
Das Rasterkraftmikroskop als Werkzeug zur Nanomanipulation von fluoreszierenden Nanodiamantkristallen

Asmus von Münchow

DEPARTMENT FÜR PHYSIK
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Bachelorarbeit

Betreut durch Prof. Dr. Harald Weinfurter, Dr. Markus Weber und
Lars Liebermeister

München, den 28. Januar 2013



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. NV-Zentren an gedünnten Fasern	3
3. Rasterkraftmikroskopie	7
3.1. Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops	8
3.2. Kräfte	9
3.3. Messmethoden	11
3.4. AFM-Spektroskopie	14
3.5. Einfluss der Luftfeuchtigkeit	15
3.6. Nanomanipulation	16
3.7. Bildqualität - Form der Spitze und andere Faktoren	17
3.8. Vor- und Nachteile der Rasterkraftmikroskopie	18
3.9. Nanosurf FlexAFM	19
4. Das Experiment	23
4.1. Die Versuchsanordnung	23
4.2. Probenherstellung	26
4.3. Suche und Charakterisierung der Diamanten	26
4.4. Die Nanomanipulation im Experiment	30
4.5. Das Aufnehmen der Nanodiamanten	30
4.5.1. Auswertung der Spektroskopiedaten	32
4.5.2. Loslösen des Diamanten aus seinem PVA-Bett	33
4.5.3. Abplatten der Spitze	33
4.5.4. Einfluss der Luftfeuchtigkeit im Experiment	36
4.5.5. Kontamination der Spitze	36
4.5.6. Analyse der Spitze	37
4.6. Absetzen der Diamanten	39
5. Zusammenfassung und Ausblick	41
A. Anhang – Auflistung und Zusammenfassung der wichtigsten Schritte und Parameter	43
A.1. Rasterkraftmikroskop – Parameter und Erfahrungswerte	43
A.2. Verwendete Spitzen - Budget-Sensors Multi75E/GB-G Datenblatt	43
A.3. Anhaltspunkte – Suche und Charakterisierung:	44
A.4. Checkliste – Abplatten der Spitze	44
A.5. Checkliste zum Aufpicken der Diamanten	45

1. Einleitung

Seit jeher beschäftigen sich Menschen mit dem Phänomen des Lichts. Im letzten Jahrhundert hat sich das Verständnis und die Vorstellung von Licht und seiner Natur grundlegend geändert und die Physik neu formiert. Von den Wellen- über Teilchentheorien gab es unterschiedliche Vorstellungen und Modelle bis man schließlich zu dem Schluss kam, dass Licht beide Merkmale verinnerlicht: sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter. Aus dieser Erkenntnis ging letztendlich die moderne Physik und die Quantenmechanik hervor. Ein Teilgebiet der Quantenmechanik ist die Quantenoptik, die sich mit den quantenmechanischen Eigenschaften des Lichts beschäftigt. Diese eröffnen ganz neue Möglichkeiten im Bereich der Informationsverarbeitung. Eine Voraussetzung hierfür ist allerdings die Entwicklung von Einzelphotonenquellen, die einzelne Lichtteilchen emittieren.

Seit Anbeginn des Informationszeitalters wird Licht zur Übertragung von Information genutzt. Kilometerlange Glasfaserkabel um den ganzen Globus vernetzten mittlerweile die ganze Welt und versorgen uns Menschen mit Information in Form von Licht. Doch Dank seiner Quanteneigenschaften kann das Licht noch mehr. In der Quanteninformatik und der Quantenkommunikation werden einzelne Photonen verwendet, um auf ihnen Informationen zu codieren und zu übertragen. Ein Beispiel für eine Anwendung ist die Quantenkryptographie, deren Ziel es ist ein System zur absolut sicheren und nicht entschlüsselbaren Datenübertragung zu entwickeln. Bei nachweislich sicheren Verfahren, wie dem One-time-pad, benötigt man zufällig erzeugte Schlüssel, deren Länge mindestens der Länge der zu verschlüsselnden Daten entsprechen. Das macht Verschlüsselungsmethoden dieser Art sehr unpraktisch, da man jeden Code nur einmal verwenden kann und die Gesprächspartner jedesmal auf einen neuen geheimen Code angewiesen sind. In der Quantenkryptographie entwickelt man ein Verfahren, um zufällige Schlüssel zu erzeugen und sie geheim zu übermitteln. Dabei wird der Schlüssel auf Qubits, quantenmechanischen Zweizustandssystemen, unter Ausnutzung quantenmechanischer Freiheitsgrade wie der Polarisation von Photonen abgespeichert und diese zur Informationsübertragung genutzt. Diese Art der Übertragung garantiert, dass es bei einem potentiellen Lauschangriff unmöglich ist den Schlüssel unbemerkt abzufangen. Die sichere Übertragung kann allerdings nur dann gewährleistet werden, wenn die einzelnen Bits des Schlüssels jeweils auf einzelnen Photonen codiert sind. Wenn mehrere Photonen mit gleicher Information unterwegs sind kann ein Teil abgefangen werden und der Rest weiterlaufen, sodass der Schlüssel nicht mehr sicher ist. Als Quelle kann dann entweder ein abgeschwächter Laser verwendet werden, der als solcher nur sehr wenig Licht emittiert oder eine Quelle, die von vornherein nur einzelne Lichtquanten erzeugt, eine Einzelphotonenquelle. [1, 2]

Eine sehr erfolgversprechende Quelle von Einzelphotonen sind *NV-Zentren* (*Nitrogen Vacancy Zentren*), spezielle Farbzentren, die in Diamanten auftreten. Um diese Quellen

sinnvoll nutzen zu können, ist das Ziel der Forschung nun möglichst hohe Emissionsraten und Aufsammeleffizienz der emittierten Photonen zu erreichen, da für die genannten Anwendungen eine hohe Frequenz an Einzelphotonen von Vorteil ist. Damit lässt sich zum Beispiel in der Quantenkommunikation eine höhere Datenübertragungsrate realisieren, die heute nötig ist, um mit konventionellen Systemen konkurrenzfähig zu werden.

Ein Konzept, um dieses Ziel zu erreichen, sieht vor einen Nanodiamanten mit NV-Zentrum auf einer *getaperten* (engl. tapered: gedünnt) *Singlemode-Faser* abzusetzen, an deren Flanke bei eingekoppeltem Licht aufgrund des verringerten Durchmessers ein *evaneszentes* Feld auftritt. Setzt man nun einen Photoemitter auf die gedünnte Stelle dieser Faser wird ein Teil dessen emittierten Lichts in die Faser gekoppelt. Diese Anordnung bringt verschiedene Vorteile mit sich, was die Lichtausbeute und die Handhabung angeht.

Um dieses System aus gedünnter Faser und NV-Zentrum als Emitter zu bauen, ist es nötig einzelne Nanodiamanten auf die Faser aufzubringen. Dabei gibt es zwei Herausforderungen: Zunächst müssen die Diamanten charakterisiert, einzelne ausgesucht und aufgepickt werden. Die zweite Herausforderung dabei ist die Platzierung der Diamanten auf der Faser. Zur Manipulation wird ein Rasterkraftmikroskop verwendet, mit dessen Spitze die Nanokristalle aufgenommen werden, um sie dann an der gewünschten Stelle auf der Faser abzusetzen. Da wir bei diesen Prozessen des Aufnehmens und Absetzens auf einige Schwierigkeiten gestoßen sind, möchte ich in meiner Arbeit auf die Nanomanipulation eingehen und die verschiedenen Vorgehensweisen erläutern.

Dazu werde ich nach einer kurzen theoretischen Einführung in unser Konzept zur Entwicklung von Einzelphotonenquellen aus NV-Zentren und gedünnten Fasern die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops erläutern, um dann die verschiedenen Methoden, Ergebnisse und Beobachtungen, die ich in meiner Zeit an dem Projekt mitentwickelt und gemacht habe festzuhalten und ein paar Anregungen zu geben, was verändert werden kann, um die Erfolgsquote zu verbessern.

2. NV-Zentren an gedünnten Fasern

Zunächst möchte ich einen kurzen Überblick geben über die Grundlagen und die theoretischen Hintergründe, um dem Leser das Konzept von Nanodiamanten, gekoppelt an getaperte Fasern näher zu bringen. Da der Schwerpunkt meiner Arbeit auf der Manipulation der Diamanten liegt werde ich an dieser Stelle nur einen kurzen Einblick liefern und in den meisten Fällen auf weiterführende Quellen verweisen.

Einzelphotonenquellen sind Lichtquellen, die nie mehr als ein Photon zu einem bestimmten Zeitpunkt emittieren. Diese können mit unterschiedlichen Zweiniveausystemen realisiert werden, die nach einer Anregung nach einer endlichen Zeit unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurückspringen. Da das System für jeden Zyklus, bestehend aus Anregung und Relaxation eine gewisse Zeit braucht (abhängig von der Lebensdauer des angeregten Zustandes) ist gewährleistet, dass nie mehr als ein Photon gleichzeitig entsteht. Als Emmitter von einzelnen Photonen kommen verschiedene Strukturen in Frage, alle mit der Eigenschaft, dass sie genau ein derartiges System beinhalten. Dazu gehören einzelne gefangene Atome, Moleküle, Quantenpunkte oder Farbzentren in Kristallen. [2, S. 118]

NV-Zentrum im Diamant

Spezielle Farbzentren in Diamanten, bestehend aus einem Stickstoffatom und einer Gitterfehlstelle, bilden die sogenannten Nitrogen-Vacancy-Zentren (NV-Zentren) und verhalten sich wie ein derartiges, eben beschriebenes System. Nach einer Anregung mit grünem Licht, relaxieren sie unter Aussendung eines einzelnen Photons. Sie sind eins von vielen gut untersuchten Defekten im Diamanten, die durch Anregung zum leuchten gebracht werden können. [3] Diamanten weisen eine sehr stabile Gitterstruktur (sp^3 -hybridisiert) auf, die allerdings von Natur aus Unregelmäßigkeiten, Verunreinigungen und Fehlstellen enthält, die die regelmäßige Gitterstruktur der Diamanten und damit das Gitterpotential stören. Abb. 2.1 zeigt die Geometrie des Diamantgitters mit einem enthaltenen NV-Zentrum.

Diamanten mit NV-Zentren haben viele Vorteile im Vergleich zu anderen Kandidaten, wenn es darum geht zuverlässige, stabile Einzelphotonenquellen mit möglichst geringen Kosten und Aufwand, gleichzeitig aber hoher Ausbeute zu bauen. Sie sind sehr stabil und weisen im Gegensatz zu organischen Molekülen, bei denen nach 10^9 Emissionen ein Zerfall zu beobachten ist, auch über längere Zeiträume kein Ausbleichen o.ä. auf. Auch nach einer Woche Dauerbetrieb, was in etwa 10^{13} Emissionen entspricht, ist bei NV-Zentren keinerlei Abschwächung messbar. [3] Zudem benötigen sie kein Vakuum und können bei Raumtemperatur betrieben werden und erfordern somit keine aufwändige Kühlung durch Kryostaten.

Ein wichtiges Instrument, das zur Charakterisierung einer Einzelphotonenquelle zum Einsatz kommt, ist das *Hanbury-Brown Twiss Interferometer* (HBT Interferometer) mit

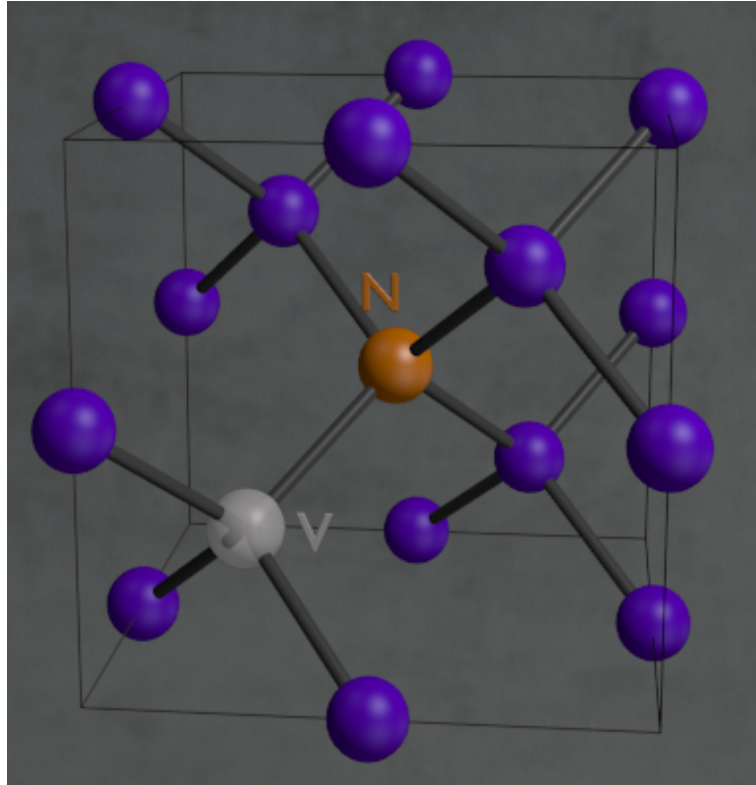


Abbildung 2.1.: Das Diamantgitter mit einem NV-Zentrum (comp. gen. mit Blender)

dem man Photonenstatistiken aufnehmen kann. Das eintreffende Licht wird mit einem Strahlteiler auf zwei Detektoren gelenkt, die die Zeiten der ankommenden Photonen aufzeichnen. Damit werden die zeitlichen Abstände zwischen zwei Photonen gemessen und in einem Histogramm aufgetragen. Die ermittelten Daten entsprechen der Korrelationsfunktion 2. Ordnung ($g^{(2)}(\tau)$ - Funktion). Diese gibt die Korrelation zwischen den Intensitäten eines Lichtfeldes zu zwei Zeitpunkten t und $t + \tau$ an. Einzelphotonenquellen zeigen *Antibunching*, welches mit den klassischen Modellen nicht mehr erklärbar ist und weisen eine *Sub-poisson-Statistik* auf, wie in Quelle [2] genauer erläutert. Bei unseren Messungen ist das ausschlaggebende Kriterium für das Vorliegen einer echten Einzelphotonenquelle, dass die Korrelationsfunktion für den Zeitabstand $\tau = 0$ auf Null zurückgeht: $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$ (vgl. 4.3g). Anschaulich kann man sich das so vorstellen, dass bei einer Einzelphotonenquelle zu keinem Zeitpunkt gleichzeitig zwei Photonen detektiert werden dürfen. [3]

Neben dem HBT ist auch die Aufnahme des emittierten Spektrums sehr aufschlussreich. NV-Zentren können sich in verschiedenen phononischen Zuständen befinden, so dass sich bei Raumtemperatur ein relativ breites Spektrum ergibt. Der Artikel [4] von Kilin et al. erklärt das Doppelwellpotential des NV-Zentrums mit den verschiedenen phononischen Zuständen und das Zustandekommen des charakteristischen Spektrums mit der *Zero Phonon Line*, der Linie im Spektrum, die bei Übergängen von phononischen Grundzuständen entsteht.

Aufgrund der endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände zeigen NV-Zentren

ein Sättigungsverhalten. Das soll heißen, dass ab einer bestimmten Sättigungsintensität eine weitere Erhöhung der Anregungsleistung nicht zu einer höheren Photonenausbeute führt. Ist diese Intensität erreicht, werden NV-Zentren nach der Emission eines Photons mehr oder weniger sofort wieder angeregt. Die nächste Anregung kann allerdings erst wieder stattfinden, wenn das NV wieder relaxiert ist.

Ein weiteres Merkmal, das NV-Zentren auszeichnet, ist die Abhängigkeit von der Anregungspolarisation. Anhand von Simulationen und Untersuchungen stellte sich heraus, dass NV-Zentren die Abstrahlcharakteristik von zwei senkrecht aufeinander stehenden Dipolen haben und damit je nach Ausrichtung des Zentrums und der Anregungspolarisation unterschiedliche Emissionsraten zu erwarten sind. [5] Führt man eine PMS (*polarisation modulation spectroscopy*) an dem NV-Zentrum durch, wobei man die Helligkeit des NV-Zentrums zur eingestellten Polarisation von 0 bis 360° aufträgt, kommt die Polarisationsabhängigkeit zum Vorschein und man erhält ein Diagramm auf dem die Dipolachse zu sehen ist.

Im letzten Teil meiner Arbeit (→ Kap.4.3, Abb. 4.3) zeige ich an einem Beispiel die charakteristischen Merkmale eines Nanodiamanten mit Einzelphotonenemitter.

Verwendung von Nanodiamanten

Bei der Verwendung von 'normalen' Diamanten tritt das Problem auf, dass das Fluoreszenzlicht beim Austritt aus dem Kristall ab einem gewissen Winkel totalreflektiert wird. Bedingt durch diese totale interne Reflexion verlässt nur ein Teil des Lichts das Medium. Dieser Umstand ist für die Entwicklung eines Systems mit hoher Effizienz eher ungünstig. Deshalb sind die großen, sogenannten *Bulkdiamanten* aus dem Rennen und man wendet sich stattdessen Nanodiamanten mit Größen von etwa 10 bis 40nm zu. Bei ihnen tritt aufgrund ihrer geringen Größe am Rand keine Reflexion mehr auf und sie können somit als Punktemitter angesehen werden. Einen solchen wollen wir auf die Faser setzen. Diese Nanodiamanten lassen sich mit Nanoinstrumenten (Rasterkraftmikroskopen) flexibel und deterministisch platzieren und somit gut mit Nanooptik kombinieren.

Auch Diamanten dieser Größe beinhalten teilweise mehr als ein NV-Zentrum. Da wir uns nur für Nanodiamanten interessieren, in denen sich genau ein aktives NV-Zentrum befindet, ist es nötig, die Kristalle mit den beschriebenen Methoden zu untersuchen und auszusortieren. Bei den NV-Zentren der Nanodiamanten kommt es in einigen Fällen zu sogenanntem *Blinking*, Instabilitäten im Emissionsverhalten der Diamanten. Dabei befinden sich die NVs plötzlich für einige Zeit in einem *darkstate* und hören auf zu emittieren. Wegen ihrer geringen Größe sind die Oberflächenbeschaffenheit der Diamanten ein wichtiger Faktor. Durch chemische Behandlung ihrer Oberflächen kann das Blinking beeinflusst und kontrolliert werden. [6]

Kopplung an die gedünnte Faser

Die Besonderheit an unserem Experiment ist, dass wir diese Nanodiamanten an getaperete Fasern koppeln wollen. Dabei handelt es sich um Singlemode-Fasern, die in einem Bereich in der Mitte mit einem speziellen Verfahren auf einen Durchmesser von nur

300nm gedünnt werden. Das Koppeln von Nanoemittern an die gedünnte Faser hat mehrere Vorteile: Die entstandenen Einzelphotonen sind damit bereits in eine Faser gekoppelt, was einen flexiblen und einfachen Einsatz der Quelle möglich macht. Man erhält damit auch wesentlich bessere Ausbeute und Aufsammeleffizienz an Einzelphotonen als zum Beispiel beim Aufnehmen durch ein Objektiv. Des weiteren führt die Präsenz der optischen Faser zu Veränderungen im Emissionsverhalten, ähnlich wie dem *Purcell-Effekt*. Einige theoretische Überlegungen dazu finden sich in [7–9], die zu dem Ergebnis kamen, dass von Emitter auf Fasern abhängig von dem Durchmesser der Faser und der Ausrichtung des Emitters zur Faser erhöhte Emission zu erwarten ist.

Einer Gruppe Deutsch-Japanischer Wissenschaftler aus Berlin, Hokkaido und Osaka, ist es gelungen ein solches System zu bauen und sie haben mit diesem Konzept, das wir auch anwenden wollen, schon relativ gute Ergebnisse erzielt. [9, 10] Damit haben wir eine Vorgabe, die wir erreichen wollen, um dann daraus noch leistungsfähigere Systeme zu entwickeln. Das Deponieren der Diamanten erfolgte bei dieser Gruppe auch mit der *Dip-Pen Methode*, statt der etwas gezielteren Nanomanipulation mit Rasterkraftmikroskopen, die wir anwenden und die ich in meiner Arbeit vorstellen werde.

Eine detaillierte Beschreibung des Gesamtkonzepts und der hier nur angerissenen Grundlagen der Einzelphotonenforschung mit Nanodiamanten ist in [11] enthalten.

3. Rasterkraftmikroskopie

Wichtiger Bestandteil unseres Experiments ist das *Rasterkraftmikroskop*, mit dem es möglich ist die einzelnen Nanodiamanten überhaupt sichtbar zu machen. Da die von uns verwendeten Nanodiamanten mit Größen im Bereich von etwa 10 - 40 nm unterhalb der Auflösungsmöglichkeiten optischer Mikroskope liegen stellt das Rasterkraftmikroskop eine der wenigen Möglichkeiten dar, die (nicht fluoreszierenden) Nanodiamanten sichtbar zu machen und zu lokalisieren. Für das Verständnis der Prozesse in unserem Experiment ist es nötig erst einmal die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops zu erklären. Deshalb folgt eine Einführung in die Technologie und die wichtigsten Anwendungsarten der Rasterkraftmikroskopie.

Das Rasterkraftmikroskop ist ein Instrument aus der Gruppe der *Scanning Probe Microscopes* (SPM), die alle auf der gleichen Idee basieren und mit derselben Technologie arbeiten. Bei allen Mikroskopen dieser Art werden die Oberflächen der Proben mit einer Sonde abgetastet und die dabei auftretenden Kräfte bzw. anderen Größen (Ströme u.ä.) bestimmt und aufgezeichnet. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der zu messenden Wechselwirkung. Der erste Vertreter dieser Art war das *Rastertunnelmikroskop* (RTM, eng. STM). Bei diesem wird zwischen Spitze und Probe eine kleine Spannung angelegt und der sich ergebende Tunnelstrom gemessen, basierend auf dem Tunneleffekt, der auftritt, wenn die Spitze der Probenoberfläche sehr nahe kommt. Andere Beispiele für diese Technologie sind die *Magnetkraftmikroskopie* (*magnetic force microscopy*, MFM), die kleinste magnetische Kräfte misst, oder die *chemical force microscopy* (CFM) und andere, wobei es sich hierbei größtenteils um Abwandlungen und Weiterentwicklungen der Rasterkraftmikroskopie handelt. [12, 13]

Rasterkraftmikroskopie heißt im Englischen *atomic force microscopy* (AFM), übersetzt Atomkraftmikroskopie, was ein bezeichnenderer Name für die Methode ist. Bei dieser werden mit einem Laserinstrument die zwischen den Atomen auftretenden Atomkräfte gemessen, darunter hauptsächlich die Van-der-Waals Kraft und elastisch repulsive Coulombkräfte. (→ Kap. 3.2)

Das erste Rasterkraftmikroskop wurde 1986 von G. Binnig und C. Quate entwickelt. [14] Ausgangspunkt ihrer Forschung war das Rastertunnelmikroskop, das Anfang der 80er Jahre entstand. Ausschlaggebend für die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops war das Bestreben Binnings die erfolgreiche Technologie des STMs auch auf nicht leitende Proben anwenden zu können. Das STM hatte bereits sehr gute Abbildungsqualität bis in den atomaren Bereich, es funktioniert jedoch nur auf Proben aus leitenden Materialien, da sonst kein Tunnelstrom entstehen kann. Mit dem ersten Rasterkraftmikroskop wurden bereits Auflösung in lateraler Richtung (also parallel zur Probenoberfläche) von 30 Ångström, in vertikaler Richtung (senkrecht zur Oberfläche) von 1 Ångström erreicht. Die laterale Auflösung von AFMs ist im Normalfall schlechter als die vertikale, da die laterale von der Größe und Form der Spitze abhängt, wogegen die vertikale durch die hohe Empfindlichkeit der Lasermessung sehr fein ist. 1987, bereits

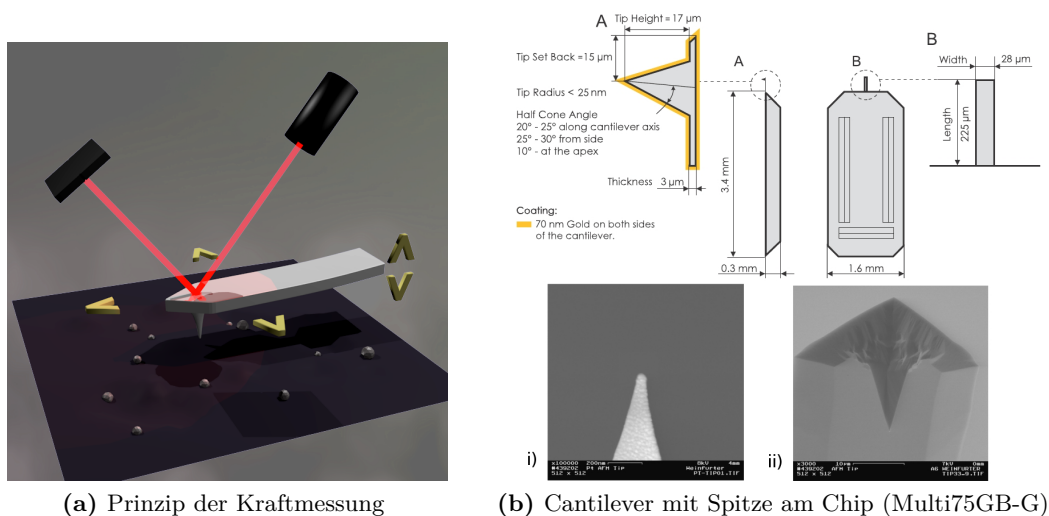


Abbildung 3.1.: a) Der Cantilever mit Spitze wird über die Probe bewegt. Die Spitze spürt Kräfte der Oberfläche, was zu einer Verbiegung des Cantilevers führt. Der Laserstrahl wird am Cantilever reflektiert und damit die Auslenkung des Cantilevers mit einer Photodiode registriert. (comp. generiert mit Blender) b) Im Experiment verwendete AFM-Tip (Multi75GB-G, entnommen aus dem Datenblatt, vgl. A.2)) i) und ii) sind Aufnahmen derselben im Rasterelektronenmikroskop

ein Jahr nach ihrer Erfindung gelang es Binnig et al. mit dem Rasterkraftmikroskop eine Graphitoberfläche auf atomarer Ebene abzubilden.[15, S.6]

3.1. Funktionsweise des AFMs

Das Herzstück des AFMs ist der *Cantilever*, das Messinstrument des AFMs. Es handelt sich um eine elastische Blattfeder mit Größen im Mikrometerbereich, die je nach Anwendung länglich und rechteckig (vgl. Abb. 3.1), oder manchmal auch dreieckig bzw. v-förmig sein kann. An seiner Unterseite befindet sich die Spitze, auch *Tip* genannt (engl. *probe*), die über die Probenoberfläche läuft und in Interaktion mit der Probe tritt.

Ein Laser beleuchtet den Cantilever von oben. Der Laserstrahl wird an seiner Rückseite reflektiert und trifft auf einen Detektor, der die Position des Laserstrahls misst. Damit kann er kleinste Bewegungen des Cantilevers, die eine Ablenkung des Strahls zur Folge haben, wahrnehmen. Die Verschiebung des Reflexionssignals auf dem Detektor kann dabei als proportional zur Verbiegung des Cantilevers angenommen werden. Häufig kommen *Zwei-* oder *Vierquadrantenphotodiode* zum Einsatz,[15, S. 13] die die Ablenkung des Cantilevers als Spannungssignal an den Controller übergeben.

Der Cantilever fungiert dabei als Messgerät der auftretenden Kräfte. Die Auslenkung der Feder ist proportional zur Kraft zwischen Spitze und Substrat. (Hooksches Gesetz) $F = k \cdot \Delta x$. [15, 16] Somit lässt sich anhand der Laserauslenkung sehr einfach die Kraft bestimmen, wenn die Federkonstante und die sogenannte *lever-* oder *deflection sensi-*

vity, also der Proportionalitätsfaktor zwischen Photodiodenspannung und Auslenkung bekannt ist. Dies läuft bei den meisten AFMs programmintern aufgrund der Daten des verwendeten Cantilevers. Mit dem später erläuterten Spektroskopiemodus kann man die deflection sensitivity-Konstante auch genauer bestimmen, um bei Kraftmessungen eine hohe Präzision zu erreichen.[17, S. 170]

Der Cantilever ist an einem rechteckigen Halter (auch als *Chip* oder *Substrat* bezeichnet) befestigt, der an dem AFM montiert wird, eine genormte Größe hat ($3,4\text{mm} \times 1,6\text{mm} \times 0,3\text{mm}$) und relativ schnell und leicht ausgewechselt werden kann, so dass bei AFMs verschiedene Spitzen genutzt werden können. Der Cantilever hat typischerweise einer Länge von etwa $100\text{--}400\ \mu\text{m}$, eine Breite von $20\text{--}50\ \mu\text{m}$ und eine Dicke von $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ und die Spitze eine Länge von etwa $10\ \mu\text{m}$. Abb. 3.1b zeigt ein solches System mit üblichen Größendimensionen. Die Cantilever werden typischerweise mit MEMS-Technologie (*micro electro mechanical systems*) oder Ätzverfahren meist aus Silizium-Wafern oder Siliziumnitrid gefertigt. Mittels Beschichtung können verschiedene Oberflächen aufgebracht werden, was die Eigenschaften des Cantilevers stark beeinflusst. Wichtig ist dabei eine gute Reflexion der Rückseite des Cantilevers, an der der Laser reflektiert wird. Zum Teil wird an der entsprechenden Stelle Aluminium oder Gold aufgebracht um die Reflexivität zu erhöhen.

Die Positionierung des Cantilevers über die Probe, also die Bewegung in lateraler (xy-) Richtung sowie die Steuerung der Höhe (z-Richtung) übernimmt für gewöhnlich eine Anordnung von Piezoelementen, die den Cantilever-Halter bei Anlegen einer Spannung in die entsprechende Richtung verschiebt. Damit kann die Spitze mit einer sehr hohen Präzision, bei manchen Geräten im sub-Ångström-Bereich in allen drei Raumrichtungen verfahren werden und die Probenoberfläche abgerastert und die Höhe der Spitze der Topographie angepasst werden.

Die Daten, die das AFM liefert, werden dem Controller übergeben, der mit aufwändiger Regelungstechnik die Signale auswertet und die Spannungen der Piezos einstellt. Damit wird die Höhe der Spitze kontrolliert und der Abstand zur Probe nachgeregelt. Der *z-Controller*, der diese Aufgabe übernimmt, funktioniert über eine Feedback-Schleife. Wenn der Kraftsensor (bestehend aus Cantilever und Laser) eine Kraftänderung registriert, wird die Höhe sofort angepasst. Ein vorher definierter Sollwert (*Set point*) gibt je nach Verwendungsmodus die einzuhaltende Größe an.

3.2. Kräfte

Um das Verhalten der Spitze besser zu verstehen, ist es hilfreich die beteiligten Kräfte zu kennen. Abhängig von der Entfernung der Spitze zur Probe treten unterschiedliche Kräfte auf, die allesamt sehr kurzreichweitig sind und so gibt es verschiedene Bereiche (*Regime*) der Entfernung, in denen jeweils andere Kräfte von Bedeutung sind. Die Van-der-Waals Kraft spielt im Alltag eine eher untergeordnete Rolle, vor allem wegen ihrer geringen Reichweite (das Potential nimmt etwa mit der sechsten Potenz des Abstandes ab) und da sie im Vergleich wesentlich schwächer ist als andere auftretende Kräfte. In der Rasterkraftmikroskopie kommt sie allerdings zum Tragen und spielt eine nicht unwesentliche Rolle. Sie tritt generell bei allen experimentellen Situationen auf und ist häufig die dominierende Kraft. Es handelt sich um eine attraktive Kraft zwi-

schen zwei unpolaren Teilchen und sie beruht auf geringen Ladungsverschiebungen und Influenzeffekten in den Atomen. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird mit dem Lennard-Jones Potential beschrieben. Betrachtet man den anziehenden Teil des Lennard Jones Potential $V = -\frac{C}{r^6}$, erhält man für die Wechselwirkung zweier Kugeln mit Radius R_1 und R_2 folgende Formel: [15, S.27] [18, S.225]

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{HR_1R_2}{6d^2(R_1 + R_2)} \quad (3.1)$$

Lässt man den Krümmungsradius R_2 der einen Kugel gegen unendlich gehen, erhält man die van-der-Waals Kraft zwischen Ebene und Kugel:

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{HR}{6d^2} \quad (3.2)$$

Dabei ist d der Abstand zwischen den Kugeln bzw. zwischen Kugel und Ebene und H die Hamakerkonstante $H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ (typischerweise im Bereich von 10^{-19} J) mit den Dichten $\rho_{1,2}$ der beiden Materialien und der Konstante C aus dem Potential. Einige theoretisch und experimentell ermittelte Hamakerkonstanten und Hinweise zu deren Berechnung finden sich in folgenden Quellen: [18, 19]

Die van-der-Waals Kraft hat eine attraktive Wirkung, die dazu führt, dass die Spitze ab einer gewissen Entfernung auf die Probe springt (*snap-on*, *jump-to-contact*). Dann befindet sie sich im Kontaktregime. Dort treten dann repulsive Kräfte auf, je weiter man sich der Probe nähert. Diese beruhen auf dem Pauli-Prinzip oder auf Coulomb-Abstoßungskräften zwischen den Atomen. Zur Betrachtung der resultierenden repulsiven Kräfte werden Modelle der Elastizitätstheorie herangezogen, die die Kräfte auf die auftretenden Spannungen in den Materialien zurückführt. Es gibt unterschiedliche Arten von Oberflächen, die je nach Beschaffenheit unterschiedliche Elastizitätsverhalten aufweisen. Das erste und einfachste Modell ist die *Hertz-Theorie*, die die Kraft zweier elastischer Kugeln aufeinander (bzw. Kugel auf Ebene) beschreibt, mit der Deformation δ (eingedrückte Tiefe), und dem effektiven Krümmungsradius R und dem effektiven Elastizitätsmodul E^* :

$$F_{\text{Hertz}} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R \delta^3} \quad (3.3)$$

Erweiterte Theorien, wie *JKR*, sind etwas umfangreicher und berücksichtigen dann auch andere Effekte, wie die Adhäsion, und werden je nach Kraft und Elastizität der Proge zur Betrachtung herangezogen.[15, ab S. 28]

Ein dritter Effekt, der eine Rolle spielt, sind *hydrostatische Kapillarkräfte* (auch *Meniskuskräfte*), zurückzuführen auf die Molekularkräfte und die daraus resultierende Oberflächenspannung von Wasser. Durch diese kommt es in Gefäßen zur Bildung von Menisken und zu Kapillareffekten. Da Wasser gern auf hydrophilen Oberflächen kondensiert, bildet sich auf den Proben und Spitzen ein sehr dünner Wasserfilm. Kommen nun Probe und Spitze in Kontakt, entsteht eine Wasserbrücke, die wiederum zusätzliche Adhäsionskräfte zwischen Probe und Spitze hervorruft (vgl. Abb. 3.2). Die Adhäsionskraft zwischen Oberfläche und Kugel mit Radius R ergibt sich dann zu:

$$F_{\text{ad}} = 4\pi R \gamma_{SV} \quad (3.4)$$

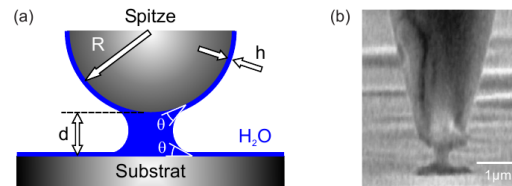


Abbildung 3.2.: links: dünner Wasserfilm bedeckt Spitze und Probe; bei Kontakt entsteht eine Verbindung. rechts: Eine Aufnahme von Spitze und Wassermeniskus im Rasterelektronenmikroskop (entnommen aus [15])

mit γ_{SV} , der Oberflächenenergie zwischen den Körpern. Diese lassen sich aus den einzelnen Oberflächenenergien berechnen [18, S. 196, S. 415] (Sie entspricht der Energie pro Flächeneinheit, um zwei Körper zu trennen). [15, ab S. 32] [18, 20]

Die Kapillarkräfte haben einen hysteretischen Charakter, was in der Spektroskopie-Kraft-Kurven sehr schön zu sehen ist. Während die anderen Kräfte ausschließlich vom Abstand abhängig sind, existiert die Kapillarkraft nur solange eine Wasserbrücke zwischen Spitze und Probe vorhanden ist. Diese bildet sich erst sobald sich die Wasserfilme berühren. Zieht man die Spitze dann wieder zurück reißt die Brücke bei einer gewissen Entfernung. Der Abstand, bei dem die Brücke reißt ist allerdings größer, als der bei dem sie entsteht. Daraus folgt, dass beim Heranfahren an die Probe kleinere Kräfte zu erwarten sind, als bei dem Zurückziehen. (vgl. Kap.3.5)

Ein sehr ausführliches Werk mit detaillierter Behandlung aller wichtigen Kräfte ist *Intermolecular and Surface Forces* von J. Israelachvili (→ [18]). Dort finden sich auch weitere Informationen zu Van-der-Waals Kraft (ab S. 255), zu Kapillarkräften (ab S. 456), zu hydrophilen und hydrophoben Effekten (Kap. 8).

Wie zu Beginn bereits erwähnt gibt es SPM-Instrumente, bei denen auch noch andere Kräfte zum Vorschein kommen. (MFM, CFM, etc.)

3.3. Methoden zur Messung der Wechselwirkung - Modi des AFM

Bei den verschiedenen Anwendungsarten, die das AFM zu bieten hat, können jeweils zwei unterschiedliche Arbeitsmodi verwendet werden: Der statische Kontaktmodus und der dynamische Modus. Dabei handelt es sich um zwei unterschiedliche Methoden, die Kräfte zu bestimmen. Der statische Modus, *Contact mode*, auch *Static-* oder *Constant-Force mode* ist die einfachste Variante des AFM-Scannens. Die Spitze befindet sich dabei permanent in Kontakt mit der Oberfläche. Die Stärke der wirkenden Kräfte wird direkt anhand der Cantilever-Verbiegung gemessen. Die Höhe der Spitze wird mit dem z-Piezo so geregelt, dass die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche bei einem Zielwert konstant gehalten wird. Das heißt, dass wenn die repulsiven Kräfte überwiegen und von der Photodiode eine Verbiegung nach oben registriert wird, die z-Höhe nach oben und wenn der Cantilever negative Auslenkung aufweist, also von der Oberfläche angezogen wird, die z-Höhe nach unten angeglichen wird. Vorteile dieses Modus sind die höhere Präzision und Auflösung und die höheren Scangeschwindigkeiten. Zudem können Oberflächen mit

steilen Topographieunterschieden (Furchen, steile Flanken etc.) mit diesem Modus am Besten dargestellt werden.[15]

Der *Dynamic-Force* Modus unterscheidet sich vom *Static-Force* Modus darin, dass die Spitze nicht mit konstanter Kraft direkt über die Oberfläche der Probe fährt, sondern die Probe quasi abtastet. Es gibt viele verschiedene Arten des dynamischen Modus und verschiedene Namen dafür. Der Modus wird auch als *Tapping mode* (Digital Instruments), oder *Intermittent-Contact mode* bezeichnet. Im AFM befindet sich am Ende des Cantilevers ein kleines Piezoelement, das dafür sorgt, dass der Cantilever zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz (i.d.R. Grundmode) angeregt wird. Der Cantilever schwingt und drückt dabei die Spitze immer wieder auf die Probe. Die Kräfte der Oberfläche haben eine dämpfende Wirkung auf die Schwingung, so dass sich Amplitude und die Resonanzfrequenz des Systems im Einfluss der Kräfte ändert. Zur Regelung des z-Piezos wird die Amplitude der Schwingung ausgewertet: Wenn die Amplitude größer ist als der Zielwert, wird der Cantilever abgesenkt, wenn kleiner, wird er hochgefahren. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Tip während des Scannprozesses wesentlich weniger Einfluss auf die Probe nimmt, da die Spitze nicht in direktem Kontakt mit der Oberfläche steht, wodurch die potentiell manipulativen Einwirkungen der Spitze auf die Probe deutlich geringer sind. Im Kontaktmodus können Probe oder auch Spitze verändert oder gar beschädigt werden, auch durch die lateralen Kräfte, die die Tip beim Scannen ausübt.

Um die Einflüsse durch die AFM-Tip noch weiter reduzieren zu können gibt es noch eine andere Variante des dynamischen Modus, den *Non-Contact* Modus, in dem das AFM wie im *Intermittent-Contact mode* arbeitet, dabei aber eine wesentlich geringere Amplitude hat, sodass die Spitze nur im attraktiven Regime arbeitet und die Probe zu keinem Zeitpunkt "berührt" und somit keine Auswirkungen auf dieselbe hat. (vgl. Abb. 3.3b) Dies war die ursprüngliche Intention der Entwicklung des dynamischen Modus. Meist wird in diesem Modus die Verschiebung der Resonanzfrequenz $\omega_0 = c\sqrt{k}$ durch die zusätzlichen Kräfte f auf die Spitze, hin zur resultierenden Frequenz $\omega'_0 = c\sqrt{k - f'}$ betrachtet (c ist eine Konstante, abhängig von der Masse des Cantilevers, k ist die Federkonstante und f' eine Ableitung der Kraft f). Durch die Verschiebung der Frequenz ergibt sich eine Änderung des Phasenunterschiedes zwischen anregender und resultierender Schwingung. Diese Phasenverschiebung und deren Änderung lässt sich leicht messen. Der *Non-Contact-Modus* zeichnet sich jedoch durch einen schlechteren Bildkontrast und Auflösung aus.

z-Controller mit PID-Regler

Bei den beschriebenen Modi reagiert der z-Controller auf Abweichungen vom Sollwert. Ihm wird das *Error Signal* übergeben, das sich aus der Differenz des registrierten Wertes von dem Sollwert ergibt. [17, S.116] Ist dieses von Null verschieden, ändert der Controller die z-Spannung des Piezos bis der Set point erreicht ist. Ziel ist es das Error Signal klein zu halten. Häufig wird ein PID-Regler verwendet, dem das Error Signal übergeben wird, und an dem sich die Gewichtung des Error Signals und die Empfindlichkeit des z-Controllers einstellen lässt. (→ Kap. 3.9) Dieser nimmt den Error-Wert $e(t)$ und verrechnet ihn mit den P-, I- und D-Werten folgendermaßen (PID steht für *proportional, integral, derivative*): Der P-Wert wird direkt mit dem Error Signal multi-

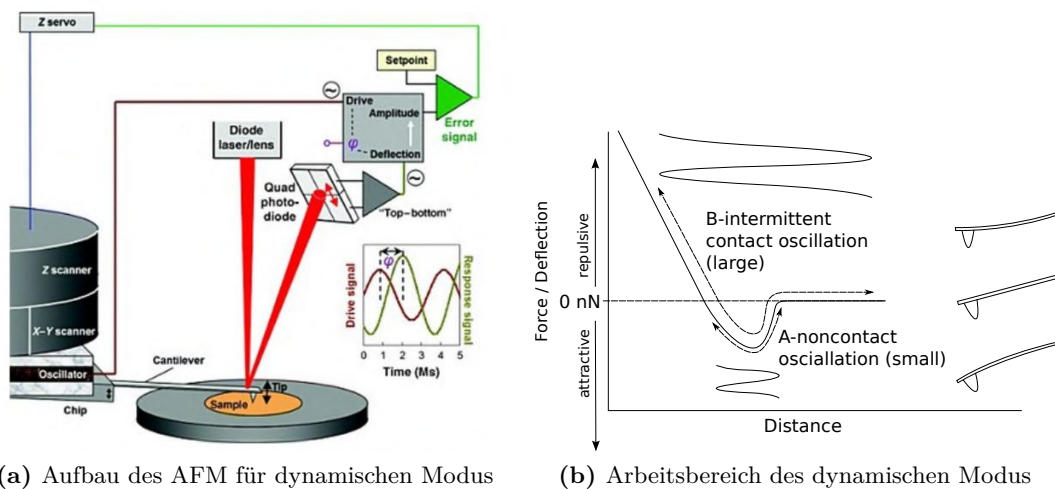


Abbildung 3.3.: a) In der Abbildung ist das AFM mit xyz-Piezos und Anregungs-piezo dargestellt. Die Photodiode gibt ein Signal an den Controller, der daraus den Error berechnet. b) Das Diagramm zeigt die unterschiedlichen Amplituden von *intermittent-contact mode* und *Non contact Mode* und die Kraftregime die dabei eine Rolle spielen(entnommen aus [16]) AFM mit Piezos und Controller (entnommen aus [21])

pliziert und zur Steuerung weitergegeben: Ausgangs- /Korrektursignal: $o(t) = P \cdot e(t)$. D.h. dieser Wert beeinflusst die direkten Einwirkungen des Errors auf die z-Regelung und soll das Error Signal somit verringern. Je höher dieser Wert, desto stärker und schneller reagiert der Controller auf Kraftänderungen. (Ist der Wert zu hoch kann der Regler über das Ziel hinauschießen) Der I-Wert wird mit dem Integral über das Error Signal multipliziert: $o(t) = I \cdot \int_0^t e(\tau) d\tau$. Erhöht man diesen Wert wird das Error Signal langfristig kleiner. Der D-Wert wird mit der Ableitung, also der zeitlichen Änderung des Error Signals multipliziert ($o(t) = D \cdot \frac{d}{dt} e(t)$), gibt also an, wie stark der Regler auf schnelle Änderungen reagieren soll. Der D-Regler verstärkt das Rauschen, und ist meist ausgeschaltet (D-Wert = 0).[17, S. 153]

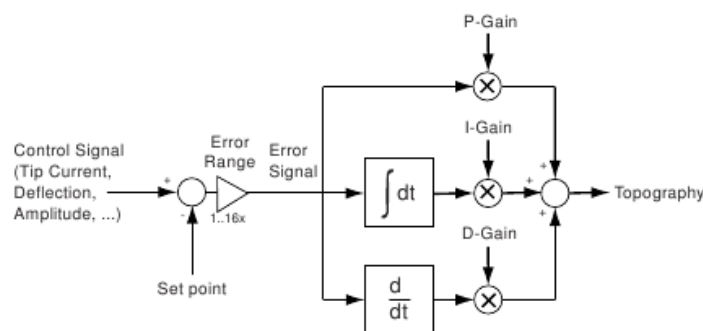


Abbildung 3.4.: PID-Regler im z-Controller - Funktionsweise (entnommen aus [17])

Topographiescan

Die häufigste Anwendung findet das AFM in der *Oberflächentopographicanalyse*, dem bildgebenden Verfahren des AFMs. Dafür wird die Höhenänderung der Spitze vom Programm erfasst und daraus die Topographie der Oberfläche erstellt. Das Programm ordnet während des Scans jeder xy-Koordinate den vom z-Controller aktuell eingestellten z-Wert zu. Daraus entsteht eine Aufnahme der Oberfläche, die die Höhe an den verschiedenen Orten abbildet. Genau genommen erhält man in den Scans *Äquikraftflächen*, also Bereiche, an denen die selbe Kraft gemessen wurde. [15] Neben dem Scannen von Oberflächen gibt es andere Messvarianten, wie die AFM-Spektroskopie mit der sich Kraftkurven direkt messen lassen. (vgl. Kap.3.4)

3.4. AFM-Spektroskopie

Der *Spektroskopiemodus* wird dazu genutzt, die Wechselwirkung der Spitze und Probenoberfläche unter Einwirkung von Kräften zu untersuchen. Die Spitze wird an einer ausgewählten Stelle über einen gewissen Zeitraum langsam heruntergefahren und die Kraft bzw. die Amplitude in Abhängigkeit der Höhe (Einstellung des z-Piezoes) aufgetragen. Je nachdem ob dabei der constant-force Modus oder dynamic-force Modus verwendet wird spricht man von *Kraft-Abstands-Kurven* oder *Amplituden-Abstands-Kurven*. Dabei sind die Faktoren wie die z-Reichweite und die Zeitdauer variabel einstellbar. Damit lassen sich die oben genannten Kräfte und deren Einflussbereiche untersuchen.

Abb. 3.5 zeigt eine solche Kraft-Abstands-Kurve. Während sich die Spitze in sicherer Entfernung zur Oberfläche befindet, wirken keine Kräfte. Somit haben wir hier keine Auslenkung und sind somit auf der Nulllinie. Ab einer bestimmten Entfernung, wenn die Van-der-Waals Kräfte groß genug werden, springt die Spitze auf die Substratoberfläche, als *'Snap to contact'* bekannt. Daraufhin sieht man wie die Oberfläche langsam näher kommt. Wenn die Linie wieder auf Höhe der Nulllinie ankommt, ist die Stelle erreicht, an der der Cantilever entspannt ist und sich attraktive und repulsive Kräfte aufheben. Während er sich dann weiter auf die Probe zubewegt, drückt er die Spitze auf die Probe. Hier erhält man Informationen über Art und Beschaffenheit der Probe. Je nach Elastizitätseigenschaften ist dieser Bereich der Kurve linear oder gekrümmt. Bei absolut unelastischer Probe verändert die Spitze ihre Position nicht, da sie nicht in die Probe eindringen kann. In diesem Fall entspricht die Steigung der Linie gerade dem Proportionalitätsfaktor zwischen Kraft und Auslenkung, also der Federkonstante k des Cantilevers. [15, S. 23] Auf dem Rückweg ist anziehende Kraft größer und hält die Spitze länger an der Probe, aufgrund der Kapillarkräfte, wie in Kap.3.2 diskutiert.

Im Schwingenden Dynamic Force Modus, sieht die Kurve etwas anders aus. Hier sieht man zunächst die Amplitude des frei Schwingenden Cantilevers (*Free vibration amplitude*), bevor die Spitze auf die Oberfläche trifft und ein linearer Rückgang der Schwingung zu beobachten ist, bis die Spitze an der Oberfläche hängt und die Amplitude verschwindet.

Es gibt noch weitere Möglichkeiten mit dem AFM Daten zu Kräften und Probeneigenschaften aufzunehmen. Neben der abnehmenden Amplitude ist der oben erwähnte Einfluss auf den Phasenunterschied zwischen anregender Frequenz durch den Piezo und resultierender Frequenz des Cantilevers eine aussagekräftige Größe, die sich im Kon-

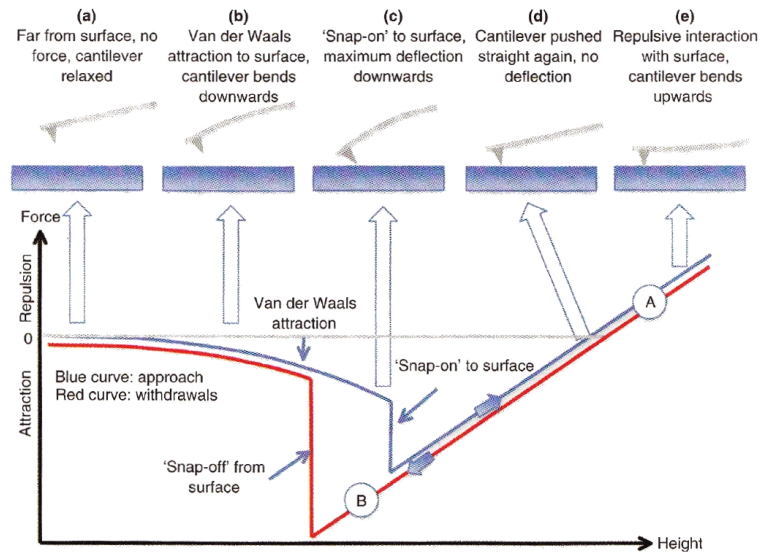


Abbildung 3.5.: Eine Kraft-Abstands-Kurve, aufgenommen im Spektroskopiemodus, mit dem typischen Verhalten der Spitze (entnommen aus [12])

taktregime stark ändert und häufig auch für Tapping-mode Topographiaufnahmen für besseren Kontrast mit aufgezeichnet wird. [16] AFMs mit Vierquadrantendiolen können auch Verbiegung des Cantilevers um seine Längsachse und damit lateral wirkende Kräfte der Oberfläche auf die Spitze wahrnehmen und ausgeben. Diese Methoden seien nur kurz erwähnt; Ich möchte nicht weiter darauf eingehen, da sie in unserem Experiment keine Rolle spielen (siehe [21]).

3.5. Einfluss der Luftfeuchtigkeit

Auf die Bedeutung der Luftfeuchtigkeit möchte ich eingehen, weil diese vermutlich in unserem Experiment eine wichtige Rolle spielt, da sie die Adhäsionseigenschaften zwischen Spitze und Diamant entscheidend beeinflussen kann. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf Spektroskopie-Messungen und die dabei wirkenden Kräfte, vor allem natürlich die Kapillarkraft wurde von Zitzler und Stukalov experimentell untersucht. In [15] und [22] werden die Experimente und Resultate vorgestellt und die Effekte im Einzelnen behandelt. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Adhäsionskräfte mit steigender Luftfeuchtigkeit zunehmen, da dann die Wasseradsorption an den Oberflächen stärker in Erscheinung tritt. Abb.3.6 zeigt in Kraft-Abstands-Kurven die attraktiven Kräfte in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit (*relative humidity*, RH). In speziellen Kammern wurde die Luftfeuchtigkeit variiert und die Wechselwirkungen beim Rückzug der Spitze aufgetragen. Wie man sieht, haftet die Spitze bei höherer RH länger und stärker an der Probe.

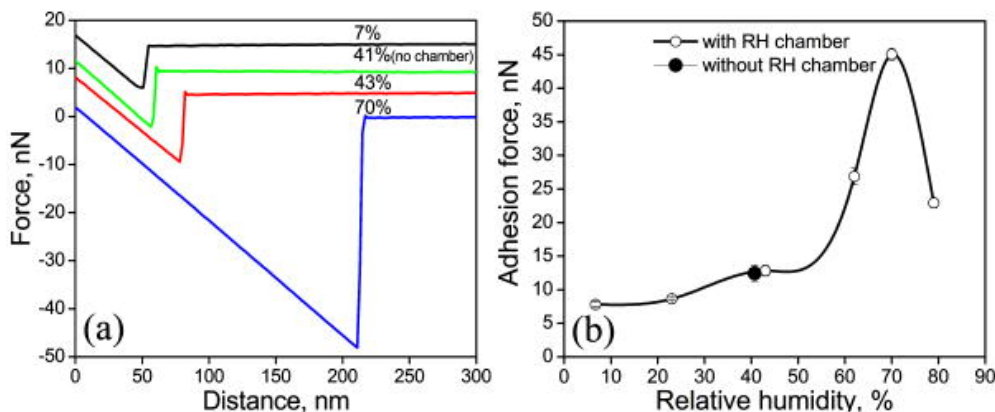


Abbildung 3.6.: Abhängigkeit der Meniskuskraft von der relativen Luftfeuchtigkeit - Kraft-Abstands-Kurven, aufgenommen beim zurückziehen der Spitze, bei verschiedenen RH-Werten. Das Diagramm in b) ist nur eine grobe Analyse des Zusammenhangs zwischen Kraft und RH (entnommen aus [22])

3.6. Nanomanipulation

Seit seiner Erfindung wird das AFM auch zur Modifizierung von Proben eingesetzt. Das AFM kann schnell und einfach auch als Werkzeug genutzt werden, um Operationen auf der Probe auszuführen. Dabei wird die Tip vom Scanner zum Manipulator umfunktioniert. Diese Möglichkeit des AFMs kommt uns in unserem Fall sehr entgegen, da wir damit die Nanodiamanten bewegen können. Beim Arbeiten mit dem AFM tritt die Spitze immer in Interaktion mit der Probe und hat so zwangsläufig durch die beschriebenen Kräfte gewisse Einwirkungen auf die Probe, egal ob beabsichtigt oder nicht. Im Tapping-Modus sind diese Einflüsse in der Regel sehr klein, so dass sie keine größeren Auswirkungen haben. Vor allem mit dem Kontaktmodus muss man sich darüber im Klaren sein, dass man mit den falschen Parametern, also vor allem mit zu hoch eingestellter Kraft sehr schnell die Probe verändert. So ist es bei unseren Scans auch ab und zu vorgekommen, dass wir Diamanten unbeabsichtigt beim Scannen verschoben haben (vgl. Abb. 4.5). Grundsätzlich kann man also mit fast allen Anwendungen des AFMs die Probe manipulieren. Geht es um eine gezielte Manipulation ist aus genannten Gründen der Kontaktmodus eine bessere Wahl als der dynamische Modus. Dabei spielen neben der Kraft verschiedene Faktoren eine Rolle, wie etwa die Form der Spitze, die Luftfeuchtigkeit etc. Außerdem ist es gut robuste Spitzen zu verwenden, da bei Manipulationsversuchen auch die Spitze in Mitleidenschaft gezogen wird.

Eigens zu dem Zweck der Nanomanipulation gibt es aber auch eigene Anwendungen, wie den Lithographiemodus. Hiermit kann man nach einem Scan direkt die Tip mit einer bestimmten Kraft über die Oberfläche steuern und damit in die Probe kratzen, Partikel auflösen oder verschieben, oder auch die Spitzenform verändern.

Auch mit STMs und anderen SPMs kann man gezielte Nanomanipulation machen. [12, ab S. 149] erklärt anhand des STMs die direkte Manipulation einzelner Teilchen bis zu einzelnen Atomen.

Für das AFM sind für präzise Manipulationszwecke noch weitere Methoden entwickelt worden, wie die sogenannten *Nanotweezers* (engl. für Nanopinzette) oder die *Dip*

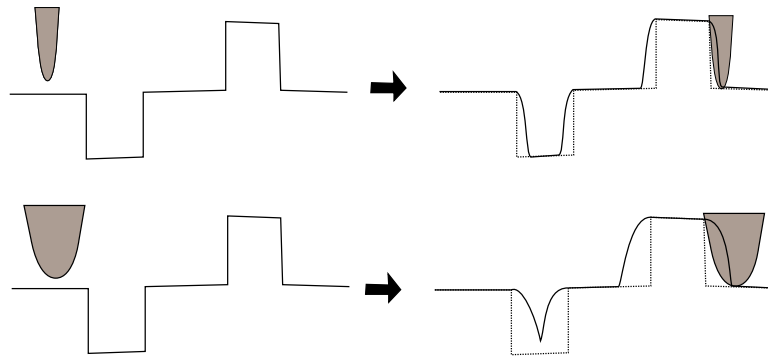


Abbildung 3.7.: Vergleich der eigentlichen Oberfläche und der resultierenden Aufnahme mit Spitzen mit verschiedenen Profilen. Die AFM-Spitze ist nicht in der Lage nur die Probe direkt unter ihr wahrzunehmen – es spielen immer auch Randeffekte eine Rolle, was zu Abbildungsfehlern und Artefakten führt.

pen nanolithography. Nanotweezers sind Pinzetten auf Mikrometerskala, bestehend aus zwei parallelen dünnen Spitzen am Ende der Tip, die sich unter elektrischer Spannung schließen. Die DPN nutzt den Wassermenskuseffekt und überträgt über die Wasserbrücken Flüssigkeiten oder Partikel auf die Oberfläche, die entweder bereits auf der Spitze sitzen oder über Mikrokanülen an die Spitze transportiert werden. (DPN) [12, S. 162]

In Kapitel 4.4 gehe ich dann explizit auf die Nanomanipulation der Nanokristalle ein.

3.7. Bildqualität - Form der Spitze und andere Faktoren

Maßgeblich für die Qualität der Aufnahme und die transversale Auflösung ist die Art und Form der Tip. Theoretisch haben die Spitzen lange Haltbarkeiten aber durch intensive Verwendung und zu hohe Kräfte können sie schnell abgenutzt werden, was zu Artefakten in den Abbildungen führt. (vg. Abb. 4.9b) Die Größe der Tip begrenzt die maximale Auflösung. Je spitzer die Tip, desto höher ist die Auflösung in lateraler Richtung. Die Spitze kann keine Strukturen auflösen, die kleiner sind als sie selbst. Sie prägt dem Scan ihre eigenes Profil auf, denn die Spitze ist nicht punktförmig und registriert, während sie über die Probe läuft, die Oberfläche nicht nur direkt unter ihr, sondern bedingt durch ihre Ausdehnung auch an den Seiten. In Abb. 3.7 ist das Prinzip anhand von zwei Beispielen demonstriert. Das bedeutet, das Bild, das beim Scan entsteht, enthält streng genommen nicht die exakten Topographiedaten der Probe sondern ist im Prinzip eine Faltung aus Spitzenform und Form der Oberfläche. Wenn man die eigentliche Topographie erhalten möchte, gibt es die Möglichkeit bei bekannter Form der Spitze das Bild mit *Dekonvolution* so gut wie möglich zu rekonstruieren. Dabei rechnet man aus den vorhandenen Daten und aus dem Spitzenprofil mit einer inversen Faltung auf das richtige Bild zurück. Die Spitzenform ist i.A. nicht bekannt und muss auch erst anhand der Artefakte ermittelt werden. [16, S. 41]

Im Allgemeinen ist dieser Fehler in der Aufnahme ein unerwünschter Nebeneffekt bei abgenutzter Spitze, der die Auswertung der Bilder erschwert. Doch dieser Umstand ermöglicht es uns gleichzeitig zum Scan auch die Spitzenform zu betrachten und ihm

verdanken wir es, dass wir überhaupt Informationen über den Zustand der Spitze erhalten. Wenn man von mehr oder weniger punkt- bzw. kugelförmigen Diamanten ausgeht, sieht man auf Aufnahmen mit deformierter Spitze eine direkte Abbildung der Spitzenform. Dies ist für das Experiment vor allem auch deshalb sehr vorteilhaft, da das die einzig praktikable Möglichkeit ist, um die Spitze zu betrachten und mit Sicherheit festzustellen, ob ein Objekt, zum Beispiel ein Nanodiamant, an der Spitze hängt oder nicht. Doch dazu später mehr (→ Kap.4.5.6)

Für gute Ergebnisse mit dem AFM ist neben der Spitze zu beachten, dass das System extrem empfindlich auf äußere Einflüsse, wie Erschütterungen reagiert. Deshalb ist es ratsam das AFM mit Dämpfern akustisch zu entkoppeln und Störquellen auszuschalten. Schwingungen von außen führen zu Wellen auf den Aufnahmen. Gleichförmige über das ganze Bild verteilte Wellen können mittels Fourieranalyse des Bildes zum Teil herausgerechnet werden.

3.8. Vor- und Nachteile des AFMs gegenüber anderen Mikroskop-Technologien wie dem Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterkraftmikroskop kommt mittlerweile in fast allen Naturwissenschaften zur Anwendung und ist ein beliebtes Instrument zur Untersuchung kleinster Strukturen aus den unterschiedlichsten Bereichen, wie organische Materialien u.ä. Der größte Vorteil ist die unerreichte Auflösung dieser Technologie bis in den sub-nm Bereich, auch wenn dieser Bereich in den meisten Standardlaboranwendungen kaum ausgenutzt wird. Diese Auflösung ermöglicht Aufnahmen, die mit optischen Geräten oder REMs nicht mehr machbar sind. Zudem ist der Einsatz von AFMs sehr einfach und erfordert vergleichsweise geringen Aufwand. Die ersten AFM Aufnahmen wurden noch unter Ultrahochvakuum gemacht, um Umgebungseinflüsse jeglicher Art, die die Kräfte beeinflussen, auszuschließen. Wenn die Auflösung nicht bis in den sub-nm Bereich reichen muss, ist das AFM jedoch genauso gut bei Standardbedingungen und Raumluft einsetzbar. Es lässt sich auch gut mit anderen Geräten, wie Mikroskopen u.ä. kombinieren. Ein weiterer großer Vorteil ist die Möglichkeit der Manipulation, die z.B. beim REM nicht gegeben ist.

Die AFM-Technologie hat allerdings auch Grenzen. Das AFM kann nur Aufnahmen von glatten Oberflächen machen, da die Aufnahmen nur bis zu einer gewissen Tiefe reichen und einen z-Scanbereich von maximal 10 bis 20 μm haben. Weitere Probleme sind, wie bereits erwähnt, die Abhängigkeit von der Spitze und die daraus hervorgehenden unvermeidlichen Artefakte und die geringe Scangeschwindigkeit von mehreren Minuten pro Aufnahme. AFM-Aufnahmen sind auch zum Teil der Ungenauigkeit und dem teilweise nicht linearen Verhalten der Piezos unterworfen, wodurch Hysterese-Effekte auftreten können. Deshalb ist es nötig dies durch geeignete Software zu kompensieren. So sind viele AFMs mit sogenannten *closed loop* Systemen ausgestattet, bei denen die genauen Positionen der Tip in Echtzeit mit Feedback Schleifen korrigiert werden und somit die Probleme weitgehend eliminiert werden.[16, ab S. 17]

3.9. Nanosurf FlexAFM – Spezifikationen, Prozessabläufe und Verhalten

In unserem Experiment kommt das Rasterkraftmikroskop *FlexAFM* von dem Schweizer Hersteller *Nanosurf* zum Einsatz. Um das bereits Erklärte an einem Beispiel zu veranschaulichen und um dieses AFM vorzustellen, möchte ich hier auf die spezifischen Besonderheiten und die Funktionsweise der verschiedenen Modi und des z-Controllers dieses Modells eingehen. Unser Nanosurf FlexAFM bietet neben dem einfachen Topographie-Scanmodus auch den oben beschriebenen Spektroskopie-Modus und einen Lithographiemodus zur direkten Nanomanipulation. Im Unterschied zu den meisten anderen AFMs wird die xy-Steuerung beim FlexAFM nicht durch Piezos sondern durch elektromagnetische Spulen realisiert. [17, S. 289] Außerdem ist das AFM mit zwei eingebauten vergrößernden Kameras ausgestattet, die den Scanbereich mit Cantilever etc. aus verschiedenen Winkeln aufnehmen und es ermöglichen die Position der Spitze relativ zur Probe zu überprüfen und während des Scannens die Bewegung der Spitze nachzuverfolgen. Das ist mitunter sehr hilfreich um den richtigen Scanbereich zu finden.

z-Controller

Wichtigstes Element der Software ist der z-Controller. Hier kann man die Parameter des Regelkreises, wie die zu regelnde Höhe und die Empfindlichkeit des Reglers einstellen. Der *Set point* ist der Sollwert, an dem sich der z-Controller orientiert. Abhängig vom eingestellten Modus kann hier im *Static Force mode* die Kraft eingestellt werden oder im *Dynamic Force mode* das Verhältnis von momentaner Amplitude zur *Free vibration amplitude*, also der Amplitude, die der Cantilever erreicht, wenn er in einiger Entfernung zur Probe frei schwingen kann. Das Verhältnis wird in Prozent angegeben und sagt aus, auf welchem Wert der Maximalamplitude die Amplitude des Cantilevers während des Kontakts mit der Probe im Mittel zurückgehen soll. Als Rückmeldung erhält der Controller das Error Signal und speist es in den PID-Regler, der den z-Piezo regelt. [17, S. 116, S.153] (→ Kap. 3.3)

Approach

Um überhaupt Scannen zu können, muss eine Spitze im AFM eingebaut werden und das AFM zunächst über der Probe montiert werden. Ist die Spitze richtig eingebaut kann im *Laser alignment dialog* die Helligkeit und die Position des reflektierten Laserpunkts auf den Quadrantendioden überprüft werden. Ist das erfolgt muss die Spitze vorsichtig an die Probe herangefahren werden bis sie in Interaktion mit dieser tritt. Dafür wird zunächst das AFM manuell über die Einstellschrauben an die Probe herangefahren bis sie möglichst knapp über der Oberfläche ist, ohne diese zu berühren (mind. 1mm). Den Rest erledigt die Software: Mithilfe eines kleinen Schrittmotors in einem der Füße und des z-Piezos wird der Cantilever weiter heruntergefahren, bis das Error Signal des z-Controllers verschwindet, also der eingestellte Set point erreicht ist. Dieser Prozess nennt sich *Approach*. Je nach Einstellung läuft dieser *continuos*, also ein kontinuierliches Herunterfahren mit dem Motor, oder *Step by Step* ab, wobei immer abwechselnd der Motor absenkt, dann der Piezo prüft, ob er die Probe erreicht, dann der Piezo wieder

eingezogen wird, bevor der Motor den nächsten Schritt macht. Der Zustand vor dem Approach wird als *Home* bezeichnet und kann mit der Home-Taste wieder angefahren werden, wenn man das AFM oder die Probe bewegen will. [17, S. 54]

Bevor man den Approach durchführt muss der gewünschte Kraftmodus eingestellt sein und im z-Controller passende Werte eingetragen werden (dafür gibt es auch eine Autoset-funktion, die das erledigt). Im dynamic force Modus ist es außerdem nötig die Free vibration amplitude einzustellen und einen *Frequency sweep* zu machen um die richtige Anregungsfrequenz zu finden. Die Free vibration amplitude hängt ab von Anregungsfrequenz und Anregungsamplitude. Der dynamic force mode wird nicht direkt bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers betrieben, sondern bei einer reduzierten Amplitude mit 20% verringerter Schwingamplitude (*Amplitudereduction*, einstellbar in der *Auto peak configuration*), so dass folgende Formel gilt: $A_{\text{freevib}} = A_{\text{Res.Freq.}} \cdot (1 - \text{Amplitudereduction})$ (Das häufig AFMs nicht mit ihrer Resonanzfrequenz arbeiten, hat etwas damit zu tun, dass man mit einer leicht erniedrigten Frequenz einen besseren Messbereich einstellt, in dem der Kontrast der Phasenverschiebung, bzw. zwischen den Amplituden höher ist) Die Höhe der Resonanzamplitude wiederum ändert sich mit der Höhe der Anregungsamplitude. Das Ermitteln der Anregungsfrequenz und -amplitude macht das Programm automatisch mit dem *Auto frequency set*. Dafür wird die Amplitude in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz erst in einem groben, dann in einem feinen Scan ermittelt und der Peak der Resonanzfrequenz gesucht. Mit den Daten wird die Anregungsamplitude und die Anregungsfrequenz so eingestellt, dass die erwünschte Free vibration amplitude erreicht wird. [17, ab S. 121] Erhält man bei diesem Prozess kein Resultat (eine Fehlermeldung), was bei manchen Arten von Spitzen vorkommt, muss möglicherweise die Anregungsamplitude manuell verändert werden, wie Versuche gezeigt haben. Ist der Approach erfolgreich abgeschlossen, wird eine Meldung ausgegeben, und die Statusanzeige leuchtet grün. Der Approach muss auch jedesmal durchgeführt werden, wenn der Kraftmodus gewechselt wird. Wenn man den Modus ändert wird die Tip zunächst zurückgezogen bis zum nächsten Approach.

Imaging

Der Scanbereich wird festgelegt durch den xy-Offset und der *Image size*. Der Offset legt den Mittelpunkt des Scanbereichs relativ zum absoluten Mittelpunkt des gesamten AFM-Scanbereichs fest. Der Offset gibt auch den Aufenthaltsort der Spitze an, wenn sie nicht aktiv ist, also weder scannt, noch andere Aufgaben erfüllt. Außerdem können xy-Auflösung und die Scangeschwindigkeit eingestellt werden. Das Programm zeigt neben der Topographie in einem zweiten Bild auch die beim Scan gemessenen Kräfte, also die *deflection* oder die *amplitude* an. So sieht man auch die Änderung der Kräfte, eine negative deflection (z-Richtung nach unten gerichtet) bzw. kleinere amplitude, wenn die Spitze auf eine Erhebung trifft und eine positive deflection bzw. größere amplitude, wenn die Tip wiederum ins Leere geht oder auf eine Vertiefung trifft. Häufig haben diese Aufnahmen besseren Kontrast.

Spektroskopie und Lithographie

Wechselt man in den *Spectroscopy* Modus, können die Kraft-Abstands- und Amplituden-Abstands-Kurven aufgenommen werden. Nachdem das Scanbild geladen wurde können dort Punkte (einzelne, Linien oder Gitter) plaziert werden, an denen die Spektroskopie durchgeführt werden soll. Auch in diesem Modus spielt der z-Controller eine Rolle, da er die Spitze auf dem Weg zur gewünschten Position steuert. Ist die Spitze in Ruhe, befindet sie sich auf der angegebenen xy-Offsetposition. Über den *Start Offset* wird der Startwert der Messung festgelegt, wobei 0 in etwa dem Punkt entspricht, an dem sich die Oberfläche befindet und die positive Richtung nach unten zeigt. Die *Range* legt die Tiefe fest, wie weit der Cantilever nach unten fahren soll (bis zu max. 10 μm). Dann kann man noch die Dauer und die Auflösung der Messung einstellen. Die Option *z-Controller active* bietet die Möglichkeit, anstatt Abstandskurven Spektroskopiemessungen an einem Ort durchzuführen, ohne dabei die Tip zu bewegen. Die z-Position wird vom Controller während der gesamten Aufnahme konstant gehalten, so dass an dieser Stelle z.B. Spannungs-Strom Messungen gemacht werden können.[17, S. 164ff., S. 181]

Im *Lithography* Modus kann man freihand in Echtzeit, oder auch voreingestellt, beliebige Muster oder Punkte auf das Scanbild zeichnen, die die Spitze dann im Kontaktmodus (theoretisch auch dynamischer Modus möglich) abfährt, und dabei je nach Kraft die Probe verändert. Die Kraft kann man einstellen im Bereich von nN bis zu einigen mN (auch höhere Werte möglich, aber nicht mehr sinnvoll); je höher die Kraft desto größer die Auswirkungen auf Probe und Spitze. Im *lift up tip* wird die Spitze nach jeder Lithographie durch den Piezo zurückgezogen und verharrt dann über der letzten Stelle. Im *Standard operating mode* wird sie durch den z-Controller geregelt, wenn die Lithographie beendet ist.[17, ab S. 190]

Im Anhang A.1 sind einige Parameter und Erfahrungswerte für die Einstellung des FlexAFM aufgetragen, die helfen, um gute Ergebnisse zu erzielen. Nachdem das AFM nun bekannt sein sollte, können wir uns nun dem Experiment widmen.

4. Das Experiment

Die Untersuchung der Nanokristalle und die Realisierung einer fasergekoppelten Einzelphotonenquelle mit NV-Zentren in Nanokristallen erfordert verschiedene technische Hilfsmittel und Konfigurationen. Neben dem Rasterkraftmikroskop, das im letzten Kapitel ausführlich erklärt und beschrieben wurde, benutzen wir auch *Konfokalmikroskope* und andere diagnostische Werkzeuge. Zunächst erläutere ich den Aufbau, die Funktionsweise und das Zusammenspiel aller Komponenten. Im darauf folgenden Teil gehe ich dann auf die experimentellen Methoden, die Abläufe und Schritte ein, die zur Charakterisierung und Manipulation der Nanodiamanten notwendig sind und werde ein paar unserer Ergebnisse vorstellen.

4.1. Die Versuchsanordnung

Das Konfokalmikroskop

Wir arbeiten an zwei sehr ähnlichen Experimentieranlagen, die beide für das Auffinden und Untersuchen von Nanodiamanten mit NV-Zentren ausgelegt sind, wobei der neuere Aufbau auch die Manipulation der Nanodiamanten ermöglicht. Der ältere Aufbau bietet diese Möglichkeit nicht. Er findet von Zeit zu Zeit Verwendung um Proben zu klassifizieren. Ein Konfokalmikroskop, mit dem man die Probe abscannt, dient bei beiden Anlagen dem Aufsuchen und Untersuchen der Diamanten und fungiert dabei gleichzeitig sowohl als Anregungsquelle der Farbzentren, als auch als Beobachtungswerkzeug. Konfokalmikroskope sind optische Mikroskope mit der Besonderheit, dass sie zu jedem Zeitpunkt immer nur einen Punkt der Probe betrachten können und dass die Beleuchtung und die Detektion über dieselbe Optik laufen und den Weg durch das gleiche Objektiv nehmen, nur in gegenläufiger Richtung. Die Konfokalmikroskope funktionieren mit Strahlteilern, die jeweils die einlaufenden Strahlen von den auslaufenden trennen, so dass das austretende Licht zu einem Detektor geführt werden kann. Wie das Attribut im Namen (konfokal) schon andeutet, ist die Optik des Mikroskops so angelegt, dass der Fokus des einlaufenden Strahls und der des zurücklaufenden (in den Detektor treffenden) Strahls in einem Punkt hinter dem Objektiv übereinanderliegen. Das Objektiv des Mikroskops fokussiert das Anregungslicht auf diesem Punkt und sammelt von diesem das zu untersuchende Licht ein. Damit nur der Fokus untersucht wird befinden sich am Ende des Aufbaus Lochblenden, die das nicht aus dem Fokus kommende Licht abschneiden. (In unserem Fall trifft das Licht auf Faserenden, die den gleichen Zweck erfüllen, indem in sie nur das Licht eingekoppelt wird, welches aus dem Fokus stammt). Die Detektoren nehmen also das reflektierte Licht oder die Fluoreszenz an eben diesem einen Punkt auf. Wenn man nun die Probe durch den Fokuspunkt bewegt oder alternativ mit dem Lichtfokus über die Probe scannt, erhält man eine 2D-Aufnahme der Probe (alternativ auch 3D), auf der alles was im Anregungslicht fluoresziert oder das Licht reflektiert

sichtbar ist. So kann man die fluoreszierenden Nanodiamanten lokalisieren.

Da wir uns für die Fluoreszenz und nicht die Reflexion interessieren, bietet es sich an einen dichroidischen Strahlteiler zu verwenden, der das grüne Anregungslicht reflektiert und das rote Fluoreszenzlicht hindurchlässt. In unserem Fall wird zur Anregung der NV-Zentren ein grüner Nd:YAG Laser (frequenzverdoppelt) mit einer Wellenlänge von 532nm verwendet. Das emittierte Licht der NV-Zentren befindet sich im roten Bereich und wird vom Spiegel durchgelassen und trifft anschließend in eine Faser. Diese kann man dann an die verschiedenen diagnostischen Werkzeuge anschließen.

Der neue Aufbau mit AFM Der aktuelle Aufbau des Experiments unterscheidet sich von dem älteren vor allem dadurch, dass er das Konfokalmikroskop mit einem Rasterkraftmikroskop kombiniert, was viele neue Möglichkeiten eröffnet. Dafür musste der Aufbau allerdings so designt werden, dass gleichzeitig das Konfokalmikroskop und das AFM Zugang zum Substrat haben und man die Faser in den Aufbau einbauen kann. Das wurde, wie in Abb. 4.1 zu sehen, gelöst, indem man das Konfokalobjektiv von unten an den Probenstisch montiert und das Rasterkraftmikroskop von oben auf den Probenstisch gestellt werden kann. Das Konfokalmikroskop betrachtet dabei die Diamanten durch das transparente Substrat hindurch, während das AFM von oben die auf dem Substrat liegenden Diamanten scannen kann. Bei dieser Konfiguration ist es nicht mehr möglich die Probe zu bewegen. Deshalb wird der Fokus des Konfokalmikroskops mithilfe eines beweglichen, mit em. Spulen gesteuerten (*voice coil*) Spiegels über die Probe bewegt. Der Probenstisch und das AFM können manuell mit Einstellschrauben unabhängig voneinander verschoben werden und die z-Höhe des Fokus kann mit einem Piezo, der das Objektiv verschiebt, fein eingestellt werden.

Die ankommende Leistung und die Polarisation des anregenden Lichts können vom Rechner aus gesteuert werden, dank einer Anordnung von Polarisationsfiltern, $\lambda/4$ - und $\lambda/2$ -Platten sowie von LCRs (*liquid crystal retarder*), die abhängig von angelegter Spannung eine Phasenverschiebung des Lichts zur Folge haben. Damit kann die Abhängigkeit der Emissionsraten von der Intensität und von der Polarisation (sog. PMS, *polarisation modulation spectroscopy*) bestimmt werden.

Um etwaige Verschmutzungen vor allem der Faser, die sehr empfindlich ist und deren Transmission stark von Verschmutzung abhängt, zu minimieren befindet sich die gesamte Anordnung in einer *Flowbox*, die durch eine konstante, gefilterte, laminare Luftströmung die Box von Staub und ähnlichem frei hält. Gleichzeitig ist der Aufbau gedämpft, um vor allem das AFM akustisch zu entkoppeln.

Das HBT Das HBT, das zur Aufnahme einer Photonenstatistik und zum Nachweis des Antibunching verwendet wird, kommt zum Einsatz, um, wie bereits erläutert, Einzelphotonenquellen als solche auszuweisen. Eine *Time-stamp unit* misst die Zeiten zwischen zwei Signalen und erstellt daraus ein Histogramm. Als Detektoren werden APDs (*Avalanche Photodiodes*) eingesetzt, spezielle Halbleiter-Bauelemente, die eintreffendes Licht verstärken und einzelne Photonen messen können. Für die Konfokalscans werden auch die APDs des HBT eingesetzt.

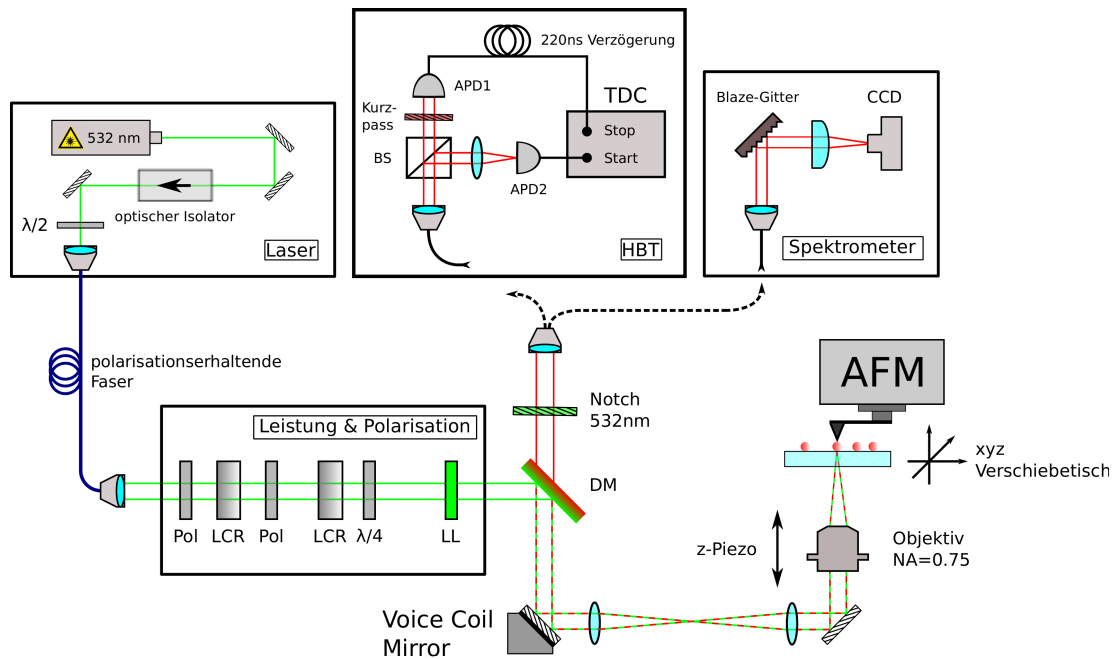


Abbildung 4.1.: Versuchsaufbau: Der untere Teil zeigt das Konfokalmikroskop mit den unterschiedlichen Strahlgängen und dem dichroidischen Strahlteiler - Der 532nm Laserstrahl wird über eine Faser eingekoppelt und durchläuft die LCRs an denen Intensität und Polarisation eingestellt werden, dann durch die Optik bis zum Objektiv, das ihn auf das Substrat fokussiert – von dort wird Licht von den NVs emittiert, vom Objektiv aufgesammelt, läuft zurück und trifft in die Faser, die zum HBT oder Spektrometer führt. Im oberen Teil ist der Aufbau des HBT Interferometers und des Spektrometers dargestellt. (entnommen aus [11])

Das Spektrometer Alternativ zu den APDs besteht auch die Möglichkeit das Ausgangssignal des Mikrokops an ein Spektrometer anzuschließen, um eine Spektralanalyse des Lichts zu machen. Das Spektrometer besteht aus einem geblazeden Reflexionsgitter zur spektralen Aufspaltung des ankommenden Lichts und einer dahinter montierten CCD-Kamera, die die Intensität der unterschiedlichen spektralen Farben als Counts aufnimmt. Es ist sinnvoll die Aufnahmen über lange Integrationszeiten von mehreren Minuten laufen zu lassen, da bei den geringen Counts von Einzelphotonenemittern nur so ein brauchbares Spektrum herauskommt.

Eine genaue Justage des Mikroskops und der dazugehörigen Optik ist unerlässlich, wenn man repräsentative und brauchbare Ergebnisse erhalten möchte und sollte von Zeit zu Zeit immer wieder durchgeführt werden. Dafür wird ein roter HeNe-Laser, dessen Licht die gleichen Eigenschaften hat wie das emittierte der NV-Zentren, in den Strahlausgang des Aufbaus eingekoppelt, um den Strahlverlauf des auslaufenden Lichts nachvollziehen zu können. Damit betrachtet man dann den lateralen und transversalen Strahlüberlapp, um sicherzugehen, dass die Fokusse hinter dem Objektiv direkt übereinanderliegen. Außerdem ist wichtig, dass man nach dem Einbau einer neuen Probe mit z-Scans die z-Ausrichtung des Objektivs genau einstellt, damit der Fokus bei Scans genau in der Ebene der Substratoberfläche liegt, wo sich die Nanodiamanten befinden.

4.2. Probenherstellung

Wir erhalten die Nanodiamanten in Wasserlösungen bereits auf Nanogröße, chemisch vorbehandelt, gereinigt und zerkleinert von verschiedenen Gruppen aus Berlin, Stuttgart und Taiwan. Zur Untersuchung der Nanodiamanten müssen wir erst Proben unter Reinraumbedingungen präparieren. Hierzu verwenden wir ein Quarzglas (Suprasil ®) als Substrat, auf das wir die Diamantlösung geben. Gute Proben zeichnen sich dadurch aus, dass die Diamanten auf dem Substrat gleichmäßig verteilt sind und keine zu hohen Dichten auftreten, so dass man die Diamanten sowohl konfokal als auch mit dem Rasterkraftmikroskop gut voneinander unterscheiden und getrennt voneinander auflösen kann. Vor allem für den Vorgang des Aufnehmens ist das relevant, weil es andernfalls nicht möglich ist einzelne Diamanten zuverlässig aufzupicken und mit Sicherheit sagen zu können, ob das Aufnehmen gelungen ist. Darüber hinaus sollten möglichst keine Fremdpartikel auf den Proben sein. Sind diese Faktoren erfüllt, lassen sich die Proben effektiver bearbeiten.

Um diese Faktoren zu gewährleisten muss ein geeignetes Verdünnungsverhältnis ermittelt werden. Auch die Art und Weise, wie die Diamanten auf das Substrat aufgebracht werden spielt hierbei eine wichtige Rolle: Einfaches Auftropfen der Lösung und Verdunsten bringt unerwünschte Nebeneffekte mit sich. Es führt zu Verklumpung und zur einer unregelmäßigen Verteilung der Kristalle. Ein wesentlich besseres Verfahren ist das Spin Coating (dt. Rotationsbeschichtung). Hierbei wird das Substrat, nachdem etwa 50 µL der Diamantlösung darauf getropft wurden, auf dem Drehtisch einer Lack-schleuder mittels einer Vakuumpumpe arretiert und mit Frequenzen bis zu 2000rpm rotiert, was dazu führt, dass sich die Lösung durch die Fliehkräfte gleichmäßig über das Substrat verteilt. Gleichzeitig löst sich das Wasser vom Substrat und es bleiben die Diamanten übrig. Damit die Nanodiamanten dabei nicht ebenfalls aufgrund der Rotation herunter fliegen, sondern auf dem Substrat haften wird der Diamantlösung stark verdünntes Ethanol oder ein Polymer zur Erhöhung der Haftung hinzugefügt. Als Polymer wird *Polyvinylalkohol* (PVA) verwendet und mit einer Verdünnung von etwa 0,02% zu der Diamantlösung gegeben.

4.3. Suche und Charakterisierung der Diamanten

Für die Suche und die Analyse der Diamanten bietet sich folgendes Vorgehen an: Zunächst machen wir großflächige Konfokalscans um die Probe zu analysieren, deren Qualität einschätzen zu können und um Bereiche zu finden, auf denen sich viele fluoreszierende Diamanten befinden. Die einzelnen Diamanten sollten sich dabei klar voneinander abheben, und nicht zu hell strahlen, also nicht mit mehr als 15000cps (*counts per second*) bei 2mW Anregungsleistung, da Diamanten mit Einzelphotonenemission normalerweise nicht heller sind. Gegebenenfalls ist es hilfreich das Gebiet mehrmals auch mit höheren Leistungen abzuscannen, da man damit (vor allem bei PVA-Proben) den Hintergrund etwas ausbleichen kann und die Diamanten dann in besserem Kontrast sieht. Außerdem kann so gleich aussortiert werden, welche Diamanten Blinking aufzeigen, welche nicht stabil sind und die hohen Intensitäten nicht lange mitmachen. Für unser Experiment kommen nur stabile NV-Zentren in Frage. Manchmal bietet es sich auch an, den Scan

mit unterschiedlichen Polarisierungen zu machen, da man dann manche NV-Zentren, je nach ihrer Ausrichtung besser sieht. Hat man einen vielversprechenden Bereich gefunden, kann man etwas feinere Scans machen und etwas kleinere Bereiche darauf genauer untersuchen, um herauszufinden, ob sie als Einzelphotonenemitter in Betracht kommen. Dazu gehört dann die Aufnahme von Sättigungskurven, PMS-Kurven, HBTs und Spektralanalysen.

AFM

Der nächste Schritt ist die Untersuchung der Probe mit dem AFM. Wenn das AFM montiert ist, kann man mithilfe der AFM-Kamera die Position der Spitze durch manuelle Bewegung des AFM-Tisches mit der des Lasers abgleichen, damit die Scan-Bereiche möglichst übereinanderliegen. Nach dem *Approach* (Einzelheiten → Kap. 3.9) werden mit AFM-Scans die einzelnen Diamanten aufgespürt. Dazu empfiehlt sich der *dynamic force* Modus. (für Parameter → Anhang A.1)

Suche der Spitze zum Abgleichen der Daten Die beiden Mikroskope sind von der Skalierung und Ausrichtung aufeinander abgestimmt, können aber relativ zueinander verschoben werden. Wenn man die konfokal gewonnenen Aufnahmen mit denen des Rasterkraftmikroskops vergleichen möchte, muss man den Offset zwischen Konfokalmikroskop und AFM ermitteln. Dazu macht man sich mit größeren Konfokalscans auf die Suche nach der leuchtenden Spitze, die auf den Aufnahmen charakteristische Merkmale aufweist (vgl. Abb.4.2). Wir verwenden zwei verschiedene Arten von Spitzen: Multi75E-G, mit einer Chrom und darüber Platinbeschichtung und Multi75GB-G, mit Goldüberzug (Die genauen Daten sind Anhang A.2 zu entnehmen, siehe auch Abb. 3.1b). Beide sind (abgesehen von der Oberfläche) gleich gebaut, unterscheiden sich aber im Konfokalmikroskop wegen der verschiedenen Metalle. So sind die Goldspitzen um ein vielfaches heller, wie auch in Abb. 4.4b zu sehen. Mittlerweile lässt sich die Suche etwas vereinfachen, dank einer Integratorschaltung, die hilft die Position des Lasers beim Scannen in der AFM-Software sichtbar zu machen. Hierfür schließen wir die APDs zusätzlich zur Software des Konfokalmikroskops auch an den AFM Controller an, der die Counts der APDs, die mithilfe der Integratorschaltung in Analogsignale umgewandelt wurden während des Scans einliest und sie in ein Bild verwandelt. Darauf ist die Fluoreszenz der Spitze zu sehen, die immer dann am stärksten ist, wenn die Spitze gerade durch die eingestellte Position des Fokus läuft. Das erleichtert die Suche nach dem Diamanten erheblich: Aus dem Vergleich der Bilder geht immer hervor, wo sich der Fokus des Konfokalmikroskops gerade befindet. Für Platinspitzen ist die Schaltung jedoch nicht empfindlich genug, weswegen bis jetzt nur Goldspitzen ausgewertet werden können. Ist die Spitze gefunden, kann man durch Abstimmen der Abstände die leuchtenden Nanodiamanten den Partikeln auf den AFM-Aufnahmen zuordnen.

Die Charakterisierung einzelner Diamanten

Wenn ein leuchtendes Teilchen gefunden wurde, liefern ein Sättigungsscan und einen Polarisationsscan, die beide nicht viel Zeit in Anspruch nehmen, erste Informationen über den Partikel und seine Eigenschaften. Anhand dieser Kurven, der Helligkeit und

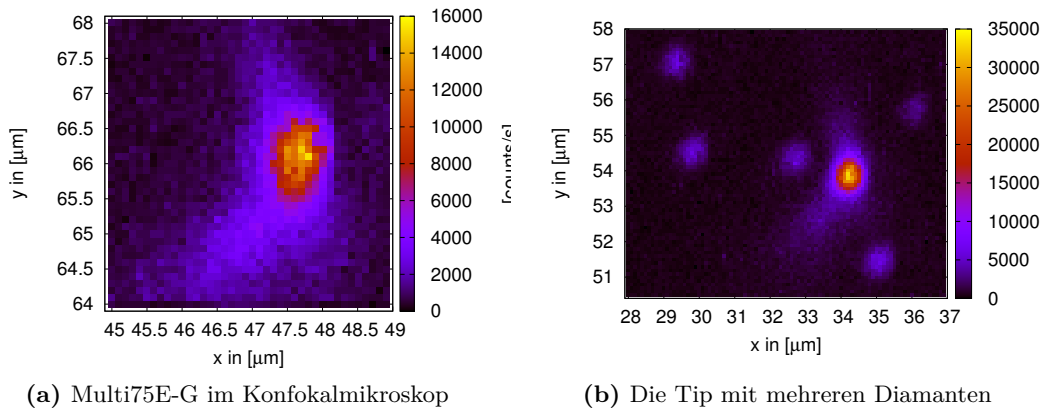
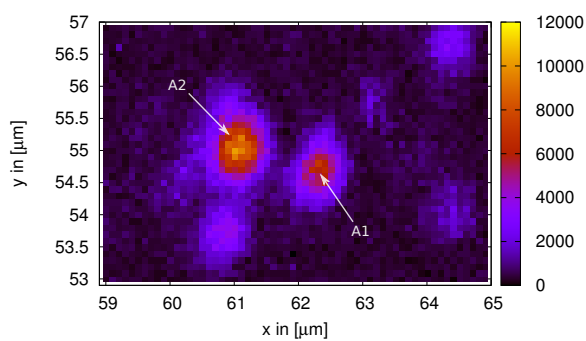


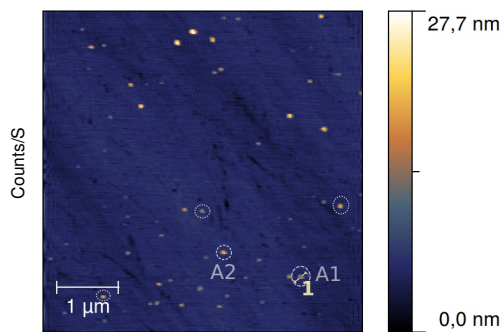
Abbildung 4.2.: Die charakteristische Spitzenform lässt sich normalerweise schnell finden. Ist die Position bekannt, können durch Messen und Vergleichen der Entfernungen in Konfokal- und AFM-Abbildungen die Bilder übereinander gelegt werden

evtl. anhand der Größe in den AFM-Aufnahmen kann festgestellt werden, ob es sich überhaupt um einen Nanodiamanten mit NV-Zentrum handeln kann. Des weiteren ist dann eine Kurzzeit-HBT nötig, um dann Aussagen über die Anzahl der NV-Zentren treffen zu können. Für die Aufnahme eines Spektrums muss etwas mehr Zeit eingeplant werden. Erst HBTs über einen längeren Zeitraum (über eine Nacht) liefern dann letztendlich die ausschlaggebenden Informationen über die Anzahl und die Stabilität der NV-Zentren.

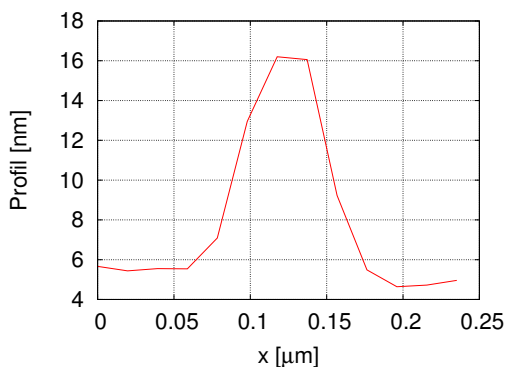
Abb. 4.3 zeigt einen leuchtenden Nanodiamanten (A1) mit Aufnahmen der verschiedenen analytischen Methoden. Es handelt sich um einen etwa 10nm großen Diamanten (Abb. 4.3c) aus einer Stuttgart-PVA-Probe, der ein einzelnes NV-Zentrum enthält und sehr schön die typischen Eigenschaften eines einzel-NV Diamanten zeigt. Die ersten beiden Abbildungen sind Konfokal- und AFM-Aufnahmen, die die Lage des Diamanten zeigen. In Abb. 4.3d ist die Sättigung bei steigender Anregungsleistung aufgetragen. Die blaue Linie stellt den errechneten linear ansteigenden Hintergrund dar, der von der Emission abzuziehen ist. Damit kommt man für A1 auf eine max. Emission von gut 10000cps. Auf dem nächste Bild ist eine PMS des Diamanten mit eindeutiger Polarisationsabhängigkeit zu sehen (Maximale Emission bei etwa 140°). Ein Diamant mit solchen Eigenschaften ist perfekt, um damit zu arbeiten. Er zeigt Antibunching ($g^{(2)}(\tau = 0) \approx 0$), hat ein schönes NV-Spektrum und alle weiteren für ein einzelnes NV typischen Merkmale. Vor allem ist er stabil und ohne Blinking. Blinking bereitet Schwierigkeiten beim Aufpicken, weil aus den Konfokalaufnahmen nicht mehr eindeutig ersichtlich ist, ob der Diamant bereits aufgenommen wurde oder nicht. Instabilitäten sind ein häufiges Ausschlusskriterium für Diamanten, da es bei einigen Proben vermehrt auftritt. Der demonstrierte Diamant (A1) jedoch erfüllt alle Voraussetzungen und kann somit aufgepickt werden.



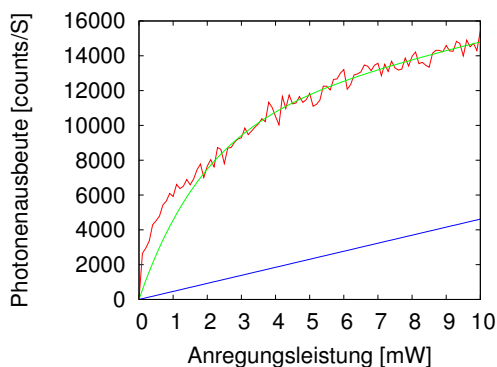
(a) Konfokalaufnahme (bei 2mW)



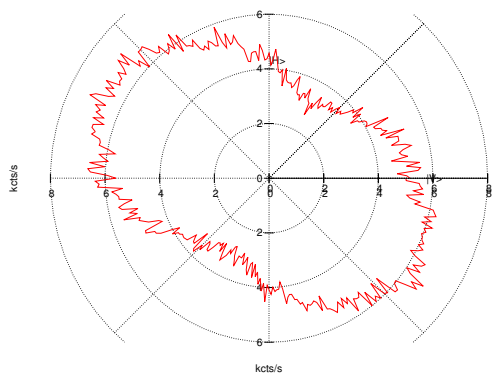
(b) AFM-Scan



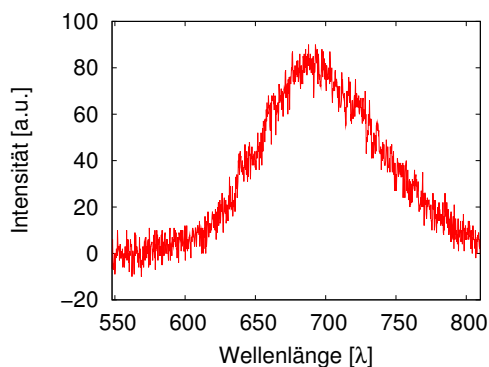
(c) Profil des ND A1 aus b) (AFM-Scan \rightarrow 1)



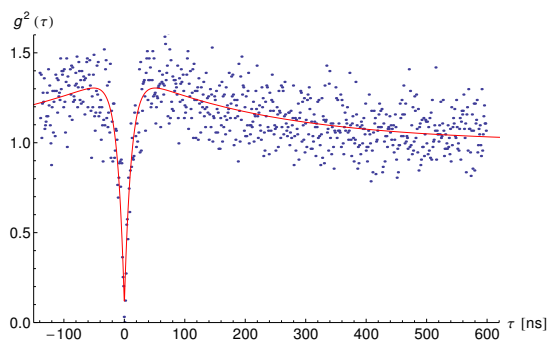
(d) A1 –Leistungsscan



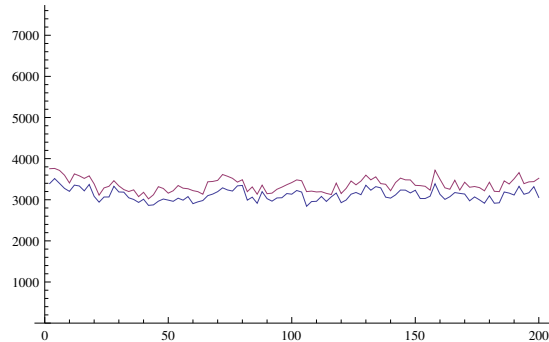
(e) A1 – PMS (aufgetr. in kcounts/s zum Winkel)



(f) A1 – Spektrum des NV-Zentrums



(g) A1 – HBT mit Antibunching (bei 2mW)



(h) Zählrate der APDs während HBT

Abbildung 4.3.: Nanodiamant A1 (Stg2PVA1–22.11.12): a) leuchtende Diamanten A1 & A2; b) AFM-Scan mit A1 & A2; c) Größe von A1: 10nm; d) Sättigung bei gut 10000cnts/S, blau: errechneter Hintergrund (lin. steigend); e)PMS: A1 mit großer Halbachse bei etwa 140°; f) typ. NV-Spektrum, leichte Zero-Phonon-Linie (630nm); g) HBT: $g^2(\tau = 0\text{ns}) = 0$; h) A1 ist stabil

4.4. Die Diamantmanipulation im Überblick: Aufpicken und Absetzen

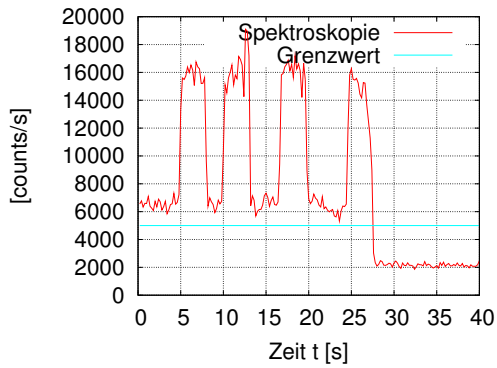
Wenn die Diamanten charakterisiert sind und ein vielversprechender Kandidat ausgewählt ist kommt der nächste Schritt: Das Aufnehmen und Platzieren der Nanodiamanten.

Die Idee dahinter ist relativ simpel. Wir wollen versuchen, durch mehrmaliges Drücken die Diamanten mit der Spitze des AFMs von dem Substrat aufzulesen, um sie dann wieder auf der Faser abzusetzen. Beim Aufpicken sollen die Nanodiamanten aufgrund der attraktiven Kräfte der Spitze an derselben hängenbleiben, wenn man mit der Tip nur oft genug hinfährt. Beim Absetzen ist das gleiche vorgesehen, nur eben an der Faser. Optimal wären hierfür etwa gleich große Kräfte zwischen Diamant und Spitze und Diamant und Substrat bzw. Diamant und Faser, damit der Diamant jeweils mit 50% Wahrscheinlichkeit an dem einen oder anderen haften bleibt. Wir orientieren uns dabei teilweise an erfolgreichen Experimenten anderer Gruppen, wie [23, 24].

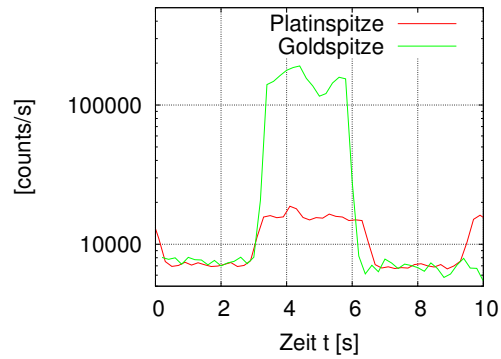
Die Schwierigkeit dabei besteht vor allem darin, dass gleichzeitig zur Nanomanipulation keine Beobachtung der Vorgänge möglich ist und die Informationen nur sehr beschränkt sind. Für optische Beobachtung sind die Dimensionen zu klein, mit dem AFM ist es nicht möglich gleichzeitig zu manipulieren und zu scannen, und auch Scans im Konfokalmikroskop dauern zu lange, als dass man damit relevante Informationen erhalten würde. Das heißt, die bei der Manipulation entstandenen Veränderungen sind erst nach dem Vorgang in einem Scan zu sehen, was wiederum Zeit in Anspruch nimmt. Es bleibt nur eine 'eindimensionale' Beobachtungsmöglichkeit in Echtzeit: Dabei wird der Fokus auf die zu manipulierende Stelle gesetzt. Aus der Analyse der Zählratenänderung erhält man Aufschluss über das, was vor sich geht. Das funktioniert auch nur dank der fluoreszierenden Eigenschaften der Spitze, die dazu führen, dass sich die Helligkeit ändert, wenn sich die Tip dem Fokus nähert. (vgl Abb.4.4)

4.5. Das Aufnehmen der Nanodiamanten

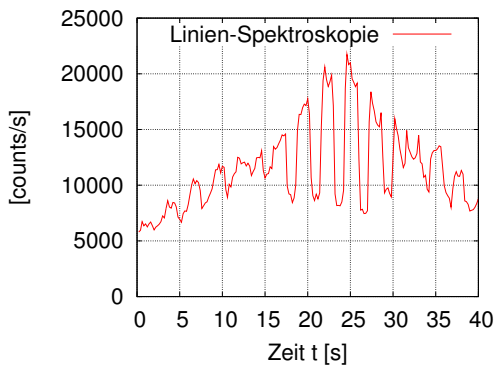
Da uns über einen längeren Zeitraum kein Erfolg beschert war, haben wir im Laufe der Zeit verschiedene Methoden entwickelt, um mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Diamanten mit der Tip aufzulesen. Zum Manipulieren dienen uns dabei die verschiedenen Modi des Nanosurf FlexAFMs. Wir verwenden sowohl den Lithographiemodus als auch den Spektroskopiemodus, den wir zweckentfremden und statt zu analytischen Zwecken auch zur Manipulation einsetzen. Ist ein passender Diamant gefunden, ist es im Vorhinein wichtig möglichst viele Informationen über ihn und seine Umgebung zu sammeln, um ihn später auf der Faser vergleichen zu können und um nachher zu ermitteln, ob der Diamant erfolgreich aufgepickt wurde und wirklich vom Substrat verschwunden ist. Deshalb sollte man nach einer erfolgreichen Charakterisierung etwas größere Feinscans (mind. 4×4 bzw. $6 \times 6 \mu\text{m}$), sowohl Konfokal als auch mit dem AFM mit dem Diamanten im Zentrum aufnehmen. Im Prinzip läuft der Prozess des Aufpickens immer gleich ab: Wir richten das Konfokalmikroskop auf den Diamanten, drücken mit dem AFM im Lithographie- oder Spektroskopiemodus auf diesen und kontrollieren gleichzeitig im Konfokalmikroskop die Zählrate, solange bis diese auf Hintergrundniveau absinkt



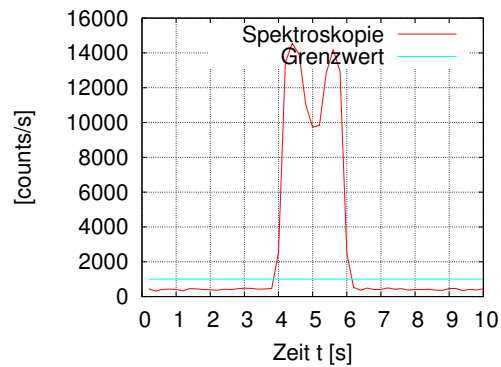
(a) Zählrate bei 2mW – Diamant aufgepickt?



(b) Vergleich Gold- und Platinspitze

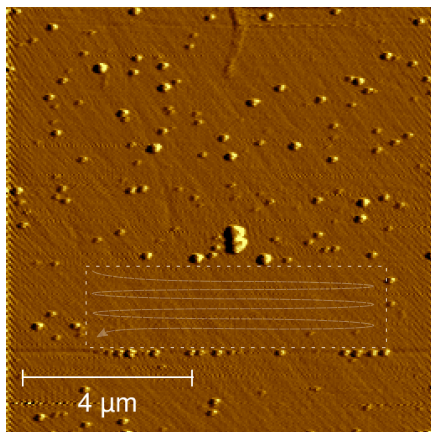


(c) Linienspektroskopie

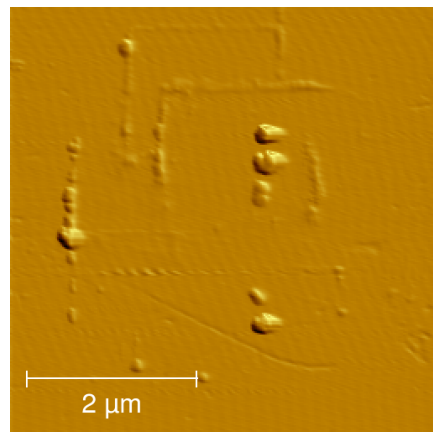


(d) Absetzen auf der Faser

Abbildung 4.4.: Zählrate des Konf.-Mikroskops während der AFM-Manipulation bei 2mW Antriebsleistung: a) dargestellt ist die Zählrate während die Spitze immer wieder hinfährt, ab $t = 28\text{s}$ ist die Zählrate signifikant gesunken \rightarrow Diamant verschoben oder aufgepickt; b) Vergleich von Gold- und Platinspitze beim Aufpicken: Gold ist wesentlich heller als Platin \rightarrow bei Gold ist der Kontrast höher (bzw. etwas zu hoch); c) Aufnahmen während einer Linienspektroskopie über den Diamanten – man sieht, wie die Spitze langsam näher kommt und wieder verschwindet; d) das Ganze andersherum: Versuch des Absetzens unter konfokaler Beobachtung



(a) Diamanten nach Kontaktscan verschoben



(b) nach verschiedenen Manipulationsversuchen

Abbildung 4.5.: Manipulation mit unserem AFM: a) Diamanten während eines Contact mode Scan zur Seite geschoben; b) Manipulationen über einen längeren Zeitraum, zu sehen sind verschiedene PVA-Ablagerungen (teilweise mit Diamanten), zum Teil beim Scan an den Rand geschoben

bzw. einen gewissen Grenzwert unterschreitet und wir davon ausgehen können, dass der Diamant nicht mehr an dem betrachteten Ort liegt. (→ Abb. 4.4) Zu Beginn fahren wir dazu die Spitze auf eine Ausgangsposition in der Nähe des Diamanten, weit genug weg, damit die Helligkeit der Spitze die Konfokalaufnahme nicht beeinträchtigt, aber immer noch nah genug, dass die Spitze schnell beim Diamanten ist. Aufgrund der typischen Form der Tip in Konfokalaufnahmen wird der xy-Offset am besten auf eine etwa $1\ \mu\text{m}$ südwestlich vom Diamanten gelegene Position eingestellt. Im Spektroskopiemodus zieht sich die Spitze nach jedem mal automatisch auf diese Position zurück, bei der Lithographie muss man manuell die Spitze wegfahren, um die Zählrate ohne Spitze zu sehen. Die Zählrate des Diamanten sollte sich dann gut von der Hintergrundzählrate abheben.

Bei den Aufpickversuchen treten zum Teil Probleme mit der Genauigkeit des AFMs auf. Die Spitze trifft im Lithographie-, wie auch im Spektroskopie nicht die gewünschte Stelle und verfehlt diese um einige 10-100 nm (*Offset-Problem*). Deswegen haben wir uns lang damit beschäftigt, wie es möglich ist sicherzustellen, dass die Diamanten getroffen werden und haben verschiedene Vorgehensweisen entwickelt:

- Im Lithographiemodus fahren wir mit der Spitze über die vermeintliche Diamantposition und suchen die Stelle mit maximaler Countrate.
- Unter der Annahme, dass die Koordinaten der Tip in Konfokalaufnahmen hinreichend genau ersichtlich sind, versuchen wir darüber den Diamanten anzusteuern. Aus den Aufnahmen ermitteln wir dazu die relativen Koordinaten von Diamant zur Spitze und fahren mit der Spitze zum Aufpicken dorthin. Mit einem Konfokalscan während des Drückens kontrollieren wir dann die genaue Druckposition und korrigieren diese gegebenenfalls.
- Die Variante mit der höchsten Signifikanz funktioniert nur mit dem Spektroskopiemodus. Wir ziehen im Spektroskopiemodus Linien über die vermeintliche Diamantposition und können aus den Kraft-Abstandskurven die Stelle des Diamanten ablesen (siehe Kap. 4.5.1 zur Auswertung der Spektroskopie und Abb. 4.6). Dabei legen wir die zweite Linie senkrecht zur ersten über die ermittelte Stelle, an der der Diamant sich zu befinden scheint. Jedoch kommt es auch vor, dass man damit unbeabsichtigt den Nanodiamanten verschiebt.

Das ganze haben wir jeweils bis zu einigen 100 Malen auf einem Diamanten versucht, mit verschiedenen Kräften, bzw. Reichweiten. Zum Teil haben wir die beschriebenen Methoden auch kombiniert. Ein weiterer Vorschlag ist die Scaneinheit immer in Bewegung zu lassen. In dem elektromagnetischen Spulensystem, das die xy-Steuerung des AFMs darstellt, kann eine längere Pause eine Temperaturänderung zur Folge haben und somit feine Abweichungen verursachen. Im Anhang A.5 sind angefertigte Checklisten, in denen nochmal die Schritte im einzelnen aufgeführt sind. Möglicherweise sind diese hilfreich für die weiteren Experimente.

4.5.1. Auswertung der Spektroskopiedaten

Die Abb. 4.6 zeigen die Resultate der eben erwähnten Technik. Die Kraftkurven der Punkte, an denen der Diamant getroffen wird, heben sich deutlich von denen der anderen ab. Zum Einen erreicht die Spitze auf dem Diamanten bei einer anderen Höhe be-

reits das Kontaktregime (etwa 10-20nm Höhenunterschied \rightarrow Versatz der beiden Kurven in Abb. 4.6d). Zum Anderen ist auch eine Veränderung der attraktiven Kräfte auf die Spitze zu beobachten. Eine überschlagsweise Betrachtung der beteiligten van-der-Waals Kräfte zeigt, dass zwischen Substrat und Spitze wesentlich höhere Kräfte (F_{st}) auftreten, als zwischen Diamant und Spitze (F_{dt}): Dafür nehme ich an, dass die Hamakerkonstanten ähnlich groß sind, mit einem typischen Wert von 10^{-19} J ($H = H_{dt} = H_{st} = 10^{-19}$ J) und der minimale Abstand beim Kontakt $D \approx 0,2$ nm ist. Außerdem gehe ich von einer abgeplatteten Spitze aus (Radius $a = 100$ nm) (\rightarrow Kap. 4.5.3) und verwende für Spitze - Substrat Wechselwirkung folgende Formel aus [18, S. 255]: $F = -H \cdot \pi a^2 / 6\pi D^3$ mit $A = \pi a^2$, der Fläche der Tip.

Über das Verhältnis der Kräfte

$$\frac{F_{dt}}{F_{st}} = \frac{-HR_d/6D^2}{-H\pi a^2/6\pi D^3} = \frac{R_d D}{a^2} \approx 0,0003 \quad (4.1)$$

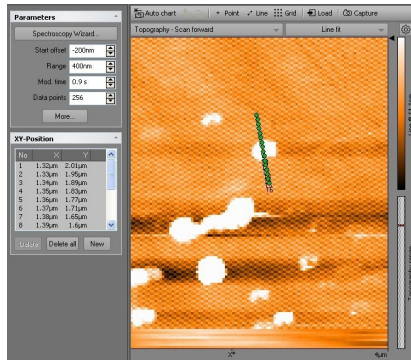
kann man schließen, dass die Kraft zwischen Diamant (mit Radius $R_d = 15$ nm) und Spitze im Vergleich signifikant kleiner ist. Das erklärt die Beobachtungen der Auswertung der Kraft-Abstandskurven. Die Spektroskopiepunkte, die auf den Diamanten treffen (rote Kurven), zeigen vor allem beim Rückzug wesentlich geringere anziehende Kräfte als die auf dem Substrat (blaue Kurven \rightarrow Abb. 4.6e, 4.6f). Somit hat man ein sicheres Indiz dafür, wenn die Spitze den Nanokristall trifft.

4.5.2. Loslösen des Diamanten aus seinem PVA-Bett

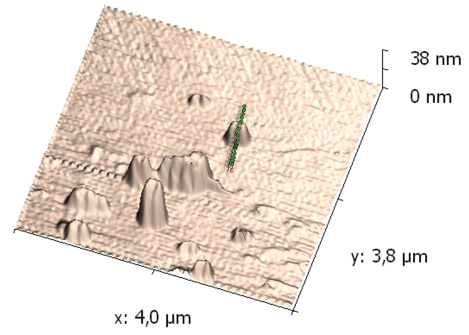
Die Manipulation als solche ist weniger das Problem, als eher das Aufpicken. Es ist uns schon mehrfach unter Verwendung unterschiedlicher Methoden gelungen, den Diamanten zu verschieben, ihn von einem Ort auf dem Substrat zu einem anderen zu bewegen. Unser eigentliches Ziel, ihn aufzupicken, gestaltet sich schwieriger. Aber damit die Diamanten bereits für Aufpickversuche vom Substrat gelöst und die Bindungen durch das PVA etwas reduziert sind, bietet es sich an, ihn vorher etwas wegzuschieben. Schon ein Kontaktscan mit leicht erhöhter Kraft reicht aus um den Diamanten mit der Tip vor sich her zu bewegen (vgl. Abb.4.5). Mit dem Lithographiemodus kann man die Diamanten auf dem Substrat gezielt verschieben.

4.5.3. Abplatteten der Spitze

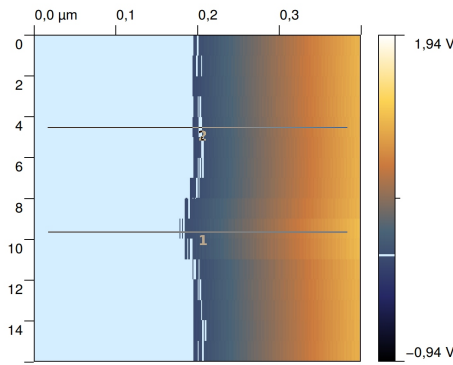
Nach den ersten erfolglosen Versuchen sind wir dazu übergegangen, die Spitzen vor ihrem Einsatz etwas abzuflachen. Im ursprünglichen Zustand haben die Tips einen Krümmungsradius von 25nm. Wir behandeln sie solange, bis in den Scans Artefakte auftreten und die Spitzen flach werden, mit Breiten bis zu 200 nm. Eine flache Spitze hat verschiedene Vorteile gegenüber einer spitzen: Zunächst wird, da der Querschnitt der Spitze größer ist, die Wahrscheinlichkeit erhöht, den Diamanten mit der Spitze zu treffen. Dann ist es so wesentlich unwahrscheinlicher, dass der Diamant am Rand der Spitze landet, was für das spätere Absetzen sehr ungünstig wäre. Am wichtigsten ist allerdings, dass durch die Behandlung die Kräfte der Spitze auf die Diamanten deutlich zunehmen, wie folgende Betrachtung der Adhäsionskräfte nach Gleichung 3.4



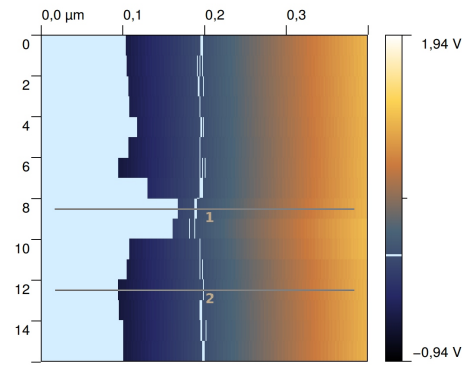
(a) Linie im Spektroskopiemodus



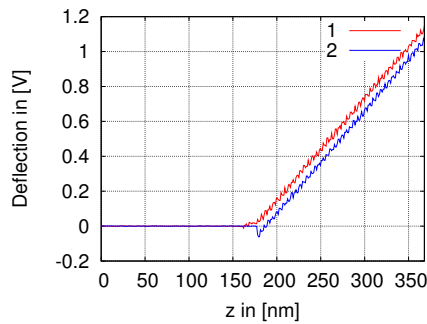
(b) Linie über Diamant



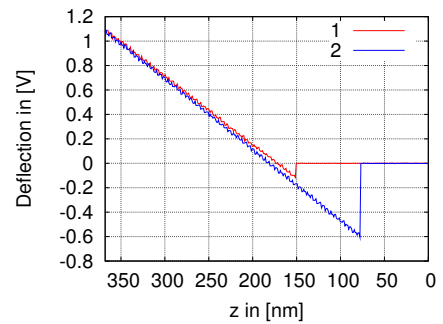
(c) Spektroskopiedaten (forward)



(d) Spektroskopiedaten (backward)

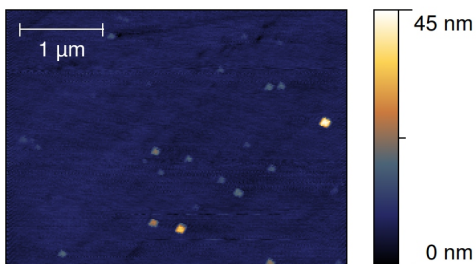


(e) Kraft-Abstandskurven aus c)

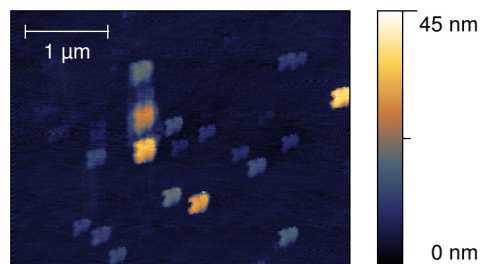


(f) Kraft-Abstandskurven aus d)

Abbildung 4.6.: a) & b) Linie im Spektroskopiemodus (Aufn. mit flacher Spitze); Mitte: mehrere Kraft-Abstands-Kurven, c) Hinweg (*forward*), d) Rückweg (*backward*) (Nullebene ist hellblau gekennzeichnet); Unten: Die Kurven aus der Grafik, d) die forward- und e) die backward-Kurven; Man sieht sehr schön die verschiedenen Kräfte



(a) vor dem Abplatten



(b) gleicher Scan nach dem Abplatten (mit Artefakten)

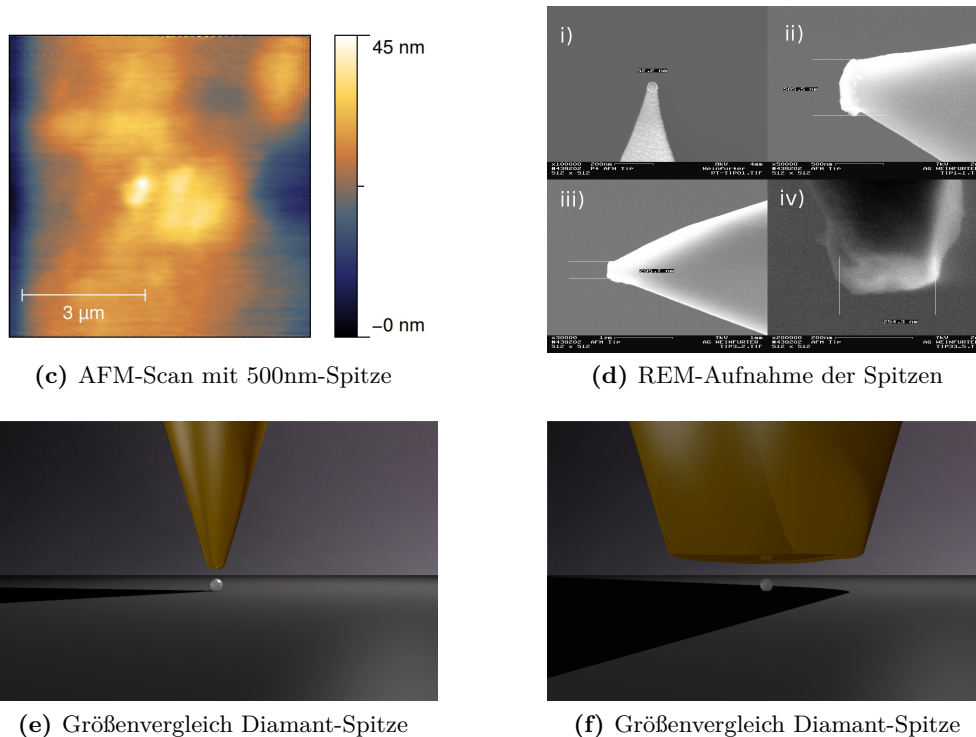


Abbildung 4.7.: Ablatting der Spitze – Die Abbildungen zeigen die Veränderung der Spitze: a) AFM-Aufnahme mit ursprünglicher Tip b) gleiche Aufnahme nach dem Ablatting. c) zeigt, was passiert, wenn die Spitze zu stark abgeplattet wird – Aufnahmen sind nicht mehr verwendbar. d) zeigt verschiedene REM-Bilder von Spitzen: i) intakte Platin-Spitze (Multi75E-G); ii) Goldspitze, die zu stark behandelt wurde – \varnothing etwa 500nm (Aufn. c) ist mit dieser Spitze entstanden); iii) und iv): abgeplattete Platinspitze (u.U. mit aufgepicktem Diamanten). Aus e) und f) (Bilder: comp. generiert mit Blender) wird der Größenunterschied der Spitzen und des Diamanten ersichtlich

verdeutlicht: Bei der Betrachtung zweier Kugeln ist R , der effektive Radius durch $R = (1/R_1 + 1/R_2)^{-1} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ gegeben (siehe [18, S. 459]):

$$F_{\text{adh}} = 4\pi \left(\frac{R_t R_d}{R_t + R_d} \right) \gamma_{\text{SV}} \quad (4.2)$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Kräfte bei größerer Fläche der Spitze (größerem Krümmungsradius R_t) zunehmen. Der Term $\frac{R_t R_d}{R_t + R_d}$ wird größer, je größer R_t , der Radius der Tip ist. Geht R_t gegen unendlich, kommen wir zu dem Fall, dass die Spitze sich einer Ebene annähert. Dann wird die Kraft doppelt so groß, wie wenn man von gleich großer Spitze und Diamant ausgeht (vgl. dazu auch [20, 25]):

$$\frac{R_t R_d}{R_t + R_d} \underset{R_t \rightarrow \infty}{\approx} R_d \Rightarrow \frac{F_{R_t = \infty}}{F_{R_t = R_d}} = \frac{R_d}{\frac{R_t R_d}{R_t + R_d}} = 2 \quad (4.3)$$

Eine abgeplattete Spitze verändert auch das Scanverhalten. Abgesehen von den Artefakten neigt die platte Spitze vor allem im Constant Force mode stärker dazu die

Diamanten und Anderes auf dem Substrat vor sich wegzuschieben, was vermutlich an den schärferen Kanten der Tip liegt.

4.5.4. Einfluss der Luftfeuchtigkeit im Experiment

Der Einfluss und die möglichen Auswirkungen von Luftfeuchtigkeit auf das AFM wurde ja bereits in der Einführung zum Rasterkraftmikroskop und den dabei auftretenden Kräften diskutiert. (→ Kap. 3.5) Die Luftfeuchtigkeit spielt insofern eine Rolle, als sie auf die attraktiven Kapillarkräfte zwischen Spitze und Diamant einwirkt. Durch die Luftfeuchtigkeit bildet sich ein Wasserfilm, der zu Wassermenisken zwischen Diamant und Spitze führt und damit zu einer höheren Adhäsionskraft.

Angeregt durch die Berliner Gruppe sind wir der Bedeutung der Luftfeuchtigkeit für unser Experiment nachgegangen. Die Luftfeuchtigkeit in unserem Labor ist in der Tat sehr niedrig, weshalb wir davon ausgehen, dass dies die Adhäsion beeinträchtigt. Von anfänglichen relativen Luftfeuchtigkeiten bei nur 20% waren bei späteren Messungen im Labor nach dem Einsatz von Luftbefeuchtern Werte bis fast 40% erreichbar. Auf etwa diesem Niveau haben wir die Luftfeuchtigkeit im Labor seitdem gehalten.

Auf der anderen Seite ist zu berücksichtigen, dass durch den Wasserfilm auch die adhäsiven Kräfte des Diamants zur Oberfläche zunehmen. Deshalb lässt sich darüber streiten, ob die Luftfeuchtigkeit einen direkten Einfluss auf den Aufpickerfolg hat. Wenn der Diamant jedoch einmal an der Tip hängt sind die zusätzlichen Kräfte durchaus wünschenswert, damit er nicht herunterfällt. Im Endeffekt war in unseren Experimenten keine signifikante Erhöhung der Erfolgsquote bei höherer Luftfeuchtigkeit festzustellen. Dies kann auch an der kontaminierten Spitze gelegen haben, wie im nächsten Abschnitt näher erläutert. Es gibt keine Vergleichsversuche bei 20% RH mit gereinigter Spitze. Auch ist unsere Statistik nicht besonders aussagekräftig, aufgrund der geringen Erfolgsquote an sich (vor der Spitzenreinigung).

4.5.5. Kontamination der Spitze

Verschiedenen Arbeitsgruppen ist aufgefallen, dass die Verpackungen vieler kommerzieller Hersteller von AFM-Cantilevern die Spitzen verunreinigen können. Häufig werden *Gel-Paks* aus PDMS (*Polydimethylsiloxan*) hergenommen, auf denen die Halter haften. Wenn sie über einen längeren Zeitraum so liegen, sammeln sich auf der Tip dünne Schichten von Silikonölen, was zu einer Beeinträchtigung der hydrophilen Eigenschaften der Spitze führt. Das hat natürlich weitreichende Folgen für unsere Prozesse. An einer Tip, die mit einer hydrophoben Schicht überzogen ist, können keine Wasserbrücken entstehen, ohne die auch keine Kapillarkräfte zustandekommen. Somit klebt der Diamant dann stärker am hydrophilen Substrat, als an der Spitze. Mit chemischen Reinigungsmethoden oder Plasmabehandlung kann die Spitze gereinigt, und die hydrophoben Oberflächen in einen hydrophilen Zustand gebracht werden.[22, 26]

Nach einer Plasmareinigung der Spitze änderte sich die Erfolgsquote in unserem Experiment schlagartig: Ist das Aufpicken zu Beginn nur ein-, zwei-Mal nach unzähligen Versuchen gelungen, ist es nun mit Dynamic Force Spektroskopie erstmals reproduzierbar möglich. (Abb. 4.8 zeigt zwei Scans eines Diamanten mit dem sowohl das Aufnehmen als auch das Absetzen auf dem Substrat nach der Plasmareinigung gelungen ist)

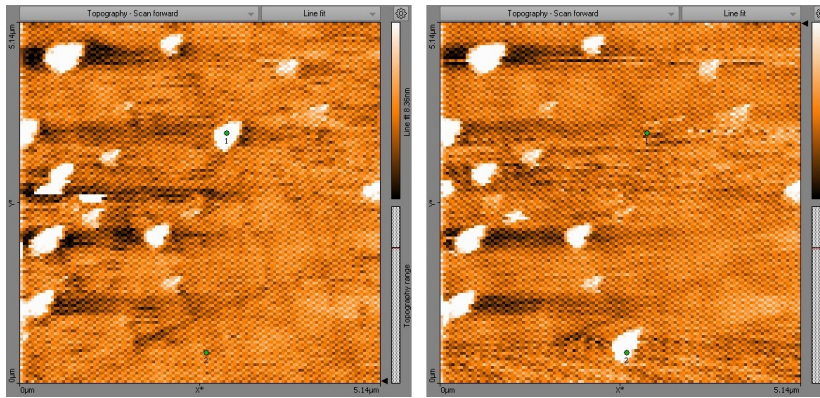


Abbildung 4.8.: Diamant aufgepickt und abgesetzt: Die grünen Punkte sind die Positionen, an denen Spektroskopie durchgeführt wurde – Offensichtlich ist der Diamant beim ersten Punkt aufgenommen worden und gleich beim zweiten wieder abgesetzt worden. (Spektroskopie, Dynamic Force, 600nm Range) (Es handelt sich um zwei Scans, vor und nach der Spektroskopie)

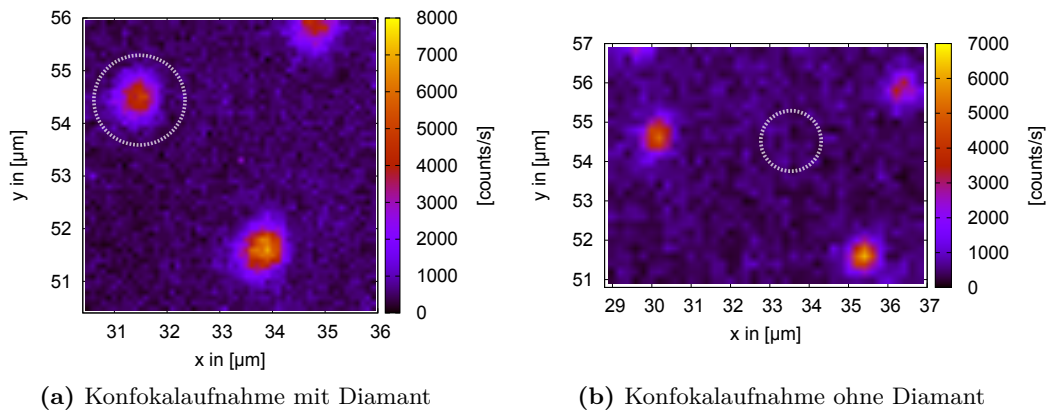


Abbildung 4.9.: Ein Vergleich der Bilder zeigt, dass der Diamant in der Mitte (weiß umrandet) im zweiten Bild verschwunden ist (vermutlich aufgepickt) (Abb. 4.2b zeigt den gleichen Bereich (größeren Ausschnitt) vor dem Verschwinden des Diamanten)

4.5.6. Analyse der Spitze

Bevor man zum Deponieren der Diamanten übergeht, sollte man sichergehen, dass sich der Diamant überhaupt an der Spitze befindet. Doch woher weiß man sicher, dass der Nanokristall an der Spitze hängt? Zuverlässige Indizien sind eigentlich nur der Vorher-Nachher Vergleich der Aufnahmen. Wenn darauf der Diamant verschwunden ist und auf dem Bild kein anderer Diamant aufgetaucht ist, kann man davon ausgehen, dass der Diamant an der Spitze hängt. (→ Abb. 4.8, 4.9) Wir haben verschiedene andere Möglichkeiten diskutiert und ausprobiert, die sich alle als nicht tauglich erwiesen haben. Zum Beispiel hatten wir die Hoffnung anhand des Spektrums der Spitze, oder der veränderten Zählrate der Spitze einen Unterschied sehen zu können. Die Spitze überstrahlt jedoch alles und die gemessene Zählrate variiert stark mit ihrem Abstand zum Fokus, weshalb aus der konfokalen Analyse keine repräsentativen Informationen

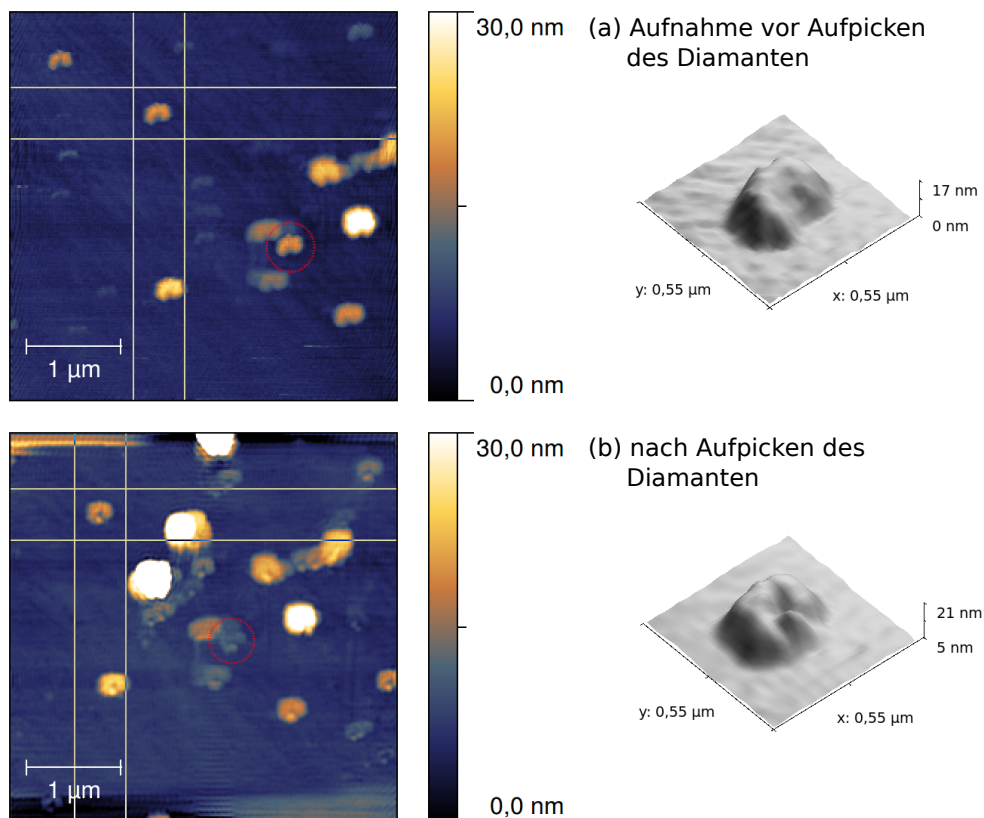


Abbildung 4.10.: Scan eines Bereiches vor und nach dem Aufpicken: Diamant ist offensichtlich verschwunden (roter Kreis), gleichzeitig hat sich das Profil der Spitze geändert – Merkmale für das erfolgreiche Aufpicken (REM-Abbildung der gleichen Spitze: Abb. 4.8d iii) und iv))

über den Aufenthaltsort des Diamanten bezogen werden können. Um die Diamanten auf der Tip z.B. im REM sehen zu können, müsste man das ganze System erst mit einer leitfähigen Schicht überziehen, was Spitze und Diamant unbrauchbar machen würde. Eine Möglichkeit gibt es jedoch: Der Diamant an der Spitze ändert die Form derselben und beeinflusst damit die AFM-Aufnahmen. Das bedeutet, auf den Aufnahmen von Nanodiamanten sieht man eine Abbildung des Spitzenprofils mit dem Diamant, wie in Abb. 4.10.

Automatisiertes Aufpicken

Möglicherweise lässt sich das Aufpicken automatisieren, vor allem da es jetzt möglich ist, die APD-Daten mit dem AFM-Controller einzulesen. Wenn sich eine reproduzierbare Technik ergeben hat, mit der sich die Diamanten zuverlässig aufpicken lassen, wäre es theoretisch möglich ein Programm zu schreiben, in dem man die Abläufe implementiert (vgl. Checklisten Anh. A.5), das einem dann die Arbeit des Aufpickens abnimmt und automatisiert. Das ist allerdings mit hohem Aufwand verbunden.

Eventuell etwas einfacher zu realisieren und das Aufpicken auch schon erheblich ver-

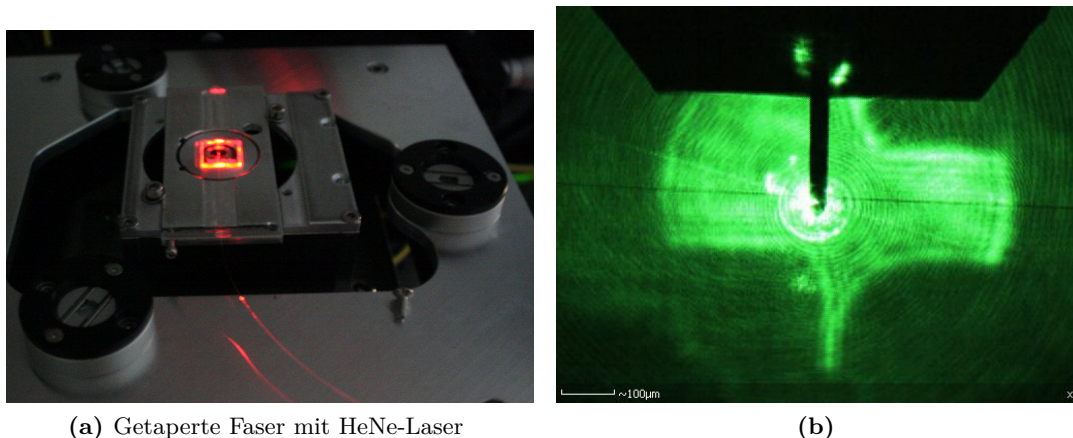


Abbildung 4.11.: a) zeigt die gedünnte Faser auf ihrem Halter in abgesenktem Zustand auf dem Probenstisch eingebaut (vgl. [11]); b) Aufnahme mit AFM-Kamera: im grünen Schein des Anregungslasers ist die eingebaute Faser zu sehen – Damit lässt sich der Cantilever mit Spitze (schwarzer Balken) genau positionieren

einfachend wäre folgendes: Indem die Zählrate des Konfokalmikroskops an den Aufpickprozess gekoppelt wird, kann dieser sofort gestoppt werden, sobald der Diamant vermeintlich verschwunden ist. Das Auslesen der Helligkeit an den APDs und das Einstellen eines Grenzwertes, ab dem der Diamant verschwunden ist, ermöglicht es, bei Unterschreiten des Wertes einen automatischen Stopp einzubauen, der den Prozess des sich immer wiederholenden Anfahrens des Diamanten unterbricht und eine Erfolgsmeldung ausgibt.

4.6. Absetzen der Diamanten

Davon ausgehend, dass sich ein passender Diamant an der Spitze befindet folgt dann der nächste Schritt: Das Absetzen auf der Faser. Dazu müssen wir diese erst in das Experiment einbauen. Wir bekommen die gedünnten Fasern von einer Gruppe aus Wien auf speziell dafür gefertigten Haltern. Wir müssen nur unter der Faser ein Substrat als Ablegefläche für die Faser einfügen. Den gesamten Halter können wir dann auf dem Probenstisch montieren. Dann wird die Transmission der Faser bestimmt. Dazu sind weitere APDs an den Enden der gedünnten Faser angeschlossen. Indem die Zählrate der APDs des abgeschwächten roten HeNe-Lasers einmal durch die gedünnte Faser und dann durch eine normale Vergleichsfaser gemessen wird, erhält man Auskunft über das Transmissionverhältnis. Wenn das abgeschlossen ist, können wir die Faser auf dem Substrat ablegen, indem wir mit einer Schraube die Spannung von dem Halter nehmen. Mithilfe von Beugungserscheinungen des Lasers an der Faser, die hinter der Faser entstehen, findet man die ungefähre Position der Faser mit der manuellen Einstellung des Tisches und kann die Faser in die Mitte schieben. Wenn man dann das AFM wieder darauf stellt sieht man die Faser bereits relativ gut mit der Aufsicht-Kamera des AFMs und kann gleich die Sensoreinheit in Position über der Faser bringen. (→ Abb. 4.11b)

Mittlerweile ist der Probenhalter so erweitert worden, dass man gleichzeitig das Dia-

mantsubstrat und die Faser einbauen kann. So bleibt der mühsame und zeitintensive Umbau erspart. Das erlaubt einen schnelleren Wechsel zwischen Aufpicken und Absetzen, so dass man sich jetzt, wo das Aufnehmen vermutlich bald Routine ist, mehr auf das Absetzen konzentrieren kann.

Mit einem AFM-Scan lässt sich die Faser genauer lokalisieren und man kann mit dem Absetzen beginnen. Laut der Berliner Gruppe [23] ist auch das Absetzen möglich, nimmt aber mehr Zeit und mehr Versuche in Anspruch und ist nur etwa in einem Drittel der Fälle erfolgreich. Es gibt zwei Ansätze, um die Diamanten abzusetzen: Entweder man versucht es wie beim Aufpicken, sucht sich eine Stelle und drückt dort, während man gleichzeitig im Konfokalmikroskop die Helligkeit kontrolliert, solange bis man den Diamanten sieht. (vgl. Abb. 4.4d) Oder man fährt zu beliebigen Stellen auf der Faser (z.B. mit Linien im Spektroskopiemodus) und sucht nach ein paar Versuchen wieder konfokal oder mit dem AFM, ob etwas abgesetzt wurde. Ziel ist es möglichst häufig die Spitze mit Diamant in Kontakt mit der Faser zu bringen. Voraussetzung für das Gelingen ist dabei, dass sich der Diamant tatsächlich am unteren Ende der Tip befindet und nicht am Rand der Spitze klebt oder gar herunter gefallen ist. Deshalb ist ein sorgfältiges Aufpicken sehr wichtig. Abb. 4.12 zeigt einen Teil der Spitze oder auch etwas PVA, dass wir nach längerer Manipulation auf der Faser abgeladen haben. Das Absetzen eines Diamanten auf der Faser ist noch nicht gelungen.

Wenn es einmal soweit ist, können mit den APDs, die an die Faser angeschlossen sind, die Kopplung und die Ausbeute an der Faser gemessen werden. Gruppen wie in [10] ist es gelungen, Diamanten an Fasern zu koppeln und sie haben Ausbeuten bis zu 689,000 Einzelphotonen pro Sekunde erreicht. Die Kopplungseffizienz ist damit weit höher als bei Verwendung eines Objektivs.

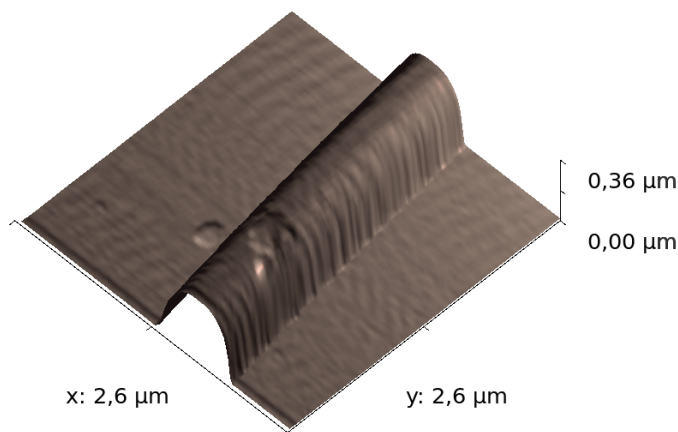


Abbildung 4.12.: AFM-Bild der Faser nach mehreren vergeblichen Absetzversuchen – auf der Faser befindet sich etwas PVA oder ein Teil der Spitze o.ä. (auch im Konfokalen zu sehen)

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Rasterkraftmikroskop ist ein vielseitiges und wichtiges Instrument in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen. Das Abrastern der Proben mit einer Sonde (Spitze) ermöglicht in den Nanowissenschaften hochauflösende Aufnahmen und es ist erstaunlich, welche Dimensionen auf Nanoskala damit zugänglich werden. Doch darüber hinaus ist das Rasterkraftmikroskop weit mehr als ein Mikroskop, wie ich in meiner Arbeit gezeigt habe. Es ist bemerkenswert, welche Möglichkeiten das AFM als Werkzeug für die Nanomanipulation eröffnet. Das was sich Feynman in seinem Vortrag damals ausgemalt hat ist nun dank der Fortschritte der Rastersondenmikroskopie tatsächlich möglich:

[...] I am not afraid to consider the final question as to whether, ultimately - in the great future - we can arrange the atoms the way we want; the very atoms all the way down! [...]

(R. Feynman in einem Vortrag aus dem Jahr 1959, aus[12])

Und etwas ähnliches wollen auch wir mit unserem Rasterkraftmikroskop bewerkstelligen. In unserem Fall sind es allerdings keine einzelnen Atome, sondern Nanodiamanten die wir bewegen wollen, ein weitaus weniger ehrgeiziges Ziel, das aber dennoch nicht trivial ist. Dass das Manipulieren, insbesondere das Aufnehmen und Wiederabsetzen von Nanokristallen möglich ist, haben ja bereits einige Gruppen gezeigt. [23] Dass dies nicht immer einfach und straightforward funktioniert, zeigen die Ergebnisse unserer vielen Versuche. Wie so oft ist es das Zusammenspiel vieler einzelner Faktoren und Parameter, die den Ausgang eines Experiments grundlegend beeinflussen, die für den Erfolg entscheidend sind und an denen man sich lange aufhalten kann. Wenn die richtigen Konstellationen und Vorgehensweisen dann ermittelt sind, findet sich in der Regel schnell eine reproduzierbare Strategie. In unserem Fall ist es zweckmäßig, die Spitze zu reinigen und abzuplatten, bevor nach den beschriebenen Verfahren mit dem Aufpicken begonnen wird. Zu dem Prozess des Aufpickens gehört zunächst das eindeutige Charakterisieren der fluoreszierenden Diamanten, das Lokalisieren und dann die gezielte Nanomanipulation der Kristalle.

Wäre das Aufpicken weiterhin nicht gelungen, hätte man sich anderen Varianten zuwenden müssen, z.B. dem Tauchen der Spitze in PVA-Lösung. Weitere Möglichkeiten zur Nanomanipulation wären das Dip-Pen Verfahren, die Dip-Pen Nanolithography, die Verwendung von Nanotweezers oder von funktionalisierten Diamanten und Spitzen. Unsere vielen Versuche haben aber schließlich eine erfolgsversprechende Aufpick-Technik hervorgebracht. Zweifellos haben wir auf der Suche nach einem funktionierenden Verfahren viel über das Rasterkraftmikroskop und seine Besonderheiten gelernt.

Jetzt, wo sich eine reproduzierbare Technik für das Aufnehmen der Nanokristalle herausbildet, können auch mehr Absetzversuche unternommen werden. So kann auch dieser Prozess auf einer reproduzierbaren Basis optimiert werden. Das Wiederabsetzen

war bis jetzt nur bedingt erfolgreich, doch angesichts der kürzlichen Fortschritte bei der Manipulation bin ich zuversichtlich, dass auch das Absetzen bald kein Problem mehr darstellen wird. Wenn alles soweit funktioniert, ist ein großer Schritt getan auf dem Weg zur fasergekoppelten Einzelphotonenquelle und dann können erste Ergebnisse präsentiert werden.

Der nächste Schritt ist dann die Herstellung und Verwendung von rechteckigen Ta_2O_5 -Wellenleitern. Die Idee dahinter ist, dass statt der gedünnten Fasern Wellenleiter, welche in beliebigen Formen und Variationen auf Substrate aufgebracht werden können, zum Einsatz kommen. Auf dieser Basis ließen sich im Kleinen Einzelphotonenquellen bauen, die dann flexibel in optische Systeme integriert werden können. Die Ergebnisse meiner Arbeit sind auch für dieses Konzept relevant und anwendbar. Auch dabei steht man wieder vor der Herausforderung einzelne Nanodiamanten mit NV-Zentrum auf den Wellenleiter aufbringen zu müssen. Ist das erreicht, können mit dieser Technologie sehr kleine und flexibel einsetzbare Einzelphotonensysteme für den Einsatz in der Quanteninformatik oder Quantenkommunikation entwickelt werden, womit wir wieder am Anfang bei den Quantensystemen angekommen sind. Wie man sieht, spielt das Rasterkraftmikroskop eine wesentliche Rolle bei der zukünftigen Entwicklung von derartigen Systemen auf Nanogröße.

A. Anhang – Auflistung und Zusammenfassung der wichtigsten Schritte und Parameter

A.1. Rasterkraftmikroskop – Parameter und Erfahrungswerte

Die folgende Tabelle zeigt die für unsere Zwecke besten Parameter, mit denen wir die besten Ergebnisse erzielt haben.

	Modus	Static Force	Dynamic Force
z-Contr.	Set point	2-20nN	70-80%
	Free vib. amp.	–	50-200 mV
	P-Gain	500-1000	900-1500
	I-Gain	100-500	400-900
	D-Gain	0	0
Scan	Time/Line	je nach Im size mind. 0,3s	je nach Im size mind. 0,5s
	Points/Line	128-512	
Punkt-Spektroskopie	Start offset	-100nm	
	Range	Start offset + 100 bis 1500nm	
	Mod. Time	etwa 0,5-5 s	
	Data points	–	
Linien-Spektroskopie	Start offset	-500 bis -200nm	
	Range	Start offset + 100 bis 300nm	
	Mod. Time	etwa 0,8 s	
	Data points	256	

A.2. Verwendete Spitzen - Budget-Sensors Multi75E/GB-G Datenblatt

		Typische Werte	Unsicherheit
Cantilever	Resonanzfrequenz	75 kHz	±15 kHz
	Federkonstante	3 N m ⁻¹	1-7 N m ⁻¹
	Länge	225 µm	±10 µm
	Breite	28 µm	±5 µm
	Höhe	3 µm	±1 µm
Tip	Höhe	17 µm	±2 µm
	Radius	< 25 nm	–
	Beschichtung	E: Cr/Pt; GB: Au	

A.3. Anhaltspunkte – Suche und Charakterisierung:

Vorgehen: (vgl. Kap. 4.3)

- großflächiger Konfokalscan – Suche vielversprechenden Bereich, ggf. Ausbleichen durch mehrfaches Scannen bei hoher Intensität
- Feinscan kleinerer Bereiche – Suche Bereich mit in Frage kommenden NV-Zentren, anhand passender Zählrate, Stabilität und ähnlicher Kriterien
- Bestimme AFM Position im Konfokalmikroskop durch Abgleich der Bilder
- AFM-Scan des ausgewählten Bereichs und Abgleich mit Konfokalscan, Identifizieren der fluoreszierenden Diamanten, zu viele Diamanten zum Aufpicken?
- Charakterisierung ausgewählter Kristalle mit Aufnahme der Sättigungskurve und Polarisationsabhängigkeit, Für erste Daten bezüglich Antibunching: Aufnahme Kurzzeit HBT bei 2mW, Aufnahme des Spektrums,
- Aufnahme HBT über längeren Zeitraum

Nanodiamant-Auswahlkriterien: (vgl. Abb. 4.3)

- Stabiler Diamant, kein Blinking
- Countrates im Bereich von 3000 bis 15000 cps (bei 2mW) (je heller desto besser, nicht nur wegen besserer Einzelphotonenausbeute, auch vorteilhaft beim Aufpicken)
- Emissionssättigungsverhalten ab Anregungsleistungen höher als 4 mW und Polarisationsabhängigkeit
- Antibunching im HBT $g^2(\tau = 0) = 0$
- NV^0/NV^- Spektrum
- Freiliegend, keine anderen Diamanten o.ä. in der näheren Umgebung
- Diamant nicht zu klein (mind. 10 nm) (je größer desto besser, erleichtert das Finden und Aufpicken)

A.4. Checkliste – Abplatten der Spitze

Der beschriebene Vorgang ist irreversibel! – Von dem her ist es sinnvoll eine Charakterisierung der Diamanten wenn möglich davor durchzuführen – mglw. Große Feinscans vor dem Abplatten, um mit intakter Spitze die bessere Auflösung zu nutzen

1. Referenzaufnahme vor dem Abplatten mit Diamanten
2. Suche geeigneten freien Bereich zum Abplatten, (mind. 500 nm × 500 nm)
3. Gehe in Lithographiemodus
4. Krafteinstellung je nach Material der Spitze: →Gold: nicht mehr als 20 μ N, →Platin großzügiger: Anfangen mit 20-100 μ N – Steigern bis in den 0,1 μ N Bereich
5. Abplatten der Spitze durch Lithographie in den freien Bereich
6. Zurück in Scanmode – Dynamic Force, Approach, Parameter: Anh. A.1
7. Vergleichsaufnahme in dem selben Bereich wie Referenzaufnahme → Vergleich der Spitzenform, Suche nach Artefakten → ggf. weiter bei 3. mit höherer Kraft

A.5. Checkliste zum Aufpicken der Diamanten

A) Vorbereitung:

1. Auswahl und Charakterisierung des Diamanten – Spitze Plasmareinigen (erhöht u.U. die Hydrophilität der Spitze) – Abplatten der Spitze → A.4 – optional: Charakterisierung der Spitze: Spektrum, Zählrate, charakteristische Merkmale etc. für späteren Vergleich – evtl. Diamant vorher verschieben, um ihn zu lösen – richtige Luftfeuchtigkeit?
2. Identifizierung des Diamanten in AFM-Aufnahme, wenn noch nicht geschehen
3. Einstellen des AFM xy-Offset — Spitze sollte in der Nähe des Diamanten sein, doch nicht direkt darauf — am besten südwestlich vom Diamanten in einem Abstand von ca. 1 μm
4. Aufnahme eines Referenzbildes mit AFM (mind. $4 \times 4 \mu\text{m}$) und Konfokal (Diamant etwa in der Mitte, mind. $6 \times 6 \mu\text{m}$, 0,1 micm Auflösung (→ Konfokal i.R. schneller als AFM))
5. Notieren der Position des Diamanten konfokal (ggf. gnuplot-Ruler) ggf. muss Spitze mit Offset kurz weggefahren werden wenn sie Diamant überstrahlt (Zurückfahren nicht vergessen!!)
6. → Bestimmung von Diamantkoordinaten relativ zur Spitze (aus den konf. Aufnahmen)
7. Bestimmung der Hintergrundzählrate (ggf. mit gnuplot-Ruler im Counter festhalten)
8. Positionieren des Fokus auf Diamantkoordinaten → Bestimmung der Diamant-Countrate (sollte sich gut von HG-Countrate abheben) → Aus HG-Countrate und ND-Countrate Grenzwert festlegen (mit Ruler)

Methoden (chronologisch):

B) Methode 1 – Lithographie mit konfokalem Positionsabgleich: (basiert wie auch die nächste Methode auf der Annahme, dass AFM-Spitzenposition und Diamantposition konfokal relativ genau bestimmbar ist!)

1. Gehe in Lithographiemodus Parameter: – Static Force, lift up tip
2. Verwendung der ermittelten relativen Koordinaten für Lithographiepunkt
3. Konfokalscan während der Lithographie → Überprüfung der Spitzenposition (Diamant getroffen?) ggf. Korrektur
4. Krafteinstellung: erst geringe Kraft 20 nN von Mal zu Mal größer bis in μN Bereich
5. → 10 mal mit Lithographie drücken – gleichzeitig Kontrollieren anhand der Zählrate ob Diamant noch da
6. Diamant noch da? – Countrate auf HG zurückgegangen? → Weiter bei Teil E)
– Countrate leicht zurückgegangen aber über HG? → Diamant mglw. verschoben → Positionsupdate: erneuter Konfokalscan und weiter mit 3.
– Countrate konstant? → Erneut drücken mit anderer Kraft → 4.

C) Methode 2 – Punkt-Spektroskopie mit konfokalem Positionsabgleich: (Lokalisierung basiert auf der der Annahme, dass AFM-Spitzenposition und Diamantposition konfokal rel. genau bestimmbar ist!)

1. Gehe in Spektroskopiemodus – Parameter: Anh. A.1
2. Gehe in Static Force Modus – Approach (Achtung: z-Controller für Static Force richtig eingestellt?) – alternativ auch Dynamic Force ohne Approach möglich

3. Verwendung der ermittelten relativen Koordinaten → Spektroskopiepunkt auf die Koordinaten
4. Konfokalscan während Langzeitspektroskopie(5s), Range: 100nm → Überprüfung der Spitzenposition (Diamant getroffen?) ggf. Korrektur
5. Reichweite: Start offset: -100 bis -300nm, Range: 100nm – Range von Mal zu Mal größer bis in den 1000nm-Bereich (Anh. A.1)
6. Zeit auf 0.8 S setzten → 10 mal Drücken, gleichzeitig Kontrollieren anhand der Zählrate ob Diamant noch da
7. Diamant noch da? – Countrate auf HG zurückgegangen? → Weiter bei Teil E)
– Countrate leicht zurückgegangen aber über HG? → Diamant mglw. verschoben
→ Positionsupdate: erneuter Konfokalscan und weiter mit 3.
– Countrate konstant? → Erneut drücken mit anderer Reichweite → 4.

D) Methode 3 – Positionsbestimmung mit Linien-Spektroskopie:

1. Gehe in Spektroskopiemodus
2. Gehe in Static Force Modus – Approach (Achtung: Z-Controller für Static Force richtig eingestellt?)
3. Ziehe Spektroskopielinie über vermeintliche Position des Diamanten (ca. 8 - 16 Punkte im Abstand von je nach Spitzengröße etwa 100nm), Start offset: -300nm, Range: 400nm (Anh. A.1)
4. Ziehe Zweite Spektroskopielinie senkrecht zur Ersten, Schnittpunkt in vermeintlicher Diamantposition
5. → Auswertung: Anhand der erhaltenen Daten die Position des Diamanten ermitteln
– Setze Spektroskopiepunkt auf ermittelte Diamantposition
6. Reichweite: Start offset: -100 bis -300nm, Range: 100nm von Mal zu Mal größer bis in den 1000nm-Bereich (Anh. A.1)
7. Zeit auf 0.8 S setzten → 10 mal Drücken, gleichzeitig Kontrollieren anhand der Zählrate ob Diamant noch da
8. Diamant noch da? – Countrate auf HG zurückgegangen? → Weiter bei Teil E)
– Countrate leicht zurückgegangen aber über HG? → Diamant mglw. verschoben
→ Positionsupdate: erneuter Konfokalscan und weiter mit 3.
– Countrate konstant? → Erneut drücken mit anderer Reichweite → 6.

E) Kontrolle ob Diamant tatsächlich aufgepickt ist:

1. Countrate auf Hintergrund zurückgegangen?
2. Konfokalscan von ganzem Bereich und Vergleich mit Referenzaufnahme
3. → NV-Zentrum noch sichtbar? – evtl. verschoben?
4. AFM-Scan (Gefahr, dass Diamant wieder abfällt?) Auswertung: Diamant noch da?
– Diamant an anderer Stelle wieder aufgetaucht? → Diamant verschoben/aufgepickt und abgefallen? Veränderung der Spitzenform?
5. Opt. Spitze im REM anschauen
6. → Nächster Schritt: Absetzen auf Faser

Literaturverzeichnis

- [1] T. Heindel, C. A. Kessler, M. Rau, C. Schneider, M. Fürst, F. Hargart, W.-M. Schulz, M. Eichfelder, R. Roßbach, S. Nauwerth, M. Lerner, H. Weier, M. Jetter, M. Kamp, S. Reitzenstein, S. Höfling, P. Michler, H. Weinfurter und A. Forchel. Quantum key distribution using quantum dot single-photon emitting diodes in the red and near infrared spectral range. *New Journal of Physics*, **14**(8):083001, 2012. ISSN 1367-2630. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/14/i=8/a=083001>.
- [2] M. Fox. *Quantum Optics: An Introduction*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2006. ISBN 9780198566731. URL <http://books.google.de/books?id=Q-4dIthPuL4C>.
- [3] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda und H. Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Physical Review Letters*, **85**(2):290–293, 2000. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.290>.
- [4] S. Kilin, A. Nizovtsev, T. Maevskaya, A. Dräbenstedt und J. Wrachtrup. Spectroscopy on single N–V defect centers in diamond: tunneling of nitrogen atoms into vacancies and fluorescence spectra. *Journal of Luminescence*, **86**(3–4):201–206, April 2000. ISSN 0022-2313. doi: 10.1016/S0022-2313(00)00164-2. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231300001642>.
- [5] Y. Y. Hui, Y.-R. Chang, N. Mohan, T.-S. Lim, Y.-Y. Chen und H.-C. Chang. Polarization modulation spectroscopy of single fluorescent nanodiamonds with multiple nitrogen vacancy centers. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(10):1878–1884, February 2011. ISSN 1089-5639. doi: 10.1021/jp110761u. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp110761u>.
- [6] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin und J. R. Rabeau. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, **5**(5):345–349, 2010. URL <http://www.nature.com/nnano/journal/vaop/ncurrent/full/nnano.2010.56.html>.
- [7] V. V. Klimov und M. Ducloy. Spontaneous emission rate of an excited atom placed near a nanofiber. *Physical Review A*, **69**(1):013812, 2004. URL <http://pra.aps.org/abstract/PRA/v69/i1/e013812>.
- [8] F. Le Kien, S. D. Gupta, V. I. Balykin und K. Hakuta. Spontaneous emission of a cesium atom near a nanofiber: Efficient coupling of light to guided modes. *Physical Review A*, **72**(3):032509, 2005. URL <http://pra.aps.org/abstract/PRA/v72/i3/e032509>.

- [9] M. Fujiwara, K. Toubaru, T. Noda, H. Q. Zhao und S. Takeuchi. Highly efficient coupling of photons from nanoemitters into single-mode optical fibers. *Nano letters*, **11**(10):4362–4365, 2011. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl2024867>.
- [10] T. Schröder, M. Fujiwara, T. Noda, H.-Q. Zhao, O. Benson und S. Takeuchi. A nanodiamond-tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency. *Optics Express*, **20**(10):10490–10497, May 2012. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-20-10-10490>.
- [11] F. Petersen. In-situ nanomanipulation von einzelnen diamant nanokristallen und kopplung an das evaneszente feld einer optischen nanofaser. Master thesis, Ludwig Maximilians Universität München, 2012.
- [12] C. Binns. *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. Wiley Survival Guides in Engineering and Science. Wiley, 2010. ISBN 9781118017067. URL <http://books.google.de/books?id=3QA2n4sWGTIC>.
- [13] U. F. Keyser. *Nanolithography with an atomic force microscope: quantum point contacts, quantum dots, and quantum rings*. PhD thesis, Universität Hannover, 2002.
- [14] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **56**:930–933, Mar 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [15] L. Zitzler. *Rasterkraftmikroskopie in fluider Umgebung*. PhD thesis, Universität Ulm, 2005.
- [16] P. Eaton und P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [17] Nanosurf AG. *Nanosurf FlexAFM Operating Instructions for SPM Control Software Version 3.1*. Nanosurf AG, Schweiz, Juli 2012. Operating Instructions V3.1R0, BT03710-15.
- [18] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Academic Press. Elsevier Science, 2011. ISBN 9780123919274. URL <http://books.google.de/books?id=vgyBJbtN0coC>.
- [19] L. Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, **70**(0):125 – 169, 1997. ISSN 0001-8686. doi: 10.1016/S0001-8686(97)00003-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868697000031>.
- [20] W. Peng, Y. Hai-Jun, W. Hua-Bin, L. Hai, W. Xin-Yan, W. Ying, L. Jun-Hong, L. Bin, Z. Yi und H. Jun. Modification of AFM tips for facilitating picking-up of nanoparticles. *Chinese Physics Letters*, **25**(7):2407, 2008. URL <http://iopscience.iop.org/0256-307X/25/7/021>.

-
- [21] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. Wiley, 2012. ISBN 9780470638828. URL <http://books.google.de/books?id=aZNokv124AYC>.
- [22] O. Stukalov, C. A. Murray, A. Jacina und J. R. Dutcher. Relative humidity control for atomic force microscopes. *Review of Scientific Instruments*, 77(3):033704, 2006. doi: 10.1063/1.2182625. URL <http://link.aip.org/link/?RSI/77/033704/1>.
- [23] A. W. Schell, G. Kewes, T. Schroder, J. Wolters, T. Aichele und O. Benson. A scanning probe-based pick-and-place procedure for assembly of integrated quantum optical hybrid devices. *Review of Scientific Instruments*, 82(7):073709–073709, 2011. URL http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5970065.
- [24] S. Decossas, F. Mazen, T. Baron, G. Brémond und A. Souifi. Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication. *Nanotechnology*, 14(12):1272, 2003. URL <http://iopscience.iop.org/0957-4484/14/12/008>.
- [25] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius und L. Samuelson. Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 66(26):3627–3629, 1995. URL http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4885832.
- [26] Y.-S. Lo, N. D. Huefner, W. S. Chan, P. Dryden, B. Hagenhoff und T. P. Beebe. Organic and inorganic contamination on commercial afm cantilevers. *Langmuir*, 15(19):6522–6526, 1999. doi: 10.1021/la990371x. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la990371x>.

Erklärung

Mit der Abgabe dieser Bachelorarbeit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

München, den 28. Januar 2013

Asmus von Münchow