damit verbundene Reduzierung des optischen Hinter-

grunds ein zusätzlich verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis erzielen werden. Dementsprechend gut könnten somit auch kontrastärmere Proben abgebildet werden.

Die ersten Vorschläge für Emittersonden, z. B. in Form von Farbstoffmolekülen bzw. elektrolumineszenten Pulverpartikeln am Ende einer Glaspipette [Kuc 92], oder Nanometer großen polymeren LED's [ColVL 94], scheiterten vor allem an der unzulänglichen Fluoreszenz- bzw. Lumineszenzausbeute der meist organischen Materialien. Die heutige Forschungs- und Entwicklungsarbeit konzentriert sich deshalb hauptsächlich auf extrem miniaturisierte Halbleiter- bzw. Festkörperstrukturen, deren optische Eigenschaften in der Regel keinen oder zumindest vernachlässigbaren Degradationserscheinungen unterliegen. Ausgehend von den erprobten Herstellungsverfahren für AFM-Sonden, versucht man hier die optisch aktiven Nanostrukturen in möglichst integrierter Bauform mit dem Rest der Sondenspitze zu fertigen. Beispielsweise wird neben der Entwicklung von aktiven Detektorsonden in Form von Si-Cantilevern mit integrierter optisch empfindlicher Schottkydiode [Aka 96, Dan 95a,b] auch an der Realisierung von Galliumarsenid-Cantilevern mit integrierter oberflächenemittierender Laserdiode gearbeitet. Diese Aktivitäten sind vor allem mit dem Wunsch nach einer kombinierten AFM/SNOM-Sonde verbunden, durch die nahfeldoptische Untersuchungsmethoden ein ebenso breitgefächertes Anwendungsspektrum erlangen sollen wie es beim AFM schon seit langem der Fall ist.

Die Realisierung der aktiven SNOM-Cantilever-Sonden ist jedoch bei dem geforderten Miniaturisierungsgrad nach wie vor problematisch, denn ein definierter Struktur- aufbau auf Nanometerskala ist mit herkömmlichen mikrotechnischen Verfahren nur äußerst schwierig umzusetzen. Die Komplexität der optisch aktiven Strukturen muß deshalb so gering wie möglich gehalten werden. In diesem Zusammenhang spielt das optische Funktionsprinzip der Sonde eine entscheidende Rolle. Dieses sollte idealerweise im direkten Zusammenhang mit Nanostrukturen stehen, deren Herstellung sehr lokal, in einem quasi selbstdefinierenden Prozeß erfolgen kann. Auf diese Weise können zusätzliche Strukturierungsschritte zur Miniaturisierung der optischen Sonde vermieden werden.

Aus diesem Kontext heraus wurde in der vorliegenden Arbeit nach völlig neuen Lösungsansätzen für die *integrierte* Realisierung von aktiven SNOM-Sonden gesucht. Den Ausgangspunkt bildete eine von uns 1995 erstmals vorgestellte P_{Si}-Emittersonde, die in ihrer damaligen Form aus einer Wolframspitze (gewöhnliche STM-Spitze) bestand, an deren Apex ein etwa 200 nm großes poröses Siliziumteilchen mechanisch, mit einem Nanomanipulator angebracht war. Unter Laseranregung im blauen Spektralbereich emittierte das Siliziumteilchen oranges Licht. In Testaufnahmen wurden mit solchen sog. zusammengesetzten P_{Si}-Sensoren Goldstrukturen in Transmissionsgeometrie abgebildet. Die erzielten optischen Auflösungen lagen im Subwellenlängenbereich, waren jedoch durch die Größe des noch handhabbaren Siliziumteilchens begrenzt [Göt 95b, Pat-Hec 95].

Als wichtigstes Ergebnis dieser Experimente konnte der prinzipielle Nachweis erbracht werden, daß poröses Silizium als optisch aktives Material in der nahfeldopti-

schen Mikroskopie eingesetzt werden kann. Allerdings besaß der durch mechanische Manipulation zusammengesetzte P*Si*-Sensor grundsätzliche konzeptionelle Nachteile, die vor allem aus der fehlenden In-Situ-Überwachung bei der Nanomanipulation sehr kleiner Teilchen und dem ökonomisch unverträglich hohen Aufwand durch die serielle Fertigung eines solchen optischen Nanosensors resultierten. In Abschn. 3.2 werden die hierbei auftretenden Probleme am Beispiel des zusammengesetzten P*Si*-Glasfasersensors nochmals ausführlicher diskutiert.

Bevor wir uns jedoch den konkreten Realisierungsmöglichkeiten von P*Si*-Sensoren zuwenden und die entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit entwickelten Konzepte zu ihrer integrierten Herstellung (vgl. Abschn. 3.3) weiter verfolgen, sollen zunächst die Eigenschaften von porösem Silizium und die für seine Entstehung verantwortlichen Formierungsmechanismen näher beschrieben werden.

2.2. Poröses Silizium: Eigenschaften, Herstellung und Formierungsmechanismen

Die Ausbildung von porösem Silizium beim anodischen Ätzen eines Si-Wafers in einer auf Flußsäure (HF) basierenden elektrolytischen Lösung wurde bereits in den fünfziger Jahren durch Uhlir und Turner beobachtet [Uhl 56, Tur 58]. Wurde dieser Effekt anfangs nur als störende Randerscheinung beim Elektrolieren von Silizium registriert, so setzte in der Folgezeit vor allem in Verbindung mit der Entwicklung von mikrotechnischen Verfahren zu Herstellung von vergrabenen Isolatorschichten (z. B. FIPOS- und SOI-Technologie) eine sehr intensive Untersuchung der Eigenschaften von porösem Silizium ein [Ima 84, Tsa 87, Bom 88, Smi 90, Yas 91]. Insbesondere die Porösität und große innere Oberfläche dieses neuartigen Materialsystems, seine Selektivität in der Herstellung bzw. Strukturierung, sowie seine Oberflächenchemie waren hier von entscheidendem Interesse. Aus diesen nichtoptischen Eigenschaften erwächst bereits heute ein überaus breites Anwendungsfeld für poröses Silizium, das sich von der Herstellung mikromechanischer [Lan 94, Ste 95a] und biokompatibler [Can 95, Bay 97, Can 97] Komponenten, über Kondensatoren [Leh 96, Pat-Gei 94], bis hin zu Feuchte- und Gasensoren [And 90, Sti 95a, Fou 97, Pat-Art 97] sowie biologischen bzw. chemischen Sensoren [Thu 96, Smi 86] erstreckt.

Mit der Entdeckung der starken Photolumineszenz des porösen Siliziums durch Canham im Jahre 1990 [Can 90] und nur wenig später der Elektrolumineszenz durch Richter [Ric 91] und Halimaoui [Hal 91] traten die optischen bzw. optoelektrischen Eigenschaften des porösen Siliziums mehr und mehr in den Vordergrund wissenschaftlicher Untersuchungen. Insbesondere die Elektrolumineszenz in Verbindung mit photovoltaischen bzw. -resistiven Eigenschaften besitzt ein enormes technologisches Poten-

tial. Hieraus nährt sich ein Großteil der Hoffnungen für eine auf Silizium basierende Optoelektronik mit typischen Anwendungsbeispielen in Form von Leuchtdioden [Cul 97, Ham 95, Lan 93a, Pat-Can 96, Pat-Chu 95] und Photodetektoren [Yeh 93]. Weitere Einsatzmöglichkeiten ergeben sich aus dem optischen Absorptions- und Brechungsverhalten dieses vielseitigen Materials. Das Anwendungsspektrum reicht hier von Filter- und Reflektorschichten [Vin 94, BerMG 97, Pat-Ber 93], die beispielsweise zur Erhöhung der Funktionalität bzw. Effizienz in farbselektive Photodioden [Krü 96, Pat-Mar 96] sowie in Solarzellen [Sch 97, Pat-Art 99] integriert werden können, bis hin zu Beugungsgittern [Lér 97] und Wellenleitern [Bon 93, Lon 96, Pat-Ber 95].

Für den Großteil dieser Anwendungen ist die Strukturierung des porösen Siliziums unumgängliche Voraussetzung. In dieser Hinsicht wurden bisher fast ausschließlich Planarverfahren zur Erzeugung von mehr oder weniger großflächigen Strukturen im Größenordnungsbereich $1\text{ cm} - 10\text{ }\mu\text{m}$ entwickelt. Meist stand dabei die Herstellung möglichst homogener Schichten mit konstanter Dicke und definierter Porosität im Vordergrund des Interesses.

Die fortschreitende Erhöhung des Integrationsgrades moderner Bauelemente und Sensoren erfordert jedoch im zunehmenden Maße eine Funktionalisierung von Systemstrukturen auf Nanometerskala. Gerade poröses Silizium bietet in diesem Zusammenhang ein heute noch nicht abschätzbares Anwendungspotential [Fio 03], da vor allem seine optischen Eigenschaften auf Quanteneffekten („quantum confinement“) in Kristalliten beruhen, deren Ausdehnung nicht mehr als wenige Nanometer betragen. Die Idee zur integrierten Fertigung von PSi-Sensoren, die als nanoskopische Lichtquellen in der Nahfeldmikroskopie eingesetzt werden können, erscheint unter diesem Blickwinkel als naheliegende Konsequenz.

Die Hauptschwierigkeiten bei der praktischen Umsetzung dieser Idee ergeben sich aus dem geforderten Miniaturisierungsgrad für Nahfeldlichtquellen. Dieser verlangt eine Verfeinerung herkömmlicher Formierungs- bzw. Strukturierungsverfahren für poröses Silizium bis zur Größenordnung von 100 nm und darunter. Die Entwicklung und Untersuchung von technologischen Verfahren, mit denen poröses Silizium möglichst lokal auf Nanometerskala formiert werden kann, stellt deshalb eines der Kernthemen der vorliegenden Arbeit dar. In diesem Zusammenhang soll dieser Abschnitt vor allem einen Überblick über wesentliche Strukturmerkmale sowie grundlegende Formierungsmodelle von porösem Silizium geben, die in enger Wechselbeziehung mit dessen besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften betrachtet werden müssen.

2.2.1. Mikrostruktur

Poröses Silizium besteht aus einem schwammartigen Skelett von fein verzweigten Siliziumkristalliten. Seine Herstellung erfolgt in der Regel durch elektrochemisches Ätzen, indem einzelne Siliziumatome nach und nach aus dem einkristallinen Gitterverband

eines Siliziumsubstrates herausgelöst werden (sog. Anodisierung, vgl. Abschn. 2.2.4). Die durch diese Ausdünnung entstehenden Hohlräume (sog. Poren) sind im Durchmesser von der gleichen Größenordnung wie die bei Prozeßende zurückbleibenden Kristallitstrukturen selbst. Die mittlere Kristallit- bzw. Porengröße kann jedoch in Abhängigkeit von der Dotierung des verwendeten Siliziumsubstrates sehr stark variieren. Auch die während der Herstellung eingestellten elektrochemischen Prozeßparameter (z. B. Ätzdauer, Stromdichte, Beleuchtung etc.) üben diesbezüglich einen entscheidenden Einfluß aus. Je nach Größe der Poren unterscheidet man bei porösem Silizium die folgenden Klassen:

- Makroporöses Silizium [Leh 93, Cul 92]:
Für Porendurchmesser größer 50 nm – seine Formierung erfolgt vorzugsweise bei der Anodisierung niedrig n-dotierter Substrate.
- Mesoporöses Silizium [Cul 97, Smi 92, Bea 85]:
Für Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm – seine Formierung erfolgt bei der Anodisierung von hoch p- und n-dotierten Substraten.
- Mikroporöses Silizium [Cul 97, Smi 92, Bea 85]:
Für Porendurchmesser kleiner 2 nm . Auch hier erfolgt die Herstellung gewöhnlich durch elektrochemisches Ätzen. Bei niedrig und moderat p-dotierten Substraten kann der Ätzvorgang wie in den beiden vorangegangenen Fällen unter normaler Raumbeleuchtung bzw. im Dunkeln durchgeführt werden. Im Falle von niedrig n-dotierten Substraten muß die Anodisierung unter zusätzlicher Beleuchtung der zunächst entstehenden Makroporen erfolgen.

Im Unterschied zu dieser relativ streng definierten Einteilung entsprechend der IUPAC- (International Union of Pure and Applied Chemistry) Richtlinien für poröse Materialien [Cul 97, IUPAC 72], begegnet man in der Literatur auch häufig dem Begriff des „Nanoporösen Siliziums“. Als wesentliches Beschreibungskriterium dient hier nicht die Porengröße, sondern die Größe der Siliziumkristallite. Die Einführung dieser in gewissem Sinne invertierten begrifflichen Betrachtungsweise ist sehr eng mit Quantisierungseffekten verbunden, die sich in Kristalliten mit nur wenigen Nanometern Größe einstellen und in deren Folge sich insbesondere die optischen Eigenschaften des porösen Siliziums stark verändern (vgl. Abschn. 2.2.3).

In diesem Kontext erscheint die Verwendung des Begriffes „Nanoporös“ in vorliegender Arbeit sicherlich sinnvoller als die unter Umständen sogar irreführende Bezeichnung „Mikroporös“. Das um so mehr, da die Lumineszenzeigenschaft des porösen Siliziums auf Kristallite zurückzuführen ist, deren Größe statistisch verteilt ist und deren Durchmesser nicht zwingend weniger als exakt 2 nm besitzen muß [BerMG 95, Her 87, FroS 93]. Der Grenzwert, ab dem die mit der Erhöhung der Lumineszenzeffektivität in Zusammenhang stehenden Quantisierungseffekte zum Tragen kommen, liegt vielmehr bereits in der Größenordnung der Wellenlänge von Elektronen (ca. 10 nm).

Die letzten Bemerkungen waren wichtig, um die Analogie in der Verwendung der Begriffe „Nanoporöses Silizium“ und „Lumineszentes poröses Silizium“ nochmals ausdrücklich herauszustellen. Beide Begriffe entsprechen insofern einander, als daß die Lumineszenz von porösen Silizium immer mit einer nanoporösen Mikrostruktur des untersuchten Substrates in Verbindung zu bringen ist.

Das Lumineszenzbild in Abb. 2.1a zeigt eine bis zur Nanoporosität geätzte Oberfläche eines n-dotierten Siliziumwafers unter homogenem blauen Anregungslicht. Der Wafer wurde dem Ätzzvorgang nur kurze Zeit ausgesetzt. Man erkennt deshalb die anfängliche Herausbildung von Domänen mit unterschiedlichen Lumineszenzintensitäten. Während sich auf dem Großteil der Oberfläche lumineszierende Kristallitstrukturen von nur wenigen Nanometer Durchmesser ausgebildet haben (helle Gebiete), lassen sich ebenso dunkle Regionen erkennen, in denen der Ausdünnungsprozeß während des Ätzens nicht so schnell vorangeschritten ist. Die Kristallite sind in diesen Bereichen offenbar noch zu groß, um einen starken Lumineszenzeffekt zu zeigen. Auch innerhalb der einzelnen lumineszierenden Domänen unterliegt die Intensität gewissen Schwankungen. Dies ist Ausdruck der bereits oben erwähnten statistischen Größenverteilung der entstandenen Nanokristalle.

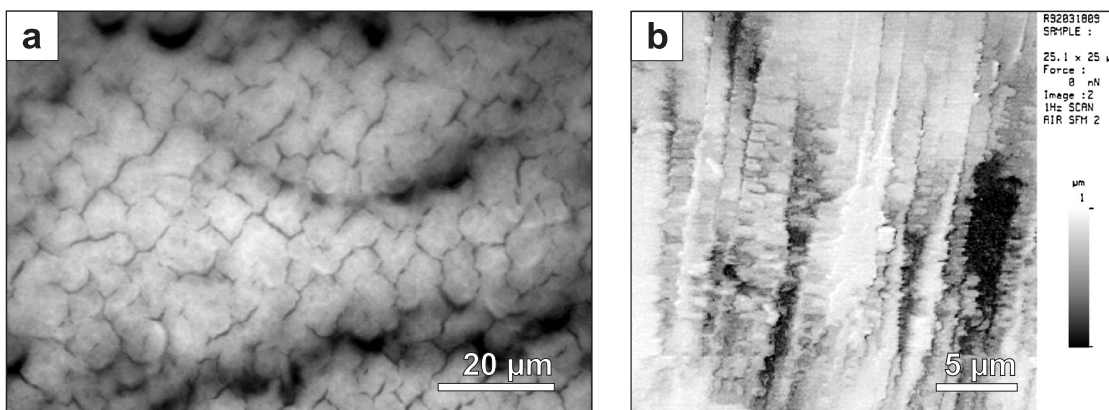


Abb. 2.1: Struktur von porösem Silizium. (a) Optisches Aufsichtsbild einer nanoporösen lumineszierenden Siliziumschicht, hergestellt auf einem n-Substrat (Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$). (b) AFM-Aufnahme einer senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Bruchkante durch einen porös geätzten Siliziumwafer. Die Waferoberfläche befindet sich in Richtung des unteren Bildrandes.

Abbildung 2.1b zeigt das Bild von AFM-Untersuchungen die durchgeführt wurden, um die Strukturen von porösen Siliziumschichten näher zu bestimmen. Die Aufnahme zeigt die Bruchkante eines Siliziumwafers an seiner porös geätzten Oberfläche. Man erkennt granulöse drahtförmige Strukturen, die senkrecht von der Oberfläche (unten) fein vernetzt in das tiefer liegende Bulk-Material (oben) verlaufen. Das für den Lumineszenzeffekt verantwortliche nanokristalline Netzwerk wird im Bild nicht aufgelöst, es läßt sich

jedoch sehr gut die Vorzugsrichtung des Porenwachstums ins Innere des Siliziumwafers ablesen.

Durch die spezielle Mikrostruktur des porösen Siliziums entsteht eine extrem große innere Oberfläche. Bei mesoporösem Silizium (Strukturgröße $10 - 50 \text{ nm}$) wurden mittels Gasadsorptionsmessungen Oberflächen/Volumenverhältnisse von $200 - 250 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ermittelt. Für nanoporöses Silizium (Strukturgröße $< 10 \text{ nm}$) ergaben die Messungen sogar bis zu $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [Liu 94].

2.2.2. Chemische Zusammensetzung

Wegen der großen inneren Oberfläche ist die Oberflächenchemie des porösen Siliziums von ausschlaggebender Bedeutung. Im Hinblick darauf wurde die chemische Zusammensetzung des porösen Siliziums von den verschiedensten Forschergruppen durch IR-Reflexions- [The 93, The 97, Beh 95], XPS- [Cul 97, Ham 95, Jes 94] und SIMS-Messungen [Ham 95, Can 91] genauer untersucht. Die Untersuchungen erbrachten den Nachweis, daß die Oberfläche der Siliziumkristallite nach der Herstellung mit Wasserstoff passiviert ist. Diese Passivierungsschicht wird jedoch bei Erhitzung zerstört. Ferner weist das poröse Silizium als Folge der Anodisierung in Flußsäure geringe Fluor-Verunreinigungen auf. Diese verringern sich üblicherweise mit zunehmender Lagerungszeit. Der Kohlenstoffgehalt nimmt hingegen bei Lagerung an Luft normalerweise zu. Durch die große innere Oberfläche oxidiert das poröse Silizium bei Lagerung an Raumluft (natürliche Alterung). Dabei wird der Sauerstoff bevorzugt in die rückwärtigen Bindungen („Back Bonds“) eingebaut.

Es hat sich gezeigt, daß die Wasserstoffpassivierung einen entscheidenden Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften des porösen Siliziums ausübt, da sie die nichtstrahlende Rekombination an Oberflächenzuständen, die durch die Ausbildung von Siliziumradikalen hervorgerufen werden, verhindert (vgl. Abschn. 2.2.3.1). Siliziumradikale sind Siliziumatome, deren Bindungsarme nicht mit Elektronen abgesättigt sind. Diese freien Bindungsarme, sog. „Dangling Bonds“, entstehen hauptsächlich an der Oberfläche durch das Aufbrechen der relativ instabilen Wasserstoffpassivierung. Die Existenz von „Dangling Bonds“ in porösem Silizium ist durch Elektronenspinresonanzmessungen nachgewiesen worden [YehC 93, Cad 94].

2.2.3. Lumineszenzeigenschaften

Das effiziente Lumineszenzverhalten, welches das poröse Silizium im Vergleich zu Silizium-Volumenmaterial aufweist, stellt wohl die bekannteste Eigenschaft dieses vielseitig einsetzbaren Materials dar. An der Vielzahl der Forschungsarbeiten zu diesem Thema läßt sich ablesen, daß das Interesse an der Untersuchung der Lumineszenzef-

efekte des porösen Siliziums weit über den Gegenstand dieser Arbeit hinausgeht. So ist es unter Ausnutzung des physikalischen Effekts der Elektrolumineszenz beispielsweise bereits gelungen, großflächige Leuchtdioden herzustellen, bei denen durch Anlegen einer Spannung Elektronen und Löcher in das poröse Silizium injiziert werden und strahlend rekombinieren. Die überwiegende Zahl der bisherigen Untersuchungen beschäftigt sich jedoch ausschließlich mit der Photolumineszenz, deren Anregung durch Einstrahlung von kurzwelligem Licht erfolgt. Das Mißverhältnis in der Untersuchung beider Effekte erklärt sich wohl vornehmlich aus der Hoffnung der Forscher, daß die Optimierung der Photolumineszenzeffizienz auch zu einer sukzessiven Erhöhung der Effizienz der Elektrolumineszenz führt. Bei letzterer bereiten die Probleme der elektrischen Kontaktierung und der Strukturierung des porösen Siliziums jedoch nach wie vor Schwierigkeiten.

2.2.3.1. Photolumineszenz

Poröses Silizium zeigt im Gegensatz zu Silizium-Volumenmaterial bei Raumtemperatur eine sehr effiziente Photolumineszenz. Dieses Phänomen wurde im Jahr 1990 erstmals von Canham beobachtet [Can 90]. Genauere Untersuchungen führten in der Folgezeit zur Entdeckung von 4 verschiedene Lumineszenzbanden im Spektralbereich von 350 bis 1500 nm [Cul 97, Ham 95, Kux 94]:

- 1100 – 1500 nm ... IR-Bande,
- 400 – 800 nm ... Blau-rote Bande, aufgrund der langen Rekombinationszeiten von einigen μs auch als S (Slow) -Bande bezeichnet,
- $\cong 470$ nm ... Blau-grüne Bande, aufgrund der kurzen Rekombinationszeiten von einigen ns auch als F (Fast) -Bande bezeichnet,
- $\cong 350$ nm ... UV-Bande.

Ebenso wie die Untersuchungen in Kap. 7 bezieht sich die Mehrzahl der Forschungsberichte auf die blau-rote Lumineszenzbande. Das verstärkte Interesse an dieser Bande resultiert in erster Linie aus seiner besonderen Lage, mit der es den gesamten visuellen Spektralbereich des Lichts abdeckt. Die Quanteneffizienz der blau-roten Lumineszenz kann Werte im Bereich von 10 % erreichen. Im Vergleich zur Quanteneffizienz der gewöhnlichen Photolumineszenz von Silizium-Volumenmaterial ist sie damit um bis zu 6 Größenordnungen stärker [Kux 94, ColRT 97]. Darüber hinaus ist die blau-rote Bande die einzige, die zur Elektrolumineszenz angeregt werden kann. Sie bietet somit also auch die Möglichkeit der Herstellung von elektrisch betriebenen P*Si*-Nahfeldsensoren. Die spektrale Verteilung innerhalb der Bande kann während der Herstellung des porösen Siliziums über Parameter wie die Ätzstromdichte und die Beleuchtung in ihrer

Lage beeinflusst werden, aber beispielsweise auch durch eine nachträgliche Oxidation der PSi-Oberfläche. Die typische Halbwertsbreite der Emissionsspektren liegt bei ca. 150 nm .

Zur Erklärung des Lumineszenzmechanismus existieren mittlerweile zahlreiche Theorien [Gös 94, Cul 97, Ham 95, Kux 94]. Bisher konnten jedoch noch keine umfassend anerkannten Beschreibungen gefunden werden. Ein übergeordneter Konsens besteht zur Gegenwart lediglich darin, daß einerseits Quantisierungseffekte aufgrund der geringen Kristallitgröße ($< 10\text{ nm}$) und andererseits die Existenz von Oberflächenzuständen das Lumineszenzverhalten entscheidend beeinflussen. Durch die Quantisierungseffekte erfolgt, dem Ansteigen der Eigenenergien in einem sich verengenden Potentialtopf entsprechend, eine Aufweitung der Bandlücke des Siliziums. Daraus resultiert eine Anhebung der Energie der Photonen, die bei der Rekombination von Elektron-Loch Paaren ausgesendet werden. Im Gegensatz zum Silizium-Volumenmaterial, bei dem die nur schwach ausgeprägte Photolumineszenz aufgrund der Silizium-Bandlücke von $1,1\text{ eV}$ im nahen IR liegt, kann somit eine Verschiebung des emittierten Lichts in den visuellen Spektralbereich beobachtet werden. Gleichzeitig steigt die Übergangswahrscheinlichkeit für strahlende Übergänge signifikant an. Der indirekte Charakter der Bandlücke des Silizium-Volumenmaterial bleibt hingegen auch in den PSi-Siliziumkristalliten erhalten.

Bei der Strahlungsabgabe rekombinieren die Elektronen-Loch-Paare vermutlich über Oberflächenzustände, die ohne die Aufweitung der Bandlücke nicht erreichbar wären. Indiz dafür sind die relativ langen Lebensdauern der angeregten Zustände von $0,1 - 1,0\ \mu\text{s}$. Der strahlenden Rekombination steht als Konkurrenzprozeß die nichtstrahlende Rekombination über nicht abgesättigte Bindungen („Dangling Bonds“) gegenüber. Hierdurch kann die Erzeugung von Photonen empfindlich gestört werden. Ausdruck hiervon ist eine signifikante Abnahme der Lumineszenzintensität, wenn sich die natürliche Wasserstoffpassivierung an der Oberfläche des porösen Siliziums bei Temperaturen oberhalb von 300°C verflüchtigt. Als intensitätserhöhend wirkt sich hingegen die Ausbildung einer dünnen Oxidschicht aus, wodurch eine sehr stabile Oberflächenpassivierung erzielt werden kann [Cul 97, Gös 94, PetV 92, Ito 93].

Die anderen Lumineszenzbanden besitzen in technologischer Hinsicht kaum eine Bedeutung. Allerdings lassen sich durch ihre Erforschung wertvolle Erkenntnisse über die Struktur und Oberflächenchemie des porösen Siliziums gewinnen. Als Ursache für die IR-Bande werden tiefe Störstellen in der Bandlücke der Siliziumkristallite angenommen [Cul 97, Ham 95]. Für das Auftreten der blau-grünen (F-) Bande und der UV-Bande werden hingegen Verunreinigungen und Defekte in SiO_2 -Schichten verantwortlich gemacht, denn beide Banden treten nur in Verbindung mit oxidiertem porösen Silizium auf [Cul 97, Fau 95].

2.2.3.2. Elektrolumineszenz

Die ersten Berichte über die elektrische Lumineszenzanregung des porösen Siliziums stammen von Richter [Ric 91] und Halimaoui [Hal 91] aus dem Jahr 1991. Die elektrische Kontaktierung erfolgt im Falle von Leuchtdioden gewöhnlich durch Auftragung von Festkontakten in Form transparenter Metall- oder ITO-Schichten auf die anzuregende P-Si-Region [Cul 97, Lan 93a, Ste 95b]. Elektrolumineszenz kann jedoch auch unter Einsatz von Flüssigkontakten [Cul 97, PetLM 96, Bsi 95] und bei der anodischen Oxidation des porösen Siliziums [Cul 97, Bil 92] beobachtet werden.

Das kontinuierliche Elektrolumineszenzspektrum liegt typischerweise im Bereich $480 - 750 \text{ nm}$ [Ste 95b, Ste 93] und fällt damit in die blau-rote Bande der Photolumineszenz. Vergleichbar zur Photolumineszenz kann die spektrale Verteilung insbesondere über die Beleuchtung während der Anodisierung variiert werden, wobei für das Emissionswellenlängenpeak im Normalfall Werte um 650 nm angegeben werden [Ric 91, Kos 92, Lon 95, Lin 95]. Die Halbwertsbreite ist mit Werten von $100 - 150 \text{ nm}$ meist etwas geringer als bei Photolumineszenzspektren der selben Probe [Ste 95b, Lin 95].

Bei der Quanteneffizienz konnten bislang Maximalwerte in der Größenordnung von $0,1 \%$ erzielt werden [Lon 95, Lin 95, Hir 96]. Da diese Werte nach gegenwärtigem Stand der Dinge nur bei niedrigen Stromdichten zu erreichen sind, fällt die zu gewinnende absolute Lichtleistung im Vergleich zur Photolumineszenz doch noch sehr gering aus. Zu diesem Nachteil gesellen sich eine Reihe von Problemen bei der elektrischen Kontaktierung des Materials [Sti 95b, Pul 93, Tsy 96, Hir 96]. Eine Hauptschwierigkeit besteht in diesem Zusammenhang darin, daß durch die Existenz von Oberflächenzuständen zwischen dem porösen Silizium und den aufgebracht Kontakten nichtstrahlende Rekombinationszustände verursacht werden, die zur Verringerung der Lumineszenzausbeute beitragen [Sti 95b, Tsy 96]. Zudem muß bei der Herstellung von Leuchtdioden verhindert werden, daß die Oberflächenpassivierung durch die verschiedenen notwendigen Strukturierungsschritte in Mitleidenschaft gezogen wird [Hir 96, Tsy 96, Dut 95].

2.2.4. Konventionelles elektrochemisches Ätzverfahren zur Herstellung von porösem Silizium

Zur Herstellung von porösem Silizium wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl unterschiedlicher Techniken untersucht. Neben der klassischen Methode, die auf dem anodischen Ätzen in einem auf Flußsäure (HF) basierenden Elektrolyten beruht und die im Folgenden eingehender beschrieben wird, soll nicht unerwähnt bleiben, daß poröses Silizium auch durch rein chemisches Ätzen erzeugt werden kann [Üna 01]. Darüber hinaus existieren Herstellungstechniken, welche die Nachteile naßchemischer Verfahren zu eliminieren versuchen, d.h. ohne wäßrige Lösungen auskommen. Zu die-

sen sog. Trockenverfahren sind die Plasma-CVD-Abscheidung [Rüc 93] von porösem Silizium zu zählen sowie die P*Si*-Herstellung durch Funkenerosion (spark erosion) [Hum 92, Rüt 94, Lud 94].

Das anodische bzw. elektrochemische Ätzen in verdünnter Flußsäurelösung stellt in technologischer Hinsicht nach wie vor das Standardverfahren zur Gewinnung von porösem Silizium dar. Typischerweise wird dieses Verfahren zur Erzeugung relativ großflächiger P*Si*-Schichtstrukturen angewandt, z. B. für die Herstellung von „on chip“ integrierten lumineszierenden P*Si*-Schichten in Displays. Die definierte Herstellung von porösen Siliziumstrukturen auf Nanometerskala stellt nicht nur mit diesem Verfahren eine technologische Herausforderung dar, welche die Erforschung neuer konzeptioneller Ansätze für eine strukturierte P*Si*-Formierung auf lokaler Ebene notwendig macht [vgl. Kap. 5 und 6].

Die herkömmlichen Verfahrensansätze zur elektrochemischen Herstellung von porösem Silizium sehen in der Regel eine planare Anordnung vor, bei der wie in Abb. 2.2 ein Siliziumwafer in eine Ätzzelle mit einer elektrolytischen Lösung aus Flußsäure (HF), Wasser (H₂O) und Ethanol (C₂H₅OH) eingebracht wird. Der Wafer wird dabei so positioniert, daß er die Ätzzelle, auf deren linker und rechter Seite sich je eine Elektrode befindet, in zwei Hälften aufteilt. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung wird so gewährleistet, daß der Ladungsträgeraustausch zwischen den beiden Elektroden ausschließlich über den Siliziumwafer erfolgt. Weiterhin ist aufgrund der durchgängig planar gehaltenen Anordnung für eine homogene elektrische Stromdichte über die gesamte Waferfläche hinweg gesorgt.

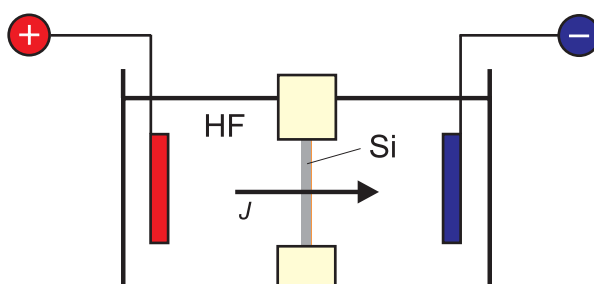


Abb. 2.2: Aufbau für das konventionelle elektrochemische Planarätzen von porösem Silizium. Der zu ätzende Siliziumwafer unterteilt die Ätzzelle in zwei Hälften und steht über den HF-basierenden Elektrolyten mit den beiden Elektroden in elektrischem Kontakt. Das poröse Silizium formiert sich bei Anlegen einer elektrischen Gleichspannung auf der anodischen Seite des Wafers. *J* bezeichnet den Fluß der positiv geladenen Löcher durch den Siliziumwafer. Der in vorliegender Arbeit bei allen elektrochemischen Ätzversuchen eingesetzte Elektrolyt hatte die Zusammensetzung HF:H₂O:C₂H₅OH = 1:1:2.

Normalerweise ist Silizium gegen Flußsäure beständig. Sobald es aber zu einem elektrischen Stromfluß kommt, wird der Siliziumwafer anodenseitig, d.h. gegenüber der

Kathode, durch die Fluorionen angegriffen. Dieser Effekt kommt durch den dort mit dem Stromfluß verbundenen Transport von Löchern an die Siliziumoberfläche zustande. In Abb. 2.3 ist der schrittweise Ausdünnungsvorgang des einkristallinen Siliziummaterials phänomenologisch dargestellt.

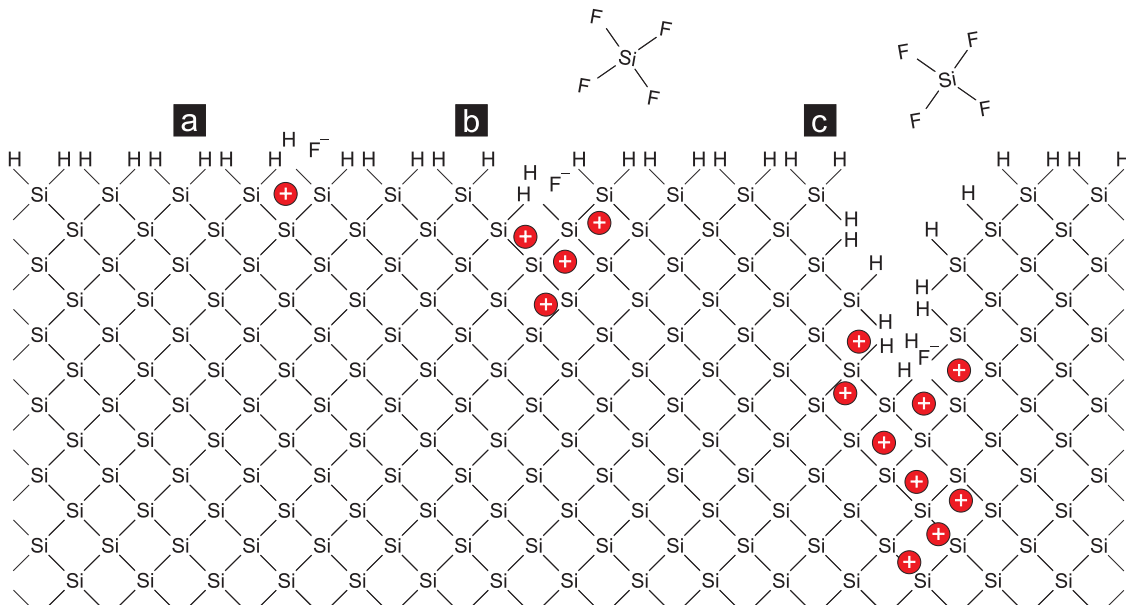
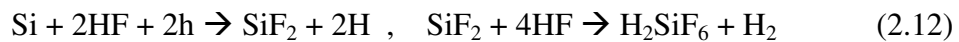


Abb. 2.3: Auflösungsvorgang des Si-Kristallgitters bei der elektrochemischen Formierung von porösem Silizium. (a) Die passivierende monoatomare Wasserstoffschicht an der Siliziumoberfläche wird in Gegenwart von Löchern instabil. Durch das Aufbrechen einzelner Si-H-Bindungen entstehen Siliziumatome mit freien Valenzen. Diese können jetzt mit den Fluorionen des Elektrolyten reagieren. (b) Schrittweise werden die rückwärtigen Bindungen aufgebrochen und die Siliziumatome vollständig aus den Gitterverband herausgelöst. Es entstehen Kristalldefekte von atomarer Größenordnung an denen der Angriff der Siliziumoberfläche durch die Fluorionen bevorzugt fortschreitet. (c) Porenwachstum durch Ausbildung stabiler lokaler Strompfade.

Zu Beginn des Ätzprozesses ist die Siliziumoberfläche von einer monoatomaren Passivierungsschicht aus Wasserstoff homogen überzogen [Kat 88]. Da die Elektronegativität des Wasserstoffs höher ist als die des Siliziums, ist das Silizium zunächst gegen die Reaktion mit den Fluorionen der HF-Lösung resistent. Erreicht jedoch ein Loch die passivierte Siliziumoberfläche, kann ein Si-H-Verbund mit Hilfe eines Fluorions aufbrechen (vgl. Abb. 2.3 a). Nach Lehmann et al. [Leh 91] entsteht zunächst durch Anlagerung des Fluorions ein einfacher Si-F-Verbund an der Siliziumoberfläche. Dessen polarisierende Wirkung ermöglicht den Angriff eines weiteren Fluorions, das anstelle des Wasserstoffs im zweiten Si-H-Verbund des betreffenden Siliziumatoms an der Kristalloberfläche tritt. Schrittweise können nun auch die rückwärtigen Bindungen aufgebrochen werden. Die Erklärung hierfür liefern ebenfalls Polarisierungseffekte der Si-F-

Bindungen, die eine Herabsetzung der Elektronendichte innerhalb der Si-Si-Verbindungen bewirken, was zu einer starken Abschwächung der Anbindung des Siliziumatoms an das Kristallgitter führt. Durch den Angriff der Flußsäure wird das Siliziumatom schließlich vollständig aus seinem Kristallverband herausgelöst und es entsteht ein Defekt von atomarer Größenordnung (vgl. Abb. 2.3 b). Diese Störung beeinflusst ihrerseits die elektrische Feldverteilung an der Kristalloberfläche, so daß zum Ort des herausgelösten Si-Atoms bevorzugt Löcher transportiert werden und der Ätzprozeß hier besonders effizient fortgesetzt werden kann. Lokale Oberflächeninhomogenitäten werden folglich verstärkt – es kommt zur Herausbildung von Poren (vgl. Abb. 2.3 c).

Im Detail ist der Bildungsmechanismus des porösen Siliziums, trotz langjähriger Forschung und der Entwicklung verschiedener theoretischer Modelle (Quantenmodell, Diffusionsbegrenztes Modell, Beale-Modell), noch immer nicht vollständig geklärt. Abb. 2.3 spiegelt deshalb auch nur die grundlegendsten Vorstellungen in diesem Zusammenhang wieder. Insbesondere wird, entsprechend der beiden für den Ätzprozeß gemeinhin akzeptierten chemischen Reaktionsketten:



und



[Ari 78, Sea 92], verdeutlicht, daß der Strom von Löchern durch das Siliziumsubstrat (in den Reaktionsgleichungen 2.12 und 2.13 jeweils mit „h“ symbolisiert) die Grundvoraussetzung für die Initialisierung und Aufrechterhaltung des Auflösungsprozesses von Silizium in HF-Säure darstellt. Der lokal aufgebrochenen Wasserstoffpassivierung fällt dabei die Rolle einer mehr oder weniger zufällig erzeugten Strukturierungsmaske zu, entsprechend der die elektrische Feldverteilung an der Siliziumoberfläche auf Nanometerskala in ihrer Homogenität gestört wird. Die lokalen Inhomogenitäten in der elektrischen Feldverteilung bewirken wiederum die Ausbildung von stabilen Strompfaden für die Löcher, die letztendlich als Ursache für das Entstehen eines dicht verzweigten Netzwerkes von isolierten Quantendrähten aus Silizium betrachtet werden können. Für eine umfassende Diskussion der oben erwähnten Bildungsmodelle für poröses Silizium sei auf Übersichtsartikel von Smith und Collins [Smi 92] und Cullis et al. [Cul 97] verwiesen, sowie auf Beale et al. [Bea 85].

Der Auflösungsprozeß des Siliziums findet, unabhängig vom Dotierungstyp des Siliziums, in jedem Falle auf der anodischen Seite des Wafers gegenüber der Kathode statt (vgl. Abb. 2.2). Dennoch ist ein wesentlicher Unterschied beim Ätzen von n-dotiertem und p-dotiertem Silizium zu beobachten. Wird der Anodisierung bei n-dotiertem Silizium im Dunkeln durchgeführt, so kommt der Ätzprozeß bereits nach Ausbildung eines makroporösen Films auf einer Größenskala oberhalb von 50 nm (vgl. Abschn. 2.2.1) zum Erliegen. Eine solche makroporöse Siliziumschicht ist noch nicht lumineszent. Um

lumineszierendes nanoporöses Silizium zu erhalten, muß das n-dotierte Siliziummaterial in jedem Fall anodenseitig während der P*Si*-Formierung beleuchtet werden.

Die Ursache hierfür liegt in einer Raumladungszone, die unter anodischer Vorspannung bei n-leitenden Silizium um jede Pore entsteht. Nach einer gewissen Zeit sind in den Wänden dieser Poren keine freien Ladungsträger (Löcher h) mehr vorhanden, d.h. der Fluß an Löchern wird dort unterbrochen und der Ätzvorgang stoppt. Die Ladungsträgerverarmung tritt genau dann ein, wenn die Porenwände an ihrer dicksten Stelle eine Größe erreicht haben, die der doppelten Weite der Raumladungszone entspricht. Durch die Bestrahlung mit Licht kann der Mangel an Löchern abgebaut werden, da auf diese Weise neue Ladungsträgerpaare innerhalb der Verarmungszone generiert werden („light-induced carrier generation“).

In p-dotiertem Silizium bildet sich unter anodischer Vorspannung keine Verarmungszone aus, da die Löcher als Majoritätsladungsträger immer im ausreichendem Umfang zur Verfügung stehen. Der Ätzprozeß kann ohne Probleme auch ohne Beleuchtung bis zur Nanoporesität vorangetrieben werden.

Im Nanometerbereich wird der Ätzprozeß erst durch das sog. „Quantum-Confinement“ aufgehalten, einem in gewissem Sinn selbstlimitierenden Quanteneffekt, der gleichermaßen für die Lumineszenz des porösen Siliziums verantwortlich gemacht wird. Der Funktionsmechanismus ist der folgende: Bei genügend kleinen Strukturen (10 nm, d.h. der Wellenlänge eines Elektrons) stellt jeder Kristallit einen Potentialtopf dar und es tritt eine Quantisierung der Energieniveaus der Elektronen bzw. Löcher ein. Je kleiner der Kristallit ist, um so höher sind die Energieniveaus, die ein Ladungsträger einnehmen muß, wenn er sich in ihnen aufhalten will. Die so entstehende Energiebarriere hält Ladungsträger von kleinen Strukturen fern. Der Ätzprozeß kommt damit in der Größenordnung zwischen 1 und 5 nm endgültig zum Erliegen.

3. AFM/SNOM-Setup und Konzepte für PSi-Sensoren

In diesem Kapitel sollen grundlegende Konzepte für aktive optische PSi-Nahfeldsonden diskutiert werden. Den Ausgangspunkt hierfür bildet der bereits in Abschn. 2.1.3.2 angeführte ursprüngliche Prototyp einer zusammengesetzten PSi-Emittersonde, der aus einer gewöhnlichen Wolfram-STM-Spitze mit einem mechanisch aufgesetzten PSi-Partikel bestand.

Einleitend wird zunächst der generelle experimentelle Aufbau eines Transmissions-SNOM's in Verbindung mit besonderen meßtechnischen Eigenheiten bei der Verwendung von PSi-Sensoren erläutert. Daran anschließend werden Realisierungsmöglichkeiten für zusammengesetzte PSi-Sensoren anhand des PSi-Glasfasersensors analysiert. Im letzten Abschnitt des Kapitels erfolgt die Vorstellung weiterentwickelter Konzepte zum integrierten PSi-Sensor, dessen Herstellung und Eigenschaften im Verlauf dieser Arbeit untersucht werden soll.

3.1. Das Rasternahfeldmikroskop

3.1.1. Das optische Detektionskonzept

Zur experimentellen Untersuchung der porösen Siliziumspitzen wurde auf Basis eines inversen Lichtmikroskops ein kombiniertes AFM/SNOM aufgebaut. In Abb. 3.1 sind die beiden Meßanordnungen schematisch dargestellt, die abhängig vom jeweils untersuchten Sensortyp zum Einsatz kamen.

Nahfeldoptisch liegt dem rastermikroskopischen Aufbau in beiden Fällen das Konzept eines im Photolumineszenz-Modus betriebenen Transmissions-SNOM's zugrunde. Das Mikroskopobjektiv wird von unten an die Probe herangeführt und sammelt das von oben kommende, durch die Probe transmittierende Beobachtungslicht auf. Die Probe selbst wird von einer XYZ-Rastereinheit getragen und ist somit in allen 3 Raumrichtungen beweglich. Über der Rastereinheit befindet sich der fix im Raum stehende opti-

sche Nahfeldsensor, unter dem die Probe während der Bildaufnahme zeilenweise hin- und hergerastert wird. Während dieses Rastervorgangs entsteht das SNOM-Bild durch die sequenzielle Messung der Lichtintensität an jeder einzelnen Probenposition unter der Sensorspitze. Das eigentliche Bild erhält man am Computer. Die Meßwerte werden hier Gauwerten zugeordnet, die entsprechend ihrer Probenposition punkt- und zeilenweise zu dem Bild zusammengesetzt werden (vgl. Abschn. 2.1.2.1).

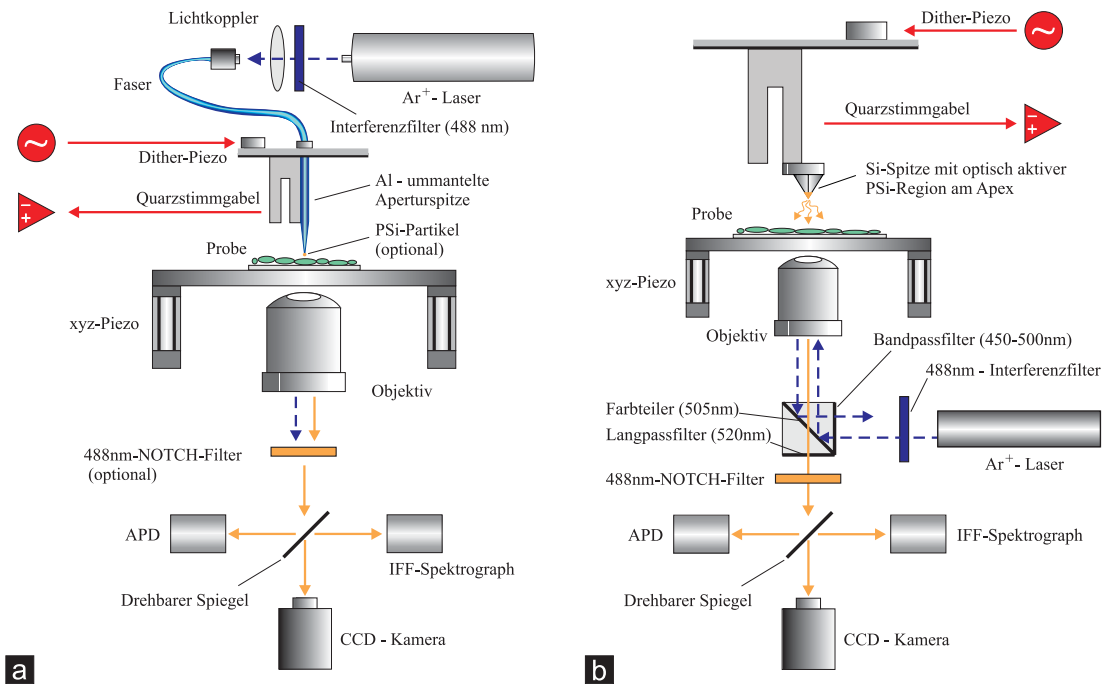


Abb. 3.1: SNOM-Aufbau: Je nach Sensortyp erfolgt die Lichtführung im Mikroskop auf unterschiedliche Art und Weise. (a) Glasfaser-Sensoren: Die Einkopplung des Laserlichts auf die Sensorspitze erfolgt direkt über Glasfaserlichtleiter. Im Detektionsstrahlengang ist der optionale Einbau eines Interferenz-NOTCH-Filters vorgesehen. Während dieser bei Messungen mit herkömmlichen Glasfaser-SNOM-Sensoren im normalen Transmissions-Modus ausgespart bleibt, wird beim PSi-Glasfasersensor mit seiner Hilfe das Anregungslaserlicht (blau-gestrichelte Pfeile) unterdrückt. Im letzteren Falle gelangt ausschließlich das Lumineszenzlicht (orange-durchgezogene Pfeile) des an der Faserspitze befindlichen Si-Partikels in den Detektionsstrahlengang des Mikroskops. (b) Integrierte PSi-Sensoren: Das Anregungslicht (blau-gestrichelt) wird durch den Auflichtstrahlengang über das Objektiv auf die PSi-Spitze eingekoppelt. Zurückreflektiertes Laserlicht wird am Farsteiler entweder wieder ausgekoppelt oder an der nachfolgenden Kombination von Langpaß- und NOTCH-Filter unterdrückt. Zu den Detektoren gelangt nur das Lumineszenzlicht vom porösen Silizium (orange-durchgezogen).

Abbildung 3.1a verdeutlicht den optischen Strahlenverlauf bei Messungen mit Fasersensoren. Die Zuführung des Laserlichts erfolgt über eine Fasereinkoppeleinheit (Fa. Newport, Modell: M-FP-2). Anschließend wird es durch die Monomode-Glasfaser bis zur Spitze weitergeleitet. Verwendet man herkömmliche Glasfaser-SNOM-Sensoren (vgl. Abschn. 2.1.3.1), so dient das Laserlicht direkt als Beobachtungslicht. Es tritt an

der winzigen Aperturblende am Spitzenapex aus, transmittiert durch die Probe und gelangt über das Objektiv ungehindert bis zum Detektor.

Beim P*Si*-Glasfasersensor (vgl. Abschn. 3.2) ist die Aperturblende durch ein kleines P*Si*-Partikel ersetzt. Das Laserlicht dient hier zur Lumineszenzanregung des porösen Siliziums. Detektiert wird ausschließlich auf das Lumineszenzlicht. Deshalb muß das Anregungslaserlicht vor dem Eintritt in den Detektionsstrahlengang des Mikroskops so stark abgeschwächt werden, daß seine Intensität im Vergleich zur Lumineszenzintensität des P*Si*-Teilchens vernachlässigbar wird. Dies geschieht mit Hilfe eines sehr hochwertigen Interferenz-NOTCH-Filters, der das inverse Gegenstück zum eingangsseitig eingesetzten 488nm-Interferenzlinienfilter darstellt. Wenn beide Filter in ihrer Transmissionscharakteristik präzise aufeinander abgestimmt sind, so ist im Vergleich zum Lumineszenzlicht der Spitze eine Abschwächung des Anregungslichtes von 6 Größenordnungen erreichbar.

Im Falle des integrierten P*Si*-Sensors in Abb. 3.1b (vgl. Abschn. 3.3) unterscheidet sich die Lichtführung insofern, daß das Anregungslicht durch den Auflichtstrahlengang des Lichtmikroskops eingekoppelt wird. Eingangsseitig wird die 488nm-Linie des Argon-Ionen-Lasers über eine Kombination von Interferenz- und Bandpassfilter zunächst wieder sauber ausgefiltert. Daran anschließend gelangt das Anregungslicht über Farbteiler und Objektiv, durch die Probe hindurch zur Spitze. Der von der Probe oder der Spitze zurück ins Objektiv gestreute Anteil des Anregungslichts, wird am Farbteiler in den Auflichtstrahlengang zurückgespiegelt.

Für das aufgesammelte Emissionslicht der P*Si*-Spitze (Peakwellenlänge: $\lambda_{Peak} = 610 \text{ nm}$, vgl. Abschn. 2.2.3.1 und 7.1) ist der Farbteiler transparent. Damit wird auch hier vom Prinzip her nur der Lichtanteil vom Detektor gesehen, der optische Nahfeldinformationen über die Probe enthält. In der Praxis weist der Farbteiler jedoch kein ideales Trennverhalten auf, d. h. ein gewisser Anteil des Anregungslichts gelangt noch immer in den Detektionsstrahlengang. Um das dadurch herabgesetzte Signal-Rausch-Verhältnis zu optimieren, wird das Anregungslicht durch die nachgestellte Langpaß-/NOTCH-Filterkombination auf ein vernachlässigbares Maß abgeschwächt.

3.1.2. Grundlegende optische und mechanische Komponenten

Der gesamte meßtechnische Aufbau stellt ein komplexes System aufeinander abgestimmter Einzelkomponenten dar.

Das Lichtmikroskop (Fa.: Nikon, Modell: Eclipse TE 300) vereint in Verbindung mit Beleuchtung und Detektion sämtliche optischen Komponenten, wenn man von der Nahfeldsonde selbst absieht. Als Anregungslichtquelle steht neben dem bereits erwähnten Ar⁺-Laser (Fa.: Polytec, Modell: Lexel 95, 150 W, wassergekühlt) optional auch eine Hg-Lampe (Breitbandanregung) zur Verfügung. Auch wenn beide Lichtquellen über den Auflichtstrahlengang eingekoppelt werden, kann zwischen ihnen während

des laufenden Experiments problemlos gewechselt werden. Dies wird durch eine speziell konstruierte Spiegelhalterung (vgl. Anhang A, Zeichn. 7-10) ermöglicht, die, in den Reflexionsschieber des Lichtmikroskops eingesetzt, ein seitliches Einkoppeln des Lasers in den Auflichtstrahlengang zuläßt.

Der Laser bietet 10 Wellenlängen im blauen und grünen Spektralbereich, von denen für die durchgeführten Experimente allerdings nur die 488nm-Linie verwendet wurde. Die Justage des Lasers wird über eine eigens konstruierte Laserjustierbank ermöglicht (vgl. Anhang A, Zeichn. 11).

Die Messung des SNOM-Signals erfolgt mit Hilfe einer Avalanche Photodiode (APD, Fa.: EG&G, Modell: SPCM-200-PQ, Dunkelzählrate: 50 *Photonen/s*). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit spektraler Analysen mit einem „Imaging-Flat-Field“-Spektrographen (IFFS, Fa.: Jobin Yvon-Spex Instruments S.A., Modell: CP200, max. spektrale Auflösung: 1 nm). Der Einbau der beiden Detektoren in den Strahlengang ist so vorgenommen, daß sie wahlweise im Einzelbetrieb, aber auch gleichzeitig für Messungen benutzt werden können. Zur optischen Bildgebung im Fernfeld steht weiterhin eine Fluoreszenz-CCD-Kamera (Fa.: Hamamatsu, Modell: C 5985) zur Verfügung.

Für den Großteil von rastermikroskopischen Experimenten ist die Frage der Positioniergenauigkeit der Probe (bzw. des Sensors) und damit das reproduzierbare Anfahren der Spitze auf ausgewählte Probenorte von außerordentlicher Bedeutung. In unserem Falle spielte dies beispielsweise für die Präparation der zusammengesetzten P*Si*-Sensoren, oder auch bei SNOM-Lithographieexperimenten mit konventionellen Fasersensoren an supraleitenden YBCO-Strukturen [Ped 98] eine sehr wichtige Rolle. Deshalb erfolgte die Implementierung eines für alle 3 Raumrichtungen kapazitiv geregelten Positionier- und Rastersystems in den mikroskopischen Aufbau. Durch die kapazitive Regelung werden Hystereseeffekte sowie Temperaturdriften des Piezosystems ausgeglichen. Dadurch kann im spezifizierten Stellbereich (XY-Bereich: 100 x 100 μm , Z-Bereich: 10 μm) nicht nur eine verzerrungsfreie Ansteuerung der Probe im Rasterbetrieb garantiert werden, sondern auch eine maximale Positioniergenauigkeit bei großen Stellwegen sowie das stabile Halten einer bestimmten Probenposition über lange Zeiträume hinweg (laterale Auflösung in XY: 1 nm, vertikale Auflösung in Z: 0,2 nm).

Das gesamte Piezosystem ist als kompakter Flachscanner (Fa.: Physik Instrumente, Modell: P-517.3CL) ausgeführt und direkt in den Objektisch des Mikroskops eingelassen. Die Konstruktionszeichnungen für den hierzu eigens angefertigten Mikroskoptisch, für den Scanner selbst und seine Aufnahmeplatte unterhalb des Tisches sind Anhang A (Zeichn. 5 - 7) zu entnehmen. Hier findet sich ebenfalls der speziell entworfene Halter zur Aufnahme der Probe, der auf die Deckplatte des Scanners aufgeschraubt ist (Zeichn. 4) sowie ein Adapter, der anstelle des standardmäßigen Revolvers als Objektivträger in den Strahlengang eingesetzt werden kann und weitere Zugriffsmöglichkeiten auf die Lichtführung des Mikroskops bietet (Zeichn. 1).

Als Träger für den Nahfeldsensor unmittelbar über der Probenoberfläche dient der Scankopf des kommerziell angebotenen AURORA-SNOM's (Fa.: TopoMetrix). Der Scankopf steht mit Dreipunktauflage auf einem von Hand verschiebbaren Justierteller,

der wiederum von einer auf den Objektstisch fixierten Trägerplatte aufgenommen wird (vgl. Anhang A, Zeichn. 2 - 3). Auf diese Weise kann die Spitze unabhängig von der Rastereinheit in einem lateralen Bereich von 6 mm auf ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ genau über der Probe positioniert werden.

Zur Grobpositionierung der Spitze in Z-Richtung bzw. zu ihrer vertikalen Ausrichtung bezüglich der Probe stehen am Scankopf zwei Hand- und eine motorbetriebene Feingewindeschraube zur Verfügung. Die Drehzahl des Motors ist stufenlos wählbar. Hier sind Annäherungsschritte bis zu minimal 100 nm definiert durchführbar.

3.1.3. Die Elektronik

Bei der für den AFM/SNOM-Aufbau verwendeten Elektronik handelt es sich um eine modular aufgebaute Elektronik. In Abb. 3.2 ist das Zusammenspiel der wesentlichen elektronischen Komponenten schematisch dargestellt. Der Signalfluß zwischen den im vorangegangenen Abschnitt bereits angeführten mechano- und optoelektronischen Aktuatoren bzw. Detektoren und der Ansteuerungs- und Auswertungselektronik des Mikroskops verläuft in der jeweils angegebenen Pfeilrichtung.

Im oberen Teil der Abbildung ist der Signalkreis für die Verarbeitung des Kraftsignals wiedergegeben. Über ihn erfolgt die Regelung des Abstands zwischen Spitze und Probe. Das zugrundeliegende Meßprinzip basiert auf der Detektion von Scherkräften, die auf eine erzwungene Lateralschwingung der Sensorspitze bei deren Annäherung an die Probe einwirken [BetE 92, Tol 92]. Der Sensor stellt auch hier das zentrale Element dar. Nach Abb. 3.1 besteht er im wesentlichen aus einer Quarzstimmgabel und der jeweils verwendeten Sondenspitze. Die zu messenden Kräfte werden mit dem äußersten Spitzenende aufgenommen.

Zur Messung wird das gesamte Sensorsystem in Resonanz angeregt (vgl. Abschn.3.3 und Kap. 4). Diese Anregung erfolgt mechanisch, über den vom Funktionsgenerator (Fa. Hewlett-Packard GmbH, Modell: HP33120A) getriebenen Ditherpiezo (Fa. Staveley Sensors, Modell: EBL#2). Es sei erwähnt, daß hierzu auch elektrische Techniken existieren [Chu 96, Zhu 96].

Für die genaue Positionierung des Anregungspiezos zum Sensor gibt es keine festen Vorgaben. Um eine konstante mechanische Kopplung zwischen beiden zu gewährleisten, sind jedoch generell die folgenden Punkte zu beachten:

- Das mechanische Übertragungssystem, der Anregungspiezo eingeschlossen, darf keine Eigenfrequenzen im Bereich der Resonanzfrequenz des Sensors aufweisen.
- Der direkte Übertragungsweg für die Ditherschwingungen sollte aus möglichst wenigen, massiven Festkörperteilen bestehen und insbesondere keine beweglichen oder leicht lösbaren Elemente beinhalten.

Bei unserem Meßaufbau ist der Ditherpiezo in mittelbarer Nähe zum Sensor, separat am Scankopf implementiert. Der Scankopf selbst ist sehr kompakt gehalten und wird von einem massiven Unterbau gestützt (vgl. Abschn. 3.1.2).

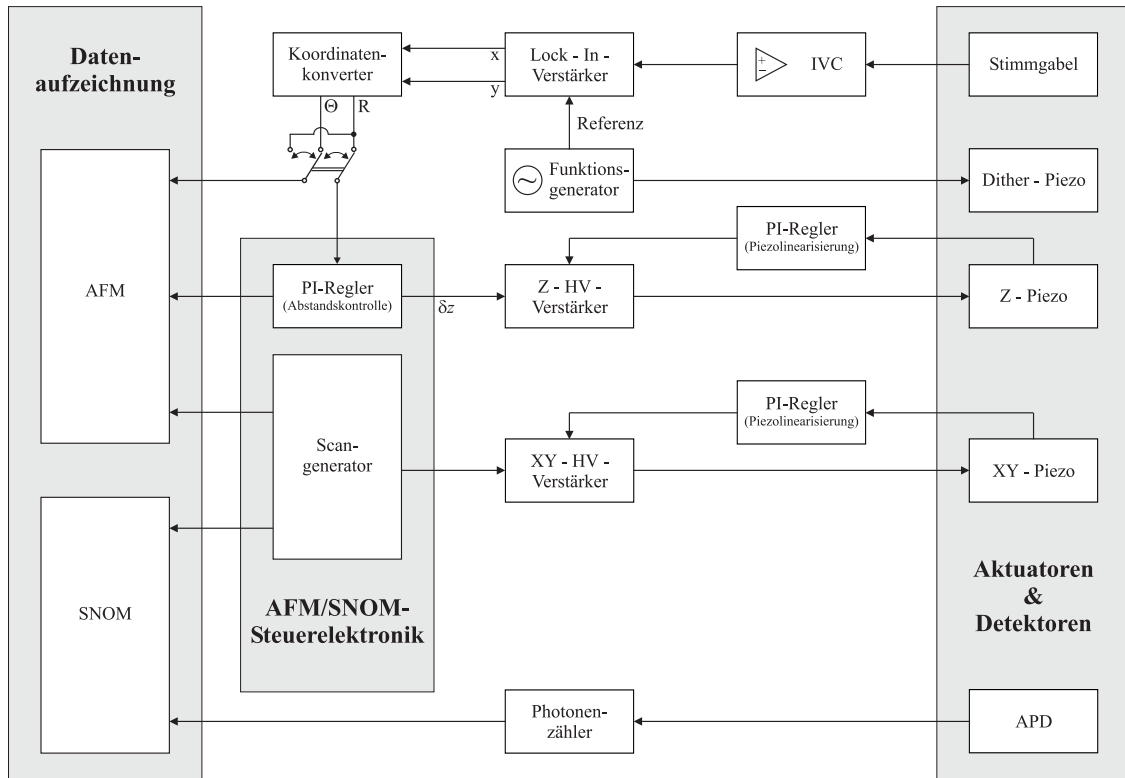


Abb. 3.2: Signallaufplan der AFM/SNOM-Elektronik.

Das piezoelektrischen Signal der schwingenden Gabel liefert ein direktes Maß für die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Es wird am Strom-Spannungswandler (IVC, Eigenbau, Verstärkungsfaktor bei 100 kHz : $8 \cdot 10^7\text{ V/A}$, linearer Ausgangsspannungsbereich: $\pm 10\text{ V}$) vorverstärkt und über Lock-In-Technik ausgewertet. Da am schnellen Analogausgang des Lock-In-Verstärkers (Fa. Stanford Research Systems, Modell: SR830, typische Integrationszeiten: $30 - 100\ \mu\text{s}$) nur die x/y-Komponenten des demodulierten Schwingungssignals abgegriffen werden können, wird mit Hilfe des nachgeschalteten Analog-Koordinatenkonverters (Eigenbau, Zeitkonstante: $< 1\ \mu\text{s}$) das Amplituden- und das Phasensignal (R und Θ) berechnet. Beide Signale können wahlweise in den Proportional-Integral-Regler (PI-Regler) der Steuerelektronik zur Ermittlung der Stellgröße δz eingegeben werden. Die Stellgröße bewirkt am Z-Hochspannungsverstärker (LVPZT-Amplifier, Fa.: Physik Instrumente, Modell: E-505.00, Spannungsbereich: $-20\text{ V} - +120\text{ V}$) eine Änderung der Hochspannung und damit die Nachführung der Probe durch den Z-Piezo. Das Nachführen erfolgt so, daß

sich ein fest vorgegebener Sollwert für das zur Regelung eingesetzte Signal einstellt. Der Sollwert entspricht einer ganz bestimmten Kraft, die zwischen Spitze und Probe wirkt. Der Abstand Spitze/Probe wird somit auf einen konstanten Kraftbetrag stabilisiert.

Die Meßstrecke des SNOM-Signals ist im unteren Bildteil von Abb. 3.2 aufgezeichnet. Die von der APD detektierten Photonen werden mit einem Zweikanal-Photonen-Zähler (Stanford Research System, Modell: SR 400, max. zeitliche Auflösung: 5 ns) innerhalb eines frei definierbaren Zeitfensters aufsummiert und als analoger Spannungswert in den Datenkanal für das optische Signal eingespeist.

Als Steuerelektronik kann sowohl die in der Vergangenheit genutzte AURORA-Scanelektronik der Fa. Topometrix als auch das SPM 1000 Steuersystem der Fa. Schäfer-RHK eingesetzt werden. Neben der PI-Regelelektronik zur Ansteuerung des Z-Piezos [StaRW 00] wird hier das Scansignal für die Rasterbewegung der Probe in XY-Richtung erzeugt. Die Datenaufzeichnung erfolgt abhängig von der eingesetzten Steuerelektronik über Computer mit entsprechend angepaßten Schnittstellen und Softwareauswertungsprogrammen. Da der Großteil der rastermikroskopischen Experimente mit der AURORA-Scanelektronik durchgeführt wurde, ist in Anhang B (Zeichn. 3) ein detaillierter Plan zur Verschaltung der einzelnen Baugruppen dieser Elektronik dokumentiert.

Die PI-Regelkreise zur Linearisierung der Rastereinheit (vgl. Abschn. 3.1.2) in den einzelnen Raumrichtungen bilden ein eigenständiges elektronisches Modul (PZT-Servocontroller, Fa.: Physik Instrumente, Modell: E-509.C3). Sie sind für den Betrieb des Rastermikroskops nicht grundsätzlich erforderlich und können je nach den experimentellen Erfordernissen unabhängig voneinander betrieben werden.

3.2. Zusammengesetzter PSi-Sensor

Das Konzept des zusammengesetzten Sensors stellt die Ausgangsbasis für Entwicklung der PSi-Sonden dar. In diesem Kontext spielt das Konzept auch unter dem Aspekt einer fortgeschritteneren Fertigung der PSi-Sonden in integrierter Form für die vorliegende Arbeit eine wichtige Rolle. Auf Basis der hier gesammelten praktischen Erfahrungen bei der Aufnahme von SNOM-Bildern, konnte beispielsweise die Detektion des Kraft-Abstand-Signals meßtechnisch weiterentwickelt werden (vgl. Kap. 4). Insbesondere besitzt es jedoch eine große Bedeutung bezüglich des experimentellen Nachweises für die Einsatzfähigkeit von PSi-Sonden in der optischen Nahfeldmikroskopie.

In Abschn. 2.1.3.2 ist der Prototyp einer zusammengesetzten PSi-Sonde bereits eingehend beschrieben worden [Göt 95b, Pat-Hec 95]. Das spezielle Charakteristikum liegt hier im „Hybridbau“ der Sondenspitze selbst. Die Idee ist dabei, die optische

Sonde in Form eines winzigen P*Si*-Partikels an einer geeigneten Trägerspitze anzubringen. Dies hat den Vorteil, daß man bei der Wahl des Spitzenmaterials weitgehend freie Hand hat und eine aufwendige Strukturierung der optisch aktiven Spitzenregion entfällt. Setzt man darüber hinaus das einfache Bauprinzip dieses Sondentyps zum extrem aufwendigen Fertigungsverfahren herkömmlicher Apertur-Fasersensoren (vgl. Abschn. 2.1.3.1) ins Verhältnis, so liegt die Vorstellung nahe, daß schon ein P*Si*-Sensor dieser Bauform eine brauchbare Alternative darstellen könnte.

Um diese Vorstellung experimentell näher zu hinterfragen, soll im Folgenden eine neuartige Modifikation des zusammengesetzten Sondentyps, bei dem sich das P*Si*-Teilchen am Apex einer Glasfaser Spitze befindet, vorgestellt und wesentliche Untersuchungsergebnisse dazu diskutiert werden. Im Unterschied zur früheren P*Si*-Wolframspitze kann das Anregungslicht bei der P*Si*-Glasfaser Spitze direkt durch die Faser eingekoppelt werden. Dies ermöglicht die Bildaufnahme mit einem gewöhnlichen SNOM-Aufbau für herkömmliche Glasfaser-SNOM-Sensoren (vgl. Abb. 3.1). Mit dem gleichen experimentellen Instrumentarium kann auch die Herstellung der Sonde erfolgen. Hierzu wird der rastermikroskopische Aufbau als Nanomanipulator eingesetzt. Die einzelnen Präparationsschritte sind nachfolgend aufgeführt:

- 1) Auf einem Objektglaträger aufgebrachte P*Si*-Teilchen werden zunächst kraftmikroskopisch abgebildet. Die einfache Glasfaser Spitze (ohne Metallmantel) fungiert dabei als AFM-Nadel des im Scherkraftmodus betriebenen Rastermikroskops. Anhand des Bildes erfolgt zunächst die Auswahl eines geeigneten Teilchens und die genaue Bestimmung seines Lageorts auf der Probe.
- 2) Der Rastervorgang wird ausgesetzt und das erwählte Teilchen exakt unter der Spitze in Position gebracht. Für diesen Schritt ist ein gut kalibriertes Piezosystem (vgl. Abschn. 3.1.2) besonders wichtig, da er weitestgehend blind ausgeführt wird.
- 3) Das P*Si*-Partikel wird mit dem Spitzenapex aufgenommen, indem ein definierter Druckimpuls mit der Spitze auf die Probe ausgeübt wird. Durch das Einkoppeln von Anregungslicht in die Faser Spitze kann dieser Manipulationsvorgang „in situ“ kontrolliert werden.

In den Abbildungen 3.3a bzw. 3.3b sind SNOM- und Scherkraftbild eines Testpräparats zu sehen, das mit einem auf diese Weise gefertigten P*Si*-Sensor abgebildet wurde. Das Testpräparat bestand aus einer 30 nm hohen Al-Struktur auf Glas. Im Vergleich dazu ist das gleiche Testpräparat in den Abbildungen 3.3c und 3.3d nochmals abgebildet, diesmal jedoch mit einem herkömmlichen SNOM-Fasersensor aufgenommen.

Durch die Bilder c und d bekommt man einen sehr guten Eindruck von der Beschaffenheit des Testpräparats. Die Regelmäßigkeit seiner Strukturen erhält man durch thermisches Bedampfen von kleinen Latex-Kügelchen (hier \varnothing 450 nm), die nach dem Bedampfungsprozeß vom Objektglaträger entfernt werden [Fis 98]. Man erkennt ein

weitgehend hexagonales Gitter von ringförmig angeordneten Aluminiumdreiecken (Kantenlänge ca. 100 nm). Während die Dreiecke im SNOM-Bild (vgl. Abb. 3.3c) dunkel erscheinen, da das Aluminium die Probe hier intransparent macht, sind sie im Scherkraftbild (vgl. Abb. 3.3d) hell, d. h. als topographische Erhebung abgebildet.

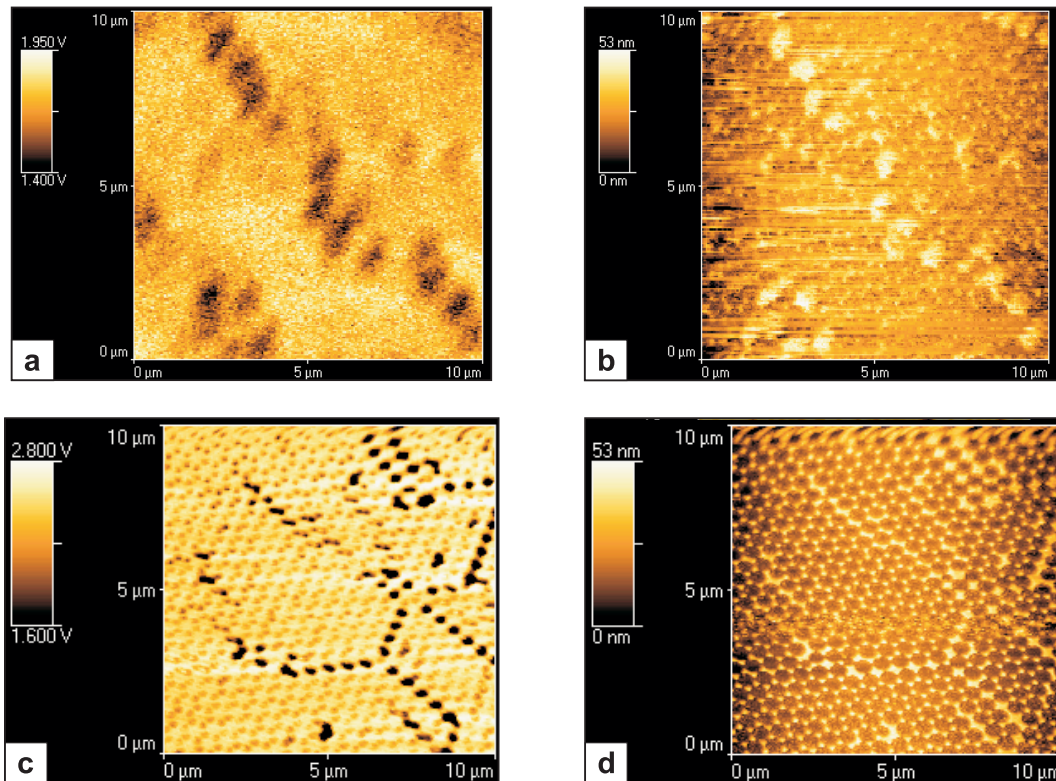


Abb. 3.3: Rastermikroskopaufnahmen mit zusammengesetzter P*Si*- und konventioneller SNOM-Faserspitze (Testprobe: Al-Schattenmaske von 450nm-Latexkügelchen). (a) In Transmission mit einem P*Si*-Fasersensor aufgenommenes Photolumineszenz-Nahfeldbild. (b) Parallel zu Bild a aufgenommenes topographisches Scherkraftbild. (c) In Transmission mit einem herkömmlichen SNOM-Fasersensor aufgenommenes optisches Nahfeldbild. (d) Parallel zu Bild c aufgenommenes topographisches Scherkraftbild.

Die Bilder a und b geben die Teststruktur nur schemenhaft wieder. Am topographischen Scherkraftbild (vgl. Abb. 3.3b) ist allerdings deutlich zu erkennen, daß die Spitze des Sensors durchaus dazu in der Lage gewesen wäre, die Aluminiumdreiecke sauber abzubilden. Das eigentliche Problem bei den im mechanischen „Fügeverfahren“ hergestellten Sonden stellt jedoch, trotz des Einsatzes sehr präziser rastermikroskopischer Nanomanipulationstechniken, die genaue Platzierung des P*Si*-Partikels am Spitzenapex dar. Die experimentellen Untersuchungen ergaben, daß sich das Partikel in der Regel seitlich, nach hinten versetzt am Spitzenschaft anlagert. Für die Aufnahme des SNOM-Bildes (vgl. Abb. 3.3a) mußte deshalb der Abstand zwischen Spitze und Probe bis zum

physischen Kontaktpunkt verringert werden. Nur auf diese Weise war es möglich, das leuchtende Partikel genügend nah an die Probe heranzuführen, und so zumindest die größeren Präparatstrukturen optisch aufzulösen. Mit dem dadurch zunehmend ausgeübten Druck der Spitze auf die Probe ging die Auflösung im topographischen Bild mehr und mehr verloren. In Abb. 3.3b ist das Kratzen der Glasfaser auf der Probe deutlich zu erkennen.

Trotz der offensichtlich schlechteren Qualität der mit dem P*Si*-Sensor aufgenommenen Bilder, läßt sich jedoch anhand dieser Ergebnisse die prinzipielle Eignung von porösem Silizium als nahfeldoptische Lichtquelle gut ablesen. Das Experiment zeigt klar: Wenn es gelingt, die optisch aktive Region genügend nah an die Probe heranzuführen, so kann die Auflösung auch entsprechend gesteigert werden.

Dieser Effekt steht unmittelbar mit der extremen Kurzreichweitigkeit der Nahfeldwechselwirkung (vgl. Abschn. 2.1.2.2) im Zusammenhang. Experimentelle Erfahrungswerte mit konventionellen SNOM-Sensoren besagen, daß für eine sehr gute Nahfeldauflösung der Abstand zwischen optischer Sonde und Probe unterhalb von 10 nm gehalten werden muß. Mit dem Konzept des zusammengefügtten P*Si*-Sensors ist diese Anforderung nur schwer erfüllbar, denn bei der rein mechanischen Anlagerung können keine selbstjustierenden Effekte in Richtung Spitzenapex ausgenutzt werden. Die Positionierung des P*Si*-Partikels erfolgt so auf Nanometerskala nicht genügend definiert. Deshalb wurde die Lösung dieses Problems mit dem im folgenden Abschnitt vorgestellten Konzept integrierter Sensoren von einem grundlegend veränderten Ansatz angegangen.

3.3. Integrierter P*Si*-Sensor

Die Lumineszenzeigenschaften des porösen Siliziums beruhen auf der Ausbildung von Nanokristallen, die nur einige hundert Atome Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Daher sollte es mit einem lokal begrenzten Formierungsverfahren für diese Nanokristalle möglich sein, eine nahezu punktförmige P*Si*-Lichtquelle idealerweise in einem einzigen Verfahrensschritt zu erzeugen. Dies ist die grundlegende Idee zum integrierten Sensor, bei dem die Implementierung einer optisch aktiven P*Si*-Region am Apex einer AFM-Siliziumspitze auf direktem physikochemischen Weg angestrebt wird. Im Ergebnis stünde damit ein optischer Nahfeldsensor zur Verfügung, der aufgrund seiner geometrischen Formgebung und seiner massiven Festkörpereigenschaften ebenso gut als kraftmikroskopische Abtastspitze eingesetzt werden könnte.

Die Umsetzung dieser Idee in einen praktisch einsetzbaren Sensor erfordert Lösungsansätze für die beiden folgenden Problemstellungen:

1) Realisierung eines AFM-Sensors:

Die Herstellung der AFM-Spitze soll auf der Grundlage herkömmlicher Halbleiterstrukturierungsverfahren erfolgen. In das Fertigungsverfahren muß gleichzeitig ein unter nahfeldoptischen Gesichtspunkten geeignetes Konzept für die Detektion des Kraft-Abstand-Signals einfließen.

2) Realisierung der optischen Sonde:

Da die Implementierung des Nanoleuchtkörpers innerhalb einer umfassenderen technologischen Prozeßabfolge zur monolithischen Herstellung des Spitzensensors erfolgen soll, muß das Formierungsverfahren für die PSi-Region kompatibel zum Fertigungsprozeß des als Träger dienenden AFM-Sensors sein.

Die konstruktive Bauform des integrierten PSi-Sensors richtet sich in erster Linie nach der Kraftwechselwirkung, über die ein möglichst kontaktfreier und stabiler Abstandsdetektionsmechanismus für den multifunktionalen Einsatz als AFM/SNOM-Sensor gewährleistet werden soll. Grundsätzlich wird zwischen Normal- und Lateralkräften unterschieden. Dementsprechend sind zum oben angeführten ersten Punkt zwei unterschiedliche Konzepte für die Realisierung des zugrunde liegenden AFM-Sensors vorstellbar.

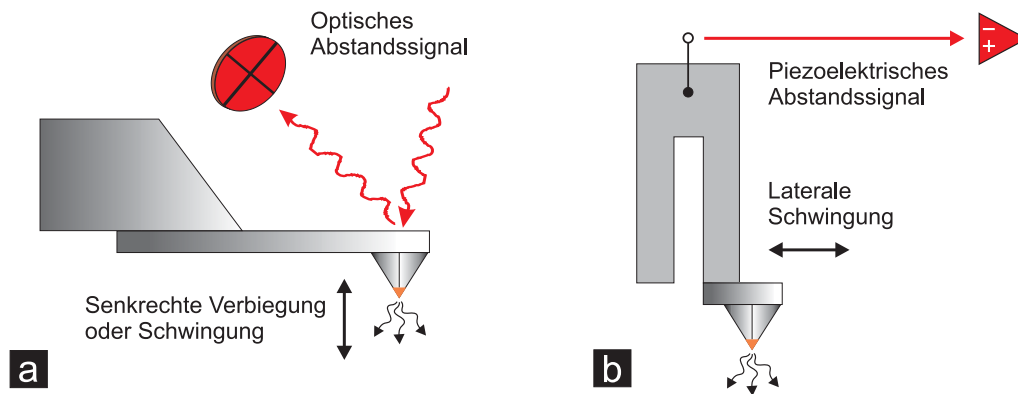


Abb. 3.4: Konzepte für integrierte PSi-Sensoren. (a) PSi-Cantileversensor: Detektion des Abstands über Attraktions- bzw. Repulsionskräfte senkrecht zur Probenoberfläche. (b) PSi-Stimmgabelsensor: Detektion des Abstands über Scherkräften lateral zur Probenoberfläche.

Das erste Konzept umfaßt die Strukturierung eines Siliziumcantilevers nach herkömmlichen Ätztechnologien, wie sie auch bei der Fabrikation von gewöhnlichen AFM-Sonden Anwendung finden (Integrierter PSi-Cantileversensor: vgl. Abb. 3.4a). Obwohl mit dem AFM-Cantilever auch laterale Reibungskräfte beim Abrastern der Probe gemessen werden können, beruht die überwiegende Mehrzahl seiner Anwendungen auf der Normalkraftdetektion, durch die ein topographisches Abtasten der Probe ermöglicht wird

[Sar 91]. Dementsprechend ist seine standardmäßige Bauform ausgelegt, bei der die Spitze an einer einfachen Blattfeder angebracht ist, wobei die Kraftwechselwirkung über die Verbiegung der Feder senkrecht zur Probenoberfläche gemessen wird. In der heutigen Praxis wird die Verbiegung in der Regel mit einem Lichtzeiger bestimmt [Mey 90, MarO 91]. Dazu wird ein Laserstrahl an der Rückseite der Blattfeder in eine segmentierte Photodiode reflektiert. Die Differenzen der Photoströme der einzelnen Segmente geben die Verkippung des Lichtstrahls und damit den Verbiegungswinkel der Blattfeder wieder.

Für den eigentlichen Meßprozeß stehen eine Vielzahl unterschiedlicher Betriebsmodi zur Verfügung [StaRW 00], von denen der Quasistatische Kontakt-Modus wohl die weiteste Verbreitung gefunden hat. Die Spitze steht hier während des Rasterprozesses mit einer konstanten Auflagekraft (d. h. gleichbleibender Verbiegung des Federbalkens) in ständigen Kontakt zur Probe. Beim ebenfalls sehr häufig eingesetzten Dynamischen Tapping-Modus wird die Blattfeder hingegen in freie Schwingungen senkrecht zur Probenoberfläche versetzt. Die typischen Amplituden liegen dabei im Bereich von 20 nm. Der Abstand Spitze/Probe wird dabei gewöhnlich so eingestellt, daß die Spitze die Probe im unteren Umkehrpunkt leicht berührt (vgl. Abschn. 4.2.3).

Mit dem Cantilevermodell als konzeptioneller Grundlage verknüpft sich insbesondere die Vorstellung, bereits vorhandene und weitgehend ausgereifte mikrotechnische Batch-Prozesse für AFM-Siliziumsensoren an die speziellen Anforderungen der P*Si*-Sonde anpassen und zu ihrer industriellen Fertigung einsetzen zu können. Um eine optimale Detektion des SNOM-Signals zu gewährleisten, wird es allerdings im Falle des P*Si*-Cantileversensors sinnvoll sein, die Kräfte auf nichtoptischem Wege zu bestimmen. Hierzu gibt es bereits verschiedene Alternativen, die auf elektroresistiven bzw. piezoelektrischen, oder auch kapazitiven Sensoren beruhen. In [Sar 91] und [ColRJ 98] werden die Methoden dazu ausführlich beschrieben, ihre praktische Realisierung ist jedoch technisch anspruchsvoll und deshalb entsprechend kostenaufwendig.

Gerade unter dem letztgenannten Aspekt stellt das zweite Konzept zur Realisierung des AFM-Sensors eine sehr gute Alternative dar (Integrierter Stimmgabelsensor, vgl. Abb. 3.4b). Es beruht auf der Detektion von Scherkräften, die auf die laterale Schwingung einer Quarzstimmgabel einwirken. Das Kraft-Abstand-Signal wird somit auf eine technisch einfach umzusetzende Art piezoelektrisch gewonnen (vgl. Abschn. 3.1.3).

Aufgrund der lateral orientierten Stimmgabelschwingung erfolgt die Spitzenbewegung hier nahezu parallel zur Probenoberfläche. Setzt man weiterhin voraus, daß die Schwingungsamplitude im Vergleich zum Abstand Spitze/Probe genügend klein ausfällt, so ergibt sich offenbar ein weiterer Vorzug der Scherkraftmessung. Im Gegensatz zum „Tapping“ mit einem Cantileversensor besteht so nämlich die Möglichkeit, weitestgehend unbeeinflusst von den für die Probe notwendigen Umgebungsbedingungen, eine physisch kontaktlose und deshalb sehr schonende Abtastung der Probenoberfläche unter denkbar einfachen Meßbedingungen zu realisieren. Damit ist das Scherkraftprinzip nicht nur für die Abstandskontrolle der optischen P*Si*-Sonde von Interesse, sondern auch für rein kraftmikroskopische Untersuchungen, bei denen ebenfalls sehr häufig eine

Minimalisierung der wirkenden Kräfte im Vordergrund steht. Dies gilt insbesondere für den Fall normaler Umgebungsbedingungen an Luft, ohne zusätzliche Präparationsmöglichkeiten der Probenoberfläche. Die momentan gängigen Methoden zur kontaktlosen Abbildung mit einem Cantilever (Nicht-Kontakt-Modus, d. h. Tapping ohne direktes Berühren der Probe mit reduzierten Schwingungsamplituden) gestalten sich hier besonders schwierig bzw. sind häufig genug überhaupt nicht einsetzbar [ColRJ 98, Kue 97, Gie 95].

In Kap. 4 wird deshalb die Scherkraftdetektion ausführlich behandelt und eine nähere Untersuchung der Eigenschaften des in Abb. 3.4b skizzierten Stimmgabelsensors mit Siliziumspitze durchgeführt. Darüber hinaus wird ein speziell entwickeltes Mikrostrukturierungsverfahren vorgestellt, mit dem dieser neuartige AFM-Sensortyp, vergleichbar zum Cantileversensor, unter industriellen Bedingungen hergestellt werden kann.

Die integrierte Realisierung der optischen Sonde, entsprechend dem zweiten oben angeführten Punkt der zu lösenden Problemstellungen, macht bei beiden AFM-Sensorkonzepten das Einschleifen eines Zwischenschritts in den unmittelbaren Fertigungsprozess Sensors erforderlich. Für die Formierung der PSi-Region ist also einerseits ein Verfahren notwendig, das sich in die technologische Abfolge des jeweils zum Einsatz kommenden Mikrostrukturierungsverfahrens problemlos eingliedern läßt. Andererseits sind aufgrund des geforderten Miniaturisierungsgrades für die optische Sonde, im Gegensatz zu den heute üblichen Planarverfahren zur großflächigen Erzeugung bzw. Strukturierung von porösem Silizium (vgl. Abschn.2.2), technologische Ansätze gefragt, die ein definiertes lokales Wachstum von porösem Silizium auf Nanometerskala ermöglichen. In Kap. 5 bzw. 6 werden in diesem Zusammenhang sowohl Trockenätzprozesse in einem fluorhaltigen Plasma als auch das herkömmliche elektrochemische Naßätzen in Flußsäure diskutiert. Die hierzu durchgeführten Experimente konzentrierten sich insbesondere auf die Untersuchung möglicher selbstjustierender bzw. -organisierender Effekte, die in erster Linie mit der besonderen Geometrie (nicht planar) der zu ätzenden Probe in Verbindung zu bringen sind, aber auch mit speziellen Maskierungsmethoden sowie unterschiedlichen Leitungseigenschaften (Dotierung) der Probenoberfläche. Ein wichtiger Ansatzpunkt war hier beispielsweise die Überlegung, daß die bekannte Überhöhung der Feldstärke im Bereich stark gekrümmter, elektrisch leitender Strukturen (z. B. der Sondenspitze) als Strukturierungseffekt ausgenutzt werden könnte.

Der generelle Wert einer quasi selbstdefinierenden Prozeßführung bei der Herstellung von Nahfeldsensoren liegt auf der Hand. Faßt man die mit dem integrierten PSi-Sensor angestrebten Vorteile zusammen, so fallen insbesondere gegenüber der herkömmlichen SNOM-Fasersonde die folgenden Punkte ins Gewicht:

- Physikalisch begründete extreme Verkleinerungsmöglichkeit der Lichtquelle (Quantum-Size-Strukturen als Minimalgröße, keine nachteilige Dämpfung des optischen Signals wie im Falle von aperturbegrenzten Sonden)

- Multifunktionale Einsatzmöglichkeit als kombinierter AFM/SNOM-Sensor
- Hohe mechanische und thermische Belastbarkeit durch kompakten und möglichst monolithischen Sensoraufbau
- Kostengünstige Herstellung durch parallelisierbare Halbleiterfertigungstechnologien mit hohem Reproduzierbarkeitsgrad
- Bei geeigneter Kontaktierung der PSi-Region besteht Aussicht auf den elektrischen Betrieb der Sonde.

4. AFM-Scherkraftsensor als Basis für selbstemittierende Nahfeldsonden

Da die Nahfeldwechselwirkung sehr kurzreichweitig und stark abstandsabhängig ist, muß die optische Sonde während des Rasterprozesses sehr dicht, in möglichst konstanter Höhe über der Probenoberfläche geführt werden. Ein sehr wichtiger Gesichtspunkt für die Realisierung der integrierten PSi-Sonde ist somit die Entwicklung einer zuverlässigen Abstandsdetektionsmethode. Ihr sollte ein nichtoptisches Meßprinzip zugrunde liegen. Gleichzeitig sollte sie ohne direkten physischen Probenkontakt den multifunktionalen Einsatz des Sensors als optische Sonde und als hochwertige kraftmikroskopische Abtastnadel gewährleisten. Dieses Kapitel beschäftigt sich deshalb mit der Untersuchung eines empfindlichen und schnellen Abstandskontrollmechanismus, der über die Messung von Scherkräften mit 100kHz-Quarzstimmgabeln realisiert wurde.

Ausgehend von herkömmlichen SNOM-Fasersensoren wird die Funktionsweise und das Regelverhalten von Scherkraftsensoren näher untersucht und das Konzept eines AFM-Scherkraftsensors entwickelt, der aus einer Siliziumspitze und einer Stimmgabel zusammengesetzt ist. Zur Analyse der Eigenschaften dieses neuartigen AFM-Stimmgabelsensors werden seine Kraft-Abstand-Kurven untersucht und mit denen herkömmlicher Kraftsensoren verglichen. Kraftmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Testpräparaten geben Aufschluß über seine bildgebenden Eigenschaften. Außerdem wird ein neu entwickeltes Mikrostrukturierungsverfahren vorgestellt, das die Strukturierung des Sensors in einem kostengünstigen Parallelverfahren unter industriellen Bedingungen ermöglicht.

4.1. Aufbau und Meßprinzip von Scherkraftsensoren

Die Entwicklung der Scherkrafttechnik erfolgte bereits im Jahre 1992 durch Betzig und Toledo-Crow [BetE 92, Tol 92]. Seitdem ist sie im Hinblick auf die herkömmliche SNOM-Fasersonde die am häufigsten eingesetzte Methode zur Abstandskontrolle.

Das hier angewendete Prinzip beruht auf der Wechselwirkung lateraler Kräfte zwischen der Sensorspitze und der Probenoberfläche. Zur Messung dieser Kräfte wird die Spitze in eine nahezu parallel zur Oberfläche verlaufende Schwingung versetzt. Je geringer der Abstand zwischen beiden ist, um so stärker ist die Krafteinwirkung auf das Schwingungssystem der Spitze, d. h. dessen Amplitude und Resonanzfrequenz werden entsprechend beeinflusst. Die Wirkung dieses Effekts erstreckt sich über eine Distanz von ca. $0 - 15 \text{ nm}$. Deshalb kann die Scherkraftmethode sehr gut für eine Abstandsregelung eingesetzt werden.

Die praktische Realisierung dieser Methode erfolgte anfänglich noch auf optischem Wege. Dabei wurde die elastische Faserspitze mechanisch zu resonanten Schwingungen angeregt. Diese Schwingungen wurden in einem Laserstrahl vermessen, indem man die periodische Bewegung des Faserschattens auf eine segmentierte Photodiode projizierte. Aus der Differenzbildung der Photoströme der Diodensegmente konnte man so ein relatives Maß für die laterale Auslenkung der Faserspitze gewinnen.

Im Idealfall beobachtet man mit einer solchen optischen Meßanordnung bei der Spitzenannäherung eine kontinuierliche Verkleinerung der Schwingungsamplitude, so daß sich eine eindeutige Beziehung für den Abstand Spitze/Probe ergibt. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß eine schwingende Faser als ein recht kompliziertes System von gekoppelten Federn zu betrachten ist. Abhängig von den zum Teil recht stark differierenden mechanischen Eigenschaften der Faserspitzen (u. a. beeinflusst durch die Präparation), muß ihr Schwingungsverhalten bei der Kraftaufnahme durchaus nicht immer der eben beschriebenen Idealvorstellung entsprechen. Die Folge davon ist ein häufig nur sehr schlecht voraussehbares Regelverhalten, das in Extremfällen bis zur Umkehr der Regellogik für das rückgekoppelte Abstandssignal führen kann. Hinzu kommt der für Laserdetektionsverfahren übliche zeitaufwendige Justageaufwand.

Ganz abgesehen von diesen offensichtlichen Negativfaktoren, liegt das eigentliche Kernproblem jedoch in den unerwünschten Streulichteinflüssen auf das gleichzeitig zu messende SNOM-Signal. Deshalb detektiert man die Scherkräfte im zunehmenden Maße piezoelektrisch. Hierzu existieren verschiedene meßtechnische Lösungen [HsuJ 95, Bar 96], wobei ein von Karrai entwickelter Ansatz durch seine besonders einfache und deshalb praxisnahe Umsetzung besticht [Kar 95]. Er besteht darin, daß man die Faser an einer Miniaturquartzstimmgabel befestigt, so daß die Spitze das Ende der Gabelarme um nur wenige Bruchteile eines Millimeters überragt. Das dadurch entstehende Sensorsystem schwingt mit einer Eigenfrequenz, die nur leicht gegenüber der Resonanzfrequenz der zum Einsatz kommenden Gabel verschoben ist. Seine Schwingungseigenschaften werden somit im wesentlichen durch die Stimmgabel vorgegeben, in deren periodischer Bewegung die Faserspitze gewissermaßen als verlängerter Gabelarm mitgeführt wird.

Bei der Messung wird der Sensor mit konstant gehaltener Frequenz mechanisch angeregt. Die Anregung erfolgt in Resonanz, d. h. die Anregungsfrequenz entspricht der Eigenfrequenz des frei schwingenden Sensors. Die Spitze fungiert bei der Abtastung der Probe als sog. Pick-up, indem sie die Lateralkräfte zwischen ihrem vorderen Ende

und der Probenoberfläche auf die schwingende Gabel überträgt. Diese Krafteinwirkung hat in erster Linie Verschiebungen in der Eigenfrequenz gegenüber dem frei schwingenden Sensor zur Folge. Das Schwingungssystem des Sensors verstimmt sich damit gegenüber der Anregungsfrequenz, d. h. es läuft aus der Resonanzanregung heraus.

Dieser Effekt wird letztlich über das piezoelektrisch induzierte Signal der Gabel ausgewertet. Er äußert sich hier sowohl in einem Abklingen der Amplitude als auch in einer Verschiebung der Phasenlage, mit der die Gabelarme schwingen. Für die Regulierungen des Abstandes zwischen Spitze und Probe können prinzipiell beide Signalparameter herangezogen werden (vgl. Abschn. 3.1.3).

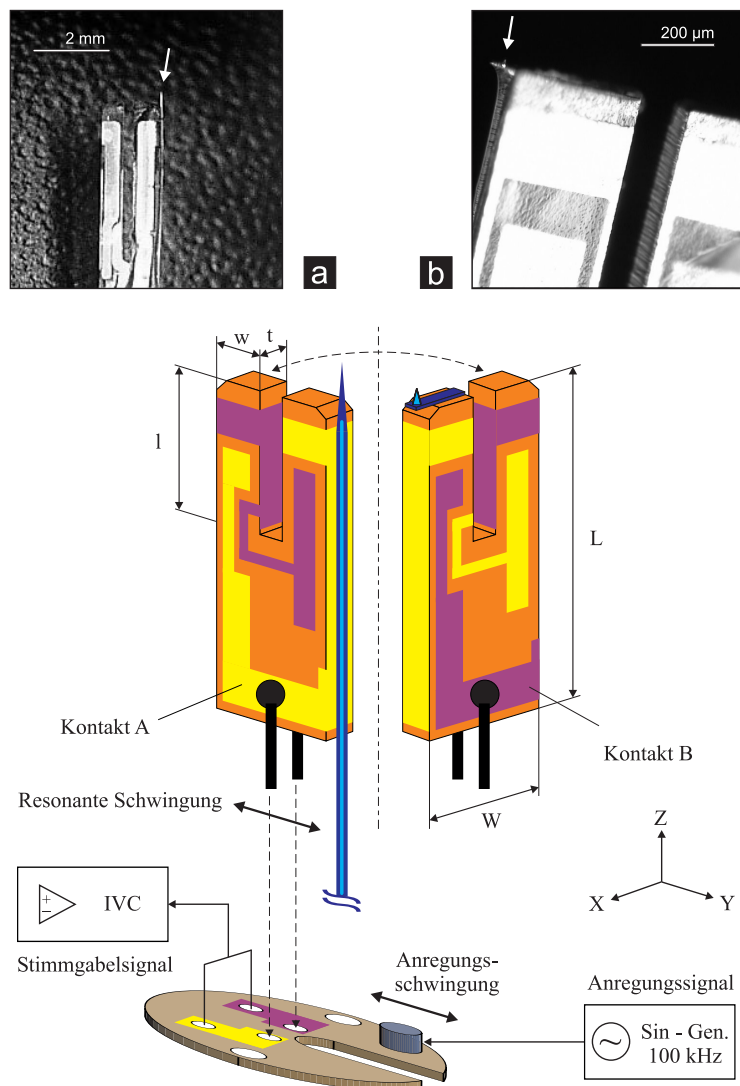


Abb. 4.1: Aufbau und Funktionsweise der untersuchten 100kHz-Scherkraftsensoren. Als Basis dient eine Leiterplatte. Über sie wird das Sensorsystem im Scankopf gehalten, wobei die Spitze immer in Z-Richtung, d. h. senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet ist (vgl. Abb. 3.1). Bei Resonanzanregung schwingt die Stimmgabel mit ca. 100 kHz, so daß die Spitze die bei der Scherkraftdetektion charakteristische Parallelbewegung zur Probenoberfläche (XY-

Richtung) ausführt. Die Anregung erfolgt mechanisch über einen am Scankopf fixierten Ditherpiezo. Das piezoelektrisch induzierte Gabelsignal wird über die Kontaktflächen der Basisplatine abgegriffen und zur Auswertung in den elektronischen Regelkreis eingespeist (vgl. Abb. 3.2). (a) SNOM-Faser-Scherkraftsensor mit Quarzstimmgabel vom Typ TC38-100 (L, W, l, w, t vgl. Tab. 4.1): Die Faserspitze ist über die gesamte Längsseite der Gabel fixiert. Das fordernde Spitzenende überragt den Gabelarm nur um wenige Bruchteile eines Millimeters (Pfeil). (b) AFM-Scherkraftsensor mit Quarzstimmgabel vom Typ MCS-MX1 (L, W, l, w, t vgl. Tab. 4.1): Auf der Stirnseite von einem der Gabelarme ist die Siliziumspitze eines AFM-Standardcantilevers aufgeklebt (Pfeil). Die AFM-Spitze hat eine Höhe von ca. $15 \mu\text{m}$.

Dieses Detektionsprinzip wurde von uns entsprechend Abb. 4.1a weitestgehend übernommen, allerdings besteht in einem Punkt ein wesentlicher Unterschied zum Vorschlag Karrais. Nach ihm werden für die Scherkraftdetektion gemeinhin 33kHz-Stimmgabeln eingesetzt [Kar 95, Rui 97]. Im Gegensatz dazu wurden für den Aufbau unserer Sensoren erstmals 100kHz-Stimmgabeln verwendet.

Die Erforschung dieser 100kHz-Scherkrafttechnik erfolgte zunächst in Verbindung mit herkömmlichen SNOM-Faserspitzen bzw. zusammengesetzten P*Si*-Sensoren (vgl. Abschn. 3.2). Darauf aufbauend, konnte der AFM-Scherkraftsensor nach Abb. 4.1b entwickelt werden, bei dem die Faserspitze durch eine mikrostrukturierte Siliziumspitze ersetzt ist.

Die Präparation der beiden unterschiedlich aufgebauten 100kHz-Scherkraftsensoren erfolgte in Einzelfertigung. Als generelle Basis jedes Sensors diente eine speziell entworfene Platine (vgl. Abb. 4.1). Über sie erfolgte die Fixierung des gesamten Sensorsystems im Scankopf sowie die elektrische Kontaktzuführung zur Stimmgabel. Der Ein- und Ausbau des Sensors konnte damit innerhalb einer Minute ohne zeitraubende Justageschritte über zwei Schraubverbindungen und einen elektrischen Steckverbinder vollzogen werden.

Auf der Basisplatine war die Stimmgabel senkrecht stehend verlötet. Die nach der Standardprozedur hergestellten SNOM-Faserspitzen (vgl. Abschn. 2.1.3.1) wurden mit Uhu-Sekundenkleber (Fa.: Uhu GmbH) an der Gabel befestigt (vgl. Abb. 4.1a). Zusätzlich diente ein 2-Komponentenkleber (Uhu-Plus-Endfest, Fa.: Uhu GmbH) zur Sicherstellung einer größeren Kontaktfläche der Klebung bzw. zur Zugentlastung der Faser an der Basisplatine. Für die Fixierung der Cantileverspitze beim AFM-Scherkraftsensor (vgl. Abb. 4.1b) wurde der 2-Komponentenkleber Araldit 395/396 (Fa. Ciba Geigy) eingesetzt.

Die Geometrie der Stimmgabeln mußte den Größenverhältnissen des jeweils verwendeten Spitzentyps entsprechen. Die Abmessungen der sensorabhängig eingesetzten 100kHz-Stimmgabeltypen sind Tab. 4.1 zu entnehmen. Zum Vergleich werden hier ebenso die Daten einer typischen 33kHz-Stimmgabel nach Karrai angegeben. Alle drei Gabeltypen bestehen aus sog. α -Quarz (Hochtemperaturmodifikation eines SiO_2 -Kristalls) mit einem piezoelektrischen Koeffizient $d = 2,31 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ und einem elektro-mechanischen Kopplungsfaktor $k = 0,1$. Der Kopplungsfaktor gibt mit $k^2 = W_m / W_{el}$ (W_m ... mechanische Energiedichte, W_{el} ... elektrische Energiedichte) ein Maß für die

piezoelektrische Empfindlichkeit des zur Energiewandlung eingesetzten Quarzmaterials vor. Die verschiedenen Gabeltypen besitzen somit eine vergleichbare Effizienz in der piezoelektrischen Signalgebung.

| Typ | Gabellänge L in [mm] | Gabelbreite W in [mm] | Armlänge l in [mm] | Armbreite w in [mm] | Gabeldicke t in [mm] |
|----------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| TC38-33 | 5,20 | 1,40 | 4,00 | 0,60 | 0,40 |
| TC38-100 | 5,20 | 1,40 | 2,00 | 0,58 | 0,30 |
| MCS-MX1 | 3,55 | 0,70 | 1,42 | 0,29 | 0,13 |

Tab. 4.1: Geometrische Abmessungen verschiedener piezoelektrischer Stimmgabelresonatoren.

1) TC38-33: Handelsübliche 33kHz-Quarzstimmgabel, geeignet für herkömmliche SNOM-Faserspitzen (nach Karrai); 2) TC38-100: Handelsübliche 100kHz-Quarzstimmgabel, geeignet für herkömmliche SNOM-Faserspitzen (vgl. Abb. 4.1a); 3) MCS-MX1: Spezielle 100kHz-Miniaturquarzstimmgabel (Fa.: Micro Crystal Switzerland), geeignet für AFM-Siliziumspitzen (vgl. Abb. 4.1b).

Die Arme einer Stimmgabel können als einfache Balkenfedern betrachtet werden (vgl. Abschn. 4.2.1). Damit prägen sie dem Stimmgabelsensor als Gesamtsystem ein nahezu ideales harmonisches Schwingungsverhalten auf. Um dieser Idealvorstellung in der Realität möglichst nahe zu kommen, darf die Spitze an der periodischen Bewegung der Gabel nur passiv teilnehmen. Die Spitze sollte deshalb grundsätzlich eine hohe Steifigkeit besitzen.

Im Falle der herkömmlichen SNOM-Fasersonden ist diese Bedingung aufgrund der relativ hohen Elastizität der metallisierten Glasfaserspitzen nicht ohne weiteres erfüllt. Durch die zusätzlichen Federeigenschaften der Spitze kann das Schwingungssystem des Sensors hier ungünstig beeinflusst werden. Etwaige Negativeffekte wären beispielsweise eine Herabsetzung der Empfindlichkeit oder gar ein instabiles Regelverhalten. Um dies zu verhindern, muß bei der Präparation darauf geachtet werden, daß das frei über den Gabelarm hinausragende Spitzenende möglichst kurz gehalten wird. Der optimale Wert für die Länge des freien Spitzenendes lag bei unseren Fasersensoren bei $s_{Faser} \approx 0,3 \text{ mm}$. Damit konnten zum einen die Eigenfrequenzen der Spitze so hoch gehalten werden, daß sie das Schwingungsverhalten des Sensors nicht merklich beeinträchtigten. Zum anderen konnte die Sensorpräparation noch immer sehr bequem durchgeführt werden, ohne Gefahr zu laufen, den vorderen Spitzenbereich mit Kleber zu verunreinigen.

Beim AFM-Scherkraftsensor ist dieses Problem von vornherein eliminiert, da die ungleich kürzeren und mechanisch unelastischen Siliziumspitzen starr mit der Gabel verbunden sind. Die Verlängerung des Gabelarms durch die Spitze lag mit dem von uns

verwendeten Cantilevertyp (Contact Nanosensors TM, Dr. Olaf Wolter GmbH) bei $s_{AFM} \approx 15 \mu m$, so daß ein sehr kompakter Sensoraufbau realisiert wurde. Die sich daraus ergebenden Vorteile bezüglich der Empfindlichkeit und Stabilität bei Scherkraftsensoren zeigen sich insbesondere anhand der Untersuchungen von Abschn. 4.2.3. Zunächst sollen jedoch grundlegende meßtechnische Vorzüge diskutiert werden, die ganz generell mit dem Einsatz von 100kHz-Stimmgabeln verbunden sind.

4.2. Eigenschaften von 100kHz-Stimmgabelsensoren

4.2.1. Schwingungseigenschaften

Für eine effiziente Abstandskontrolle sollte das Regelsignal zum einen möglichst empfindlich auf Änderungen des Abstands reagieren. Zum anderen müssen die Signalantwortzeiten kurz genug sein, um vertretbare Bildaufnahmezeiten zu gewährleisten, ohne Gefahr zu laufen, die Spitze durch Oberflächenberührungen zu zerstören. Im Falle des von uns diskutierten Meßprinzips lassen sich die maßgeblichen Zusammenhänge bezüglich dieser beiden Vorgaben durch ein mechanisches Schwingungsmodell verdeutlichen.

Der Gabelarm, an dem die Spitze befestigt ist, stellt eine Balkenfeder mit der Länge l und der Querschnittsfläche $w \cdot t$ dar (vgl. Abb. 4.1). Bei mechanischer Anregung führt sie in X-Richtung eine periodische Schwingungsbewegung aus. Zur Beschreibung der mechanischen Schwingungseigenschaften eines Stimmgabelsensors kann somit die Bewegungsgleichung eines erregten eindimensionalen gedämpften harmonischen Oszillators herangezogen werden [Sar 91]. Es gilt:

$$m_e (\partial^2 x' / \partial t^2) + m_e \gamma (\partial x' / \partial t) + m_e \omega_0^2 x' = F e^{i\omega t} \quad (4.1)$$

, mit: x' ... Auslenkung der Gabelarme (Spitze) zum Zeitpunkt t , m_e ... effektive Masse, γ ... auf eff. Masse normierte Dämpfungskonstante an Luft, $\omega_0 = 2\pi \cdot f_0$... Resonanzfrequenz, F ... Amplitude der treibenden externen Ditherkraft und $\omega = 2\pi \cdot f$... Anregungsfrequenz vom Ditherpiezo.

Die Lösung dieser inhomogenen Differentialgleichung führt zu komplexen Ausdrücken der Form:

$$x'(t) = a' \cdot e^{i\omega t} \quad , \quad a' = (F/m_e) \cdot (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)^{-1} \quad (4.2)$$

Dabei ist in a' sowohl die Amplituden- als auch die Phaseninformation über das schwingende System enthalten. Die sog. Amplitudenresonanzfunktion, d. h. die tatsächliche Schwingungsamplitude a , erhält man durch Betragsbildung von a' :

$$a = |a'| = (F/m_e) \cdot [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2]^{-1/2}. \quad (4.3)$$

Die Beziehung zeigt die für a charakteristische „Lorentz-Abhängigkeit“ von ω .

Da die Anregung des Stimmgabelsensors bei der Messung in Resonanz erfolgt, ist seine Schwingungsamplitude bei großen Probenabständen, d. h. ohne die zusätzliche Einwirkung der Scherkräfte, mit der Resonanzamplitude a_0 des Oszillators identisch. Aus Glg. 4.3 folgt somit:

$$a_0 = a(\omega = \omega_0) = F/(m_e \omega_0 \gamma). \quad (4.4)$$

Weiterhin kann bei kleinen Änderungen der Anregungsfrequenz $\omega = \omega_0 + \delta$ (wobei: $|\delta| \ll \omega_0$) und geringer Dämpfung (d. h. $\gamma \ll \omega_0$) für a' mit Glg. 4.2 die folgende Näherung angesetzt werden:

$$a' = (F/m_e) \cdot [\omega_0^2 - (\omega_0 + \delta)^2 + i(\omega_0 + \delta)\gamma]^{-1} \cong [F/(m_e \omega_0 \gamma)] \cdot [(-2\delta/\gamma) + i]^{-1}. \quad (4.5)$$

Für den Realwert der durch die Frequenzänderung δ beeinflussten Schwingungsamplitude ergibt sich damit:

$$a = |a'| \cong [F/(m_e \omega_0 \gamma)] \cdot [(2\delta/\gamma)^2 + 1]^{-1/2} \quad (4.6)$$

, wobei man für $\delta = 0$ wiederum die Resonanzamplitude entsprechend Glg. 4.4 erhält.

Aus Symmetriegründen ist leicht einzusehen, daß eine kleine Änderung der Anregungsfrequenz ω um δ bei $\omega_0 = \text{const.}$ gleichbedeutend ist mit dem umgekehrten Fall von geringfügigen Schwankungen der Resonanzfrequenz um ω_0 bei konstant gehaltener Anregungsfrequenz $\omega = \omega_0$. Die Größe δ in Glg. 4.6 kann deshalb ebensogut als die bei der Messung auftretende Verschiebung der Resonanzfrequenz infolge der Scherkraftwirkung aufgefaßt werden. Das Resultat ist das gleiche, denn das Schwingungssystem verstimmt sich damit gegenüber der Anregungsfrequenz, die bei der ursprünglichen Resonanzfrequenz des Systems ohne Scherkraftwirkung konstant gehalten wird.

Bildet man aus den Glgn. 4.6 und 4.4 das Verhältnis a/a_0 , so läßt sich daraus ein Maß für den Abfall der Schwingungsamplitude in Abhängigkeit von δ gewinnen. Es ergibt sich:

$$a/a_0 = [(2\delta/\gamma)^2 + 1]^{-1/2} = \{[(2\delta Q\sqrt{3})/\omega_0]^2 + 1\}^{-1/2}. \quad (4.7)$$

Dabei stellt Q die mit:

$$Q = \omega_0/\Delta\omega_{FWHM} = f_0/\Delta f_{FWHM} = \omega_0/(\gamma\sqrt{3}) \quad (4.8)$$

definierte Güte des Schwingungssystems dar (wobei: $\Delta\omega_{FWHM} = 2\pi \cdot \Delta f_{FWHM}$... Halbwertsbreite der Amplitudenresonanzfunktion entsprechend Glg. 4.3).

Glg. 4.7 verdeutlicht den Zusammenhang, der zwischen der Empfindlichkeit eines Stimmgabelsensors und seiner Güte besteht. Je größer Q , um so größer ist die Amplitu-

denänderung, die für ein bestimmtes δ und damit für einen bestimmten Betrag der Scherkraftwirkung gemessen werden kann. Die Empfindlichkeit steigt demnach mit der Güte an. Dieser grundsätzliche Zusammenhang gilt nicht nur für das Amplitudensignal, wie hier am Beispiel gezeigt, sondern auch für das Phasensignal [Rui 97].

In Abb. 4.2 sind am Beispiel einer Fasersonde zwei Resonanzkurven eines 100kHz-Stimmgabeloszillators aufgezeichnet. Sie spiegeln den Einfluß wieder, den das Anbringen einer Sensorspitze an die Stimmgabel hat. Die gute Übereinstimmung von Fit- und Meßdaten bestätigt zunächst die grundsätzliche Gültigkeit des oben beschriebenen Schwingungsmodells für Stimmgabelsensoren.

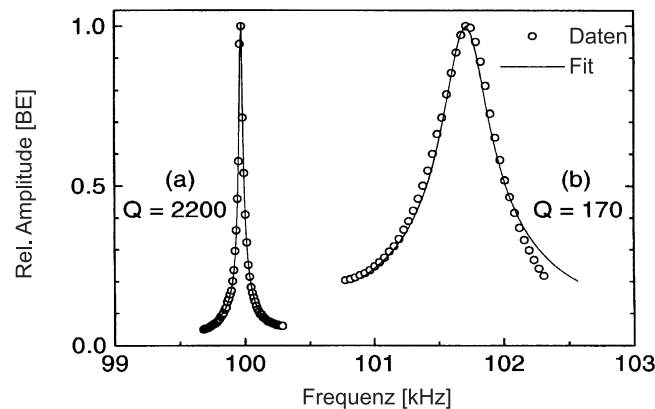


Abb. 4.2: Resonanzkurven eines 100kHz-Quarzgabeloszillators (Typ TC38-100) vor und nach der Sensorpräparation. Das piezoelektrische Amplitudensignal ist bei Anregung in Resonanz maximal. Die voll durchgezogene Linien repräsentieren jeweils den charakteristischen „Lorentz-Fit“ durch die Meßdaten entsprechend Glg. 4.3. (a) Einfache Stimmgabel ohne Faserspitze: Für die Resonanzfrequenz läßt sich ein Wert von $f_0 \approx 100 \text{ kHz}$ ablesen. Die aus dem Fit ermittelte Halbwertsbreite beträgt $\Delta f_{FWHM} = 46 \text{ Hz}$. (b) Fertig präparierter Sensor mit Faserspitze: Die Schwingung ist deutlich gedämpft. Dies kommt in der starken Zunahme der Halbwertsbreite auf $\Delta f_{FWHM} = 600 \text{ Hz}$ zum Ausdruck. Desweiteren ist eine Verschiebung der Resonanz zu höheren Frequenzen auf $f_0 \approx 101,7 \text{ kHz}$ zu erkennen.

Die Q-Faktoren unserer TC38-100-Stimmgabeln lagen vor Befestigung der Spitze typischerweise im Bereich 2000 – 4000 (an Luft). Für das Beispiel von Abb. 4.2a ergibt sich mit Glg. 4.8 eine Güte von $Q \approx 2200$. Die Gütefaktoren der für die Präparation der AFM-Spitzensensoren eingesetzten MCS-MX1-Miniaturstimmgabeln lagen mit 3000 – 5000 vergleichsweise etwas darüber.

Das Ankleben der Spitze verursacht einerseits eine Erhöhung der Dämpfung, wodurch sich die Resonanzkurve verbreitert. Andererseits findet eine signifikante Verschiebung der Resonanzfrequenz statt. Diese erfolgt typischerweise um 1 – 3 kHz in Richtung höherer Werte, was als Folge einer Zunahme der Steifigkeit gewertet werden kann. Resonanzverschiebungen zu Frequenzen unterhalb von 100 kHz konnten nur re-

lativ selten beobachtet werden. Offenbar abhängig von der individuellen Sensorpräparation, schien sich in diesen Fällen der Effekt der zusätzlich angebrachten Masse merklich auszuwirken.

Für die Güte des fertig präparierten Sensors spielt die Resonanzverschiebung, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle. Der bestimmende Faktor ist in diesem Zusammenhang die Höhe der durch die Spitze bewirkten zusätzlichen Dämpfung. Diese wird durch das Präparationsverfahren stark beeinflusst – beispielsweise über die Menge des verwendeten Klebstoffs. Die Sensorgüte läßt sich so innerhalb eines gewissen Bereichs recht genau den experimentellen Erfordernissen anpassen.

Bei den von uns eingesetzten Fasersensoren lagen die Q-Faktoren typischerweise im Bereich $150 - 600$, wobei sich für das Beispiel aus Abb. 4.2b mit den angegebenen Werten für f_0 und Δf_{FWHM} eine Güte von $Q \approx 170$ ergibt. Die Gütefaktoren der AFM-Spitzensensoren variierten über einem Bereich von $200 - 1000$.

Durch die Güte wird nicht nur die Empfindlichkeit eines Stimmgabelsensors beeinflusst, sondern auch die Abklingzeit seiner Lateralschwingungen. Löst man Glg. 4.1 für den homogenen Fall, d. h. ohne Einwirkung externer Kräfte (Anregung), so findet sich für das zeitliche Abklingen der Amplitude a nach Aussetzen der Resonanzanregung die folgende Beziehung:

$$a = a_0 \cdot \exp[-(t/\tau)] \quad (4.9)$$

, wobei a_0 die Anfangsamplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ entsprechend Glg. 4.4 darstellt. τ bezeichnet die Abklingzeit (Abklingkonstante), für deren Beziehung zu Q :

$$\tau = (Q\sqrt{3})/(\pi f_0) \quad (4.10)$$

gilt. Da die Abklingzeit ein direktes Maß für die zeitliche Verzögerung der Signalantwort des Stimmgabelsensors vorgibt, wird durch sie die Rastergeschwindigkeit beim Abtasten der Probe grundlegend limitiert.

Abb. 4.3 zeigt Versuchsdaten zur direkten Bestimmung von Abklingzeiten für die beiden Beispielfälle von Abb. 4.2. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf des piezoelektrischen Amplitudensignals, gemessen durch das Anlegen rechteckiger Anregungspulse an den Ditherpiezo. Aus dem exponentiell abklingenden Fit ergeben sich Abklingzeiten von $\tau = 11 \text{ ms}$ für die einfache Gabel an Luft und $\tau = 0,8 \text{ ms}$ für den fertig präparierten Sensor. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Abklingzeiten, die sich mit Hilfe von Glg. 4.10 aus der jeweiligen Resonanzkurve in Abb. 4.2 berechnen lassen.

An Glg. 4.10 wird ebenso deutlich, daß der eigentliche Vorteil der 100kHz-Stimmgabelsensoren gerade in ihrer relativ hohen Resonanzfrequenz liegt, denn damit erfolgt ihre Signalantwort wesentlich schneller als bei Sensoren mit 33kHz-Stimmgabeln. Bei letzteren liegen die Abklingzeiten im fertig präparierten Zustand vergleichsweise bei $\tau \approx 10 \text{ ms}$ [Kar 95].

Nimmt man für den Durchmesser der Faserspitze am Apex einen Wert von $d_{\text{Spitze}} = 100 \text{ nm}$ an, so läßt sich aus Abb. 4.3 theoretisch eine maximale Scanrate von $v_{\text{max}} = d_{\text{Spitze}}/\tau \approx 100 \text{ } \mu\text{m/s}$ abschätzen. Diese Abschätzung zeigt, daß mit schärferen Spitzen und dementsprechend höherem Auflösungspotential wie im Falle des AFM-Spitzensensors möglichst kurze Abklingzeiten zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die auf unsere Experimente abgestimmten optimalen Scanraten lagen im Bereich zwischen $1 - 30 \text{ } \mu\text{m/s}$, abhängig von der mit dem jeweiligen Spitzentyp angestrebten Bildauflösung sowie der Größe des abgerasterten Bereiches.

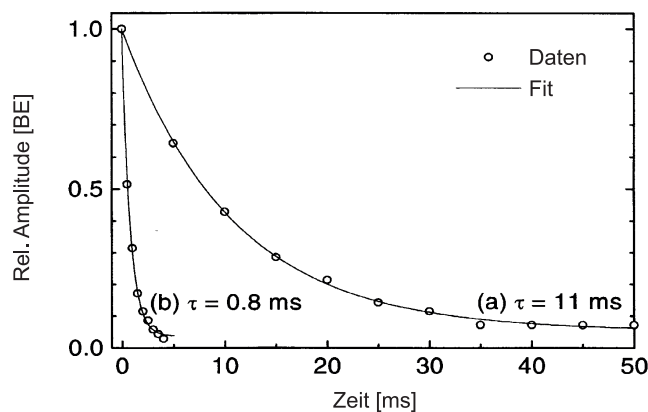


Abb. 4.3: Relaxationsverhalten des Quarzgabeloszillators von Abb. 4.2 vor und nach der Sensorpräparation. Die Kurven zeigen die zeitliche Entwicklung des piezoelektrischen Amplitudensignals nach Aussetzen der Anregung durch den Ditherpiezo. Die voll durchgezogenen Linien repräsentieren jeweils den charakteristischen Fit durch die Meßdaten entsprechend Glg. 4.9. (a) Relaxationskurve der bloßen Stimmgabel an Luft. Aufgrund der hohen Güten liegen die Abklingzeiten oberhalb von 10 ms . (b) Relaxationskurve mit angebrachter Faserspitze. Da sich die Güte durch die Dämpfung der Schwingung verringert, verkürzt sich die Abklingzeit entsprechend.

Zusammenfassend verdeutlicht die Diskussion in diesem Abschnitt, daß die Empfindlichkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Stimmgabelsensoren auf sich ändernde Scherkräfteinflüsse ansprechen, eine einander entgegengerichtete Abhängigkeit von der Sensorgüte aufweisen. Für die Höhe der Güte muß deshalb bei der Sensorpräparation, unter Berücksichtigung der experimentellen Vorgaben (z. B. mechanische Eigenschaften der zu untersuchenden Probe), ein Kompromiß gefunden werden. Mit großen Gütefaktoren können zwar aufgrund der hohen Empfindlichkeit sehr geringe Kräfte gemessen werden (vgl. Abschn. 4.2.4), allerdings müssen dabei entsprechende Abstriche bei der zu erreichenden Meßgeschwindigkeit gemacht werden. Aus diesem Blickwinkel sind 100kHz-Stimmgabelsensoren den Sensoren auf Basis von 33kHz-

Stimmgabeln grundsätzlich vorzuziehen, da mit ersteren bei gleicher Empfindlichkeit höhere Rastergeschwindigkeiten ermöglicht werden.

4.2.2. Laterale Sensorauslenkung

Die Bedeutung der lateralen Sensorauslenkung für den Meßprozeß läßt sich in erster Linie anhand folgender Aspekte verdeutlichen:

- Die laterale Schwingung der Spitze darf nicht so groß sein, daß sie die Auflösung bei der kraftmikroskopischen bzw. optischen Abbildung beeinträchtigt. Sie sollte deshalb mit dem Zweifachen ihres Amplitudenwertes noch immer deutlich unterhalb der geometrischen Abmessungen des jeweils verwendeten Spizentyps (Krümmungsradius der Kraftspitze bzw. Ausdehnung der optischen Sonde) liegen.
- Durch eine gering gehaltene Lateralauslenkung der Spitze kann ein quasi berührungsfreies Abtasten der Probe gewährleistet werden. Maßgeblich hierfür ist das Verhältnis zum Abstand Spitze/Probe auf den geregelt wird. Liegt die Lateralauslenkung unterhalb des eingestellten Regelabstandes, so kann ein physischer Probenkontakt (Klopfen auf die Probenoberfläche in Schwingungsrichtung) selbst bei starken topographischen Anstiegen bzw. Abfällen, oder auch bei einer Verkipfung der Probe, unmittelbar ausgeschlossen werden.

Beide Gesichtspunkte sind natürlich für den praktischen Einsatz eines Scherkraftsensors von grundlegendem Interesse. Deshalb werden in der Literatur verschiedene Methoden zur Bestimmung lateraler Schwingungsamplituden von Scherkraftsensoren diskutiert, unter anderem durch C.C. Wei et al. [Wei 95].

Im Folgenden soll ein interferometrisches Verfahren vorgestellt werden, mit dem die Auslenkung der Arme einer frei schwingenden Quarzstimmgabel mit hoher Präzision optisch ausgemessen werden konnte. Ziel war es auf der Grundlage dieser Messungen und unter Berücksichtigung der speziellen Geometrie unserer Sensoren (Stimmgabel- und Spizentyp) den Zusammenhang zwischen der Schwingungsamplitude des jeweils eingesetzten Sensors und der Größe des von der Stimmgabel gelieferten piezoelektrischen Amplitudensignals zu ermitteln.

In Abb. 4.4 ist der den Messungen zugrundeliegende Versuchsaufbau dargestellt. Die Anordnung seiner optischen Komponenten entspricht einem Michelson-Interferometer. Zur Durchführung des Meßexperiments wurde der Strahl eines Ar⁺-Lasers (Wellenlänge $\lambda = 488 \text{ nm}$, TEM₀₀, Durchmesser $2w_0 = 0,66 \text{ mm}$, Lichtleistung $P = 10 \text{ mW}$) mit einem einstufigen Linsensystem auf $2w_0 = 6,6 \text{ mm}$ aufgeweitet und in das Interferometer eingekoppelt.

Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung einer 100kHz-Stimmgabel vom Typ TC38-100 (vgl. Tab. 4.1 zu geometrischen Abmessungen). Diese wurde durch mechanische Resonanzanregung in Richtung des auf sie fokussierten Laserstrahls in Schwingung versetzt. Für die Fokussierung des Laserlichts wurde ein Mikroskopobjektiv (Modell: Achrostigmat, Fa. Zeiss, 10x, $NA = 0,25$) mit großem Fokusbereich gewählt. Die Position des auf die Gabel projizierten Laserspots lag genau $0,6\text{ mm}$ vor dem Ende des Gabelarms.

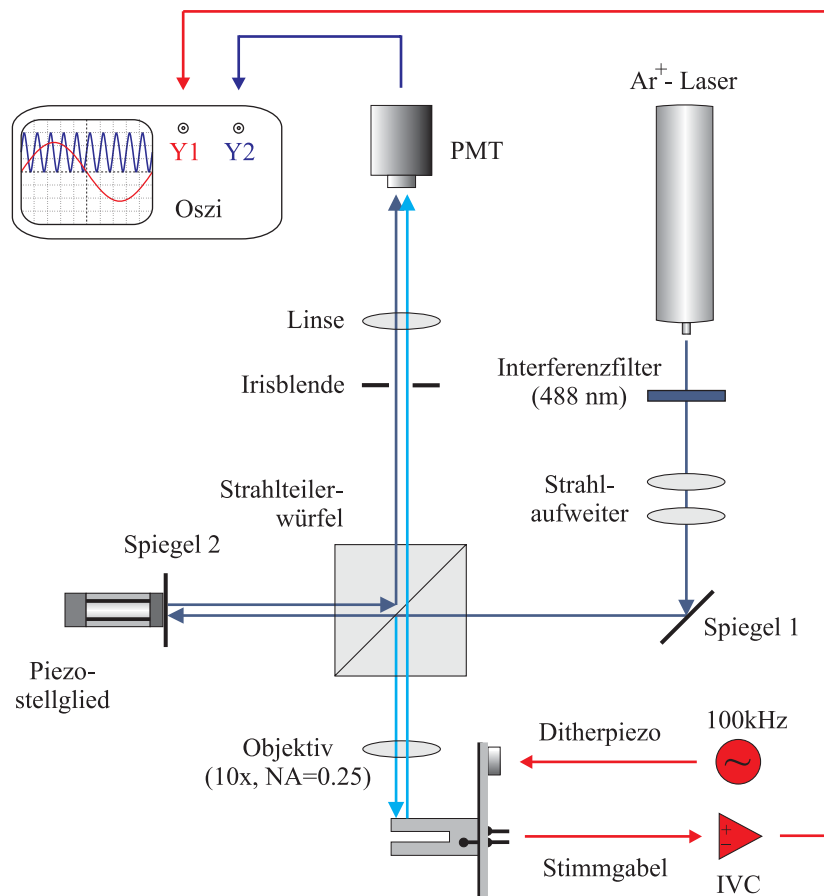


Abb. 4.4: Michelson-Interferometer zur Messung der Schwingungsamplitude von Quarzstimmgabeln. An dem vermessenen 100kHz-Stimmgabeloszillator (Typ: TC38-100) war keine Spitze befestigt, ansonsten erfolgte seine Präparation jedoch in gleicher Weise wie zum Aufbau eines Faserspitzensensors (vgl. Abschn. 4.1). Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite des Schwingers lagen bei $f_0 = 98,94\text{ kHz}$ bzw. $\Delta f_{FWHM} = 90\text{ Hz}$ (Güte: $Q \approx 1100$). Das Instrumentarium zur mechanischen Schwingungsanregung und zum Auslesen des piezoelektrischen Amplitudensignals der Gabel war mit den entsprechenden Komponenten des AFM/SNOM-Aufbaus identisch (vgl. Abschn. 3.1.3). Das Ausgangssignal des PMT (Y2) zeigte je nach gegenseitiger Phasenlage der kohärenten Laserstrahlen konstruktive bzw. destruktive Interferenz. Es wurde zusammen mit dem vorverstärkten piezoelektrischen Amplitudensignal der Stimmgabel (Y1) aufgezeichnet und für verschiedene Spannungsamplituden am Anregungsditherpiezo ausgewertet.

Der Referenzstrahl (dunkelblauer Lichtpfad) wurde von einem Spiegel zurückreflektiert, der auf einem piezoelektrischen Aktuator montiert war. Dies ermöglichte ein manuelles Abstimmen der Phaselage des Referenzstrahles gegenüber dem Gabelstrahl (hellblauer Lichtpfad). Zur Beobachtung der Überlagerung der beiden unterschiedlich geführten Lichtstrahlen wurde ein Photomultiplier (PMT, Fa.: Hamamatsu, Modell: R1463, head on) eingesetzt.

Die Auslenkung des Gabelarms im zurückreflektierten Laserspot wurde im Experiment in Abhängigkeit von der am Anregungspiezo angelegten Spannung bestimmt. Dies geschah über das Auszählen der Maxima für konstruktive Interferenz (Signal Y2) innerhalb einer vollen Gabelschwingung (Signal Y1). Das Diagramm in Abb. 4.5 stellt die einzelnen Meßwerte graphisch dar. Man erkennt, daß die Schwingungsauslenkung der Gabel in direkter Proportionalität zur Anregungsspannung und damit zur Schwingungsamplitude des Ditherpiezos stand.

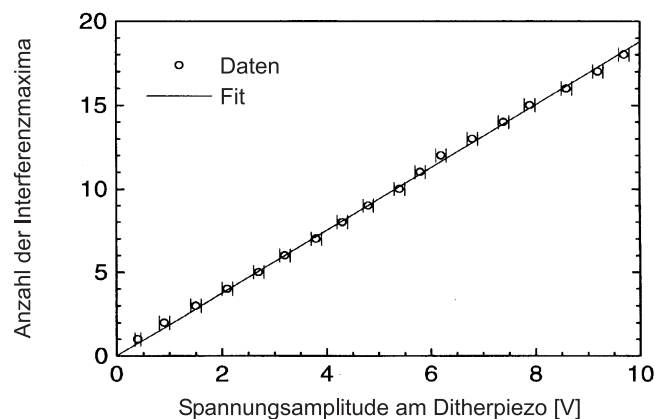


Abb. 4.5: Interferometrische Meßdaten zur Auslenkung eines in Resonanz schwingenden 100kHz-Stimmgabeloszillator (Typ: TC38-100). Aufgetragen ist die Zahl der Interferenzmaxima innerhalb einer vollen Gabelarmschwingung (N_I) für eine Reihe verschiedener Spannungsamplituden am Ditherpiezo (U_{Dither}). Der lineare Fit zeigt, daß zwischen beiden Größen ein proportionaler Zusammenhang besteht ($(\Delta N_I / \Delta U_{Dither}) = 1,87 \text{ V}^{-1}$).

Anhand der interferometrischen Meßdaten läßt sich die Schwingungsamplitude der Gabel im Laserspot (a_{Spot}) unmittelbar in Längeneinheiten ausdrücken. Die hierfür notwendige Umrechnungsbeziehung erhält man durch folgende Überlegung. Wird der Gabelarm von seiner Nullstellung um $\lambda/2$ nach oben ausgelenkt (vgl. Abb. 4.4), so verkürzt sich der auf die Gabel fokussierte Stahl gegenüber dem Referenzstrahl um λ . Schwingt die Gabel also mit einer Amplitude von $a_{Spot} = \lambda/2$, so beträgt die Anzahl der während einer vollen Schwingungsperiode durchlaufenen Interferenzmaxima $N_I = 4$. Die Umrechnungsbeziehung lautet demzufolge:

$$a_{Spot} = (N_l/4) \cdot (\lambda/2) . \quad (4.11)$$

Beispielgebend entspricht das in Abb. 4.4 am Oszilloskop eingezeichnete Signalbild einer Schwingungsamplitude von $a_{Spot} = (10/4) \cdot (488/2) \text{ nm} = 610 \text{ nm}$. Für das Verhältnis der Schwingungsamplitude zur am Ditherpiezo anliegenden Spannung ergibt sich aus Abb. 4.5 ein Wert von $a_{Spot}/U_{Dither} = 114 \text{ nm/V}$.

Das vorverstärkte piezoelektrische Amplitudensignal der Gabel (U_{IVC}) war ebenfalls proportional zu U_{Dither} und damit zu a_{Spot} . Für eine Schwingungsamplitude von $a_{Spot} = 1 \text{ nm}$ lag das Stimmgabelsignal bei $U_{IVC} = 770 \text{ mV}$ ($a_{Spot}/U_{IVC} = 1,3 \text{ nm/V}$). Die Schwingungsamplitude der Spitze eines Gabelsensors (a_{Spitze}) kann somit, abhängig von der Position des vorderen Spitzenendes bezüglich des Laserspots, bestimmt und direkt auf U_{IVC} geeicht werden.

Im Falle des im Experiment ausgemessenen Gabeltyps erfolgt die Abschätzung von a_{Spitze} sinnvoller Weise für einen nach Abschn. 4.1 präparierten Fasersensor. Bei kleinen Gabelarmauslenkungen, d. h. $a_{Spot} \ll l_{TC}$, kann das Verhältnis zwischen Spitzen- und Laserspotamplitude mit:

$$(a_{Spitze}/a_{Spot})_{Faser} \cong (l_{TC} + s_{Faser}) / (l_{TC} - s_{Spot}) = 1,64 \quad (4.12)$$

angenähert werden ($l_{TC} = 2 \text{ mm}$... Länge des TC38-100-Gabelarms, $s_{Faser} = 0,3 \text{ mm}$... Länge der Faserspitze über den Gabelarm hinaus, $s_{Spot} = 0,6 \text{ mm}$... Abstand des Laserspots vom Ende des Gabelarms). Damit ergibt sich für das Verhältnis der Spitzenamplitude zum vorverstärkten piezoelektrischen Amplitudensignal der Gabel ein Wert von:

$$(a_{Spitze}/U_{IVC})_{Faser} = (a_{Spitze}/a_{Spot})_{Faser} / (a_{Spot}/U_{IVC}) = 2,1 \text{ nm/V} . \quad (4.13)$$

Für die laterale Auslenkung unserer Fasersensoren kann somit ein Eichwert von ca. 4 nm/V_{IVC} angenommen werden (V_{IVC} ... Volt hinter dem Vorverstärker).

Aus diesem Ergebnis läßt sich ebenfalls ein entsprechender Wert für den AFM-Spitzenensor auf Basis des Gabeltyps MCS-MX1 ableiten. Zieht man in Betracht, daß sich die von uns eingesetzten 100kHz-Stimmgabeltypen im Grunde nur in ihren geometrischen Abmessungen unterscheiden (identische Materialeigenschaften und deshalb vergleichbare Effizienz in der piezoelektrischen Signalgebung, vgl. Absch. 4.1), so wird das Signalverhältnis zwischen den beiden Stimmgabeltypen bei gleichem mechanischen Streß (Auslenkungswinkel) im wesentlichen vom Volumen der schwingenden Gabelarme bestimmt. Differieren die Auslenkungswinkel, so muß dies zusätzlich berücksichtigt werden. Das piezoelektrische Signal verhält sich zu beiden Größen proportional. Bei gleicher Spitzenamplitude a_{Spitze} gilt somit für das Signalverhältnis Faser- zu AFM-Spitzenensor (S_{TC}/S_{MC}) unter der Voraussetzung kleiner Schwingungsauslenkungen näherungsweise:

$$S_{TC}/S_{MC} \cong ((l_{TC} w_{TC} t_{TC}) / (l_{MC} w_{MC} t_{MC})) \cdot ((l_{MC} + s_{AFM}) / (l_{TC} + s_{Faser})) = 4,2 . (4.14)$$

Dabei stellt der erste Term das Volumenverhältnis der schwingenden Gabelarme dar (vgl. Tab. 4.1 für l , w und t , die Indizes TC bzw. MC stehen für den jeweiligen Gabeltyp TC38-100 bzw. MCS-MX1). Der zweite Term berücksichtigt die voneinander abweichenden Gabelarmkrümmungen (Auslenkungswinkel $\varphi \approx \sin\varphi \approx a_{\text{Spitze}} / (l + s)$ für $a_{\text{Spitze}} \ll l_{\text{MC}} + s_{\text{AFM}} < l_{\text{TC}} + s_{\text{Faser}}$), die bei identischen Spitzenamplituden beider Sensoren auftreten ($s_{\text{AFM}} = 15 \mu\text{m}$... Höhe der AFM-Siliziumspitze an der Stirnseite des Gabelarms).

Damit ergibt sich beim AFM-Spitzenensor für das Verhältnis von Spitzenamplitude zu vorverstärktem Amplitudensignal ein Wert von:

$$(a_{\text{Spitze}}/U_{\text{IVC}})_{\text{AFM}} = (S_{\text{TC}}/S_{\text{MC}}) / (a_{\text{Spitze}}/U_{\text{IVC}})_{\text{Faser}} = 8,8 \text{ nm/V} \quad (4.15)$$

, d. h. der Eichwert für die laterale Auslenkung pro Spannungseinheit hinter dem Vorverstärker liegt bei ca. $17 \text{ nm}/V_{\text{IVC}}$.

Auf Grundlage der Eichwerte konnte die laterale Sensorauslenkung den experimentellen Erfordernissen sehr gut angepaßt werden. Das Signal/Rausch-Verhältnis des Amplitudensignals der Fasersensoren lag für ein Verstärkersignal $U_{\text{IVC}} = 1 \text{ V}$ und eine Lock-In Integrationszeit von 1 ms bei $\text{SNR}_{\text{Faser}} \approx 1000$. Beim AFM-Spitzenensor war das Rauschen des Amplitudensignals unter gleichen Meßbedingungen mit $\text{SNR}_{\text{AFM}} \approx 2000$ um etwa die Hälfte geringer. Damit konnten bei beiden Sensorentypen Schwingungsamplituden bis hinab in atomare Größenordnungen zur Abbildung benutzt werden. In unseren Experimenten lagen die lateralen Schwingungsamplituden beim Abtasten der Probe typischerweise im Bereich $0,1 - 0,5 \text{ nm}$.

4.2.3. Vergleichende Analyse der Kraft-Abstand-Kurven von AFM-Cantilever und Scherkraftsensoren

Zur Analyse der dynamischen Eigenschaften des AFM-Spitzen-Scherkraftsensors wurde sein Kraft-Abstand-Verhalten näher untersucht und ein Vergleich zum im Nichtkontakt-Modus (Tapping-Modus) betriebenen Standard-AFM-Cantilever und der ebenfalls im Scherkraftmodus betriebenen Stimmgabel-Fasersonde angestellt. Dazu wurden mit jedem der drei Sondentypen Kraftkurven an frisch gespaltenen Glimmerproben unter normalen Umgebungsbedingungen an Luft aufgenommen. Das Amplituden- und Phasensignal der Sensoren wurde dabei jeweils gleichzeitig gemessen und ausgewertet.

Abb. 4.6 zeigt zunächst den vollständigen Annäherungs-/Rückzugs-Zyklus des im Tapping-Modus betriebenen AFM-Cantilever [Zho 93]. In diesem Betriebsmodus wird die Spitze zu freien Oszillationen senkrecht zur Probenoberfläche angeregt. Das Amplitudensignal (vgl. Abb. 4.6a) wird innerhalb einer ca. 15 nm umfassenden Interaktionszone zwischen Spitze und Probe vollständig bis auf Null heruntergedämpft. Die Kurve kann in drei Abschnitte untergliedert werden [Anc 96]. In der sogenannten Nichtkontaktzone, oberhalb des im Graphen schraffierten Gebiets, wird die Schwin-

gung des Cantilevers durch langreichweitige attraktive Kräfte der Probe auf die Spitze gedämpft. Den Bereich unterhalb des schraffierten Gebiets bezeichnet man als eigentliche Tapping-Zone, da hier die senkrecht zur Probenoberfläche schwingende Spitze periodisch in direkten mechanischen Kontakt mit der Probe tritt. Die Kräfte, die in diesem Bereich auf die sich annähernde Spitze wirken, sind überwiegend repulsiver Natur. In beiden Bereichen nimmt das Amplitudensignal annähernd linear mit geringer werdendem Abstand z zur Probe ab.

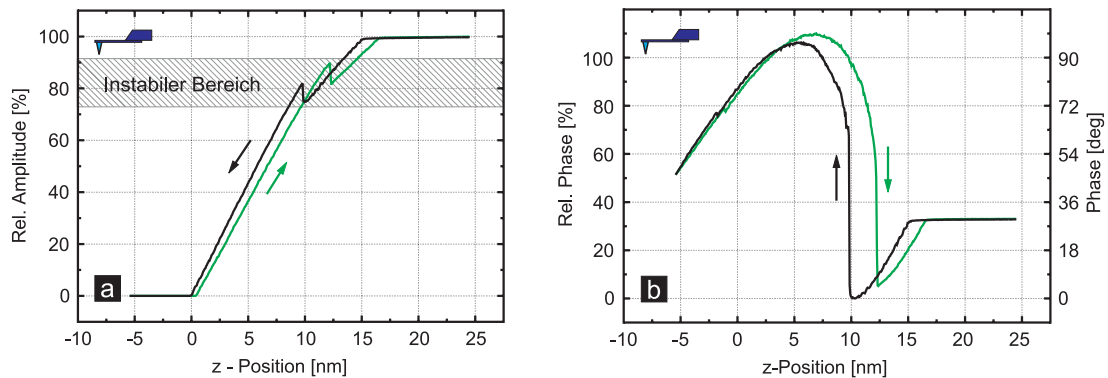


Abb. 4.6: Kraft-Abstands-Kurven eines im Tapping-Modus betriebenen Standard-AFM-Cantilevers. Der z -Nullpunkt bezeichnet den physischen Berührungspunkt der Spitze mit der Probenoberfläche. (a) Amplitudensignal normiert auf seinen Maximalwert. (b) Phasensignal normiert auf 90° : Ein Phasenwinkel von 90° entspricht dem maximalen Amplitudenwert der frei schwingenden Cantileverspitze.

Im schraffierten Zwischenbereich des Graphen wird der Übergang von attraktiven zu repulsiven Dämpfungskräften vollzogen. Der Verlauf der Kurve zeigt ein bistabiles Verhalten des Amplitudensignals, das stark vom lokalen chemischen Zustand der Probenoberfläche beeinflusst wird. Für eine zuverlässige Abstandsregelung scheidet dieser Bereich somit aus.

Der Verlauf des Phasensignals in Abb. 4.6b zeigt über den gesamten Annäherungsbereich einen mehrfachen Vorzeichenwechsel im Anstieg der Kurve. Damit ist das Phasensignal für die Abstandsregelung der Cantileverspitze völlig unbrauchbar.

Unterzieht man andererseits das Amplitudensignal in Abb. 4.6a nochmals einer genaueren Betrachtung, fällt auf, daß der Regelbereich innerhalb der Nichtkontaktzone sehr eng gefaßt ist. Dies läßt erkennen, daß im Falle des AFM-Cantilever eine absolut berührungsfreie Abtastung der Probenoberfläche, zumindest unter normalen Umgebungsbedingungen an Luft, nur sehr schwer zu realisieren ist.

Ein ganz anderes Verhalten kann für einen Fasersensor beobachtet werden, dessen Abstand zur Probe über Scherkraftdetektion mit einer Stimmgabel bestimmt wird. Die Schwingungsamplitude der Gabel (vgl. Abb. 4.7a) zeigt hier bis zum direkten physi-

schen Kontakt der Spitze mit der Probenoberfläche eine lineare Signalabnahme. Am Punkt des Probenkontakts ($z = 0$) wird die Gabelschwingung jedoch nicht bis auf Null heruntergedämpft. Ganz im Gegensatz dazu ist im weiteren Verlauf zunächst ein sehr starkes Ansteigen des Amplitudensignals zu beobachten. Wird der Druck der Spitze auf die Probenoberfläche schließlich noch weiter erhöht, so fällt das Amplitudensignal letztendlich wieder ab.

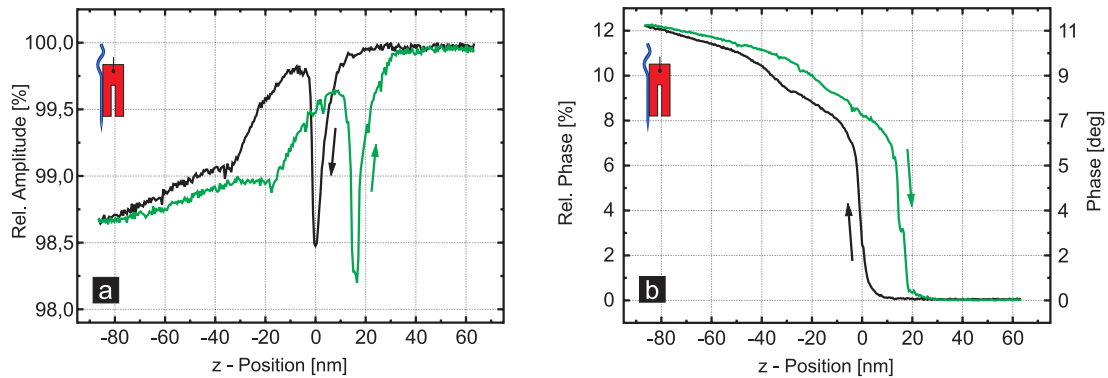


Abb. 4.7: Kraft-Abstands-Kurven eines 100kHz-Stimmgabelsensors mit Faser-Spitze. Der z-Nullpunkt bezeichnet den physischen Berührungspunkt der Spitze mit der Probenoberfläche. (a) Amplitudensignal normiert auf seinen Maximalwert. (b) Phasensignal normiert auf 90° : Ein Phasenwinkel von 90° entspricht dem maximalen Amplitudenwert der frei schwingenden Faserspitze.

Die Ursache für dieses Verhalten ist in der sehr hohen Elastizität der Glasfaser Spitze an ihrem vorderen Ende zu suchen. Da die Spitze zudem sehr weit am Gabelarm hervorsticht (ca. $0,3 \text{ mm}$), gibt sie somit der Gabel, selbst bei zunehmender Fixierung am Kontaktpunkt, noch immer genügend Freiraum für ein weiteres Schwingen. Dieser Sachverhalt kommt ebenso in dem geringen Absolutbetrag von $\Delta A_{tot} \cong 1,4 \%$ für die Signalabnahme der Amplitude bis zum Probenkontakt zum Ausdruck. Der maximale Signalabfall liegt damit bei $(\Delta A/\Delta z)_{max} \cong 0,2 \%/nm$.

Für den im Tapping-Modus betriebenen Cantilever ergibt sich aus Abb. 4.6a hierzu ein Vergleichswert von $(\Delta A/\Delta z)_{max} \cong 8 \%/nm$, d. h. der Maximalwert für die Abnahme des Amplitudensignals ist beim Fasersensor um mehr als eine Größenordnung geringer. Wegen der eher schlechten Sensitivität und dem nichtmonotonen Verhalten bei physischem Probenkontakt, erlaubt das Amplitudensignal des Fasersensors nur für relativ große Abstände im Bereich zwischen $5 - 12 \text{ nm}$ eine stabile und zuverlässige Abstandskontrolle.

Das Phasensignal des Fasersensors in Abb. 4.7b garantiert im Gegensatz zum Tapping mit Cantilever (vgl. Abb. 4.6b) mit seinem streng monoton steigenden Verlauf Stabilität über den gesamten Interaktionsbereich zwischen Spitze und Probe. Die ma-

ximale Signaländerung bezogen auf den Abstand ist hier mit $(\Delta\phi/\Delta z)_{max} \cong 1,2 \%/nm$ im Vergleich zum Amplitudensignal (vgl. Abb. 4.7a) um ca. eine Größenordnung höher. Die Sensitivität des Abstandssignals kann also durch die Verwendung der Phase wesentlich heraufgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil, der für den Einsatz des Phasensignals spricht, sind die kürzeren Antwortzeiten des Signals [Rui 97]. Zusammengekommen demonstrieren diese Ergebnisse, daß im Falle des Fasersensors die Phase zur Abstandsregelung zu bevorzugen ist.

Das entsprechende Verhalten des neuartigen AFM-Spitzen-Scherkraftsensors ist aus Abb. 4.8 ersichtlich. Das Amplitudensignal (vgl. Abb. 4.8a) geht bei der Annäherung des Sensors bis auf Null zurück. Dies entspricht einer totalen Signaländerung von bis zu $\Delta A_{tot} \cong 100 \%$. Die erreichbare Empfindlichkeit liegt mit einer maximalen Signaländerung von $(\Delta A/\Delta z)_{max} \cong 12 \%/nm$ somit im Bereich des AFM-Cantilevers und ist gegenüber dem Faser-Scherkraftsensor wesentlich verbessert.

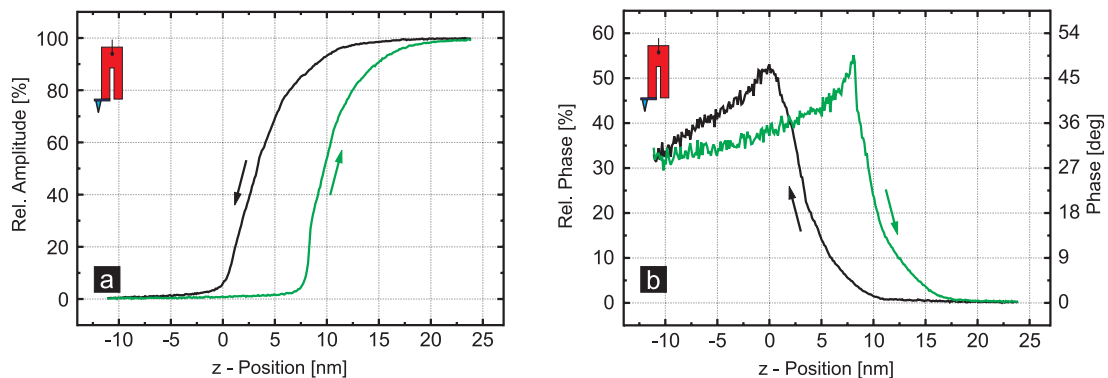


Abb. 4.8: Kraft-Abstands-Kurven eines 100kHz-Stimmgabelsensors mit AFM-Spitze. Der z-Nullpunkt bezeichnet den physischen Berührungspunkt der Spitze mit der Probenoberfläche. (a) Amplitudensignal normiert auf seinen Maximalwert, (b) Phasensignal normiert auf 90° : Ein Phasenwinkel von 90° entspricht dem maximalen Amplitudenwert der frei schwingenden AFM-Spitze.

Ein weiteres wichtiges Kennzeichen für den Verlauf der Amplitude ist die kontinuierliche Signalabnahme über den gesamten Annäherungsbereich hinweg. Im Gegensatz zu beiden oben diskutierten Sensortypen treten insbesondere keine kritischen bistabilen Regionen auf.

Das Phasensignal (vgl. Abb. 4.8b) wächst monoton bis zum mechanischen Kontaktpunkt an. Die maximale Signaländerung beträgt $(\Delta\phi/\Delta z)_{max} \cong 8 \%/nm$. Auch hier kann somit eine zum AFM-Cantilever vergleichbare Empfindlichkeit erzielt werden (vgl. Abb. 4.6a).

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so ergibt sich für den Einsatz des AFM-Spitzen-sensors in der Rasterkraftmikroskopie ein nahezu ideales Bild. Gegenüber dem im

Tapping-Modus betriebenen Standard-AFM-Cantilever fallen dabei die folgenden Vorzüge besonders ins Gewicht:

- 1) Wahlweise Verfügbarkeit von Amplituden- als auch Phasensignal für die Kraft-Abstandsmessung bei unverminderter Empfindlichkeit.
- 2) Ausgezeichnete Stabilität in der Signalgebung und somit hohe Regelzuverlässigkeit, da beide Signale über den gesamten Kraftwechselwirkungsbereich eine kontinuierlich monotone Kraft-Abstand-Abhängigkeit ohne Vorzeichenwechsel aufweisen.

Zieht man zudem in Betracht, daß die lateralen Schwingungsamplituden zur Messung der Scherkräfte größenordnungsmäßig bei nur weniger Angström liegen (vgl. Abschn. 4.2.2), der Signalabfall bei der Spitzenannäherung jedoch über einen Bereich von etwa 15 nm verläuft, so kann nahezu über den gesamten Abstandsregelbereich von einer berührungsfreien Abtastung der Probenoberfläche ausgegangen werden. In unserem konkreten Fall, d. h. mit Schwingungsamplituden von $a_{\text{Spitze}} \leq 0,5 \text{ nm}$, besitzt dieser Tatbestand zumindest für Regelabstände $\geq 1 \text{ nm}$ volle Gültigkeit, da hier schon aus rein geometrischen Überlegungen ein direkter physischer Kontakt der Spitze mit der Probenoberfläche auszuschließen ist. Der AFM-Scherkraftsensor eignet sich damit in besonderer Weise für die Abbildung von Proben im sog. Nichtkontaktregime und bietet hier vor allem hinsichtlich von Messungen unter normalen Umgebungsbedingungen einen weiteren wesentlichen Vorzug gegenüber dem Standard-AFM-Cantilever.

4.2.4. Abschätzung der Kräfte

Die Kräfte zwischen Sonde und Probe sollten grundsätzlich möglichst gering gehalten werden können, um mechanisch empfindliche Proben (z. B. weiche biologische Präparate) während des Rastervorgangs nicht zu deformieren bzw. zu beschädigen, aber auch um die vorgesehene optisch aktive Region am Spitzenapex weitestgehend zu schonen. Bei einer genaueren Bestimmung dieser Kräfte sieht man sich jedoch mit der Problematik konfrontiert, daß die physikalischen Effekte, die hinter der Scherkraftwechselwirkung stecken, bis zum heutigen Tage nicht schlüssig aufgeklärt werden konnten. In der Literatur wurden beispielsweise Wasserkontaminationsschichten auf Präparaten als Ursache diskutiert [FroF 97]. Demgegenüber stehen Hochvakuumuntersuchungen von Karrai, nach denen keinerlei Unterschied zu Messungen unter Umgebungsbedingungen festgestellt werden konnte [Kar 00]. Experimente bei denen der Amplitudenabfall mit Spitzen unterschiedlicher Größe und bei verschiedenen elektrischen Potentialen gemessen wurden, schließen ebenfalls eine Energiedissipation durch Verschiebung von in der Probe induzierten Spiegelladungen als ursächlichen Effekt weitestgehend aus.

Verschiedene Quellen legen die Vermutung nahe, daß der Abfall der Schwingungsamplitude durch das Eindringen der Spitze in den repulsiven Kraftbereich der Probe, d. h. einer Art Tapping-Effekt, zu erklären sei [GreMJ 96, Smo 98, HsuK 99]. Gerade die Untersuchungen aus den vorangegangenen Abschnitten belegen jedoch, daß auch diese Theorien mit den realen Verhältnissen kaum in Einklang zu bringen sind (zu geringe laterale Schwingungsamplituden im Vergleich zum Wechselwirkungsbe- reich der Scherkräfte).

Trotz der Unklarheiten, die bezüglich der Natur der Scherkräfte bestehen, kann zu- mindest die Größenordnung der zwischen Spitze und Probe auftretenden Kräfte näher spezifiziert werden. Den Ansatzpunkt hierzu liefert die kontinuierliche, nahezu lineare Abnahme des Amplitudensignals, die mit Verringerung des Abstands über einen weiten Bereich der Annäherungskurven von Abb. 4.7a und Abb. 4.8a abzulesen ist. Im Rah- men des in Abschn. 4.2.1 beschriebenen Schwingungsmodells bedeutet dies, daß die ursächlichen Effekte für die Scherkräfte in ihrer Wirkung näherungsweise mit viskosen Reibungseffekten gleichgesetzt werden können. Die Abschätzung der Kraftwechselwir- kung kann somit durchaus begründet auf der Grundlage einer Reibungsbewegung der Spitze parallel zur Probenoberfläche erfolgen.

Entsprechend dieser Vorstellung treten die Scherkräfte in Form zusätzlicher äußerer Zugkräfte auf, die neben der treibenden Anregungskraft in Schwingungsrichtung auf den Sensor einwirken. Ohne Scherkraftwirkung verspürt der Sensor zunächst nur die Hauptdämpfungskraft F_D bei gewissermaßen „ungehemmter“ Schwingung an Luft. Sie ist mit dem 2.Term von Glg. 4.1 vorgegeben. Im Resonanzfall gilt für den Mittelwert von F_D die Beziehung:

$$\langle F_D \rangle = m_e \cdot \gamma_0 \cdot (2/\pi) \cdot \omega_0 \cdot a_0 \quad (4.16)$$

, mit der effektiven Masse $m_e = 0,2427 \cdot \rho \cdot l \cdot w \cdot t$ ([Sar 91], vgl. Tab. 4.1 zur Definition von l , w und t im Bezug auf den jeweiligen Gabeltyp), der spezifischen Dichte $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$ für Quarz, der Dämpfungskonstante $\gamma_0 = \omega_0 / (Q\sqrt{3})$ (vgl. Glg. 4.8), der Resonanz- frequenz $\omega_0 = 2\pi \cdot f_0$ sowie der Resonanzamplitude a_0 . Damit ergibt sich bei typischen Werten von $m_e = 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$, $Q = 200 \text{ Hz}$, $f_0 \cong 100 \text{ kHz}$ und $a_0 = 0,3 \text{ nm}$ für die Haupt- dämpfungskraft eines resonant schwingenden Faserspitzensensors ein Totalbetrag von $\langle F_D \rangle_{\text{Faser}} \cong 50 \text{ nN}$.

Wird die Sensorspitze angenähert, tritt nach der Modellvorstellung ein durch die Probe hervorgerufener Reibungswiderstand auf. Auf die daraus resultierende Scherkraft F_S reagiert das Sensorsystem mit einer zusätzlichen Dämpfung $\Delta\gamma(z)$. Letztere bewirkt ihrerseits eine entsprechende Änderung der Schwingungsamplitude um $\Delta a(z)$. Die Be- ziehung zwischen $\Delta a(z)$, $\Delta\gamma(z)$ und F_S läßt sich durch die Verhältnisgleichung:

$$-\Delta a(z)/a_0 = \Delta\gamma(z)/\gamma_0 \cong \langle F_S \rangle / \langle F_D \rangle \quad (4.17)$$

beschreiben. Da das piezoelektrische Amplitudensignal proportional zur Schwingungs- amplitude ist, stellt Glg. 4.17 den direkten Zusammenhang zwischen dem Meßsignal

des Sensors und den auf ihn einwirkenden Scherkräften her. Beim Faserspitzenensor ergeben sich hieraus für eine Abnahme des Amplitudensignals um 1 % Scherkräfte im Bereich von $\langle F_S \rangle_{Faser} = 500 \text{ pN}$.

Im Falle des AFM-Spitzenensors auf Basis des Stimmgabeltyps MCS-MX1 erhält man aus Glg. 4.16 mit der effektiven Masse $m_e = 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ und bei ansonsten gleichen Parametern für die Hauptdämpfungskraft einen Wert von $\langle F_D \rangle_{AFM} \cong 6,5 \text{ nN}$. Setzt man diesen Wert wiederum in Glg. 4.17 ein, so ergibt sich für eine einprozentige Signalabnahme ein Scherkraftbetrag von $\langle F_S \rangle_{AFM} = 65 \text{ pN}$.

Diese Abschätzung zeigt, daß insbesondere beim AFM-Spitzenensor die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe sehr gering gehalten werden können. Er eignet sich deshalb insbesondere für die Abbildung mechanisch empfindlicher Proben (vgl. Abschn. 4.2.5). Ebenso kann er sehr gut als Trägerinstrument für eine optische Sonde eingesetzt werden, denn bei Scherkräften im Piconewtonbereich kann jedwede Beschädigung einer aus Festkörpermateriale aufgebauten Spitze ausgeschlossen werden.

4.2.5. Abbildungsverhalten des AFM-Stimmgabelsensors

Zur Untersuchung der Abbildungseigenschaften des AFM-Stimmgabelsensors wurden verschiedene anorganische und organische Testpräparate unter Verwendung beider Regelsignale abgebildet. In Abb. 4.9a ist das topographische Scherkraftbild der bereits bekannten Aluminiumstruktur auf Glas (vgl. Abb. 3.3.) zu sehen, für dessen Aufnahme die Amplitude als Regelsignal verwendet wurde. Aus der Analyse des Querschnitts geht hervor, daß die erreichte laterale Auflösung mit der eines herkömmlichen AFM-Cantilevers vergleichbar ist. Die 30 nm hohen Al-Strukturen heben sich deutlich aus dem Rauschen des Amplitudensignals ($\pm 2 \text{ nm}$) heraus, durch das die Z-Auflösung im Bild auf ca. 4 nm begrenzt wird.

Ein Beispiel für die besonders schonende Abtastung der Probenoberfläche durch den AFM-Scherkraftsensor ist mit Abb. 4.9b gegeben. Das unter Phasenregelung aufgenommene Bild zeigt Plasmid-DNA präpariert auf einer Glimmeroberfläche. Unmittelbar vor der Aufnahme des Bildes war die Probe bereits in einer Serie von 20 aufeinanderfolgenden Scans abgerastert worden, wobei der abgetastete Bereich auf der Probe immer identisch zum Bildausschnitt in Abb. 4.9b gehalten wurde. Obwohl die weichen Plasmide äußerst fragil sind und sie wegen ihrer nur schwachen Bindung ans Substrat quasi „lose“ auf der Glimmeroberfläche liegen, ist es im Verlauf des Experiments nicht zu Verschiebungen oder gar zur Zerstörung der organischen Makromoleküle gekommen. Daraus läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß das Abtasten dieser empfindlichen Probe unter sehr geringer Krafteinwirkung, d. h. ohne direkten physischen Kontakt zur Probenoberfläche erfolgt sein muß (vgl. Abschn. 4.2.4).

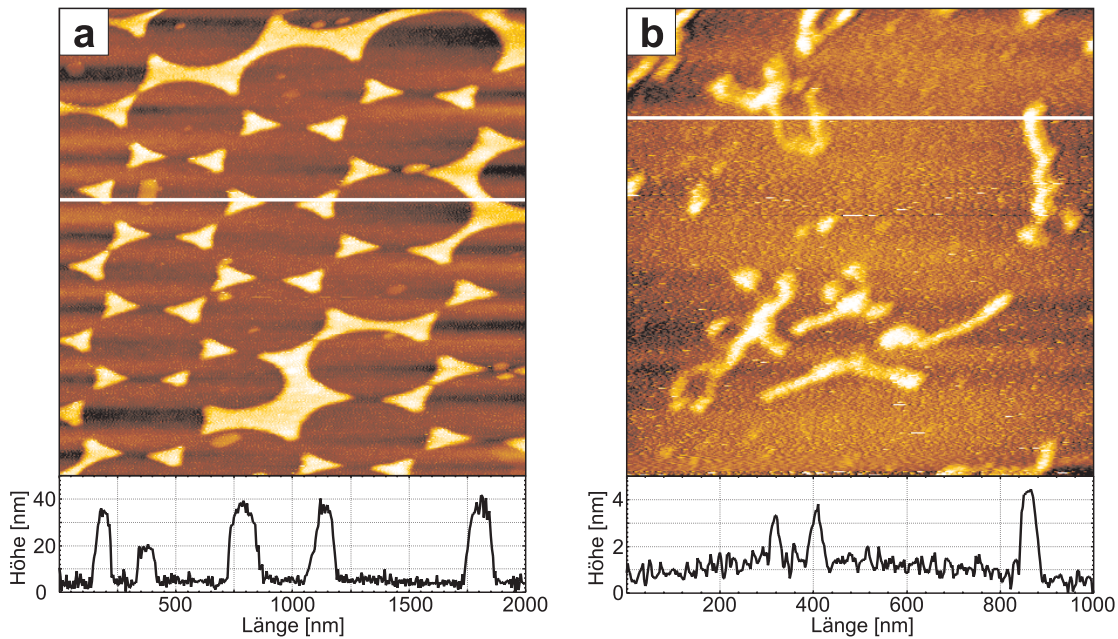


Abb. 4.9: Kraftmikroskopische Bilder von anorganischen und organischen Testpräparaten. Die Aufnahme erfolgte mit einem AFM-Spitzen-Scherkraftsensor unter Verwendung unterschiedlicher Regelsignale. Die weißen Linien markieren den Querschnitt in den Diagrammen unterhalb der Bilder. (a) Topographisches Amplitudenbild einer Schattenmaske von Latexkugeln ($\varnothing 450 \text{ nm}$) bestehend aus einer 30 nm hohen Aluminiumschicht auf Glas. (b) Topographisches Phasenbild von Plasmid DNA (PUC8) auf Glimmer.

Neben der sehr guten Eignung des AFM-Scherkraftsensors zur Abbildung von biologischen Proben unter normalen Umgebungsbedingungen, läßt sich aus Abb. 4.9b noch eine weitere sehr wichtige Eigenschaft des Sensors ablesen. Ein Einzelstrang der abgebildeten Makromoleküle besitzt einen Durchmesser von ca. 2 nm . Details dieser Größenordnung wären bei Verwendung der Amplitudenregelung im Signalrauschen untergegangen (vgl. Abb. 4.9a). Im Querschnitt von Abb. 4.9b gibt es jedoch keinerlei Anzeichen für eine Limitierung der Z-Auflösung durch ein Rauschen des Phasensignals. Dies verdeutlicht, daß durch Einsatz der Phase das Signal-Rausch-Verhältnis für die Abstandsregelung wesentlich verbessert werden kann.

Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 4.10 bestätigt. Sie zeigt das Phasen- und das Amplitudenbild von Mehrfachstufen auf einer frisch gespaltenen Graphitoberfläche (HOPG). Beide Bilder wurden simultan aufgenommen, wobei, wie schon bei Abb. 4.9b, das Phasensignal für die Abstandsregelung eingesetzt wurde. Deshalb liefert es uns in Abb. 4.10a die topographische Information über die Probe. Im unteren Teil des Bildes ist eine Graphitstufe erkennbar (Pfeil), für deren Höhe sich aus dem Querschnitt ein Wert von $0,7 \pm 0,1 \text{ nm}$ ablesen läßt. Dieser Meßwert steht in guter Übereinstimmung zur Höhe einer Graphit-Doppelstufe, denn Literaturangaben zufolge liegt der theoretische Wert für die Dicke einer Graphit-Doppelschicht bei $0,669 \text{ nm}$ [Wea 89].

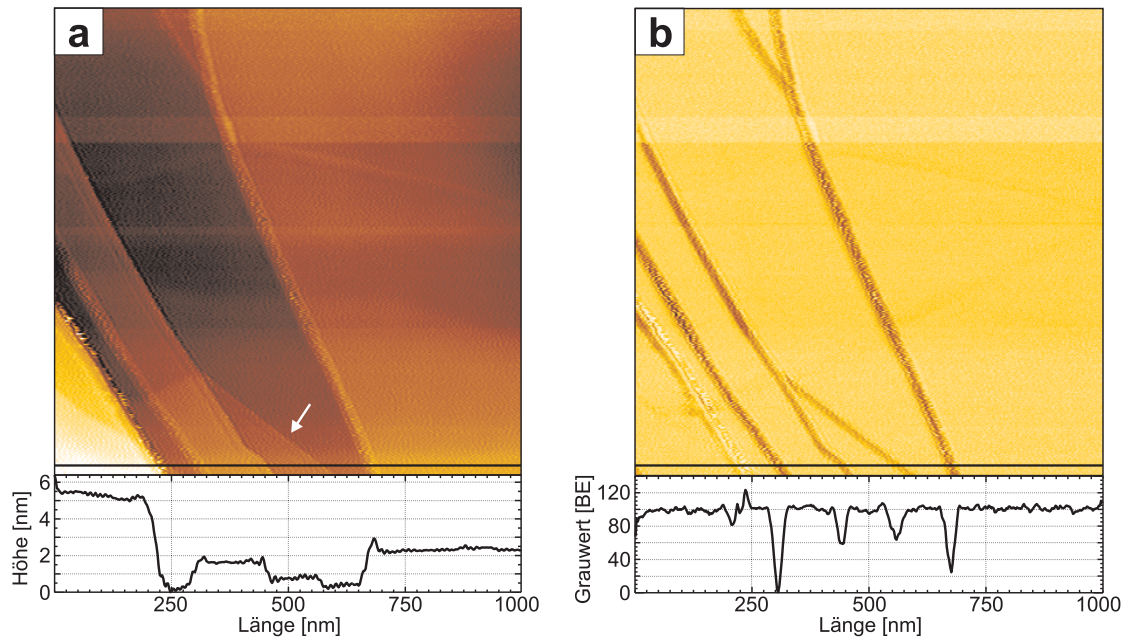


Abb. 4.10: Kraftmikroskopische Bilder von Mehrfachstufen auf einer Graphitoberfläche (HOPG). Die Aufnahme erfolgte mit einem AFM-Spitzen-Scherkraftsensor unter Phasenregelung. Die schwarzen Linien markieren den Querschnitt in den Diagrammen unterhalb der Bilder. (a) Topographisches Phasenbild: Der Pfeil kennzeichnet eine Graphit-Doppelstufe. (b) Parallel Bild a aufgenommenes Amplitudenbild.

Aus Abb. 4.10b wird deutlich, daß die Amplitude insbesondere auf starke Änderungen in der Topographie der Probe reagiert. Die Graphitstufen werden dadurch verstärkt wiedergegeben. Der Kontrast ist damit ähnlich wie im Fehlerbild des zur Regelung benutzten Phasensignals.

Entsprechend der Fehlerangabe bei der Ausmessung der Doppelstufe war die topographische Höhenauflösung im Experiment auf ca. $0,2 \text{ nm}$ limitiert. Diese Begrenzung wurde jedoch auch hier nicht durch den Kraftsensor selbst (d. h. durch das Rauschen des Phasensignals) verursacht, sondern durch die limitierte Stellelektronik des rastermikroskopischen Aufbaus.

Unter der Voraussetzung, daß Scherkräfte auch auf atomarer Skala wirksam sind, ist mit dem AFM-Stimmgabelsensor somit durchaus atomare Auflösung erreichbar. Notwendig wäre hierzu allerdings eine Meßelektronik, die auf Höchstauflösungen ausgelegt ist. Das Nutzsignal der Stimmgabel könnte so selbst bei Schwingungsamplituden im Subangströmbereich effektiv ausgewertet werden.

4.3. Industrielle Fertigung von AFM-Stimmgabelsensoren

Eine generelle Grundvoraussetzung für den verbreiteten Einsatz von Stimmgabelsensoren in der Praxis ist die Entwicklung ähnlich kostengünstiger Fertigungsverfahren wie im Falle der Cantileversensoren. In diesem Abschnitt wird deshalb eine neue technologische Prozeßabfolge vorgestellt, durch die der AFM-Stimmgabelsensor im industriellen Maßstab auf der Basis von epitaktisch aufgewachsenen Spitzen (vgl. Abschn. 3.3, Abb. 3.4b) realisiert werden kann. Die Erarbeitung der einzelnen Verfahrensschritte erfolgte in Zusammenarbeit mit der Universität der Bundeswehr München.

Den Ausgangspunkt für die Prozeßführung bilden n^+ -dotierte Waferscheiben mit p^+ -dotierten Siliziumspitzen in perfekter $\{111\}$ -Oberflächengeometrie (vgl. Abb. 4.11 links). Diese Wafer wurden an der Universität der Bundeswehr mit einem Molekularstrahlepitaxieverfahren prozessiert, bei dem die Spitzen durch Mikroschattenmasken hindurch einkristallin aufgewachsen werden [Eis 95].

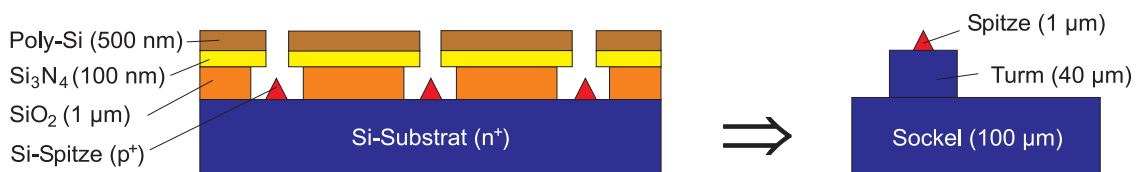


Abb. 4.11: Strukturierung von AFM-Sensorchips mit epitaktisch aufgewachsenen Spitzen. Links: Schematische Darstellung der Waferscheibe mit Schattenmaskierung – die Siliziumspitzen werden im MBE-Verfahren durch die Mikromaske hindurch aufgewachsen. Rechts: Skizze des vereinzelt Spitzenchips. Der Krümmungsradius am Spitzenapex ist $< 5\text{ nm}$.

Will man die aufgewachsenen Siliziumspitzen an Stimmgabeln anbringen, ist es notwendig, sie in Form spezieller Spitzenchips aus dem Wafer heraus zu vereinzeln (vgl. Abb. 4.11 rechts). Dabei muß der Chip den geometrischen Erfordernissen des AFM-Scherkraftsensors optimal angepaßt werden. Dies bedeutet zum einen, daß die ca. $1\ \mu m$ hohe Siliziumspitze auf einem Turm zu exponieren ist. Erst dadurch kann ein problemloses Annähern des Sensors an die Probe und die Möglichkeit der Abtastung von Proben mit großer Oberflächenrauheit gewährleistet werden. Andererseits muß der Sockel des AFM-Sensorchips in seiner Größe auf die Stirnseite des Gabelarms (Gabeltyp: MCS-MX1, vgl. Tab. 4.1 zur Definition der Stirnseitenfläche $w \cdot t$) zugeschnitten sein, um dort problemlos festgeklebt werden zu können. Um eine einfache Handhabung für diesen Montageschritt zu ermöglichen, muß zudem eine dünne Brücke als Halterung für die vereinzelt Spitzenchips zum Wafersubstrat aufrecht erhalten werden.

Entsprechend dieser Vorgaben wurde die nachfolgend beschriebene, 4-stufige technologische Prozeßabfolge entwickelt:

1. Schattenmaske entfernen:

Hier werden die gewachsenen Spitzen, die sich anfangs in einem Hohlraum unter den Nitridschattenmasken befinden, durch Zurückätzen des Oxid/Nitrid/Polysilizium-Schichtstapels freigelegt (vgl. Abb. 4.11 links). Zum Schutz der Siliziumspitzen werden die Hohlräume bei diesem Verfahrensschritt zunächst durch mehrmaliges Aufschleudern von Photolack aufgefüllt. Dabei bildet sich auf dem Polysilizium eine ganzflächige Lackschicht, die nach dem Aushärten im Trockenofen mit einem CF_4 -Plasma trockenchemisch zurückgeätzt wird.

Zum Entfernen der Polysilizium- und Nitridschichten wird ein SF_6 -Plasmaätzer benutzt, der Silizium ca. sechs mal schneller als Photolack ätzt. Wegen diesem hohen Ätzratenverhältnis bleiben die Spitzen durch die Lackschicht im Hohlraum geschützt. Abschließend wird das Siliziumoxid mit Flußsäure geätzt und der restliche Photolack entfernt. Die Siliziumspitzen stehen jetzt frei auf der Waferoberfläche.

2. Ätzen des Turmes:

Zur Herstellung des Turmes, auf dem die gewachsene Spitze exponiert stehen soll, wird das Substrat mit SU-8 belackt. SU-8 ist ein spezieller Photolack aus der Mikrosystemtechnik, der sich durch steile Kanten, große mögliche Aspektverhältnisse und hohe Ätzbeständigkeit auszeichnet. Durch den anschließenden Photolithographieschritt wird eine Lackstruktur mit einem Durchmesser von $40\ \mu\text{m}$ definiert, in deren Zentrum sich die Siliziumspitze befindet. Der Turm wird trockenchemisch mit einem SF_6 -Plasma prozeß geätzt. Bei einem Verhältnis der Ätztiefe zur lateralen Unterätzung von 2:1 kann eine Höhe des Turmes von bis zu $40\ \mu\text{m}$ erzielt werden (vgl. Abb. 4.12a).

3. Ätzen des Sockels:

Für die Photolithographie zur Sockelätzung wird ebenfalls SU-8 verwendet. Da auf dem Substrat durch die vorangegangene Turmätzung schon eine erhebliche Topographie vorhanden ist, kann der Lack allerdings nicht aufgeschleudert werden. Für diese Art von vorstrukturierten Substraten ist eigens eine spezielle Sprühbelackung entwickelt worden.

Zur Strukturierung des Sockels wird ein trockenchemischer SF_6 -Ätzprozeß mit hoher Plasmaleistung eingesetzt. Limitiert wird die Sockelhöhe durch die Dicke der Schutzbedeckung aus Photolack auf der Turmspitze. Wegen der exponierten Position der Spitze auf dem Turm und den Fließeigenschaften des Photolackes ist die Lackschicht über der Spitze dünner als auf dem ebenen Substrat. Die maximal erreichbare Sockelhöhe, ohne die Spitzen zu gefährden, liegt bei $100\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 4.12b).

4. Rückätzen der Substratunterseite:

Unter dem geätzten Sockel ist das Substrat jetzt noch $240\ \mu\text{m}$ dick. Um den Sockel freizulegen, wird das Substrat großflächig von der Rückseite her geätzt. Zuvor muß die Vorderseite zum Schutz gegen unerwünschte Verätzungen wieder mit SU-8 Photolack abgedeckt werden. Es kommt der gleiche Ätzprozeß wie bei der Sockelätzung zum Einsatz. Ist der Durchbruch erreicht, so ist der Sockel nur noch über einen dünnen Haltesteg mit dem Substrat verbunden (vgl. Abb. 4.12c). Der SU-8 Photolack wird mit Caro'scher Säure aufgelöst.

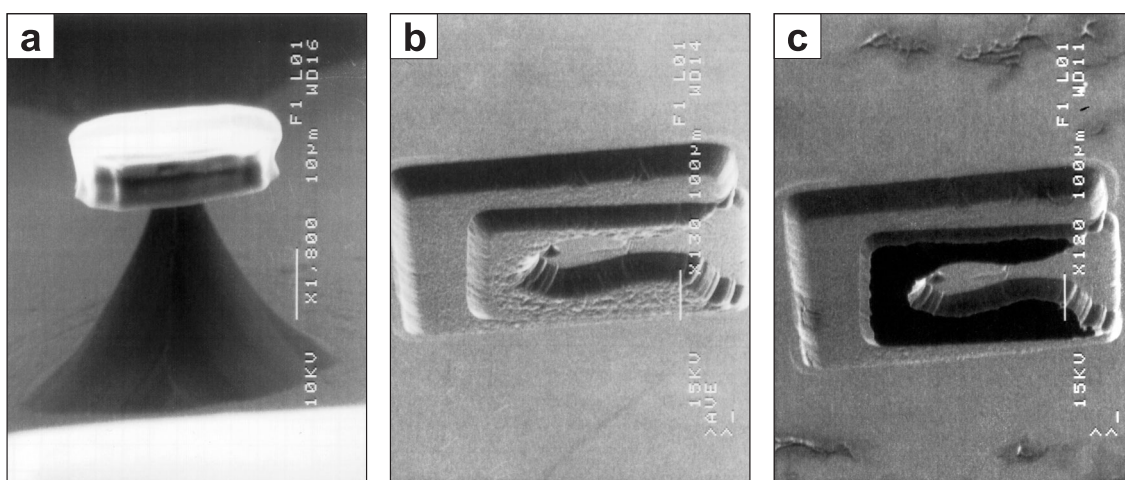


Abb. 4.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des AFM-Spitzenchips in einzelnen Fertigungsstufen. (a) Turmstruktur mit einer Höhe von $30\ \mu\text{m}$ unmittelbar nach dem Exponieren. Oben auf dem Turm sitzt die noch in ihre Lackschutzschicht eingebettete ca. $1\ \mu\text{m}$ hohe Si-Spitze. (b) Sensorstruktur nach dem Sockelätzen. Auf dem $100\ \mu\text{m}$ hohen Sockel sitzt der Turm mit der Spitze. Die Verjüngung nach rechts bildet einen Steg, der den Sockel im Wafer halten soll. (c) Sensorstruktur nach Abschluß des Vereinzelungsprozesses. Der von der Waferrückseite geätzte Durchbruch stellt Sockel und Haltesteg vollständig frei. Die gewachsene Spitze auf dem Turm wird im Bild nicht aufgelöst.

Nach Abschluß des vierten Prozeßschrittes kann der Spitzenchip problemlos mit der Rückseite des Sockels an die Stimmgabel geklebt und nach dem Aushärten des Klebers aus dem Wafer gebrochen werden. Man erhält damit einen AFM-Spitzen-Scherkraftsensor mit den gleichen dynamischen Meßeigenschaften wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben.

Der Vorteil dieses Fertigungsverfahrens liegt nicht nur in der parallelen Herstellung der Spitzenchips, sondern auch darin, daß es die Parallelisierung der Chipmontage an die Stimmgabel ermöglicht. Darüber hinaus haben die epitaktisch aufgewachsenen Spitzen qualitative Vorteile gegenüber den herkömmlichen AFM-Cantileverspitzen, die in einem Ätzverfahren strukturiert werden. Beispielsweise besitzen sie im Gegensatz zu

den Cantileverspitzen durch ihre nahezu defektfreie $\{111\}$ -Oberflächengeometrie exakt definierte, sehr glatte Facetten. Zudem sind MBE-Spitzen besonders stabil, denn durch ihre geometrische Idealkonformation wird ein Minimum an Oberflächenspannungen garantiert. Ihr Krümmungsradius am Spitzenapex liegt aufgrund des selbstdefinierenden Aufwuchsprozesses in jedem Fall unterhalb von 5 nm.

4.4. Fazit

Der neuartige AFM-Scherkraftsensor auf Basis der 100kHz-Stimmgabeln bietet sowohl für die Realisierung eines optischen PSi-Sensors als auch für den direkten Einsatz in der Kraftmikroskopie eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften. Besonders hervorzuheben sind dabei:

- Nichtoptisches Kraftdetektionsverfahren:
Im Vergleich zum herkömmlichen AFM-Cantilever ist der Sensor leichter zu handhaben, denn eine Justage optischer Detektionskomponenten zur Gewinnung des Kraftsignals entfällt. Wird der Sensor als Trägerinstrument für eine optische Sonde eingesetzt, so werden unerwünschte Streulichteinflüsse auf das SNOM-Signal vermieden.
- Hohe Sensitivität bei gleichzeitig großer Bandbreite:
Empfindlichkeit und Geschwindigkeit in der Signalgebung können über die Einstellung des Q-Faktors bei der Sensorpräparation sehr genau kontrolliert werden. Durch Einführung der 100kHz-Meßtechnik konnte die Rastergeschwindigkeit gegenüber den herkömmlichen 33kHz-Stimmgabelsensoren bei vergleichbarer Empfindlichkeit um den Faktor 3 gesteigert werden. Damit bestehen keine Empfindlichkeits- und Geschwindigkeitsnachteile gegenüber einem im Tapping-Modus betriebenen Cantileversensor.
- Hohe Stabilität des Amplituden- wie auch des Phasensignals:
Der AFM-Scherkraftsensor besitzt aufgrund seines wohldefinierten Schwingungsverhaltens über den gesamten Z-Interaktionsbereich Spitze/Probe eine sehr hohe Stabilität bei beiden Regelsignalen. Damit bietet er einen wertvollen Vorteil gegenüber dem im Tapping-Modus betriebenen AFM-Cantilever, denn hier müssen beim Amplitudensignal Bistabilitäten in Kauf genommen werden, während das Phasensignal für eine Abstandsregelung völlig untauglich ist.
- Hohes laterales Auflösungspotential:
Für die Abbildung können laterale Schwingungsamplituden bis in atomare Grö-

ßenordnungen verwendet werden. Deshalb kann ein zum AFM-Cantilever vergleichbares Auflösungsvermögen erzielt werden.

- **Berührungsfreie Abtastung und geringe Kraftwechselwirkung:**
Mit dem AFM-Scherkraftsensor kann die Kraftmessung über nahezu den gesamten Z-Regelbereich im sog. „Real Noncontact“ erfolgen. Hierin ist er dem im Tapping-Modus betriebenen AFM-Cantilever überlegen, da bei diesem der Regelbereich für ein absolut berührungsfreies Abtasten der Probenoberfläche zumindest an Luft stark eingeschränkt ist. Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe können dementsprechend gering im Bereich zwischen 10 – 100 pN gehalten werden.

In der Summe könnten die speziellen Vorzüge des AFM-Scherkraftsensors schon sehr bald dazu führen, daß die Scherkraftmethode im Bereich der kontaktlosen Rasterkraftmikroskopie zu einer Standardprozedur avanciert. Hierfür spricht vor allem auch die Tatsache, daß der AFM-Scherkraftsensor mit der von uns entwickelten Strukturierungsmethode vergleichbar zum AFM-Cantilever in einem industriellen Großverfahren hergestellt werden kann. Da die ausgeübten Kräfte auf die Probe sehr klein sind, kann der AFM-Scherkraftsensor besonders gut für die Rastermikroskopie an weichen biologischen Proben eingesetzt werden. Dabei wird die Phase als Regelsignal gewöhnlich zu bevorzugen sein, da sie die schnellere Signalantwort und einen besseren Rauschabstand liefert. Unter Umständen kann jedoch auch die Regelung auf das Amplitudensignal von Vorteil sein, denn so können über das Phasensignal zusätzliche wertvolle Informationen von der zu untersuchende Probe gewonnen werden – z. B. in Experimenten, wo es um die Untersuchung von chemischen Eigenschaften einer Probe geht [StaM 99]. Es besteht damit die Möglichkeit eines Vergleichs zwischen diesem neuen Detektionsmechanismus zur Gewinnung von Phaseninformationen und dem herkömmlichen AFM-Phasenabbildungsverfahren [Mag 97, StaRW 99].

Für die optische PSi-Sonde stellt der AFM-Scherkraftsensor ein nahezu ideales Trägerinstrument dar. Ihre Implementierung kann bei der in Abschn. 4.3 beschriebenen industriellen Fertigungsweise unmittelbar im Anschluß an den Vereinzelungsprozeß noch auf dem Wafer und damit ebenfalls im Parallelverfahren erfolgen. Die hierzu untersuchten bzw. weiterentwickelten Verfahren sollen in den folgenden beiden Kapiteln näher vorgestellt werden.

5. Verfahren zur lokalen Formierung von porösem Silizium

*Aus der Diskussion des Nahfeldprinzips in Abschn. 2.1.2. geht hervor, daß für die Funktionsfähigkeit einer optischen Nahfeldsonde deren geometrische Ausdehnung von entscheidender Bedeutung ist. Die Ausdehnung sollte den Wert von $\lambda/2$ nicht überschreiten, wenn man Nahfeldauflösung erreichen will (λ bezeichnet die Wellenlänge des Lichts mit dem beobachtet wird). Im Falle unserer P*PSi*-Nahfeldsonden bedeutet dies, daß die poröse Siliziumregion am Apex der Sensorspitze nicht größer als 250 nm sein darf. Praktisch gesehen ist jedoch ein noch um einiges erhöhter Miniaturisierungsgrad der P*PSi*-Region gefragt. Dies zeigt sich bereits anhand eines einfachen Vergleiches zu den in Abschn. 2.1.3. vorgestellten herkömmlichen Sondekonzep^tten. Es ergibt sich damit die Notwendigkeit eines Verfahrens, mit dem poröses Silizium auf einer Größenskala von 100 nm und darunter definiert und reproduzierbar hergestellt bzw. strukturiert werden kann.*

Auf der Suche danach, wurden zwei grundsätzlich verschiedene technologische Ansätze zum Ätzen von Silizium näher untersucht. Es handelte sich hierbei zum einen um das reaktive Ionenätzen in einem fluorhaltigen Plasma (sog. Trockenätzen) und zum anderen um das elektrochemische Ätzen in HF-Säure (sog. Naßätzen). Die speziellen geometrischen Anforderungen an die geplante optische Nahfeldsonde spielen in diesem Kapitel zunächst nur eine untergeordnete Rolle, d. h. die hier beschriebenen Untersuchungen erfolgten ausschließlich an planaren, zum Teil vorstrukturierten Siliziumproben, mit der Zielstellung, ein möglichst kleines optisch aktives Gebiet aus porösem Silizium herzustellen.

5.1. Lokales reaktives Ionenätzen von Silizium in Fluorplasma

Ätzen in CF₄- bzw. SF₆-Plasma ist in der Halbleiterbauelementherstellung ein häufig angewandtes Verfahren zum Abtrag und damit zur makroskopischen Strukturierung

von Silizium. Weiterhin ist bekannt, daß durch den Ätzbvorgang in einem solchen fluorhaltigen Plasma neben dem Abtrag auch eine Aufräuhung der angegriffenen Siliziumoberfläche auf Mikrometerskala einhergeht. Wir sind deshalb in den hier beschriebenen Untersuchungen der Frage nachgegangen, ob es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, mit einem Ätzbvorgang in Fluorplasma eine Nanoporosität an der Siliziumoberfläche hervorzurufen und somit lumineszierendes poröses Silizium zu erhalten.

Bei der für die Trockenätzversuche verwendeten Plasmaätzenanlage lag ein besonderes Augenmerk auf dem Ätzaufbau innerhalb des Reaktors. Abbildung 5.1 zeigt die beiden hierbei verwendeten experimentellen Grundanordnungen schematisch dargestellt. Die Positionierung der Probe erfolgte jeweils unmittelbar zwischen den Plasmaelektroden. Mit Ausnahme der Anode in Abb. 5.1b konnte der Abstand aller Elektroden zur Probe frei variiert werden. Ziel war es, die elektrischen sowie geometrischen Randbedingungen im Reaktor denen beim herkömmlichen elektrochemischen Planarätzen weitestgehend anzunähern (vgl. Abschn. 2.2.4). Insbesondere waren die Verhältnisse für beide Versuchsanordnungen so abgestimmt, daß sich das Plasma nur über die Siliziumprobe hinweg zwischen den Elektroden ausbilden konnte. Vergleichbar zum elektrochemischen Ätzen war somit garantiert, daß der gesamte im Plasma erzeugte elektrische Stromfluß immer durch die zu ätzende Probe geführt wurde. Auch was die Einstrahlung von Licht während des Ätzbvorgangs anging (für n-dotiertes Silizium), konnte von vergleichbaren Bedingungen zum elektrochemischen Ätzen ausgegangen werden, da das Plasma die Probe in allen Versuchen zumindest anodenseitig im sichtbaren Spektralbereich beleuchtete.

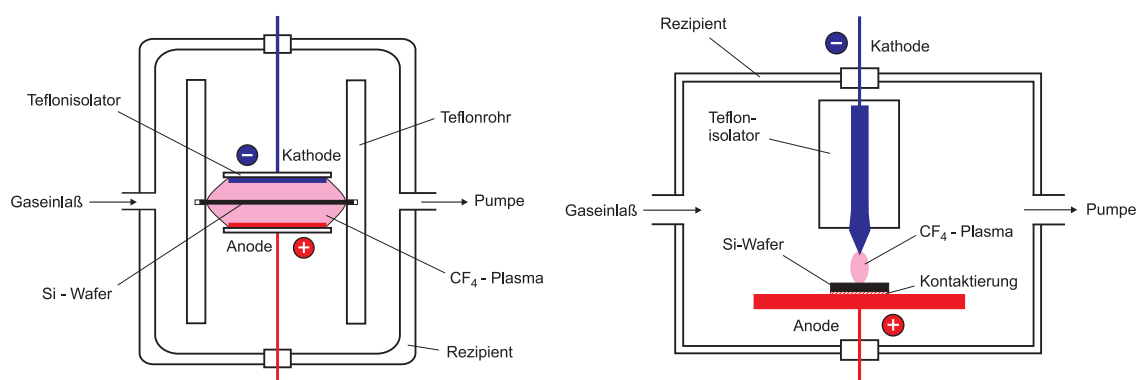


Abb. 5.1: Reaktoraufbauten zum Trockenätzen. (a) Versuchsanordnung für planares reaktives Ionenätzen von porösem Silizium. Die Plasmaanordnung bildet die geometrischen und elektrischen Randbedingungen des herkömmlichen Naßätzens in der Zweikammerzelle weitgehend nach (vgl. Abb. 2.3). Die Probe liegt auf einem schwimmenden Potential zwischen beiden Elektroden. Das Plasma wird beidseitig des Si-Wafers ausgebildet. Der gesamte Stromfluß zwischen den Elektroden wird durch das Plasma hindurch über den Wafer geführt. (b) Modifizierte Versuchsanordnung zum reaktiven Funkenätzen mit Spitzenelektrode. Durch die Fokussierung des Plasmas und die Möglichkeit, die Spitzenelektrode genau zu justieren, kann der Ätzprozeß lokal begrenzt werden.

Mit beiden Anordnungen wurden eine Vielzahl von Versuchsreihen durchgeführt. Zur Erzeugung des Plasmas diente in allen Fällen eine stabilisierte Gleichspannungsquelle von 1000 V mit einer Leistungsabgabe von bis zu 150 W . Damit konnte der elektrische Stromfluß durch das Plasma auf maximal 150 mA eingestellt werden. Neben dem elektrischen Plasmastrom, d. h. der ins Plasma eingekoppelten Leistung, wurden in den Versuchsreihen die folgenden weiteren Parameter innerhalb der angegebenen Grenzwerte systematisch variiert (vgl. hierzu [Dar 99]):

- Gasdruck im Reaktor: $p = 0,01 - 2\text{ mBar}$
- Elektrischer Plasmastrom: $I = 0 - 100\text{ mA}$
- Elektrodenabstand zur Probe: $d = 0 - 2\text{ cm}$
(für beide Plasmaelektroden unabhängig voneinander einstellbar)
- Ätzdauer: $t = 0 - 60\text{ min}$
- Dotierung der Si-Probe: p^+, n^+
- elektrischer Widerstand der Si-Probe: $R = 0,01 - 50\ \Omega\text{cm}$
- Prozeßgas: $\text{CF}_4, \text{SF}_6, \text{CHF}_3$.

Die ersten Versuche wurden zum planaren Ätzen von ganzen Siliziumwafern (vgl. Abb. 5.1a) in CF_4 -Plasma durchgeführt. Durch den Einsatz der Plattenelektroden wurde ein nahezu homogenes Plasma erzeugt. Eine weitere Besonderheit der experimentellen Anordnung war hier, daß die Siliziumprobe elektrisch betrachtet, gewissermaßen als dritte Elektrode, auf einem schwimmenden Potential zwischen den festgelegten Potentialen der beiden Plasmaelektroden lag. Das Plasma selbst zerfiel in zwei Teile, die unabhängig voneinander betrachtet werden konnten. Für den kathodenseitig ausgebildeten Teil des Plasmas stellte die Siliziumprobe die Anode dar. Im umgekehrten Fall des anodenseitigen Plasmateils diente die Siliziumprobe als Kathode.

Trotz einer breiten Abdeckung des Parameterraumes mit unseren Versuchsreihen konnte im Ergebnis dieser Experimente die Entstehung von nanoporösem Silizium nicht nachgewiesen werden. Zwar wurde das Silizium je nach Wahl der Versuchsparameter mehr oder weniger stark angegriffen, die Ausbildung einer lumineszenten Siliziumschicht konnte jedoch nicht beobachtet werden. In der Regel fand der aus der Fachliteratur bekannte isotrope Abtrag an Siliziumoberfläche statt, verbunden mit einer makroskopischen Aufrauung der Oberfläche auf Mikrometerskala. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der planar angeätzten Proben zeigten in einigen Fällen, neben dieser makroskopischen Aufrauung, unkorrelierte Substrukturen, die allerdings die Größenordnung von 100 nm nicht unterschritten. Bei beiden Strukturformen handelte es sich um eine reine Oberflächeneigenschaft, d. h. eine nennenswerte Ausbil-

dung von ausgedünnten Schichten in die Tiefe des Materials konnte nicht beobachtet werden.

Die Verwendung einer Spitzenelektrode nach Abb. 5.1b, ebenfalls in CF_4 -Plasma, führte zu lokal angeätzten Proben. Im Unterschied zur Anordnung in Abb. 5.1a stand hier die Probe über eine aufgedampfte Goldschicht mit der Anode in direktem elektrischen und mechanischen Kontakt.

Durch die Fokussierung des Plasmas ergaben sich hier nach außen hin abklingende konzentrische Ringstrukturen, deren Zentrum kraterförmig ausgebildet war. Der Durchmesser des Kraters im Zentrum wurde im wesentlichen vom Spitzenradius der Elektrode bestimmt. Anzahl und Ausprägung der Ringe korrelierten stark mit der ins Plasma eingekoppelten Leistung. Ihre Anordnung entsprach der beobachteten Dichteverteilung des Plasmafeldes um die Elektrode herum.

Solange durch eine moderate Parameterwahl für stabile Plasmabedingungen gesorgt war, führte der Ätzprozeß mit Spitzenelektroden auf Mikro- bzw. Nanometerskala zu ähnlichen Oberflächenstrukturen wie beim planaren Ätzen. Die Erzeugung von lumineszentes porösem Silizium konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Anders verhielt sich der Fall, wenn man zu extremen Werten für Gasdruck ($p > 1 \text{ mBar}$), elektrischen Plasmastrom ($I > 10 \text{ mA}$) und Abstand Probe/Elektrode ($d < 5 \text{ mm}$) ging. Diese Parametereinstellungen führten durch die Spitzenelektrode begünstigt zu Funkenentladungen innerhalb des Plasmas.

Abbildung 5.2 zeigt typische Ergebnisse eines im Bereich der Funkenentladung geführten Ätzprozesses ($p = 1 \text{ mBar}$, $I = 15 \text{ mA}$, $d = 0,5 \text{ mm}$, $t = 350 \text{ s}$, n-dotiert, $R = 5 \text{ } \Omega\text{cm}$, CF_4). Im Bild 5.2a sieht man zunächst in einer lichtmikroskopischen Dunkelfeldaufnahme die kreisförmig ausgebildete Kraterstruktur über der sich die negative Spitzenelektrode während des Ätzvorgangs befand. Während das Innere des Kraters nach Ätzversuchen mit geringeren Leistungsdichten und stabilen Plasmabedingungen auf dieser Skala absolut glattpoliert (d. h. dunkel) erschien, läßt sich hier eine starke unregelmäßige Erosion der Oberfläche erkennen, hervorgerufen durch die extrem hohe, jedoch örtlich äußerst inhomogen verteilte Leistungsdichte in dem Funkenplasma.

Zum Teil scheinen die entstandenen Strukturen aber auch auf Ausfällungen chemischer Verbindungen aus dem Plasma heraus zurückzuführen zu sein. In der Lumineszenzaufnahme des Kraters (vgl. Abb. 5.2b) sieht man, daß vornehmlich der Rand des Kraters stark leuchtet. Das Spektrum dieser Lumineszenzerscheinung zeigte einen kontinuierlichen Peak, dessen Peakwellenlänge im grünen Bereich bei ca. 550 nm lag. Wegen der relativ schwachen Intensität der grünen Lumineszenz, aber auch aufgrund von Lage und Form der hier gemessenen Spektren, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei dem lumineszierenden Material um Ablagerungen von Polymerverbindungen handelt, die bei den hohen Leistungsdichten im Plasma entstanden sein könnten.

Neben den grün lumineszierenden Strukturen am Kraterrand wurden bei den Funkenätzexperimenten aber auch immer wieder rot lumineszierende Strukturen beobachtet, die mit der Entstehung von porösem Silizium in Zusammenhang gebracht werden

können. Diese traten zumeist an Partikeln auf, die offenbar während des Ätzvorgangs aus der Siliziumoberfläche herausgelöst wurden und in unmittelbarer Umgebung der Ätzstelle zu finden waren.

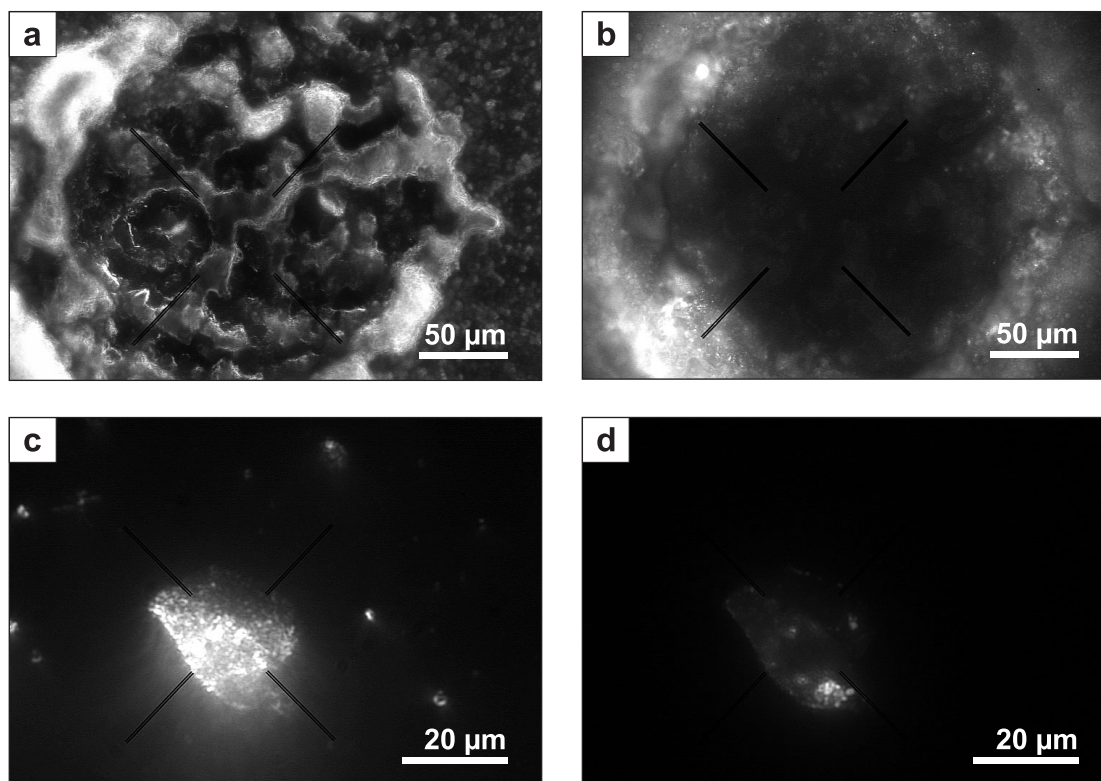


Abb. 5.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer in CF_4 -Gas unter Funkenentladung geätzten Siliziumprobe. (a) Dunkelfeldbild der Kraterstruktur im Zentrum der Ätzstelle. (b) Lumineszenzbild der Kraterstruktur aus Bild a (gleicher Bildausschnitt, Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$, Lumineszenz: grün). (c) Dunkelfeldbild eines während des Ätzvorgangs aus dem Bulkmaterial herausgelösten Siliziumteilchens. (d) Lumineszenzaufnahme des Siliziumteilchens aus Bild c (gleicher Bildausschnitt, Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$, Lumineszenz: rot).

Abbildung 5.2c zeigt die lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme eines solchen Partikels. Mit einem Durchmesser von ca. $30 \mu\text{m}$ gehörte es eher zu den größeren Partikeln, an denen rote Lumineszenz beobachtet wurde. Es fand sich direkt neben den in Abb. 5.2a bzw. 5.2b abgebildetem Krater. Im Lumineszenzbild (vgl. Abb. 5.2d) zeigen sich an der Oberfläche des Partikels eine Vielzahl von Emissionszentren. Kleinere Partikel mit roter Lumineszenz, die in wiederholten Versuchen bedeutend häufiger beobachtet wurden, leuchteten in der Regel aus ihrem Gesamtvolumen heraus.

Die begründete Annahme, daß es sich bei den rot lumineszierenden Strukturen um poröses Silizium handelt, ergab sich nicht nur aus dem mit bloßem Auge beobachteten Farbeindruck. Auch die Ausstrahlung des Lumineszenzlichts aus besonders leuchtstar-

ken Emissionszentren heraus, ist für poröses Silizium typisch. Weiterhin zeigten die spektralen Untersuchungen der roten Lumineszenz einen kontinuierlichen Peak, der in Form und Lage (Peakwellenlänge ca. 620 nm) dem typischen Spektrum von porösem Silizium entsprach.

Der wesentliche Nachteil, den die Erzeugung von porösem Silizium in einem Funkenplasma für eine technologische Prozeßführung mit sich bringt, liegt auf der Hand. Das poröse Silizium entsteht hier gewissermaßen in einem chaotischen Prozeß, der naturgemäß starken Fluktuationen unterworfen ist und lokal sehr inhomogen verläuft. Es ist zwar in mehrfach wiederholten Versuchsreihen immer wieder gelungen, poröses Silizium zu erzeugen, eine definierte lokale Erzeugung von porösem Silizium konnte jedoch auf diese Weise nicht realisiert werden. In allen Fällen befanden sich die beobachteten porösen Siliziumstrukturen an kleineren Partikeln, die offenbar während des Prozesses aus der aktiven Ätzzone herausgeschleudert wurden. Rot lumineszierende Strukturen, die an der Ätzstelle verblieben waren, konnten nicht beobachtet werden.

Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß auch in den Plasmaätzversuchen unter moderaten Ätzbedingungen, in denen kein poröses Silizium nachgewiesen werden konnte, zumindest anfänglich welches entstanden sein könnte. Aufgrund der Isotropie des Prozesses wurde es in der Folge jedoch immer wieder durch Abtrag zerstört. Nach dieser Vorstellung haben die nanoporösen Siliziumstrukturen also nur dann eine Chance, den aggressiven Plasmaätzprozeß zu überdauern, wenn sie diesem unmittelbar nach ihrer Entstehung entzogen werden. Diese Bedingung konnte ausschließlich, wenn auch nur durch Zufall, in den Ätzprozessen mit Funkenentladung erfüllt werden. Nur hier konnte der Energieübertrag auf die lokale angeätzte Siliziumoberfläche im Plasma so groß werden, daß die Möglichkeit der Herauslösung ganzer Bruchstücke bestand und diese so vom weiteren Ätzvorgang abrupt ausgeschlossen wurden.

Eine Wiederholung ausgewählter Versuchsreihen mit SF_6 - bzw. CHF_3 -Plasma ergaben im Bezug auf die Erzeugung von lumineszientem porösen Silizium keine wesentlich veränderten Versuchsergebnisse.

5.2. Modifizierte Naßätzverfahren zur lokalen elektrochemischen Formierung von PSi

In Abschn. 2.2.3. wurde das konventionelle Ätzverfahren zur Herstellung von porösem Silizium näher vorgestellt. Sein praktischer Einsatz liegt bis auf den heutigen Tag vornehmlich in der Erzeugung möglichst homogener und großflächiger makroskopischer PSi-Schichten bzw. -strukturen. Eine definierte Herstellung von porösen Siliziumstrukturen auf Mikro- bzw. Nanometerskala stellt mit diesem Verfahren noch weitgehend unerforschtes technologisches Neuland dar.

Alternativ zu den oben beschriebenen Plasmaätzversuchen mußte deshalb auch hier nach neuartigen technologischen Ansätzen geforscht werden, die insbesondere ein lokal begrenztes Wachstum von porösem Silizium begünstigen. Wird die zu ätzende Siliziumprobe beim konventionellen Ätzverfahren zwischen zwei Elektroden über die elektrolytische HF-Lösung kontaktiert (vgl. Abb. 2.3), so fungiert sie in den beiden nachfolgend beschriebenen Modifikationen des elektrochemischen Naßätzens mehr oder weniger direkt als eine der beiden Elektroden. Damit verbunden ist die Veränderung grundlegender Randbedingungen für den Ätzprozeß. Beispielsweise wird der elektrische Stromfluß nicht mehr zwangsläufig ausschließlich über die zu ätzende Siliziumprobe geführt, d. h. es kann zur Ausbildung parasitärer Strompfade kommen, die nicht zur Ausdünnung des Siliziums beitragen. In jedem Fall kann nicht mehr von einer homogenen Stromdichteverteilung durch die mit der HF-Lösung in Kontakt tretende Siliziumoberfläche ausgegangen werden. Da sich die Stromdichte unmittelbar auf die Effektivität des Ausdünnungsprozesses auswirkt, wird dadurch das P*Si*-Wachstum abhängig vom Ort unterschiedlich beeinflusst. Letztlich ist es genau dieser Zusammenhang, der mit beiden Verfahren bei entsprechender Passivierung bzw. Vorstrukturierung der Siliziumprobe vorteilhaft ausgenutzt werden kann.

5.2.1. Elektrochemisches Ätzen von porösem Silizium mit Passivierungselektrode (Metallmaske)

Bei diesem Verfahren wird auf dem zu ätzenden Siliziumsubstrat eine dünne Metallschicht aufgebracht, die während des Ätzprozesses als direkte Kontaktelektrode für die Siliziumprobe dient. Gleichzeitig wirkt die Metallschicht als Passivierung, da die Siliziumoberfläche nur noch an den metallfreien Stellen dem chemischen Angriff der Fluorionen in der HF-Lösung ungeschützt ausgeliefert ist.

Schon ein sehr einfaches Experiment, bei dem der Einbau der Probe in die Ätzzelle entsprechend der in Abb. 5.3 skizzierten Versuchsanordnung erfolgte, hat gezeigt, daß sich nach diesem Prinzip ein Strukturierungseffekt beim Ätzen des porösen Siliziums erzielen läßt. Wie aus der Skizze ersichtlich, war die Vorderseite des verwendeten Siliziumwaferfragments teilweise mit einer 31 nm dicken Goldschicht bedampft worden (Rückseite völlig frei, vgl. Abb. 5.4, Piktogramm links). Eine elektrisch leitende Klemmvorrichtung gewährleistete den mechanischen Halt und die Kontaktierung des Waferfragments über die Goldschicht. Während des Ätzprozesses war das Waferfragment vollständig in die HF-Lösung eingetaucht. Es lag gegenüber der in der Ätzzelle befindlichen Gegenelektrode auf einem positiven elektrischen Spannungspotential und bildete somit die Anode. Seine Ausrichtung wurde so gewählt, daß die Vorderseite mit der darauf befindlichen Goldschicht der Kathode frontal gegenüber stand. Da es sich bei der Siliziumprobe um n-dotiertes Wafermaterial handelte, wurde der Ätzprozeß (Parameter: vgl. Abb. 5.4 unten) unter Einstrahlung von Halogenlicht durchgeführt.

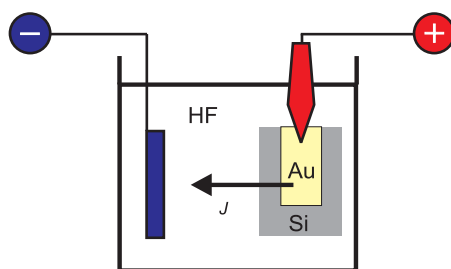


Abb. 5.3: Prinzipieller Aufbau für das elektrochemische Ätzen von porösem Silizium mit metallischer Passivierungselektrode. J bezeichnet den Fluß positiver Ladungsträger in Richtung der Kathode. Der für den Ätzprozeß notwendige Transfer von Löchern an die ungeschützte Oberfläche der Siliziumprobe findet in unmittelbarer Umgebung der positiv geladenen Metallpassivierung bevorzugt statt.

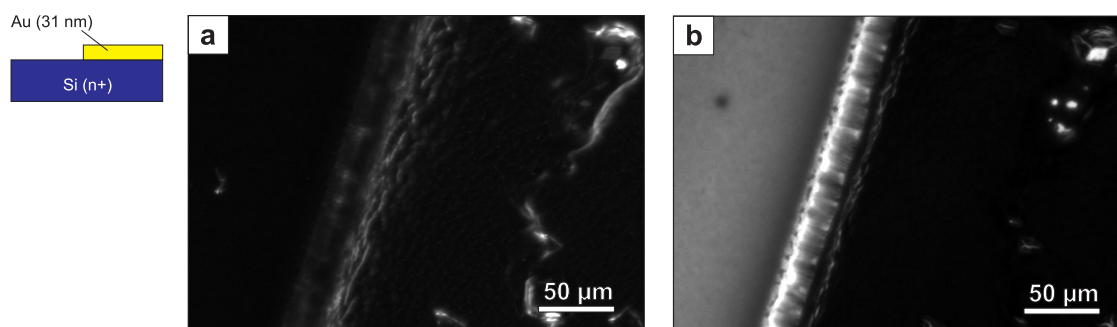


Abb. 5.4: Goldschichtkante auf einem Siliziumsubstrat nach dem elektrochemischen Ätzen (Probenaufsicht). Das Piktogramm (links) zeigt die Probenstruktur im Querschnitt. Die Goldschicht (jeweils in der rechten Bildhälfte) diente während des Ätzprozesses zur anodischen Kontaktierung der Probe. (a) Dunkelfeldbild: $300 \times 207 \mu\text{m}$, (b) Lumineszenzbild: $300 \times 207 \mu\text{m}$ (gleicher Bildausschnitt zu a, Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$). Anodisierungsparameter: Zeit: $t = 2 \text{ min}$; Stromstärke: $I = 0,05 - 0,64 \text{ A}$; Spannung: $U = 1,6 \text{ V}$; Au-Schichtdicke: $d_{\text{Au}} = 31 \text{ nm}$; Substrat: Si $\langle 1,0,0 \rangle$, n(P)-dot., $14 \Omega\text{cm}$.

Die Untersuchung der geätzten Probe erfolgte mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops. Abbildung 5.4a zeigt einen Probenabschnitt am Rand der Goldschicht unter Dunkel-feldbeleuchtung. Die Goldkante ist schwach in der linken Hälfte des Bildes von rechts oben nach links unten zu erkennen. Deutlicher zeichnet sie sich in Abb. 5.4b unter Lu-mineszenzanregung ab. Man erkennt unmittelbar neben der Kante entlang ihres gesamt-en Verlaufes eine schmale Linie mit sehr starker Lumineszenzentwicklung. Diese Lu-mineszenz klingt allerdings einige Mikrometer von der Goldschicht entfernt nahezu stufenförmig ab, so daß sie in größerer Entfernung (im Bild nach links) nur noch sehr schwach vorhanden ist.

Daraus läßt sich schlußfolgern, daß der Wachstumsprozeß des porösen Siliziums in unmittelbarer Nähe von metallischen Passivierungselektroden offenbar bevorzugt statt-

findet. Bei entsprechender Wahl der Prozeßparameter kann somit ganz gezielt eine lokal stark eingegrenzte Initialisierung des Ätzprozesses herbeigeführt werden.

Um zu testen, inwieweit sich dieser Strukturierungseffekt ausnutzen läßt, lag der Versuch nahe, auf einer planaren Probe eine definierte poröse Siliziumstruktur auf möglichst kleinem Maßstab herzustellen. Dazu wurde die Vorderseite eines n-dotierten Siliziumwaferfragments vollständig mit Gold bedampft. In einem daran anschließenden lithographischen Präparationsschritt wurde die Goldschicht teilweise wieder entfernt, indem mit der Cantileverspitze eines AFM's eine rautenförmige Struktur in den Goldfilm geritzt wurde („*AFM direct writing*“). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen von der lithographierten Struktur sind in Abb. 5.5a (Überblick) und Abb. 5.5c (Detailaufnahme von Bild a) zu sehen.

Während die Bilder a bis d erst nach der Anodisierung der Probe aufgenommen wurden, zeigt Abb. 5.5e das topographische AFM-Bild des in Bild c bzw. d markierten Bildausschnitts direkt nach dem Lithographieschritt. Um sicher zu gehen, daß die AFM-Spitze die Goldschicht beim Strukturieren vollständig durchdringt, wurde die Struktur durch mehrere Linescans, möglichst am gleichen Ort, herausgeschnitten. Am Profil des durch Bild e gezogenen Querschnitts ist erkennbar, daß die Maskenstruktur an dieser Stelle, bedingt durch eine Unterbrechung des Schreibvorganges (erneuter Ansatz der Spitze), tatsächlich von zwei dicht nebeneinander liegenden Gräben gebildet wurde, die durch einen $0,4 \mu\text{m}$ breiten Goldsteg voneinander getrennt waren. Zusammengekommen läßt sich für die Breite beider Gräben ein Wert von ca. $2 \mu\text{m}$ ablesen. Dabei ist am kastenförmigen Profil des breiten Grabens deutlich erkennbar, daß das Gold vollständig von dem relativ harten Substratuntergrund entfernt wurde. Während der Anodisierung konnte die Flußsäure somit an den lithographierten Stellen ungehindert bis zur Siliziumoberfläche vordringen.

Der Anodisierungsschritt erfolgte wie bereits in Abb. 5.3 beschrieben (Parameter: vgl. Abb. 5.5 unten). Danach ließ sich zunächst, wie die Hellfeldaufnahmen belegen, eine deutliche makroskopische Aufräuhung der Goldmaske feststellen. Dies deutet auf das Auftreten von relativ starken Unterätzungsprozessen hin, welche die Haftung der Passivierungsschicht auf dem Siliziumsubstrat beeinträchtigten. Damit läßt sich auch die glatte rechteckige Oberfläche im Zentrum der Figur in Abb. 5.5a erklären. Hier wurde offenbar die gesamte Goldschicht während des Ätzprozesses abgehoben.

Aus den Lumineszenzaufnahmen in den Abbildungen 5.5b und 5.5d geht hervor, daß sich die negativen Unterätzungseffekte jedoch kaum nachteilig auf die Lokalisierung des PSi-Wachstums ausgewirkt haben. Wie beabsichtigt, zeigen die vorstrukturierten Einschnitte in der Goldpassivierung eine sehr starke Lumineszenz, während die restlichen Gebiete dunkel erscheinen. Selbst die rechteckige Innenfläche der Figur, von der sich die Passivierungsschicht abgelöst hat, weist keine erkennbaren Lumineszenzercheinungen auf.

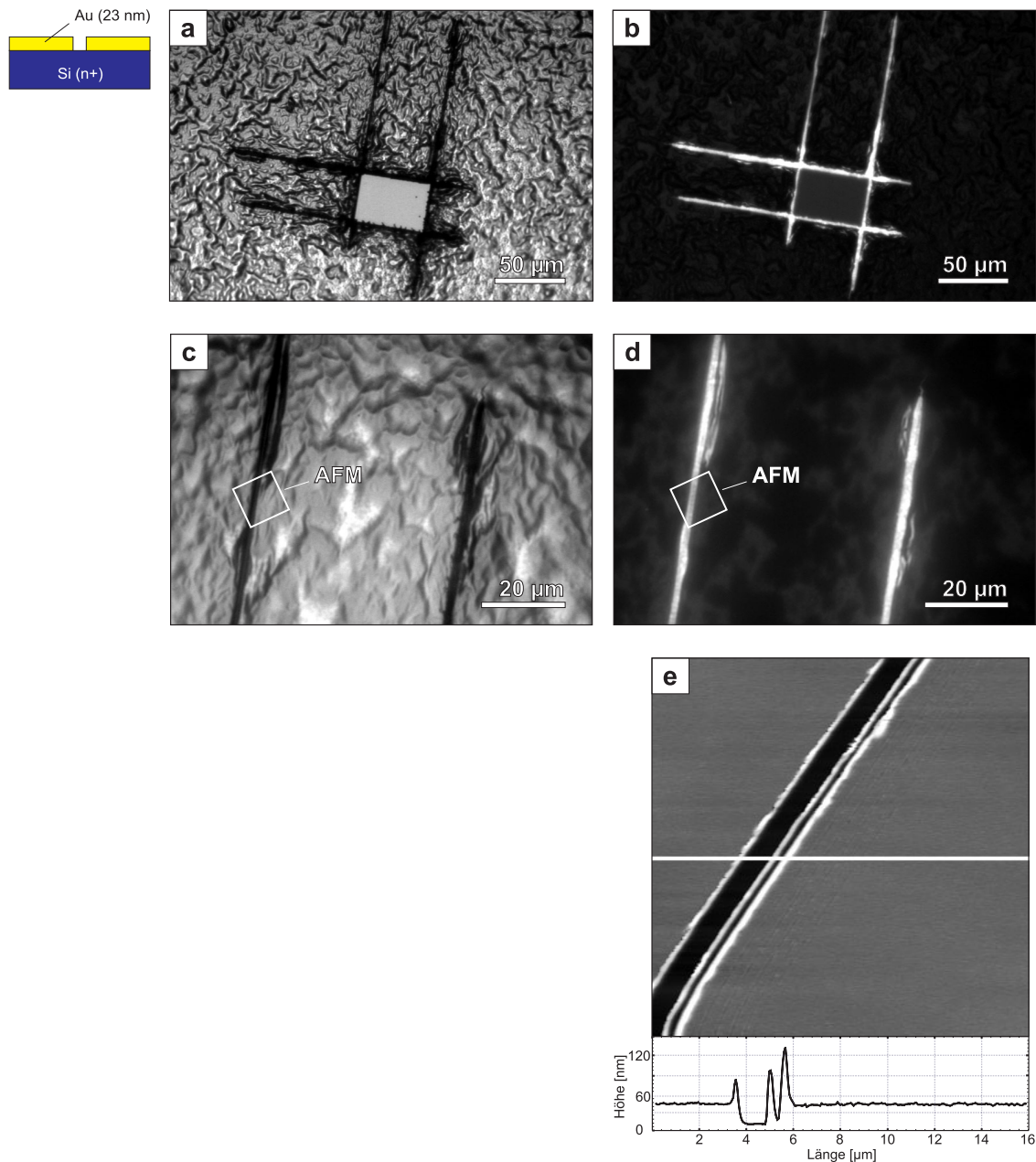


Abb. 5.5: Definiertes Strukturieren von porösem Silizium durch AFM-Lithographie. (a) Probenüberblick unter Hellfeldbeleuchtung: $300 \times 207 \mu\text{m}$, (b) Lumineszenzbild: $300 \times 207 \mu\text{m}$ (gleicher Bildausschnitt zu a, Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$), (c) Detailaufnahme unter Hellfeldbeleuchtung: $100 \times 69 \mu\text{m}$, (d) Lumineszenzbild: $100 \times 69 \mu\text{m}$ (gleicher Bildausschnitt zu c, Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$), (e) AFM-Bild der durch AFM-Lithographie strukturierten Goldpassivierung (vgl. c bzw. d). Das Piktogramm (links) verdeutlicht die Probenstruktur im Querschnitt. Anodisierungsparameter: Zeit: $t = 5 \text{ min}$; Stromstärke: $I = 0,04 \text{ A}$; Spannung: $U = 1,7 \text{ V}$; Au-Schichtdicke: $d_{\text{Au}} = 23 \text{ nm}$; Substrat: Si $\langle 1,0,0 \rangle$, n(P)-dot., $14 \Omega\text{cm}$.

Aus Abb. 5.5d ist ersichtlich, daß die Breite der lumineszierenden Linien mit der in Abb. 5.5e analysierten Breite der aus der Goldschicht herausgeschnittenen Gräben korrespondiert ($d \approx 2 \mu\text{m}$). Es sind allerdings auch noch feinere lumineszierende Details

erkennbar, die offenbar an sehr feinen Rissen der Goldpassivierung in unmittelbarer Umgebung der vorstrukturierten Figur entstanden sind. Ihre Breite liegt zum Teil unterhalb von $1 \mu\text{m}$. Hier zeigt sich das überaus hohe räumliche Auflösungspotential, das mit geeigneten Metallmaskierungen beim elektrochemischen Ätzen von lumineszenten PSi-Strukturen erzielt werden kann.

5.2.2. Elektrochemisches Ätzen von porösem Silizium an p/n-Strukturen

Bei diesem Verfahren werden Dotierungsunterschiede an der Oberfläche einer Siliziumprobe für die lokale Erzeugung von lumineszентem porösem Silizium ausgenutzt. Beispielsweise können auf einem p-dotierten Siliziumsubstrat durch Implantation entsprechender zusätzlicher Fremdatome n-dotierte Strukturen vordefiniert werden. Die Anodisierung kann dann auf sehr einfachem Wege nach der in Abb. 5.6 dargestellten Prinzipskizze erfolgen. Dabei wird die Siliziumprobe wiederum direkt als Anode kontaktiert und mit der Vorderseite frontal gegenüber der Kathode in Stellung gebracht.

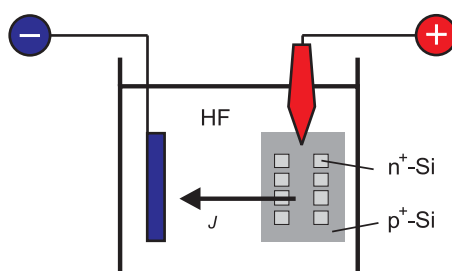


Abb. 5.6: Prinzipskizze für das elektrochemische Ätzen von porösem Silizium an p/n-Strukturen. J bezeichnet den Fluß positiver Ladungsträger in Richtung der Kathode. Der für den Ätzprozeß ausschlaggebende Transport von Löchern an die Probenoberfläche findet im hier dargestellten Fall über das p-dotierte Siliziumsubstrat statt. Der Strom über die n-dotierten Inseln ist aufgrund der zu geringen Konzentration von Löchern vernachlässigbar.

Da die Kontaktierung am p-dotierten Substrat vorgenommen wird, sind die p/n-Übergänge an den in das Substrat eingelassenen n-dotierten Inseln (vgl. Abb. 5.7, Piktogramm links) in Durchgangsrichtung geschaltet. Die Probe liegt damit global auf einem positiven Spannungspotential gegenüber ihrer Umgebung in der Flußsäure. Infolgedessen kommt es innerhalb der verschiedenen Dotierungsbereiche zunächst grundsätzlich zu einem elektrischen Stromfluß, durch den Löcher in Richtung der Kathode an die Probenoberfläche transportiert werden. Die Stromdichte der Löcher differiert jedoch sehr stark in Abhängigkeit vom jeweiligen Dotierungstyp, d. h. abhängig davon, ob die Löcher in der betrachteten Probenregion die Majorität (p-dot) oder die Minorität (n-dot)

der vorhandenen freibeweglichen Ladungsträger bilden. Schon bei mittleren Dotierungsgraden können deshalb in p-Gebieten Lochstromdichten erzielt werden, die im Vergleich zu den n-Gebieten um mehr als 10 Größenordnungen höher liegen. Damit wird die Siliziumprobe an p-dotierten Oberflächenbereichen gegenüber den Fluorionen der Flußsäure besonders angreifbar und durch die fortlaufende Gewährleistung eines ausreichenden Nachschubs an Löchern kann der Ausdünnungsprozeß hier mit vergleichsweise hohen Ätzraten dauerhaft aufrecht erhalten werden. Gebiete mit n-Dotierung werden hingegen aufgrund der geringen Zahl von Löchern nur begrenzt angegriffen. Wird die Anodisierung im Dunkeln durchgeführt, vollzieht sich in den n-Gebieten überdies ein frühzeitiger Stopp im Ausdünnungsprozeß, denn ohne zusätzliche Ladungsträgergeneration durch externe Einstrahlung von Licht stehen ab einer bestimmten Porengröße überhaupt keine Löcher mehr zu seiner Aufrechterhaltung zur Verfügung (vgl. Abschn. 2.2.4).

Die nach Abb. 5.6 durchgeführten Experimente ergaben, daß schon mit dieser relativ einfachen Versuchsanordnung zwischen verschieden dotierten Gebieten extrem unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften mit sehr hoher lokaler Selektivität erzeugt werden können. Als Probenmaterial fanden Bohr-dotierte Waferfragmente Verwendung (p-Substrat), auf deren Vorderseite n-dotierte Gebiete durch Implantation von Phosphor vorstrukturiert waren. Die implantierten Regionen waren in rechteckigen Formen von verschiedener Größenordnung ausgebildet. Abbildung 5.7 zeigt eine solche Probe nach dem Ätzprozeß. Ihre Anodisierung erfolgte bei verdunkelter Ätzzelle (Parameter: vgl. Abb. 5.7 unten).

In den Abbildungen 5.7a (Hellfeld) und 5.7b (Lumineszenz) ist die Probe zunächst im Überblick zu sehen. Man erkennt in beiden Bildern den Verlauf der Grenzlinie, bis zu der die Probe in den Elektrolyten eingetaucht war. Im rechten Teil von Abb. 5.7a ist zu erkennen, daß die gesamte in den Elektrolyten eingetauchte Probenoberfläche das Licht stark gestreut zurückreflektiert. Dies weist auf eine großflächige Aufräuhung der Probenoberfläche hin, unabhängig von ihrem Dotierungstyp. In Abb. 5.7b ist jedoch nur in den p-dotierten Gebieten des Wafersubstrats eine starke Lumineszenzentwicklung erkennbar. Das erscheint nach dem oben beschriebenen Strukturierungskonzept ganz folgerichtig, denn nur hier waren durch ein ausreichendes Angebot von Löchern die Bedingungen für die Entstehung von lumineszenten nanoporösen Siliziumstrukturen erfüllt.

Die Abbildungen 5.7c und 5.7d zeigen die gleiche Probe mit erhöhter Auflösung unter Hellfeld- bzw. Lumineszenzbeleuchtung. Abbildung 5.7c verdeutlicht, daß n-dotierte Gebiete (hell) das Licht aufgrund ihrer makroporösen Struktur stärker zurückstreuen. In den nanoporösen p-Gebieten wird das Licht absorbiert und sie erscheinen somit dunkel. Anhand von Abb. 5.7d wird die hohe örtliche Auflösung deutlich, mit der die Strukturierung der optisch aktiven Regionen in den p-Gebieten vorgenommen werden kann. Diese wird unmittelbar von der Breite der vorhandenen p/n-Übergänge vorgegeben (Breite eines in Durchgangsrichtung gepolten p/n-Übergangs: $d_{p/n} < 100 \text{ nm}$ [Vog 95]). Zu beachten ist hierbei allerdings eine optimale Wahl der Parameter wäh-

rend des Ätzprozesses. Wird beispielsweise die angelegte Spannung bei der hier diskutierten Probenstruktur zu hoch gewählt, so erfolgt eine verstärkte Injektion von Löchern in die n-Gebiete und der Übergang zwischen optisch aktiven und inaktiven Gebieten wird unschärfer. Ähnliche Auswirkungen konnten für eine zu lange Ätzdauer beobachtet werden, da die Injektion von Löchern ins n-Gebiet nicht vollständig unterbunden werden kann. Abbildung 5.7d zeigt scharfe Grenzverläufe beim Übergang von hellen zu dunklen Zonen, an denen die emittierte Lichtintensität im Submikrometerbereich in einer Stufe um mehrere Größenordnungen absinkt.

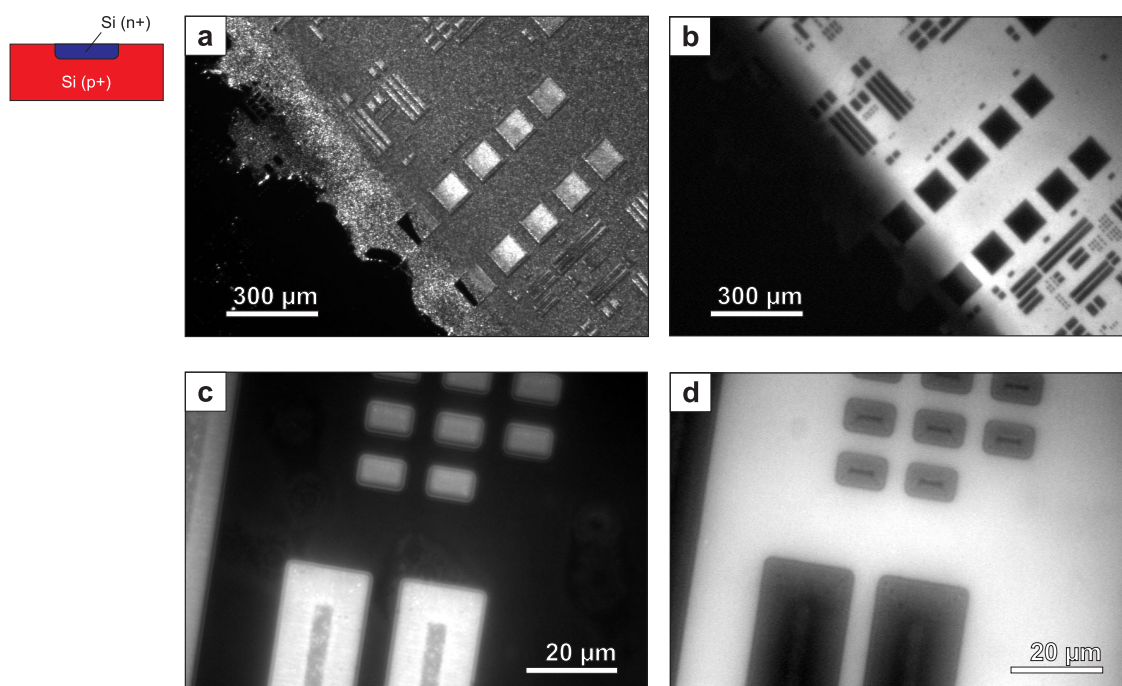


Abb. 5.7: Definiertes Wachstum von porösem Silizium an p/n-Strukturen. Das Piktogramm (links) zeigt die Probenstruktur im Querschnitt. (a) Hellfeldbild: $1500 \times 1035 \mu\text{m}$, (b) Lumineszenzbild: $1500 \times 1035 \mu\text{m}$ (Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$), (c) Hellfeldbild: $100 \times 69 \mu\text{m}$, (d) Lumineszenzbild: $100 \times 69 \mu\text{m}$ (Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$).

Anodisierungsparameter: Zeit: $t = 6 \text{ min}$; Stromstärke: $I = 0,04 \text{ A}$; Spannung: $U = 52 \text{ V}$; Substrat: Si $\langle 1,0,0 \rangle$, p(B)-dot., $5 \Omega\text{cm}$, Struktur: n(P)-dot., $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Die hohe Selektivität, mit der sich poröses Silizium an p/n-Strukturen mit dem hier vorgestellten Verfahren erzeugen läßt, konnte mit einem weiteren Experiment unter Beweis gestellt werden. Der Wert dieses Experiments liegt vor allem darin, daß es hier erstmals gelungen ist, exakt vordefinierte PSi-Strukturen im Bereich von 100 nm zu formieren.

Dazu ist an der Universität der Bundeswehr eine spezielle Teststruktur im MBE-Verfahren prozessiert worden, für die zunächst eine intrinsische Siliziumschicht auf

einem n^+ -Siliziumwafer abgeschieden wurde. Dem Auftragen dieser vornehmlich als Diffusionsbarriere fungierenden Trennschicht folgte das Aufwachsen einer p^+ -Siliziumschicht. In einem abschließenden Prozessschritt wurde der Wafer mit einer Deckschicht, die wiederum aus intrinsischem Silizium bestand, versehen.

Nach Aufbau der Schichtstruktur wurde der Wafer gebrochen. Damit wurde die verdeckte p^+ -Siliziumschicht an der Spaltfläche in Form einer feinen Linie wieder freigelegt. Da sich im MBE-Verfahren die Schichtdicken auf wenige Nanometer genau einstellen lassen, konnte die Breite der p^+ -Siliziumlinie mit 100 nm sehr präzise angegeben werden (Struktur u. Schichtabfolge: vgl. Abb. 5.8 links bzw. unten).

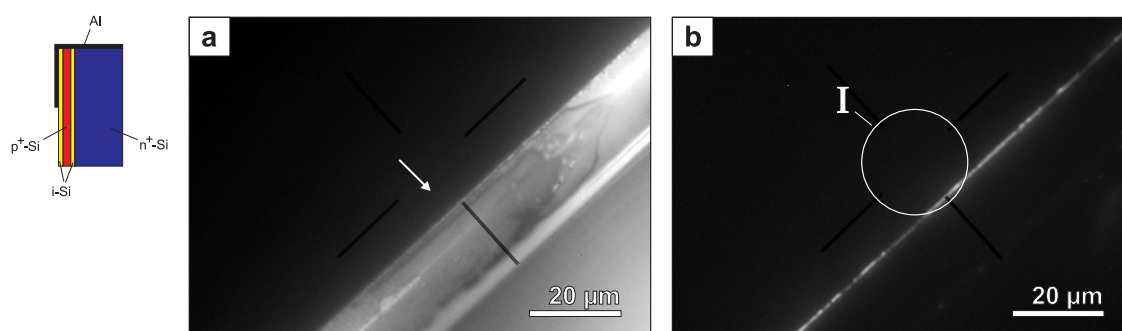


Abb. 5.8: Definierte Strukturierung einer 100 nm breiten PSi-Linie. Das Piktogramm (links) zeigt die Probenstruktur im Querschnitt. (a) Hellfeldbild: $100 \times 69\ \mu\text{m}$. Frontblick auf die Waferbruchkante nach der Anodisierung. Der Pfeil markiert die Waferoberfläche unterhalb der die p^+ -Siliziumschicht linienförmig offengelegt ist. In Pfeilrichtung (Aufsicht auf Waferoberfläche) ist die p^+ -Siliziumschicht abgedeckt. (b) Lumineszenzbild: $100 \times 69\ \mu\text{m}$ (gleicher Bildausschnitt zu a, Anregung: $\lambda = 488\text{ nm}$). Nur die p^+ -Siliziumschicht wurde bei der Anodisierung bis zur Nanoporosität ausgedünnt. Im Bild zeigen sich entlang des Verlaufs der Waferoberfläche durchgängig mehr oder weniger stark ausgeprägte Lumineszenzzentren. Die Linie erscheint im Bild verschwommen, da sie aufgrund ihrer geringen Breite nur unscharf, entsprechend der Auflösungsgrenze des optischen Mikroskops abgebildet werden konnte. I bezeichnet den Bereich der Intensitätsmessungen (vgl. Abschn. 7.2).

Anodisierungsparameter: Zeit: $t = 2\text{ min}$; Stromstärke: $I = 0,01\text{ A}$; Spannung: $U = 5\text{ V}$. Schichtabfolge: n^+ -Si als Substrat, MBE: 50 nm i-Si als Wachstumspuffer, MBE: 100 nm p^+ -Si, MBE: 50 nm i-Si als Deckschicht.

Zur Anodisierung mußte die p^+ -Siliziumschicht seitlich an der Spaltfläche kontaktiert werden. Hierzu wurden die ca. $1 \times 1\text{ cm}$ großen Waferbruchstücke je zur Hälfte mit Photolack abgedeckt und die nicht mit Photolack beschichteten Buchstückkanten mit Aluminium bedampft. Daran anschließend wurde der Photolack in einem „lift-off“ Prozeß entfernt, so daß die p^+ -Siliziumschicht halbseitig wieder frei zugänglich war. Die Anodisierung der Probe erfolgte entsprechend der in Abb. 5.6 dargestellten Vorgehensweise, indem die offenen Bruchkanten in die Ätzlösung eingetaucht wurden (Ätzparameter: vgl. Abb. 5.8 unten). Durch den Einsatz des Aluminiums als Kontaktierungsmaterial wurde ein möglichst gutes ohmsches Verhalten des Metall/Halbleiter-

übergangs sichergestellt. Das Aluminium konnte durch die HF-Säure nicht angegriffen werden, da es sich außerhalb des Elektrolyten befand.

In Abb. 5.8 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der geätzten Waferbruchkante zu sehen. Das Hellfeldbild zeigt, daß die Flußsäure deutliche Ätzspuren hinterlassen hat (heller Bildteil). Unmittelbar an der oberen abschließenden Kante (Pfeil) verläuft die durch den Bruch offengelegte p⁺-Siliziumschicht. Das Lumineszenzbild zeigt den gleichen Bildausschnitt unter blauem Anregungslicht und man erkennt eine im Lichtmikroskop nicht mehr scharf aufzulösende, stark lumineszierende Linie. Ihr nahezu kontinuierlicher Verlauf zieht sich genau an der Probenoberfläche entlang unter der die p⁺-Siliziumschicht vergraben liegt. Eine Untersuchung der Deckschicht hingegen (Blick in Pfeilrichtung Abb. 5.8a senkrecht zur Probenoberfläche) zeigte keinerlei Photolumineszenzerscheinungen.

Aus diesen Beobachtungen geht eindeutig hervor, daß nur das vergrabene p⁺-Silizium nanoporös geätzt wurde. Da die P*Si*-Linie mit einer Breite von *100 nm* exakt vordefiniert war, konnten mit ihrer Hilfe erstmals genaue Eichmessungen zur Photolumineszenzintensität von porösem Silizium auf Nanometerskala vorgenommen werden (vgl. Abschn. 7.2).

5.3. Fazit

Die in diesem Kapitel vorgestellten Trocken- und Naßätzverfahren wurden insbesondere auf ihre Eignung zur lokalen Erzeugung bzw. Strukturierung von porösem Silizium hin untersucht.

Für das Trockenätzen konnte die Entstehung von porösem Silizium nur unter den sehr extremen Bedingungen eines Funkenplasmas experimentell untermauert werden. Über den Entstehungsprozeß läßt sich hier allerdings nur spekulieren. Vor allem die experimentell begrenzten Möglichkeiten zur umfassenden Bestimmung der lokalen physikalischen und chemischen Bedingungen direkt innerhalb der Funkenentladungen machen eine nähere Untersuchung der erforderlichen Entstehungsbedingungen für poröses Silizium in einem fluorhaltigen Plasma außerordentlich schwierig. Zudem kann der seinem Wesen nach chaotische Prozeßablauf im Funkenplasma nur sehr schlecht gesteuert werden.

Da die Entstehung von porösem Silizium unter stabileren Plasmabedingungen und damit einer definierteren Prozeßführung nicht nachgewiesen werden konnte, wurde das Trockenätzen für die Herstellung des P*Si*-Sensors im Rahmen dieser Arbeit ausgeschlossen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung erscheinen aus heutiger Sicht der Dinge nur dann sinnvoll, wenn es gelingt, für den Prozeß der Funkenentladung in

einem Plasma hinreichende verfahrenstechnische Manipulationsmöglichkeiten zu entwickeln.

Ungleich bessere Alternativen zeichnen sich unter Zugrundelegung des konventionellen elektrochemischen Ätzprinzips in HF-Säure ab. Durch die Einführung verschiedener verfahrenstechnischer Modifikationen konnten hier neuartige Wege zur definierten und reproduzierbaren Erzeugung extrem miniaturisierter poröser Siliziumstrukturen aufgezeigt werden.

Dabei liegt ein wesentlicher Vorteil des in Abschn. 5.2.1 vorgestellten Verfahrens mit metallischer Passivierungselektrode sicherlich in dem relativ geringen technologischen Aufwand für seine Umsetzung. Die Experimente zeigen, daß bereits unter Anwendung einfachster Beschichtungs- und Strukturierungstechniken lumineszierende PSi-Strukturen im Submikrometerbereich erzeugt werden können. Wichtiger noch ist hier allerdings die Erkenntnis, daß die mit diesem Verfahren definierbaren Strukturgrößen offenbar nicht ausschließlich von reinen Passivierungseffekten der Siliziumoberfläche abhängig sind. Vielmehr legen die experimentellen Ergebnisse nahe, daß die Initialisierung und der Verlauf des PSi-Wachstumsprozesses nicht unerheblich durch die sich einstellende elektrische Feldverteilung in unmittelbarer Nähe der Metall/Halbleiterübergänge an den Kanten der Passivierungsschicht beeinflußt wird. Die damit im Zusammenhang stehenden lokalen PSi-Formierungseffekte sollen im folgenden Kapitel noch ausführlich diskutiert werden.

Die Ätzversuche an p/n-Strukturen aus Abschn. 5.2.2 liefern erstmals den Nachweis, daß eine definierte Formierung von porösem Silizium in der Größenordnung von 100 nm möglich ist. Damit liegt der erreichte Miniaturisierungsgrad in jedem Fall in einem für die optische Nahfeldmikroskopie relevanten Bereich. Der im Vergleich zum Metallpassivierungsverfahren notwendige höhere technologische Aufwand stellt nur bedingt einen Nachteil dar, da für die Präparation geeigneter p/n-Strukturen wie im Falle von Metallbeschichtungen auf ausgereifte Standardprozeduren der modernen Mikrosystemtechnik bzw. Halbleiterfertigung zurückgegriffen werden kann (vgl. Abschn. 4.3).

6. Integrierte Herstellung von photolumineszenten PSi-Spitzen

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen werden in diesem Kapitel spezielle Ansätze zur Implementierung der optisch aktiven PSi-Region in der für einen Nahfeldsensor typischen Spitzegeometrie weiterentwickelt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem unter Abschn. 5.2.1 vorgestellten elektrochemischen Ätzverfahren mit metallischer Passivierungselektrode. Für ein besseres Verständnis der hier beobachteten Strukturierungseffekte wird zunächst ein theoretisches Modell vorgestellt, nach dem der Ätzprozeß am Computer simuliert wurde. Darüber hinaus wird anhand von Experimenten zu verschiedenen Maskierungsverfahren (offene bzw. geschlossene Masken) der Einfluß von verschiedenen Passivierungsmaterialien sowie des Schichtaufbaus auf den Strukturierungsprozeß des PSi-Sensors diskutiert. Ein wesentlicher Aspekt dieser Diskussion liegt dabei auf Fragestellungen zur Integrierbarkeit der einzelnen notwendigen Verfahrensschritte in die Prozeßabläufe zur herkömmlichen Fertigung von AFM-Cantilevern bzw. des unter Abschn. 4.3 beschriebenen neuen Verfahrens zur Herstellung von AFM-Scherkraftsensoren.

6.1. Theoretisches Modell zum Formierungsprozeß von PSi in offenen Metall/Halbleitergrenzzenen

Zur theoretischen Erklärung der beim Metallmaskierungsverfahren beobachteten lokalen PSi-Formierungseffekte (vgl. Abschn. 5.2.1) wurde ein zweidimensionales Computermodell entwickelt. Es berücksichtigt die wesentlichen elektrostatischen und festkörperphysikalischen Gesetzmäßigkeiten, um die sich einstellenden Feld- und Ladungsträgerverteilungen beim Ätzen einer Siliziumprobe unter den entsprechenden geometrischen Randbedingungen und Materialkonstanten zu simulieren.

Das grundlegende physikalische Verhalten von Ladungsträgerverteilungen in einem elektrisch leitenden System wird mathematisch durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben. In ihrer allgemeinen Form trifft diese eine Aussage über die zeitliche Ent-

wicklung von Überschußladungsträgerverteilungen im Nichtgleichgewichtszustand unter Einfluß des elektrischen Feldes und der lokalen Konzentrationsunterschiede der Ladungsträger. Im speziellen Fall des Halbleiters erhält man für die zwei zu betrachtenden Ladungsträgerarten (p ...Löcher, n ...Elektronen) zunächst die folgenden partiellen Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = D_p \Delta \delta p - p \nabla \cdot (\mu_p \mathbf{E}) + \left(D_p \frac{\nabla \mu_p}{\mu_p} - \mu_p \mathbf{E} \right) \cdot \nabla \delta p + g_{\delta p} - \frac{\delta p}{\tau_p} \quad (6.1)$$

und

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D_n \Delta \delta n + n \nabla \cdot (\mu_n \mathbf{E}) + \left(D_n \frac{\nabla \mu_n}{\mu_n} + \mu_n \mathbf{E} \right) \cdot \nabla \delta n + g_{\delta n} - \frac{\delta n}{\tau_n} \quad (6.2)$$

, wobei

$$D_p = \mu_p (kT/q), \quad D_n = \mu_n (kT/q) \quad (6.3)$$

... Diffusionskonstanten der Löcher bzw. Elektronen mit

| | |
|---|---|
| μ_p, μ_n | ... Beweglichkeiten der Löcher bzw. Elektronen, |
| T | ... Temperatur, |
| $k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ | ... Boltzmannkonstante, |
| $q = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | ... elektrische Elementarladung |

und

$$p = p_o + \delta p, \quad n = n_o + \delta n \quad (6.4)$$

... Konzentrationen der Löcher bzw. Elektronen mit

| | |
|----------------------|---|
| p_o, n_o | ... thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen der Löcher bzw. Elektronen, |
| $\delta p, \delta n$ | ... Überschußkonzentrationen der Löcher bzw. Elektronen. |

Ein Halbleiter befindet sich im sog. Nichtgleichgewicht, wenn durch Ladungsträgerströmungen über Metallkontakte (Injektion durch Anlegen einer elektrischen Spannung) oder durch äußere Generationsprozesse (z. B. Absorption von Photonen) zusätzliche Ladungsträger ($\delta p, \delta n$) hervorgerufen werden, die das System aus seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand bringen. Das System reagiert auf diese Störung, indem es versucht, die sich dadurch ergebenden Raumladungen bzw. Konzen-

trationsunterschiede abzubauen und in die alte Gleichgewichtslage zurückzukehren. Ist die Ursache für die Störung jedoch anhaltend, so wird dem System dauerhaft ein völlig neuer Zustand aufgezwungen, der wiederum nur solange statisch betrachtet werden kann, solange die externen Störfaktoren hinreichende zeitliche Konstanz aufweisen.

Dieser physikalische Sachverhalt wird durch die verschiedenen Terme der Gln. 6.1 bzw. 6.2 vollständig erfaßt. Die Terme können wie folgt interpretiert werden:

- Diffusion ... Ausdrücke mit Diffusionskonstanten D_p bzw. D_n ,
- Drift ... Ausdrücke mit elektrischer Feldstärke \mathbf{E} ,
- Generation ... Generationsraten $g_{\delta p}$ bzw. $g_{\delta n}$,
- Vernichtung ... Rekombinationsraten $\delta p/\tau_p'$ bzw. $\delta n/\tau_n'$ mit den mittleren Lebensdauern der Überschußladungsträger τ_p' bzw. τ_n' .

Die einzige Unbekannte in beiden Gleichungen stellt momentan noch die elektrische Feldstärke dar. Die notwendige Beziehung hierfür läßt sich aus den Maxwellgleichungen gewinnen [Jac 83]. Da während des Ätzens nur Gleichspannungen angelegt werden, kann das Problem, im Gegensatz zur Herleitung der optischen Feldverteilungen in Abschn. 2.1.2.2, statisch behandelt werden. Die Lösung ergibt sich in Form der Poissongleichung:

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = q(\delta p - \delta n). \quad (6.5)$$

In dieser speziellen Form beschreibt sie die durch die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ ($\epsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$... elektrische Feldkonstante, ϵ_r ... materialabhängige Dielektrizitätszahl) beeinflusste Ausbildung des elektrischen Feldes \mathbf{E} in Anwesenheit der Raumladungsverteilung $q(\delta p - \delta n)$ innerhalb des Halbleiters.

Anhand der Beziehung ist zu erkennen, daß die Gln. 6.1 und 6.2 über das E-Feld miteinander koppeln. Hierdurch kommt die gegenseitige Abhängigkeit der Konzentrationen von Löchern und Elektronen zum Ausdruck. Sind diese unterschiedlich, wirken sie über den Aufbau von Raumladungen und das dadurch hervorgerufene E-Feld aufeinander ein. Damit ist zur vollständigen Beschreibung der elektrischen und thermodynamischen Vorgänge während des Ätzvorgangs ein System von drei miteinander verkoppelten Differentialgleichungen zu lösen.

Die Simulation des Ätzprozesses am Computer erfolgte mit Hilfe der Methode der finiten Elemente. Das eigens zu diesem Zweck entwickelte Programm wurde in „Freefer“, einer zur numerischen Lösung von Differentialgleichungssystemen entworfenen Programmiersprache geschrieben. Das Funktionsprinzip des Programms basiert auf einer sequentiellen Lösung der Gln. 6.1, 6.2 und 6.5 über fest vorgegebenen geometrischen Randbedingungen innerhalb einzelner Iterationsschleifen. Die sich während

des Ätzprozesses einstellenden Ladungsträgerverteilungen sowie das resultierende E-Feld ergeben sich aus der Forderung nach Konvergenz des Iterationsprozesses.

Als Startpunkt der Iteration wird eine homogene Überschußladungsträgerverteilung innerhalb einer Ladungsträgergenerationszone an der Oberfläche des Siliziumsubstrates vorgegeben ($\delta p_{start} = g_{\delta p} \cdot \tau_p' \neq 0$, $\delta n_{start} = g_{\delta n} \cdot \tau_n' \neq 0$, vgl. Abb. 6.1a) und das sich daraus ergebende elektrische Feld \mathbf{E}_{start} unter Berücksichtigung des an der Anode anliegenden äußeren Spannungspotentials ($U_{ext} \neq 0$) mit Hilfe von Glg. 6.5 berechnet. Das System befindet sich damit im Nichtgleichgewicht ($\delta n = n - n_0 \neq 0$, $\delta p = p - p_0 \neq 0$, vgl. Glg. 6.4) und versucht, die hervorgerufenen Raum- und Ladungsträgerdichtestörungen tendenziell abzubauen. Da die Ursache für die Dichtestörungen mit der kontinuierlichen Generation von Ladungsträgern und dem ständig anliegenden äußeren Gleichspannungspotential jedoch während des gesamten Ätzprozesses aufrechterhalten bleibt, ist eine Rückkehr zum ursprünglichen thermodynamischen Gleichgewichtszustand ausgeschlossen. Das System wird vielmehr wegen $(\partial g_{\delta p}/\partial t) = (\partial g_{\delta n}/\partial t) = 0$ und $(dU_{ext}/dt) = 0$ in einen Zustand relaxieren, für den die folgende quasistatische Näherung angesetzt werden kann:

$$(\partial \delta n / \partial t) = (\partial \delta p / \partial t) = 0 \quad (6.5)$$

In die Simulationsrechnungen fanden darüber hinaus folgende weitere Annahmen aufgrund spezifischer Materialeigenschaften und experimenteller Bedingungen Eingang:

- Störstellenerschöpfung: $\Rightarrow n_0 \approx N_D, p_0 \approx N_A$ (6.6)

Da der Ätzprozeß bei Raumtemperatur ($T \approx 300 \text{ K}$) abläuft, können sämtliche Störstellenatome im Siliziumsubstrat als ionisiert betrachtet werden (N_D ... Konzentration der Donatoratome, N_A ... Konzentration der Akzeptoratome).

- Homogener Halbleiter: $\Rightarrow \text{grad } n_0 = \text{grad } p_0 = 0$ (6.7)

Im thermodynamischen Gleichgewicht herrscht Gleichverteilung von Elektronen bzw. Löchern.

Setzt man entsprechend den experimentellen Beispielen von Abschn. 5.2.1 ein n-Siliziumsubstrat voraus, d. h. die Löcher bilden im Halbleiter die Minorität, kann weiterhin vorausgesetzt werden:

- Nichtthermische Paarbildung: $\Rightarrow g_{\delta p} \approx g_{\delta n}$ (6.9)

Die Generationsterme der Glgn. 6.1 und 6.2 werden im wesentlichen durch Bildung von Elektron/Loch-Paaren infolge externer Lichteinstrahlung während des Ätzprozesses bestimmt.

- Geringe Ladungsträgerinjektion: $\Rightarrow \delta p \approx \delta n \ll n_0$ (6.10)

Die durch Ladungsträgerströmungen an der Halbleiteroberfläche injizierte bzw. abgeführte Zahl von Ladungsträgern ist größenordnungsmäßig geringer als die Generationsterme entsprechend Glg. 6.9. Die durch die Lichteinstrahlung generierten Ladungsträgerkonzentrationen liegen ihrerseits weit unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der als Majoritätsladungsträger fungierenden Elektronen.

- Paarweise Rekombination: $\Rightarrow \tau_n' = \tau_p'$, $(\delta n/\tau_n') = (\delta p/\tau_p')$ (6.11)

Die Vernichtungsterme der Glgn. 6.1 und 6.2 werden durch die paarweise Rekombination der Überschußminoritätsladungsträger (Löcher) bestimmt, denn die Elektronen finden aufgrund des Überangebots kaum Rekombinationspartner.

Abb. 6.1b zeigt das Simulationsergebnis für die Verteilung der Überschußlöcher während des Ätzvorgangs in unmittelbarer Umgebung der Kanten einer metallischen Elektrode an der Oberfläche eines n-dotierten Siliziumsubstrates. Entsprechend den experimentellen Voraussetzungen von Abschn. 5.2.1 wurde zunächst eine planare Substratoberfläche angenommen. Die geometrischen Randbedingungen werden durch Abb. 6.1a näher illustriert. Aus Tab. 6.1 sind die für die Simulation vorausgesetzten physikalischen Parameter ersichtlich.

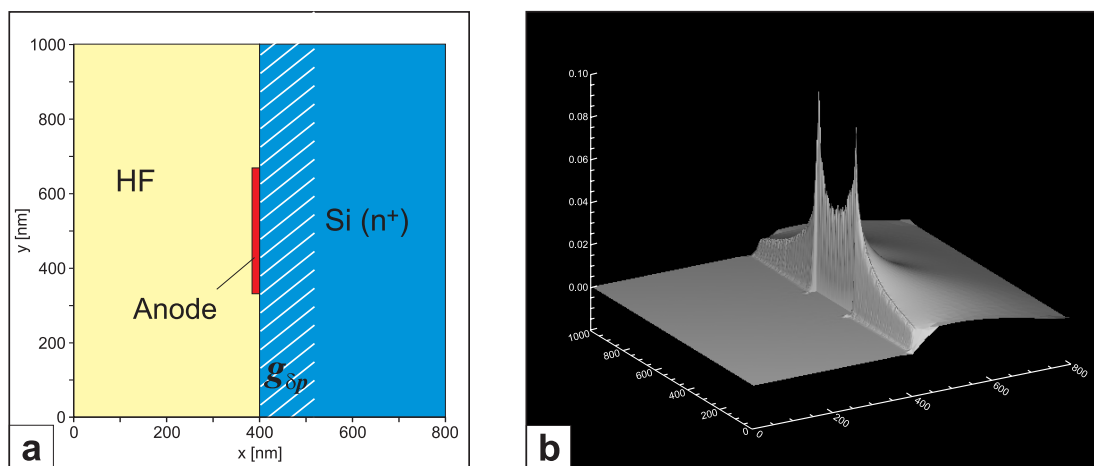


Abb. 6.1: 2D-Simulationsrechnung zur Verteilung der Löcher an der Oberfläche eines planaren n-dotierten Siliziumsubstrates mit metallischer Passivierungselektrode während des elektrochemischen Ätprozesses. (a) Geometrische Randbedingungen: Die linke Hälfte wird vom elektrolytischen HF-Säurebad ausgefüllt, rechts befindet sich das n-dotierte Siliziumwafersubstrat. Die Anode wird als infinitesimal dünner idealer elektrischer Leiter betrachtet und liegt gegenüber den Systemrändern auf einem konstanten positiven Spannungspotential $\phi = U_{ext}$. In der weiß schraffierten Zone erfolgt die durch die externe Lichteinstrahlung induzierte Ladungsträgergeneration, wobei entsprechend der Bedingung für nichtthermische Paarbildung $g_{\delta p} = g_{\delta n}$ gilt. (b) Normierte Verteilung der Überschußlöcher δp im quasistatischen Nichtgleichgewichtszustand während des elektrochemischen Ätprozesses. Die Normierung bezieht sich auf den entsprechend $g_{\delta p}$ gegebenen Anfangswert für die Überschußlochkonzentration.

Während des Ätzens wird die anfängliche Gleichverteilung der Überschußlöcher innerhalb der Generationszone aufgehoben. Man erkennt, daß sich die Löcher in unmittelbarer Umgebung der Kante der Metallelektrode stark konzentrieren. Die Konzentrationsüberhöhung beträgt im Maximum etwa einen Faktor 10.

| Parameter | n-Siliziumsubstrat | HF/Ethanol-Elektrolytlösung |
|---|----------------------|-----------------------------|
| $p_0 [1/m^3]$ | $4 \cdot 10^7$ | $1 \cdot 10^{27}$ |
| $n_0 [1/m^3]$ | $1 \cdot 10^{25}$ | $1 \cdot 10^{27}$ |
| $\mu_p [m^2/V \cdot s]$ | $480 \cdot 10^{-8}$ | $33 \cdot 10^{-8}$ |
| $\mu_n [m^2/V \cdot s]$ | $1350 \cdot 10^{-8}$ | $5,74 \cdot 10^{-8}$ |
| ϵ_r | 11,4 | 39,1 |
| $\tau_n' = \tau_p' [s]$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| $g_{\delta p} = g_{\delta n} [1/m^3 s]$ | $1 \cdot 10^{15}$ | -- |

Tab. 6.1: Angenommene physikalische Parameter für die Berechnung der Verteilung der Überschußlöcher an der Si-Substratoberfläche während des elektrochemischen Ätzens. Die Wahl der Parameter erfolgte im Rahmen der realen Verhältnisse für die unter Abschn. 5.2.1 vorgestellten Experimente.

Anhand des Ergebnisses von Abb. 6.1b lassen sich die in Abschn. 5.2.1 beobachteten Strukturierungseffekte beim Ätzen mit Passivierungselektrode genauer erklären. Es zeigt sich, daß sich an der Oberfläche des n-dotierten Siliziumsubstrats durch die externe Lichteinstrahlung (Generation von Elektron-Loch-Paaren) eine Minoritätsdichtestörung ausbildet. Für den Abbau dieser Löcherdichtestörung kommen prinzipiell nur Rekombinations- und Diffusionsprozesse in Frage, da entstehende Raumladungen sofort durch die Majoritätselektronen neutralisiert werden. Durch das von außen angelegte Feld werden die Löcher jedoch in Gebieten hoher Feldverstärkung entlang den Feldlinien verweht. Dies führt gewissermaßen zu einer Verzerrung der stationären Dichtestörung in unmittelbarer Umgebung der Anode, da sich an deren Kanten durch die hohe Feldliniendichte die Löcher ansammeln. Die so erzielte Konzentrationsüberhöhung an Löchern beschleunigt den Auflösungsprozeß des Siliziums an den Anodenrändern, d. h. nur hier stehen innerhalb eines begrenzten Zeitintervalls ausreichend Löcher zur Verfügung, um den Siliziumkristall bis zur Nanoporosität auszudünnen. Als Ursache für das lokal begrenzte PSi-Wachstum können somit letztlich lokal auftretende Feldverstärkungseffekte in der Metall/Halbleitergrenzzone angesehen werden. Die Selektivität des Ätzprozesses wird dabei entscheidend über die erzielte Feldüberhöhung in Verbindung mit der Ätzdauer bestimmt.

6.2. Elektrochemisches Ätzen von Si-Spitzen mit geöffneter Metallpassivierung

Betrachtet man die Stärke des Fokussierungseffekts auf die Löcherkonzentration in Abb. 6.1b, läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß sich bei geeigneter Wahl der Ätzprozessparameter poröse Siliziumstrukturen definiert erzeugen lassen, die in dem für die optische Nahfeldmikroskopie interessanten Größenbereich von unter 250 nm liegen. Von entscheidendem Einfluß ist dabei natürlich auch die Methode zur Präparation der Passivierungselektrode. Um die Öffnung der Metallmaskierung an der für den Sensor geforderten Spitzengeometrie entsprechend fein herzustellen, wurden zwei grundlegend verschiedene Ansätze näher untersucht.

In diesem Abschnitt soll zunächst das Ätzen von Sensorspitzen mit vor der Anodisierung geöffneter Metallmaske vorgestellt werden. Hierzu wurden Fragmente eines von der Firma Nanosensors zur Verfügung gestellten n-dotierten Siliziumwafers verwendet, auf dessen Vorderseite sich vorstrukturierte Spitzen mit der selben Materialzusammensetzung befanden. Zusätzlich war die Spitzenseite des Wafers mit einer 200 nm dicken Oxidschicht überzogen. Auf diese Oxidschicht wurde im ersten Präparationsschritt eine ca. 24 nm dicke Goldpassivierung aufgedampft.

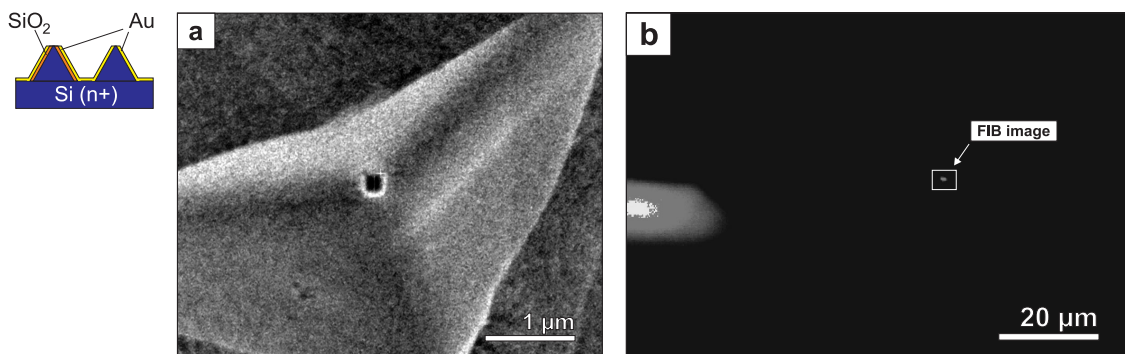


Abb. 6.2: Ätzen von Siliziumspitzen mit FIB-modifizierter Goldmaskierung. Das Piktogramm (links) zeigt die Probenstruktur im Querschnitt. (a) FIB-Bild: $4,75 \times 3,85\ \mu\text{m}$, (b) Lumineszenzbild: $100 \times 69\ \mu\text{m}$ (Anregung: $\lambda = 488\text{ nm}$).

Anodisierungsparameter: Zeit: $t = 4\text{ min}$; Stromstärke: $I = 0,01\text{ A}$; Spannung: $U = 8\text{ V}$; Au-Schichtdicke: $d_{\text{Au}} = 24\text{ nm}$; SiO_2 Schichtdicke: $d_{\text{Ox}} = 200\text{ nm}$; Substrat: Si $\langle 1,0,0 \rangle$, n(P)-dot., $14\ \Omega\text{cm}$.

In einem weiteren Schritt wurde die Goldpassivierung mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB-Verfahren) am Apex der Siliziumspitzen in Form einer kleinen Öffnung entfernt, so daß sich der in Abb. 6.2 (Piktogramm) abgebildete Strukturaufbau der

Probe ergab. Abbildung 6.2a zeigt das FIB-Bild einer solchen Spitze unmittelbar nach der Öffnung der Goldschicht. Die quadratische Öffnung hat eine Kantenlänge von ca. 150 nm.

Die Anodisierung der so präparierten Probe erfolgte nach Abb. 5.3 mit den unter Abb. 6.2 (unten) angegebenen Parametern. Abbildung 6.2b zeigt das Lumineszenzbild der Spitze aus Abb. 6.2a nach erfolgter Anodisierung. Das eingezeichnete Rechteck kennzeichnet den Bildausschnitt des FIB-Bildes. Man erkennt an der Stelle der Spitze eine lumineszierende Region aus porösem Silizium in der Größenordnung von ca. 1 μm .

Mit diesem Experiment konnte erstmalig gezeigt werden, daß das Strukturierungskonzept mit metallischen Passivierungsschichten auch in der für den SNOM-Sensor erforderlichen Spitzengeometrie erfolgversprechend angewendet werden kann. Als ein weiteres wichtiges Ergebnis ist zu bewerten, daß das Wachstum des porösen Siliziums durch die gegenüber den bisherigen Experimenten zusätzlich eingeführte Isolatorschicht zwischen Siliziumsubstrat und Goldmaskierung (vgl. Abschn. 5.2.1) nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Das Experiment offenbart allerdings auch deutlich die praktischen Schwierigkeiten, die bei der Strukturierung von porösen Siliziumspitzen, insbesondere beim zusätzlichen Einbau von Isolationsschichten aus Siliziumoxid auftreten. Gemeint ist das Problem der Unterätzung, das sich um so negativer auswirkt, je kleiner die vorgegebenen Strukturen werden. Der Vergleich der beiden Bilder von Abb. 6.2 läßt deutlich erkennen, daß die Spitze über das durch die Öffnung vordefinierte Maß hinaus angeätzt wurde.

REM-Analysen der mit dem FIB-Verfahren vordefinierten optischen Spitzen ergaben, daß die Ursache für die Diskrepanz zwischen der Ausdehnung der Maskenöffnung und der tatsächlichen Größe der angeätzten Siliziumregion in der Tat auf eine starke Unterätzung der Goldmaskierung zurückzuführen ist. Da das Siliziumoxid von Flußsäure sehr leicht angegriffen wird, kann der Elektrolyt während des Ätzprozesses offenbar relativ schnell unter die Metallpassivierung dringen. Damit vergrößert sich die von der Flußsäure angreifbare Spitzenoberfläche und im ungünstigsten Fall kann es sogar zum vollständigen Loslösen der Goldschicht von der Siliziumspitze kommen.

Vorteilhafter wäre es somit, das Siliziumoxid als Zwischenschicht zu eliminieren. Andererseits ist es im Hinblick auf eine elektrische Kontaktierung des PSi-Sensors jedoch wünschenswert, die Strukturierung des Sensors mit einer Isolatorschicht zwischen Siliziumspitze und Metallpassivierung zu realisieren. Deshalb wurde, um mit einem vergleichbaren strukturellen Schichtaufbau das optisch aktive Gebiet der porösen Siliziumspitze möglichst zu minimieren, ein weiteres Maskierungsverfahren erprobt.

6.3. Elektrochemisches Ätzen von Si-Spitzen mit geschlossener Metallpassivierung

Im Gegensatz zu Abschn. 6.2 wurden die Spitzenproben im hier beschriebenen Verfahren anodisiert, ohne die Metallpassivierung vorher zu öffnen. Verwendung fanden wiederum n-dotierte Siliziumwafer der Firma Nanosensors, auf deren Vorderseite sich vorstrukturierte Spitzen bzw. Cantileverstrukturen mit der selben Materialzusammensetzung befanden. Wahlweise war die strukturierte Seite der Wafer zusätzlich mit einer elektrisch isolierenden SiO_2 -Schicht überzogen, deren Dicke in den einzelnen Versuchsreihen im Bereich $50 - 200 \text{ nm}$ variiert wurde. So konnte der Einfluß der Isolatorschicht auf die Unterätzung der als Deckschicht aufgetragenen Metallpassivierung näher untersucht werden. Nach dem Metallisierungsschritt wurde das Siliziumsubstrat ohne weitere Zwischenschritte in die Ätzzelle eingebaut, so daß es zu Beginn der Anodisierung spitzenseitig mit einer geschlossenen Metallmaske überzogen war (vgl. Abb. 6.3).

Der dieser Vorgehensweise zugrunde liegende Gedankengang ist, die Spitzenform der zu ätzenden Probe direkt, in einem quasi selbstdefinierenden Prozeß für das lokale Wachstum des porösen Siliziums am Spitzenapex auszunutzen. Um diesen Spitzenefekt näher zu verstehen, muß man die Vorgänge an einer mit einem Elektrolyten in Kontakt kommenden Metalloberfläche näher betrachten.

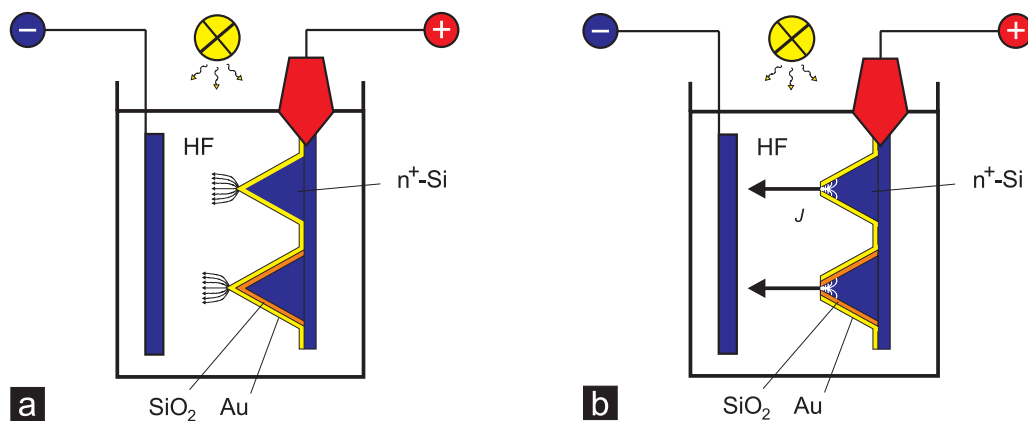


Abb. 6.3: Prinzip der Feldüberhöhung beim Ätzen von Siliziumspitzen mit geschlossener Metallmaske. (a) Phase 1: Öffnen der Metallmaske am Spitzenapex durch bevorzugten Materialabtrag. Die eingezeichneten Pfeile symbolisieren den Verlauf der elektrischen Feldlinien am Spitzenapex. (b) Phase 2: Selbstdefinierte PPSi-Formierung am Spitzenapex durch Fokussierung der Löcher entlang der elektrischen Feldlinien (weiße Linien innerhalb der Spitzen) auf Maskenöffnung. J bezeichnet den Fluß positiver Ladungsträger in Richtung der Kathode.

Beim Eintauchen der mit der Metallelektrode überzogenen Siliziumprobe in den Elektrolyten kommt es an der Metalloberfläche zu einem Materialabtrag, da einige positiv geladene Metallgitterionen immer in den Elektrolyten übergehen (vgl. Abb. 6.3a). Dieser Materialabtrag erfolgt aus zwei Gründen bevorzugt am Apex der Siliziumspitze. Zum einen ist die der Flußsäure ausgesetzte Metalloberfläche (pro Volumeneinheit) am vorderen Ende der Spitze viel größer als an irgend einem anderen Ort auf der Probe. Als zweiter unterstützender Effekt ist aufgrund der besseren Leitfähigkeit des Metalls im Vergleich zum Elektrolyten in Betracht zu ziehen, daß die Feldstärke, die beim Anlegen einer Spannung am Spitzenapex entsteht, gegenüber dem Rest der Probe überhöht ist.

Aufgrund beider Sachverhalte kann die Metallpassivierung am vordersten Ende der Siliziumspitze als besonders instabil betrachtet werden. Der Materialabtrag ist hier folglich während der Anodisierung besonders hoch. Dauert der Ätzprozeß nur lange genug an, so erfolgt die Initialisierung des PSi-Wachstums exakt definiert am Spitzenapex, da hier die Passivierungselektrode zuerst von der Siliziumoberfläche entfernt wird.

Ist die Metallmaskierung am Spitzenapex einmal geöffnet (vgl. Abb. 6.3b), erfolgt eine Neuformierung des elektrischen Feldes innerhalb des Volumens der Siliziumspitze, indem sämtliche Feldlinien auf die Austrittsöffnung am Spitzenapex umorientiert und dort verdichtet werden. Durch den unter Abschn. 6.1 beschriebenen Verwehungseffekt kommt es zu einer Fokussierung der im Spitzenvolumen befindlichen Löcher auf den Spitzenapex hin, der in diesem Fall als eine Senke für die Löcher zu betrachten ist. Wie im Beispiel von Abb. 6.1 trägt der Feldüberhöhungseffekt also letztendlich auch hier maßgeblich zum bevorzugten PSi-Wachstum am vordersten Ende der Spitze bei.

Da der PSi-Formierungsprozeß bei dem hier besprochenen Verfahren weitgehend selbstdefiniert abläuft, wird die Zuverlässigkeit der Prozeßführung und die Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse im besonderen Maße durch den jeweiligen strukturellen Aufbau der zu ätzenden Probe beeinflusst. Die durchgeführten Experimente ergaben, daß die Dicke der unter der Metallmaske liegenden Isolatorschicht aus Siliziumoxid ein kritischer Parameter ist, der sich sehr stark auf die Stabilität der Maskenstruktur auswirken konnte. Darüber hinaus zeigte sich, daß die Beschaffenheit der metallischen Deckschicht selbst einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf des Anodisierungsprozesses besitzt.

Bezüglich der metallischen Deckschicht wurden Gold und Platin näher untersucht. Platin hat sich hierbei als das geeignetere Passivierungsmaterial herausgestellt. Hier ist allerdings schwierig einzuschätzen, ob das ausschließlich auf die spezifischen elektrochemischen Materialeigenschaften von Platin zurückzuführen ist, denn es spielen in diesem Zusammenhang auch Schichteigenschaften wie Homogenität und Reinheitsgrad eine entscheidende Rolle. Insbesondere durch Schichtinhomogenitäten kann die Definierbarkeit des Ätzprozesses und somit die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stark beeinträchtigt werden.

Da die platinpassivierten Spitzenstrukturen direkt bei der Firma Nanosensors in einem optimierten Sputterverfahren metallisiert wurden, ergaben sich hier qualitativ sehr hochwertige Schichten. Im Vergleich dazu stand uns an der Universität München für die Prozessierung der Goldpassivierungsschichten nur ein einfaches thermisches Aufdampfverfahren zur Verfügung. Unabhängig vom verwendeten Material ergab sich als Optimum für die Dicke der Metallpassivierung ein Wert zwischen $15 - 20 \text{ nm}$.

Hinsichtlich der zusätzlich eingefügten Oxidschichten zeigten elektronenmikroskopische Untersuchungen der geätzten Proben, daß es auch beim Verfahren mit geschlossener Metallmaskierung aufgrund der hohen Ätzraten für SiO_2 in Flußsäure zu unerwünschten Unterätzungen kommen kann, in deren Folge die Metallpassivierung am vorderen Teil der Spitze losgelöst wird. Das Ätzverfahren konnte jedoch durch eine Verringerung der Oxiddicke so optimiert werden, daß die Reproduzierbarkeit durch das Einfügen der Isolatorschichten nicht negativ beeinflusst wurde. Die ermittelte optimale Schichtdicke lag hier bei 50 nm .

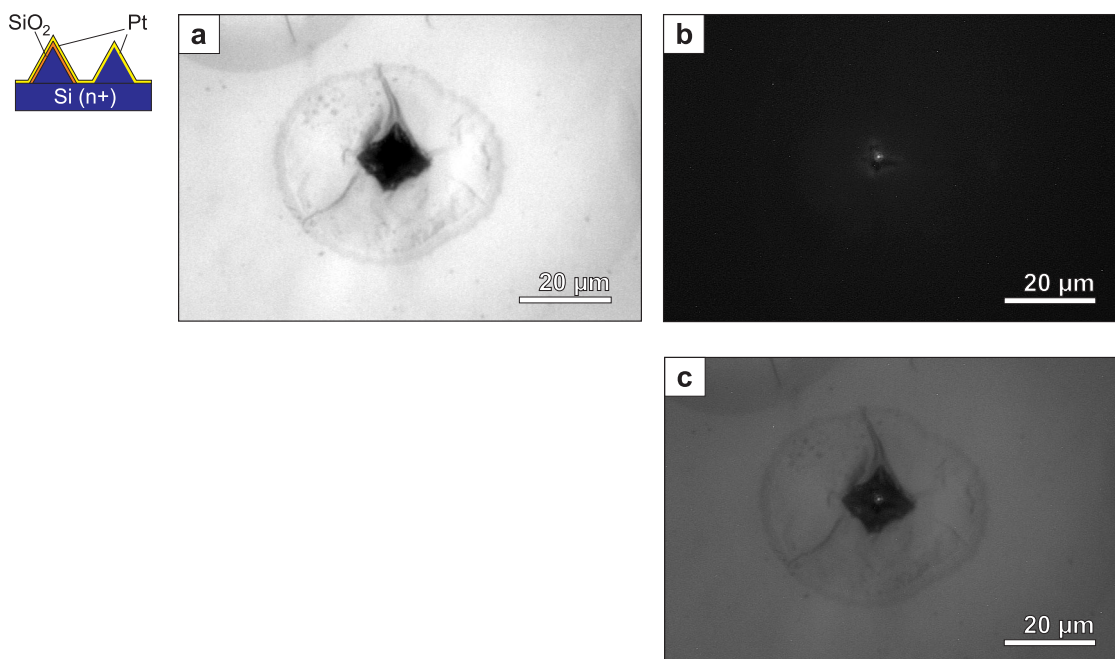


Abb. 6.4: Ätzen von Siliziumspitzen mit geschlossener Platinmaskierung. Das Piktogramm (links) zeigt die Probenstruktur im Querschnitt. (a) Hellfeldbild: $100 \times 69 \mu\text{m}$, (b) Lumineszenzbild: $100 \times 69 \mu\text{m}$ (Anregung: $\lambda = 488 \text{ nm}$), (c) Lichtmikroskopisches Überlagerungsbild: $100 \times 69 \mu\text{m}$. Anodisierungsparameter: Zeit: $t = 2,5 \text{ min}$; Stromstärke: $I = 10 \text{ mA}$; Spannung: $U = 2 \text{ V}$; Au-Schichtdicke: $d_{\text{Pt}} = 20 \text{ nm}$; SiO_2 -Schichtdicke: $d_{\text{Ox}} = 50 \text{ nm}$; Substrat: Si $\langle 1,0,0 \rangle$, n(P)-dot., $14 \Omega\text{cm}$.

Die Abbildungen 6.4a und 6.4b zeigen das Hellfeld- bzw. Lumineszenzbild einer nach dem Verfahren der geschlossenen Metallmaskierung optimal strukturierten porösen

Siliziumspitze (Prozeßparameter u. Strukturangaben vgl. Abb. 6.4 unten bzw. links). Das abgebildete Probengebiet ist in beiden Bildausschnitten identisch. Abbildung 6.4c stellt zur genaueren Feststellung der Lokalisierung der optisch aktiven Region auf der pyramidenförmigen Spitze eine Überblendung aus beiden Bildern dar. Da das Lumineszenzbild auf die Bildebene am Spitzenende fokussiert ist (Tiefenauflösung ca. 500 nm), kann sichergestellt werden, daß sich die P*Si*-Region tatsächlich am vorderen Ende der Spitze formiert hat. Ihre geometrische Ausdehnung liegt weit unterhalb des Beugungslimits, denn sie wird nur noch als Punktlichtquelle abgebildet, die von den hierfür charakteristischen Beugungsringen umgeben ist. Eine genauere Bestimmung der Größenordnung des optischen Emissionszentrums ergab sich aus der Intensitätsmessung des von ihm aufgefangenen Lichts. In Verbindung mit den an der P*Si*-Linie in Abb. 5.8 durchgeführten Eichmessungen konnte die räumliche Ausdehnung der strukturierten optischen P*Si*-Sonde auf ca. 100 nm abgeschätzt werden (vgl. Abschn. 7.2).

6.4. Fazit

Beim Vergleich der beiden in diesem Kapitel vorgestellten Ätzverfahren stellt die Anodisierung mit geschlossener Metallpassivierung das erfolgversprechendere Verfahren für eine ökonomisch vertretbare Herstellung der porösen Siliziumsonde in einem industriellen Batch-Prozeß dar. Der technologische Aufwand konnte hier auf ein minimales Maß herabgesetzt werden und alle Prozeßschritte sind mit herkömmlichen Verfahren zur AFM-Cantileverproduktion vollständig kompatibel. Dementsprechend ergibt sich die Möglichkeit, die P*Si*-Nahfeldsensoren überaus kostengünstig auf der Basis von AFM-Cantilevern herzustellen, zumal bereits während des Entstehens der Doktorarbeit in wiederholten Ätzexperimenten mit dem geschlossenen Metallpassivierungsverfahren eine Ausbeute an einsetzbaren P*Si*-Spitzen von bis zu 40% erreicht werden konnte.

Darüber hinaus ist der Sensoraufbau mit einem Isolator zwischen Siliziumspitze und Metallpassivierung möglich. Damit konnte eine wesentliche Grundvoraussetzung im Hinblick auf eine elektrische Kontaktierung der P*Si*-Region am Spitzenapex realisiert werden.

Einer der entscheidenden Gründe für die starke Lokalisierung der P*Si*-Formierung beim Metallpassivierungsverfahren ist nach dem in Abschn. 6.1 entwickelten Modell in einem Feldverstärkungseffekt zu suchen, der an offenen, d. h. für die Flußsäure zugänglichen Metall/Halbleitergrenzonen auftritt. Dieser bewirkt in seinem eng begrenzten Bereich eine Verstärkung der sich während des Ätzprozesses einstellenden stationären Dichtestörung von Löchern an der Oberfläche der Siliziumprobe. Die Löcher werden gewissermaßen auf die Kanten an Öffnungen bzw. Begrenzungen der metallischen Passivierungsschicht fokussiert und dort konzentriert in Richtung Kathode an

die Siliziumoberfläche gedrückt. In der Folge wird die Siliziumprobe an diesen Stellen durch die Flußsäure verstärkt angegriffen.

Die Experimente zum Verfahren mit geschlossener Metallpassivierung erbrachten den Nachweis, daß eine definierte und reproduzierbare Erzeugung von lumineszenten porösen Siliziumregionen in der Größenordnung von 100 nm am Apex einer Siliziumspitze ohne weiteres erreichbar ist. Darüber hinaus ist durch eine Verbesserung der technologischen Prozeßüberwachung eine weitere Miniaturisierung der P*Si*-Lichtquelle möglich. In diesem Zusammenhang ist auch an eine Kombination des Metallpassivierungsverfahren mit dem p/n-Strukturierungsverfahren zu denken. Das unter Abschn. 4.3 beschriebene Verfahren zur industriellen Herstellung spezieller Spitzenchips für AFM-Stimmgabelsensoren bietet diesbezüglich sehr gute Ansatzpunkte. Zwar muß hier gegenüber den Ätztechnologien zur Fertigung herkömmlicher AFM-Cantilever mit einem erhöhten Kostenaufwand gerechnet werden, für die Implementierung der optischen P*Si*-Sonde ergeben sich jedoch bei im MBE-Verfahren gewachsenen Siliziumspitzen, ganz abgesehen von der Möglichkeit zur exakten Vordefinition von p/n-Strukturen im Nanometerbereich, weitere Vorteile. So wird aufgrund der exakt vorgegebenen idealen Pyramidenform epitaktisch gewachsener Spitzen, sowie ihrer extrem kleinen Krümmungsradien am Apex, die Reproduzierbarkeit des P*Si*-Formierungsprozesses zusätzlich unterstützt. Auch was die mechanische Belastbarkeit der Spitze angeht, sind die aufgewachsenen Siliziumspitzen gegenüber den geätzten Cantileverspitzen im Vorteil, denn sie besitzen durch ihre energetisch günstigen Kristallfacetten ein Maximum an Stabilität. In der Summe könnten diese Eigenschaften um so ausschlaggebender werden, je weiter man die Miniaturisierung der P*Si*-Region vorantreiben will.

Über die Herstellung von SNOM-Sensoren hinaus besitzt das Metallpassivierungsverfahren eine nicht abzuschätzende Bedeutung für die zukünftige hochaufgelöste Strukturierung von optischen und elektronischen Bauelementen, in denen poröses Silizium nicht nur wegen seiner Lumineszenzeigenschaften eine zunehmende Rolle spielt (vgl. Abschn. 2.2). Weiterführend können mit dem Verfahren beispielsweise lumineszierende oder auch optisch brechende Linien auf profilierten Substraten im Nanometerbereich strukturiert werden, die sich zu Gitterstrukturen zusammensetzen lassen. Vorstellbar ist ebenfalls die Erzeugung von elektrisch isolierenden Strukturen auf hochintegrierten Bauelementen.

Das Metallpassivierungsverfahren stellt nicht nur im Hinblick auf die mit ihm erreichbare Strukturauflösung technologisches Neuland dar, sondern ist auch verfahrenstechnisch als Neuerung zu begreifen, da der ihm zugrundeliegende Effekt der elektrischen Feldkonzentration hier erstmals zur Strukturierung von porösem Silizium angewendet wurde. In diesem noch viel allgemeineren Sinne konnte das Verfahren zum Patent angemeldet werden [Pat-Göt 00].

7. Optische Charakterisierung strukturierter P*Si*-Regionen und -Spitzen

*Die mit dem Metallpassivierungsverfahren hergestellten Sonden wurden auf ihre optischen Eigenschaften näher untersucht. Hierzu wurden spektrale Untersuchungen und Intensitätsmessungen unter optischer Anregung (Ar⁺-Laser 488 nm) durchgeführt. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Stärke des optischen Signals und der geometrischen Größenordnung der P*Si*-Sonden, denn von dieser Beziehung hängen letztendlich die Grenzen für die Miniaturisierbarkeit einer jeden optischen Nahfeldsonde im entscheidenden Maße ab. Auch die in diesem Kapitel diskutierten Messungen von Langzeitstabilität und Quanteneffizienz der Lumineszenz unserer Sensoren sind vornehmlich in diesem Kontext zu sehen.*

7.1. Spektrale Photolumineszenzeigenschaften

Die Aufnahme von Photolumineszenzspektren diente in erster Linie dem spezifischen Nachweis einer von nanoporösem Silizium herrührenden Lumineszenz bei den von uns strukturierten Spitzen (vgl. Kap. 6). Sämtliche Messungen hierzu wurden mit einem „Imaging-Flat-Field“-Spektrographen durchgeführt, der direkt im Detektionsstrahlengang des lichtmikroskopischen Aufbaus integriert war (vgl. Abb. 3.1 und Abschn. 3.1.2). Der Meßbereich des Spektrographen lag zwischen 400 nm und 650 nm bei einer maximalen spektralen Auflösung von 1 nm.

Die blau-rote Lumineszenzbande von porösem Silizium (vgl. Abschn. 2.2.3.1) weist im Spektralbereich von 400 nm bis 800 nm eine kontinuierliche Wellenlängenverteilung auf, deren peakförmige Ausprägung charakteristisch für die Ausdünnung des Materials bis zur Nanoporosität ist. Da die Lumineszenz im ursächlichen Zusammenhang mit Quantisierungseffekten innerhalb räumlich stark eingegrenzter Kristallite steht, spiegelt das gesamte Spektrum implizit die Größenverteilung der einzelnen zur Lumineszenz beitragenden Nanokristallite im P*Si* wieder. Dies ist auch der Grund, weshalb die genaue Lage des Emissionswellenlängenpeaks über eine entsprechende Einstellung

der verschiedenen Parameter bei der Herstellung des porösen Siliziums (z. B. Ätzstromdichte, Beleuchtung) variiert werden kann. Abhängig vom jeweiligen Ausdünnungsgrad des Silizium-Volumenmaterials, kann bei kleiner werdender durchschnittlicher Größe der Kristallite eine Verschiebung der Lage des Emissionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen hin beobachtet werden. Die Form bzw. Breite des Peaks spiegelt hingegen die statistische Streuung der Kristallitgröße (vgl. Abschn. 2.2.1) wieder. Die Peakwellenlänge ist ebenfalls stark von der Temperatur abhängig. Wird bei Raumtemperatur rötlich leuchtendes poröses Silizium auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff ($\approx 78\text{ K}$) gebracht, leuchtet es zitronengelb.

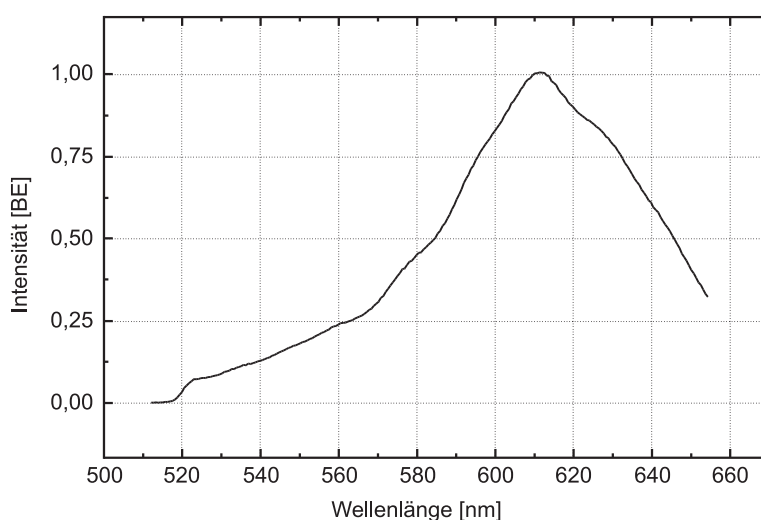


Abb. 7.1: Photolumineszenzspektrum der mit FIB-modifizierter Goldmaskierung geätzten P*Si*-Spitze aus Abb. 6.2 bei Raumtemperatur (Anregung: $\lambda = 488\text{ nm}$). Der steile Abfall der Intensität für Wellenlängen $< 525\text{ nm}$ auf Null ist zu vernachlässigen. Er beruht auf dem Einfluß des im Detektionsstrahlengang implementierten Filtersatzes zur Unterdrückung des Anregungslichts (vgl. Abb. 3.1b).

Das Beispiel aus Abb. 7.1 stellt das bei Raumtemperatur aufgenommene Photolumineszenzspektrum der strukturierten P*Si*-Spitze aus Abb. 6.2 dar. Die Anregungswellenlänge lag bei 488 nm . Das Spektrum zeigt eine kontinuierliche Wellenlängenverteilung von 525 nm (grün) bis 650 nm (rot) mit einer Peakwellenlänge bei ca. 610 nm , d. h. der Hauptanteil des emittierten Lichts liegt im orange-roten Bereich. Diese Lage des Emissionsmaximums ist unter normalen Umgebungsbedingungen für die von uns gewählten spezifischen Prozeßparameter bei der elektrochemischen Strukturierung der P*Si*-Spitzen als typisch anzusehen. In allen untersuchten Fällen wurden Werte im Bereich zwischen 610 nm und 620 nm gemessen.

7.2. Zusammenhang zwischen Photolumineszenzintensität und Sondengröße

Die grundsätzliche praktische Bedeutung des Zusammenhangs zwischen der Intensität, mit der eine optisch aktive Sensorregion leuchtet und ihrer geometrischen Abmessung wurde bereits in Abschn. 2.1.3.1 am Beispiel der SNOM-Fasersonde herausgestellt. Häufig genug werden gerade durch diese Beziehung die Miniaturisierungsmöglichkeiten für einen Sensor objektiv beschränkt, was einer Limitierung der maximalen optischen Auflösung gleichkommt, die mit dem Sensor erreichbar ist. Um beim PSi-Sensor eine vergleichbare Aussage darüber treffen zu können, wo die Grenzen seiner Miniaturisierbarkeit hinsichtlich eines noch meßbaren optischen Signals liegen, wurde der Zusammenhang zwischen der Photolumineszenzintensität einer PSi-Region und ihrer geometrischen Ausdehnung näher untersucht.

Für solche Untersuchungen ist die Gewährleistung einer definierten optischen Anregung von grundlegender Bedeutung. Die Anregung der PSi-Region erfolgt, wie das Einsammeln des emittierten Lichts, in der Objektebene des Lichtmikroskops (Brennpunktebene des Objektivs). Wird der Anregungslaserstrahl sauber justiert ins Mikroskop eingekoppelt, so verläuft er entlang der optischen Achse des Auflichtstrahlengangs (vgl. Abb. 3.1b) und beleuchtet in der Objektebene eine begrenzte, in erster Näherung homogen ausgeleuchtete kreisförmige Fläche. Das Zentrum der beleuchteten Fläche liegt genau in der optischen Achse des Mikroskops, d. h. in der Mitte des lichtmikroskopischen Sichtfeldes. Ihr Querschnitt entspricht dem Durchmesser des fokussierten Laserstrahls im Brennpunkt des Objektivs. In der Objektebene kann die optische Anregung nur innerhalb dieses Bereiches erfolgen. Deshalb muß die jeweils untersuchte PSi-Region bzw. -Spitze in XY-Richtung immer möglichst zentral auf die optische Achse des Mikroskops ausgerichtet werden.

Bei dem für die hier diskutierten Intensitätsmessungen verwendeten Objektiv (Fa. Nikon, Modell: Plan 20x, Numerische Apertur: $NA = 0,4$) lag der Radius des Anregungslaserstrahls im Objektivfokus bei $r_{Fokus} = 29 \mu m$. Die zum Fokus transportierte Lichtleistung wurde mit Hilfe eines Powermeters (Fa. Coherent, Modell: LaserMate-Q) unmittelbar in der Objektebene ausgemessen und für jede Messung auf den gleichen Wert von $P_{Fokus} = 30 \mu W$ eingestellt. Ferner erfolgte die Anregung grundsätzlich bei $\lambda = 488 nm$. Aus den fest vorgegebenen Werten für r_{Fokus} und P_{Fokus} folgt, daß die in der Objektebene pro Flächeneinheit eingekoppelte Anregungsleistung in allen Fällen gleich war. Dadurch wurde eine einheitliche Bezugsbasis hergestellt, die den direkten Vergleich der in unabhängigen Einzelexperimenten gewonnenen Meßdaten erlaubt.

In Tab. 7.1 sind zunächst die Meßergebnisse für eine Anzahl von PSi-Spitzen unterschiedlicher Strukturierungsgröße angeführt, deren Herstellung auf verschiedenen Wegen nach den in Kap. 6 beschriebenen Metallmaskierungsverfahren erfolgte. Neben

dem Radius ihrer PSi-Regionen am Spitzenapex (r_{PSi}), die aufgrund der geringen Dimensionen kugelförmig idealisiert angenommen werden, sind die dazu korrespondierenden Emissionsphotonenraten j_{Detek} angegeben. Die Werte von j_{Detek} entsprechen dem stabilisierten optischen Signal, das nach der anfänglichen Degradationsperiode jeder frisch strukturierten PSi-Spitze (vgl. Abschn. 7.3) im Dauerbetrieb von der APD detektiert werden konnte.

| Radius PSi-Region r_{PSi} in [nm] | Detektierte Emissionsphotonenrate j_{Detek} in [Photonen/s] | Lumineszenz- intensität I in [Photonen/s·sr] | Lumineszenz- intensität I in [pW/sr] (bez. $\lambda_{Peak} = 610$ nm) |
|---|---|--|--|
| 500 | $4,1 \cdot 10^7$ | $7,9 \cdot 10^8$ | 260 |
| 300 | $8,4 \cdot 10^6$ | $1,6 \cdot 10^8$ | 52 |
| 250 | $4,3 \cdot 10^6$ | $8,3 \cdot 10^7$ | 27 |
| 100 | $3,3 \cdot 10^5$ | $6,3 \cdot 10^6$ | 2 |

Tab. 7.1: Meßwerte der Emissionsphotonenraten von PSi-Sensoren mit unterschiedlichen geometrischen Abmessungen. Die Angaben für die Lumineszenzintensität stellen die im Raumwinkel $\Omega = 1$ sr emittierten Photonennraten bzw. Lichtleistungen dar.

Um anhand der Werte von j_{Detek} die entsprechenden Angaben zur Lumineszenzintensität I , d. h. zur pro Zeit- und Raumwinkeleinheit $s \cdot sr$ tatsächlich emittierten Photonenzahl machen zu können, müssen zwei weitere meßtechnische Größen in Betracht gezogen werden. Zum einen ist dies der Raumwinkel Ω , aus dem das Licht aufgesammelt wurde. Sein Wert lag für das verwendete Objektiv mit einem Öffnungswinkel von $2\theta = 47^\circ$ (wobei $NA = n \cdot \sin(\theta)$ und $n = 1$ für den Brechungsindex an Luft) bei $\Omega_{47^\circ} = 0,521$ sr. Ferner muß die begrenzte Transmission im Detektionsstrahlengang berücksichtigt werden, denn die Lichtverluste vom Objektiv bis zur APD sind keineswegs vernachlässigbar. Der Transmissionsgrad wurde direkt ausgemessen und lag oberhalb der Wellenlänge von 520 nm bei $T_{Detek} = 0,1$. Der Kehrwert von T_{Detek} spiegelt das Verhältnis von der durch das Objektiv eingesammelten zu der von der APD detektierten Photonennrate wieder. Zusammengenommen kann die Intensität somit durch die Beziehung $I = j_{Detek} / (\Omega_{47^\circ} \cdot T_{Detek})$ ausgedrückt werden. Ihre Werte sind in der 3. Spalte von Tab. 7.1 angegeben.

Der Begriff Intensität, so wie er hier verwendet wird, entspricht dem Begriff der Strahlstärke = Strahlungsleistung / Raumwinkel. Da es sich bei der Strahlstärke im strengen Sinne um eine richtungsorientierte Leistungsgröße handelt, wird die Intensität

zur Übersicht nochmals in der hierfür definierten Si-Einheit angeführt (4. Spalte: I in pW/sr). Die Umrechnung erfolgte bezüglich der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten spektralen Peakwellenlänge ($\lambda_{peak} = 610 \text{ nm}$).

Ungeachtet der jeweiligen Einheit, in der hier die Angabe der Intensität erfolgt, stellt sie entsprechend der verwendeten Definition ein Normativ dar. Da sie sich ausschließlich auf den Raumwinkel bezieht, ist sie für isotrope Ausstrahlung eine Konstante. Aus experimenteller Sicht wird durch sie ein quantitatives Maß für das Licht ausgedrückt, das von einer bestimmten Quelle durch ein Objektiv mit einem Öffnungswinkel von $65,6^\circ$ ($\Omega = 1 \text{ sr}$) aufgesammelt werden kann. An Luft entspricht dies der Messung mit einem Objektiv der Numerischen Apertur $0,54$.

Das Bestimmen der Radien in Tab. 7.1 erfolgte am Lichtmikroskop unter optischer Lumineszenzanregung bzw. am Elektronenmikroskop (REM). Für Abmessungen von $r_{PSi} < 100 \text{ nm}$ ergab sich jedoch zunehmend das Problem einer zuverlässigen Größenbestimmung der optisch aktiven Regionen. Aus diesem Grund hat die Untersuchung der lumineszierenden PSi-Linie aus Abschn. 5.2.2 einen besonders hohen Stellenwert für die hier durchgeführten Betrachtungen. Da die Linie mit einer Breite von 100 nm exakt vordefiniert war, konnte erstmals unter den oben beschriebenen Meßbedingungen ein entsprechend genauer Eichwert für die Lumineszenzintensität von porösem Silizium bei dieser geringen Strukturgröße gewonnen werden. Die Messung der emittierten Photonennrate über das in Abb. 5.8 markierte kreisförmige Gebiet ergab einen Wert von $j_{Detek} = 7,8 \cdot 10^7 \text{ Photonen/s}$. Für einen 100 nm langen Abschnitt, d. h. für ein quadratisches Liniensegment, erhält man damit eine mittlere Photonennrate von $j_S \approx 68000 \text{ Photonen/s}$. Aufgrund der kurzen Ätzdauer (2 min) kann die Tiefe der lumineszenten nanoporösen Schicht in etwa ihrer Breite gleichgesetzt werden. j_S entspricht somit in guter Näherung der Photonennrate aus einem würfelförmigen Emissionsvolumen mit einer Kantenlänge von 100 nm . Für ein Kugelvolumen mit dem Radius $r_{PSi} = 50 \text{ nm}$ erhält man damit eine Photonennrate von $j_K \approx 36000 \text{ Photonen/s}$. Der hierzu korrespondierende Wert für die Lumineszenzintensität liegt bei:

$$I_K = j_K / (\Omega_{47^\circ} \cdot T_{Detek}) = 6,9 \cdot 10^5 \text{ Photonen/s} \cdot \text{sr}.$$

In Abb. 7.2 ist I_K zusammen mit den Intensitätswerten von Tab. 7.1 gegen den Radius graphisch aufgetragen. Der Verlauf der Datenreihe zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Volumen der angeregten PSi-Region ($I \sim r_{PSi}^3$). Dieser Zusammenhang ist erklärbar, wenn man in Betracht zieht, daß die strahlende Rekombination stark von der Anzahl der Oberflächenzustände abhängt (vgl. Abschn. 2.2.3.1). Die Lumineszenzintensität ist damit als proportional zur beleuchteten inneren Oberfläche anzusehen. Ferner kann, da die Eindringtiefe von Licht in eine poröse Si-Schicht bis zu $10 \mu\text{m}$ beträgt, bei den hier betrachteten Größenverhältnissen die gesamte innere Oberfläche der jeweils angeregten PSi-Region als beleuchtet angesehen werden. Zusammengenommen folgt hieraus, daß sich die Lumineszenzintensität gleichzeitig

proportional zum Gesamtvolumen der PSi-Region verhalten muß, denn die innere Oberfläche eines porösen Körpers skaliert direkt mit seinem Volumen.

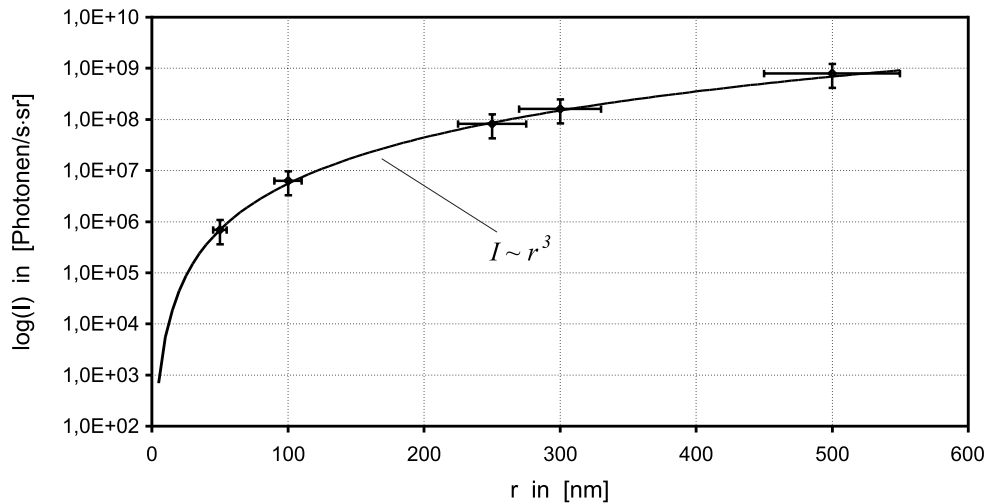


Abb. 7.2: Lumineszenzintensität I von PSi-Spitzen in Abhängigkeit vom Radius r_{PSi} ihrer optisch aktiven Region (vgl. Tab. 7.1). Bei $r_{PSi} = 50 \text{ nm}$ ist dem Datensatz der Intensitätswert I_K für einen kugelförmigen Volumenausschnitt einer strukturierten PSi-Linie von 100 nm Breite hinzugefügt. Die eingezeichnete Fitfunktion (durchgezogene Linie) läßt erkennen, daß die Intensität mit dem Volumen der angeregten PSi-Region skaliert.

Aufgrund der an der PSi-Linie durchgeführten Eichmessungen konnten auch die kleinsten strukturierten PSi-Sonden mit hoher Zuverlässigkeit bezüglich ihrer Größenordnung abgeschätzt werden. Danach liegt beispielsweise die räumliche Ausdehnung ($d = 2 \cdot r_{PSi}$) der PSi-Region von der in Abb. 6.4 abgebildeten Sonde mit einer Lumineszenzintensität von $I = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Photonen/s} \cdot \text{sr}$ knapp unterhalb von 100 nm .

Extrapoliert man die für unsere PSi-Sonden gemessenen Lumineszenzintensitäten mit $I \sim r_{PSi}^3$ bis auf eine Größenordnung von $d = 10 \text{ nm}$ nach unten (vgl. Abb. 7.2, $r_{PSi} = 5 \text{ nm}$), so erhält man einen Intensitätswert von $I \approx 690 \text{ Photonen/s} \cdot \text{sr}$. Bei Verwendung eines Luftobjektivs mit großem Öffnungswinkel (z. B. Fa. Nikon, Modell: Plan Apo 60x, $NA = 0,95$, $\Omega = 4,32 \text{ sr}$) läge das mit unserem mikroskopischen Aufbau ($T_{Detek} = 0,1$) meßbare optische Signal dann immerhin noch bei $j_{Detek} \approx 300 \text{ Photonen/s}$. Wäre die Sonde um einen Faktor 2 größer ($d = 20 \text{ nm}$), läge das zu erwartende Signal bereits bei $j_{Detek} \approx 2400 \text{ Photonen/s}$. Im Vergleich hierzu ist die Dunkelzählrate einer durchschnittlichen APD nicht höher als 50 Photonen/s . Man hat somit auch bei extrem geringer Sondengröße ein nach wie vor gut meßbares Signal. Dies verdeutlicht das Potential, das der PSi-Sensor insbesondere gegenüber der konventionellen SNOM-Fasersonde im Bereich der hochaufgelösten nahfeldoptischen Bildgebung besitzt.

7.3. Langzeitstabilität und Quanteneffizienz im Photolumineszenz-Modus

Eine wichtige Frage für die praktische Einsetzbarkeit der integrierten PSi-Spitzen zu optischen Nahfelduntersuchungen ist die nach der Stabilität ihrer Lichtemission bei länger anhaltender, konstanter Laseranregung. Da eine möglichst geringe Ausdehnung der optisch aktiven PSi-Regionen angestrebt wird, ist es durchaus vorstellbar, daß sich mit zunehmender Miniaturisierung Ausbleicheffekte bemerkbar machen, wie sie beispielsweise bei der Fluoreszenzanregung von Farbstoffmolekülen zu beobachten sind. Ein solches Ausbleichen würde sich natürlich nachteilig auf die Lebensdauer der optischen Nahfeldsonde auswirken.

In Abb. 7.3 ist die Lumineszenzintensität einer frisch strukturierten PSi-Spitze über eine Meßdauer von 2 Tagen graphisch aufgetragen. Die Herstellung der Spitze erfolgte nach dem in Abschn. 6.3 beschriebenen Verfahren mit geschlossener Metallmaskierung. Für die Aufnahme der Meßreihe gelten sämtliche unter Abschn. 7.2 definierten Meßbedingungen. Insbesondere wurde die im Objektivfokus (Radius: $r_{Fokus} = 29 \mu m$) konzentrierte Anregungsleistung über den gesamten Beobachtungszeitraum auf den konstanten Wert von $P_{Fokus} = 30 \mu W$ gehalten.

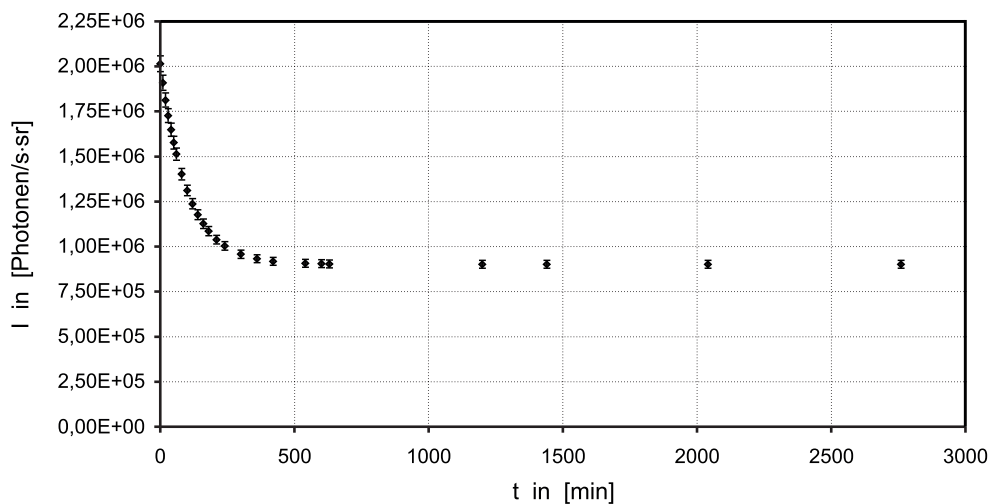


Abb. 7.3: Langzeitverhalten einer PSi-Sonde (Sondengröße: $d = 2 \cdot r_{PSi} \cong 110 \text{ nm}$) unter konstanter Laseranregung. Über die Zeit t ist die Lumineszenzintensität I (vgl. Abschn. 7.2) aufgetragen.

Am Verlauf der Daten läßt sich nach einem anfänglichen Maximalwert von $I_{Max} = 2,02 \cdot 10^6 \text{ Photonen/s.sr}$ eine exponentielle Abnahme der Lumineszenzintensität ablesen.

Nach ca. 9 h tritt jedoch eine Stabilisierung auf den Wert $I_{Stab} = 9,02 \cdot 10^5$ Photonen/s.sr ein. Dieser Wert entspricht etwa 45 % des Anfangswertes und er wird auch in der Folgezeit annähernd beibehalten.

Aufgrund der identischen Meßparameter kann ein direkter Bezug zu den Intensitätswerten in Abb. 7.2 hergestellt werden. Legt man die dort ermittelte I/r -Abhängigkeit als Eichbasis zugrunde, ergibt sich für den Radius der optisch aktiven Region der Spitze ein Schätzwert von $r_{PSi} \cong 55$ nm.

Die Erfahrungen aus einer ganzen Reihe von Experimenten dieser Art haben gezeigt, daß dieses Verhalten für frisch strukturierte PSi-Spitzen als typisch zu bezeichnen ist, und zwar unabhängig von ihrer geometrischen Größenordnung. Der Degradationsprozeß bis in den Bereich zwischen 40 und 50 % ist irreversibel, d. h. ist er einmal durchlaufen, so zeigt die Spitze auch nach längeren Ruhephasen keine Erholung in ihrem Photolumineszenzverhalten und leuchtet bei erneuter Anregung bereits von Anbeginn nur noch mit ca. der Hälfte ihrer ursprünglichen Emissionsleistung im frisch strukturierten Zustand. Allerdings ist jetzt auch kein weiteres Abklingen der Lumineszenzintensität mehr zu beobachten. Die Stabilisierung auf den einmal erreichten Wert in der Quanteneffizienz ist somit nachhaltig und wird auch weit über den Zeitraum von 2 Tagen hinaus aufrecht erhalten.

Die Ursache für dieses Verhalten läßt sich wie folgt erklären (vgl. Abschn. 2.2.3.1): Die strahlende Rekombination erfolgt überwiegend indirekt über Oberflächenzustände. Unmittelbar nach dem Ätzprozeß ist die Oberfläche des porösen Siliziums noch weitgehend mit Wasserstoff abgesättigt. Durch die Einstrahlung des relativ energiereichen Anregungslichts werden die Wasserstoffbindungen aufgebrochen und es entstehen ungesättigte Bindungen an der Siliziumoberfläche (sog. "Dangling Bonds"). Durch diese wird die Wahrscheinlichkeit für nichtstrahlende Übergänge erhöht, was eine Senkung der Quanteneffizienz und somit der Intensität des emittierten Lichtes nach sich zieht. Andererseits wird jedoch ein Großteil der leicht flüchtigen Wasserstoffatome durch in der Umgebung reichlich vorhandene Sauerstoffatome ersetzt (im geringeren Maße auch durch Verunreinigungen, z. B. Kohlenstoffatome; vgl. Abschn. 2.2.2). Deren Bindung zum Silizium ist so stabil, daß sie kaum noch aufgebrochen werden kann. Hat sich einmal ein gewisses Bedeckungsgleichgewicht von Atomen mit starker Affinität zum Silizium an der Oberfläche ausgebildet, wird die Entstehung weiterer nicht-strahlender Übergangsmöglichkeiten verhindert und die Quanteneffizienz bleibt in der Folge annähernd konstant.

Um die Quanteneffizienz bei Photolumineszenzanregung quantitativ zu bestimmen, muß das Verhältnis von Emissions- zu Anregungsphotonenrate gebildet werden. Der effektive Wert der unmittelbar auf die PSi-Region eingekoppelten Anregungsphotonenrate konnte bei den PSi-Sensoren jedoch nicht auf direktem Wege gemessen werden. Beim Vergleich der Größenordnungen von r_{PSi} und r_{Fokus} wird einsichtig, daß im Experiment immer nur ein Bruchteil von P_{Fokus} zur Anregung der Spitze beiträgt (s. oben). Dieser kann jedoch näherungsweise bestimmt werden, indem man den Querschnitt der

PSi-Region zum Querschnitt des Anregungslaserstrahls im Objektivfokus ins Verhältnis setzt. Mit den durch r_{PSi} und r_{Fokus} gegebenen Kreisflächen ergibt sich für den hier speziell diskutierten Fall ein Anregungsleistungsübertrag auf die PSi-Region von $\dot{U}_{Anreg} \cong 3,6 \cdot 10^{-6}$. Für die effektive Anregungsleistung folgt somit ein Wert von $P_{Anreg} = \dot{U}_{Anreg} \cdot P_{Fokus} \cong 110 \text{ pW}$. Diese Leistung entspricht bei der verwendeten Anregungswellenlänge ($\lambda = 488 \text{ nm}$) einer Anregungsphotonenrate von:

$$j_{Anreg} \cong 2,7 \cdot 10^8 \text{ Photonen/s.}$$

Die tatsächlich von der Spitze emittierte Photonenrate läßt sich unmittelbar aus dem oben angegebenen stabilisierten Lumineszenzintensitätswert I_{Stab} ermitteln. Da die räumliche Ausbreitung des von der PSi-Region ausgestrahlten Lichts isotrop erfolgt, ergibt sich für die effektiv emittierte Gesamtphotonenrate in den Vollraum:

$$j_{Emis} = \Omega_{Voll} \cdot I_{Stab} \cong 1,1 \cdot 10^7 \text{ Photonen/s}$$

, wobei $\Omega_{Voll} = 4\pi \text{ sr}$ den Raumwinkel über eine komplette Kugelschale repräsentiert. Bei einer Peakwellenlänge von $\lambda_{Peak} = 610 \text{ nm}$ entspricht j_{Emis} einer emittierten Gesamtleistung von $P_{Emis} \cong 3,6 \text{ pW}$. Für die Quanteneffizienz ergibt sich mit dem Verhältnis von j_{Emis} zu j_{Anreg} letztlich ein Wert von $Q_{Stab} \cong 4,1 \%$.

Entsprechend den Voraussetzungen stellt Q_{Stab} den stabilisierten Wert der Quanteneffizienz für die im Dauerbetrieb angeregte PSi-Spitze dar. Setzt man in die soeben durchgeführte Rechnung den Anfangswert der Lumineszenzintensität I_{Max} (s. oben) ein, ergibt sich für die Erstanregung der frisch strukturierten Spitze ein Maximalwert für die Quanteneffizienz von $Q_{Max} \cong 9,4 \%$. Mit den ermittelten Werten für Q_{Stab} und Q_{Max} liegt die Quanteneffizienz der Spitze von Abb. 7.3 in einem typischen Bereich, der für die von uns strukturierten Spitzen mit Werten zwischen 3 und 10 % angegeben werden kann.

7.4. Fazit

Vergleichbare Intensitätsmessungen sowie Untersuchungen zum Langzeitverhalten wurden von uns bereits früher anhand zusammengesetzter PSi-Sensoren angestellt [Göt 95b]. Die Größenordnung dieser mechanisch fabrizierten Sonden lag allerdings noch im Bereich von 500 nm bis zu einigen Mikrometern. Deshalb blieben die damals durchgeführten Experimente genauere Aussagen über die optischen Eigenschaften einer auf der Nanometerskala strukturierten PSi-Sonde weitestgehend schuldig. Mit den in dieser Arbeit vollzogenen technologischen Schritten zur weiteren Miniaturisierung des optisch aktiven PSi-Volumens wurde es erstmals ermöglicht, wichtige optische Parameter der

Sonde in einem für die Nahfeldoptik relevanten Größenbereich experimentell zu bestimmen.

Die experimentellen Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten belegen, daß die grundlegenden Photolumineszenzeigenschaften von porösen Siliziumstrukturen auch mit zunehmendem Miniaturisierungsgrad zumindest bis in den Größenordnungsbereich 100 nm unverändert erhalten bleiben. Insbesondere konnte der Zusammenhang zwischen optischer Signal- und Sensorgröße auf der Nanometerskala genauer bestimmt werden. Die Ergebnisse aus Abschn. 7.2 belegen, daß die Intensität mit der eine Spitze leuchtet, eine direkte Proportionalität zum Volumen der angeregten PSi-Region am Spitzenapex aufweist. Der Grund hierfür ist in der unmittelbaren Abhängigkeit des optischen Anregungsmechanismus von der inneren Oberfläche des PSi zu suchen. Entsprechend Abschn. 2.2.1 wird diese durch winzige kristalline Substrukturen hervorgerufen, deren Größenverteilung um den Wert von nur einem Nanometer liegt. Für nanoporöses PSi werden somit außerordentlich hohe Werte für das Oberflächen/Volumenverhältnis erzielt, so daß das Anwachsen der inneren Oberfläche bei hinreichender Größe der optisch aktiven PSi-Region nahezu proportional zur Vergrößerung ihres Volumens erfolgt. Deshalb läßt sich mit großer Sicherheit annehmen, daß die Beziehung $I \sim r_{PSi}^3$ auch noch für PSi-Regionen weit unterhalb von $r_{PSi} = 50\text{ nm}$ eine gute Näherung darstellt.

Im Gegensatz dazu variiert in diesen Größenbereichen die durch die Apertur einer herkömmlichen SNOM-Fasersonde transmittierte Lichtintensität I_{trans} mit dem Aperturradius r_A entsprechend der Beziehung $I_{trans} \sim r_A^6$. Hier schwächt sich also das optische Nutzsignal bei einer Verkleinerung der Sonde ungleich stärker ab. Hinzu kommt, wie bei jeder spitz zulaufenden Wellenleitersonde, der sog. Cutoff-Effekt. Laut Abschn. 2.1.3.1 ergibt sich damit für den Aperturdurchmesser der Fasersonde ein minimaler Wert von ca. 40 nm . Aperturen unterhalb dieses Grenzwertes machen wegen der zu geringen Lichtausbeute aus meßtechnischer Sicht nur wenig Sinn. Für die PSi-Sonden hingegen ist aufgrund der vergleichsweise schwachen r^3 -Abhängigkeit selbst in der Größenordnung von $r_{PSi} = 10\text{ nm}$ noch mit sehr gut meßbaren Intensitätssignalen von $I \approx 5520\text{ Photonen/s}\cdot\text{sr}$ (optisches Nutzsignal für den von uns realisierten Versuchsaufbau: $j_{Detek} \approx 2400\text{ Photonen/s}$, vgl. Extrapolation Abb. 7.2) zu rechnen.

Die Gegenüberstellung verdeutlicht das hohe Potential, das der PSi-Sensor gegenüber der konventionellen SNOM-Fasersonde gerade im Bereich der hochaufgelösten nahfeldoptischen Bildgebung besitzt. Die r -Abhängigkeit des Intensitätssignals kann aufgrund geometrisch bedingter Effekte nicht über die dritte Potenz anwachsen. Für extrem kleine PSi-Regionen ist aufgrund der fraktalen Natur des porösen Siliziums eher noch mit einer Abschwächung der r -Abhängigkeit zu rechnen. Die Stärken des PSi-Sensors sollten demzufolge bei zunehmender Miniaturisierung insbesondere im Bereich unterhalb von 50 nm mehr und mehr zum tragen kommen.

Diese Einschätzung gewinnt durch die in Abschn. 7.3 demonstrierte gute Langzeitstabilität der Lumineszenz der PSi-Sensoren zusätzlich an Gewicht. Abgesehen von dem auch aus der Literatur bekannten, irreversiblen Degradationseffekt von ca. 40 bis

50 %, den poröses Silizium bei seiner Erstanregung erfährt [Lan 93b, Göt 95a], konnte hier kein weiteres nennenswertes Ausbleichen der Lumineszenz beobachtet werden. Die Quanteneffizienz der Sonden bleibt unter kontinuierlicher optischer Anregung selbst über Zeiträume von mehreren Tagen konstant und liegt im Bereich zwischen 3 und 10 %. Sie entspricht damit ebenfalls den typischen aus der Literatur bekannten Werten (vgl. Abschn. 2.2.3.1). Da diese Werte auch an sehr stark miniaturisierten PSi-Sonden im Größenordnungsbereich von 100 nm bestätigt werden konnten, kann mit gutem Grund angenommen werden, daß die Lumineszenzstabilität bzw. die Quanteneffizienz von großflächigen porösen Siliziumstrukturen bis zu kleinsten Strukturbereichen auf der Nanometerskala unverändert erhalten bleiben und die Eignung der PSi-Sensoren als optische Nahfeldsonden auch in dieser Hinsicht gegeben ist. Im Dauerbetrieb kann die Mindestlebensdauer von porösen Siliziumsonden in jedem Fall nach Tagen und möglicherweise sogar nach Wochen bemessen werden.

Bei konsequenter Weiterentwicklung der PSi-Sensoren besteht darüber hinaus die Möglichkeit, das im Experiment beobachtete Ausbleichen während der Erstanregung bis zu einem gewissen Grad zu unterbinden. Ein Weg in diese Richtung wäre die gezielte Passivierung der Oberfläche des porösen Siliziums mit Sauerstoff (vgl. Abschn. 2.2.3.1). Durch die überaus stabile Sauerstoffpassivierung würde die Entstehung von zusätzlichen nichtstrahlenden Übergangsmöglichkeiten von vornherein weitestgehend verhindert werden, wodurch das anfängliche Absinken der Quanteneffizienz wesentlich minimiert werden könnte.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit konnte die definierte lokale Formierung von lumineszenztem porösen Silizium auf Nanometerskala demonstriert werden. Durch den erzielten hohen Miniaturisierungsgrad der formierten Strukturen wird erstmals die Realisierung integrierter PSi-Sensoren in einem für die Nahfeldoptik relevanten Bereich ermöglicht.

Das neu entwickelte Metallpassivierungsverfahren stellt in diesem Zusammenhang eine besonders einfache und deshalb kostengünstige technologische Methode zur strukturierten PSi-Formierung dar. Hierin liegt auch sein großer Vorteil gegenüber dem PSi-Ätzverfahren an p/n-Strukturen, das im Rahmen der Doktorarbeit ebenfalls erfolgreich weiterentwickelt werden konnte.

Insbesondere die Experimente mit geschlossener Maskierung stellen die Eignung des Metallpassivierungsverfahrens zur Realisierung der porösen Siliziumsonde unter Beweis. Hier konnte nicht nur der Nachweis erbracht werden, daß eine definierte und reproduzierbare Erzeugung von lumineszenten porösen Siliziumregionen am Apex von Siliziumspitzen möglich ist, sondern auch deren geometrische Größenordnung bis auf den Bereich von 100 nm verkleinert werden. Darüber hinaus ist durch eine Verbesserung der technologischen Prozeßüberwachung eine weitere Miniaturisierung der aktiven Lichtquelle möglich.

Zieht man den vergleichsweise geringen technologischen Aufwand in Betracht, ist dies der bisher erfolversprechendste Weg für eine ökonomisch vertretbare Herstellung der porösen Siliziumsonde in einem industriellen Batch-Prozeß. Die notwendigen Prozeßschritte sind mit der Prozeßführung in der herkömmlichen Cantileverproduktion kompatibel. Zudem konnten mit dem Verfahren der geschlossenen Metallmaskierung im Verlauf unserer Ätzexperimente bereits Ausbeuten an brauchbaren PSi-Spitzen von bis zu 40% erzielt werden.

Von Vorteil ist ebenso, daß das Metallpassivierungsverfahren im strukturellen Aufbau der Sonde eine Isolatorschicht zwischen der Siliziumspitze und der metallischen Maskierung erlaubt. Damit konnte ein wesentlicher verfahrenstechnischer Schritt in Richtung der elektrischen Kontaktierung der PSi-Sonde vollzogen werden.

Auch für das p/n-Strukturierungsverfahren konnte der Nachweis erbracht werden, daß die mit dieser Technologie erreichbare PSi-Strukturauflösung für die Herstellung opti-

scher Nahfeldsonden relevant ist. So konnten mit Hilfe dieses Verfahrens exakt vordefinierte, 100 nm breite PSi-Linien strukturiert werden, an denen erstmals genaue Eichmessungen zur Photolumineszenzintensität und Quanteneffizienz von porösem Silizium auf der Nanometerskala vorgenommen wurden.

Der notwendige technologische Aufwand zur Strukturierung einer PSi-Sensorspitze ist mit dem p/n-Strukturierungsverfahren allerdings höher als mit dem Metallpassivierungsverfahren. Aufgrund dieses erhöhten Aufwandes konnte die Entwicklung eines nach dem p/n-Strukturierungsverfahren hergestellten SNOM-Sensors während des Entstehens vorliegender Arbeit nur teilweise umgesetzt werden. In der hierzu zum Abschluß gekommenen Entwicklungsphase wurden die wesentlichen Strukturierungsschritte zur Herstellung eines AFM-Sensorchips, bestehend aus einer p-dotierten Siliziumspitze auf einem n-dotierten Siliziumchip in Zusammenarbeit mit der Universität der Bundeswehr erarbeitet. Dieser Sensorchip bildet zunächst in Kombination mit einer Stimmgabel die Grundlage zu einem auf dem Scherkraftprinzip basierenden, neuartigen AFM-Sensortyp. Mit der Entwicklung dieses AFM-Scherkraftsensors konnten, insbesondere für die kraftmikroskopische kontaktlose Abtastung von Probenoberflächen unter normalen Umgebungsbedingungen, neue vorteilhafte Lösungswege aufgezeigt werden. Die besonderen Stärken des Sensors liegen, neben dem hier zum Einsatz kommenden nichtoptischen Verfahren zur Detektion der Kräfte, in der hohen Sensitivität und Stabilität seiner Meßsignale mit denen sehr geringe Kraftwechselwirkungen im Bereich zwischen $10 - 100\text{ pN}$ nachgewiesen werden können.

Die vorliegenden Ergebnisse zum p/n-Strukturierungsverfahren zeigen das hohe Entwicklungspotential, das im Konzept des integrierten PSi-Sensors auf Basis des AFM-Scherkraftsensors liegt. In Kombination mit dem Verfahren der geschlossenen Metallmaskierung ist hier, begünstigt durch die vorgegebene Struktur von p-dotierter Spitze und n-dotierten Trägerchip, eine reproduzierbare Strukturierung der Nahfeldsonde weit unterhalb von 100 nm möglich.

Hinzu kommen weitere Vorteile, die den erhöhten Fertigungsaufwand des integrierten PSi-Stimmgabelsensors im Vergleich zum integrierten Cantileversensor rechtfertigen könnten. Nicht unerheblich ist beispielsweise, daß die epitaktisch gewachsenen Spitzen des Stimmgabelsensors, im Gegensatz zu den geätzten Spitzen eines Siliziumcantilevers, eine durchgängig glatte seitliche Facettierung und besonders kleine Krümmungsradien am äußersten Spitzenende aufweisen. Dies bewirkt eine zusätzliche Förderung der Reproduzierbarkeit des PSi-Formierungsprozesses. Desweiteren ist die mechanische Stabilität der gewachsenen Siliziumspitzen höher, als die der Cantileverspitzen.

Die optische Untersuchung der mit dem Metallpassivierungsverfahren strukturierten PSi-Sonden belegt, daß die grundlegenden Photolumineszenzeigenschaften auch bei stark miniaturisierten PSi-Strukturen unverändert erhalten bleiben. Im Photolumines-

zenz-Dauerbetrieb kann die Mindestlebensdauer der Sonden in jedem Fall mit mehreren Tagen angegeben werden. Ihre emittierte Lichtleistung kann als proportional zur inneren Oberfläche der am Spitzapex integrierten PSi-Region angenommen werden. Dies bedeutet, daß die Intensität des optischen Nutzsignals bei fortschreitender Miniarisierung des Sensors nicht stärker als mit der dritten Potenz des Radius der PSi-Region abnimmt. Im Vergleich dazu verhält sich die Lichtausbeute bei einer herkömmlichen SNOM-Fasersonde proportional zur sechsten Potenz des Aperturdurchmessers (unterhalb von 50 nm) und wird somit bei Verkleinerung der Lichtquelle ungleich stärker abgeschwächt.

Für PSi-Sonden in der Größenordnung von 100 nm (Radius $r_{PSi} \approx 50\text{ nm}$) konnten mit unserer SNOM-Meßanordnung typischerweise Photonennraten im Bereich von $j \approx 36000\text{ Photonen/s}$ detektiert werden. Dies entspricht Lumineszenzintensitätswerten (absolute Photonennrate pro Raumwinkeleinheit) von $I \approx 6,9 \cdot 10^5\text{ Photonen/s}\cdot\text{sr}$. Auf der Basis dieser Werte kann, unter Berücksichtigung der r^3 -Abhängigkeit, für Sonden in der Größenordnung von 20 nm noch immer mit einem sehr gut meßbaren optischen Nutzsignal von mehreren 1000 Photonen/s gerechnet werden. Im Gegensatz hierzu sind herkömmliche SNOM-Fasersonden in diesem Größenbereich wegen zu geringer Lichtausbeute kaum noch einsetzbar. Dies unterstreicht die besondere Eignung von PSi-Sensoren für die hochaufgelöste Bildgebung im optischen Nahfeld.

Über die Herstellung von SNOM-Sensoren hinaus kann den beiden im Rahmen der Doktorarbeit erarbeiteten PSi-Strukturierungsverfahren ein sicherlich sehr breites technologisches Anwendungspotential für die Nanostrukturierung von optischen und elektronischen Bauelementen zugeschrieben werden. Beide Verfahren ermöglichen beispielsweise die Herstellung optischer Gitter oder elektrisch isolierender Strukturen in hochintegrierter Form. Dabei besitzt das p/n-Strukturierungsverfahren den großen Vorteil, daß auch vergrabene Strukturen porös geätzt werden können.

Im Gegensatz dazu bietet das Metallpassivierungsverfahren eine bisher unbekannte Erweiterung des technologischen Handlungsspielraums. Der hier ausgenutzte Effekt der elektrischen Feldkonzentration ist ein in diesem Zusammenhang noch weitgehend unerkanntes bzw. unbeachtetes Phänomen. Er ist der Schlüssel zu einer völlig neuen Verfahrenstechnologie für die lokale Formierung von porösen Silizium, die zur Patentierung angemeldet wurde [Pat-Göt 00].

Referenzen

- [Aka 96] S. AKAMINE, H. KUWANO, H. YAMADA: Scanning near-field optical microscope using an atomic force microscope cantilever with integrated photodiode. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (5), 579-581, 1996.
- [Anc 96] B. ANCZYKOWSKI, D. KRÜGER, H. FUCHS: Cantilever dynamics in quasiconnact force microscopy: Spectroscopic aspects. In: *Phys. Rev. B* 53 (23), 15485-15488, 1996.
- [And 90] R.C. ANDERSON, R.S. MULLER, C.W. TOBIAS: Investigations of porous silicon for vapor sensing. In: *Sensors and Actuators A21-A23*, 835-839, 1990.
- [Ari 78] Y. Arita: In: *J. Cryst. Growth* 45, pp.383, 1978.
- [BacG 99] G. BACHMANN: Zukunftschancen durch die Nanotechnologie. In: *Phys. Bl.* 55 (12), 57-61, 1999.
- [BacR 97] R. BACHELOT, P. GLEYZES, A.C. BOCCARA: Reflection-mode scanning near-field optical microscopy using an apertureless metallic tip. In: *Appl. Opt.* 36, 2160-2170, 1997.
- [Bar 96] J. BARENZ, O. HOLLRICHER, O. MARTI: An easy-to-use non-optical shear-force distance control for near-field optical microscopes. In: *Rev. Sci. Instrum.* 67 (5), 1912-1916, 1996.
- [Bay 97] S. BAYLISS, L. BUCKBERRY, P. HARRIS, C. ROUSSEOU: Nanostructured semiconductors: compatibility with biomaterials. In: *Thin Solid Films* 297, 308-310, 1997.
- [Bea 85] M.I.J. BEALE, J.D. BENJAMIN, M.J. UREN, N.G. CHEW, A.G. CULLIS: An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. In: *J. Cryst. Growth* 45, 622-636, 1985.
- [Beh 95] J. VON BEHREN, L. TSYBESKOV, P.M. FOUCHET: Preparation, properties and applications of free-standing porous silicon films. In: R.W. Collins, C.C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, L. Brus (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 358, 333-338, 1995.

- [BerL 87] L. BERGMANN, C. SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik III Optik*. Berlin: Walter de Gruyter, 1987.
- [BerMG 95] M.G. BERGER: *Poröses Silizium für die Mikrooptik: Herstellung, Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen*. Aachen: Dissertation der RWTH, 1995.
- [BerMG 97] M.G. BERGER, R. ARENS-FISCHER, M. THÖNISSEN, S. HILBRICH, W. THEISS, M. KRÜGER, S. BILLAT, P. GROSSE, H. LÜTH: Dielectric filters made of porous silicon: advanced performance by oxidation and new layer structures. In: *Thin Solid Films* 297, 237-240, 1997.
- [BetE 91] E. Betzig, J.K. TRAUTMAN, T.D. HARRIS, J.S. WEINER, R.L. KOSTELAK: Breaking the diffraction barrier: Optical microscopy on a nanometric scale. In: *Science* 251, 1468-1470, 1991.
- [BetE 92] E. BETZIG, P.L. FINN, J.S. WEINER: Combined shear force and near-field scanning optical microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (20), 2484-2486, 1992.
- [BetH 44] H.A. BETHE: Theory of diffraction by small holes. In: *Phys. Rev.* 66 (7/8), 163-182, 1944.
- [Bil 92] S. BILLAT, A. BSIESY, F. GASPARD, R. HERINO, M. LIGEON, F. MULLER, R. ROMESTAIN, J.C. VIAL: Electroluminescence properties of porous silicon films under electrochemical oxidation. In: S.S. Iyer, R.W. Collins, L.T. Canham (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 256, 215-218, 1992.
- [Bin 82] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, E. WEIBEL: Surface studies by scanning tunneling microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1), 57-61, 1982
- [Bin 86] G. BINNIG, C.F. QUATE, C. GERBER: Atomic-force microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (9), 930-933, 1986
- [Bom 88] G. BOMCHIL, A. HALIMAOU, R. HERINO: Porous silicon: The material and its application to SOI technologies. In: *Microelectronic Eng.* 8, 293-310, 1988.
- [Bon 93] V.P. BONDARENKO, V.S. VARICHENKO, A.M. DOROFEEV, N.M. KAZYUCHITS, V.A. LABUNOV, V.F. STELMAKH: Integrated optical waveguide fabricated with porous silicon. In: *Tech. Phys. Lett.* 19 (7), 463-464, 1993.
- [Bsi 95] A. BSIESY, F. GASPARD, R. HERINO, M. LIGEON, F. MULLER, R. ROMESTAIN, J.C. VIAL: Voltage-induced modifications of porous silicon luminescence. In: *Thin Solid Films* 255, 80-86, 1995.

- [Cad 94] C. CADET, D. DERESMES, D. VUILLAUME, D. STIEVENARD: Influence of surface defects on the electrical behavior of aluminum-porous silicon junctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (21), 2827-2829, 1994.
- [Can 90] L. T. CANHAM: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. In: *Appl. Phys. Lett.* 57 (10), 1046-1048, 1990.
- [Can 91] L.T. CANHAM, M.R. HOULTON, W.Y. LEONG, C. PICKERING, J.M. KEEN: Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1), 422-431, 1991.
- [Can 95] L.T. CANHAM: Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques. In: *Adv. Mat.* 7 (12), 1033-1037, 1995.
- [Can 97] L.T. CANHAM, C.L. REEVES, A. LONI, M.R. HOULTON, J.P. NEWAY, A.J. SIMONS, T.I. COX: Calcium phosphate nucleation on porous silicon: factors influencing kinetics in acellular simulated body fluids. In: *Solid State Communications* 297, 304-307, 1997.
- [Chu 96] Y.H. CHUANG, C.J. WANG, J.Y. HUANG, C.L. PAN: Nanoptical tip sample distance control for scanning near-field optical microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 69, 3312-3314, 1996.
- [ColRJ 98] R.J. COLTON, A. ENGEL, J.E. FROMMER, H.E. GAUB, A.A. GEWIRTH, R. GUCKENBERGER, J. RABE, W.M. HECKL, B. PARKINSON: *Procedures in scanning probe microscopies*. Chichester (UK): Wiley, 1998.
- [ColRT 97] R.T. COLLINS, P.M. FAUCHET, M.A. TISCHLER: Porous silicon: From luminescence to LED's. In: *Physics Today*, 24-31, January 1997.
- [ColVL 94] V.L. COLVIN, M.C. SCHLAMP, A.P. ALIVISATOS: Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. In: *Nature* 370, 354-357, 1994.
- [Cou 94] D. COURJON, C. BAINIER: Near field microscopy and near field optics. In: *Rep. Prog. Phys.* 57, 989-1028, 1994.
- [Cou 95] D. COURJON, F. BAIDA, C. BAINIER, D. VAN LABEKE, D. BARCHIESI: Near-field instrumentation. In: O.Marti and R. Möller (Hrsg.): *Photons and Local Probes*. Kluwer Academic Publishers, 59-77, 1995.
- [Cul 92] A.G. CULLIS, L.T. CANHAM, O.D. DOSSER: The structure of porous silicon revealed by electron microscopy. In: S.S. Iyer, R.W. Collins, L.T. Canham (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 256, 7-12, 1992.
- [Cul 97] A.G. CULLIS, L.T. CANHAM, P.D.J. CALCOTT: The structural and luminescence properties of porous silicon. In: *J. Appl. Phys.* 82, 909-965, 1997.

- [Dan 95a] H.U. DANZEBRINK, G. WILKENING, O. OHLSON: Near-field optoelectronic detector probes based on standard scanning force cantilevers. In: *Appl. Phys. Lett.* 67 (14), 1981-1983, 1995.
- [Dan 95b] H.U. DANZEBRINK, O. OHLSON, G. WILKENING: Fabrication and characterization of optoelectronic near-field probes based on an SFM cantilever design. In: *Ultramicroscopy* 61 (1-4), 131-138, 1995.
- [Dar 99] ISSAM AL DARDARI: *Entwicklung einer nahfeldoptischen Sonde auf der Basis von porösem Silizium mittels eines lokalen Ätzverfahrens.* München: Diplomarbeit der Ludwig-Maximilians-Universität, 1999.
- [Dut 95] S.P. DUTTAGUPTA, L. TSYBESKOV, P.M. FAUCHET: Post-anodization implantation and CVD techniques for passivation of porous silicon. In: R.W. Collins, C.C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, L. Brus (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 358, 381-386, 1995.
- [Eis 95] I. EISELE, H. BAUMGÄRTNER, W. HANSCH: Self-assembling growth of silicon nanostructures with micro shadow masks. In: K. Eberl et al. (Hrsg.): *Low dimensional structures prepared by epitaxial growth or regrowth on patterned substrates.* Kluwer Academic Publishers, 161-172, 1993.
- [Fau 95] P.M. FAUCHET: Carrier dynamics in porous silicon: from the femtosecond to the second. In: R.W. Collins, C.C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, L. Brus (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 358, 525-536, 1995.
- [Fee 89] M. FEE, S. CHU, T.W. HÄNSCH: Scanning electromagnetic transmission line microscope with sub-wavelength resolution. In: *Opt. Commun.* 69, 219-224, 1989.
- [Fio 03] A.T. FIORY, N.M. RAVINDRA: Light Emission from Silicon: Some Perspectives and Applications. In: *J. Electronic Materials* 32 (10), 1043-1051, 2003.
- [Fis 98] U.C. FISCHER: Latex projection patterns. In: R.J. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, H.E. Gaub, A.A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl, B. Parkinson (Hrsg.): *Procedures in scanning probe microscopies.* Chichester (UK): Wiley, 10-11, 1998.
- [Fou 97] A. FOUCARAN, F. PASCAL-DELANNOY, A. GIANI, A. SACKDA, P. COMBETTE, A. BOYER: Porous silicon layers used for gas sensor applications. In: *Thin Solid Films* 297, 317-320, 1997.
- [FroF 97] F.F. FROEHLICH, TOM D. MILSTER: Mechanical resonance behavior of near-field optical microscope probes. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (12), 1500-1502, 1997.

- [FroS 93] S. FROHNHOFF: *Spektroskopische Untersuchungen zur Bildung und Degradation poröser Silizium-Schichten*. Aachen: Diplomarbeit der RWTH, 1993.
- [Gar 95] M. GARCIA-PARAJO, M. TATE, Y. CHEN: Gold-coated parabolic tapers for scanning near-field optical microscopy – fabrication and optimization. In: *Ultramicroscopy* 61, 155-163, 1995.
- [Gie 95] F.J. GIESSIBL: Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy. In: *Science* 267, 68-71, 1995.
- [Gir 96] C. GIRARD, A. DEREUX: Near-field optics theories. In: *Rep. Prog. Phys.* 59, 657-699, 1996.
- [Gös 94] U. GÖSELE, V. LEHMANN: Leuchtendes poröses Silizium: Quantum-Confinement oder kalte Kernfusion der Halbleiterphysik. In: *Phys. Bl.* 50 (3), 241-243, 1994.
- [Göt 95a] H. GÖTTLICH: *Herstellung und Untersuchung optischer Nahfeldsonden basierend auf porösem Silizium*. München: Diplomarbeit der Ludwig-Maximilians-Universität, 1995.
- [Göt 95b] H. GÖTTLICH, W.M. HECKL: A novel probe for near field optical microscopy based on luminescent silicon. In: *Ultramicroscopy* 61 (1-4), 145-153, 1995.
- [GreJJ 97] J.J. GREFFET, R. CARMINATI: Imaging-formation in near-field optics. In: *Prog. Surf. Sci.* 56, 133-237, 1997.
- [GreMJ 96] M.J. GREGOR, P.G. BLOME, J. SCHOFER, R.G. ULBRICH: Probe-surface interaction in near-field optical microscopy: The nonlinear bending force mechanism. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (3), 307-309, 1996.
- [Hal 91] A. HALIMAOU, C. OULES, G. BOMCHIL, A. BSIESY, F. GASPARD, R. HERINO, M. LIGEON, F. MULLER: Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films. In: *Appl. Phys. Lett.* 59 (3), 304-306, 1991.
- [Ham 95] B. HAMILTON: Porous silicon. In: *Semicond. Sci. Technol.* 10, 1187-1207, 1995.
- [Hec 00] B. HECHT ET AL.: Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. In: *J. Chem. Phys.* 112, 7761-7774, 2000.
- [Her 87] R.HERINO, G. BOMCHIL, K. BARLA, C. BERTRAND: Porosity and pore size distributions of porous silicon layers. In: *J. Electrochem. Soc.* 134 (8), 1994-2000, 1987.

- [Hir 96] K.D. HIRSCHMAN, L. TSYBESKOV, S.P. DUTTAGUPTA, P.M. FAUCHET: Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits. In: *Nature* 384, 338-341, 1996.
- [Hol 98] C.W. HOLLARS, R.C. DUNN: Evaluation of thermal evaporation condition used in coating aluminum on near-field fiber-optic probes. In: *Rev. Sci. Instrum.* 69 (4), 1747-1752, 1998.
- [HsuJ 95] J.W.P. Hsu, M. Lee, B.S. Deaver: A non-optical tip-sample distance control method for near-field scanning optical microscopy using impedance changes in an electromechanical system. In: *Rev. Sci. Instrum.* 66, 3177-3181, 1995.
- [HsuK 99] K. HSU, L.A. GHEBER: Tip-sample interaction in a "shear-force" near-field scanning optical microscope. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (9), 3609-3613, 1999.
- [Hum 92] R.E. HUMMEL, S.-S. CHANG: Novel technique for preparing porous silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 61 (16), 1965-1967, 1992.
- [Ima 84] K. IMAI, H. UNNO: FIPOS (full isolation by porous silicon) technology and its application to LSI. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* ED-31 (3), 297-303, 1984.
- [Ito 93] T. ITO, A. HIRAKI: Aging phenomena of light emitting porous silicon. In: *J. of Luminescence* 57 (1-6), 331-339, 1993.
- [IUPAC 72] IUPAC: Manual of Symbols and Technology, 1972.
- [Jac 83] J.D. JACKSON: *Klassische Elektrodynamik*. Berlin: Walter de Gruyter, 1983.
- [Jes 94] M. JESKE, K.G. JUNG, J.W. SCHULTZE, M. THÖNISSEN, H. MÜNDER: XPS investigations of electrochemically modified porous silicon layers. In: *Surf. Interface Anal.* 22, 363-366, 1994.
- [Kar 00] K. KARRAI, I. TIEMANN: Interfacial shear force microscopy. Persönliche Mitteilung: Prof. Dr. K. Karrai, Sektion Physik, Universität München, 2000.
- [Kar 95] K. KARRAI, R.D. GROBER: Piezo-electric tip-sample distance control for Near field Optical Microscopes. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (14), 1842-1844, 1995.
- [Kat 88] Y. KATO, T. ITO, A. HIRAKI: Initial oxidation process of anodized porous silicon with hydrogen atoms chemisorbed on the inner surface. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1406-L1409, 1988.

- [Kec 97] H.-G. KECK, E. KOPATZKI, R.J. BEHM: Improved design for an aluminum evaporator. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 2452-2454, 1997.
- [Kno 97] B. KNOLL, F. KEILMANN, A. KRAMER, R. GUCKENBERGER: Contrast of microwave near-field microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (20), 2667-2669, 1997.
- [Kno 99] B. KNOLL, F. KEILMANN: Electromagnetic fields in the cutoff regime of tapered metallic waveguides. In: *Opt. Commun.* 162, 177-181, 1999.
- [Kog 97] J. KOGLIN, U.C. FISCHER, H. FUCHS: Material contrast in scanning near-field optical microscopy at 1-10 nm resolution. In: *Phys. Rev. B* 55, 7977-7984, 1997.
- [Kos 92] N. KOSHIDA, H. KOYAMA: Visible electroluminescence from porous silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (3), 347-349, 1992.
- [Kra 95] A. KRAMER: *Optische Rasternahfeldmikroskopie an dünnen organischen Schichten*. München: Diplomarbeit der Technische Universität, 1995.
- [Kra 96] A. KRAMER, F. KEILMANN, B. KNOLL, R. GUCKENBERGER: The coaxial tip as a nano-antenna for scanning near-field microwave transmission microscopy. In: *Micron* 27, 413-417, 1996.
- [Krü 96] M. KRÜGER, M.G. BERGER, M. MARSO, M. THÖNISSEN, S. HILBRICH, W. THEISS, R. LOO, T. EICKHOFF, W. REETZ, P. GROSSE, H. LÜTH: Integration of porous silicon interference filters in Si-photodiodes. In: G. Baccarani, M. Rudan (Hrsg.), *Proc. of the 26th European Solid State Device Research Conference*, ISBN 2-86332-196-X, 891-894, 1996.
- [Kuc 92] N. KUCK, K. LIEBERMANN, A. LEWIS, A. VECHT: Visible electroluminescent subwavelength point source of light. In: *Appl. Phys. Lett.* 61 (2), 139-141, 1992.
- [Kue 97] A. KÜHLE, A.H. SØRENSEN, J. BOHR: Role of attractive forces in tapping tip force microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 81 (10), 6562-6569, 1997.
- [Kux 94] A. KUX: *Untersuchungen an den Lumineszenzbanden des porösen Siliziums*. München: Dissertation der Technische Universität, 1994.
- [Lad 98] R. LADDADA, P.M. ADAM, P. ROYER, J.L. BIJEON: Apertureless near-field optical microscope in reflection and transmission modes. In: *Optical Engineering* 37, 2142-2147, 1998.
- [Lan 93a] W. LANG, P. STEINER, F. KOZLOWSKI: Porous silicon electroluminescent device. In: *J. of Luminescence* 57, 341-349, 1993.
- [Lan 93b] W. LANG, P. STEINER, F. KOZLOWSKI: Lumineszenz in porösem Silizium. In: *Physik in unserer Zeit* 24 (2), 63-69, 1993.

- [Lan 94] W. LANG, P. STEINER, U. SCHABER, A. RICHTER: A thin film bolometer using porous silicon technology. In: *Sensors and Actuators A43*, 185-187, 1994.
- [Leh 91] V. LEHMANN, U. GÖSELE: Porous silicon formation: A quantum wire effect. In: *Appl. Phys. Lett.* 58 (8), 856-858, 1991.
- [Leh 93] V. LEHMANN: The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (10), 2836-2843, 1993.
- [Leh 96] V. LEHMANN, W. HÖNLEIN, H. REISINGER, A. SPITZER, H. WENDT, J. WILLER: A novel capacitor technology based on porous silicon. In: *Thin Solid Films* 276, 138-142, 1996.
- [Lér 97] G. LÉRONDEL, R. ROMESTAIN, J.C. VIAL, M. THÖNISSEN: Porous silicon lateral superlattices. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (2), 196-198, 1997.
- [Lew 84] A. LEWIS, M. ISAACSON, A. HAROOTUNIAN, A. MURAY: Development of a 500 Å spatial resolution light microscope. In: *Ultramicroscopy* 13 (3), 227-232, 1984.
- [Lin 95] J. LINNROS, N. LALIC: High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (22), 3048-3050, 1995.
- [Liu 94] K. LIU, Y. WENG, L. ZHU, S. WANG, X. ZONG: Photoconductivity characteristics of porous silicon. In: *Chinese Physics Letters* 11 (5), 289-292, 1994.
- [Lon 95] A. LONI, A.J. SIMONS, T.I. COX, P.D.J. CALCOTT, L.T. CANHAM: Electroluminescent porous silicon device with an external quantum efficiency greater than 0.1 % under CW operation. In: *Electronics Letters* 31, 1288- 1289, 1995.
- [Lon 96] A. LONI, R.J. BOZEAT, M. KRÜGER, M.G. BERGER, R. ARENS-FISCHER, M. THÖNISSEN, H.F. ARRAND, T.M. BENSON: Application of porous silicon technology to optical waveguiding. In: *Proc. of the IEE colloquium Microengineering Applications in Optoelectronics*, Digest No. 96/39, London 27.2.1996.
- [Lud 94] M.H. LUDWIG, R.E. HUMMEL, S.-S. CHANG: Bright visible photoluminescence of spark-processed Ge, GaAs, and Si. In: *J. Vac. Sci. Technol.* B12 (5), 3023-3026, 1994.
- [Mad 98] S. MADSEN, N.C.R. HOLME, P.S. RAMANUJAM, S. HVILSTED, J.M. HVAM, S.J. SMITH: Optimizing the fabrication of aluminum-coated fiber probes and their application to optical near-field lithography. In: *Ultramicroscopy* 71, 65-71, 1998.

- [Mag 97] S.N. MAGONOV, V. ELINGS, M.H. WHANGBO: Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic-force microscopy. In: *Surf. Sci.* 375 (2-3), 385-391, 1997.
- [MarO 91] O. MARTI, J. COLCHERO, J. MLYNEK: Combined scanning force and friction microscopy of mica. In: *Nanotechnology* 1 (2), 141-144, 1991.
- [MarOJ 97] O.J.F. MARTIN, C. GIRARD: Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (6), 705-707, 1997.
- [Mey 90] G. MAYER, N.M. AMER: Simultaneous measurements of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope. In: *Appl. Phys. Lett.* 57 (20), 2089-2091, 1990.
- [Mon 98] S. MONONOBE, M. OHTSU: Development of a fiber used for fabricating application oriented near-field optical probes. In: *IEEE Photonics Technology Letters* 10, 99-101, 1998.
- [Mue 97] S. MUENSTER, S. WERNER, C. MIHALCEA, W. SCHOLZ, E. OESTERSCHULZE: Novel micromachined cantilever sensors for scanning near-field optical microscopy. In: *J. of Microscopy-Oxford* 186, 17-22, 1997.
- [Nov 98] L. NOVOTNY, E.J. SANCHEZ, X.S. XIE: Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order hermite-gaussian beams. In: *Ultramicroscopy* 71, 21-29, 1998.
- [Obe 95] C. OBERMÜLLER, K. KARRAI: Far-field characterization of diffracting circular apertures. In: *Appl. Phys. Lett.* 67, 3408-3410, 1995.
- [Oes 98] E. OESTERSCHULZE, O. RUDOW, C. MIHALCEA, W. SCHOLZ, S. WERNER: Cantilever probes for snom applications with single and double aperture tips. In: *Ultramicroscopy* 71, 85-92, 1998.
- [Pat-Art 97] H. ARTMANN, H. EMMERICH: Verfahren zur Herstellung einer Mikrostruktur und entsprechende Mikrostruktur. *Deutsches Patent* DE19754513, angemeldet 09.12.1997, offengelegt 10.06.1999.
- [Pat-Art 99] H. ARTMANN, W. FREY, F. LAERMER: Herstellung von porösem Silicium. *Deutsches Patent* DE19936569, angemeldet 03.08.1999, offengelegt 01.03.2001.
- [Pat-Ber 93] M. BERGER, H. MÜNDELER, S. FROHNHOFF, H. LÜTH, M. THÖNISSEN: Interferenzfilter oder dielektrischer Spiegel. *Deutsches Patent* DE4319413, angemeldet 14.06.1993, erteilt 10.06.1999.

- [Pat-Ber 95] M. BERGER, M. THÖNISSEN, J. GRÄBER, M. KRÜGER, M. MARSO, H. MÜNDER, O. GLÜCK, R. ARENS-FISCHER, H. LÜTH: Verfahren zur Strukturierung porösen Siliciums, sowie eine poröses Silicium enthaltende Struktur. *Deutsches Patent* DE19518371, angemeldet 22.05.95, erteilt 24.10.96.
- [Pat-Can 96] L.T. CANHAM, T.I. COX, A. LONI, A.J. SIMONS, R.S. BLACKER: Electroluminescent device comprising porous silicon. *UK Patent Application* GB2313479, angemeldet 15.03.1996, erteilt 20.10.1999.
- [Pat-Chu 96] G.-Y. CHUNG: Manufacturing method of light-emitting diode. *US Patent* US5908303, angemeldet 30.12.1996, erteilt 01.06.1999.
- [Pat-Gei 94] P.J. GEISS, D.M. KENNEY: Porous silicon trench and capacitor structures. *US Patent* US5508542, angemeldet 28.10.1994, erteilt 16.04.1996.
- [Pat-Göt 00] H. GÖTTLICH, W.M. HECKL: Herstellungsverfahren für poröses Silizium und elektronisches Bauelement mit porösem Silizium. In: *Deutsches Patent*: Prüfziffer 100 47 664.3, angemeldet 25.09.2000.
- [Pat-Hec 95] W.M. HECKL: Optische Nahfeldsonde. In: *Deutsches Patent* DE19504662, angemeldet 13.02.1995, erteilt 15.01.1998.
- [Pat-Kei 91] F. KEILMANN: Scanning tip for optical radiation. In: *United States Patent* US4994818, 1991.
- [Pat-Mar 96] M. MARSO, M. KRÜGER, M. BERGER, M. THÖNISSEN, H. LÜTH: Farbselektives Si-Detektorarray. *Deutsches Patent* DE19609073, angemeldet 08.03.1996, offengelegt 11.09.1997.
- [Ped 98] J.D. PEDARNIG, H. GÖTTLICH, R. RÖSSLER, W.M. HECKL, D. BÄUERLE: Patterning of $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by a near-field optical configuration. In: *Appl. Phys. A* 67, 403-405, 1998.
- [PetLM 96] L.M. PETER, R.I. WIELGOSZ: Light-induced electroluminescence of porous silicon layers on p-Si in persulfat solution. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (5), 806-808, 1996.
- [PetV 92] V. PETROVA-KOCH, T. MUSCHIK, A. KUX, B.K. MEYER, F. KOCH, V. LEHMANN: Rapid-thermal-oxidized porous Si – The superior photoluminescent Si. In: *Appl. Phys. Lett.* 61 (8), 943-945, 1992.
- [Pil 98] S. PILEVAR, K. EDINGER, W. ATIA, I. SMOLYANINOV, C. DAVIS: Focused ion-beam fabrication of fiber probes with well defined apertures for use in near-field optical microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 72, 3133-3135, 1998.

- [Poh 84] D.W. POHL, W. DENK, M. LANZ: Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda / 20$. In: *Appl. Phys. Lett.* 44 (7), 651-653, 1984. .
- [Pul 93] N.J. PULSFORD, G.L.J.A. RIKKEN, Y.A.R.R. KESSENER, E.J. LOUS, A.H.J. VENHUIZEN: Carrier injection and transport in porous silicon Schottky diodes. In: *J. of Luminescence* 57, 181-184, 1993.
- [Ric 91] A. RICHTER, P. STEINER, F. KOZLOWSKI, W. LANG: Current-induced light emission from a porous silicon device. In: *IEEE Electron Device Letters* 12 (12), 691-692, 1991.
- [Rüc 93] M. RÜCKSCHLOSS, O. AMBACHER, S. VEPREK: Structural aspects of light emitting nc-Si prepared by plasma CVD. In: *J. of Luminescence* 57, 1-4, 1993.
- [Rui 95] A.G.T. RUITER, M.H.P. MOERS, J. JALOCHA, N.F. VAN HULST: Development of an integrated NSOM probe. In: *Ultramicroscopy* 61, 139-143, 1995.
- [Rui 97] A.G.T. RUITER, J.A. VEERMAN, K.O. VON DER WERF, N.F. VAN HULST: Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1), 28-30, 1997.
- [Rüt 94] D. RÜTER, T. KUNZE, W. BAUHOFFER: Blue light emission from silicon surfaces prepared by spark-erosion and related techniques. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (22), 3006-3008, 1994.
- [Sar 91] D. SARID: *Scanning force microscopy*. New York: Oxford University Press, 1991.
- [Say 98] A. SAYAH, C. PHILIPONA, P. LAMBELET, M. PFEFFER, F. MARQUISWEIBLE: Fiber tips for scanning near-field optical microscopy fabricated by normal and reverse etching. In: *Ultramicroscopy* 71, 59-63, 1998.
- [Sch 97] L. SCHIRONE, G. SOTGIU, F.P. CALIFO: Chemically etched porous silicon as an anti-reflection coating for high efficiency solar cells. In: *Thin Solid Films* 297, 296-298, 1997.
- [Sea 92] P. C. SEARSON, J.M. MACAULAY, F.M. ROSS: Pore morphology and the mechanism of pore formation in n-type silicon. In: *J. Appl. Phys.* 72 (1), 253-258, 1992.
- [Smi 86] R.L. SMITH, D.C. SCOTT: An integrated sensor for electrochemical measurements. In: *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* BME-33 (2), 83-90, 1986.
- [Smi 90] R.L. SMITH S.D. COLLINS: Thick films of silicon nitride. In: *Sensors and Actuators* A21-A23, 830-834, 1990.

- [Smi 92] R.L. SMITH, S.D. COLLINS: Porous silicon formations mechanisms. In: *J. Appl. Phys.* 71 (8), R1-R22, 1992.
- [Smo 98] I.I. SMOLYANINOV, W.A. ATIA, S. PILEVAR, C.C. DAVIS: Experimental study of probe-surface interaction in near-field optical microscopy. In: *Ultramicroscopy* 71, 177-182, 1998.
- [Spe 92] M. SPECHT, J.D. PEDARNIG, W.M. HECKL, T.W. HÄNSCH: Scanning Plasmon Near-Field Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (4), 476-479, 1992.
- [Spe 94] M. SPECHT: *Optische Nahfeldmikroskopie und lokale Spektroskopie*. München: Dissertation der Ludwig-Maximilians-Universität, 1994.
- [StaM 99] M. STARK, R. GUCKENBERGER: Fast low-cost phase detection setup for tapping-mode atomic force microscopy. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (9), 3614-3619, 1999.
- [StaRW 00] R.W. STARK: *Dynamische und quasistatische Rastermikroskopie zur Materialcharakterisierung: Theorie und Experiment*. München: Dissertation der Ludwig-Maximilians-Universität, 2000.
- [StaRW 99] R.W. STARK, T. DROBEK, W.M. HECKL: Tapping-mode atomic force microscopy and phase-imaging in higher eigenmodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (22), 3296-3298, 1999.
- [Ste 93] P. STEINER, F. KOZLOWSKI, W. LANG: Blue and green electroluminescence from a porous silicon device. In: *IEEE Electron Device Lett.* 14 (7), 317-319, 7 July 1993.
- [Ste 95a] P. STEINER, W. LANG: Micromachining applications of porous silicon. In: *Thin Solid Films* 255, 52-58, 1995.
- [Ste 95b] P. STEINER, F. KOSZLOWSKI, W. LANG: Depositing metals into porous silicon – the impact on luminescence. In: R.W. Collins, C.C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, L. Brus (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 358, 665-670, 1995.
- [Sti 95a] D. STIEVENARD, D. DERESMES: Gas sensor using an aluminium-porous silicon junction application to the detection of non-zero molecular dipole moment. In: R.W. Collins, C.C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, L. Brus (Hrsg.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 358, 599-604, 1995.
- [Sti 95b] D. STIEVENARD, D. DERESMES: Are electrical properties of an aluminium-porous silicon junction governed by dangling bonds ?. In: *Appl. Phys. Lett.* 67 (11), 1570-1572, 1995.
- [Syn 28] E.H. SYNGE: Suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. In: *Phil. Mag.* 6, 356-362, 1928.

- [The 93] W. THEISS, P. GROSSE, H. MÜNDELER, H. LÜTH, R. HERINO, M. LIGEON: Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy. In: *Appl. Surf. Sci.* 63, 240-244, 1993.
- [The 97] W. THEISS: Optical properties of porous silicon. In: *Surface Science Reports* 29 (3/4), 91-192, 1997.
- [Thu 96] M. THUST, M.J. SCHÖNING, S. FROHNHOFF, R. ARENS-FISCHER, P. KORDOS, H. LÜTH: Porous silicon as a substrate material for potentiometric biosensors. In: *Meas. Sci. Technol.* 7, 26-29, 1996.
- [Tol 92] R. TOLEDO-CROW, P.C. YANG, Y. CHEN, M. VAEZ-IRAVANI: Near-field differential scanning optical microscope with atomic force regulation. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (24), 2957-2959, 1992.
- [Tsa 87] S. TSAO: Porous silicon techniques for SOI structures. In: *IEEE Circuits and Systems Magazine* 3 (6), 3-7, 1987.
- [Tsy 96] L. TSYBESKOV, S.P. DUTTAGUPTA, K.D. HIRSCHMAN, P.M. FAUCHET: Stable and efficient electroluminescence from a porous silicon-based bipolar device. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (15), 2058-2060, 1996. .
- [Tur 58] D. TURNER: Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. In: *J. Electrochem. Soc.* 105 (7), 402-408, 1958.
- [Uhl 56] A. UHLIR: Electrolytic shaping of germanium and silicon. In: *Bell System Technical Journal* 35 (2), 333-347, 1956.
- [Üna 01] B. ÜNAL, A.N. PARBUKOV, S.C. BAYLISS: Photovoltaic properties of a novel stain etched porous silicon and its application in photosensitive devices. In: *Optical Materials* 17 (1-2), 79-82, 2001.
- [Val 95] G.A. Valaskovic, M. HOLTON, G.H. MORRISON: Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical fiber near-field probes. In: *Appl. Opt.* 34 (7), 1215-1228, 1995.
- [Vee 98] J.A. VEERMAN, A.M. OTTER, L. KUIPERS, N.F. VAN HULST: High-definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion-beam milling. In: *Appl. Phys. Lett.* 72, 3115-3117, 1998.
- [Vig 92] J.M. VIGOUREUX, D. COURJON: Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Reyleigh criterion. In: *Appl. Opt.* 31, 3170-3177, 1992.
- [Vin 94] G. VINCENT: Optical properties of porous silicon superlattices. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (18), 2367-2369, 1994.
- [Vog 95] H. VOGEL: *Gerthsen Physik*. Berlin-Heidelberg: Springer, 1995.

- [Wea 89] R.C. WEAST: *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, 1989.
- [Wei 95] C.C. WEI, P.K. WEI, W. FANN: Direct measurements of the true vibrational amplitudes in shear force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 67 (26), 3835-3837, 1995.
- [Wyt 92] W.J. WYTENBURG, R.M. LAMBERT: Long-lived aluminium evaporation source for controlled reproducible deposition of clean ultrathin films under ultrahigh vacuum conditions. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 3597-3598, 1992.
- [Yak 95] B.I. YAKOBSON, M.A. PAESLER: Kinetics, Morphology and Pulling Regimes for Sensing Tips in Near-Field Microscopy. In: *Ultramicroscopy* 57, 241-245, 1995.
- [Yas 91] T. YASUMATSU, T. ITO, H. NISHIZAWA, A. HIRAKI: Ultrathin Si films grown epitaxially on porous silicon. In: *Appl. Surf. Sci.* 48/49, 414-418, 1991.
- [YehC 93] C. YEH, S. ZHANG, A. ZUNGER: Identity of light-emitting states in porous silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (25), 3455-3457, 1993.
- [YehCC 93] C.C. YEH, K.Y.J. HSU, L.K. SAMANTA, P.C. CHEN, H.L. HWANG: Study on the photoconductivity characteristics of porous Si. In: *Appl. Phys. Lett.* 62 (14), 1617-1619, 1993.
- [Zei 96] D. ZEISEL, S. NETTESHEIM, B. DUTOIT, R. ZENOBI: Pulsed laser-induced desorption and optical imaging on a nanometer scale with scanning near-field microscopy using chemically etched fiber tips. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (18), 2491-2492, 1996.
- [Zen 95] F. ZENHAUSERN, Y. MARTIN, H.K. WICKRAMASINGHE: Scanning Interferometric Apertureless Microscopy: Optical Imaging at 10 Angstrom Resolution. In: *Science* 269, 1083-1085, 1995.
- [Zho 93] Q. ZHONG, D. INNISS, K. KJOLLER, V.B. ELINGS: Fractured polymer silica fiber surface studied by tapping-mode atomic-force microscopy. In: *Surf. Sci.* 290 (1-2), L688-L692, 1993.
- [Zhu 96] X. ZHU, G.S. HUANG, H.T. ZHOU, Y.D. DAI: A novel ultrasonic resonance sample tip distance regulation for near-field optical microscopy and shear force microscopy. In: *Solid State Communications* 98, 661-664, 1996.

Veröffentlichungen

Folgende Teile dieser Arbeit wurden vorab in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

1. H. GÖTLICH, R. W. STARK, J.D. PEDARNIG, W.M. HECKL: Noncontact scanning force microscopy based on a modified tuning fork sensor. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71 (8), 3104-3107, 2000.
2. J.D. PEDARNIG, H. GÖTLICH, W.M. HECKL: Calibration and Set-up of 100 kHz Shear Force Distance Control for Near-Field Optical Microscopy. In: *Probe Microscopy* 1 (3), 239-246, 1998.

Sonstige Veröffentlichungen:

3. H. GÖTLICH, W.M. HECKL: Nanoporöses Silizium als Sonde für die nahfeldoptische Mikroskopie. *Forschungsbericht FKZ: 13 N 7205/6*, Technische Informationsbibliothek, Hannover, 2001.
4. J.D. PEDARNIG, H. GÖTLICH, R. RÖSSLER, W.M. HECKL, D. BÄUERLE: Patterning of Yba₂Cu₃O_{7- δ} thin films by a near-field optical configuration. *Applied Physics A* 67, 403-405, 1998.
5. H. GÖTLICH, W.M. HECKL: A novel probe for near field optical microscopy based on luminescent silicon. In: *Ultramicroscopy* 61, 145-153, 1995.
6. H. GÖTLICH: *Herstellung und Untersuchung optischer Nahfeldsonden basierend auf porösem Silizium*. München: Diplomarbeit der Ludwig-Maximilians-Universität, 1995.

Konferenzvorträge:

1. H. GÖTTLICH, J.D. PEDARNIG, W.M. HECKL: Scherkraftdetektion für die kontaktlose Rasterkraftmikroskopie als Basis für selbstemittierende Nahfeldsonden. Bei: *Raster-Sonden-Mikroskopien und organische Materialien VII*, Berlin, 1998.
2. H. GÖTTLICH, W.M. HECKL: Eine neue Sonde für die nahfeldoptische Mikroskopie basierend auf der Lumineszenz von porösem Silizium. Bei: *DPG-Frühjahrstagung*, Regensburg, 1996.
3. H. GÖTTLICH, W.M. HECKL: Neue aktive Emittersonden für die nahfeldoptische Mikroskopie. Bei: *Raster-Sonden-Mikroskopien und organische Materialien IV*, München, 1995.

Vorträge auf Fachtagungen des BMBF:

4. H. GÖTTLICH, G. MEISTERERNST, W.M. HECKL: Strukturierung von platinpassivierten photolumineszenten PSi-Sonden unterhalb des Beugungslimits. Bei: *6. Arbeitstagung des BMBF-Verbundes „Neuartige Sonden und Detektionsprinzipien“*, Martinsried, 2000.
5. H. GÖTTLICH, I. AL DARDARI, W.M. HECKL: Lokale Erzeugung von lumineszenten porösen Silizium an metallpassivierten Siliziumspitzen. Bei: *5. Arbeitstagung des BMBF-Verbundes „Neuartige Sonden und Detektionsprinzipien“*, München, 1999.
6. H. GÖTTLICH, I. AL DARDARI, W.M. HECKL: Strukturierungsverfahren zur lokalen Erzeugung von lumineszenten porösen Silizium beim elektrochemischen Ätzen in HF. Bei: *4. Arbeitstagung des BMBF-Verbundes „Neuartige Sonden und Detektionsprinzipien“*, Wetzlar, 1999.
7. H. GÖTTLICH, I. AL DARDARI, W.M. HECKL: Lokales reaktives Ionenätzen von porösem Silizium. Bei: *3. Arbeitstagung des BMBF-Verbundes „Neuartige Sonden und Detektionsprinzipien“*, Braunschweig, 1998.
8. H. GÖTTLICH, J.D. PEDARNIG, W.M. HECKL: Scherkraftdetektion für eine selbstemittierende Nahfeldsonde basierend auf porösem Silizium. Bei: *2. Arbeitstagung des BMBF-Verbundes „Neuartige Sonden und Detektionsprinzipien“*, Martinsried, 1998.

9. H. GÖTLICH, W.M. HECKL: Nanoporöses Silizium als Sonde für die nahfeldoptische Mikroskopie. Bei: *1. Arbeitstagung des BMBF-Verbundes „Neuartige Sonden und Detektionsprinzipien“*, Kassel, 1997.

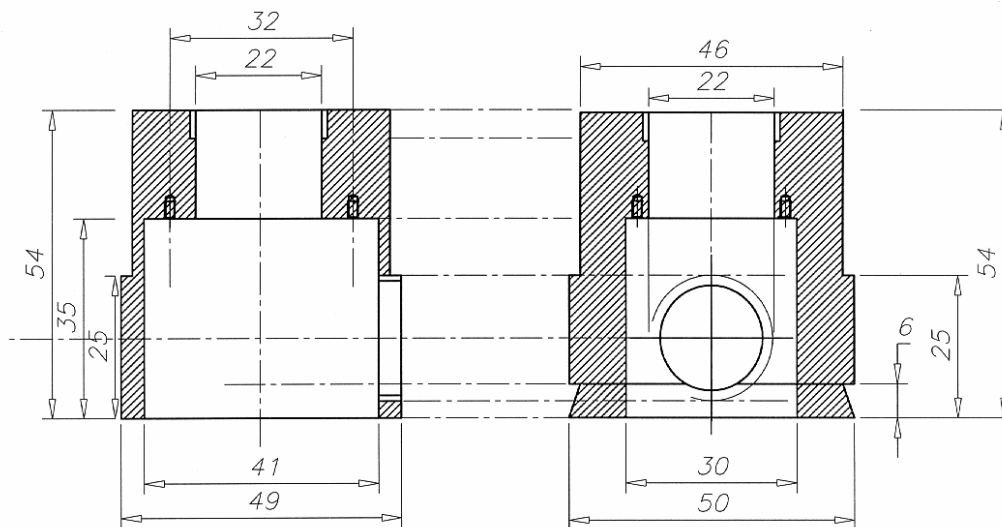
Patentanträge:

1. H. GÖTLICH, W.M. HECKL: Herstellungsverfahren für poröses Silizium und elektronisches Bauelement mit porösem Silizium. Bei: *Deutsches Patent- und Markenamt: Prüfziffer 100 47 664.3*, München, 25.09.2000 Anmeldung, 28.03.2002 Offenlegung.

Anhang A – Konstruktionszeichnungen

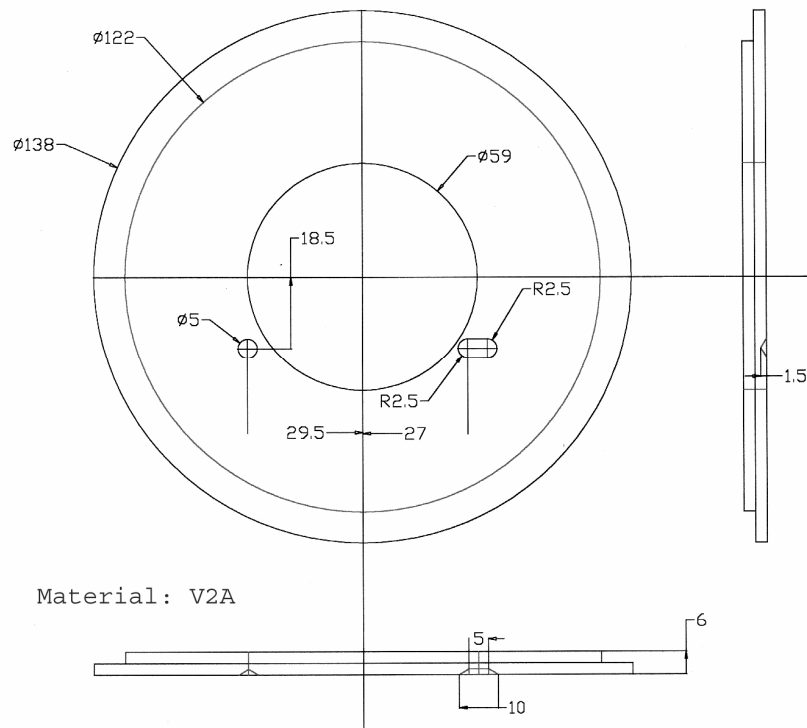
Seitenansicht/Querschnitt

Vorderansicht/Querschnitt

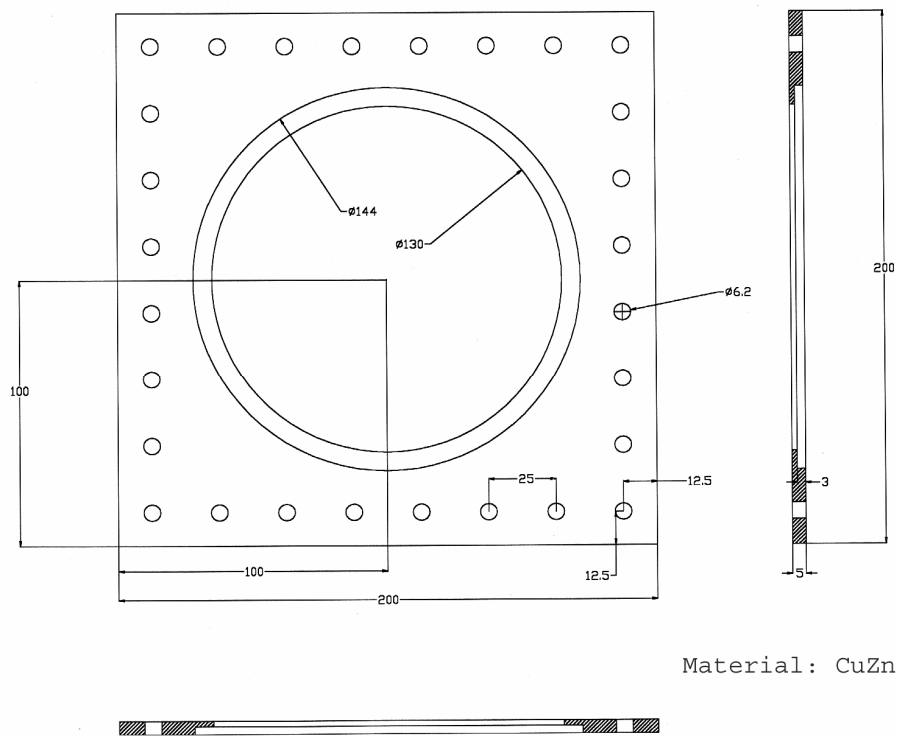


Material: Aluminium

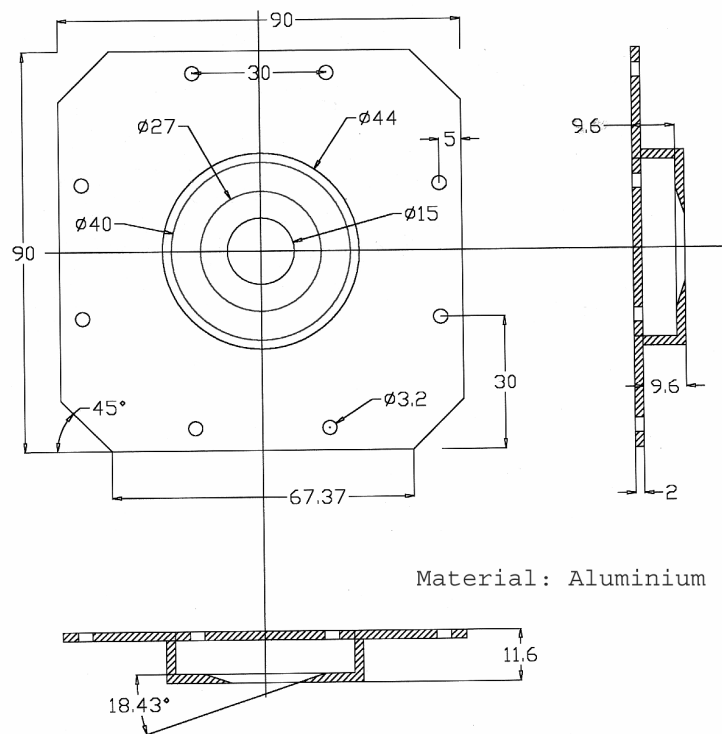
1. Zeichnung: Objektivadapter



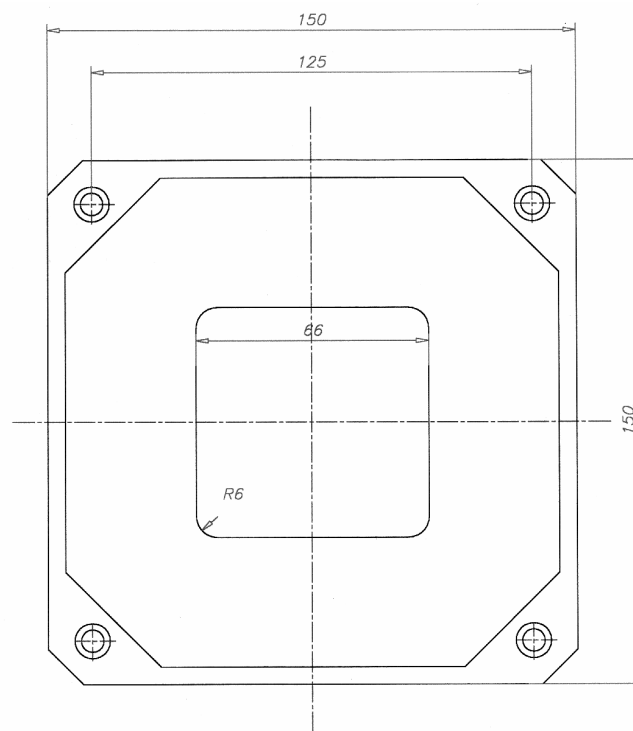
2. Zeichnung: Mikroskopisch – Justierteller für Scankopf



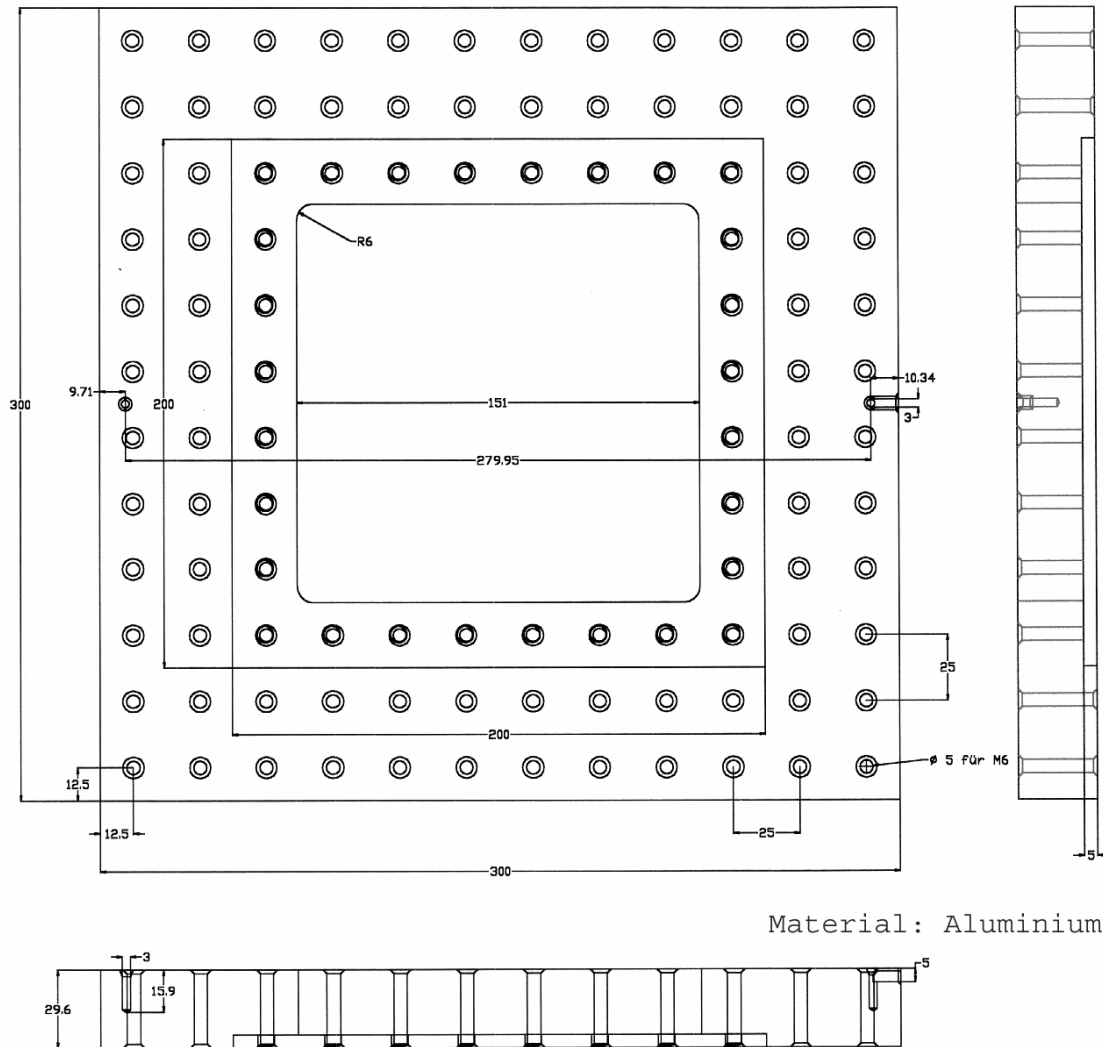
3. Zeichnung: Mikroskopisch – Aufnahmeplatte für Justierteller



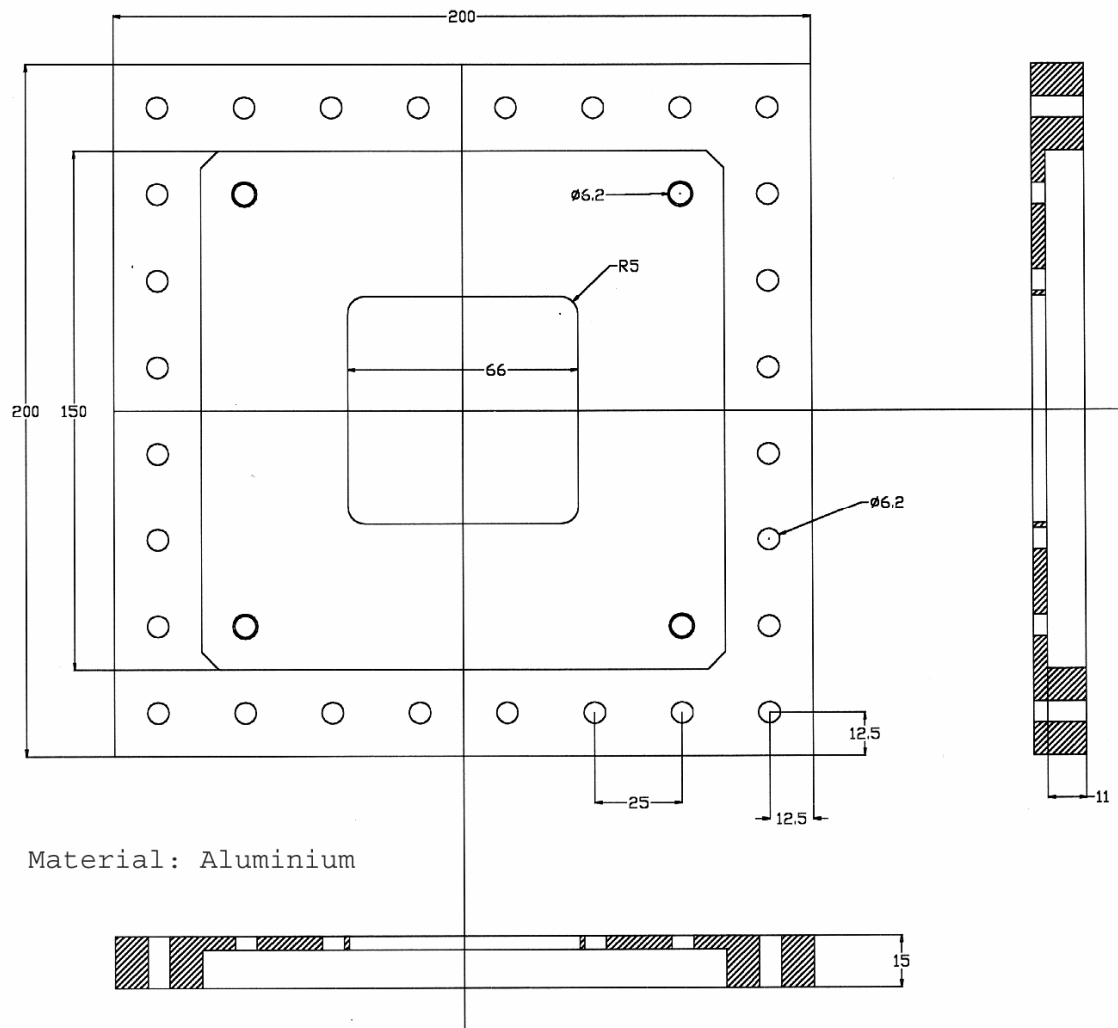
4. Zeichnung: Mikroskopisch – Probenhalter



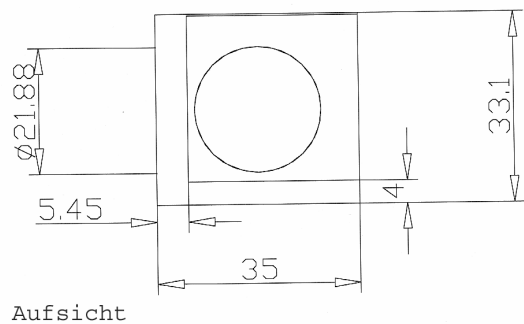
5. Zeichnung: Mikroskopisch – Abmessungen XYZ-Flachscanner



6. Zeichnung: Mikroskoptisch – Tischplatte

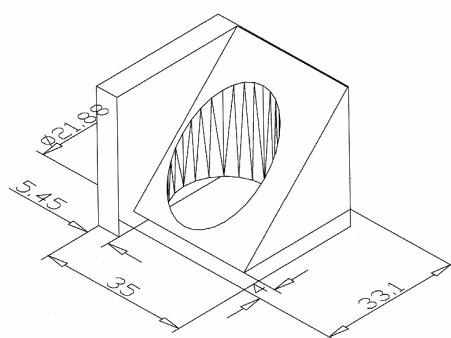


7. Zeichnung: Mikroskopisch – Aufnahmeplatte für Scanner



Aufsicht

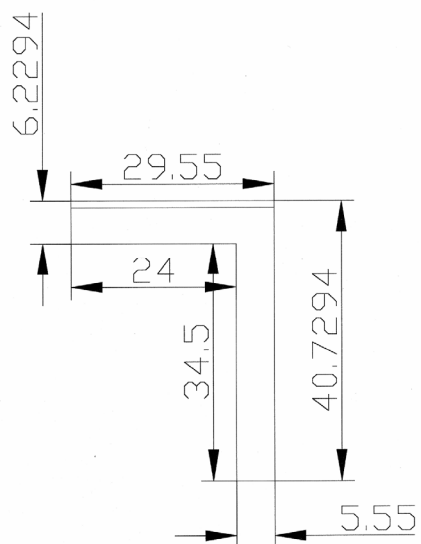
Material: Aluminium



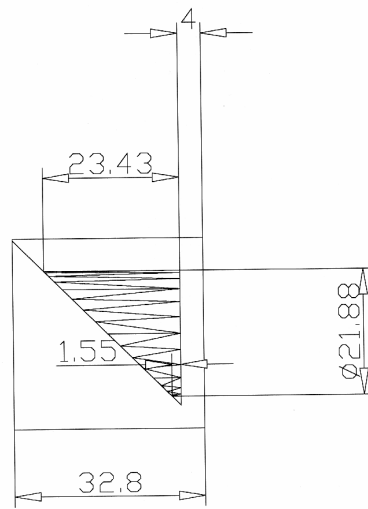
45°-Projektion

8. Zeichnung: Spiegelhalterung – Vollzeichnung

Material: Aluminium

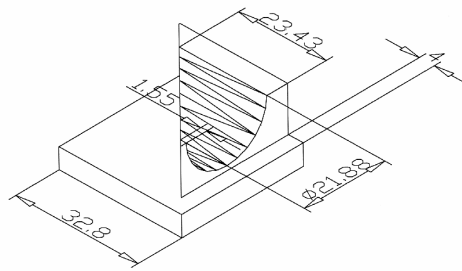


9. Zeichnung: Spiegelhalterung – Klemmbügel



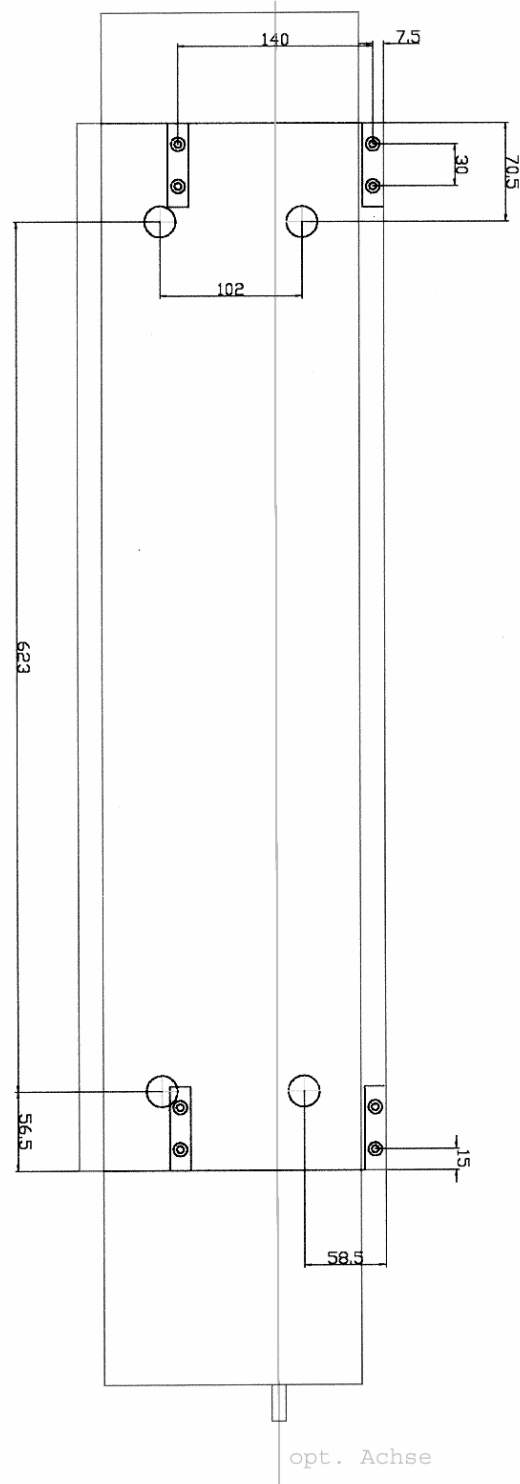
Aufsicht

Material: Aluminium



45°-Projektion

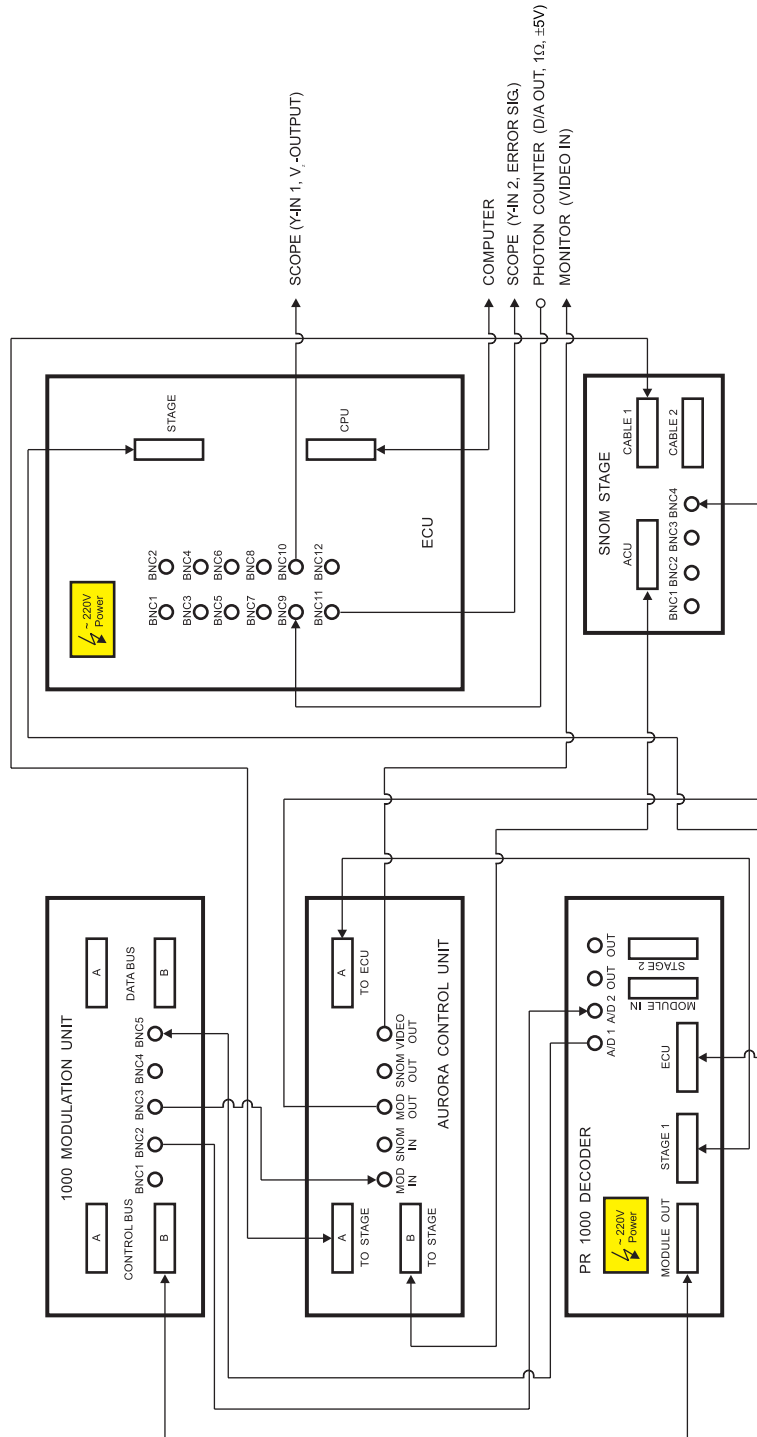
10. Zeichnung: Spiegelhalterung – Schnittzeichnung



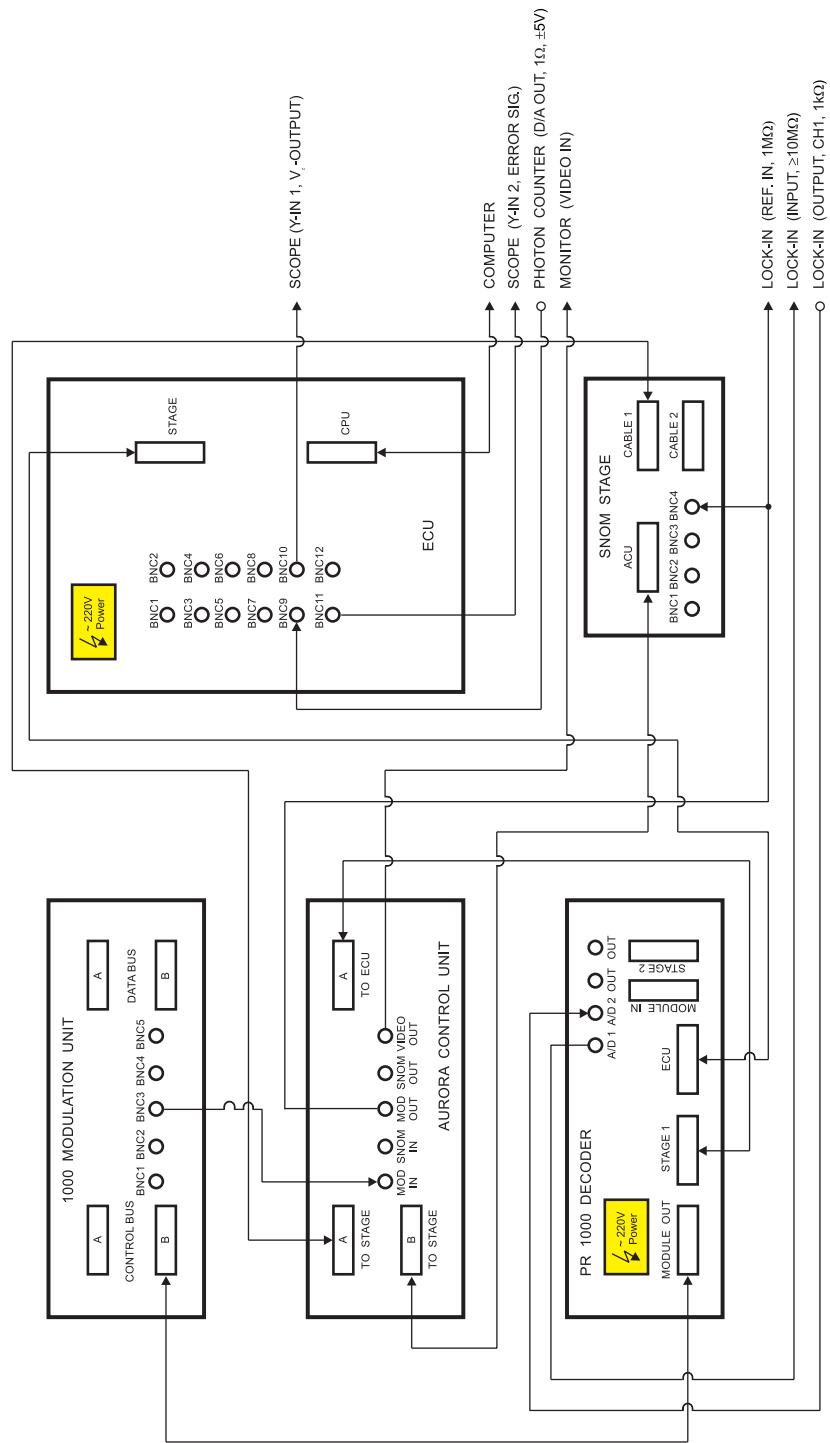
Material: Aluminium

11. Zeichnung: Laserjustierbank

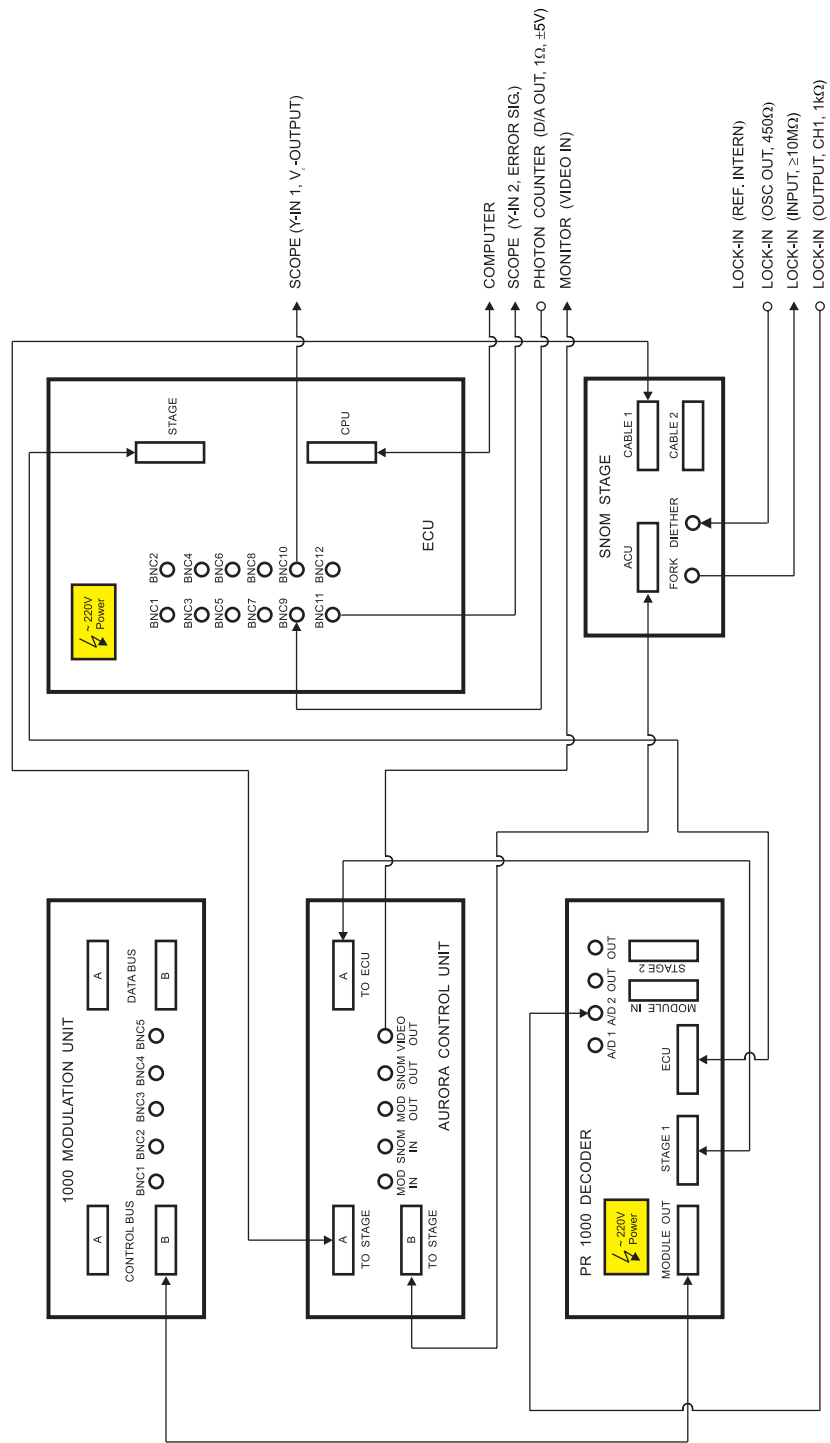
Anhang B – Verschaltung der Aurora-Scan-Elektronik



1. Zeichnung: Modulares Blockschaltbild der Aurora-Scan-Elektronik für optische Scherkräftdetektion zur Abstandskontrolle mittels Laser- und Photodiode. Das Scherkräftsignal wird über den internen Original-Lock-In von Topometrix ausgewertet. Das SNOM-Signal wird mittels APD und Photonencounter gewonnen.



2. Zeichnung: Modulares Blockschaltbild der Aurora-Scan-Elektronik für optische Scherkraftdetektion zur Abstandskontrolle mittels Laser- und Photodiode. Das Scherkraftsignal wird über einen externen Lock-In ausgewertet. Das SNOM-Signal wird mittels APD und Photonencounter gewonnen.



3. Zeichnung: Modulares Blockschaltbild der Aurora-Scan-Elektronik für die nichtoptische Scherkraftdetektion zur Abstandskontrolle mittels Quarzstimmgabel. Das Scherkraftsignal wird über einen externen Lock-In ausgewertet. Das SNOM-Signal wird mittels APD und Photonencounter gewonnen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den vergangenen Jahren so tatkräftig unterstützt haben und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders danken möchte ich:

Herrn Prof. Wolfgang M. Heckl, der als mein Doktorvater den Anstoß zu dieser Arbeit gab. Seine unvoreingenommene Sicht auf die Natur der *kleinen Dinge* war immer wieder Ansporn auf der Suche nach neuen Ideen und unkonventionellen Lösungsansätzen.

Den Projektmitarbeitern Dr. Harald Geiger, Prof. Dr. Hermann Baumgärtner und Prof. Dr. Ignaz Eisele von der Universität der Bundeswehr München für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Entwicklung unseres Kraftsensors sowie Thomas Sulzbach und Dr. Olaf Ohlsson von der Fa. Nanosensors für die Versorgung mit den Testproben für die Cantileverstrukturierung.

Allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Heckl und hier speziell: Dr. Johannes D. Pedarnig, dem ich einen guten Teil meiner Kenntnisse im Bereich der optischen Nahfeldmikroskopie verdanke, Dr. Robert Stark, von dem ich sehr viel über die verschiedenen Methoden der Kraftmikroskopie gelernt habe, Dr. Ferdinand Jamitzky, der mir eine große Hilfe bei allen Computerproblemen war, Dr. Stefan Thalhammer, für die Präparation verschiedenster biologischer Testproben für AFM und SNOM, und nicht zuletzt Issam Dardari, der seine Diplomarbeit im Rahmen des hier geschilderten Projekts durchführte, sowie Götz Meisterernst, der als Praktikant eine wertvolle Unterstützung war. Danken möchte ich auch Michael Reiter, Michael Edelwirth, Dr. Johannes Freund, Dr. Richard Schloder, Dr. Tanja Drobek, Dr. Stefan Griebel, Frank Trixler, Marc Hennemeyer und Javier Francisco Rubio, die durch ihre stete Hilfsbereitschaft und ihre Anregungen ebenfalls zu einer sehr inspirierenden und angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Werkstätten, die sehr großen Anteil an der praktischen Verwirklichung der experimentellen Laboraufbauten haben.

Frau Koschmieder für die Unterstützung der Projektdurchführung in Finanz- und Verwaltungsfragen.

Dr. Axel Kramer und Dr. Reinhard Guckenberger, die mir die Präparation von SNOM-Faserspitzen am Max-Planck-Institut für Biochemie in Martinsried ermöglichten und mir dabei mit Rat und Tat zur Seite standen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie der Bayern Innovativ GmbH für die großzügige finanzielle Unterstützung des Projekts.

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|----------------------|----------------------|
| Geburtsdatum: | 27.10.1960 |
| Geburtsort: | Erfurt |
| Familienstand: | verheiratet, 1. Kind |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |

Schulausbildung

| | |
|-------------|---|
| 1967 – 1972 | Grundschule / Realschule in Hof (Oschatz/Sachs.) |
| 1972 – 1975 | Realschule in Döbeln (Sachs.) |
| 1975 – 1979 | Gotthold-Ephraim-Lessing-Gymnasium in Döbeln (Sachs.) |
| Juli 1979 | Allgemeine Hochschulreife |

Berufsausbildung

| | |
|-------------|---|
| 1979 – 1980 | Robotron-Meßelektronik Dresden |
| Aug. 1980 | Facharbeiterabschluß für Feingeräteelektronik |

Universitätsausbildung

| | |
|-----------------------|--|
| Okt. 1989 – Sep. 1995 | Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Schwerpunkte: Elektronik, Angewandte Thermodynamik, Teilchenphysik und Astronomie. |
| Jan. 1991 | Diplom-Vorprüfung. |

- Sep. 1995 Diplom-Hauptprüfung. Thema der Diplomarbeit: „Herstellung und Untersuchung optischer Nahfeldsonden basierend auf porösem Silizium“ am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der Ludwig-Maximilians-Universität München bei Prof. Dr. W.M. Heckl.
- Seit Jan. 1996 Promotionsstudium im Fach Mineralogie. Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der Ludwig-Maximilians-Universität München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W.M. Heckl.

München, den 07. Februar 2005