

# Festkörperbasierte Einzelphotonenquelle in Diamant

20. Mai 2008



# Festkörperbasierte Einzelphotonenquelle in Diamant

Diplomarbeit an der Fakultät für Physik der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

von

Jan Lich  
geboren am 26. März 1980 in München

21. Mai 2008

Erstgutachter: Prof. H. Weinfurter  
Zweitgutachter: Prof. W. Zinth

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Diamanten und ihre Eigenschaften . . . . .	9
2.1.1	Klassifikation von Diamant . . . . .	10
2.1.2	Ramanstreuung . . . . .	11
2.1.3	Punktdefekte und Farbzentren im Diamant . . . . .	13
2.1.4	Die untersuchten Farbzentren . . . . .	15
2.1.4.1	GR1-Zentrum . . . . .	15
2.1.4.2	SiV-Zentrum . . . . .	16
2.1.4.3	NV-Zentrum . . . . .	17
2.2	Ionenimplantation . . . . .	18
2.2.1	Abbremsmechanismen . . . . .	19
2.2.2	Gitterschäden im Diamant und deren Ausheilung . . . . .	23
2.3	Nichtklassisches Licht . . . . .	24
2.3.1	Korrelationsfunktion zweiter Ordnung . . . . .	24
2.3.2	Einzelphotonennachweis . . . . .	27
2.3.3	Zwei-Niveau System für Farbzentren . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>33</b>
3.1	Konfokal Mikroskop . . . . .	33
3.1.1	Prinzip . . . . .	33
3.1.2	Eigenschaften . . . . .	34
3.1.3	Unser Aufbau . . . . .	35
3.1.4	Justage . . . . .	37
3.2	Spektrometer . . . . .	38
3.3	Hanbury-Brown-Twiss Experiment . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Vakuuofen</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>46</b>
5.1	Monokristalline Diamanten . . . . .	46
5.1.1	Synthetische Herstellung . . . . .	46
5.1.2	Verwendete Proben . . . . .	46
5.1.3	Verarbeitung . . . . .	47
5.1.3.1	Implantation . . . . .	47
5.1.3.2	Ausheizen . . . . .	51

5.1.3.3	Ätzen von Graphitphasen . . . . .	52
5.2	Nanodiamanten . . . . .	52
5.2.1	Synthetische Herstellung . . . . .	52
5.2.2	Verwendete Proben . . . . .	54
5.2.3	Verarbeitung . . . . .	54
5.2.4	Siliziumoxid als Substrat . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Messungen und Diskussion</b>	<b>56</b>
6.1	Monokristalline Diamanten . . . . .	56
6.1.1	Ionenimplantierte Proben . . . . .	56
6.1.1.1	Garchinger Proben . . . . .	56
6.1.1.2	Bochumer Proben . . . . .	58
6.1.2	Suche nach leuchtstarken Farbzentren im Diamant . . . . .	63
6.1.3	Fluoreszenzlicht-Aufsammeleffizienzen im Diamant . . . . .	67
6.2	SiO <sub>2</sub> Fluoreszenzhintergrund . . . . .	69
6.3	Nanodiamanten . . . . .	73
6.3.1	Nanodiamantprobe JR128 . . . . .	74
6.3.2	Nanodiamantprobe I + II . . . . .	75
6.3.3	Diamantpulver . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>

# 1 Einleitung

Max Planck hat am 14. Dezember 1900 auf einer Sitzung der DPG das Plancksche Strahlungsgesetz vorgeschlagen. Mit der Einführung des Planckschen Wirkungsquantums und der Annahme darüber, dass Energie nur in unteilbaren Quanten (Energie-Einheiten) emittiert werden könne, legte er den Grundstein für ein neues physikalisches Weltbild.

Seither ist klar, dass man Licht mit Quanten beschreiben kann, den Photonen. Thermische und kohärente Lichtquellen, wie sie im Alltag auftreten, emittieren eine Vielzahl von Photonen, wobei auch zwei oder mehrere Photonen gleichzeitig abgestrahlt werden können. Eine Einzelphotonenquelle hingegen emittiert, wie der Begriff schon zum Ausdruck bringt, jeweils nur ein Photon pro Zeitpunkt, daher können niemals mehrere Photonen aus einer solchen Quelle gleichzeitig detektiert werden. Die Autokorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\tau)$  vom Licht, welches von einer Einzelphotonenquelle emittiert wurde, nimmt für die Zeitdifferenz  $\tau = 0$  den Wert 0 an, was nicht durch die klassische Theorie erklärt werden kann. Dieses Absinken der Korrelation wird als “Antibunching” von Photonen bezeichnet und ist eine Charakteristik aller Einzelphotonenquellen.

Dieser Effekt des “Antibunching” der Photonen wurde in den 1970er Jahren von Carmichael und Walls zum ersten Mal theoretisch behandelt [52], seither gibt es viele Experimente, um Einzelphotonenquellen im Labor zu realisieren. Hierzu existieren grundsätzlich mehrere Ansätze. Einerseits lassen sich Einzelphotonen durch die parametrische “Down-Conversion” in nichtlinearen Kristallen erzeugen [53], wobei anzumerken ist, dass diese Quellen nur in guter Näherung Einzelphotonenquellen darstellen, da sie in jedem Zeitfenster mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auch 2 oder mehr Photonen emittieren können, wie bei thermischen Lichtquellen. Andererseits kann man die Emissionseigenschaften einzelner Quantenemitter zur Einzelphotonenerzeugung nutzen. Es wurden bereits Einzelphotonenquellen mit Quantenpunkten [54, 55], Atomen [56], Ionen [57], Molekülen [58] und mit Farbzentren in Kristallen [5, 4] demonstriert. Zur Effizienzsteigerung einzelner Quantenemitter wurden unter anderem Quantenpunkte mit den optischen Plasmonen von Nanodrähten [59, 60] gekoppelt oder Atome mit einem optischen Resonator [61].

Es gibt sehr viele Anstrengungen verschiedener Arbeitsgruppen, die Entwicklung von Einzelphotonenquellen voranzutreiben, aber welche Anwendungen verspricht man sich davon? Ein wichtiges Argument ist, dass Einzelphotonenquellen es uns ermöglichen, die Quantennatur des Lichts genauer zu untersuchen. Außerdem können im Labor grundlegende Voraussagen der Quantenmechanik in Experimenten mit Einzelphotonenquellen nachgeprüft werden, wie z. B. das Komplementaritätsprinzip mit Hilfe eines Mach-Zehnder-Interferometers [2]. Nicht nur in der Grundlagenforschung ist eine Einzelphotonenquelle von großem Interesse, sondern auch für Anwendungen in der Quantenkommunikation und Quanteninformationsbearbeitung [68]. Die Informationsverarbeitung auf

Quantenebene weist für bestimmte Aufgaben einen deutlichen Vorteil gegenüber der auf klassischer Physik basierenden Technologie auf, wie z. B. der Shor-Algorithmus bei der Faktorisierung von großen Zahlen [62] oder der Grover-Algorithmus zur schnelleren Suche in Datensätzen [63]. Auf dem Gebiet der Quantenkryptographie, durch die eine abhörsichere Kommunikation zwischen zwei Parteien gewährleistet werden soll, ist eine stabile und effiziente Einzelphotonenquelle von besonderer Bedeutung. In dem häufig implementierten Protokoll BB84 [64] wird die absolute Sicherheit durch den Einsatz einer Einzelphotonenquelle garantiert.

Für den Einsatz in der praktischen Quantenkryptographie benötigt eine Einzelphotonenquelle geeignete Eigenschaften, die hier kurz aufgezählt werden sollen [2]:

- Die Quelle muss über lange Zeiträume gleichbleibend hohe Emissionsraten der Photonen aufweisen.
- Räumlich sollte die Quelle genau positionierbar und anschließend stabil sein, damit sie selektiv adressierbar ist.
- Das Licht der Quelle sollte über ein schmales Spektrum verfügen, damit die Photonen spektral übereinstimmen und Dispersion wenig Einfluß hat.
- Die Quelle sollte einen möglichst geringen Hintergrund aufweisen, damit die Abhörsicherheit gewährleistet bleibt.
- Die Photonen sollten von der Quelle deterministisch, d. h. auf Anfrage, emittiert werden, damit sie für Kryptographieanwendungen geeignet ist.
- Die Lichtquellen sollten reproduzierbar herzustellen und außerdem möglichst kostengünstig in der Anschaffung und im Betrieb sein.

Farbzentren im Diamant erfüllen einige dieser Kriterien relativ gut. Vor allem der einfache und kostengünstige Aufbau bei Raumtemperatur und die hohe Stabilität der Quantensysteme machen Farbzentren des Diamants als Einzelphotonenquelle sehr interessant.

**Ziel der Arbeit** Das Ziel dieser Arbeit ist, an der Entwicklung einer festkörperbasierenden Einzelphotonenquelle mitzuwirken, indem Farbzentren in Diamanten hergestellt und charakterisiert werden. Es handelt sich um eine Weiterführung der Arbeiten von Sonja Mayer, Christoph Braig und Chunlang Wang [3, 2, 5]. Dabei erwiesen sich NV- und SiV-Zentren als stabile Einzelphotonenquellen, die in Diamanten implementiert werden können. Die Verwendung des Diamants als Material, in welchem die Farbzentren inkorporiert sind, hat mehrere Vorteile. Die breite Bandlücke macht einen reinen Diamanten im gesamten sichtbaren Spektralbereich transparent, während das starre Diamantgitter die Punktdefekte vom Diffundieren abhält. Ein Nachteil bei der Verwendung von Diamanten ist ihr hoher Brechungsindex, aus dem ein kleiner Totalreflexionswinkel folgt und wodurch die Aufsammelleffizienz reduziert wird. Um die Totalreflexion zu vermeiden, können Nanokristalle aus Diamanten eingesetzt werden, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts sind.

In dieser Arbeit liegt das Augenmerk hauptsächlich auf der Herstellung und Untersuchung von NV- und SiV-Zentren in Diamanten. Dabei wurden einerseits einkristalline Diamanten mit Ionen implantiert, zum anderen Nanodiamanten mit intrinsischen Farbzentren untersucht. Ein besonders wichtiger Schritt in Richtung reproduzierbare Einzelphotonenquellen ist eine genaue Positionierung der zu implantierenden Ionen. In dieser Arbeit wurde ein Versuch zur Ionenimplantation eines Punktrasters durchgeführt, um die genaue Positionierbarkeit von Ionen mit einem Ionenbeschleuniger zu überprüfen. Zusätzlich werden unterschiedliche Siliziumoxidschichten untersucht, da sie das Substrat für die untersuchten Nanodiamanten darstellen.

Besonders interessant an dieser Arbeit mit Farbzentren im Diamant scheint mir die ausgeprägte Vielfalt der Experimente und der damit verbundenen Theorien zu sein. Diese Vielseitigkeit gewährt einen Einblick in mehrere Bereiche der Physik und schafft dabei wichtige Erfahrungen fürs weitere Forschen.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für den experimentellen Teil der Arbeit behandelt. Zu Beginn werden der Diamant, seine Eigenschaften und die Klassifizierung der Diamanttypen erläutert. Des Weiteren wird die Untersuchung der Ramanlinien mit Hilfe der Ramanspektroskopie beschrieben. Es folgt die Erklärung, was Fehlstellen sind und wie sich Farbzentren in Diamanten bilden können. Abschließend werden untersuchte Farbzentren vorgestellt.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die Ionenimplantation zum gezielten Einbringen von Fremdatomen in Diamant theoretisch vorgestellt. Dabei werden sowohl die Abbremsmechanismen beim Implantieren als auch die Ausheilprozesse danach genauer betrachtet.

Im dritten Teil wird die Theorie des "Nichtklassischen Lichts" mathematisch präzise aufgearbeitet. Die klassische und quantenmechanische Theorie der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung werden aufgeführt und das Messverfahren zu ihrer Bestimmung erklärt. Des Weiteren wird ein vereinfachtes Zwei-Niveau Modell für Farbzentren dargestellt, aus dem sich einige Eigenschaften der Kohärenz zweiter Ordnung ergeben.

### 2.1 Diamanten und ihre Eigenschaften

In der Arbeit werden Farbzentren im Diamant untersucht. Es sollten daher zunächst die Eigenschaften des verwendeten Materials genauer betrachtet werden. Eine Übersicht über die wesentlichen Eigenschaften des Diamants ist in Tabelle 2.1 zu finden. Die Kohlenstoffatome sind im Diamant durch  $sp^3$ -Hybridbindungen verbunden [70, 24]. Sie sind in einem kubisch flächenzentrierten (fcc) Raumbgitter angeordnet, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Diese Struktur, die auch "Diamantgitter" genannt wird, hat je Gitterplatz eine Basis aus zwei identischen Atomen auf Position  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Unter Normalbedingungen ist der Diamant in einem metastabilen Zustand, d.h. die Gitterstruktur des Diamants tendiert dazu, in den thermodynamisch stabileren Zustand des Graphitgitters überzugehen. Dieser Vorgang geschieht allerdings unter atmosphären Bedingungen sehr langsam.

Die optischen Eigenschaften des Diamanten sind in mehrerer Hinsicht besonders [71, 24]. Mit einer großen Bandlücke von 5,48 eV ist der Diamant ein Halbleiter, der in reiner Form in einem breiten spektralen Bereich transparent für elektromagnetische Strahlung ist. Außerdem hat er den höchsten Brechungsindex für Materialien, die im sichtbaren Spektrum transparent sind. Diese Eigenschaften machen Diamanten sehr interessant für den Einsatz in der Optik, z. B. als Linse.

Hinsichtlich der atomaren Dichte stellt Diamant einen Rekord auf. Zusammen mit der starken Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen ergibt sich eine außergewöhnlich hohe Bindungsenergie und folglich hat Diamant extreme mechanische Eigenschaften.

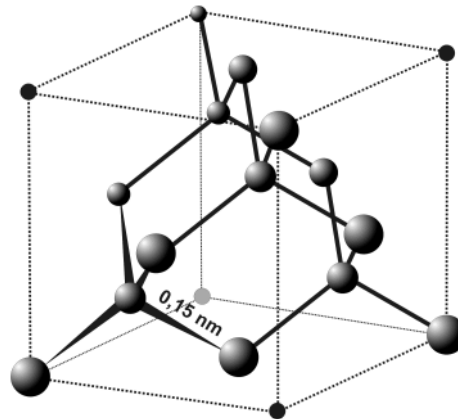


Abbildung 2.1: Diamantgitter (aus [45])

Mit einer Mohshärte von 10 ist Diamant das härteste natürlich vorkommende Material. Die Abriebfestigkeit und die Härte steigen bei stärkeren Verunreinigungen, was durch die verminderte Fehlstellenbeweglichkeit in der Nähe von fremden Atomen erklärt wird. Die ausgeprägte chemische Resistenz eines Diamanten folgt aus der hohen Bindungsenergie-dichte.

Die Wärmeleitfähigkeit von Diamant, welcher durch seine breite Bandlücke als ein sehr guter Isolator wirkt, ist etwa viermal so hoch wie die von Kupfer. In Diamant wird die Wärme nicht wie im Metall über die Elektronen transportiert, sondern über die Phononen des Kristallgitters. Durch das starre Gitter wechselwirken die Phononen untereinander weniger, daraus folgt, dass die mittlere freie Weglänge groß ist. Gitterdefekte können Phononen streuen; daher hängt die Wärmeleitfähigkeit auch von den Verunreinigungen ab.

### 2.1.1 Klassifikation von Diamant

Wegen der festen kovalenten Bindungen und der kleinen Gitterkonstante von ca. 0,36 nm haben es Fremdatome schwer, in das Gitter einzudringen. Die beiden dominanten Verunreinigungen sind Stickstoff- und Boratome, da sie beide einen kleinen Atomdurchmesser haben. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, die auf Absorption von infrarotem Licht durch Phononen basiert, kann die Konzentration der Fremdatome abgeschätzt werden. Daraus folgt die Klassifikation der Diamanten in vier Typen.

1. Typ Ia Diamant: Dieser Typ von Diamant hat die größte Konzentration an Stickstoffverunreinigungen ( $n_N \leq 3000$  ppm). Diese kommen meist in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor. Die zwei wichtigen Formen sind A- und B-Form. Die A-Form ist eine Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen; die B-Form setzt sich aus vier N-Atomen mit einer Fehlstelle im Zentrum zusammen. Aus ihnen folgen die beiden Untertypen der Ia Diamanten: IaA und IaB. Ca. 98 Prozent der natürlichen Diamanten sind in diese Kategorie einzuordnen.

mechanische Härte	90 GPa (Mohshärte 10)
thermische Leitfähigkeit	$2 \cdot 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 300 K
therm. Ausdehnungskoeffizient	$1 \cdot 10^{-6}$ bei 300 K
optische Transparenz	250 nm (UV) bis 50 $\mu\text{m}$ (FIR)
elektrischer Widerstand	$10^{13} \Omega$
Brechungsindex	2,4175 - 2,4178
chemische Reaktivität	inert
Bindungsart	4-fach kovalent ( $\text{sp}^3$ -Bindung; tetraedisch)
Gitterkonstante	0,3567 nm bei 300 K
atomare Dichte	$1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
Dichte	$3,52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Ramanfrequenz	$1332 \text{ cm}^{-1}$
Phasenumwandlung	Übergang in Graphit oberhalb 1500 °C
Schmelzpunkt	3550 °C

Tabelle 2.1: Einige Eigenschaften von Diamant [2]

2. Typ Ib Diamant: In dieser Klasse der Diamanten ist die Stickstoffverunreinigung geringer ( $n_N \leq 800$  ppm). In Ib Diamanten ersetzen die N-Atome einzelne Kohlenstoffatome am Gitterplatz. Im neutralen Zustand wirken diese als Donator mit thermischer und optischer Ionisationsenergie von 1,7 eV (entspricht 729,33 nm) und 2,2 eV (entspricht 563,57 nm)[9], daher auch die für Ib Diamanten typische gelbe Farbe. Viele synthetische Diamanten, typischerweise solche, die im HPHT-Verfahren hergestellt wurden, gehören diesem Typ an. In der Natur kommen Diamanten dieses Typs eher selten vor (ca. 0,2%).
3. Typ IIa Diamant: Bei Diamanten vom Typ IIa lässt sich die Stickstoffkonzentration nicht mehr mit Infrarotspektroskopie bestimmen. Das bedeutet eine Stickstoffverunreinigung unter 1 ppm. Dafür können IIa Diamanten sehr wohl andere Verunreinigungen enthalten. Synthetische Typ IIa Diamanten können prinzipiell die reinsten Diamanten sein, hierzu dürfen bei der Herstellung kaum intrinsische Verunreinigungen entstehen.
4. Typ IIb Diamant: In der Natur kommen diese Edelsteine sehr selten vor, sie sind ausschließlich in Südafrika zu finden. Die Diamanten dieses Typs enthalten Borfremdatome ( $n_B \leq 50$  ppm), die als Akzeptoren agieren. Der optische Übergang zwischen Valenzband und Akzeptorlevel gibt den IIb Diamanten eine leicht bläuliche Farbe.

### 2.1.2 Ramanstreuung

Wenn Licht am Kristallgitter inelastisch gestreut wird, nennt man das Ramanstreuung. Dabei ist die Energie der Gitterschwingungsmoden durch die Phononen quantisiert. Die

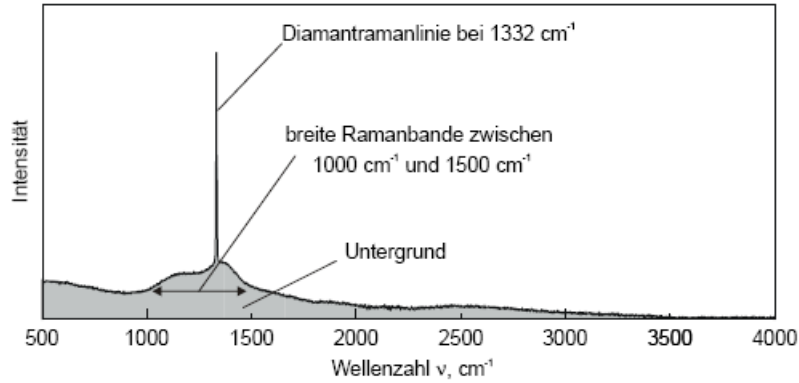


Abbildung 2.2: Ramanspektrum eines CVD Diamanten [18]

Auswahlregeln für die Ramanstreuung erster Ordnung folgen aus der Energie- und Impulserhaltung

$$\omega = \omega' \pm \Omega \quad \text{und} \quad \vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{K}. \quad (2.1)$$

Hierbei sind die Größen  $\omega$  und  $\vec{k}$  auf das einfallende und  $\omega'$  und  $\vec{k}'$  auf das gestreute Photon bezogen. Die Frequenz und der Wellenvektor des am Prozess beteiligten Phonons werden mit  $\Omega$  und  $\vec{K}$  bezeichnet. Im Kristall ist die elektronische Polarisierbarkeit von der Dehnung des Gitters abhängig, daher entsteht die Kopplung zwischen Photon und Phonon. Zu bestimmten Phononenzuständen kann die Polarisierbarkeit  $\alpha$  in eine Potenzreihe in der Phononenamplitude  $u$  entwickelt werden

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (2.2)$$

Für die zeitlichen Änderungen der Phononenamplitude gilt  $u(t) = u_0 \cos(\Omega t)$  und das einfallende elektrische Feld ist durch  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  gegeben. Daraus ergibt sich für das induzierte elektrische Dipolmoment in Näherung erster Ordnung der Potenzreihe:

$$\alpha_1 E_0 u_0 \cos(\omega t) \cos(\Omega t) = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t]. \quad (2.3)$$

Aus Gleichung 2.3 folgt, dass nach Absorption oder Emission eines Phonons der Frequenz  $\Omega$  Photonen mit der Frequenz  $\omega - \Omega$  (Stokes Ramanstreuung) bzw.  $\omega + \Omega$  (Anti-Stokes Ramanstreuung) entstehen. Die Energie des Phonons ist durch die Auswahlregel 2.1 und die Dispersionsrelation des Phonons im Kristallgitter festgelegt. Wie in Abbildung 2.2 veranschaulicht wird, zeigt die Ramanstreuung erster Ordnung ein schmales Maximum im Spektrum. Die Linienposition gibt Auskunft über die Materialeigenschaften, wie z.B. Gitterorientierung, Zusammensetzung, Verspannung und Dotierung. Deswegen wird die Ramanspektroskopie häufig zur Charakterisierung von Materialien eingesetzt.

Zur Durchführung der Ramanspektroskopie wird ein monochromatischer Laser eingesetzt, da die Frequenz  $\omega$  der Photonen genau bestimmt sein sollte. Standardmäßig wird die absolute Änderung des Wellenvektors vom Photon in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Im Diamant liegt die Ramanlinie bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$  (entspricht  $7507,6 \text{ nm}$ ). Das

Spektrum setzt sich typischerweise aus drei Anteilen zusammen: Streustrahlung von diamantartig ( $sp^3$ -) gebundenem Kohlenstoff, Streustrahlung von graphitisch ( $sp^2$ -) gebundenem Kohlenstoff und einem Untergrund. Es tritt eine breite Ramanbande zwischen ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  (entspricht  $10000\text{ nm}$ ) und  $1500\text{ cm}^{-1}$  (entspricht  $6666,7\text{ nm}$ ) auf, die in der Literatur  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff zugeordnet wird [18] und zwar den amorphen bzw. mikrokristallinen Phasen. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie lässt sich das Verhältnis der diamantartigen zu den graphitischen Bindungen messen und damit die Qualität von CVD-Diamanten bestimmen.

In dieser Arbeit werden die Farbzentren mit einem Laser angeregt, wobei bei einkristallinen Diamanten immer eine Ramanlinie im Spektrum auftritt. Die Ramanlinie kann dazu eingesetzt werden, die Intensität des Fluoreszenzlichts zu normieren, da ihre Intensität proportional zur Anregungsleistung ist.

Die zweite Ordnung der Ramanstreuung basiert auf Streuprozessen, an denen zwei Phononen beteiligt sind. Bei dieser, statistisch gesehen selteneren Form der inelastischen Streuung entsteht ein kontinuierliches Spektrum, das in dieser Arbeit nicht von Bedeutung ist.

### 2.1.3 Punktdefekte und Farbzentren im Diamant

In der Natur und selbst in der industriellen Herstellung entstehen keine hundertprozentig reinen Materialien, aber genau diese Defekte im Kristall machen einige der interessantesten Eigenschaften des Diamanten aus. Bei keinem Wachstumsprozess für kristalline Festkörper, ob synthetisch oder natürlich, kann es ausgeschlossen werden, dass die Gitterstruktur vom idealen Fall abweicht. Die lokalen Unregelmäßigkeiten im Gitter werden Punktdefekte genannt. Inhomogenitäten dieser Art erzeugen lokal eine geänderte elektronische Dichteverteilung und somit neue Energieniveaus an der Stelle des Punktdefekts. Man unterscheidet zwei Arten von Defekten: intrinsische Fehler und Fremdatome im Gitter. Viele dieser Defekte sind optisch aktiv. Die Grundidee dieser Arbeit ist es, die optisch aktiven Defekte als einzelne Quantenemitter für Photonen zu nutzen.

Die neutrale Fehlstelle im Diamanten ist ein gut untersuchter intrinsischer Gitterfehler, der bei Bestrahlung mit massebehafteten Teilchen, z.B. Ionen oder Elektronen, in großen Mengen entsteht. Nur eine geringe Anzahl Fremdatome werden in natürlichen Diamanten beobachtet, wohingegen bei den synthetischen Diamanten viele Elemente (z.B. Si, Ta, W, Ni) nachgewiesen wurden [44]. Eine noch größere Vielzahl von Elementen lässt sich auch durch einen Ionenbeschleuniger in den Diamant implantieren.

Farbzentren sind nichts anderes als Punktdefekte, die im sichtbaren Spektralbereich Photonen absorbieren und emittieren können. Wegen der breiten Bandlücke existieren im Diamanten viele unterschiedliche Farbzentren. Heute sind über 500 Farbzentren identifiziert und in der Fachliteratur aufgeführt [12, 44]. Um die Funktionsweise eines Farbzentrens schematisch zu veranschaulichen, ist in der linken Hälfte der Abbildung 2.3 ein Konfigurationskoordinaten-Diagramm abgebildet [14]. Die Elektronen der Farbzentren sind im Grundzustand näherungsweise harmonisch gebunden, dabei kann die relative Koordinate  $q$  wegen unterschiedlicher Elektronenkonfigurationen variieren. Grund- und angeregter Zustand haben vibronische Niveaus. Bei tiefen Temperaturen ist nur das tiefs-

te vibronische Niveau des Grundzustands besetzt. Wenn jetzt ein Photon absorbiert wird, findet ein Übergang in das  $n$ -te Niveau des angeregten Zustands statt. Dieser erzeugt eine Absorptionslinie bei  $E = E_0 + n\hbar\omega$ , wobei  $E_0$  die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand und  $\omega$  die Phononenfrequenz ist. "Vibronisch" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Übergang unter Phonon-Elektron-Kopplung stattfindet. Der wahrscheinlichste Übergang ist ein im Diagramm 2.3 vertikal verlaufender, von A nach B mit  $n = S$ , wobei  $S$  ein Parameter zur Beschreibung des vibronischen Zustands ist. Das Farbzentrum kann nun unter Abstrahlung von  $S$  Phononen in den Zustand C relaxieren. Anschließend zerfällt es unter Lichtemission in den Zustand D und gleich darauf in den Zustand A, dabei gibt es wiederum  $S$  Phononen ab.

Ein sehr wichtiger Übergang entsteht zwischen den Niveaus  $m = 0$  und  $n = 0$ . Das ist die Null-Phononen-Linie (im Englischen "zero-phonon line", im weiteren Text mit ZPL abgekürzt) die in Abbildung 2.3 links als Z markiert ist und rechts bei der Tieftemperaturmessung eines NV-Zentrums (aus dem Englischen: "Nitrogen-Vacancy") als deutlicher Peak zu erkennen ist. Das NV-Zentrum besteht aus einem Stickstoffatom auf einem Gitterplatz und einer benachbarten Fehlstelle. Dieser Übergang ist rein elektronisch, und prinzipiell ist die Linienbreite nur durch die Lumineszenzlebensdauer gegeben. Im realen Kristall wird die Linie durch zufällige Gitterspannungen verbreitert. Bei steigender Temperatur fangen die Übergänge zwischen vibronischen Niveaus mit gleicher, von Null verschiedener Quantenzahl immer mehr an, ihren Anteil zur Absorption und Lumineszenz beizutragen. Diese Übergänge haben eine ähnliche Energie wie die ZPL, aber sie haben eine viel größere Linienbreite, wodurch die Breite der ZPL bei wachsender Temperatur ansteigt. Die Übergänge zwischen Niveaus mit von Null verschiedener Phononenzahl  $n$  verursachen zusätzlich das breite vibronische Seitenband. Wie in Abbildung 2.3 rechts zu erkennen ist: Bei hohen Temperaturen ist die Intensität der ZPL schwach im Vergleich zu den phononischen Seitenbändern. Im Absorptions- bzw. Lumineszenzvorgang, bei dem ein Phonon in eine andere Gitterschwingungsmode transferiert wird, können im Absorptionsspektrum kürzere Wellenlängen und im Lumineszenzspektrum längere Wellenlängen gemessen werden. Daher wird das für jedes Farbzentrum charakteristische Seitenband auch zur Identifizierung eingesetzt. Die Existenz dieses vibronischen Seitenbands erlaubt eine nichtresonante Anregung eines Farbzentrums.

Die Zerfallszeit der Fluoreszenz eines Farbzentrums ist hauptsächlich durch das optische Dipolmoment gegeben. Des Weiteren kann sie durch die Existenz eines konkurrierenden nichtstrahlenden Übergangs oder durch Verspannungen im Kristallgitter beeinflusst werden [4]. Daher haben z. B. SiV Zentren (aus dem Englischen: "Silicon-Vacancy") in polykristallinen Diamantproben eine deutlich kürzere Zerfallskonstante als in einkristallinen [15].

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Farbzentren ist ihre Fähigkeit, unterschiedliche Ladungszustände einzunehmen. Verschiedene Ladungszustände können komplett unterschiedliche Spektren haben. Der negative Ladungszustand von NV Zentren hat z. B. eine ZPL bei ca. 637 nm (siehe Abbildung 2.3), während der neutrale Zustand eine ZPL von ca. 575 nm aufweist [10]. Viele Farbzentren können in derselben Diamantprobe in unterschiedlichen Ladungszuständen vorkommen [16].

Tritt im Diamant eine nicht homogene Verteilung der Punktdefekte auf, so entsteht

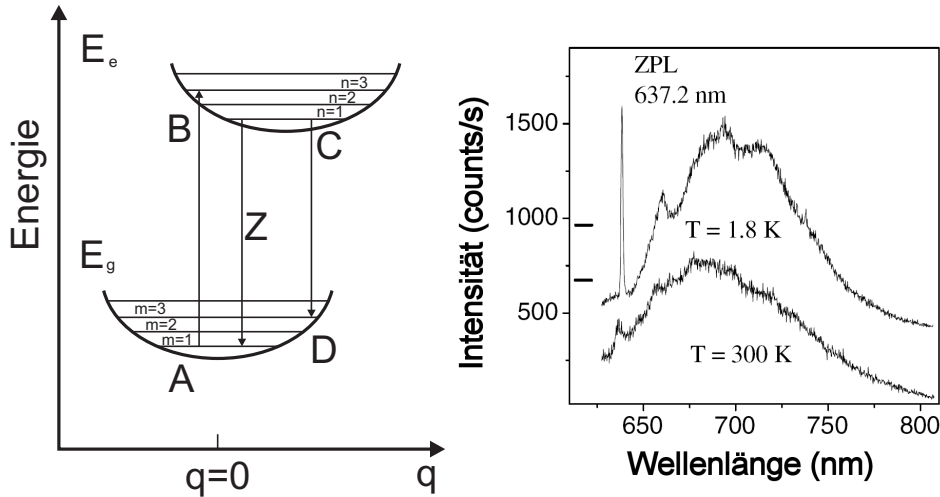


Abbildung 2.3: Links: Ein Konfigurationskoordinaten-Diagramm zeigt den elektronisch angeregten ( $E_e$ ) und Grundzustand ( $E_g$ ) mit ihren vibronischen Energieniveaus. [14] Rechts: Lumineszenzspektrum eines NV-Zentrums [13]

durch die Differenzen der chemischen Potentiale eine getriebene Diffusion. Im Fickschen Gesetz wird phänomenologisch eine Beziehung zwischen dem Fluss  $J_N$  von Defekten und dem Gradienten der Konzentration  $N$  wie folgt hergestellt [42]:

$$J_N = -D \nabla \cdot N \quad (2.4)$$

$D$  ist die Diffusionskonstante und hängt von der Temperatur ab. Sie kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Der Wert  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante und  $E_a$  steht für die Aktivierungsenergie, die ein Defekt benötigt, um aus einem lokalen Potentialminimum gehoben zu werden.  $D_0$  und  $E_a$  werden experimentell bestimmt.

## 2.1.4 Die untersuchten Farbzentren

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der in der Arbeit untersuchten Farbzentren dargestellt. Hierbei betrachten wir zuerst ein neutrales Fehlstellen-Zentrum, das als GR1-Zentrum bezeichnet wird, anschließend das Silizium-Fehlstellen-Zentrum (SiV-Zentrum) und zu guter Letzt das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (NV-Zentrum).

### 2.1.4.1 GR1-Zentrum

Das GR1 (engl.: general radiation 1) System ist ein spektroskopisches Merkmal eines Diamanten. Die neutrale Fehlstelle wurde als die Ursache für das optische Absorptionssystem

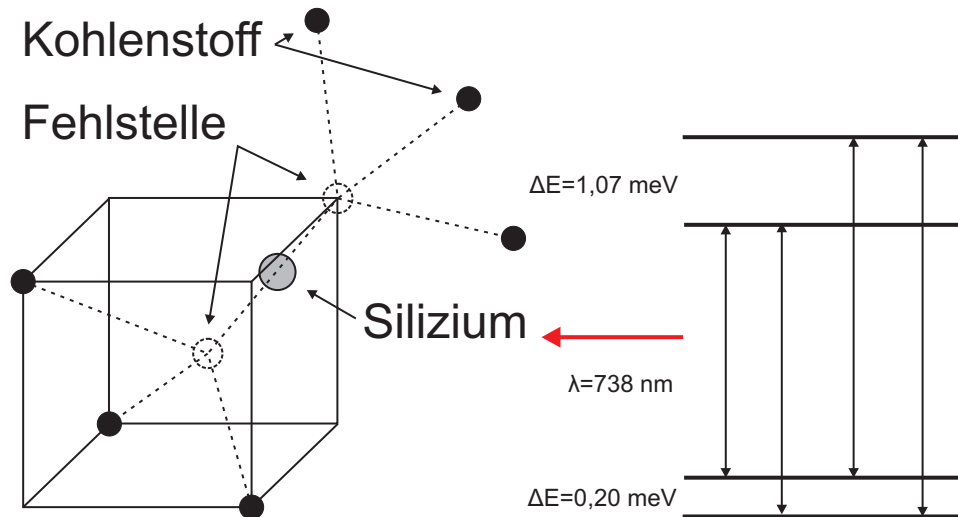


Abbildung 2.4: Modell (links) und Energieschema (rechts) eines SiV-Zentrums

GR1 identifiziert, das bei 1,673 eV (entspricht einer Linie bei ca. 741 nm) einen elektronischen Übergang hat [11]. Die Lebensdauer bei Raumtemperatur beträgt ca. 1,4 ns. Da GR1 Zentren einen starken nichtstrahlenden Übergang besitzen, liegt ihre Quanteneffizienz nur bei ca. 0,014 [44]. Wenn das optische GR1 Zentrum bei Raumtemperatur einem geeigneten Licht kürzerer Wellenlänge ausgesetzt wird, produziert es Lumineszenz mit einer Linie bei etwa 741 nm. Zusätzlich weist das GR1 Zentrum ein vibronisches Seitenband auf, welches bei fallenden Temperaturen schmaler wird [44]. Durch anisotrope Verteilung und durch Zuführung der thermischen Energie wird die Diffusion der Fehlstellen durch das Diamantgitter beschleunigt. Dabei können sich einerseits neue Farbzentren bilden, wie z. B. SiV- oder NV-Zentren, andererseits können sie aus dem Kristall hinaus diffundieren. Genau das passiert auch, wenn man eine Diamantprobe über 700 K ausheizt, da durch die erhöhte Fehlstellenmobilität viele der Fehlstellen ausheilen oder aus dem Gitter herauswandern. Nach dem Heizvorgang verschwindet die GR1-Linie, dafür entstehen meist neue Linien, die auf neue Komplexe im Diamantgitter hinweisen. Messungen hierzu werden in Abschnitt 6.1.1.1 präsentiert.

#### 2.1.4.2 SiV-Zentrum

Die Lumineszenz der "Silicon-Vacancy"-Zentren (kurz SiV-Zentren) wurden zum ersten Mal Anfang der 1980er Jahre von einer Forschergruppe beobachtet [35]. Dabei wurden zuvor mit Siliziumionen implantierte Diamanten mit Elektronen beschossen, um ein Cathodo-Luminescence-Spektrum (kurz CL-Spektrum) zu messen. Die Elektronen regen die Farbzentren an, welche wiederum mit einer relativ scharfen Linie bei 738 nm fluoreszieren. Das entspricht einer Übergangsenergie von 1,68 eV. Bei Implantation entstehen auch GR1 Zentren, die eine ZPL bei etwa 741 nm besitzen, weshalb sie leicht mit der Linie des SiV-Zentrums verwechselt werden. Mitte der 1990er Jahre wurden HPHT-Diamanten



bei 4,2 K untersucht, um durch Ausfrieren der Phononen das Energieschema des Zentrums besser zu verstehen [33]. Dabei wurden 12 Linien identifiziert, die sich drei ähnlichen Gruppen mit je vier Linien zuordnen lassen. Es wurde festgestellt, dass das Verhältnis der optischen Absorptionsraten der drei Gruppen mit dem Verhältnis der in der Natur vorkommenden Siliziumisotopenhäufigkeit ( $^{28}\text{Si} : ^{29}\text{Si} : ^{30}\text{Si} = 92,3 : 4,7 : 3,0$ ) übereinstimmt. Dieses Ergebnis war der eindeutige Beweis dafür, dass bei der Bildung von Farbzentren dieser Art Siliziumatome involviert sind. Aus den vier Linien je Gruppe kann das in Abbildung 2.4 rechts dargestellte Energieschema des Farbzentrums konstruiert werden. Da die SiV Linie erst nach Elektronenbestrahlung und anschließender Temperaturbehandlung sichtbar wurde, folgert man, dass zur Bildung der Zentren auch Fehlstellen notwendig sind. Eine theoretische Forschungsarbeit schlägt ein System aus einer Fehlstelle und einem benachbarten Siliziumatom vor [34]. Die Berechnungen ergeben, dass es für das Siliziumatom energetisch günstiger ist, auf einem Zwischengitterplatz anstatt auf einem freien Gitterplatz der Kohlenstoffatome zu verharren. Wie in Abbildung 2.4 links schematisch dargestellt, ergibt sich ein Modell, bei dem das Siliziumatom in der Mitte zwischen zwei Fehlstellen sitzt. Aus den Berechnungen zum Modell folgen neben der Dublettstruktur des Grund- und angeregten Zustands auch die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmende Übergangsenergie und Lebensdauer des angeregten Zustands. Typische Lebensdauern liegen zwischen 1 ns und 4 ns, abhängig von der Temperatur und dem Herstellungsverfahren der Diamantprobe [44].

Da die Dublettstrukturen des Grund- und angeregten Zustands nur sehr geringe Energieunterschiede aufweisen, sind ihre vier einzelnen Linien bei Raumtemperatur nicht aufzulösen. Im theoretischen Modell koppelt das Zentrum nicht direkt an das Diamantgitter und somit ist die Phononenwechselwirkung mit dem Quantenemitter relativ gering. Das resultierende Spektrum bei Raumtemperatur hat also eine scharfe ZPL mit einer spektralen Breite unterhalb von ca. 3 nm und ein sehr schwaches vibronisches Seitenband. Diese Eigenschaft, zusammen mit der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands, macht aus SiV-Zentren einen besonders interessanten Kandidaten für Einzelphotonenquellen. Eine kürzere Lebensdauer des angeregten Zustands erhöht die Repetitionsrate der Einzelphotonenquelle.

### 2.1.4.3 NV-Zentrum

In Diamant sind über 50 verschiedene Defekte, an denen Stickstoff beteiligt ist, bekannt. Ein besonders Interessanter davon, das "Nitrogen-Vacancy"-Zentrum (kurz NV-Zentrum), kann natürlich in Diamanten vorkommen, besonders in Ib Diamanten. Durch Bestrahlung und die damit verbundene Entstehung von Fehlstellen kann die Anzahl der NV-Zentren und damit die Leuchtintensität in Ib Proben erhöht werden. Ein schematisches Modell des NV-Farbzentrums ist in Abbildung 2.5 links dargestellt. Der Defekt hat eine starke Absorptionsbande bei 1,945 eV (entspricht einer Wellenlänge von ca. 637 nm) [37]. Das helle rote Fluoreszenzlicht des Farbzentrums, mit einer ZPL von 637 nm, entsteht bei einem optischen Übergang zwischen den Spin-triplet-Zuständen  $^3\text{E}$  und  $^3\text{A}$  [38]. Wenn kein magnetisches Feld vorhanden ist, spalten sich der Grundzustand um 2.88 GHz (entspricht ca.  $1,19 \cdot 10^{-2}$  meV) in ein Dublett ( $m_s = \pm 1$ ) und einen dritten Zustand ( $m_s = 0$ )

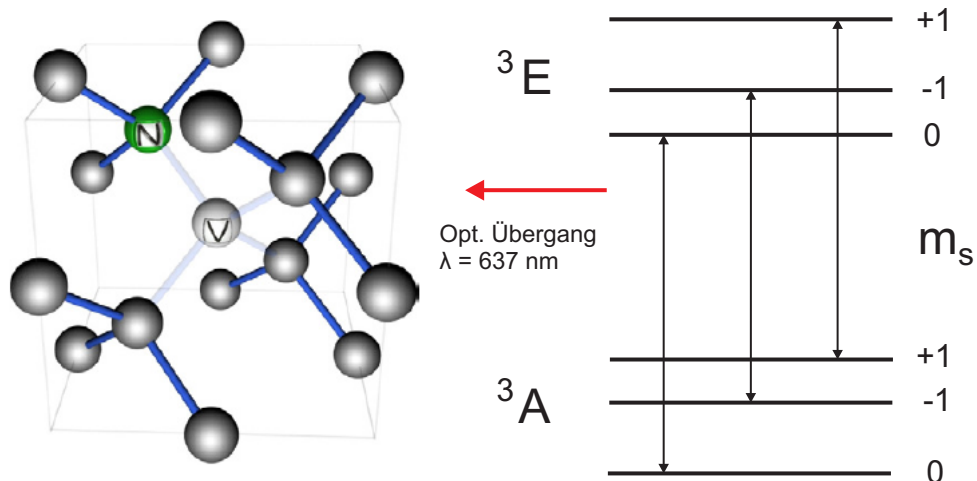


Abbildung 2.5: Modell (links) und Energieschema (rechts) eines NV-Zentrums. Hier steht N für Nitrogen (Stickstoff), V für Vacancy (Fehlstelle) und die grauen Kreise stellen Kohlenstoffatome dar. (aus [36])

auf, wie in Abbildung 2.5 rechts schematisch dargestellt ist. Das Spektrum eines NV-Zentrums besteht bei tiefen Temperaturen, wie in Abbildung 2.3 rechts zu sehen ist, aus einer scharfen ZPL und einem markanten vibronischen Seitenband. Die Quanteneffizienz des Farbzenters ist etwa 70% und die Lebenszeit des angeregten Zustands liegt bei ca. 13 ns [39]. Bei Raumtemperatur ist der Wirkungsquerschnitt der Absorption eines  ${}^3A - {}^3E$  Übergangs eines einzelnen NV-Zentrums bei zirka  $10^{-16} \text{ cm}^2$ , was relativ nahe an den Werten für typische Farbstoffmoleküle liegt.

## 2.2 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist ein Verfahren, bei dem beschleunigte Ionen in einen Festkörper eingebracht werden. Es ermöglicht die Erzeugung von Verunreinigungen in nahezu jedem Festkörper und damit die Veränderung seiner Eigenschaften. Die implantierten Ionen dringen nicht sehr tief in den Festkörper ein. Deshalb kann die Eigenschaft des Festkörpers mit diesem Verfahren nur in einer kleinen Region nahe der Oberfläche beeinflusst werden. Andererseits sind die erreichbaren Effekte genau lokalisiert. Diese Lokalität verbunden mit einer genauen Kontrolle der Ionendichte ermöglicht es, Farbzentren kontrolliert zu erzeugen. Die bei der Ionenimplantation benutzten Beschleunigungsenergien überschreiten die Bindungsenergie des Kristallgitters meist um mehrere Größenordnungen. Aus diesem Grund entstehen beim Implantieren immer erhebliche Gitterschäden. Sollten diese Defekte unerwünscht sein, müssen sie unter Aufwendung hoher Temperatur ausgeheilt werden. Im Folgenden wird einerseits genauer auf die Mechanismen beim Implantieren eingegangen und andererseits die Idee der Defektausheilung erläutert.

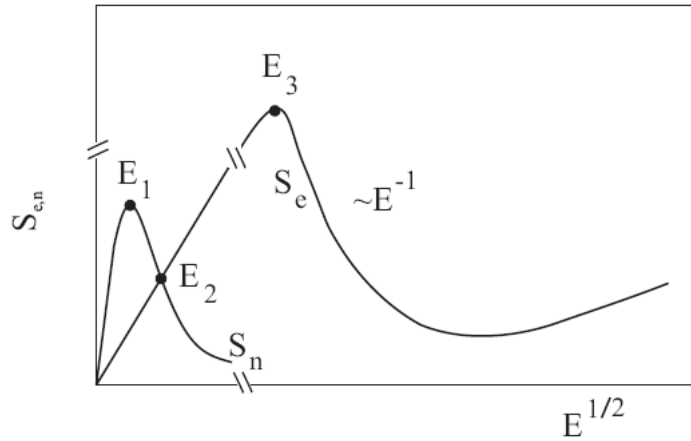


Abbildung 2.6: schematischer Verlauf der Streuquerschnitte  $S_e$  und  $S_n$  [23].

### 2.2.1 Abbremsmechanismen

Beim Eindringen eines energiereichen Ions in einen Festkörper verliert das Ion durch Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen und den Elektronen seine kinetische Energie. Der Energieverlust bestimmt die Eindringtiefe und die Anzahl der erzeugten Defekte. Lindhard, Schraff und Shiott haben im Jahr 1963 die theoretischen Grundlagen der Bremsmechanismen bei der Ionenimplantation veröffentlicht [19], ihre Arbeit ist heute als die LSS-Theorie bekannt. Diese Theorie kann die Energieverluste von Ionen in amorphen Festkörpern gut beschreiben, aber einige typische Effekte im Kristall, wie den “Channeling”-Effekt oder die Diffusion der Ionen und Fehlstellen im Gitter, werden nicht berücksichtigt. Für die Anwendung in dieser Arbeit ist dieses Rechenmodell dennoch ausreichend.

Üblicherweise werden die Energieverluste der Ionen im Targetmaterial durch Wirkungsquerschnitte ausgedrückt. Der gesamte Streuquerschnitt setzt sich aus den zwei Teilen zusammen: Streuquerschnitt  $S_e$ , der die inelastischen Stöße mit den Elektronen beschreibt, und Streuquerschnitt  $S_n$ , der die elastischen Stöße mit den Kernen beschreibt.

$$S_{ges} = S_e + S_n = -\frac{1}{N} \left( \left[ \frac{dE}{dz} \right]_e + \left[ \frac{dE}{dz} \right]_n \right) \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $N$  die Streuzentrendichte, also die Dichte der Kohlenstoffatome im Diamant,  $E$  die kinetische Energie der Ionen und  $z$  die Eindringtiefe. Die Größe  $\frac{dE}{dz}$  beschreibt die Energieverluste  $dE$  des Ions bei einer Eindringtiefe  $dz$  und wird im Englischen mit “stopping power” bezeichnet. Elektronen im Festkörper werden in der LSS-Theorie als ein freies Elektronengas betrachtet, welches von den eintreffenden Ionen gestört wird. Die Ionen verlieren ihre kinetische Energie proportional zu ihrer Geschwindigkeit wie folgt:

$$\left[ \frac{dE}{dz} \right]_e \propto E^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Dieses Modell ist nicht für hohe Energien geeignet, da hier quantenmechanische Korrekturen eingeführt werden müssen. Gute Ergebnisse kann man in diesem Bereich mit der Bethe-Bloch-Formel erzielen [43]. Zwischen Ionen und Gitteratomen wird die Coulomb-Wechselwirkung gut durch die klassische Streutheorie dargestellt. Der Streuquerschnitt bei der Rutherford-Streuung ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E^2}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin \theta)^2]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta\}^2}{[1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin \theta)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.8)$$

Hier stehen  $M_1$  und  $Z_1$  für die Massen- und die Kernladungszahl der eindringenden Ionen,  $M_2$  und  $Z_2$  respektive für das Targetmaterial. Im Falle von Diamant ist  $M_2 = 12$  und  $Z_2 = 6$ . Der Streuwinkel  $\theta$  des Ions wird im Laborsystem gemessen. Unter bestimmten Voraussetzungen müssen, wegen der in diesem Fall nicht zu vernachlässigenden Abschirmung der Elektronen, für das Coulomb-Potential neue Korrekturen eingeführt werden. In Abbildung 2.6 sind schematisch die Streuquerschnitte in Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit eingetragen. Drei wichtige Energien  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  sind der Skizze ebenfalls zu entnehmen. Im Bereich kleiner kinetischer Energien ist der Streuprozess an den Atomrümpfen des Gitters dominant, wohingegen bei großer Geschwindigkeit der Streuquerschnitt der Elektronen überwiegt. Bei  $E_1$  ist der atomare Streuquerschnitt maximal, wobei bei  $E_3$  der elektronische Streuquerschnitt dominiert. Damit ist auch die Tatsache erklärt, dass die meisten Gitterschäden am Ende des Ionenpfades entstehen. Bei der Energie  $E_2$  sind die beiden Streuquerschnitte entsprechend gleich, was beim Diamant einer kinetischen Energie von 15 keV entspricht. Sobald die Streuquerschnitte bekannt sind, kann man unter der Annahme, dass die Einzelstreuquerschnitte voneinander unabhängig sind, die Eindringtiefe  $R$  der Ionen in den Festkörper berechnen

$$R = \frac{1}{N} \int_{E_{in}}^0 \frac{dE}{S_e(E) + S_n(E)}. \quad (2.9)$$

Dabei wird von der Anfangsenergie bis Null integriert. Wie bei Streuprozessen üblich, ist die Eindringtiefe statistisch verteilt. Dies kann näherungsweise mit einer Gauß-Verteilung dargestellt werden:

$$n(z) = \frac{\phi}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(z - R_p)^2}{2\sigma_p^2}\right] \quad (2.10)$$

Die Ionendosis  $\phi$ , die Standardabweichung  $\sigma_p$  der Eindringtiefe und die mittlere Eindringtiefe  $R_p$  der Ionen bestimmen diese Gleichung [20]. Die Verteilung  $n(z)$  ermöglicht, die Eindringtiefe zu ermitteln, in der die Ionen in dem Target stecken bleiben, unter anderem auch die Tiefe mit der maximalen Konzentration an eingebauten Fremdatomen.

Um ein realistisches Bild von der Implantation zu gewinnen, haben ab den 1980er Jahren Wissenschaftler wie Biersack und seine Kollegen ein Monte-Carlo-Simulationsprogramm<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Als Basis für das Monte-Carlo Verfahren werden sehr häufig durchgeführte Zufallsexperimente verwendet. Anhand der Ergebnisse versucht man, mit Unterstützung der Wahrscheinlichkeitstheorie analytisch nicht oder nur aufwändig lösbare Probleme im mathematischem Kontext numerisch zu lösen. Gerechtfertigt wird das Verfahren dabei vor allem durch das Gesetz der großen Zahl.

TRIM (TRansport of Ions in Matter) entwickelt, das realistische Ergebnisse über die Ionenimplantation liefern kann [21, 22]. Im Programm werden einige Startwerte eingegeben, die den experimentellen Randbedingungen entsprechen sollen. Unter anderem benötigt man: die Ionenart und -energie, das Targetmaterial und dessen Dichte, Zusammensetzung und Schichtdicke. Wichtig ist auch der empirische Wert für die Verlagerungsenergie  $E_v$ , die der Energie entspricht, um ein Atom von einem Gitterpunkt zu entfernen.

Konkret berechnet das Programm den Pfad durch das Target, wobei es auch die Stöße mit einbezieht. Es wird angenommen, dass das Ziel eine homogene Atomverteilung aufweist und daher die Stöße mit den Targetatomen abhängig von der Atomart und Dichte in zufälliger Weise geschehen. Hat ein Targetatom durch einen Stoß eine Energie größer als  $E_v$  aufgenommen, wird mit der Berechnung für das Ion pausiert, und erst werden das herausgeschlagene Targetatom und dessen Wechselwirkung mit der Umgebung simuliert, bis alle Targetatome wieder in Ruhe sind. Erst jetzt wird die Rechnung für das Ion mit den neuen Werten für Gesamtenergie und Bewegungsrichtung weitergeführt, bis wieder ein statistisch ausgelöster Stoßprozess mit einem Targetatom geschieht. Diese Abfolge der Rechnungen wird so lange weitergeführt, bis das Ion seine gesamte kinetische Energie abgegeben hat. Der gleiche Vorgang wird nun sehr häufig wiederholt, um eine statistische Aussage über die dreidimensionale Verteilung der Ionen zu erhalten.

Die oben schon erwähnte Verlagerungsenergie  $E_v$  beträgt für den Diamant ca. 35 eV [24]. Hat eine Energieübertragung  $E > E_v$  auf ein Targetatom stattgefunden, wird dieses aus dem Gitter gerissen und beschleunigt. Nun treten weitere Stöße auf, bis die restliche kinetische Energie des Atoms kleiner als  $E_v$  ist, dann bleibt es bewegungsfrei als Zwischengitteratom im Festkörper. Wenn zwischen Fehlstelle und Zwischengitteratom ein gewisser Abstand überschritten wird, kann keine spontane Rekombination mehr auftreten. (siehe Abb. 2.7) Wenn die Energieübertragung  $E \gg E_v$  beträgt, wie es bei der Ionenimplantation üblich ist, dann schlagen ausgelöste Gitteratome weitere Gitterplätze frei und es treten so genannte Kollisionskaskaden wie in Abbildung 2.8 auf.

Es kommen also zwei elementare Schäden im Festkörper nach der Implantation vor: Die Fehlstellen und die Zwischengitteratome. Im Diamant können die Zwischengitter-Kohlenstoffatome ab ca. 50 K beweglich werden, wohingegen Fehlstellen frühestens ab 700 K anfangen zu diffundieren [20]. Daher entsteht in der Schicht der häufigsten Ionen Eindringtiefe ein Ungleichgewicht zwischen Zwischengitteratomen und Fehlstellen.

Zusätzlich können mit Hilfe des Programms auch andere wichtige Phänomene betrachtet werden, wie z.B. die Schäden in der Probe, Ionisation, Phononenbildung und den Verteilungsgrad der Ionen oder Fehlstellen.

In Abbildung 2.8 sind schematisch die Eindringpfade zweier unterschiedlich schwerer Ionen dargestellt. Die Ionen mit großer Masse erzeugen mehr Schäden in einer dichteren Anordnung im Target als die leichten Ionen, dafür ist die Eindringtiefe von leichten Ionen deutlich höher. Aus der vernachlässigten Rekombination von Gitteratomen und Fehlstellen folgt, dass das Computerprogramm TRIM bei der Anzahl der Gitterschäden etwas übertreibt.

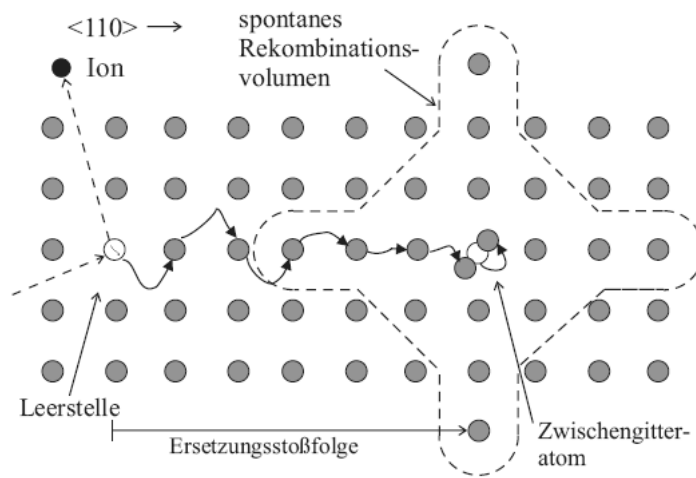


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Entstehung eines Fehlstellen-Zwischengitter-Paares [23].

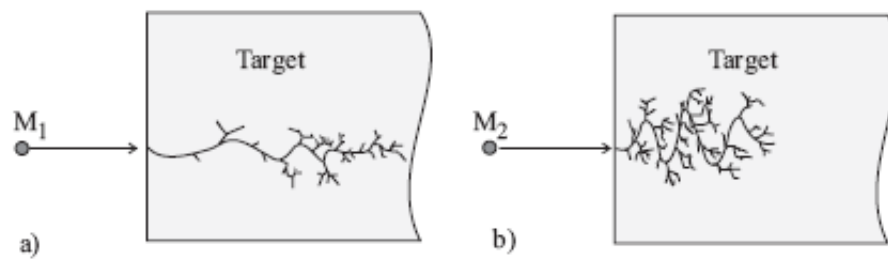


Abbildung 2.8: Schematische Ionenimplantation: a)  $M_{Ion} < M_{Target}$  (leichtes Ion) b)  $M_{Ion} > M_{Target}$  (schweres Ion) [23]

## 2.2.2 Gitterschäden im Diamant und deren Ausheilung

Die Simulation zeigt deutlich, dass es unvermeidlich ist, beim Ionenimplantieren Fehlstellen im Target zu produzieren. Hohe Temperaturen ermöglichen die Diffusion von Defekten, wodurch sie an der Oberfläche verschwinden können. Um unerwünschte Schäden im Diamant zu beseitigen, werden die implantierten Proben bei hohen Temperaturen ausgeheilt.

Die Kohlenstoffatome des Diamants sind bei Normalbedingungen metastabil mit  $sp^3$ -Bindungen aneinander gebunden, d.h. der Diamant wandelt sich nach und nach in Graphit mit  $sp^2$ -Bindungen um. Dieser Prozess dauert sehr lange unter atmosphärischen Bedingungen. Durch das Aufbrechen vieler  $sp^3$ -Bindungen, wie bei der Ionenimplantation, kann dieser Vorgang erheblich beschleunigt werden. Die kritische Schadensdichte, ab der es unmöglich wird, die Graphitisierung in einen beschädigten Diamant durch Temperaturanwendung zu stoppen bzw. zu rekonstruieren, beträgt im Diamant ca.  $10^{22}$  Fehlstellen/cm<sup>3</sup> [20]. Wenn man hohe Implantationsenergien ( $> \text{MeV}$ ) verwendet, kann die kritische Fehlstellendichte größer werden, da die Fehlstellen tiefer im Kristall entstehen und deshalb unter großem Druck stehen.

Ausheilung kann prinzipiell als die Auflösung von Nichtgleichgewichten der Defektverteilung bei Zuführung von thermischer Energie verstanden werden. Das Streben nach dem thermodynamischen Gleichgewicht ist hierbei die treibende Kraft. Die folgenden Mechanismen können auftreten, wenn sich dadurch im Kristallgitter ein günstigerer energetischer Zustand bildet [25, 26]:

- Wanderung von Defekten zu Senken (z.B. Oberflächen, Versetzungslinien oder Korngrenzen),
- Rekombination von Defekten mit anderen Zentren (z.B. Rekombination einer Leerstelle mit einem Zwischengitteratom) und
- Reaktion mit anderen Defekten und Bildung eines neuen Defekttyps (z.B. Agglomeration, Bildung von Leerstellen-Dotierungsatom-Komplexen, Bildung von Leerstellenringen und Dissoziation).

Mit einer Ratengleichung, in der die zeitliche Änderung der Defektkonzentration proportional zu einer Potenz der Defektkonzentration ist, lässt sich das Ausheilverhalten einfach beschreiben [26]:

$$\frac{dC_j}{dt} = -KC_j^\alpha \quad (2.11)$$

Hier ist  $C_j$  die Konzentration des Defekttyps  $j$ . Die Reaktionsordnung  $\alpha$  hängt von der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Partner ab und kann in komplexen Fällen auch eine gebrochene Zahl sein. Die Proportionalitätskonstante  $K$  stellt die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar und folgt allgemein dem Arrhenius-Gesetz:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

$E_a$  ist die Aktivierungsenergie für den Prozess.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante.  $K_0$  ist eine für den jeweiligen Prozess spezifische Ratenkonstante. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass höhere Temperaturen eine schnellere Ausheilung ermöglichen. Da Diamanten ab einer Temperatur von ca. 1000 K mit Sauerstoff stark reagieren und an der Luft ab knapp 1100 K zu  $\text{CO}_2$  verglühen, werden sie in speziellen Öfen geheizt. Es gibt die Möglichkeit, den Ausheizprozess in einem Schutzgas oder aber in einem Vakuum durchzuführen.

## 2.3 Nichtklassisches Licht

In diesem Abschnitt wird die Theorie hinter Einzelphotonen, deren Erzeugung und Nachweis, näher betrachtet. Im Verlauf dieses Kapitels werden die nichtklassischen Eigenschaften des Lichts aus solchen Quellen erklärt. Die wichtigen Kriterien für eine Einzelphotonenquelle sind die unterdrückte Zwei- und Mehr-Photonen-Emission, die spektrale Reinheit der abgestrahlten Photonen und die Erzeugungseffizienz der Einzelphotonen.

Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  kann zur Überprüfung der Einzelphotonenstatistik einer Lichtquelle genutzt werden. Während es in der klassischen Theorie eine untere Grenze von 1 für  $g^{(2)}(\tau)$  gibt, kann sie für Licht aus Einzelphotonenquellen den Wert von 0 annehmen. In der Quantenoptik ist die  $g^{(2)}(\tau)$  ein Standardwerkzeug zur Charakterisierung von Quantenemittern, daher wird im Folgenden genauer auf die klassische und quantenmechanische Theorie eingegangen. Für den Einzelphotonennachweis wird standardmäßig ein Hanbury-Brown-Twiss (HBT) Interferometer verwendet. Aus Messungen mit dem HBT-Interferometer lässt sich die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion einer Lichtquelle bestimmen, wie im späteren Teil quantenmechanisch genauer beschrieben wird.

Ein einfaches Modell für einen Quantenemitter ist ein Zwei-Niveau-System, welches im Verlauf dieses Kapitels behandelt wird. In Realität haben Farbzentren komplexere Energieschemata, als sie hier mit dem Modell beschrieben werden.

### 2.3.1 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, die in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle spielt, wird zur Charakterisierung der optischen Kohärenz verwendet. Kohärenz ist eine Eigenschaft von Wellen, die den Korrelationsgrad zwischen Lichtfeldern beschreibt. Der übliche Weg die Kohärenzeigenschaften von Licht zu überprüfen ist es, die Interferenzmuster zu untersuchen, die durch räumliche und zeitliche Korrelation zwischen den elektrischen Feldamplituden entstehen. Diese nennt man Kohärenz erster Ordnung. Die Intensitätskorrelationen lassen sich relativ einfach messen. Die Kohärenz zweiter Ordnung ist die Eigenschaft von Licht, in der Intensität, also der Photonenzahl zu bestimmten Zeitpunkten, zu korrelieren.

**Klassische Theorie** Um die Kohärenzeigenschaften eines Lichtfeldes zu untersuchen, führen wir die zeitliche Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ein. Sie behandelt Korrelationen zwischen dem Lichtfeld zur Zeit  $t$  und  $t + \tau$ . In der klassischen Theorie ist sie



wie folgt definiert:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle E^*(t)E^*(t + \tau)E(t)E(t + \tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2} \quad (2.13)$$

$I(t)$  ist die zeitabhängige Intensität. “ $\langle \dots \rangle$ ” ist der Erwartungswert einer Messgröße, der dem Mittelwert von sehr vielen Messungen entspricht.  $E(t)$  und  $E^*(t)$  sind die Amplitude bzw. die komplex konjugierte Amplitude des elektrischen Felds. Die Formel 2.13 ist sehr allgemein gehalten, aber man kann anhand ihrer einige Aussagen über die Werte der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung treffen. Bei häufiger Wiederholung des Versuchs gilt für die Intensitäten:

$$\langle I(t)^2 \rangle \geq \langle I(t) \rangle^2 \quad (2.14)$$

Zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  gilt für die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$ :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \geq 1 \quad (2.15)$$

Für Werte von  $\tau \neq 0$  gilt diese Relation nicht mehr, aber mit Hilfe der Cauchy-Schwarz Ungleichung kann eine Beziehung zwischen  $g^{(2)}(\tau)$  und  $g^{(2)}(0)$  hergestellt werden. In einem stationären Feld bei genügend vielen Messungen ergibt sich folgende Ungleichung für die Intensitäten:

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle \leq \langle I(t)^2 \rangle \quad (2.16)$$

Daraus folgt:

$$g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0) \quad (2.17)$$

In der klassischen Theorie kann also der Wert der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung niemals den bei  $\tau = 0$  angenommenen Wert überschreiten.

**Quantenmechanische Theorie** In der Quantenmechanik wird die klassische Größe  $I(t)I(t + \tau)$  durch einen Operator ersetzt, der eine Quantisierung des elektrischen Felds beschreibt. Die Herleitung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ist in einigen Fachbüchern der Quantenoptik standardmäßig enthalten [27]. Im Weiteren werden nur wichtige Ergebnisse in Bezug auf die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion präsentiert. Aus der Literatur entnimmt man die Definition der quantenmechanischen Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für ein stationäres Lichtfeld

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}^\dagger(t + \tau)\hat{a}(t + \tau)\hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}(t) \rangle^2}, \quad (2.18)$$

wobei  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  die quantenmechanischen Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren sind. Die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion lässt sich für  $\tau = 0$  wie folgt vereinfachen:

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle^2} \quad (2.19)$$

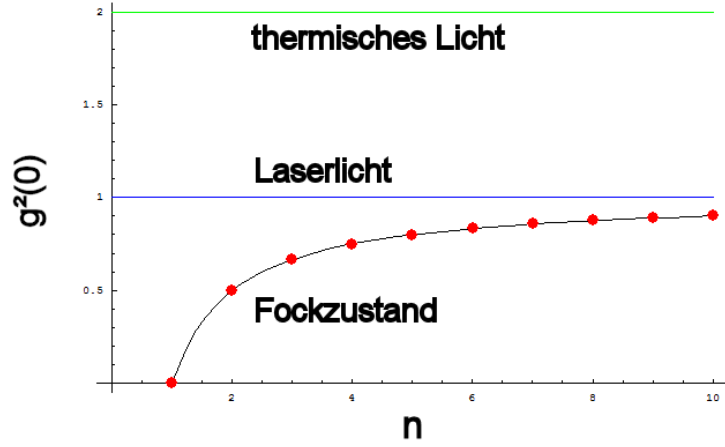


Abbildung 2.9: Kohärenz 2. Ordnung bei  $\tau = 0$  für verschiedene Lichtfelder in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl der Photonen (hier  $n \equiv \langle \hat{n} \rangle$ )

Anders als im klassischen Fall ist die Reihenfolge der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in der Quantenmechanik ausschlaggebend. Es gilt die Vertauschungsrelation:  $\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1$ . Mit dieser kann die Gleichung umgeformt werden:

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{\Delta n^2 - \langle \hat{n} \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} \quad (2.20)$$

Hierbei ist die Varianz  $\Delta n^2 = \langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2$ .

Im Folgenden werden drei Beispiele verschiedener Lichtfelder besprochen. Als erstes Beispiel betrachten wir die  $g^{(2)}(0)$ -Funktion von thermischem Licht. Im thermischen Gleichgewicht kann die Wahrscheinlichkeit  $n$  Photonen im Lichtfeld zu finden mit der Boltzmannstatistik ausgedrückt werden.

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{(1 + \bar{n})^{1+n}} \quad (2.21)$$

Hier ist  $\bar{n}$  der Erwartungswert der Photonenzahl. Die Varianz  $\Delta n^2$  kann man berechnen mit

$$\Delta n^2 = \sum_{n=0,1,\dots} P(n)n^2 - \left( \sum_{n=0,1,\dots} P(n)n \right)^2 = \bar{n} + \bar{n}^2. \quad (2.22)$$

Wenn man dieses in Gleichung 2.20 einsetzt, erhält man für  $g_{therm}^{(2)}(0) = 2$  für beliebige  $\bar{n}$ . Die Aussage dieses Wertes ist, dass die Photonen, die aufeinander folgen, starke Korrelationen aufweisen, man nennt den Effekt auch “Bunching”.

Als nächstes Beispiel betrachten wir Laserlicht. Dieses kann durch den kohärenten Zustand [27]

$$|a\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2} |\alpha|^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{(n!)^{1/2}} |n\rangle \quad (2.23)$$

dargestellt werden,  $\alpha$  ist hierbei eine komplexe Zahl und  $|n\rangle$  entspricht einem Fockzustand. Die Eigenzustände von  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  kann man als die kohärenten Zustände ansehen.

$$\hat{a}^\dagger |a\rangle = \alpha^* |a\rangle \quad \text{und} \quad \hat{a} |a\rangle = \alpha |a\rangle \quad (2.24)$$

Daraus folgt der Erwartungswert und die Varianz der Photonenzahl:

$$\langle \hat{n} \rangle = (\Delta n)^2 = |\alpha|^2 \quad (2.25)$$

Jetzt folgt aus Gleichung 2.20  $g_{laser}^{(2)}(0) = 1$  für beliebige Mittelwerte der Photonenzahlen. Dies bedeutet, dass die aufeinander folgenden Lichtquanten unabhängig voneinander sind. Thermisches und Laserlicht verletzen die klassische Grenze aus Gleichung 2.15 nicht, daher gehören sie zum klassischen Licht.

Exemplarisch betrachten wir die Werte von der  $g^{(2)}(0)$ -Funktion für einen Fockzustand  $|n\rangle$ . Aus Gleichung 2.20 ergibt sich

$$g^{(2)}(0) = \frac{n^2 - n}{n^2} = 1 - \frac{1}{n} \quad (2.26)$$

wobei  $n$  ungleich Null ist und so definiert ist, dass  $n \equiv \langle \hat{n} \rangle$ . Wenn  $n=1$ , dann nimmt  $g^{(2)}(0)$  den Wert 0 an. Dieses Ergebnis widerspricht der Untergrenze von 1 aus Gl. 2.15 für die klassische  $g^{(2)}(0)$ . Deswegen wird ein solches Lichtfeld als nichtklassisch bezeichnet. In Abbildung 2.9 werden die  $g^{(2)}(0)$ -Funktionen der drei Beispiele gezeigt. Da die  $g^{(2)}(0)$ -Funktion für alle Werte  $n > 1$  ungleich Null ist, kann man sie als Test für die Reinheit einer Einzelphotonenquelle nutzen.

Im allgemeinen Fall betrachtet man zeitabhängige Prozesse, daher werden in der  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion in Gl. 2.18 die zeitabhängigen Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren eingesetzt.

### 2.3.2 Einzelphotonennachweis

Im Abschnitt 2.3.1 wurden die Eigenschaften von verschiedenen Lichtfeldern besprochen. Dabei ist herauszuheben, dass Einzelphotonenquellen eine charakteristische Photonenzustatistik haben. Zur Identifikation von Einzelphotonenquellen nutzt man die Messung der Kohärenz zweiter Ordnung. Diese Art von Messungen wird mit Hilfe eines von Hanbury Brown und Twiss [8] entwickelten Experiments durchgeführt. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Das eingestrahlte Lichtfeld wird an einem 50/50 Strahlteiler in zwei Teile geteilt und daraufhin von den beiden Detektoren  $D_1$  und  $D_2$  registriert. Die Signale der Detektoren werden multipliziert und über längere Zeit integriert, so dass die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung rekonstruiert werden kann.

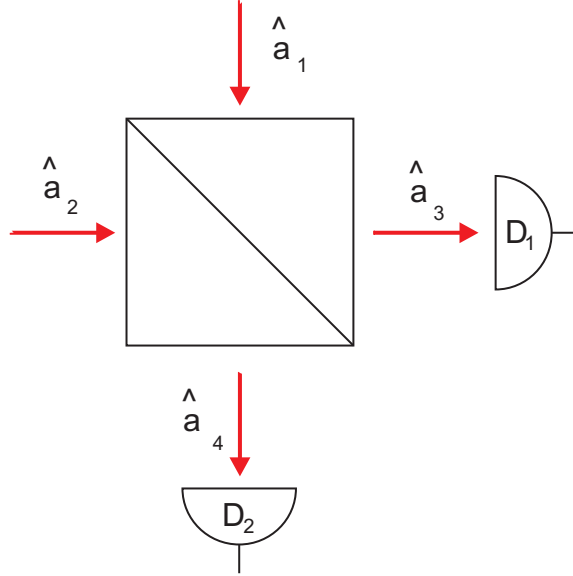


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau des Hanbury-Brown-Twiss Interferometers (HBT). Das ankommende Lichtfeld trifft auf Eingang 1, es wird nun über den Detektionsweg 3 oder 4 geleitet und anschließend in den Detektoren registriert.

Die zentrale Rolle in diesem Experiment hat der Strahlteiler, daher wird er im Folgenden quantenmechanisch genauer beschrieben. Da die Absorption von Lichtquanten, die bei jeder Detektion auftritt, mit dem Vernichtungsoperator  $\hat{a}$  zusammenhängt, werden die einzelnen Pfade des Lichts mit Vernichtungsoperatoren beschriftet. Betrachtet man einen verlustfreien Strahlteiler, so ergeben sich die Beziehungen zwischen dem Eingang und dem Ausgang wie

$$\hat{a}_3 = \mathcal{R}\hat{a}_1 + \mathcal{T}\hat{a}_2 \quad \text{und} \quad \hat{a}_4 = \mathcal{T}\hat{a}_1 + \mathcal{R}\hat{a}_2 \quad (2.27)$$

hierbei sind  $\mathcal{R}$  und  $\mathcal{T}$  die frequenzabhängigen, komplexen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten. Aus der Energieerhaltung können wichtige Eigenschaften der beiden Koeffizienten  $\mathcal{R}$  und  $\mathcal{T}$  abgeleitet werden.

$$|\mathcal{R}|^2 + |\mathcal{T}|^2 = 1 \quad \text{und} \quad \mathcal{R}\mathcal{T}^* + \mathcal{R}^*\mathcal{T} = 0 \quad (2.28)$$

Für den Ausgang gilt diese Relation auch, wie aus den beiden Gleichungen 2.27 und 2.28 mit der Vertauschungsrelation für Bosonen abgeleitet werden kann:

$$[\hat{a}_3, \hat{a}_3^\dagger] = [\mathcal{R}\hat{a}_1 + \mathcal{T}\hat{a}_2, \mathcal{R}^*\hat{a}_1^\dagger + \mathcal{T}^*\hat{a}_2^\dagger] = |\mathcal{R}|^2 + |\mathcal{T}|^2 = 1 \quad (2.29)$$

$$[\hat{a}_3, \hat{a}_4^\dagger] = [\mathcal{R}\hat{a}_1 + \mathcal{T}\hat{a}_2, \mathcal{T}^*\hat{a}_1^\dagger + \mathcal{R}^*\hat{a}_2^\dagger] = \mathcal{R}\mathcal{T}^* + \mathcal{R}^*\mathcal{T} = 0 \quad (2.30)$$

Wobei hier  $[\cdot, \cdot]$  eine Kommutatorklammer darstellt. Im Folgenden nehmen wir an, dass ein beliebiges Lichtfeld  $|\psi\rangle$  mit einem Erwartungswert  $\langle \hat{n}_1 \rangle$  der Lichtquantenanzahl auf

Eingang 1 trifft, während an Eingang 2 kein Feld, also ein Vakuumfeld anliegt. Dieser Zustand lässt sich folgendermaßen schreiben:  $|\psi\rangle_1 |0\rangle_2$ . Mit den Gleichungen 2.27 und 2.28 lassen sich die Werte für die an den beiden Ausgängen zu erwartende Photonenzahl ganz einfach berechnen:

$$\langle \hat{n}_3 \rangle = {}_2 \langle 0 | {}_1 \langle \psi | \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3 | \psi \rangle_1 | 0 \rangle_2 = {}_2 \langle 0 | {}_1 \langle \psi | | \mathcal{R} |^2 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 | 0 \rangle_2 = |\mathcal{R}|^2 \langle \hat{n}_1 \rangle \quad (2.31)$$

$$\langle \hat{n}_4 \rangle = |\mathcal{T}|^2 \langle \hat{n}_1 \rangle \quad (2.32)$$

Des Weiteren lässt sich aus den Gleichungen 2.27 und 2.28 die Korrelation der Lichtfelder zwischen den beiden Ausgängen berechnen. Der Erwartungswert des Produkts der durchschnittlichen Photonenzahl in beiden Ausgängen, wie er auch vom HBT-Aufbau gemessen wird, sieht dann wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_3 \hat{n}_4 \rangle &= \mathcal{R}^* R \mathcal{T} \mathcal{T}^* {}_1 \langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 + \mathcal{R}^* \mathcal{T} \mathcal{R}^* \mathcal{T} {}_1 \langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 \\ &= |\mathcal{R}|^2 |\mathcal{T}|^2 {}_1 \langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 \\ &= |\mathcal{R}|^2 |\mathcal{T}|^2 {}_1 \langle \psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1 | \psi \rangle_1 \end{aligned} \quad (2.33)$$

Letztendlich kann aus den Gleichungen 2.27, 2.28 und 2.33 die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für die Photonenzahl zwischen den beiden Ausgängen konstruiert werden. Sie lautet

$$g_{3,4}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{n}_3 \hat{n}_4 \rangle}{\langle \hat{n}_3 \rangle \langle \hat{n}_4 \rangle} = \frac{\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1 \rangle}{\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle^2} = g_1^{(2)}(\tau) \quad (2.34)$$

und die Indizes beziehen sich jeweils auf den Lichtpfad. Die Messung der Photonenzahlkorrelation an den beiden Ausgängen entspricht genau der Photonenzahlstatistik des einfallenden Lichtfeldes.

### 2.3.3 Zwei-Niveau System für Farbzentren

In den vorherigen Abschnitten ist die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung definiert und ihre Messung vorgestellt worden. Im Folgenden wird ein physikalisches Modell, mit dem die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion für Farbzentren beschrieben werden kann, verwendet. Dazu betrachtet man ein Zwei-Niveau System. Abbildung 2.11 links zeigt ein Energieschema, das einige Eigenschaften von Farbzentren bei Raumtemperatur gut widerspiegelt. Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand  $|1\rangle$  und dem angeregten Zustand  $|2\rangle$  beträgt  $\hbar\omega_0$ . Das Anregungslicht, meist ein Laser, hat eine Frequenz  $\omega_1$ , wobei  $\omega_1 > \omega_0$ . Wenn das System ein Anregungslichtquant absorbiert, geht es vom Grundzustand in eines der höheren Energieniveaus, aus dem es aber sehr schnell, typischerweise im Nanosekundenbereich, meist unter Phononenemission, in den Zustand  $|2\rangle$  zerfällt. Anschließend folgt eine spontane Emission in den Grundzustand, wobei Fluoreszenzlicht der Frequenz  $\omega_0$  emittiert wird. Da nur die beiden unteren Energieniveaus für den optischen Übergang wichtig sind, kann das System als ein nichtresonant anregbares Zwei-Niveau System angesehen werden.

Für die weitere modellhafte Beschreibung führen wir einige vereinfachende Grundannahmen ein:

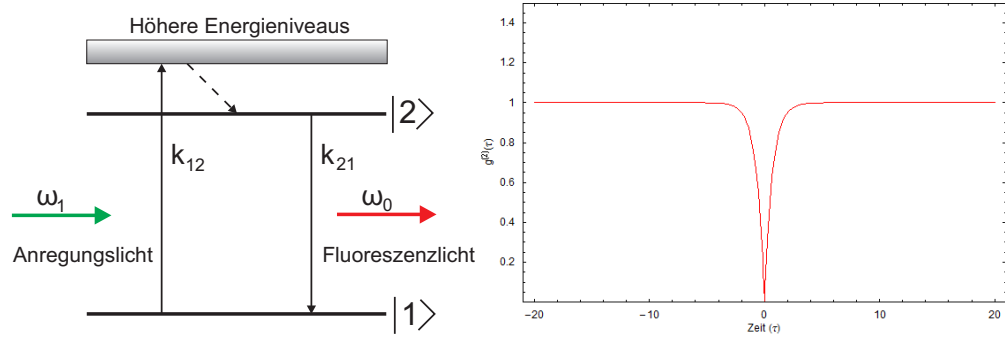


Abbildung 2.11: Links: Zwei-Niveau Energieschema für Farbzentren Rechts: theoretische  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion für Zwei-Niveau System

- Der Übergang von den höheren Niveaus zum Zustand  $|2\rangle$  hat eine vernachlässigbar kurze Abklingzeit.
- Der Pumpraten-Koeffizient  $k_{12}$  ist direkt proportional zur Anregungsleistung des Lasers
- Die Fluoreszenzrate wird durch den Koeffizient  $k_{21}$  beschrieben, dieser ist von  $k_{12}$  unabhängig, da im nichtresonanten Anregungsfall keine Kohärenz zwischen Anregung und Fluoreszenz besteht.

Die Prozesse des Zwei-Niveau Systems lassen sich nun durch eine Ratengleichung ausdrücken.

$$\frac{d\rho_2}{dt} = k_{12}\rho_1 - k_{21}\rho_2 \quad (2.35)$$

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -k_{12}\rho_1 + k_{21}\rho_2 \quad (2.36)$$

$\rho_1$  und  $\rho_2$  sind jeweils die Wahrscheinlichkeiten, dass sich das System in Zustand  $|1\rangle$  bzw.  $|2\rangle$  befindet. Mit obigen Annahmen muss also  $\rho_1 + \rho_2 = 1$  sein. Wenn das System jetzt mit einem Laser gepumpt wird, kann man davon ausgehen, dass sich nach einer gewissen systemabhängigen Zeit ein Gleichgewicht einstellt, d. h. wenn  $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_2 = 0$  erreicht ist. Löst man die Ratengleichung für den Gleichgewichtszustand, bekommt man für den Zustand  $|2\rangle$  folgende Wahrscheinlichkeit:

$$\rho_2(\infty) = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} \quad (2.37)$$

Im Weiteren entwickeln wir die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion des Fluoreszenzlichts, um die Einzelphotonenstatistik dieses Modells zu zeigen. Dazu führen wir die beiden Übergangoperatoren für das atomare Energiesystem ein:

$$\hat{\pi}^\dagger = |2\rangle \langle 1| \quad \text{und} \quad \hat{\pi} = |1\rangle \langle 2| \quad (2.38)$$

Wobei der Operator  $\hat{\pi}$  das System von Zustand  $|2\rangle$  in  $|1\rangle$  transferiert und  $\hat{\pi}^\dagger$  den entgegengesetzten Übergang zur Folge hat. Der Fachliteratur [27] ist zu entnehmen, dass der zeitabhängige Vernichtungsoperator  $\hat{a}(\vec{r}, t)$  direkt proportional zum retardierten atomaren Übergangsoperator  $\hat{\pi}(0, t - r/c)$  ist, also  $\hat{a}(\vec{r}, t) \propto \hat{\pi}(0, t - r/c)$ . Wenn zur Zeit  $t$  ein Photon in einem, mit Abstand  $r$  vom Atomsystem entfernten Detektor registriert wird, muss der atomare Übergang vom angeregten in den Grundzustand zu einem früheren Zeitpunkt  $t - r/c$  vonstatten gegangen sein. Es gilt auch:  $\hat{a}(\vec{r}, t) \propto \hat{E}^+(\vec{r}, t)$ . Daraus folgt, dass der Erwartungswert  $\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle$  gleich der Besetzungswahrscheinlichkeit von Zustand  $|2\rangle$  ist. Daher kann mit Hilfe der Gleichung 2.18 eine  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion für die atomaren Übergänge konstruiert werden

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle}{\langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle^2}, \quad (2.39)$$

wobei  $\tau$  einen positiven Wert annehmen soll. Es sei noch erwähnt, dass es im Experiment wichtig ist, über einen längeren Zeitraum zu mitteln, damit sich das atomare System und das Feld im Gleichgewichtszustand befinden und somit die feste Zeitdifferenz  $r/c$  ignoriert werden kann.

Da es sich in obiger Gleichung 2.39 um den Erwartungswert zweier Observablen zu verschiedenen Zeitpunkten handelt, verwendet man das “quantum regression theorem” [28], um die Berechnung durchzuführen. Nimmt man an, dass der Erwartungswert der Observable  $\hat{A}$  zur Zeit  $t + \tau$  mit einem Satz von Observablen  $\hat{A}_i$  zu einer früheren Zeit  $t$  wie folgt zusammenhängt

$$\langle \hat{A}(t + \tau) \rangle = \sum_i \alpha_i(\tau) \langle \hat{A}_i(t) \rangle \quad (2.40)$$

dann zeigt das “regression theorem”, dass

$$\langle \hat{B}(t) \hat{A}(t + \tau) \hat{C}(t) \rangle = \sum_i \alpha_i(\tau) \langle \hat{B}(t) \hat{A}_i(t) \hat{C}(t) \rangle \quad (2.41)$$

ist, wobei  $\hat{B}(t)$  und  $\hat{C}(t)$  beliebige Operatoren sind. Die Lösung für  $\rho_2(t + \tau)$  für ein gegebenes  $\rho_2(t)$  kann man mit der Ratengleichung berechnen

$$\rho_2(t + \tau) = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} \left[ 1 - e^{-\tau/\tau_0} \right] + \rho_2(t) e^{-\tau/\tau_0} \quad (2.42)$$

wobei

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{12} + k_{21}}. \quad (2.43)$$

Unter Verwendung des “quantum regression theorem” auf die Formel 2.42 kann Folgendes gezeigt werden,

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t + \tau) \hat{\pi}(t + \tau) \hat{\pi}(t) \rangle \\ &= \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} \left[ 1 - e^{-\tau/\tau_0} \right] \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle + e^{-\tau/\tau_0} \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \hat{\pi}(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$= \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} \left[ 1 - e^{-\tau/\tau_0} \right] \langle \hat{\pi}^\dagger(t) \hat{\pi}(t) \rangle, \quad (2.45)$$

wobei  $\langle \hat{\pi}^\dagger(t)\hat{\pi}^\dagger(t)\hat{\pi}(t)\hat{\pi}(t) \rangle = 0$  verwendet wurde. Wie oben erwähnt, kann man den Mittelwert  $\langle \hat{\pi}^\dagger(t)\hat{\pi}(t) \rangle$  als die Besetzungswahrscheinlichkeit von Zustand  $|2\rangle$  verstehen. Daher ist

$$g^{(2)}(\tau) = \rho_2(\infty) = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}}. \quad (2.46)$$

Wenn man jetzt im letzten Schritt die Gleichungen 2.45 und 2.46 in Formel 2.39 einsetzt, erhält man die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für ein getriebenes, einzelnes Zwei-Niveau Modell:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-\tau/\tau_0}. \quad (2.47)$$

In Abbildung 2.11 rechts ist die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion dargestellt. Für den Wert von  $\tau = 0$  fällt die Kohärenz zweiter Ordnung auf Null ab. Diese Eigenschaft zeigt deutlich, dass einzelne Farbzentren nicht mehr als ein Photon gleichzeitig aussenden können. Die abgestrahlten Lichtquanten haben einen typischen zeitlichen Abstand von  $\tau_0$ .



## 3 Experimenteller Aufbau

Diese Arbeit befasst sich mit der optischen Untersuchung von einzelnen Farbzentren in Diamant. Mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops können einzelne Farbzentren selektiv angeregt und untersucht werden, wenn die zu untersuchende Probe eine ausreichend niedrige Konzentration der Farbzentren aufweist. Zur weiteren Analyse wird das Fluoreszenzlicht über eine Singlemode-Glasfaser zu zwei Messaufbauten weitergeleitet. Zum einen werden in einem selbst gebauten Gitterspektrometer die Fluoreszenzspektren gemessen, und zum anderen wird in einem HBT-Aufbau die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung aufgenommen, welche uns ermöglicht, Einzelphotonenquellen zu identifizieren.

### 3.1 Konfokal Mikroskop

#### 3.1.1 Prinzip

Das Prinzip hinter einem konfokalen Mikroskop besteht darin, die Foki des Anregungsstrahls und des Aufsammelstrahls genau überlappen zu lassen. Der Einsatz von Lochblenden unterdrückt das Streulicht von lateral und axial außerhalb des Fokus liegenden Punkten, wodurch eine starke Unterdrückung des Hintergrundes erreicht wird. Konkret ist das Schema eines konfokalen Mikroskops in Abbildung 3.1 gezeigt. A und C stellen die beiden Lochblenden dar, die beide auf die Objektebene B scharf abgebildet werden. Durch A wird die Ausleuchtung des Objekts stark eingeschränkt. Durch C wird das Sichtfeld auf einen Punkt eingeschränkt. Wegen der Symmetrie des Aufbaus sind A, C und ein Punkt in B in der Brennebene der Linsen konfokal. Den Detektor (hier PMT=Photomultiplier) erreichen daher nur Photonen aus der Objektebene [46].

Bei dieser Methode wird jeweils nur das Licht von einem kleinen Bereich der zu untersuchenden Probe detektiert, weshalb für ein Gesamtbild viele Messpunkte gerastert aufgenommen werden müssen. Durch den unterdrückten Hintergrund der Punkte, die

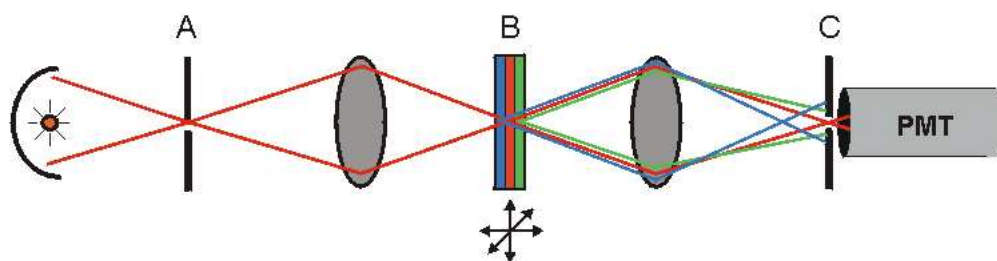


Abbildung 3.1: Schema konfokales Mikroskop [46]

nicht im Fokus liegen, steigt die Auflösung im Vergleich zu einem konventionellen Mikroskop, was durch ein von Lokusz [1] beschriebenes Prinzip verstanden werden kann. Es sagt im Wesentlichen aus, dass die Auflösung auf Kosten des Sichtfeldes erhöht werden kann. In unserem Aufbau existiert nur ein Mikroskopobjektiv als Linse, durch das der Anregungs- und Aufsammelstrahl auf die Probe fokussiert werden. Die Strahlengänge werden durch einen dichroitischen Spiegel aufgetrennt.

### 3.1.2 Eigenschaften

Eine wichtige Eigenschaft eines Mikroskops ist die optische Auflösung. Die Größe des Fokus bestimmt die Auflösung des konfokalen Mikroskops. Diese wird hauptsächlich durch die verwendete Wellenlänge des Laserlichts und durch die numerische Apertur des Objektivs bestimmt. Wenn man annimmt, das Objektiv sei eine ideale Linse mit einer Eingangsöffnung von Radius  $R$ , lässt sich der Waist (halber Durchmesser) des Gaußschen Strahls im Fokus wie folgt berechnen [3]

$$w_0 = \frac{R\lambda}{\pi w_e \tan(\sin^{-1}(NA))}, \quad (3.1)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge,  $w_e$  der Waist des Gaußschen Strahls bei der hinteren Öffnung und  $NA$  die numerische Apertur ist.

Da in der Arbeit zwei unterschiedliche konfokale Mikroskope verwendet wurden, betrachtet man die Auflösung der beiden. Im 690 nm Aufbau ist das Verhältnis  $w_e/R = 0,8$  gewählt worden. Damit erhält man einen Waist im Fokus ( $w_0$ ) von ca. 260 nm. Normalerweise wird die beugungsbegrenzte minimal auflösbare Größe eines fluoreszierenden Punktemitters durch die Halbwertsbreite (FWHM engl.: Full Width at Half Maximum) gekennzeichnet. Diese kann wie folgt aus den Werten für  $w_0$  berechnet werden:

$$FWHM = 2w_0\sqrt{2\ln 2} = 612 \text{ nm} \quad (3.2)$$

Messungen an einem einzelnen Farbzentrum ergeben eine Halbwertsbreite von  $625 \pm 25 \text{ nm}$ , was sehr gut mit den theoretischen Werten übereinstimmt [4]. Im 532 nm Aufbau ist die numerische Apertur größer und die verwendete Wellenlänge ist kürzer, daher ist auch die Auflösung etwas höher. Hier ergeben Messungen an einzelnen Farbzentren eine Halbwertsbreite von  $548 \pm 25 \text{ nm}$  [3].

Eine weitere wichtige Eigenschaft eines konfokalen Mikroskops ist die gesamte Aufsammeleffizienz, die sich aus dem Produkt der Effizienzen der Einzelteile ergibt. Es wird hier nur eine obere Grenze abgeschätzt, da wir keinen Punktstrahler mit genau bekannter Quantenausbeute zur Verfügung haben. Diamant hat einen hohen Brechungsindex von  $n_d = 2,41$ . Das hat zur Folge, dass das Aufsammeln des Fluoreszenzlichts aus einer Diamantprobe erschwert wird. Zum Ersten wird der Aufsammelraumwinkel verkleinert und zum Zweiten erzeugt die Diamant-Luft Grenzschicht eine gewisse Reflexion. Bei der spontanen Emission werden die Photonen in alle Raumrichtungen abgestrahlt, daher kann nur ein wie folgt berechneter Prozentsatz durch das Mikroskopobjektiv eingesammelt werden.

Für eine NA von 0,75 ergibt sich ein Wert von [4]:

$$\frac{1 - \cos(\sin^{-1}(NA/n_d))}{2} = 0.0248 \quad (3.3)$$

Die Reflexivität der Diamantoberfläche kann mit der Fresnel-Formel für Reflexion von senkrecht einfallenden Lichtstrahlen angenähert werden,

$$\frac{(n_a - n_d)^2}{(n_a + n_d)^2} = 0.17, \quad (3.4)$$

wobei für den Brechungsindex von Luft  $n_a = 1$  eingesetzt wurde.

Weitere Effizienzeinbußen kann man den Herstellerangaben der verwendeten Bauteile entnehmen. Im Weiteren kommt eine Auflistung von im 690 nm Aufbau verwendeten Komponenten und deren ungefähre Transmission bei 740 nm.

- Objektiv: 70%
- Dichroitische Spiegel [DICH690]: 80%
- Langpassfilter [RT830]: 40%
- Interferenzfilter [IF740](im HBT): 80%

Die Detektionseffizienz der verwendeten APDs wird auf ca 56% geschätzt [6]. Mit der Einkopplungseffizienz in die Singlemodeglasfaser von maximal ca. 70% haben wir alle wichtigen Faktoren. Das Produkt all dieser Effizienzen ergibt die gesamte Aufsammelfizienz des Aufbaus und ist in diesem Fall 0,14%. Die reale Aufsammelfizienz wird aber leicht unterhalb dieses Wertes liegen, da der Aufbau leichte optische Mängel, wie minimal falsch positionierte Komponenten oder Staub, aufweisen kann und einige Reflexivitäten von Linsen vernachlässigt wurden. Die Aufsammelfizienz des 532 nm Aufbaus liegt in etwa im gleichen Bereich.

### 3.1.3 Unser Aufbau

Die zwei verschiedenen konfokalen Mikroskope unserer Arbeitsgruppe wurden zum einen im Rahmen der Zulassungsarbeit von Sonja Meyer und zum anderen während der Doktorarbeit von Chunlang Wang aufgebaut. Das Prinzip hinter beiden Aufbauten ist dasselbe, es kommen aber unterschiedliche Anregungslaser zum Einsatz. Angefangen bei der Anregungslichtquelle bis hin zur Aufsammelglasfaser folgen wir im Weiteren exemplarisch dem optischen Pfad des 690 nm-Aufbaus, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, und erklären anschließend die Unterschiede im 532 nm Aufbau.

Zur Anregung von SiV Zentren ist die Wahl auf eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von 690 nm und einer maximalen Leistung von 30 mW im CW-Betrieb gefallen, da diese Wellenlänge gut von den SiV Zentren absorbiert wird und die Ramanlinie des Diamants möglichst nicht mit dem SiV Spektrum überlappen sollte. Das Strahlprofil der Laserdiode wird erst mit Hilfe eines anamorphen Prismenpaares von einer elliptischen auf

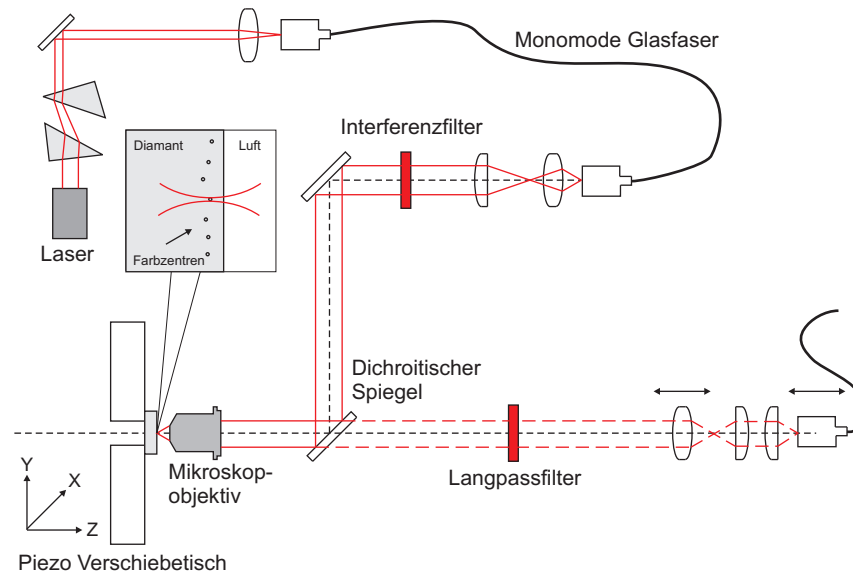


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des konfokalen Mikroskops. Die rote Linie zeigt den Strahlengang des Anregungslasers, die rot-gestreifte den des Fluoreszenzlichts.

eine annähernd runde Form gebracht, um eine optimale Einkopplung in die Glasfaser zu ermöglichen. Die Glasfasern dienen in unserem Aufbau als die oben beschriebenen Lochblenden und weisen einen Kerndurchmesser von  $4,6 \mu\text{m}$  auf. Die Glasfaser unterdrückt stark die Einkopplung von Raumlicht, wodurch der Aufbau ohne lichtschützende Aufbauten betrieben werden kann. Das Licht, das aus der Faser in der  $\text{TEM}_{00}$ -Mode kommt, wird nun mit Linsen so kollimiert, dass sein Strahldurchmesser mit der Blendengröße des Objektivs übereinstimmt. Da das Spektrum der Laserdiode nicht nur aus einer schmalen Laserlinie besteht, sondern zusätzlich aus einer möglichst zu vermeidenden breiten Hintergrundstrahlung, wird ein Interferenzfilter in den Strahlengang eingesetzt. Dieser Interferenzfilter (IF690) hat eine zentrale Wellenlänge von  $690 \text{ nm}$  und eine FWHM von  $10 \text{ nm}$  und eine maximale Transmission von  $54\%$ . Um im  $690 \text{ nm}$  Aufbau die Anregungsleistung zu kontrollieren, verändert man einfach die Einkopplung des Lichts in die Faser. Hierbei können Leistungen im Bereich von Null bis ca.  $10 \text{ mW}$  eingestellt werden.

Der kollimierte Laserstrahl wird nun an einem dichroitischen Spiegel (DICH690) reflektiert, bevor er in das Objektiv geleitet wird. Ideal wäre ein Langpassfilter mit  $45^\circ$  Einfallswinkel. Da kein solcher Langpassfilter zu Verfügung stand, wurde ein Bandpassfilter, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, mit einem Transmissionsbereich zwischen  $720 \text{ nm}$  und  $780 \text{ nm}$  verwendet.

Das verwendete Objektiv der Firma Leica wird zur Fokussierung des Lichts verwendet. Es ist auf unendlich korrigiert, hat einen Vergrößerungsfaktor von  $100$  und eine numerische Apertur von  $0,75$ . Der Arbeitsabstand beträgt  $4,7 \text{ mm}$ , was den Einsatz von Immersionslinsen ermöglicht. Die Auflösung des Objektivs ist im vorherigen Abschnitt be-

schrieben und beträgt  $625 \pm 25 \text{ nm}$ .

Die Diamantproben sollen im Fokus des Mikroskops in alle drei Raumrichtungen gescannt werden. Dazu werden die Proben auf einem Piezo Verschiebetisch von Piezosystem Jena mit einer Auflösung von ca. 2 nm und einem Scanbereich von  $80 \mu\text{m}$  angebracht. Wenn sich nun ein Farbzentrum im Fokus befindet, wird es angeregt. Teil des Fluoreszenzlichtes wird über das gleiche Objektiv aufgesammelt und durch den dichroitischen Spiegel in Richtung Aufsammelglasfaser gelenkt.

Bevor das Fluoreszenzlicht in die Glasfaser gekoppelt wird, kommt ein Langpassfilter (RT830) zum Einsatz. Dieser verhindert die Transmission des an der Oberfläche der Probe reflektierten Anregungslichts, wodurch der Streulichthintergrund reduziert wird. Die Transmissionskurve des Filters ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Letztendlich ist das Licht in die Glasfaser gekoppelt und kann so an das Spektrometer und den HBT-Aufbau weitergeleitet werden.

Im Fall des Aufbaus für NV-Zentren, deren ZPL bei 637 nm liegt, wird ein frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Da es sich hier nicht um einen Diodenlaser handelt, wird der Lichtstrahl in der TEM<sub>00</sub>-Mode mit einem runden Strahlprofil emittiert. Deshalb kommen im 532 nm Aufbau direkt nach dem Laser keine Prismen und keine Glasfaser zum Einsatz. Der weitere Verlauf ist vergleichbar mit dem 690 nm Aufbau, es werden nur andere Komponenten eingesetzt. Der verwendete dichroitische Spiegel ist für das Anregungslicht geeignet ausgewählt [3]. Im 532 nm Aufbau ist ein Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0,85, einer Vergrößerung von 60 und einem Arbeitsabstand von ca. 1 mm zum Einsatz gekommen. Die Auflösung lag, wie oben beschrieben, bei ca.  $548 \pm 25 \text{ nm}$ . Der eingesetzte Langpassfilter, der Licht mit Wellenlängen kürzer als ca. 550 nm stark reflektiert, aber Licht ab ca. 600 nm fast vollständig transmittiert, soll den Streulichthintergrund des Laserlichts unterdrücken [3]. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass im 532 nm Aufbau die z-Richtung des Translationstisches durch einen Schrittmotor mit schlechterer Auflösung realisiert wurde. Das am Ende in die Glasfaser gekoppelte Fluoreszenzlicht wird wieder an das Spektrometer bzw. das HBT weitergeleitet.

### 3.1.4 Justage

Die Aufbauten werden häufiger zur Aufsammeleffizienzmaximierung neu justiert, dazu geht man üblicherweise wie folgt vor:

1. Die optischen Komponenten, außer den Faserkopplern für Aufsammel- und Anregungsstrahl, werden ausgebaut.
2. Der Aufsammelstrahl, der mit Hilfe eines Justierlasers sichtbar wird, wird möglichst parallel zur Tischebene an einer Lochreihe des luftgelagerten Optiktisches ausgerichtet.
3. Der Anregungsarm wird genau senkrecht dazu ausgerichtet und wieder möglichst exakt in der gleichen Höhe wie der Aufsammelstrahl über der Grundplatte paral-

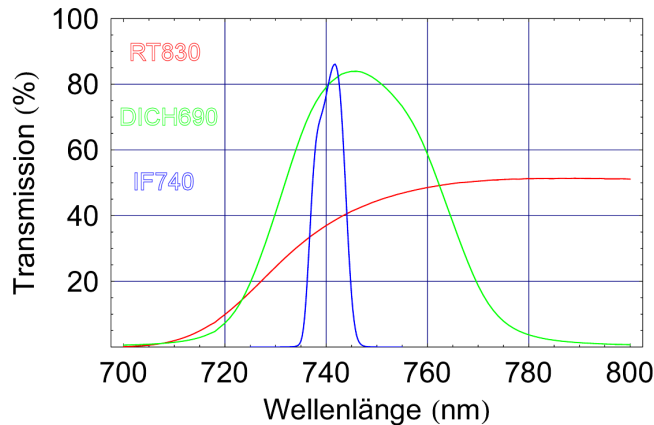


Abbildung 3.3: Transmissionskurven von im Aufbau verwendeter Filter

lel einjustiert. Die beiden Strahlengänge sollten sich nun genau in einem rechten Winkel auf der Oberfläche des dichroitischen Spiegels kreuzen.

4. Nun wird der dichroitischen Spiegel exakt in den Kreuzungspunkt der Strahlengänge positioniert, so dass sich die Justierlaserstrahlen vollständig überlappen. Üblicherweise betrachtet man den Strahlüberlapp zusätzlich in einer größeren Entfernung vom Kreuzungspunkt, um die Genauigkeit zu erhöhen. Der Spiegel wird so lange einjustiert, bis sich Aufsammel- und Anregungsstrahl auf der Oberfläche des Spiegels und auf einem ca. 2 m entfernten Bildschirm genau überlagern.
5. Jetzt werden die Linsen für die Strahldurchmesseroptimierung eingebaut und anschließend wird kontrolliert, ob die beiden Strahlengänge noch genau überlappen.
6. Schließlich wird das Objektiv eingebaut: Beide Strahlengänge müssen möglichst exakt durch die optische Achse des Objektivs verlaufen.
7. Die Filter des Aufbaus werden als letztes in die Strahlengänge platziert.
8. Eine Justageprobe wird zum Schluss in den Versuch eingespannt und die Zählraten von detektierten Photonen, also die Aufsammeleffizienz, maximiert. Dies geschieht durch die Justage an Mikrometerschrauben, die den Strahlengang durch minimale Verschiebung optischer Elemente beeinflussen können.

## 3.2 Spektrometer

Das Fluoreszenzlicht der Farbzentren, das in der Glasfaser aufgesammelt wurde, kann zur weiteren Untersuchung in das Spektrometer geleitet werden. Durch die spektrale Analyse des Lichtes können die verschiedenen Farbzentren identifiziert werden. Um die Messungen durchzuführen, wurde ein Gitterspektrometer mit Stufengitter und mit einer

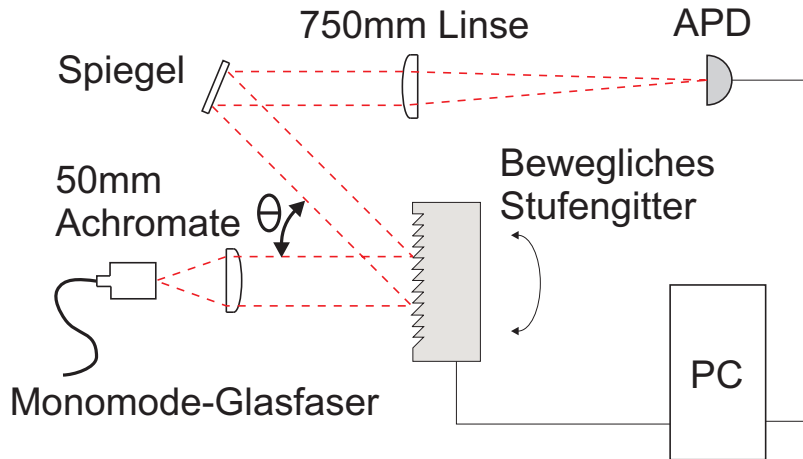


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Gitterspektrometers

Si-APD als Detektor aufgebaut. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

Das aufgesammelte Fluoreszenzlicht wird über eine Monomode-Glasfaser in das Spektrometer eingekoppelt. Nach dem Verlassen der Glasfaser wird der Lichtstrahl mit einer 50 mm Achromatlinse auf einen Strahldurchmesser von ca. 14 mm kollimiert. Es handelt sich in diesem Aufbau um ein Stufengitter, welches die Vorteile besitzt, dass der größte Teil der einfallenden Intensität in die erste Beugungsordnung reflektiert wird. Es ist in dem Wellenlängenbereich von 600 nm bis 800 nm besonders effektiv. Das Gitter hat 1200 Linien pro mm und ist auf einem Gestell montiert, das gedreht werden kann. Diese Drehung wird durch einen vom Computer gesteuerten Schrittmotor in kleinen Schritten sehr genau ausgeführt. Das reflektierte Licht erster Beugungsordnung wird im weiteren über einen Spiegel abgelenkt und durch eine 750 mm Linse auf die APD abgebildet. Die APD detektiert ankommende Photonen, deren Zählrate man in Abhängigkeit vom eingestellten Winkel aufträgt.

Eine wichtige Eigenschaft eines Spektrometers ist die spektrale Auflösung. Zwei Parameter des jeweiligen Aufbaus bestimmen das Auflösungsvermögen. Zum Ersten ist die Anzahl der Linien des Gitters, die von dem Licht bestrahlt werden, ausschlaggebend für die Auflösung. Aus dem Reyleigh Kriterium [7] lässt sich die kleinste von einem Gitter auflösbare Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  zwischen zwei scharfen Spektrallinien wie folgt berechnen,

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (3.5)$$

wobei  $\lambda$  die zu messende Wellenlänge,  $m$  die Beugungsordnung und  $N$  die Anzahl der beleuchteten Streifen ist. Die Parameter des Experiments führen zu einer Auflösung von ca. 0,44 nm bei einer Wellenlänge von 740 nm [4].

Der zweite wichtige Parameter für das Auflösungsvermögen ist die Größe der Detektorfläche. Die im Experiment verwendete APD hat einen ca. 0,5 mm großen Chip, wodurch sich mit der Brennweite der Linse zusammen ein maximal aufzulösender Win-

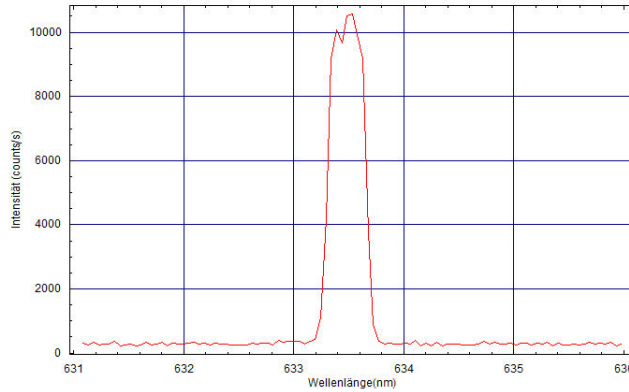


Abbildung 3.5: Spektrum des HeNe-Lasers gemessen mit dem Spektrometer

kel  $\Delta\theta$  von  $0,038^\circ$  ergibt. Für einen Gitterabstand  $d$  beschreibt folgende Formel die erste Beugungsordnung  $\lambda = d \cdot \sin \theta$ , nach welcher die minimal zu messende spektrale Breite eines monochromatischen Lasers wie folgt gegeben ist.

$$W = \frac{\Delta\lambda}{m} = d \cdot \cos \theta \Delta\theta \quad (3.6)$$

Für die Justage des Spektrometers wird ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm verwendet. Die sich aus der Rechnung ergebende spektrale Breite beträgt für diese Wellenlänge ca. 0,50 nm, was gut mit der in Abbildung 3.5 gemessenen Breite übereinstimmt. Aus dem Plateau im Spektrum kann man auf die begrenzte Größe des Detektors schließen.

Da die Spektren der in der Arbeit verwendeten Farbzentren bei Raumtemperatur eine spektrale Breite von einigen Nanometer haben, ist die Auflösung des Gitterspektrometers ausreichend für diese Messungen.

### 3.3 Hanbury-Brown-Twiss Experiment

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Korrelationsfunktion 2. Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  eine Abhängigkeit von der Photonenzahlverteilung  $n_p(\tau)$  aufweist [2]. Man beachte die Definition

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\langle \hat{a}_1^\dagger(t) \hat{a}_2^\dagger(t+\tau) \hat{a}_2(t+\tau) \hat{a}_1(t) \rangle}{\langle \hat{a}_1^\dagger(t) \hat{a}_1(t) \rangle \langle \hat{a}_2^\dagger(t+\tau) \hat{a}_2(t+\tau) \rangle} \quad (3.7)$$

wobei die Indizes 1 und 2 je einen Detektoren repräsentieren [27]. Man kann diesen Ausdruck als eine auf die Zählrate normierte bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_c(t+\tau | t)$  für ein Stop-Photon zur Zeit  $t+\tau$ , falls zum Zeitpunkt  $t$  ein Start-Photon nachgewiesen wurde, auffassen. Dabei erhält man

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{P_c(t+\tau | t)}{\alpha_2 S_2 \langle \hat{a}_2^\dagger(t+\tau) \hat{a}_2(t+\tau) \rangle} \text{ mit } \alpha_2 S_2 \langle \hat{a}_2^\dagger(t+\tau) \hat{a}_2(t+\tau) \rangle \equiv r_2 \quad (3.8)$$



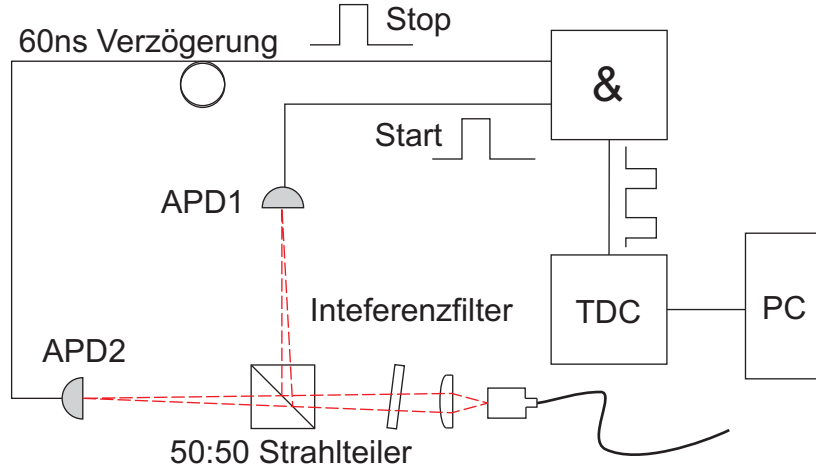


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des HBT-Experiments

hierbei beschreiben  $\alpha_2$  die Detektoreffizienz und  $S_2$  die Detektorfläche des Stop-Detektors, also von APD2. Des Weiteren gilt für die Zahl der Paarereignisse  $n_p(\tau)$  mit Zeitdifferenz  $\tau$

$$n_p(\tau) = N_1 \cdot \Delta\tau \cdot P_c(t + \tau | t), \quad (3.9)$$

wenn  $N_1$  die Anzahl der Start-Photonen in Detektor 1 beziffert und das Produkt  $\Delta\tau \cdot P_c(t + \tau | t)$  die Wahrscheinlichkeit für ein Stop-Photon im zweiten Detektor innerhalb eines kleinen Zeitintervalls  $\Delta\tau$  um  $\tau$  herum darstellt. Aus den Gleichungen 3.8 und 3.9 erhält man

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{n_p(\tau)}{N_1 \cdot \Delta\tau \cdot r_2}, \quad (3.10)$$

oder mit  $N_1 = r_1 \cdot T_{int}$ , wobei  $T_{int}$  die gesamte Integrationszeit ist, erhält man

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{n_p(\tau)}{r_1 \cdot r_2 \cdot \Delta\tau \cdot T_{int}}, \text{ wenn } \frac{1}{r_i} \gg \tau_0. \quad (3.11)$$

An dieser Formel erkennt man, dass sich die  $g^{(2)}$ -Funktion aus Parametern zusammensetzt, die experimentell einfach zu bestimmen sind. Dies gilt jedoch nur unter der in Gleichung 3.11 aufgezeigten Voraussetzung, dass die inverse Zählrate  $r_i^{-1}$  viel größer als die charakteristische Zeitkonstante  $\tau_0$  ist. Mathematisch bedeutet diese Vorbedingung, dass die einzelnen Photonenpaarereignisse voneinander stochastisch unabhängig sind. Bei den im Versuch auftretenden Zählraten bei Farbzentren von deutlich unter  $10^5 \text{ s}^{-1}$  und Zeitkonstanten  $\tau_0$  von einigen Nanosekunden wird die Bedingung gut erfüllt.

R. Hanbury Brown und R.Q. Twiss veröffentlichten 1956 [8] ein Experiment, mit dem die Intensitätskorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\tau)$  verschiedener Lichtquellen vermessen werden kann. Im Fachjargon wird dieser Aufbau, der in Abbildung 3.6 in der hier verwendeten Ausführung dargestellt ist, nach ihnen benannt und zwar "HBT". Ursprünglich war das HBT-Experiment zur Bestimmung von Sternendurchmessern entwickelt worden, heute

dient es häufig zur Bestimmung einer Photonenkorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\tau)$ . Das Funktionsprinzip dahinter ist denkbar einfach. Da man Photonen als unteilbare Quantenteilchen beschreiben kann, können sie, wenn sie auf einen Strahlteiler treffen, entweder transmittieren oder abgelenkt werden.

Im verwendeten Aufbau werden die Fluoreszenzphotonen des Farbzentrums über eine Singlemode-Glasfaser in das HBT eingekoppelt. Ein im Strahlengang platzierter 50/50 Strahlteiler lenkt jedes ankommende Photon zufällig entweder auf APD1 oder auf APD2. Dort können die Photonen detektiert werden. Pro Einzelmessung erzeugt die Detektion eines Photons in Detektor 1 ein Startsignal, und eine Detektion im Detektor 2 liefert ein Stoppsignal. Die Zeitdifferenz  $\tau$  zwischen Start- und Stoppsignal wird registriert, und durch mehrfache Wiederholung des Versuchs kann ein Histogramm der Photonenpaarereignisse  $n_p(\tau)$  zusammengestellt werden. Um die  $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion auch bei negativen Zeitdifferenzen messen zu können, wird das Stoppsignal, mit Hilfe eines Verlängerungskabels, um ca 60ns verzögert.

Wegen der geringen Intensität von einzelnen Quantenemittern dauern die Messungen der  $g^{(2)}$ -Funktion für gewöhnlich sehr lange, daher ist es elementar, dass sich die Probe während der Messung, die bis zu einigen Stunden dauern kann, nicht aus dem ca. 0,5  $\mu\text{m}$  großen Fokus herausbewegt. In der Praxis wird die Messung aus mehreren kürzeren Messungen von üblicherweise 20 oder 40 Minuten Dauer zusammengesetzt und zwischen den Messungen wird der Fokus wieder auf das Maximum des Quantenemitters einjustiert, um die Zählrate möglichst konstant zu halten. Die Messdaten werden anschließend ausgewertet.

Für die Messungen der Kohärenz 2. Ordnung an SiV-Zentren kann ein Interferenzfilter (IF740) in den HBT-Aufbau eingefügt werden, um den Fluoreszenzhintergrund herauszufiltern. Der Intefferenzfilter wird im Experiment unter einem Winkel von ca.  $85^\circ$  zum Strahlengang angeordnet, um einen Nebensignaleffekt zwischen den Detektoren zu vermeiden. Die Transmissionskurve der IF740 ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

## 4 Vakuumofen

Bei der Ionenimplantation entstehen im Diamant immer Defekte des Kristallgitters, die teilweise unerwünschte Nebeneffekte mit sich bringen. Bei Raumtemperatur heilen diese Fehlstellen gar nicht oder nur sehr langsam aus, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde. An der Luft kann ein Diamant oberhalb von 800 °C zu Kohlendioxid verglühen. Daher wird für die Arbeit ein selbstgebauter Vakuumofen verwendet, in dem unter Ausschluss von Sauerstoff hohe Temperaturen erreichbar sind.

Eine weitere wichtige Anwendung des Vakuumpofens ist die Herstellung von Farbzentren. Einige Farbzentren bilden sich nicht direkt nach der Implantation. Erst müssen die Diamantproben ausgeheizt werden, damit sich bestimmte Farbzentren im Diamantgitter bilden können.

Im Rahmen der Zulassungsarbeit von Johannes Schachaneder [69] wurde ein Vakuumofen zur thermischen Behandlung von Diamantproben nach der Ionenimplantation gebaut. Der ursprüngliche Aufbau beinhaltete ein kleines mit Tantaldraht umwickeltes Keramikrohr. Dieses war mit einem zylinderförmigen Tantalblech umgeben, welches als Hitzeschild diente. An der Innenwand der Vakuumkammer diente handelsübliche Aluminiumfolie als Reflektor.

Dieser Ofen wies jedoch einige Mängel auf. Unter anderem wurden beim damaligen Aufbau die Tantalheizspirale und das Tantalhitzeschild nach wenigen Anwendungen so spröde, dass sie regelmäßig zerbrachen und ersetzt werden mussten. Des Weiteren waren die elektrischen Isolationen der Stromzufuhr und des Thermofühlers an der Aluminium-Grundplatte aus PVC gearbeitet, welches die im Betrieb vorherrschenden Temperaturen nicht unbeschadet überstand. Teilweise schmolzen die dünnen Drähte der Thermofühler, wenn sie direkt mit der Heizspirale in Berührung kamen. Die Probenentnahme aus dem Keramikrohr gestaltete sich teilweise schwierig, wodurch vereinzelt Proben verloren gegangen sind.

Es wurde eine neue Methode gesucht, die Proben auf hohe Temperaturen zu bringen, ohne öfters Komponenten des Aufbau austauschen zu müssen. Hierbei ist die Wahl auf eine Keramikheizplatte der Firma "Momentive Performenc Materials Quartz, Inc" gefallen, die 2 cm mal 3 cm groß ist. Sie besteht aus einer mit Keramik ummantelten Graphitheizwendel, die laut Hersteller einen Widerstand von 9,4  $\Omega$  aufweist. Die Vorteile einer Keramikheizplatte sind einerseits die Robustheit und andererseits die gute Positionierbarkeit der Proben auf der Oberfläche. Der schematische Aufbau des modifizierten Vakuumofens ist in Abbildung 4.1 gezeigt, wobei die dargestellte Heizplatte erst nachträglich eingebaut wurde.

Nach Einbau der Heizplatte entstanden neue Probleme, die hier kurz besprochen werden sollen. Mit dem alten Netzteil, das für Spannungen von 0-30V und Ströme bis 5 A spezifiziert war, erreichte man nur Temperaturen von knapp 520 °C. Nachdem ein neues

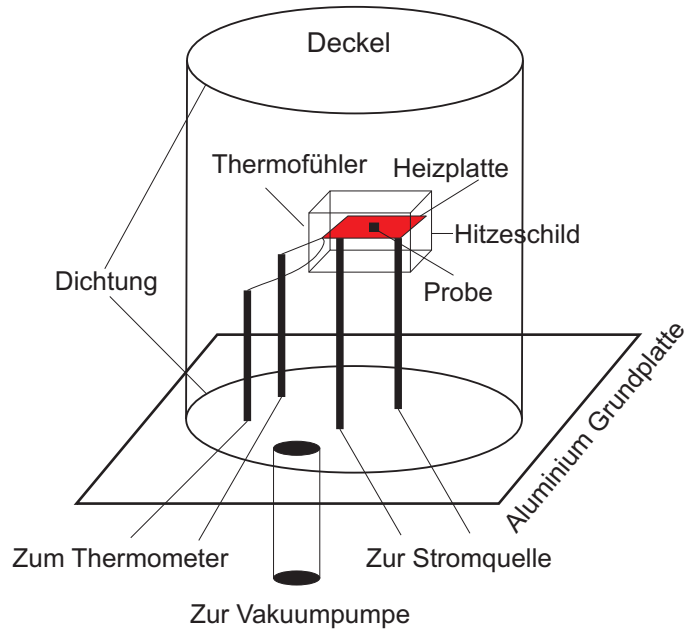


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Vakuumofens

Netzteil, mit Spannungen von 0-40V und Strömen bis 10 A, zur Verfügung stand, wurden Temperaturen von über 1000 °C erreicht. Beim ersten Aufbau wurden Edeltstahlgewindestangen zur Stromzufuhr verwendet. Eine der beiden Stangen schmolz bei einem Heizversuch. Deshalb wurden Tantalgewindestangen eingebaut, die die hohen Temperaturen problemlos überstehen. Diese hohen Temperaturen hatten auch zur Folge, dass die PVC Isolationen, die zuvor nur leicht durch die Hitze beschädigt wurden, nun Blasenbildung und Verfärbungen aufwiesen. Zusätzlich wurde bemerkt, dass ab höheren Temperaturen der Druck stark abfiel, was auf einen Ausgasungsprozess hinweist. Wir vermuten, dass das PVC daran beteiligt war. Es wurde mehrmals festgestellt, dass die Aluminiumfolie an der Innenwand der Vakuumkammer an den Stellen nah der Heizplatte Hitzeschäden aufwies. Ein weiteres Problem war die Bildung einer Patina innerhalb der Probenkammer nach vorherigen Ausgasprozessen. Dabei legte sich ein dünner gräulicher Schleier über viele Komponenten und die Probe, wodurch auf dem Diamanten ein starker Fluoreszenzhintergrund entstand, der keine Messung von Farbzentren mehr zuließ. Letztendlich war auch der damals eingesetzte Standard-Thermofühler vom Typ K, der aus NiCr-Ni Verbindung besteht, nicht für diese Temperaturen geeignet.

Im Folgenden werden die Lösungen der Probleme und der aktuelle Stand des Vakuumofenaufbaus und dessen Komponenten beschrieben. Siehe auch Abbildung 4.1. Die Grundplatte ergibt das Fundament für den Aufbau, an dem einige Einzelteile angebracht werden. Es existieren je zwei Edeltstahlgewindestangen für den Heizstrom und für die Thermospannung, die durch die Grundplatte führen. Die stromführenden Gewindestangen wurden im neuen Aufbau durch Tantalgewindestangen ersetzt. Wie oben erwähnt, müssen diese Leiterkanäle von der Platte elektrisch isoliert sein. Dazu wurde das PVC

des alten Aufbaus durch hitzebeständige “Macor” Keramik ersetzt. Des Weiteren ist noch eine Edelstahlgewindestange als Halterung des Hitzeschildes in die Grundplatte eingelassen. Am Boden der Grundplatte existiert eine Öffnung, an welche über geeignete Metallrohre und -schläuche die Vakuumpumpe angeschlossen werden kann. Die zweistufige Drehschieber-Vakuumpumpe, “Trivac”, ist von der Firma Leybold. Innerhalb des Rohr-/Schlauchsystems werden zusätzlich über T-Stücke eine Drucksonde, der Firma Varian, und ein Auslassventil installiert. Als abnehmbare Vakuumkammer dient ein Edelstahlzylinder, der ca. 20 cm hoch und ca. 10 cm im Durchmesser ist und durch mehrere Schrauben auf einen Dichtungsring und die Grundplatte gepresst und somit abgedichtet wird. In diesem Aufbau werden Drücke von ca.  $10^{-3}$  Torr erreicht. Das Herzstück des Aufbaus ist die neue Keramikheizplatte. Bei ihr besteht die Möglichkeit, den Thermofühler direkt in ein vorgesehene kleines Loch an einer dünnen Seitenfläche zu platzieren. Dadurch ist der Thermofühler einerseits stabil befestigt und andererseits kann die Temperatur in direkter Nähe zur Probe festgestellt werden. Durch die Heizplatte fließt ein Strom von bis zu 8,5 A bei knapp 40 V, wobei sie eine Temperatur von bis zu ca. 1200 °C erreichen kann. Wie aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz für die abgestrahlte thermische Leistung von Schwarzkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur T zu erkennen ist,

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (4.1)$$

verhält sich die abgestrahlte Leistung P proportional zur vierten Potenz der Temperatur, wobei  $\sigma$  die Stefan-Boltzmann-Konstante und A die Fläche der Körpers darstellen. Daraus folgt, dass eine erhebliche Energiemenge, die bei höheren Temperaturen steigt, in Form von Wärmestrahlung in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird. Man versucht nun durch den Einsatz eines Hitzeschildes das Volumen zu begrenzen, in welchem sich ein Großteil der Wärmestrahlung befindet. Aus diesem Grund wird direkt um die Keramikplatte ein Hitzeschild aus Molybdän angebracht, welches einen großen Teil der abgestrahlten Leistung reflektiert und in einem möglichst kleinen Raumbereich um die Heizplatte und somit die Probe herum konzentriert. Molybdän hat einen sehr hohen Schmelzpunkt von 2623 °C und hat bessere Reflexionseigenschaften als die zuvor verwendete Tantalfolie. Des Weiteren ist noch ein zweites Hitzeschild am inneren Rand des Zylinders angebracht, welches aus einem dünnen Edelstahlblech besteht. Dieses soll neben der Wärmereflexion vor allem die Dichtungen vor zu hoher Temperatur schützen. Um die genauen Temperaturen in der Vakuumkammer messen zu können, verwenden wir einen Typ R Thermofühler, der aus einer Platin-Rhodium Legierung besteht und für Temperaturen bis 1600 °C ausgelegt ist. Mit dem experimentellen Aufbau wird eine Temperatur von bis zu 1200 °C erreicht, die für den Ausheizprozess für mehrere Minuten aufrecht erhalten werden kann.

# 5 Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die untersuchten Proben und ihre Herstellung beschrieben. Es wird zuerst über monokristalline Diamanten gesprochen. Anschließend werden Diamantnanokristalle, auch Nanodiamanten genannt, behandelt. Jeweils wird knapp über das synthetische Herstellungsverfahren gesprochen, um anschließend auf die verwendeten Proben einzugehen. Am Ende jedes Abschnitts wird im Punkt "Verarbeitung" die weiter Vorgehensweise beschrieben, mit der die Proben präpariert werden.

## 5.1 Monokristalline Diamanten

### 5.1.1 Synthetische Herstellung

Mit Hilfe des sogenannten Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahrens (HPHT - engl.: high-pressure high-temperature), das die gleichen Bedingungen schafft wie 150 Kilometer unter der Erdoberfläche, ist es möglich, künstliche monokristalline Diamanten herzustellen. Dabei wird Graphit in einer hydraulischen Presse bei Drücken von einigen Gigapascal und Temperaturen von über 1500 °C zusammengepresst. Wie aus Abbildung 5.1 zu ersehen, ist Diamant unter diesen Bedingungen die thermodynamisch stabilere Form von Kohlenstoff, so dass sich der Graphit zu Diamant umwandelt. Unter Beigabe eines Katalysators (z. B. Fe, Ni) kann dieser Umwandlungsprozess beschleunigt werden. Der Wachstumsprozess, der mit ca 2 bis 15 mg pro Stunde vonstatten geht, kann je nach Größe des Diamants von mehreren Stunden bis zu ein paar Monaten dauern [51]. Das HPHT-Verfahren wird auch dazu eingesetzt, natürliche Diamanten zu modifizieren [65].

### 5.1.2 Verwendete Proben

Die in der Arbeitsgruppe eingesetzten monokristallinen Ib- und IIa-Diamanten stammen von Element Six. Die meisten der Proben sind im HPHT-Verfahren synthetisiert worden, einige wenige sind CVD-Diamanten. Die Größen der quaderförmigen Proben sind 0,25mm × 0,5mm × 0,5mm und 0,5mm × 3,0mm × 3,0mm. In diese Form werden sie durch Zerschneiden mit einem Laser gebracht und anschließend an zwei gegenüberliegenden Seiten poliert, um das Ein- und Auskoppeln von Licht zu ermöglichen. Zwei Probenreihen wurden in der Diplomarbeit selbstständig präpariert.

Eine Reihe von IIa-Diamanten der Größe 0,25mm × 0,5mm × 0,5mm wurde in Garching, bei PD W. Assmann, mit Si-Ionen implantiert. Die Proben dieser Reihe werden im Folgenden mit Garching-1 bis Garching-4 bezeichnet.

Im zweiten Versuch werden relativ große (0,5mm × 3,0mm × 3,0mm) IIa-Diamanten verwendet. Hier wurde versucht, ein Raster mit unterschiedlichen Verunreinigungs-kon-

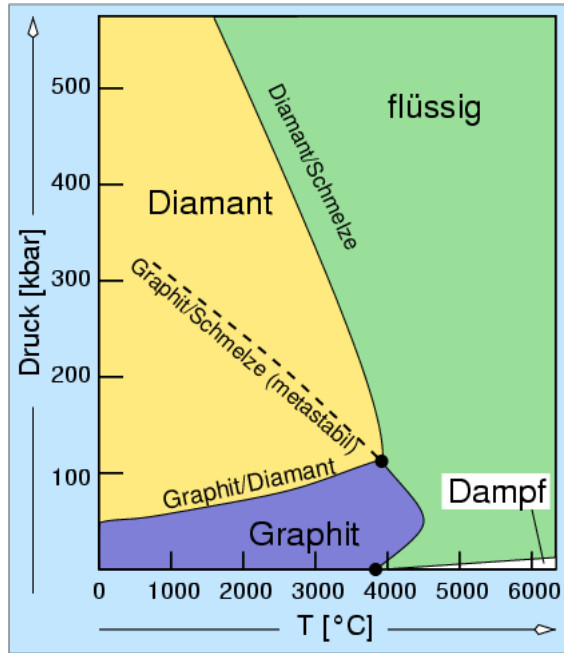


Abbildung 5.1: (p-T) Phasendiagramm des Kohlenstoffs (aus [47])

zentrationen von Si- und N-Atomen auf einem Diamanten unterzubringen. Die Implantation wurde in Bochum, mit Hilfe von Dr. Jan Meijer durchgeführt. Die Proben werden im weiteren Verlauf Bochum-I bzw. -II benannt.

### 5.1.3 Verarbeitung

Üblicherweise werden in die Proben geeignete Ionen implantiert, damit Farbzentren entstehen. Die Vorgehensweise bei der Implantation mit einem Ionenbeschleuniger wird als nächster Punkt beschrieben. Des Weiteren betrachtet man den Ausheizprozess der implantierten Proben. Als letzten Punkt wird ein Verfahren zur chemischen Entfernung von kleinen Graphitrückständen vorgestellt, die nach dem Implantieren und Ausheizen immer entstehen können.

#### 5.1.3.1 Implantation

Die Theorie der Ionenimplantation wurde in Abschnitt 2.2 genauer besprochen, hier soll geklärt werden, welche Beschleuniger zum Einsatz kamen und welche Ionen mit welcher Energie und Dosis an bestimmten Positionen der Proben implantiert wurden.

**Garching-1 bis -4** Der hier verwendete Ionenbeschleuniger, aus der Arbeitsgruppe PD W. Assmann, ist in Abbildung 5.2 dargestellt und besteht aus dem Ionenquellenbereich, der Beschleunigung und Massenseparation und schließlich der Implantationskammer mit

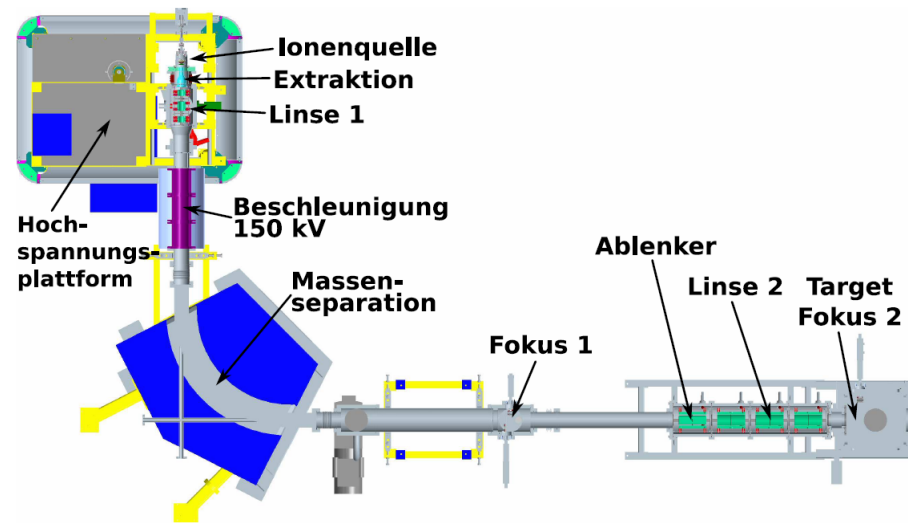


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des 180 keV Ionenimplanters (aus [30])

vorgeschalteter Ionenoptik [30]. Die gesamte Aparatur steht unter Hochvakuum (unterhalb von  $10^{-6}$  Bar). In der Zerstäubungionenquelle (Sputter Ion Source) werden Atome durch hohe Temperaturen ionisiert und auf eine Energie von 6 keV beschleunigt. Anschließend wird der Ionenstrahl aus der Ionenquelle extrahiert und auf eine kinetische Energie von 30 keV gebracht. Linse 1 dient zur geschwindigkeitsspezifischen Fokussierung der Ionen auf den Massenseparator. Alle bisherigen Komponenten sind auf einer 150 kV-Hochspannungsplattform montiert, um maximale Ionenenergien von 180 keV zu erreichen. Direkt nach der Beschleunigung wird der Ionenstrahl in einem doppelt fokussierenden Dipolmagneten nach der Masse aufgetrennt und auf den Fokus 1 durch eine Lochblende fokussiert, um nur Ionen einer Masse zu erhalten. Zu guter Letzt folgt eine Linse 2 mit elektrostatischen Ablenkern in x und y Richtung, um in der Implantationskammer den Ionenstrahl über die Probe lenken zu können.

Die drei Proben Garching-1, -3 und -4 wurden alle in diesem Ionenbeschleuniger mit  $^{28}\text{Si}$ -Ionen implantiert. Die verwendete Beschleunigungenergie war 150 keV. Daraus ergibt sich mit Hilfe des Simulationsprogramms TRIM für die Eindringtiefe ein Wert von knapp 100 nm. In diesem Versuch wurde je ein Diamant auf einer polierten Seite flächig implantiert, wobei die genauen Dosen nicht kalibriert wurden. Die Proben wurden mit drei verschiedenen Ionenströmen für verschieden lange Zeiten implantiert. Garching-1 wurde mit einem Implantationsstrom  $I_{imp}$  von  $10 \mu\text{A}$  für 5 s implantiert, Garching-3 mit  $I_{imp} = 13 \mu\text{A}$  für 1 s und Garching-4 mit  $I_{imp} = 1 \mu\text{A}$  für 5 s. Die Ionendosis ist proportional zur Größe  $I_{imp} \cdot t$ , also ist die Konzentration in Probe 1 am höchsten und bei Probe 4 am geringsten.

**Bochum-I und -II** In Abbildung 5.3 ist der Grundriss des Tandem Beschleunigers der Universität Bochum zu sehen. Auch dieser Aufbau ist ein Hochvakuumssystem, das prin-



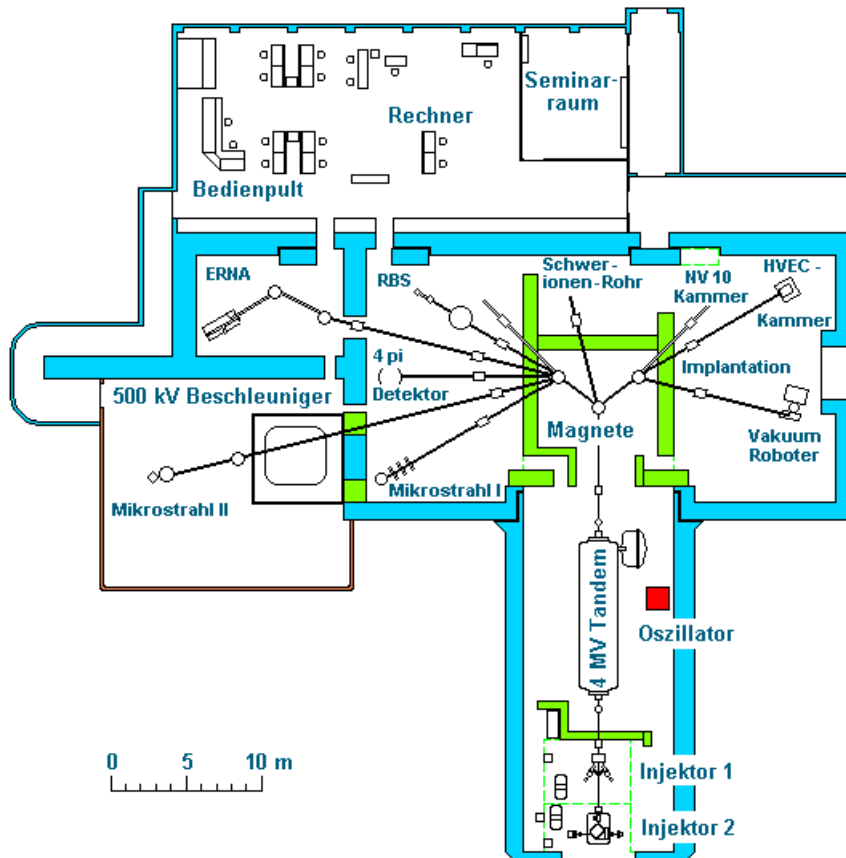


Abbildung 5.3: Grundriss vom 4 MeV Dynamitron Tandem Beschleuniger der Universität Bochum (aus [48])

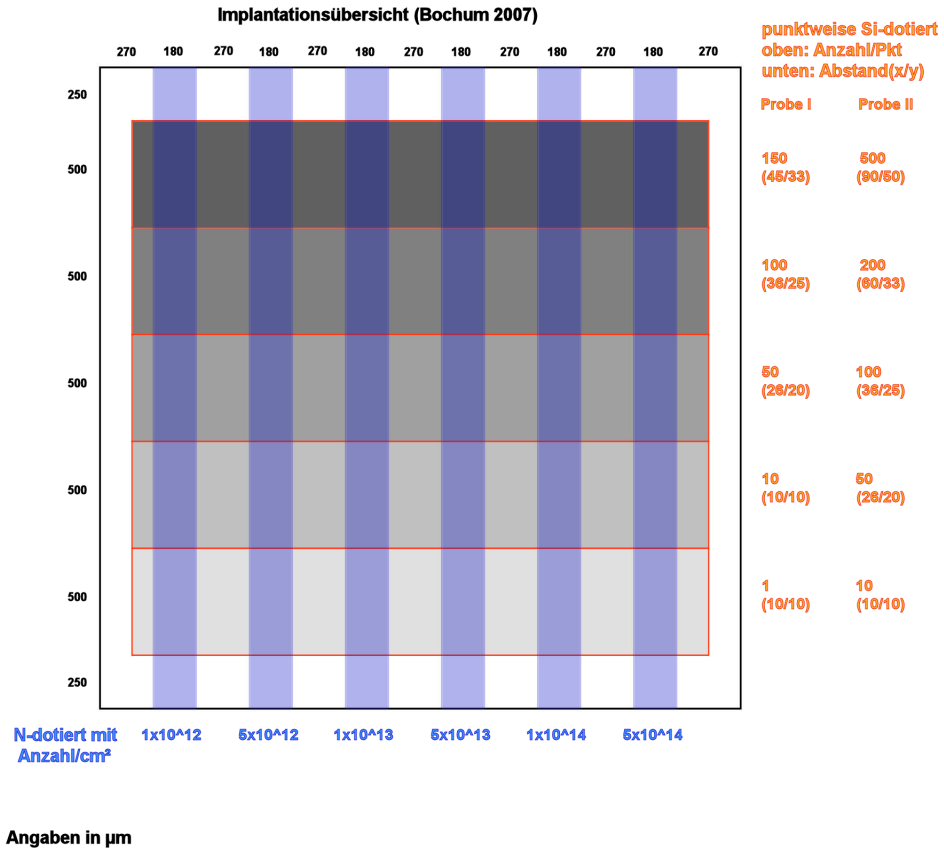


Abbildung 5.4: Implantationsraster für die Proben Bochum-I und -II

ziptuell ähnliche Komponenten wie der oben genannte Beschleuniger aufweist, aber die Dimensionen sind deutlich größer. Die Injektoren 1 und 2 dienen als Ionenstrahlquellen. Direkt dahinter beschleunigt der 4 MeV Tandem Beschleuniger den Ionenstrahl mit seiner Spannungsversorgung, die in der ca. 10 m langen Druckkammer eingelassen ist. Durch das Isoliergas  $\text{SF}_6$ , das in der Kammer unter hohem Druck steht, wird ein Durchschlagen der Spannung zur Außenwand verhindert. Das Schwefelhexafluorid ist ein chemisch neutrales, ungiftiges und nichtbrennbares Gas, welches 5 mal schwerer als Luft ist. Höhere Energien sind ermöglicht durch die Stripperanordnung, die aus einer sehr dünnen Folie in der Mitte der Kammer besteht und den ankommenden negativ geladenen Ionen Elektronen abstreift und sie dadurch teilweise mehrfach positiv ionisiert. Es sind Energien zwischen 500 keV und 50 MeV möglich. Die hochenergetischen Ionen werden anschließend über einen Ablenkmagneten in das gewünschte Experiment geleitet. In diesem Versuch wurde das Mikrostrahlrohr II (siehe Abb. 5.3) benutzt, an dessen Ende eine supraleitende Ionenstrahlrinne zur Strahlfokussierung eingebaut ist. Der fokussierte Strahl kann nun mikrometergenau auf die Probe gelenkt werden, wobei der Strahldurchmesser bis auf ca. 1  $\mu\text{m}$  verkleinert werden kann.

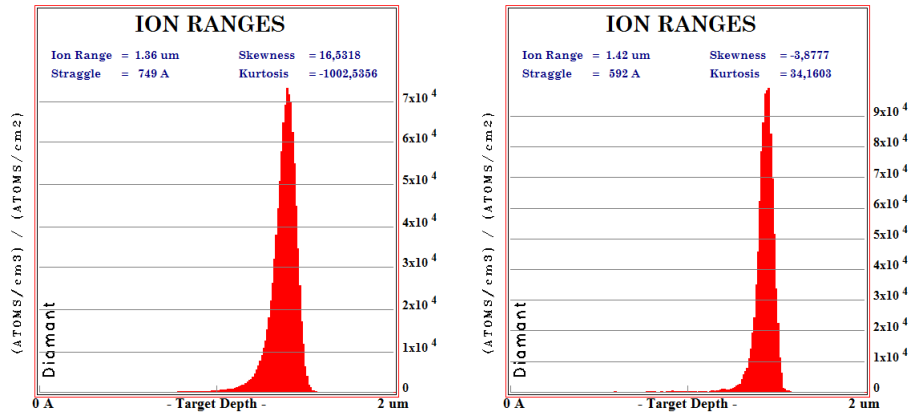


Abbildung 5.5: TRIM Simulation der Eindringtiefe für 4,2 MeV Si-Ionen (links) und für 2,9 MeV N-Ionen (rechts)

Das Hauptziel dieses Versuchs war es zu untersuchen, ob eine punktgenaue Implantation von einzelnen bis hin zu hunderten Ionen in einem Raster mit der Ionenimplantation zu genau positionierten Farbzentren führt. Dabei wurden viele verschiedene Konzentrationen von Si-Atomen als Raster in einen einzelnen Diamant implantiert. Im Versuch gab es zusätzlich die flächige Implantation der N-Atome in Streifen mit verschiedenen Konzentrationen. Das Interessante daran wäre, dass man in einem einzelnen Diamanten alle möglichen verschiedenen Konzentrationszusammensetzungen von Si-Atomen und N-Atomen untersuchen kann, wobei die Si-Atome in einem Raster angeordnet sein sollten. Unter anderem ist der Einfluss der Stickstoffkonzentration auf die Ladungszustände des SiV-Zentrums durch Manipulation des Fermi-levels von Interesse [4]. In Abbildung 5.4 sind die Anordnungen der Ionendosis von den Proben Bochum-I und -II dargestellt. Auf beiden Proben sind je sechs Streifen unterschiedlicher Konzentration gleichmäßig mit Stickstoff dotiert worden. Die Konzentrationen der  $^{15}\text{N}$ -Atome fangen bei ca.  $1 \times 10^{12}$  Atome/ $\text{cm}^2$  an und steigen in Schritten, die aus Abbildung 5.4 zu entnehmen sind, bis zu einem Wert von ca.  $5 \times 10^{14}$  Atome/ $\text{cm}^2$ . Die Implantationsenergie wurde auf 2,9 MeV eingestellt, somit haben sie annähernd die gleiche mittlere Eindringtiefe von ca.  $1,39 \pm 0,06 \mu\text{m}$  wie die  $^{28}\text{Si}$ -Atome, die mit einer kinetischen Energie von 4,2 MeV in den Diamant eingeschossen wurden (vgl. Abbildung 5.5). Die Si-Atome wurden je Diamant in fünf unterschiedlichen Konzentrationen punktwise als Raster implantiert. In Probe Bochum-I startet die Konzentration bei 1 Atom/Rasterpunkt und endet bei 150 Atomen/Rasterpunkt. Bochum-II hat zwischen 10 und 500 Si-Atomen pro Rasterpunkt. Die Abstände der Rasterpunkte variieren mit der Implantationskonzentration und können aus Abbildung 5.4 abgelesen werden.

### 5.1.3.2 Ausheizen

Beim Ausheizen der Diamanten zu Ausheilungszwecken wurde der selbst gebaute Vakuumofen, wie im Kapitel 4 dargestellt, verwendet. Der auszuheilende Diamant wurde

auf die Keramikheizplatte gelegt. Um die Platte ist das Hitzeschild angebracht. Anschließend wurde der Probenraum für mindestens 10 Minuten evakuiert, bis sich ein Druck von unter ca.  $1 \times 10^{-3}$  Torr eingestellt hatte. Nun konnte der eigentliche Heizprozess beginnen. Dazu wurde eine Stromversorgung für die Heizplatte angeschlossen. Die maximale Heizspannung lag bei ca.  $U_H = 38 \text{ V}$ , wobei der Heizstrom bis maximal ca.  $I_H = 8,0 \text{ A}$  anstieg. Die Spitzenheizleistung lag damit bei ca. 300 W. Im Versuch wurde zwischen 2 und 5 Minuten auf Temperaturen bis zu  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend die Stromzufuhr gestoppt. Darauf ließ man die Kammer bei weiter eingeschalteter Vakuumpumpe auf Temperaturen unter  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  abkühlen. Erst jetzt wurde die Vakuumkammer gelüftet und die Probe aus dem Aufbau entnommen.

Die beiden Proben Bochum-I und -II wurden in Bochum von Dr. Jan Meijer ausgeheizt, in einem größeren Vakuumofen. Dieser kann höhere Temperaturen über längere Zeit halten. Die Proben wurden bei ca.  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  für 30 min ausgeheizt.

### 5.1.3.3 Ätzen von Graphitphasen

Bei der thermischen Behandlung der Diamanten entstehen immer dünne Graphitschichten an der Oberfläche. Diese sind unerwünscht, da sie bei der Messung von Farbzentren eine starke Hintergrundfluoreszenz induzieren. Durch Einbringen der Diamanten in einer Lösung aus  $K_2Cr_2O_7$  in 70 %iger Schwefelsäure und anschließendem Erwärmen der Lösung auf ca.  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  für 2 Minuten können die Graphitschichten entfernt werden. Hierbei ist zu beachten, dass man die Lösung nicht auf Temperaturen über  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  heizt, da sonst eine chemische Reaktion die Lösung zäh werden lässt. Danach wäre es sehr schwierig, die Proben in der zähflüssigen Lösung zu finden. Anschließend wird der Diamant gründlich gewaschen, danach ist die Probe zur Messung bereit.

## 5.2 Nanodiamanten

### 5.2.1 Synthetische Herstellung

Da die untersuchten Nanodiamanten teilweise mit CVD-Verfahren hergestellt werden, wird im Folgenden kurz eine allgemeine Prozessbeschreibung gegeben. Die Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition, CVD) funktioniert allgemein nach dem Prinzip, das in Abbildung 5.6 links dargestellt ist [50]:

1. Hier werden die Reagenzien in der Gasphase zum Substrat transportiert (Zersetzungszone).
2. Einige Moleküle diffundieren durch die Phasengrenze Gasraum/Grenzschicht.
3. Die Reagenzien setzen sich auf die Oberfläche.
4. Nun wandern einige davon zu Kristallisationszonen.
5. Jetzt geschieht die chemische Zersetzungsreaktion.

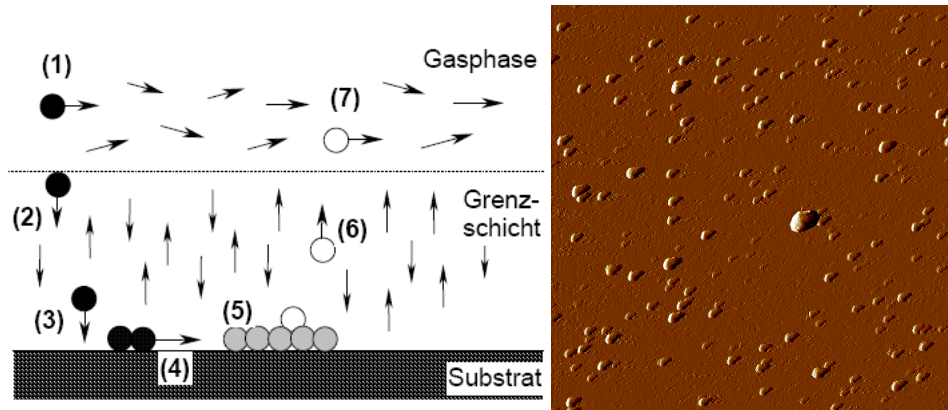


Abbildung 5.6: Links: Schematische Darstellung des CVD-Verfahrens [50] Rechts:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahme von Nanodiamanten

6. Dabei lösen sich einige Nebenprodukte ab und wandern durch Diffusion bzw. Konvektion aus der Grenzschicht.
7. Zum Schluss werden die Nebenprodukte aus dem Reaktor befördert.

Wie bereits besprochen ist Graphit bei atmosphären Bedingungen die stabilere kristalline Phase des Kohlenstoffs. Um die Gasphasenabscheidung für Diamanten zu ermöglichen, muss während des Verfahrens die Bildung von graphitischen  $\text{sp}^2$ -Bindungen unterdrückt werden. In der Praxis wird dies durch große Mengen radikalen, atomaren Wasserstoffs erreicht. Die Anwesenheit der Wasserstoffatome stabilisiert das Diamantwachstum, indem Doppelbindungen der Kohlenstoffatome aufgebrochen und Nicht-Diamant-Kohlenstoffphasen gezielt weggeätzt werden. Die Bedingungen für ein günstiges Wachstum werden durch den hohen Anteil an beigemischttem Wasserstoff im Prozessgas und die Aktivierung des Gases durch Hitze oder ein Plasma erzeugt. Dieser extreme Nichtgleichgewichtszustand der Gasphase, d. h. eine Übersättigung mit atomaren H-Atomen und Kohlenwasserstoffradikalen, ist ein Hauptmerkmal des CVD-Verfahrens für Diamant. Standardmäßig wird als Prozessgas ca. 1 %iges Methan in Wasserstoff verwendet. Die Wachstumstemperaturen liegen im Bereich zwischen  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Gasdruck variiert von 30 bis 300 Torr [31, 17].

Die Unterschiede der verschiedenen CVD-Verfahren liegen im Wesentlichen an der Art der Gasaktivierung. Am häufigsten wird das Glühdraht-CVD-Verfahren angewendet, es aktiviert das Gas thermisch durch einen heißen Draht, meist aus Wolfram oder Tantalum. Das Mikrowellen-Plasma-CVD-Verfahren (engl.: plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) wurde zur Herstellung der verwendeten Nanodiamanten verwendet. Damit lassen sich CVD-Diamanten der höchsten Reinheit herstellen. Es gibt noch zwei weitere CVD-Verfahren, die hier nur kurz erwähnt werden sollen: Die Flammenabscheidung mit Acetylen/Sauerstoff-Brenner und das Plasmastrahl-CVD-Verfahren [51]. Unterschiede liegen vor allem in der Abscheiderate und damit gekoppelt auch in der Reinheit der Diamanten. Die Faustregel lautet, je langsamer der Wachstumsprozess abläuft,

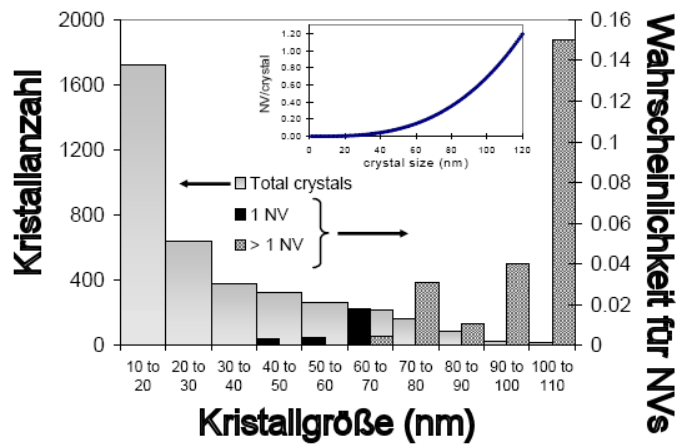


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der NV-Konzentration von der Kristallausdehnung (aus [40])

desto höher die Qualität der Diamanten. Abscheideraten liegen im Bereich von  $1 \mu\text{m}/\text{h}$  bis hin zu  $1 \text{mm}/\text{h}$  [31, 17].

Je nach Beschichtungsparametern, Temperatur, Druck, Prozessgaszusammensetzung und Prozesszeit, lassen sich auf dem Substrat entweder Diamantkeime, polykristalline oder amorphe Diamantschichten züchten. Unser Interesse liegt hauptsächlich bei den Nanodiamanten, also den Diamantkeimen, bevor sie zu einer Schicht zusammenwachsen können (siehe exemplarisch eine AFM-Aufnahme in Abbildung 5.6 rechts), weshalb die Gasphasenabscheidung für unsere Proben für vergleichsweise kurze Zeiten durchgeführt wurde.

### 5.2.2 Verwendete Proben

Die untersuchten Nanodiamantproben stammen von James Rabeau aus Australien. Es handelt sich einerseits um Nanodiamanten, die auf einem Siliziumoxiduntergrund per CVD-Verfahren gezüchtet wurden, andererseits um Diamantpulver. Dieses Pulver kann mit einer Flüssigkeit zu einer Suspension vermischt und auf ein Substrat aufgetragen werden. Bei geeigneter Konzentration der Nanodiamanten auf der Substratoberfläche können später einzelne Diamantpartikel im konfokalen Mikroskop untersucht werden.

### 5.2.3 Verarbeitung

Durch den CVD-Prozess bedingt, enthalten Nanodiamanten bestimmte Verunreinigungen, typischerweise Stickstoff, aber auch Silizium, wenn sie auf einem Siliziumsubstrat gezüchtet wurden. Diese Verunreinigungen können verschiedene Farbzentren bilden. Als Beispiel wird in Grafik 5.7 die Abhängigkeit der NV-Anzahl pro Kristall von der Kristallgröße dargestellt [40]. Wenn die durchschnittlichen Abstände der einzelnen Nanodiamanten

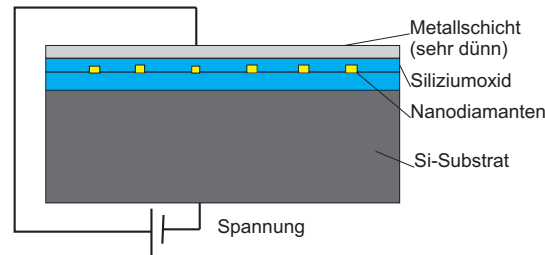


Abbildung 5.8: Schema für einen Versuch zur Manipulation von Farbzentren mit Hilfe von elektrischer Spannung

deutlich größer sind als die Auflösung des konfokalen Mikroskops und die mittlere Größe der Nanodiamanten so eingestellt wurde, dass Diamantkeime nur wenige Farbzentren enthalten, können einzelne Farbzentren beobachtet werden.

Eine der Nanodiamantproben wurde nachträglich nach dem in 5.8 dargestellten Schema modifiziert, wobei die Metallschicht in diesem Fall von Juliane Bahe mit einer ca. 5 nm dünnen aufgedampften Goldschicht realisiert wurde. Ziel war es, durch Anlegen einer Spannung das Fermi-Niveau in der Nähe von Farbzentren manipulieren zu können und damit z. B. die Ladungszustände eines Farbzenters zu kontrollieren. Wichtig hierbei ist, dass die Metallschicht dünn genug ist, um für das zu untersuchende Licht transparent zu sein.

#### 5.2.4 Siliziumoxid als Substrat

Siliziumoxid ist der Grundbestandteil jeder (Quarz-)Glasart. Es kann in amorpher oder kristalliner Form vorkommen, wobei thermisch gewachsenes und durch CVD-Verfahren synthetisiertes  $\text{SiO}_2$  in der amorphen Form auftritt. Das synthetische Herstellen von Siliziumoxid mit Hilfe des CVD-Verfahrens (Schema in Abbildung 5.6 links; hier besteht das Prozessgas aus Silan [ $\text{SiH}_4$ ] und Lachgas [ $\text{N}_2\text{O}$ ], dem Helium [ $\text{He}$ ] als Schutzgas beigelegt wird) ist heute eine Standardprozedur in der Festkörperphysik. Zusätzlich sind viele Methoden zur Strukturierung von  $\text{SiO}_2$ -Schichten in der Fachliteratur genau beschrieben [67]. Über weite Teile des sichtbaren Wellenlängenbereichs ist  $\text{SiO}_2$  transparent. Seine Dichte im amorphen Zustand beträgt etwa  $2,2 \text{ g/cm}^3$  und der Schmelzpunkt bei Normaldruck liegt bei  $1723 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist ein guter Isolator und chemisch sehr widerstandsfähig. Daher kann es nur mit HF (Flusssäure) geätzt werden. All diese Eigenschaften machen  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial für unsere Anwendungen interessant.

$\text{SiO}_2$  ist wegen der günstigen und einfachen Handhabung der ideale Kandidat für Substrate. Es können nachträglich gewünschte Schichten von  $\text{SiO}_2$  über das mit Nanodiamanten besetzte Substrat aufgebracht werden, um sie in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix einzubetten.

Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass unterschiedliche Proben von amorphem  $\text{SiO}_2$  auch unterschiedliche Hintergrund-Fluoreszenz aufweisen. Deshalb wurden einige  $\text{SiO}_2$ -Substrate mit verschiedenen Vorbehandlungen, Schichtdicken und Wachstumsparametern untersucht, um geeignete Proben für die weiteren Versuche zu finden.

# 6 Messungen und Diskussion

## 6.1 Monokristalline Diamanten

In diesem Abschnitt werden die während der Diplomarbeit untersuchten monokristallinen Diamantproben vorgestellt und anschließend die Messresultate diskutiert. Begonnen wird mit den Proben Garching-1, -2 und -4, dabei werden hauptsächlich die Implantations- und Ausheizvorgänge betrachtet. Darauf folgt eine Behandlung der in Bochum implantierten Proben und deren Untersuchung, wobei hier das Augenmerk mehr auf der Struktur der Implantation und auf einzelne Zentren gerichtet wird. Im zweiten Teil dieses Abschnitts wird die Suche nach Farbzentren im Inneren eines einkristallinen Diamanten beschrieben und die Messung eines leuchtstarken unbekanntes Zentrums präsentiert.

### 6.1.1 Ionenimplantierte Proben

#### 6.1.1.1 Garching Proben

Die Herstellung der drei untersuchten Proben wurde kurz im vorherigen Kapitel 5 vorgestellt. Wir betrachten im Folgenden Fluoreszenzbildaufnahmen und Spektren der Proben vor und nach der Implantation sowie nach dem Ausheilen im Vakuumofen. Da die Messungen für jede Probe qualitativ gleiche Aussagekraft haben, wird im Weiteren exemplarisch je nur eine Messreihe (Garching-1) präsentiert. Da SiV-Farbzentren zu untersuchen waren, wurde der in Abschnitt 3.1 beschriebene 690-nm-Aufbau für die Messungen verwendet.

Wie zu erwarten ist, hat ein IIa Diamant, der nicht implantiert wurde, einen geringen Fluoreszenzhintergrund und keine deutliche Struktur außer der Ramanlinie im Spektrum. Vergleiche hierzu Abbildung 6.1.

Direkt nach der Implantation ist durch die beim Ionenbeschuss entstandenen Fehlstellen ein deutlich höherer Hintergrund in der Fluoreszenzaufnahme zu sehen, wie aus Abbildung 6.2 zu entnehmen ist. Die Fluoreszenz stammt hauptsächlich von neutralen Fehlstellen (das GR1-System). Die Hintergrundfluoreszenz der gezeigten Probe ist relativ gleichmäßig verteilt, genau wie nach einer flächigen Ionenimplantation zu erwarten ist. Vor der nächsten Messung wurden die Proben im Vakuumofen ausgeheizt und anschließend, wie in Abschnitt 5.1.3.3 beschrieben, gereinigt. Die hier präsentierte Probe wurde 130 Sekunden bei Temperaturen über 950 °C ausgeheizt, wobei die maximale Temperatur bei knapp über 1100 °C lag.

Nach dem Ausheilen der Fehlstellen und der Bildung von Farbzentren, durch den Ausheizprozess im Vakuumofen, verschwindet das GR1-Spektrum weitestgehend und dafür entsteht eine SiV-Linie bei 738 nm. Die in Abbildung 6.3 dargestellten Messungen zeigen eindeutig, dass der Diamant gleichmäßig bestrahlt wurde (aus Fluoreszenzbild), aber



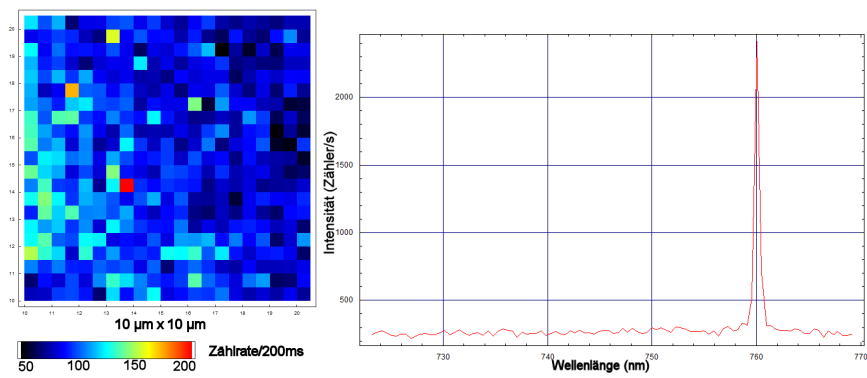


Abbildung 6.1: Garching Proben vor der Implantation  
(Links: Fluoreszenzbildaufnahme / Rechts: Spektrum)

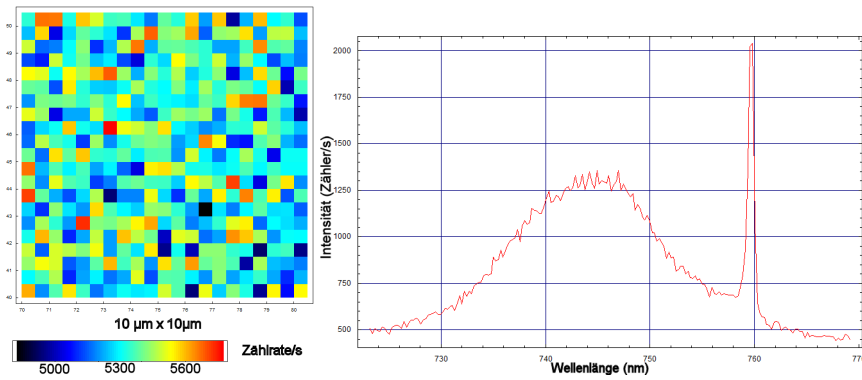


Abbildung 6.2: Garching Probe nach Implantation, ohne Ausheilung  
(Links: Fluoreszenzbildaufnahme / Rechts: Spektrum)

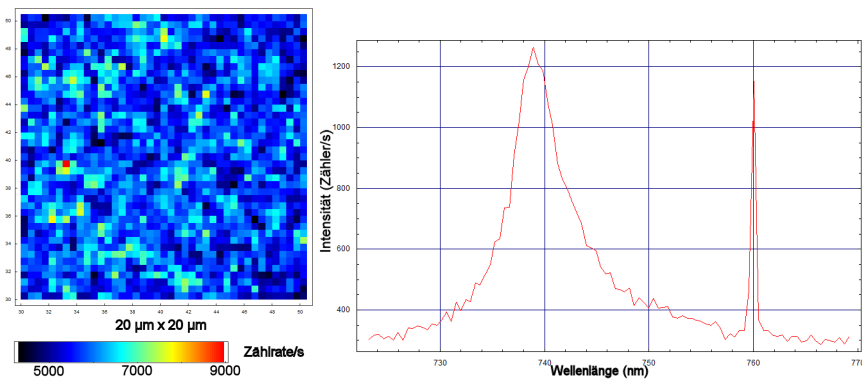


Abbildung 6.3: Garching Proben nach der Implantation, mit Ausheilung  
(Links: Fluoreszenzbildaufnahme / Rechts: Spektrum)

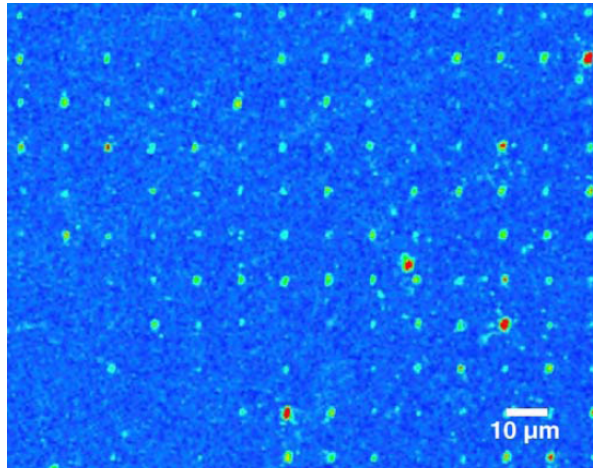


Abbildung 6.4: Konfokales Fluoreszenzbild von NV-Farbzentren, die in einem IIa Diamanten durch Ionenimplantation hergestellt wurden (aus [32])

auch, dass sich ein SiV-Spektrum gebildet hat (aus Spektrum). Der erfolgreiche Versuch zeigt anschaulich den Implantations- und Ausheilprozess. Dabei ist die gewählte Ionen-dosis zu hoch, um einzelne Farbzentren zu beobachten.

#### 6.1.1.2 Bochumer Proben

Das Implantationsraster, das in Abschnitt 5.1.3.1 dargestellt wird, soll im Folgenden überprüft und diskutiert werden. Ziel wäre es, ein Raster an punktgenau platzierten SiV-Farbzentren in einem Fluoreszenzbild zu erkennen, wie in [32] mit NV-Zentren gezeigt wurde (Abbildung 6.4). Gleich zu Anfang dieses Abschnitts sei angemerkt, dass im Versuch nicht das gewünschte SiV-Farbzentren-Raster nachgewiesen werden konnte. Dagegen waren die mit Stickstoff implantierten Streifen gut beobachtbar und als Orientierung verwendbar. Es wurden ca. 30 helle Punktemitter je Probe untersucht. Einige der Zentren haben unbekannte Spektren, sie werden später kurz aufgeführt. Außerdem konnten zwei Punktemitter genauer untersucht werden, die eine Photonenzählstatistik eines Fockzustandes mit einem kleinen  $n$  aufweisen, d. h. sie könnten aus wenigen Farbzentren bestehen.

Da das verwendete konfokale Mikroskop nur einen Scanbereich von  $80\ \mu\text{m}$  mal  $80\ \mu\text{m}$  besitzt, müssen zum Abtasten einer  $3\ \text{mm}$  mal  $3\ \text{mm}$  großen Diamantprobe viele Messungen durchgeführt werden. In Abbildung 6.5 werden die durchschnittlichen Zählraten von  $20\ 80 \times 80\ \mu\text{m}^2$  Scans gezeigt, die in  $100\ \mu\text{m}$  Schritten auf der Probe aufgenommen wurden. Da die ersten Messungen an der Seite mit hoher Stickstoff-Dosis vorgenommen wurden, erscheint der hellste Streifen im Graphen ganz links. Die Interpretation der Messung ist simpel: Die NV-Fluoreszenz, die im  $690\ \text{nm}$  Aufbau wegen der geringen Anregung von NV-Zentren nur als leicht erhöhter Hintergrund erscheint, ist in Bereichen mit hoher N-Dosis größer als die in Bereichen mit niedriger N-Dosis. Die Ionenkonzentrationen der Streifen steigen von  $10^{12}/\text{cm}^2$  bis auf  $5 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  an, wobei die Schritte dem

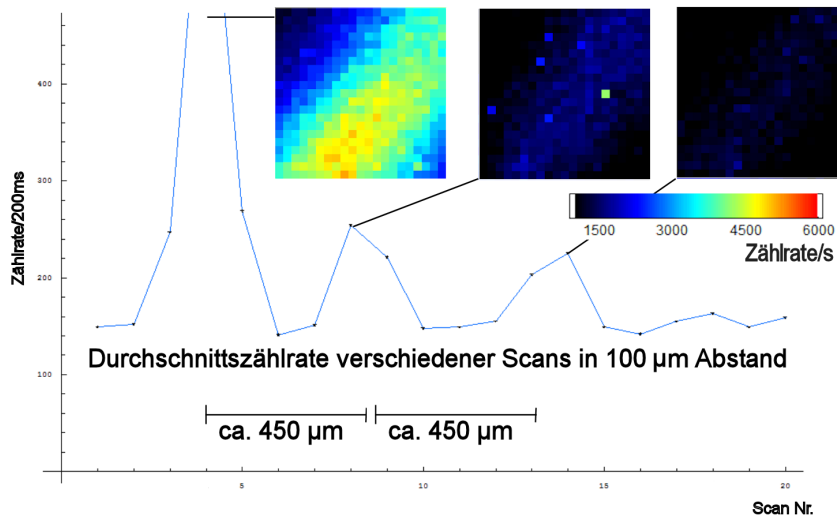


Abbildung 6.5: Graph der durchschnittlichen Zählraten von 20 Mikroskopaufnahmen (je  $80\ \mu\text{m}$  mal  $80\ \mu\text{m}$  und in  $100\ \mu\text{m}$  Abstand) senkrecht zu den stickstoffimplantierten Streifen.

Implantationsraster 5.4 entnommen werden können. Dabei haben die N-implantierten Streifen eine Breite von  $180\ \mu\text{m}$  und einen Abstand zwischen den Kanten von  $270\ \mu\text{m}$ . Daraus folgt für den Abstand der Streifenmitten ein Wert von  $450\ \mu\text{m}$ . Die Maxima der durchschnittlichen Zählraten, des in Abbildung 6.5 dargestellten Graphen, liegen auch in einem Abstand von ca.  $450\ \mu\text{m}$ . Der Vergleich zeigt, dass die Implantationsparameter für die Stickstoffimplantation gut mit den Messungen übereinstimmen.

Durch die Kenntnis, wo der am stärksten stickstoffimplantierte Streifen liegt, ist die Orientierung der Probe im Vergleich zum Muster vollständig geklärt. Jetzt kann auf den Proben die gewünschte Konzentration der Stickstoffstreifen einerseits und der siliziumimplantierten Punkte andererseits gezielt angesteuert werden, indem man den gegebenen Abstand von den Rändern zur Zielposition mit Hilfe der Mikrometerschrauben des Verschiebetisches einstellt.

Beide Proben wurden gründlich mit dem Mikroskop nach SiV-Zentren abgesucht. Eine gerasterte Anordnung der Farbzentren konnte leider im Versuch nicht festgestellt werden. Dafür konnten viele Lichtemitter untersucht werden, von denen einige im Folgenden dargestellt werden.

Zu Anfang werden zwei Zentren aus Probe Bochum-I vorgestellt, für die eine Photonstatistik gemessen wurde. Zentrum 1 hat ein spektrales Maximum bei  $738\ \text{nm}$ , während Zentrum 2 eins bei  $741\ \text{nm}$  besitzt. Beide Zentren liegen im Bereich der Probe, an welcher der stark stickstoffimplantierte Streifen liegt. Zentrum 1 ist an einer Position gefunden worden, an der ein Si-Atom pro Punkt implantiert wurde, Zentrum 2 wurde im Bereich mit 150 Si-Atomen pro Punkt entdeckt. In Abbildung 6.6 sind die Aufnahmen des konfokalen Mikroskops beider Zentren zu sehen. Zentrum 1 hat eine maximale Zählrate von ca.  $3800/\text{s}$ , Zentrum 2 eine von ca.  $5000/\text{s}$ . Hierbei wurde die gleiche An-

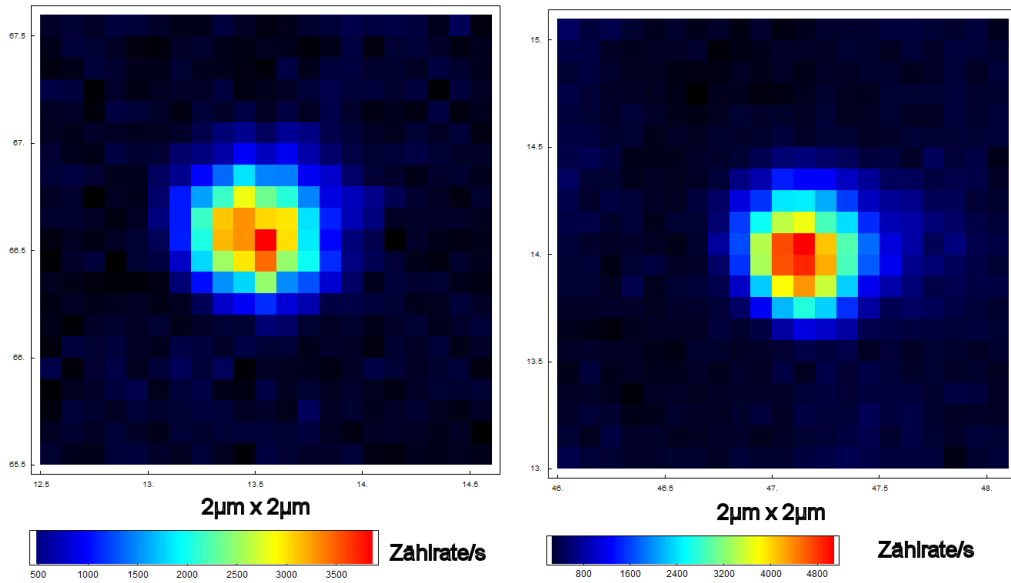


Abbildung 6.6: Fluoreszenzbildaufnahmen zweier Zentren auf Probe Bochum-I. (Links: Zentrum1) (Rechts: Zentrum2)

regungsleistungen für beide Messungen genutzt, wie aus den gleich hohen Ramanlinien (ca. 1000/s) der Spektren 6.8 zu ersehen ist.

Anhand der runden Erscheinung der Zentren im Bild und der geringen Halbwertsbreiten, die in Abbildung 6.7 dargestellt sind und im Fehlerbereich etwas unterhalb der Auflösung des Mikroskops liegen, kann man davon ausgehen, dass der Quantenemitter auf einen winzigen Raumbereich kleiner der Wellenlänge eingeschränkt ist. Die Spektren in Abbildung 6.8 zeigen, dass Zentrum 1 anhand der ZPL von ca. 738 nm als SiV-Zentrum identifiziert werden kann. Das andere Zentrum kann nicht einem Farbzentrum mit bekanntem Spektrum zugeordnet werden, daher können wir hierzu keine genauen Aussagen treffen. Um zu überprüfen, ob es sich bei den Zentren wirklich um Einzelphotonenquellen handelt, wurde ihre  $g^2(\tau)$ -Funktion gemessen und eine Fitfunktion an die Messpunkte angepasst, diese ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

Da sich viele Farbzentren nicht richtig mit einem Zwei-Niveau-System beschreiben lassen, wird häufig ein Drei-Niveau-System benutzt um einige Eigenschaften der Farbzentren zu beschreiben. Für die Fluoreszenz eines Drei-Niveau-Systems kann folgende Fitfunktion hergeleitet werden [4]:

$$g^2(\tau) = 1 - (1 - b) \left[ ce^{-\frac{|\tau-t_0|}{\tau_0}} + (1 - c)e^{-\frac{|\tau-t_0|}{\tau_1}} \right] \quad (6.1)$$

Wobei  $t_0$  die zeitliche Nullpunktverschiebung und die Konstante  $c$  die Gewichtung zwischen den beiden Zeitkonstanten  $\tau_0$  und  $\tau_1$  beschreibt. Der Parameter  $b$  beschreibt den minimalen Wert der  $g^2(\tau)$ -Funktion bei der theoretischen Zeitdifferenz von Null.

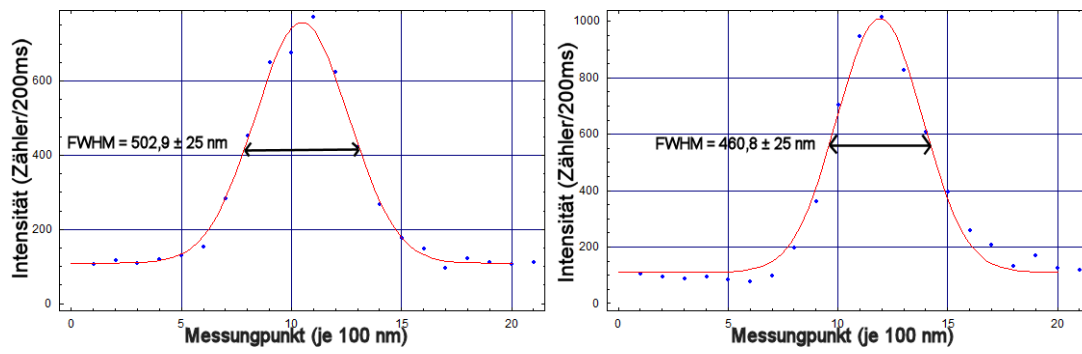


Abbildung 6.7: Halbwertsbreiten der untersuchten Zentren auf Probe Bochum-I. (Links: Zentrum1) (Rechts: Zentrum2)

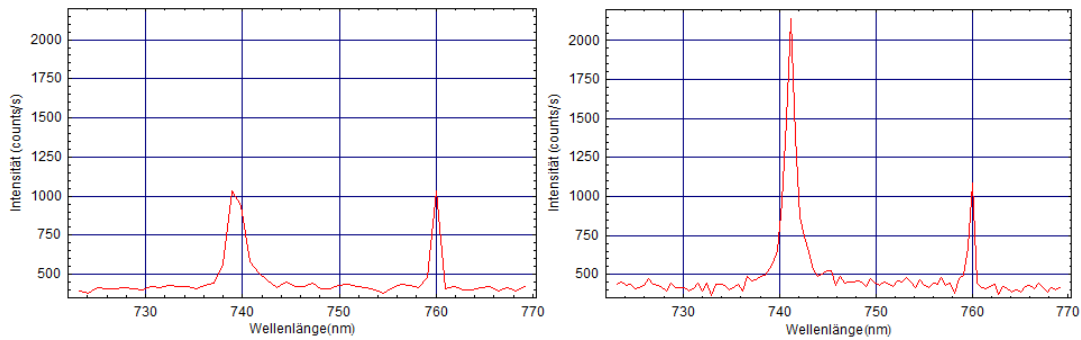


Abbildung 6.8: Spektren von zwei Zentren auf Probe Bochum-I. (grün: Zentrum1) (rot: Zentrum2)

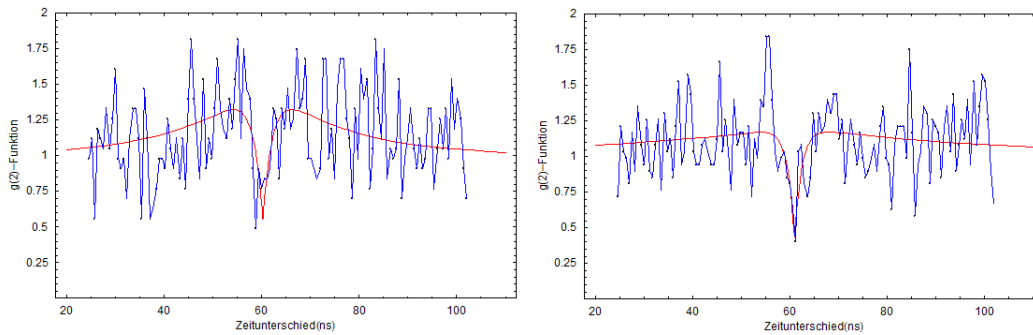


Abbildung 6.9:  $g^2(\tau)$ -Funktionen zweier Zentren auf Probe Bochum-I. (Links: Zentrum1) (Rechts: Zentrum2)

Die Fitparameter ergeben sich für Zentrum 1 wie folgt: Die künstlich eingeführte Nullpunktverschiebung  $t_0$  beträgt  $60,25 \pm 0,35$  ns. Der Gewichtungsfaktor  $c$  hat einen Wert von  $2,42 \pm 1,18$ .  $\tau_0$  ergibt sich zu  $1,69 \pm 0,95$  ns, was in den Fehlergrenzen mit dem Literaturwert von 2,3 ns bei Raumtemperatur für SiV-Zentren in IIa Diamanten übereinstimmt [44] und der minimale Wert  $b$  der  $g^2(\tau)$ -Funktion beträgt  $0,59 \pm 0,30$ . Für Zentrum 2 sind  $t_0 = 60,98 \pm 0,30$  ns,  $c = 1,36 \pm 0,23$ ,  $b = 0,42 \pm 0,24$  und  $\tau_0 = 1,44 \pm 0,75$  ns.

Beide Zentren weisen ein Minimum in der  $g^2(\tau)$ -Funktion bei der durch das Verzögerungskabel künstlich eingeführten Zeitdifferenz von ca. 60 ns auf. Dies deutet auf Quantenemitter mit Einzelphotoneneigenschaften hin. Vorerst betrachten wir die Wahrscheinlichkeit ein Photon von einem einzelnen Farbzentrum zu erhalten, wenn ein gewisser Hintergrund vorhanden ist:

$$P(\text{Photon aus } Fz) = \frac{Z(Fz) - Z(Hg)}{Z(Fz)} \quad (6.2)$$

Hierbei stehen  $Z$  für Zählrate,  $Fz$  für Farbzentrum und  $Hg$  für Hintergrund. Für Zentrum 1 ergibt sich diese Wahrscheinlichkeit  $P$  zu ca. 87%, Zentrum 2 hat hier einen Wert von ca. 90%. Das Quadrat der Wahrscheinlichkeit besagt, wie häufig zwei Photonen nacheinander aus dem Farbzentrum emittiert werden. Daraus kann das theoretische Minimum der  $g^2(0)$ -Funktion, die bei vorhandenem Hintergrund nicht ganz auf Null abfallen kann, bestimmt werden und zwar zu  $(1-P^2)$ . Für Zentrum 1 ergibt sich das theoretische Minimum für die  $g^2(0)$ -Funktion zu 0,24, für Zentrum 2 zu 0,19.

Der minimale Wert der gefitteten  $g^2(\tau)$ -Funktion fällt für das erste Zentrum auf  $0,59 \pm 0,30$  ab, was bedeutet, dass das Zentrum entweder aus einem oder zwei Farbzentren bestehen kann, da Fockzustände mit drei oder mehr Photonen einen theoretischen Wert von mindestens 0,66 aufweisen würden. Typischerweise steigt das Minimum der  $g^2(0)$ -Funktion für zwei Farbzentren auf den doppelten Wert der berechneten Tiefe von einzelnen Farbzentren, für drei auf das Dreifache. Die gemessenen Werte sind in der Praxis immer etwas höher, da einerseits die Dunkelzählraten der Detektoren und andererseits meßtechnische Fehler vernachlässigt wurden. Aus dem gefitteten Wert für  $b$  von  $0,59 \pm 0,30$  folgt, dass es sich um ein Zentrum mit ein oder zwei Farbzentren handeln muss. Da der Wert aus der Messung gut das doppelte von dem theoretisch berechneten Wert beträgt, wird vermutet, dass es sich um zwei Farbzentren handelt. Wegen der vernachlässigten Fehler könnte es sich aber auch um ein einzelnes Farbzentrum handeln. Der deutliche "Bunching" Effekt, der eine erhöhte Korrelation zwischen Photonen beschreibt und sich durch  $g^2(\tau) > 1$  beschreiben lässt, weist auf einen metastabilen Seitenzustand des SiV-Farbzentrums hin, welches die Fluoreszenzrate herabsetzen kann [4].

Beim zweiten Zentrum liegt das Minimum der  $g^2(0)$ -Funktion bei etwa  $0,42 \pm 0,24$ , also im Fehlerbereich auch für ein einzelnes Farbzentrum. Es handelt sich tatsächlich um ein einzelnes Farbzentrum, da sonst die  $g^2(0)$ -Funktion größer als 0,5 wäre. Bei dieser Messung wurden weniger "Bunching" Effekte festgestellt, wodurch das Zentrum eher einem Zwei-Niveau-System entspricht. Das Zentrum zeigt bei Raumtemperatur ein Spektrum mit einer schmalen ZPL bei 741 nm und vernachlässigbaren Seitenbändern. Der Typ des Farbzentrums ist unklar.

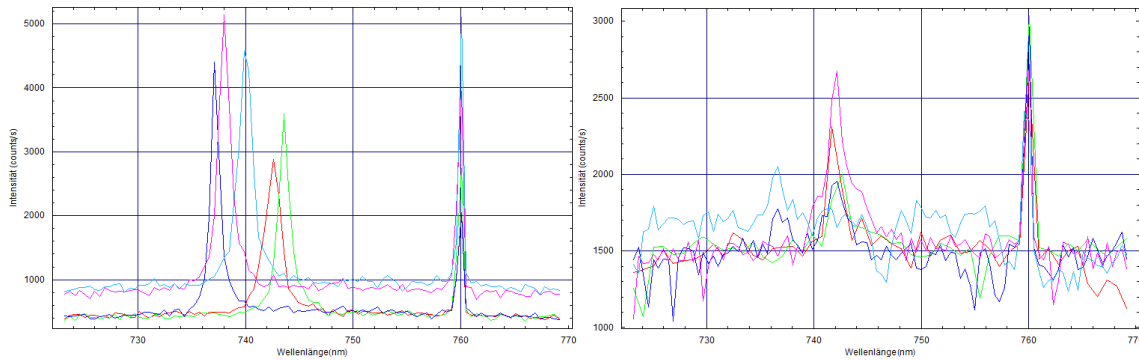


Abbildung 6.10: Spektren von verschiedenen Zentren in einer Probe. (Links: Stelle mit 500 Si-Atomen/Punkt Rechts: Stelle mit 100 Si-Atomen/Punkt)

Im Weiteren sollen die Spektren von einigen in Probe Bochum-II gefundenen Zentren gezeigt werden. Es werden hier keine Fluoreszenzaufnahmen oder  $g^2(\tau)$ -Funktionsmessungen aufgeführt, da nur die Vielfalt der verschiedenen Spektrallinien innerhalb einer Probe hervorgehoben werden soll. Dazu betrachte man die Messung in Abbildung 6.10, die je 5 Spektren von unterschiedlichen Zentren zeigt. Alle hier untersuchten Zentren liegen auf dem am stärksten mit Stickstoff implantierten Streifen, wobei die Zentren der linken Abbildung an einer Stelle mit 500 und die der rechten an einer mit 100 Si-Atomen/Implantationspunkt gemessen wurden. Die Zentren weisen ZPL in einem Bereich von 736 nm bis hin zu 744 nm auf. Eine der Messungen (dunkelblau) im rechten Spektrum der Abbildung 6.10 zeigt eine Art Doppelmaximum. Ein "Peak" liegt ziemlich genau bei der für SiV zu erwartenden Wellenlänge von ca. 738 nm, der andere liegt etwa bei 742 nm. Die zwei Linien werden vermutlich von unterschiedlichen Farbzentren erzeugt, wobei wir nur das SiV-Zentrum identifizieren können. Die Vielfalt von verschiedenen Farbzentren im Diamanten wird unter anderem von A. M. Zaitsev beschrieben [44].

### 6.1.2 Suche nach leuchtstarken Farbzentren im Diamant

In diesem Teil der Arbeit befassen wir uns mit einer IIa Diamant Probe, die Farbzentren in unimplantierten Schichten aufweist. Die Probe heißt im Folgenden V-9. Die Dichte der Farbzentren im unimplantierten Bereich ist gering, daher ist es aufwendig diese aufzuspüren. Aus diesem Grund wurde ein Computerprogramm verwendet, welches die Probe im konfokalen Mikroskop in drei Dimensionen automatisch abtastet. Die typische Messdauer für ein  $80 \mu\text{m}$  mal  $80 \mu\text{m}$  großes Fluoreszenzbild beträgt 20 Minuten, bei einer Auflösung von  $1 \mu\text{m}$  und einer Integrationszeit von 200 ms pro Rasterpunkt. Zur Suche wurden üblicherweise 40 Scans mit je  $2 \mu\text{m}$  Abstand entlang der optischen Achse über die Nacht vermessen. Am nächsten Tag wurden Stellen mit hoher Zählrate auf den 40 Fluoreszenzaufnahmen ausgesucht und ihre genaue Position bestimmt. In einem solchen Messwürfel mit Volumen von  $80 \times 80 \times 80 \mu\text{m}^3$  traten zwischen null und sechs helle Punkte mit Zählraten über 3000/s auf. Bei manchen der gemessenen Zentren wurde ein blinkendes Leuchtverhalten festgestellt, bei anderen ein ausgeprägtes Ausbleichverhalten. Solche

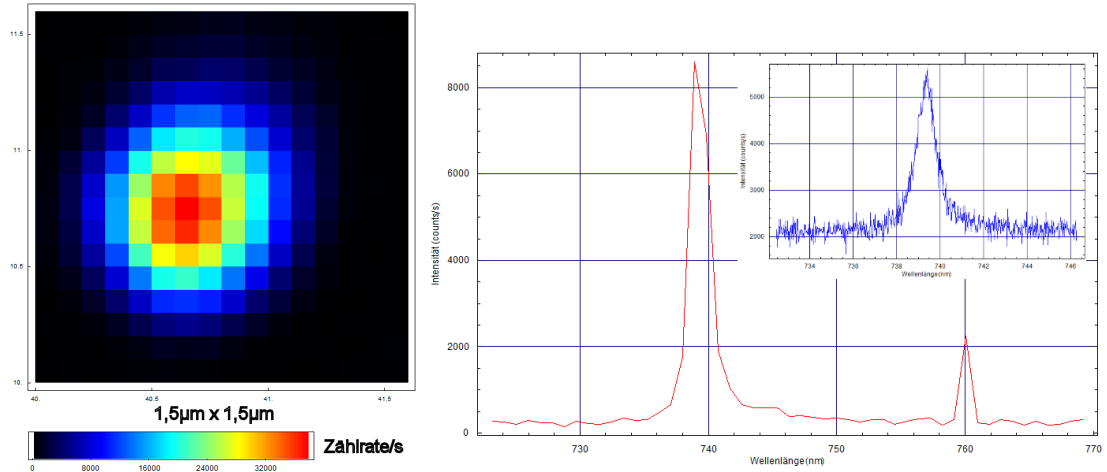


Abbildung 6.11: Fluoreszenzbildaufnahme (links) und Spektren (rechts: rot = grobe Auflösung, blau = hohe Auflösung) von einem leuchtstarken Farbzentrum in Probe V-9

Zentren werden nicht genau untersucht. Einige wenige Zentren mit vielversprechenden Leuchteigenschaften wurden eingehend untersucht. Die Messungen an einem sehr hellen Farbzentrum werden im Folgenden näher betrachtet.

Insgesamt 8 Zentren wurden vermessen, wobei nur eines davon, und zwar das hellste, sehr gründlich charakterisiert wurde. Die Maxima in den Spektraluntersuchungen liegen bei den Zentren zwischen 738 nm und 742 nm mit einer FWHM von  $2\text{nm} \pm 0,5\text{nm}$ . Beim hellsten, später genauer behandelten Zentrum werden pro Sekunde über 35000 Zähler registriert, wohingegen das leuchtschwächste Zentrum nur zirka 3300 Zähler pro Sekunde aufweist.

In Abbildung 6.11 links ist eine Fluoreszenzbildaufnahme des leuchtstarken Zentrums abgebildet, wobei das Maximum der Zählrate bei dieser Messung bei knapp 38000 Zählern pro Sekunde lag. Aus dem rechten Teil der Abbildung 6.11 liest man die ZPL des Farbzentrums bei ca. 739 nm ab. Eine genauere Vermessung der Spektrallinie mit dem Gitterspektrometer wurde durchgeführt und in der rechten oberen Ecke der Abbildung in blau dargestellt, dabei ergibt sich die ZPL auf etwa 739,5 nm.

Als nächste Messreihe wurde eine Sättigungsmessung an dem Zentrum vorgenommen. Dazu wurde die maximale Zählrate bei verschiedenen Anregungsleistungen gemessen und gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Siehe hierzu Abbildung 6.12. Die Messpunkte, die die Zählrate  $R(P)$  in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $P$  darstellen, können an eine Fitfunktion der Form

$$R(P) = k_1 P + \frac{k_2 P}{P + P_{sat}} \quad (6.3)$$

angepasst werden. Hierbei sind  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten und  $P_{sat}$  ist die Sättigungsleistung. Die Fitparameter für diese Messung ergeben sich wie folgt: Der Werte für  $k_1 = 19353 \pm$



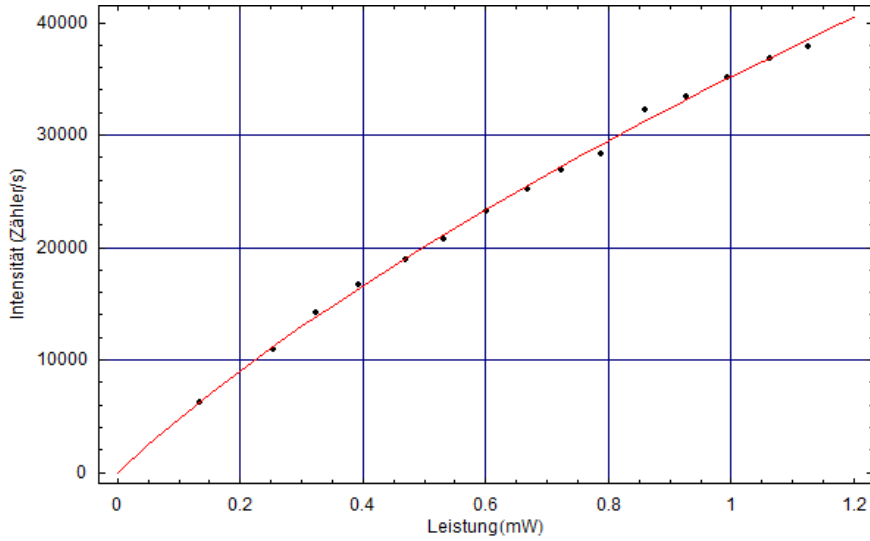


Abbildung 6.12: Sättigungsmessung des leuchtstarken Farbzentrums

8880/s·mW und für  $k_2 = 32618 \pm 31543/s$  und für  $P_{sat} = 1,066 \pm 0,846 mW$ . Die Fehler der Fitparameter sind relativ groß, das liegt daran, dass nur wenige Messpunkte in einem kleinen Anregungsleistungsbereich aufgezeichnet wurden. Um den Fehler zu verkleinern, müssten zusätzliche Messungen bei höherer Anregungsleistung vorgenommen werden.

In Abbildung 6.13 ist die Messung der  $g^2(\tau)$ -Funktion bei der Anregungsleistung von 1,12 mW dargestellt. Bei den computergestützten Untersuchungen werden mehrere meist 20minütige HBT-Messungen gleichzeitig mit der durchschnittlichen Zählrate aufgezeichnet. Die Daten der Zählraten werden zur Normierung verwendet. Zwischen jeder Einzelmessung wird der Fokus des Mikroskops automatisch auf das Leuchtmaximum des Farbzentrums eingestellt. Die Messwerte wurden an Funktion 6.1

$$g^2(\tau) = 1 - (1 - b) \left[ ce^{-\frac{|\tau-t_0|}{\tau_0}} + (1 - c)e^{-\frac{|\tau-t_0|}{\tau_1}} \right] \quad (6.4)$$

gefittet. Die Fitparameter ergeben sich folgendermaßen: Der Wert  $t_0$  beschreibt die zeitliche Nullpunktverschiebung und ergibt sich in diesem Fall zu  $59,70 \pm 0,06$  ns. Die Konstante  $c = 1,49 \pm 0,05$  beschreibt die Gewichtung zwischen den beiden Zeitkonstanten  $\tau_0$  und  $\tau_1$ . Bei dieser Anregungsleistung ergab sich  $\tau_0$  zu  $1,25 \pm 0,12$  ns. Der Parameter  $b$  beschreibt den minimalen Wert der  $g^2(\tau)$ -Funktion bei der theoretischen Zeitdifferenz von Null und beträgt in diesem Fall  $0,202 \pm 0,077$ . Theoretisch sollte  $g^2(0)$  bei den vorhandenen Zählraten für ein einzelnes Farbzentrum einen minimalen Wert von ca. 0.06 annehmen. Höhere Werte in der Messung kommen von den vernachlässigten Dunkelzählraten der Detektoren und von meßtechnischen Fehlern. Der tiefe, gefittete Wert für  $b$  impliziert, dass nur ein einzelnes Farbzentrum vorhanden ist. Das Zentrum zeigt “Bunching”-Eigenschaften, da  $g^2(\tau)$  deutlich größer als 1 ist. Es handelt sich hierbei um flaches “Bunching”, da die  $g^2(\tau)$ -Funktion sehr langsam gegen 1 konvergiert. Dies deutet auf Fluktuationen in Zeitskalen viel größer als Nanosekunden hin.

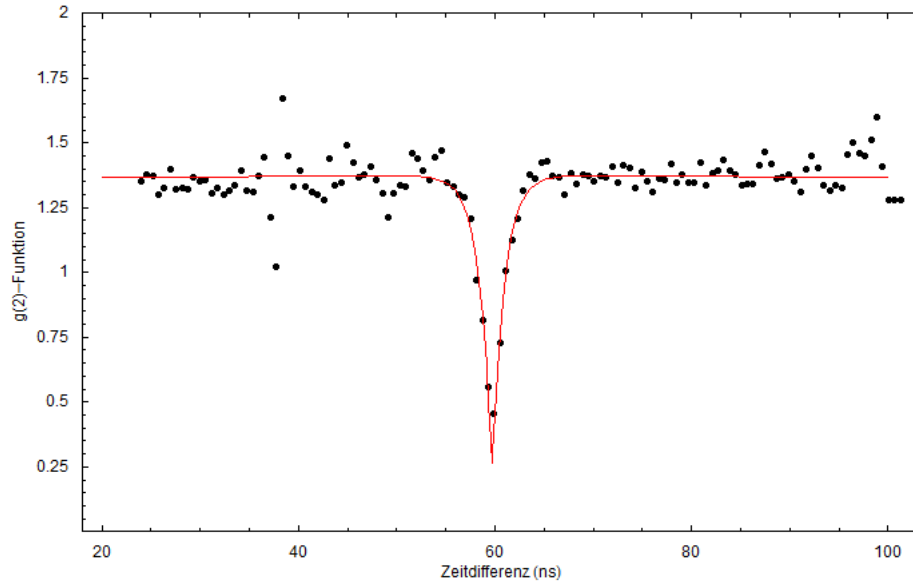


Abbildung 6.13: Gemessene  $g^2(\tau)$ -Funktion des leuchtstarken Zentrums in Probe V-9

Von großem Interesse sind die gefitteten  $g^2(\tau)$ -Funktionen bei verschiedenen Anregungsleistungen, da für eine Anregungsleistung von Null die Zeitkonstante  $\tau_0$  der Lebensdauer des angeregten Zustands entspricht. Jede einzelne HBT-Messung zeigt einen “Dip” in der  $g^2(\tau)$ -Funktion bei der Zeitdifferenz von 0 ns (beziehungsweise ca. 60 ns im Aufbau). Aus jeder einzelnen Messung kann  $\tau_0$  entnommen werden. Hierzu folgende Wertetabelle:

Anregungsleistung (mW)	1,11	0,93	0,74	0,53	0,33	0,14
Fitparameter $\tau_0$ (ns)	1,117	1,190	1,326	1,399	1,356	1,937
$\frac{1}{\tau_0}$ (1/ns)	0,896	0,841	0,816	0,715	0,737	0,516

Wenn man anschließend den Kehrwert der Zeitkonstante  $\tau_0$  gegen die Anregungsleistung aufträgt, erhält man den Graphen 6.14. Die Gleichung der linearen Fitfunktion lautet:  $\frac{1}{\tau_0} = 0,5427(\pm 0,043)\frac{1}{\text{ns}} + 0,3411(\pm 0,028)\frac{1}{\text{ns}\cdot\text{mW}} \cdot P$ . Hier ist  $P$  die Anregungsleistung und  $\tau_0$  eine Zeitkonstante. Man folgert daraus, dass sich die Lebenszeiten des angeregten Zustands bei steigender Anregungsleistung verkürzen. Eine höhere Lichtfeldintensität steigert die Rate der stimulierten Emission und verkürzt daher die Zeit, in der das Quantensystem im angeregten Zustand bleibt. Die Werte für die typische Zeitkonstante  $\tau_0$ , die bei  $P = 0$  der Lebensdauer des angeregten Zustands entspricht, liegen in etwa in dem Bereich von 1 ns bis 2 ns, wodurch die hohe Photonenemissionsrate möglich ist. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes kann aus der gefitteten Funktion durch Einsetzen von  $P = 0$  errechnet werden und ergibt sich hier zu ca.  $1,84 \pm 0,15$  ns.

Das Farbzentrum wies über die Messdauer von Tagen stabile Fluoreszenz auf. Farbzentren mit über 35000 Zählern pro Sekunde und einer eindeutigen Einzelphotonenstatistik wurden in unserer Arbeitsgruppe nur in dieser Probe V-9 gemessen, obwohl einige an-

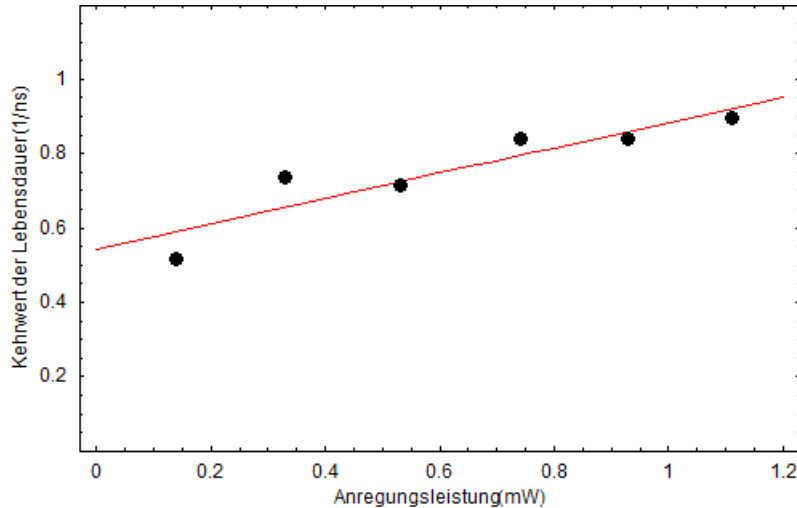


Abbildung 6.14: Reziproke Lebenszeit in Abhängigkeit der Anregungsleistung

dere Diamanten mit dem gleichen Verfahren untersucht wurden. Ein Farbzentrum mit genau diesen Eigenschaften wurde nur einmal gefunden. Der große Nachteil daran ist die unbekannte Herkunft des Farbzentrums. Unter der Voraussetzung, dass man dieses Farbzentrum identifizieren und künstlich erzeugen kann, wäre es sehr interessant als potentieller Kandidat für eine Einzelphotonenquelle. Solange ein solches Zentrum aber nicht reproduzierbar ist, bleibt es für unsere Anwendungen uninteressant.

### 6.1.3 Fluoreszenzlicht-Aufsammeleffizienzen im Diamant

Einer der Nachteile bei der Verwendung von Farbzentren im einkristallinen Diamant ist der hohe Brechungsindex des Diamanten und der damit verknüpfte kleine Grenzwinkel der Totalreflexion. Daher kann nur ein geringer Anteil des Fluoreszenzlichts aus dem Diamanten ausgekoppelt werden, was die Effizienz der Quelle einschränkt. Im Folgenden wird die Totalreflexion im Diamant veranschaulicht und ein Ansatz gezeigt, der dieses Problem umgeht, indem man Farbzentren in Nanodiamanten verwendet.

Die Totalreflexion ist in Abbildung 6.15 schematisch dargestellt. Sie kann auftreten, wenn Licht aus einem optisch dichteren Medium unter einem Winkel auf die Grenzschicht trifft, also wenn  $n_1 > n_2$ . Der Grenzwinkel der Totalreflexion  $\theta_c$  hängt folgendermaßen von den Brechungsindizes der verwendeten Materialien ab

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (6.5)$$

wobei  $n_1$  der Brechungsindex des Materials auf der Seite des einfallenden Strahls und  $n_2$  der Brechungsindex des Mediums auf der Seite des Strahlaustritts ist.

Diamant hat einen Brechungsindex von etwa  $n = 2,4175$  und Luft hat  $n = 1$ , damit ergibt sich für den Grenzwinkel der Totalreflexion  $\theta_c = 24,43^\circ$ . Nur das Fluoreszenzlicht,

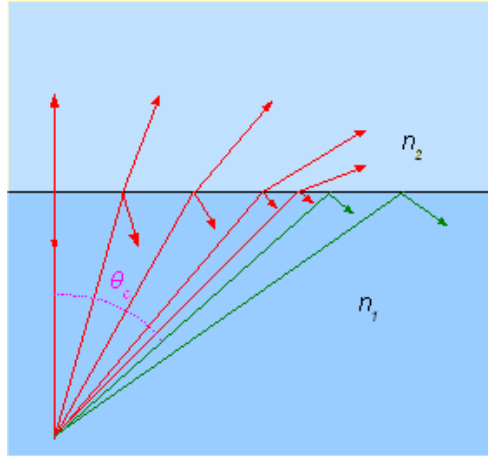


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung der Totalreflexion an einer Grenzschicht [66]

welches in diesen kleinen Raumwinkel strahlt, wird aus dem Diamanten herausgelassen. Angenommen, dass das Farbzentrum sein Licht in alle Raumrichtungen gleichmäßig abstrahlt, nach der folgenden Formel

$$\Omega = \frac{O_{Kugelsegment}}{O_{Kugel}} = \frac{1 - \cos(\theta_c)}{2}, \quad (6.6)$$

dann kann nur ein maximaler Anteil von 4,48% der Gesamtphotonen an einer ebenen Fläche transmittiert werden. Hierbei werden aber die Reflexion und Absorption an der Grenzschicht nicht berücksichtigt, daher sind die reellen Werte etwas niedriger.

Eine Verbesserung des Fluoreszenzlichtaufsammelns aus einer Diamantprobe kann durch zwei Mechanismen erreicht werden, einerseits durch Verwendung einer gekrümmten Oberfläche, auf die das Licht mit kleinerem Winkel trifft, andererseits durch Verwendung von Nanodiamanten, deren Größe wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge ist, so dass keine Brechung an der Grenzfläche auftritt.

Der erste Ansatz kann unter anderem durch eine Probe mit rundlich polierter Oberfläche verwirklicht werden, was bei Diamant wegen der Materialhärte sehr schwierig ist, oder durch die Verwendung einer Immersionslinse. Der Versuch mit einer Diamantlinse wurde in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt und hat Verbesserungen für die Aufsammeffizienz um einen Faktor von bis zu ca. 5 nach sich gezogen [4]. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Der andere Ansatz zur Erhöhung der Aufsammeffizienz von Fluoreszenzlicht ist der Einsatz von nanokristallinen Diamanten, die kein Licht brechen, wenn ihre Größe deutlich unterhalb der Fluoreszenzlichtwellenlänge liegt. Man kann die Farbzentren, die in sehr kleinen Diamanten eingebettet sind, als Lichtquellen in Luft betrachten, daher vergrößert sich der Raumwinkel, in dem Fluoreszenzlicht aufgesammelt werden kann.

Als entgegenwirkender Nebeneffekt soll eine Verlängerung der typischen Lebensdauer  $\tau_1$  beachtet werden. Diese wird durch den geänderten Brechungsindex der Umgebung

von Diamant auf Luft verursacht. Die Zeitkonstanten der Fluoreszenz eines strahlenden Dipols lassen sich ausdrücken als

$$\tau_n = n \cdot \tau_v, \quad (6.7)$$

wobei  $\tau_v$  die Lebensdauer des Dipolemitters im Vakuum und  $\tau_n$  die im Material mit Brechungsindex  $n$  ist [29]. Mit den beiden Gleichungen 6.6 und 6.7 erwarten wir für Nano-diamanten eine Verbesserung der Aufsammeleffizienz um den Faktor von ca. 2,8. Im restlichen Teil dieses Kapitels werden Nanodiamanten und ihre Substrate behandelt.

## 6.2 SiO<sub>2</sub> Fluoreszenzhintergrund

Das Siliziumoxid ist das Substrat für die von uns benutzten Nanodiamanten. Als Substrat bezeichnet man im Allgemeinen das Material, dessen Oberfläche den Untergrund für aufzubringende Strukturen oder spätere Beschichtungen darstellt. In unserem Fall wurden Nanodiamanten auf der Oberfläche aufgewachsen und teilweise innerhalb einer SiO<sub>2</sub>-Schicht eingebettet. Es lohnt sich daher, die Eigenschaften einiger SiO<sub>2</sub>-Schichten in Bezug auf den Fluoreszenzlichthintergrund zu untersuchen.

**Versuch 1** Für den ersten Versuch wurden einige Proben wie folgt vorbereitet: Ein p+ dotierter Siliziumwafer wurde in Rechtecke gebrochen und die vorhandene 100 nm SiO<sub>2</sub>-Schicht mit Hilfe von HF (Flusssäure) entfernt. Nach dem Ätzprozess bildet sich eine ca. 3 nm dünne Siliziumoxidschicht, die ganz natürlich durch eine Reaktion des Luftsauerstoffs mit dem Silizium entsteht. Nun wurden einzelne Proben in der PECVD-Maschine ("Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition", Funktionsprinzip siehe Abschnitt 5.2.1) für verschieden lange Zeiten mit einem Plasma-Ätzverfahren oberflächenbehandelt und anschließend eine 100 nm Schicht CVD-SiO<sub>2</sub> aufgetragen. Das Plasma-Ätzverfahren war eigentlich zur Reinigung der Probenkammer gedacht, wurde aber zum Wegätzen der natürlichen SiO<sub>2</sub>-Schicht verwendet. Es basiert auf einem chemisch hochreaktiven Plasma, welches durch Mikrowellenaufspaltung der Prozessgase CF<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> entsteht. Der Prozess wird bei Drücken um 0,65 Torr und Temperaturen von 350 °C durchgeführt.

Die ungeätzte Probe ist die Vergleichsprobe. Sie hat, anders als die anderen Proben, keine 100 nm synthetische CVD-Siliziumoxidschicht, sondern nur eine ca. 3 nm dünne natürliche SiO<sub>2</sub>-Schicht. Abbildung 6.16 zeigt die Abhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität von der Ätzdauer. Für kurze Ätzdauern nimmt die Intensität linear mit steigenden Ätzdauern ab. Ab einer bestimmten Zeit (ca. 600 s) bleibt die Intensität konstant. Diese Ergebnisse zeigen, dass die natürliche Siliziumoxidschicht viel stärkere Fluoreszenz aufweist als die CVD-gewachsene. Die erhöhten Fluoreszenzhintergründe der natürlichen SiO<sub>2</sub>-Schichten stammen wahrscheinlich von intrinsischen Verunreinigungen bei der Entstehung auf p+ dotiertem Silizium. Mit steigender Ätzdauer nimmt die Dicke der natürlichen Oxidschicht ab, wodurch die Fluoreszenz-Intensität absinkt. Bis zu einem Zeitpunkt von ca. 10 Minuten wird die Schicht komplett weggeätzt. Neben dem reinen Si-Hintergrund bleibt nur die Fluoreszenz aus CVD-SiO<sub>2</sub>, die eine geringere Leuchtstärke besitzt. Bei zu langen

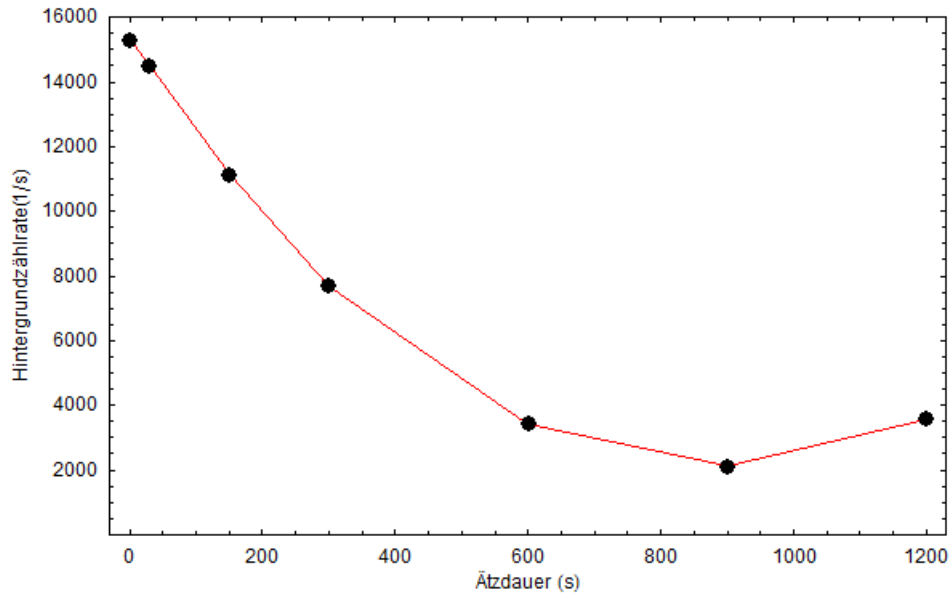


Abbildung 6.16: Die Messung zeigt die Hintergrundfluoreszenz einiger SiO<sub>2</sub>-beschichteter Si-Proben, die mit unterschiedlich langer Ätzdauer vorbehandelt wurden.

Ätzdauern greift das Plasma Silizium an, was in einer sehr rauen Oberfläche resultiert, die die Proben für unsere Versuche unbrauchbar machen (siehe Abb. 6.17).

Um die Fluoreszenz einzelner Quantenemitter auf der Oberfläche zu detektieren, muß der Hintergrund möglichst niedrig gehalten werden. Wünschenswert wären Hintergrundzählraten ähnlich eines IIA Diamanten, die bei etwa 400/s in unserem konfokalen Mikroskop liegen und nur etwa der doppelten Dunkelzählrate der Detektoren entsprechen.

**Versuch 2** Im zweiten Versuch wurden einerseits die zuvor verwendeten p+ dotierten, zum anderen auch undotierte, mit 2  $\mu\text{m}$  thermischen Siliziumoxid überzogene Siliziumwafer verwendet. Thermisches Siliziumoxid entsteht, wenn Silizium bei hohen Temperaturen in einer mit Sauerstoff angereicherten Atmosphäre ausgeheizt wird. Die 2  $\mu\text{m}$  dicke thermische Siliziumoxidschicht auf den Siliziumwafern ist gut zur Herstellung von optischen Resonatoren (Micro-Disc-Resonator) geeignet [41]. Ziel dieses Versuchs ist es, den Hintergrund und die Qualität der CVD-SiO<sub>2</sub>-Schicht mit der für optische Resonatoren hoher Qualität verwendeten thermischen Siliziumoxidschicht zu vergleichen.

In dem Versuch wurde ein Teil der thermischen Schichten weggeätzt und anschließend eine CVD-SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgewachsen. Eine solche Schichtfolge würde das Einbetten von Nanodiamanten in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix ermöglichen und somit, bei geringen Hintergründen und geeigneter Fabrikation, das Einbringen von Farbzentren in optische (Micro-Disc) Resonatoren möglich machen. Die Messungen der Fluoreszenzhintergründe wurden an folgenden Proben durchgeführt:

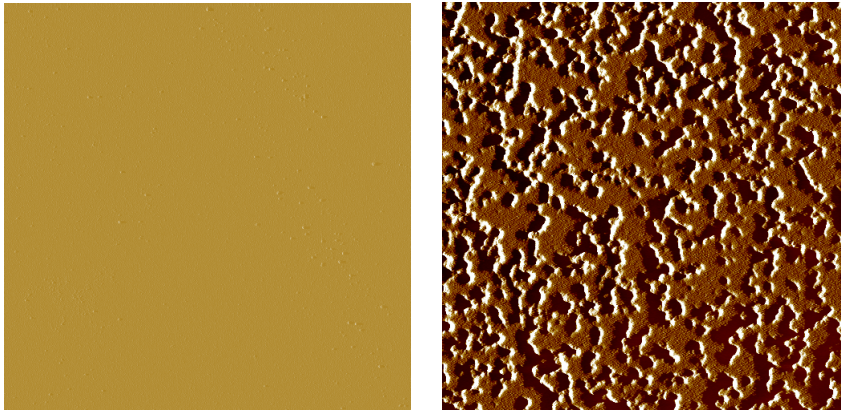


Abbildung 6.17: AFM-Aufnahmen von Proben mit 3 nm natürlichem Siliziumoxid (links) und von einer, die ca. 30 Minuten im Plasma-Ätzverfahren behandelt wurde [Z-Range: 150 nm / Braun  $\rightarrow$  0 nm / Weiß  $\rightarrow$  +75 nm / Schwarz  $\rightarrow$  -75 nm] (rechts). (Ausschnitt jeweils 10  $\mu\text{m}$  mal 10  $\mu\text{m}$ )

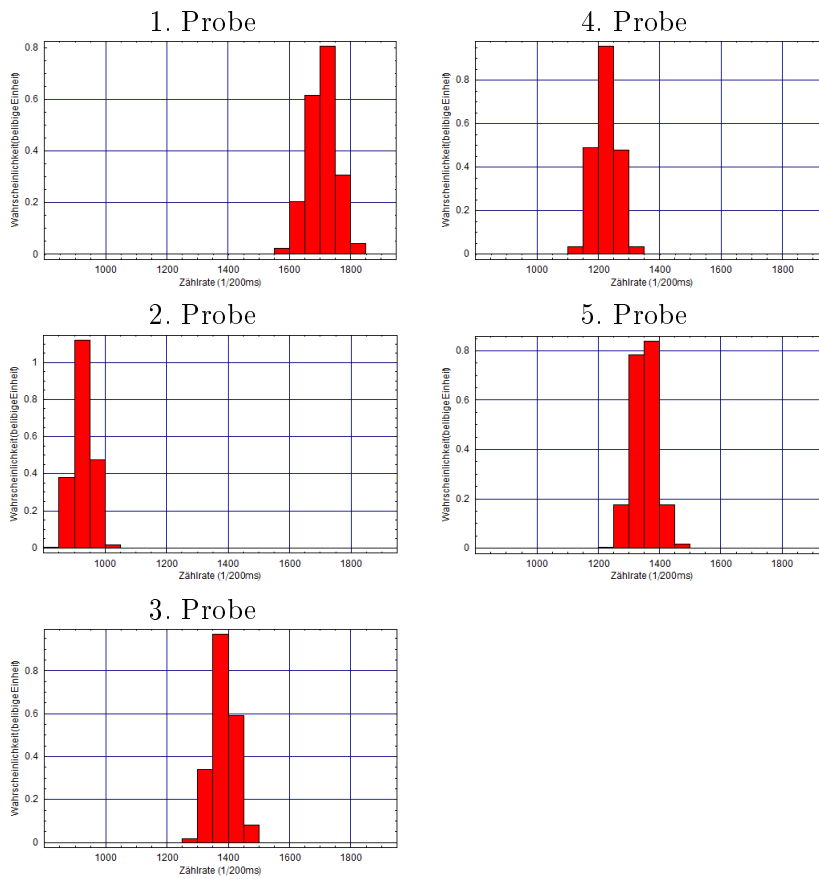


Abbildung 6.18: Histogramme der Helligkeitsverteilung verschiedener Proben

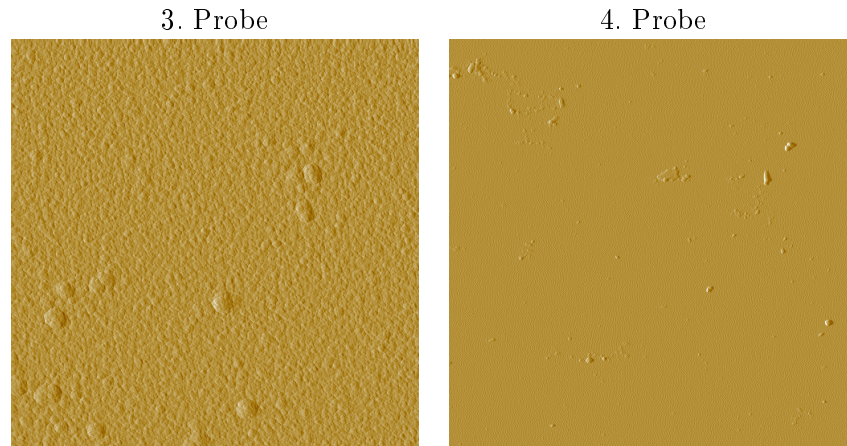


Abbildung 6.19: AFM-Aufnahmen von verschiedenen Siliziumoxidschichten (Ausschnitt:  $10\ \mu\text{m}$  mal  $10\ \mu\text{m}$  )

1. p+ dotierte Si-Probe mit der beim Erwerb vorhandenen  $100\ \text{nm}$   $\text{SiO}_2$ -Schicht
2. p+ dotierte Si-Probe HF-geätzt mit ca.  $3\ \text{nm}$  natürlichem Siliziumoxid
3. p+ dotierte Si-Probe HF-geätzt mit ca.  $3\ \text{nm}$  natürlichem Siliziumoxid und ca.  $2\ \mu\text{m}$  CVD- $\text{SiO}_2$
4. undotierte Si-Probe mit ca.  $2\ \mu\text{m}$  thermischer Siliziumoxidschicht
5. undotierte Si-Probe mit ca.  $1\ \mu\text{m}$  thermischer Siliziumoxidschicht und ca.  $1\ \mu\text{m}$  CVD- $\text{SiO}_2$

Die Helligkeitsverteilungen von  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$  Scans der einzelnen Proben wurden in Histogramme 6.18 eingetragen, um die unterschiedlichen Hintergrundzählraten zu veranschaulichen. Den geringsten Hintergrund weist Probe 2 auf, welche nur eine sehr dünne natürliche Siliziumoxidschicht hat. Den stärksten Hintergrund hat Probe 1, welche die beim Erwerb vorhandene  $100\ \text{nm}$  Siliziumoxidschicht besitzt. Beide Proben sind für diesen Versuch eher zweitrangig, da sie nur sehr dünne Siliziumoxidschichten aufweisen, aus welchen keine “Mikro-Disk” Resonatoren hergestellt werden können.

Daher betrachten wir im Folgenden die Proben, die eine ca.  $2\ \mu\text{m}$  Schicht aus Siliziumoxid besitzen und somit prinzipiell zur Herstellung von optischen Disk-Resonatoren geeignet sind [41]. Thermisches Siliziumoxid, wie auf Probe 4, hat einen schwächeren Fluoreszenzhintergrund als das CVD- $\text{SiO}_2$ , wie auf Proben 3 und 5. Die Hintergründe der beiden CVD-beschichteten Proben 3 und 5 liegen in etwa im gleichen Bereich. Der Hintergrund dieser mit CVD-Siliziumoxid beschichteten Proben ist verglichen mit Probe 4 nur leicht erhöht.

Im letzten Teil dieses Abschnitts werden die AFM-Aufnahmen der eben behandelten Proben präsentiert, wodurch man ein besseres Bild von der Oberflächenstruktur der Proben erhält. Hierzu wurden die Proben 3 und 4 jeweils in einem  $10\ \mu\text{m}$  mal  $10\ \mu\text{m}$



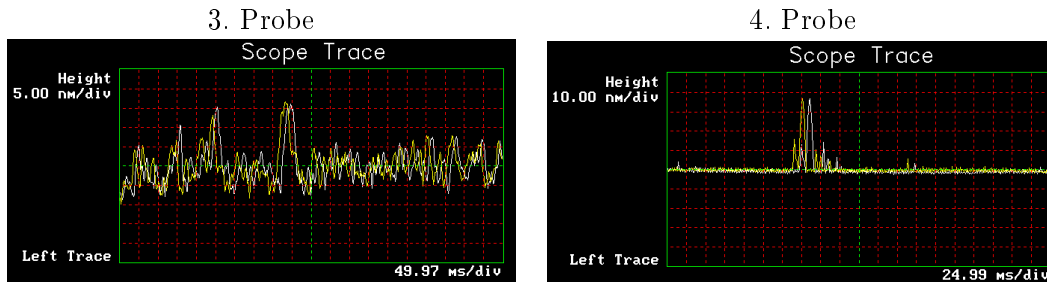


Abbildung 6.20: Höhenprofile der AFM-Aufnahmen für Probe 3 und 4

großen Bereich mit einer AFM-Spitze (“cantilever”) abgetastet. Die Bilder hierzu werden in Abbildung 6.19 aufgelistet. Probe 3, mit der  $2 \mu\text{m}$  CVD-SiO<sub>2</sub>-Schicht, hat eine deutliche Struktur, auf der vereinzelt kleine, runde Erhöhungen auftauchen. Bei Probe 4 ist zwar der Großteil der Oberfläche relativ unstrukturiert, aber es kommen hier kleine, eher kantige Verunreinigungen vor. Die vertikalen Ausdehnungen der Erhebungen liegen bei dem thermischen SiO<sub>2</sub> bei Werten unterhalb von 35 nm und bei dem CVD-SiO<sub>2</sub> kleiner als 25 nm, wie in Abbildung 6.20 abzulesen ist. Die Oberflächenstruktur einer CVD-Siliziumoxidschicht ist nicht erheblich strukturierter als die einer thermischen Schicht.

Aus der geringen Rauigkeit und den vergleichbaren Fluoreszenzzählraten folgt, dass das nachträglich synthetisierte SiO<sub>2</sub> wahrscheinlich auch für optische Resonatoren geeignet ist. Die Tauglichkeit der CVD-Schichten wird in weiteren Experimenten untersucht, die außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen.

### 6.3 Nanodiamanten

Wie in Abschnitt 5.2.3 in der Abbildung 5.7 veranschaulicht wird, besteht die Chance bei bestimmten Kristallgrößen nur ein einzelnes Farbzentrum zu erhalten. Genau solche Nanodiamanten mit nur einem Farbzentrum sind von großem Interesse für Einzelphotonenquellen. Die Vorteile liegen in der wegfallenden Totalreflexion von sehr kleinen Kristallen und der relativ zeit- und kostensparenden Herstellung von CVD-Nanodiamanten.

In ersten Teil wird eine Nanodiamantprobe vorgestellt, die im Weiteren “JR128” genannt wird. Sie soll eine geeignete Verteilung und Dichte von Nanodiamanten auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat zeigen. Ferner werden zwei Proben behandelt, die “Nano I” bzw. “Nano II” genannt werden, anhand derer zwei Versuche durchgeführt wurden. Zum einen wurden die Proben mit einer Siliziumoxidschicht überzogen, zum anderen wurde eine der Proben wie in Abschnitt 5.2.3 Abbildung 5.8 dargestellt, mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Nanodiamantpartikel besprochen, die auf Siliziumoxid aufgebracht wurden. Alle diese Nanodiamanten stammen von James Rabeau in Australien.

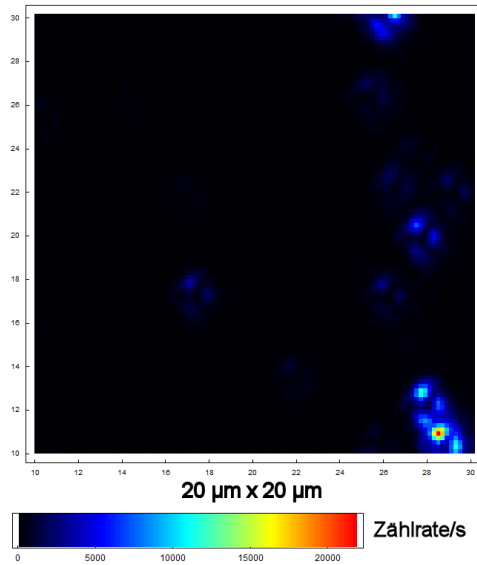


Abbildung 6.21: Fluoreszenzaufnahme der Nanodiamantprobe JR128

### 6.3.1 Nanodiamantprobe JR128

Die Probe JR128 besteht aus einem Glasobjektträger, auf dem ein kleines Stück Deckglas mit extrem niedriger Fluoreszenz aufgeklebt ist. Auf diesem Deckglas wurden Nanodiamanten im CVD-Verfahren aufgewachsen. Es soll nun die Dichte und die Verteilung der Nanodiamanten auf der Probe untersucht werden. Hierzu wurden einerseits Fluoreszenzaufnahmen mit dem konfokalen Mikroskop und andererseits AFM-Aufnahmen der Probe angefertigt. Zuerst betrachten wir die Fluoreszenzaufnahmen des Mikroskops in einem  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  Bereich in Abbildung 6.21. Die maximale Zählrate im rechten unteren hellen Zentrum beträgt knapp 22000/s, die bläulichen Punkte im Bild entsprechen in etwa einer Zählrate von 5000 bis 10000 pro Sekunde. Der helle Punkt entspricht wahrscheinlich einem etwas größeren Diamantkeim, welcher mehrere Farbzentren enthält. Dunklere Punkte entsprechen eher Nanodiamanten mit wenigen Farbzentren, einige davon könnten mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nur ein einzelnes Farbzentrum enthalten.

Die typischen vertikalen Ausdehnungen der Nanodiamantgrößen liegen im Bereich von ca. 10 nm bis 125 nm, wie der Abbildung 6.22 entnommen werden kann. Aus der Grafik 5.7 wird klar, dass die ideale Kristallgröße für einzelne NV-Zentren zwischen 40 nm und 70 nm liegt. Daraus folgt, dass einige der Nanodiamanten der Probe JR128, die im richtigen Größenbereich liegen, auch einzelne NV-Farbzentren enthalten könnten. Bei einer früheren Suche in dieser Nanodiamantprobe nach SiV-Zentren konnten auch einzelne SiV-Zentren beobachtet werden [4]. Die Dichte der Nanodiamanten, die größer als 15 nm sind, liegt unter  $1/\mu\text{m}^2$  und ihre Verteilung ist recht regelmäßig, daher wird es auch mit unserem konfokalen Mikroskopaufbau möglich sein einzelne Nanodiamanten aufzulösen. Messungen von einzelnen Nanodiamanten werden im nächsten Abschnitt anhand anderer Proben präsentiert.

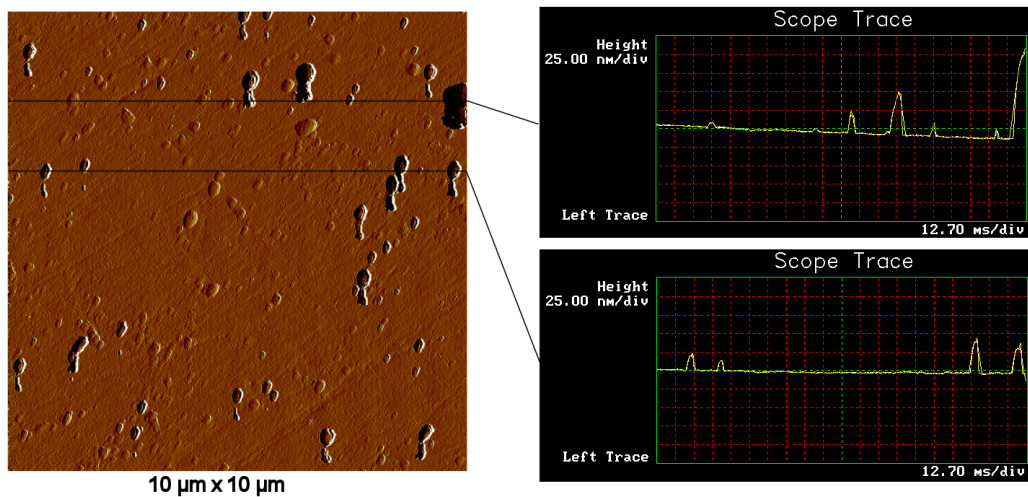


Abbildung 6.22: AFM-Aufnahme der Probe JR128 mit Höhenprofil zweier Spuren

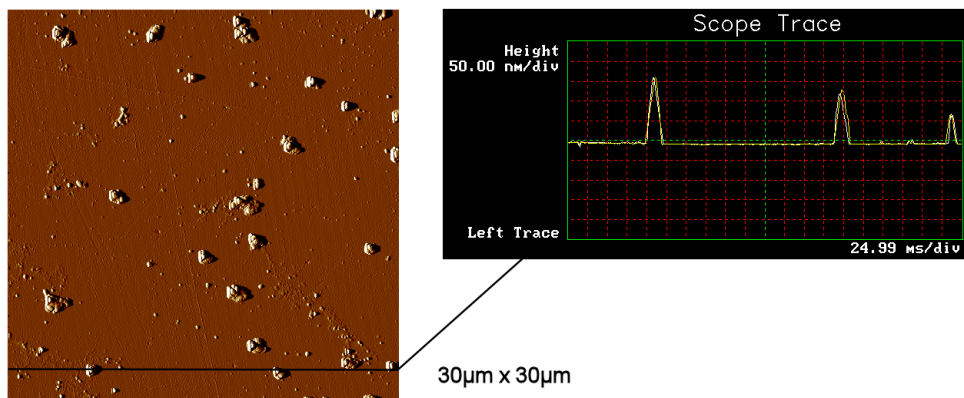


Abbildung 6.23: AFM-Aufnahme der Probe Nano I mit Höhenprofil

### 6.3.2 Nanodiamantprobe I + II

Die Proben Nano I und II bestehen aus einem Stück Silizium mit einer Siliziumoxidschicht, auf der Nanodiamanten per CVD-Verfahren aufgewachsen wurden. Für diese Messungen wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 635 nm verwendet, da festgestellt wurde, dass sich der Fluoreszenzhintergrund der Siliziumoxidschichten im Vergleich zum 690 nm Aufbau reduziert.

**Nano I** In Abbildung 6.23 ist eine 30  $\mu\text{m}$  mal 30  $\mu\text{m}$  große AFM-Aufnahme der Probe Nano I gezeigt. Die vertikale Ausdehnung der Nanodiamanten liegt im Bereich von ca. 10 nm bei den Kleinsten bis hin zu ca. 160 nm. Die Dichte der Nanodiamanten auf dieser Probe ist geeignet, um einzelne Zentren im konfokalen Mikroskop zu adressieren.

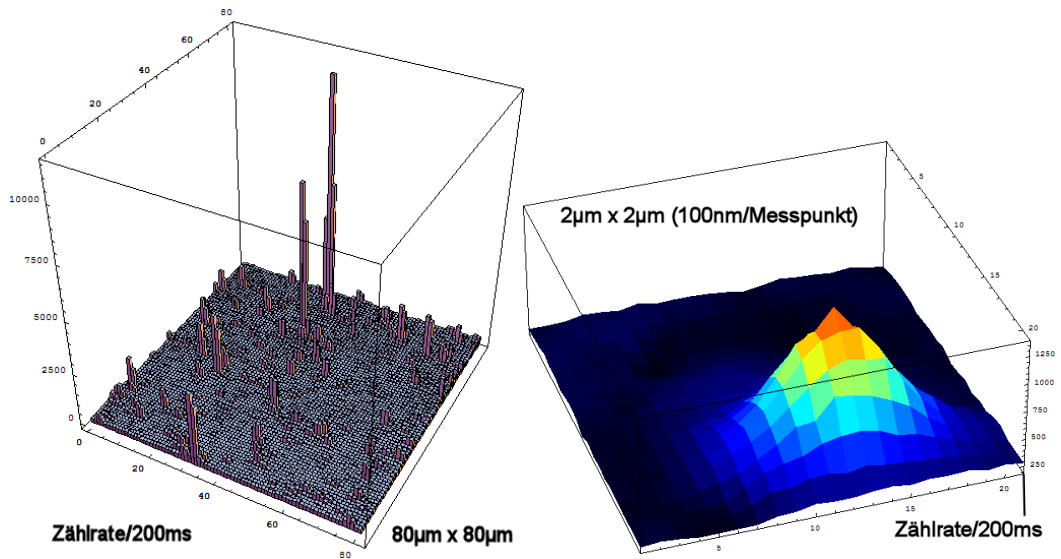


Abbildung 6.24: Fluoreszenzbilder der Probe Nano I. Links: Übersicht ( $80 \mu\text{m}$  mal  $80 \mu\text{m}$ ) Rechts: Einzelnes Zentrum ( $2 \mu\text{m}$  mal  $2 \mu\text{m}$ )

Größere Kristalle können mehrere Farbzentren enthalten, wodurch sie einerseits heller erscheinen müssten, andererseits aber keinen oder nur einen stark abgeschwächten Dip in der  $g^2(\tau)$ -Funktion aufweisen.

Abbildung 6.24 links zeigt die Helligkeitsverteilung auf einem  $80 \mu\text{m}$  mal  $80 \mu\text{m}$  großen Fluoreszenzbild, auf dem einige helle Punkte zu erkennen sind. Auf der rechten Seite der Abbildung 6.24 ist ein einzelner Punkt mit dem konfokalen Mikroskop gemessen worden, wobei die Zählrate bei ca. 6000 pro Sekunde liegt.

In einigen Nanodiamanten sind NV-Farbzentren intrinsisch vorhanden. Diese sollen untersucht werden. Wie man aus Abschnitt 2.1.4 weiß, erstreckt sich das Spektrum von NV-Zentren bei Raumtemperatur über ca. 100 nm, daher ist es relativ schwierig, das Spektrum von einzelnen Zentren zu messen. Dies liegt daran, dass für eine ordentliche Statistik lange integriert werden muß. Die Proben können über Zeiträume von Stunden um einige 100 nm wandern und somit die gesamte Messung verfälschen. Daher wurde anfangs das Spektrum mehrmals hintereinander über kurze Zeiträume gemessen, die Daten werden nachträglich in ein Spektrum addiert. Später wurde ein Computerprogramm entwickelt, das den Messvorgang automatisiert. Es optimiert automatisch vor jeder Messung den Fokus auf die maximale Zählrate und misst anschließend ein Spektrum. Die Daten werden nachträglich zusammengefasst und ausgewertet.

Auf der Abbildung 6.25 links ist das gemessene Spektrum eines untersuchten Zentrums dargestellt. Es ist ein typisches NV-Spektrum. Um nun zu testen, ob es sich bei dem leuchtenden Punkt um ein einzelnes oder mehrere Farbzentren handelt, wurde eine  $g^2(\tau)$ -Funktionsmessung im HBT-Aufbau durchgeführt. Das Ergebnis wird in Abbildung 6.25 rechts gezeigt. Die Funktion 6.1 kann zum Fitten der Daten verwendet werden. Die Fitparameter für diese Messung ergeben sich zu:  $c = 1,38 \pm 0,18$ ,  $\tau_0$  beträgt  $7,09 \pm 2,90$  ns.

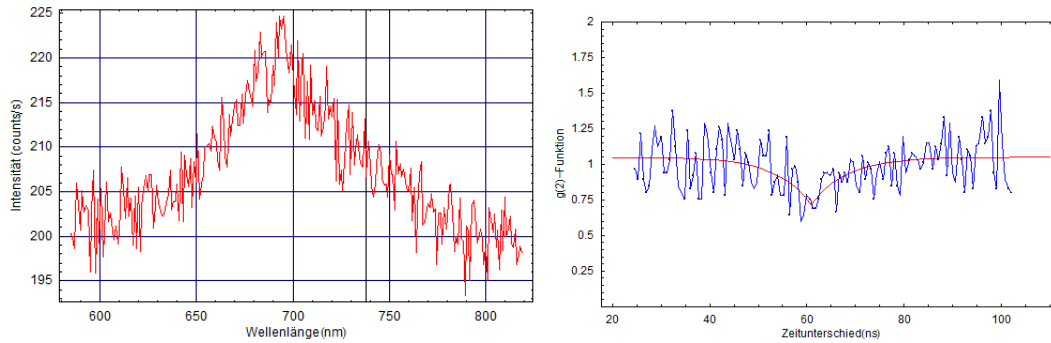


Abbildung 6.25: Spektrum (links) und HBT-Messung (rechts) des untersuchten Zentrums

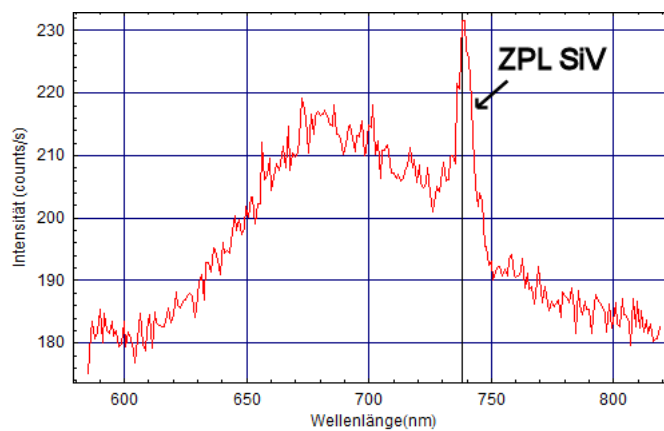


Abbildung 6.26: Spektrum eines Leuchtmaximums auf Probe Nano I mit NV- und SiV-Zentren

Für NV-Zentren erwartet man hier einen Wert um ca. 13 ns [39]. Dieses Farbzentrum zeigt eine starke Abweichung vom Literaturwert. Der Wert  $b$  der  $g^2(0)$ -Funktion beträgt  $0,745 \pm 0,074$ . Es handelt sich nicht um ein einzelnes Farbzentrum, da ein Wert von ca. 0,36 für einen einzelnen Quantenemitter zu erwarten ist. Dieser theoretische Wert stammt aus den Zählraten des Nanodiamanten und des Hintergrundes und kann aus Gleichung 6.2 und  $(1-P^2)$  berechnet werden. Für zwei Farbzentren erwartet man einen Wert von  $g^2(0)$ , der in etwa doppelt so hoch liegt wie für einen einzelnen Emitter. Hier liegt der gemessene Wert im Fehlerbereich genau auf dem doppelten Wert, daher handelt es sich hierbei wahrscheinlich um einen Nanodiamanten mit 2 NV-Farbzentren.

Es wurden weiter helle Punkte auf der Probe Nano I untersucht. Hier wird die Messung des Spektrums eines Zentrums präsentiert, in dem NV- und SiV-Farbzentren innerhalb eines Nanodiamanten vorkommen. In Abbildung 6.26 wird das Spektrum gezeigt, welches von einem Zentrum mit einer Leuchtstärke von ca. 12500 Zähler pro Sekunde stammt. Das breite Spektrum deutet auf NV-Zentren, die Linie bei ca. 738 nm weist eindeutig

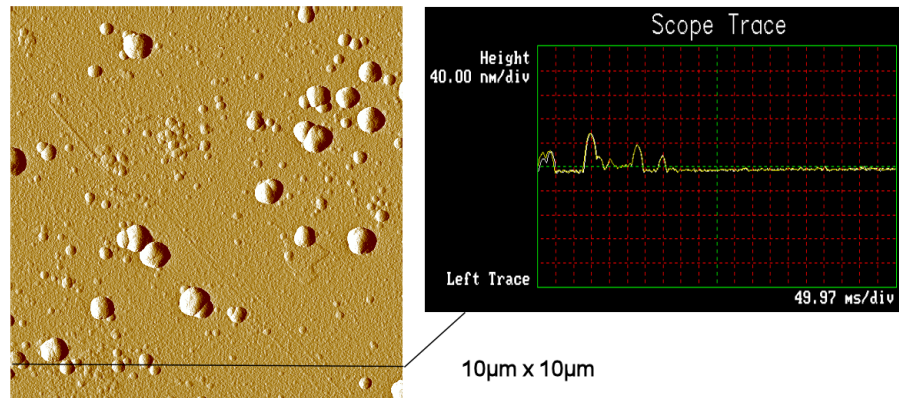


Abbildung 6.27: AFM-Aufnahme der Probe Nano I mit einer ca. 440 nm  $\text{SiO}_2$ -Schicht und Höhenprofil

auf SiV-Zentren hin. Daraus schließt man, dass es Nanodiamanten gibt, die mehrere, teilweise verschiedene, Farbzentren in sich eingeschlossen haben. Für die Anwendungen unserer Arbeitsgruppe als Einzelphotonenquelle brauchen wir allerdings Nanodiamanten mit genau einem Farbzentrum, und genau ein solches zu finden hat sich in der Arbeit als relativ schwierig erwiesen.

Im weiteren Verlauf wurde die Probe Nano I mit einer ca. 440 nm dicken Schicht Siliziumoxid beschichtet, wobei die zuvor auf der Oberfläche sitzenden Nanodiamanten nun in einer Siliziumoxidmatrix eingebettet sind. In Abbildung 6.27 ist eine AFM-Aufnahme der Probe nach der Beschichtung zu sehen. Die Positionen der Nanodiamanten können noch immer an den Erhebungen der Oberfläche erkannt werden. Die vorherige Struktur der Nanodiamanten wird vollständig durch einen Bezug aus  $\text{SiO}_2$  überzogen. Die räumliche Ausdehnung der Erhebungen ist nach der Beschichtung in etwa gleich geblieben.

Fluoreszenzaufnahmen der Probe nach der Beschichtung haben relativ viel Ähnlichkeit mit denen davor, wie in Abbildung 6.28 links zu erkennen ist. Hier beträgt die maximale Zählrate knapp 200000 pro Sekunde, was auf einen größeren Nanodiamanten hinweist, der viele Farbzentren enthält. Die meisten Meßpunkte sind vergleichbar mit dem Hintergrund, nur einige wenige weisen hohe Werte auf. Tragen wir alle Helligkeiten unter 10000 Zähler/s der zwei  $80 \mu\text{m}$  mal  $80 \mu\text{m}$  Fluoreszenzbilder in ein Histogramm, wie in Darstellung 6.28 rechts abgebildet, ist es klar zu erkennen, dass die Werte für die beschichtete Probe etwas höher liegen. Das Maximum der Verteilungen liegt für die unbeschichtete Probe etwas über 1000 pro Sekunde und bei der beschichteten bei knapp unter 1500 pro Sekunde. Verglichen mit der Helligkeit eines einzelnen NV-Zentrums, welches bei Anregung mit der Sättigungsleistung  $P_{sat}$  in etwa eine Zählrate von 5000/s aufweist [2], bleibt der Hintergrund noch in einem akzeptierbaren Bereich. Diese Ergebnisse bestätigen, dass Siliziumoxid ein geeignetes Einbettmaterial für Nanodiamanten und ihre Farbzentren ist.

**Nano II** Probe Nano II besitzt zusätzlich zur Siliziumoxidschicht eine dünne, aufgedampfte Goldschicht. In Abschnitt 5.2.3 Abbildung 5.8 wird schematisch der Versuch

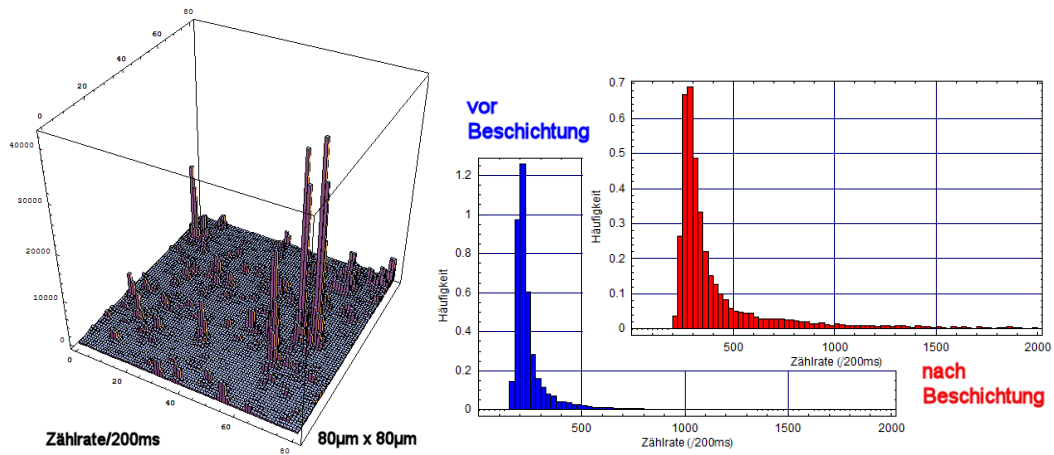


Abbildung 6.28: Links: Fluoreszenzbild der Probe Nano I nach der Siliziumoxidbeschichtung Rechts: Histogramme der Helligkeitsverteilung von zwei  $80 \mu\text{m}$  mal  $80 \mu\text{m}$  Fluoreszenzbildern, eines vor und eines nach der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung (rechts)

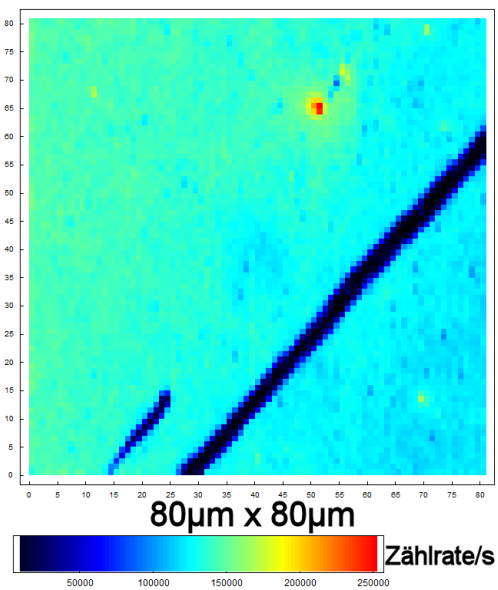


Abbildung 6.29: Fluoreszenzbild der Probe Nano II nach einer wenige nm dicken Goldbeschichtung

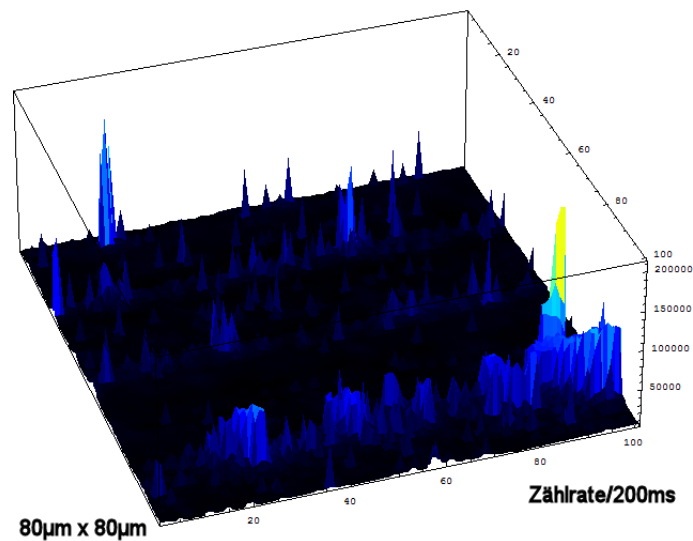


Abbildung 6.30: Fluoreszenzbild eines  $80\ \mu\text{m}$  mal  $80\ \mu\text{m}$  großen Bereichs auf einer Probe mit Nanodiamantpartikeln

gezeigt, der bei uns durchgeführt wurde, um durch eine Manipulation des Fermilevels bei Anlegen einer Spannung die Änderung der Besetzung des metastabilen Zustands eines Farbzentrs zu erreichen. Leider konnten nach der Goldbeschichtung keine Fluoreszenzbilder der Nanodiamanten mehr aufgenommen werden, da die Schicht trotz der sehr geringen Dicke von wenigen Nanometern stark fluoresziert. Im Folgenden betrachte man in Abbildung 6.29 das Fluoreszenzbild der Probe Nano II nach der Goldbeschichtung. Die Zählraten liegen relativ homogen über die Probe verteilt bei ca.  $150000/\text{s}$ . Die Helligkeit ist viel zu hoch, um Fluoreszenz von Farbzentren zu beobachten. Auf dem Bild ist ein feiner Kratzer zu erkennen, der wahrscheinlich beim Probenhandling mit der Pinzette entstanden ist. Es wurden keine weiteren Versuche mit dieser Probe durchgeführt.

### 6.3.3 Diamantpulver

Um Nanodiamanten ohne CVD-Verfahren auf eine Siliziumoxidoberfläche aufzubringen, wurde in der Arbeit folgende Technik verwendet: Die aufzubringenden Partikel werden in Ethanol eingebracht und anschließend wird die Suspension auf ein Substrat getropft und bei manchen Proben mit einem Deckglas verteilt. Es bildet sich ein Film aus der Suspension auf der Oberfläche, der je nach vorheriger Verdünnung der Partikel unterschiedliche Teilchendichten aufweist. Die im Versuch verwendeten Partikel sind Nano-diamanten mit geeignetem Stickstoffgehalt, die James Rabeau zu Verfügung gestellt hat. Die Größe der einzelnen Partikel liegt in dem Bereich, in welchem einige Nanodiamanten einzelne Farbzentren aufweisen können. Da sich SiV-Farbzentren in Nanodiamantpartikeln nicht herstellen lassen, beschränkt sich die Untersuchung des Diamantpulvers auf die Suche nach NV-Zentren.



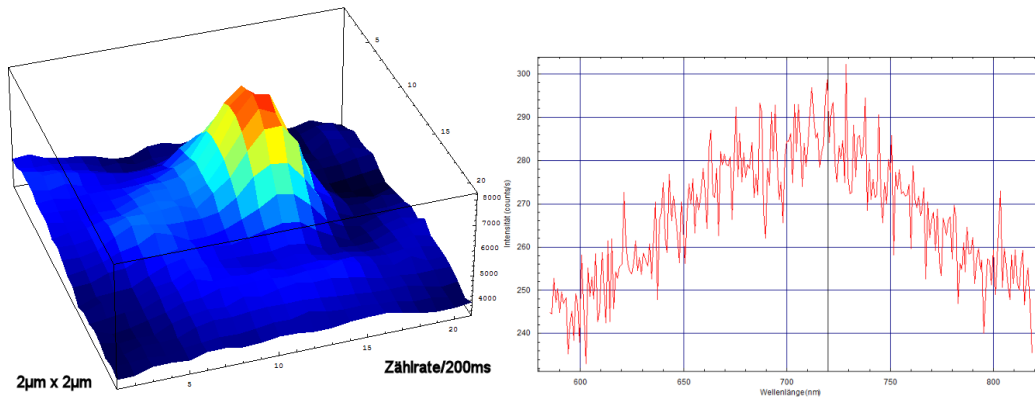


Abbildung 6.31: Fluoreszenzbild (links) und Spektrum (rechts) eines Zentrums auf Nanodiamantpartikel-Probe

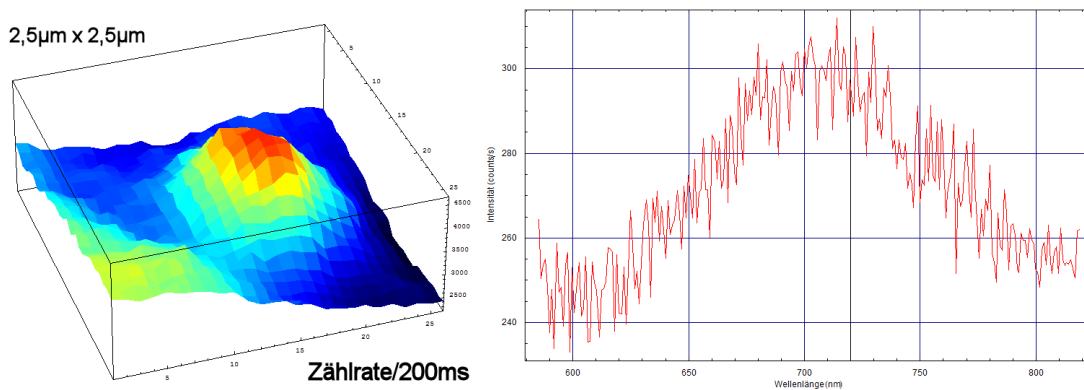


Abbildung 6.32: Fluoreszenzbild (links) und Spektrum (rechts) eines anderen Zentrums auf Nanodiamantpartikel-Probe

In Abbildung 6.30 ist die Fluoreszenzaufnahme einer Probe mit aufgebrachtene Nanodiamanten zu sehen. Die Streifen der erhöhten Fluoreszenz-Intensität entsprechen hohen Konzentrationen der Nanopartikel auf der Probe. Diese Unregelmäßigkeit der Verteilung wird durch den Auftragungsprozess verursacht. Die relativ hohen Werte für den Hintergrund und die Maxima in der Messung kommen daher, dass der Interferenzfilter, welcher den spektral uninteressanten Hintergrund unterdrückt, in diesem Versuch ausgebaut war.

Die Messungen von zwei Punkten werden in den Abbildungen 6.31 und 6.32 repräsentiert. Die Maxima in den Fluoreszenzbildern betragen ca. 41700/s und 23300/s. In Abbildung 6.33 werden die FWHM der Zentren dargestellt. Der erste Punkt hat eine FWHM von ca. 623,5 nm, was minimal größer als die Auflösung des Mikroskops ist. Der zweite Punkt weist eine FWHM von ca. 1027 nm auf und ist damit deutlich größer als der Mikroskopfokus. Da die durchschnittliche Kristallgröße deutlich unter den gemessenen Halbwertsbreiten liegen, wird vermutet, dass durch eine inhomogene Trocknung

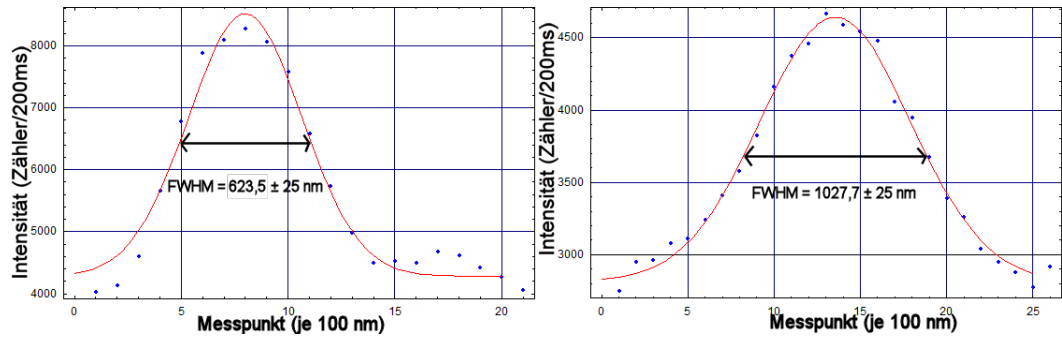


Abbildung 6.33: FWHM der beiden gemessenen Zentren

der Suspension kleine Bereiche mit vielen Nanodiamantpartikeln entstanden sind. Diese Häufungspunkte der Nanodiamantpartikel können bei dieser Probe Größen erreichen, die deutlich größer als der Mikroskopfokus sind. Die Spektren der beiden untersuchten Punkte spiegeln das Vorhandensein von NV-Zentren wider.

Diese Versuche wurden zu Ende der Arbeit durchgeführt, weshalb keine Messungen von Nanodiamanten mit einzelnen Farbzentren vorzuweisen sind. Die Suche nach geeigneter Verdünnung der Nanodiamantpartikel und eines Auftragverfahrens, welches die Partikel gleichmäßig verteilt, werden weiter untersucht. Das Ziel ist es, einzelne NV-Farbzentren in Nanopartikeln zu observieren und diese für andere Versuche, wie z. B. eine Eingebettung von NV-Farbzentren in Resonatorstrukturen, zu verwenden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In Laufe dieser Arbeit wurden festkörperbasierende Einzelphotonenquellen aus fluoreszierenden Farbzentren im Diamant mit optischen Methoden untersucht. Dabei kamen sowohl die durch Ionenimplantation hergestellten als auch die intrinsischen Farbzentren in Nanodiamanten zum Einsatz. Für die ionenimplantierten Proben lag das Augenmerk auf einer genauen Positionierung der zu implantierenden Ionen bei einkristallinen Diamanten. Im Experiment konnten zwar Streifen mit implantierten Stickstoffatomen gleichmäßiger Konzentration hergestellt und untersucht werden, aber die punktgenaue Implantation von Siliziumionen in den Proben konnte leider nicht durch Messungen bestätigt werden. Vereinzelt konnten SiV-Zentren identifiziert werden, diese waren aber nicht in dem implantierten Raster angeordnet. Eine mögliche Erklärung dafür ist die niedrige Konversionsrate von Si-Verunreinigungen zu SiV-Zentren [4].

Zusätzlich konnte auf diesen Proben eine Vielzahl von verschiedenen, unbekanntem Farbzentren mit leicht unterschiedlichen ZPLs beobachtet werden, was zeigt, dass die Vielfalt an Farbzentren innerhalb einer Probe groß sein kann, beziehungsweise lokale Einflüsse Verschiebungen der ZPL verursachen können.

Einige stark leuchtende unbekannte Farbzentren wurden in einer unimplantierten Schicht einer Diamantprobe beobachtet und anhand eines besonders hellen Farbzenters genauer untersucht. Dieses Zentrum hatte eine sehr hohe Zählrate und war über die gesamte Messdauer von mehreren Tagen stabil. Es hatte eine ZPL bei ca. 739,5 nm und wies eine eindeutige Einzelphotonenstatistik auf. Da diese hellen Zentren eine unbekannte Ursache haben, lassen sie sich nicht gezielt in Diamanten herstellen und sind deshalb für unsere Anwendung ungeeignet.

Zusätzlich wurde der Ausheilprozess von mit Siliziumionen implantierten Proben mit einem neu überarbeiteten Vakuumofen durchgeführt. Dabei ist ein GR1 Spektrum nach der Implantation gemessen worden. Die GR1-Fluoreszenzen verschwinden nach dem Ausheilprozess und das Spektrum von SiV tritt in Erscheinung. Der optimierte Vakuumofen steht nun für Ausheilungen von zukünftig implantierten Diamantproben zur Verfügung.

Ein weiterer wichtiger Teil dieser Arbeit war die Untersuchung von Nanodiamanten und Siliziumoxidsubstraten. Die Substrate wurden auf Hintergrundfluoreszenzen untersucht, dabei wurde festgestellt, dass bei sorgfältiger Herstellung CVD-Siliziumoxid nur geringfügig höhere Fluoreszenzintensität aufweist als thermisches Siliziumoxid. Außerdem wurde festgestellt, dass natürliches Siliziumoxid, das auf dotiertem Silizium gewachsen ist, einen erhöhten Fluoreszenzhintergrund zur Folge haben kann. Deshalb wurde eine Versuchsreihe zur selektiven Entfernung der natürlichen Siliziumoxidschicht mit Hilfe eines Plasma-Ätzverfahrens durchgeführt. Daraus folgt, dass es einen optimalen Zeitpunkt gibt, an welchem der Prozess gestoppt werden sollte, und zwar wenn einerseits die native Siliziumoxidschicht verschwunden ist, aber andererseits die Siliziumoberfläche noch nicht

angegriffen wurde.

Die Nanodiamanten wurden einerseits mit dem konfokalen Mikroskop und andererseits mit einem AFM untersucht. Dabei wurde unter anderem nach NV-Zentren gesucht, da sie in CVD-Nanodiamanten intrinsisch enthalten sind. Ein Nanodiamant mit wenigen Farbzentren wurde gefunden. Messungen von einzelnen Farbzentren innerhalb eines Nanodiamanten konnten während dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da trotz intensiver Suche keine gefunden wurden. Die AFM Aufnahmen der verschiedenen Proben mit Nanodiamanten zeigen die räumlichen Ausdehnungen der Nanodiamanten und ihre Verteilung auf der Substratoberfläche. Unsere Proben wiesen dabei Dichten auf, die es ermöglichen, einzelne Nanodiamanten mit dem konfokalen Mikroskop zu adressieren. Die untersuchten Nanodiamanten hatten eine vertikale Ausdehnung im Größenbereich zwischen 10 nm und 125 nm und somit enthalten statistisch einige nur ein einziges Farbzentrum [40], wodurch sie potentiell als Einzelphotonenquelle in Frage kommen.

Für die weitere Arbeit an diesem Projekt werden im Folgenden einige Ideen aufgelistet:

- In naher Zukunft wird in der Arbeitsgruppe ein Kryostat aufgebaut, um Diamantproben bei Temperaturen von einigen Kelvin zu untersuchen. Durch das Ausfrieren der Phononen werden die Linien in den gemessenen Spektren schmaler und teilweise lassen sich so Farbzentren besser identifizieren.
- Die punktgenaue Ionenimplantation wäre für eine Einzelphotonenquelle in einkristallinen Diamanten interessant. Daher wird die punktgenaue Ionenplatzierung weiter verfolgt.
- Die Nanodiamanten erlauben, wie in Abbildung 5.8 gezeigt, eine elektrische Manipulation der Ladungszustände von Farbzentren. Dazu sollen die Nanodiamanten in einer isolierenden Schicht zwischen zwei Leitern bzw. Halbleitern eingebettet sein, um mit einer angelegten Spannung die Eigenschaften des Farbzentrums zu manipulieren.
- Einer der interessantesten Ansätze für die weitere Arbeit ist das Einbringen der Nanodiamanten mit nur einem Farbzentrum in einen optischen Resonator, um eine Einzelphotonenquelle mit hoher Effizienz herzustellen. Vorerst müssen sich aber unsere selbst hergestellten Siliziumoxidschichten als geeignet für die Fabrikation von "Mikro-Disk"-Resonatoren herausstellen.
- Ein neuer Ansatz wäre die Verwendung von Nanodrähten in der Nähe von einem einzelnen Farbzentrum, um die Lumineszenz des Farbzentrums mit Plasmonen zu verstärken. Dieser Ansatz wurde für Quantenpunkte bereits verwirklicht [59, 60].

Aus den gewonnenen Erkenntnissen folgt, dass es zwar heute schon möglich ist, Einzelphotonenquellen herzustellen, aber für praktische Anwendungen noch viele Hürden überwunden werden müssen. Mit zukünftigen Projekten erhofft man sich, einer praktischen Einzelphotonenquelle einen weiteren Schritt näher zu kommen.

# Literaturverzeichnis

- [1] W.Lukosz, "Optical systems with resolving power exceeding the classical limit", J. Opt. Soc. Am., vol. 56, pp. 1463-72, (1966)
- [2] C.Braig, "Festkörperbasierte Einzelphotonenquelle", Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2001)
- [3] S. Meyer, "NV Zentren als Einzel-Photonen-Quelle", Abschlußarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2000)
- [4] C. Wang, "A solid-state single photon source based on color centers in diamond", Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2007)
- [5] C. Wang, "Festkörperbasierende Einzelphotonenquelle", Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2003)
- [6] L. Kaminska, "Efficiency measurement and time jitter Measurement of APDs with down convertet photons", Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2007)
- [7] M. Young, "Optik, Laser, Wellenleiter", Springer Verlag, (1997)
- [8] R. Hanbury Brown & R. Twiss, "A Test of a New Type of Stellar Interferometer on Sirius", Nature, 177, 27 (1956)
- [9] K. Iakoubovskii, "Optical study of defects in Diamond", Doktorarbeit, Catholic University of Leuven, Belgien, (2000)
- [10] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens and M. Nasladek, "Photochromatism of vacancy-related centers in diamond", J. Phys.: Condens. Matter, vol. 12, pp. 189-99, (2000)
- [11] C.D. Clark and J. Walker, Proc. R. Soc. Lond. A, 334:241-257, (1973)
- [12] A.M. Zaitsev, "Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond", Phys. Rev. B, 61:12909-22, (2000)
- [13] F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Single defect centres in diamond: A review", Phys. Stat. Sol. (a) 203, No. 13, 3207-3225, (2006)
- [14] J. Walker, "Optical absorption and luminescence in diamond", Rep. Prog. Phys., vol. 42, pp. 1605-59, (1979)

- [15] H. Sternschult, K. Thonke, R. Sauer, P. C. Münzinger and P. Michler, “1.681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films”, *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 14554-60, (1994)
- [16] A. T. Collins, “The Fermi level in diamond”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol 14, pp. 3743-50, (2002)
- [17] R. Spörl, “Einfluss des Gefüges auf mechanische Festigkeit und dielektrische Eigenschaften von CVD Diamant”, *Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA6658*, (2002)
- [18] J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, “Resonance effects in raman scattering from polycrystalline diamond films”, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 779-781.
- [19] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Shiøtt, “Range concepts and heavy ion ranges”, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33(14):1, (1963)
- [20] R. Kalish, “Ion implantation in diamond; damage, annealing and doping”, *The Phys. of Diamond* (A. Paoletti and A. Tucciarone, Editoren), pp. 373-409, IOS Press, Amsterdam, (1997)
- [21] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, “In The Stopping and Range of Ions in Matter”, volume 1, New York, (1985)
- [22] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, “A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets”, *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 174, pp. 257-69, (1980)
- [23] S. Eichler, “Untersuchungen zu leerstellenartigen Kristalldefekten nach Ionenimplantation in Halbleitern”, *Dissertation, Univ. Halle-Wittenberg*, (1997)
- [24] J. E. Field, Editor, “The properties of diamond”, *Academic Press, London*, (1990)
- [25] F. Börner, “Defektcharakterisierung in Halbleiterschichten mit Hilfe der Positronenannihilation”, *Dissertation, Martin-Luther-Universität-Halle-Wittenberg*, (2000)
- [26] J. Bourgoin, M. Lannoo, “Point Defects in Semiconductors II volume 35 of Solid-State Sciences”, *Springer-Verlag Berlin*, (1983)
- [27] R. Loudon, “The quantum theory of light”, *Oxford University Press, New York*, (2000)
- [28] L. Mandel, E. Wolf, “Optical coherence and quantum optics”, *Cambridge University Press*, (1995)
- [29] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat und P. Grangier, “nonclassical radiation from diamond nanocrystals”, *Phys. Rev. A*, vol 64, p. 061802, (2001)
- [30] M. Schubert, “Radioaktive Implantate für medizinische Anwendungen”, *Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München*, (2007)

- [31] Fraunhofer-institut Internetseite, “[www.cvd-diamond.com](http://www.cvd-diamond.com)”, Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik IAF in Freiburg, (2004)
- [32] J. Meijer, T. Vogel, B. Burchard, I. W. Rangelow, L. Bischoff, J. Wrachtrup, M. Domhan, F. Jelezko, W. Schnitzler, S. A. Schulz, K. Singer, F. Schmidt-Kaler, “Concept of deterministic single ion doping with sub-nm spatial resolution”, *Applied Physics A*, Volume 83, Issue 2, pp.321-327, (2006)
- [33] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi und G. Sittas, “Silicon defects in diamond”, *Phys. Rev. B* 51, 16681 - 16688 (1995)
- [34] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, S. Öberg, “The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex”, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3041 - 3044 (1996)
- [35] V.S. Vavilov, A.A. Gippius, B.V. Zaitsev, B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn and A.E. Aleksenko, *Fiz. Tekh. Poloprivodn. , Sov. Phys. Semicond.* 14:1811 (1980)
- [36] J. Wrachtrup, F. Jelezko, “Processing quantum information in diamond”, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006)
- [37] G. Davies and M. F. Hamer, “Optical Studies of 1.945 eV vibronic band in diamond”, *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Eng. Sci.* 348(1653), 285–298 (1976)
- [38] J. P. Goss, R. Jones, P. R. Briddon, G. Davies, A. T. Collins, A. Mainwood, J. A. van Wyk, J. M. Baker, M. E. Newton, A. M. Stoneham and S. C. Lawson, “electronic structure of the N–V center in diamond: theory” *Phys. Rev. B* 56 16031–2, (1997)
- [39] A. T. Collins, M. F. Thomaz and M. I. B. Jorge, “Luminescence decay time of the 1.945 eV center in type Ib diamond”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16 2177–81, (1983)
- [40] J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, F. Jelezko, I. Mirza, J. Wrachtrup, S. Praver, “Single nitrogen vacancy centers in chemical vapor deposited diamond nanocrystals”, *Nano Letters* Vol. 7, No. 11:3433-3437, (2007)
- [41] T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, D. K. Armani, and K. J. Vahala, “Fabrication and coupling to planar high-Q silica disk microcavities”, *App. Phys. Let.* Vol. 83, No. 4 (2003)
- [42] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 22. Auflage, (2003)
- [43] G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher Physik, (1992)
- [44] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond A Data Handbook*, Springer Verlag, (2001)
- [45] [www.sehrazat.net/elmas.htm](http://www.sehrazat.net/elmas.htm)

- [46] <http://www.sinnesphysiologie.de/methoden/fluo/confoc1.htm>
- [47] [ruby.chemie.uni-freiburg.de](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de)
- [48] <http://www.dtl.rub.de/labor/beschleuniger/tandem.htm>
- [49] <http://www.ha.physik.uni-muenchen.de/forschung/gruppen/medizinphysik/index.html>
- [50] [http://www.uni-graz.at/~kleinaxe/Mat\\_Kapitel2.pdf](http://www.uni-graz.at/~kleinaxe/Mat_Kapitel2.pdf), "Materialwissenschaften - anorganische Materialien (Wintersemester 2005/2006)"
- [51] W. Stranz, "Zucht von Diamanten", Diplomarbeit, (2005)
- [52] H. J. Carmichael and D. F. Walls, *J. Phys. B* **9**, L43, 1199, (1976)
- [53] C. K. Hong und L. Mandel, "Experimental realization of a localized one-photon state", *Phys. Rev. Lett.*, vol. **56**, pp. 58-60, (1986)
- [54] E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg, "Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2865 (2001)
- [55] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher and A. Forchel, "Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2920 (2002)
- [56] B. Darquié, M. P. A. Jones, J. Dingjan, J. Beugnon, S. Bergamini, Y. Sortais, G. Messin, A. Browaeys,\* P. Grangier, "Controlled Single-Photon Emission from a Single Trapped Two-Level Atom", *Science*, Vol. **309**. no. 5733, pp. 454 - 456, (2005)
- [57] F. Diedrich und H. Walther, "Nonclassical radiation of a single stored ion", *Phys. Rev. Lett.*, vol. **69**, pp. 1516-19, (1987)
- [58] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit und H. Talon, "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516 - 1519, (1992)
- [59] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park und D. Lukin, "Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots", *Nature*, vol. **450**, (2007)
- [60] J. S. Biteen, L. A. Sweatlock, H. Mertens, N. S. Lewis, A. Polman und H. A. Atwater, "Plasmon-enhanced photoluminescence of silicon quantum dots: simulation and experiment", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13372-77, (2007)
- [61] J. McKeever, A. Boca, A. D. Boozer, R. Miller, J. R. Buck, A. Kuzmich, H. J. Kimble, "Deterministic Generation of Single Photons from One Atom Trapped in a Cavity", *Science*, Vol. **303**. no. 5666, pp. 1992 - 1994, (2004)



- [62] P. W. Shor, "Polynomial-time algorithms for prime Factorization and discrete algorithms on a quantum computer", SIAM. J. Comput., vol. 26, pp. 1484-1509, (1997)
- [63] L. K. Grover, "Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack", Phys. Rev. Lett., vol. 78, pp. 3221-23, (1997)
- [64] C. Bennet und G. Brassard, "Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing", Proceeding of IEEE international conference on computers, systems, and signal processing, Bangalore, India, pp. 175-179, (1984)
- [65] <http://www.epigem.de/artikel/gepol.htm>
- [66] <http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Total-reflexion.png>
- [67] R. W. Kessler, "Prozessanalytik", Fachbuch, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006)
- [68] A. Poppe, "Quantenkryptographie: von einzelnen Photonen zum sicheren Schlüssel", e & i Elektrotechnik und Informationstechnik, Springer Wien, Volume 124, Number 5, (2007)
- [69] J. B. Schachaneder, "Kompakte, festkörperbasierte Einzel-Photonen-Quelle", Schriftliche Hausarbeit für die Zulassung zur Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an bayerischen Gymnasien, (2003)
- [70] C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg; Auflage: 14, (2005)
- [71] <http://de.wikipedia.org>