
In-situ Nanomanipulation von einzelnen Diamant-Nanokristallen und Kopplung an das evaneszente Feld einer optischen Nanofaser

Masterarbeit
von Fabian Petersen



München, 18.01.2013

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Harald Weinfurter

Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Eigenschaften einer Einzelphotonenquelle	5
2.1. Photonenstatistik	5
2.1.1. Poissonstatistik	6
2.2. Korrelationsfunktion zweiter Ordnung	9
2.2.1. Klassische Betrachtung	9
2.2.2. Quantenmechanische Formulierung	11
2.2.3. Hanbury Brown-Twiss Interferometer	13
3. NV-Zentren im Diamant	17
3.1. Materialeigenschaften von Diamanten	18
3.2. Herstellung künstlicher Diamanten	20
3.2.1. Farbzentren im Diamant	21
3.2.2. Charakteristiken von NV-Zentren	23
3.2.2.1. NV^- -Energieniveaumodell	25
3.2.2.2. NV^- - NV^0 -Ladungskonversion	31
3.2.2.3. Polarisationsabhängigkeit	33
3.2.3. Diamant-Nanokristalle	35
4. Optische Nanofasern	39
4.1. Grundlegende Eigenschaften	39
4.2. Kopplung und Verstärkung der spontanen Fluoreszenz	41
5. Charakterisierung von einzelnen NV-Zentren	47
5.1. Experimenteller Aufbau	48
5.1.1. HBT Interferometer	51
5.1.2. Spektrometer	52
5.2. Optische Charakterisierung von NV-Zentren	52
5.2.1. Polarisations- und Leistungsmessungen	53
5.2.2. HBT-Korrelationsmessungen	56
5.2.3. Analyse von NV-Spektren	58
5.2.3.1. Untersuchungen zum Blinking	58
5.2.3.2. NV^0 -Fluoreszenz und Ladungskonversion	60

5.3. Rasterkraftmikroskop	61
5.4. Statistische Untersuchungen zur Nanodiamantfluoreszenz	65
6. Kopplung von Nanodiamanten an eine getaperte Faser	71
6.1. Experimenteller Aufbau	71
6.1.1. Bestimmung der Kopplungseffizienz der NV-Emission	74
6.1.2. Arbeitsprozedur zur NV-Kopplung via AFM-Nanomanipulation	79
6.1.2.1. AFM-Nanomanipulation	79
6.1.2.2. Weitere Vorgehensweise	84
7. Zusammenfassung und Ausblick	87
A. Herstellung der Diamantsubstrate	91
B. Verwendete Nanodiamantproben	93
C. Eingesetzte AFM-Cantilever	95
D. Herstellung des Gold-Punktgitters	95
Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung

Mit der Einführung und kontinuierlichen Entwicklung von halbleiterbasierten Mikroprozessoren und ihrem Einsatz für Computersysteme Anfang der 70er Jahre, rückt die Speicherung und der sichere Austausch digitaler Informationen zunehmend in den Mittelpunkt aktueller Forschungsaktivitäten und stellt mit der anwachsenden Datenmenge eine herausfordernde Aufgabe dar. Insbesondere internetbasierte Kommunikationsmedien generieren einen fortlaufend steigenden Bedarf an digitaler Bandbreite. Zugleich sollen entsprechende Datenprotokolle ein hohes Maß an Sicherheit für die Informationsübertragung gewährleisten, so dass Unbefugte die Übertragung nicht abfangen oder modifizieren können. Für Anwendungsfelder wie Email-Kommunikation oder Erstellen digitaler Zertifikate gilt derzeit der „klassische“ Verschlüsselungsalgorithmus nach dem *RSA-Kryptosystem* [1] als sicher, solange der verwendete öffentliche Schlüssel eine hinreichende Länge besitzt. Die Sicherheit des Algorithmus beruht auf der Schwierigkeit, große Zahlen schnell in Primfaktoren zu zerlegen, da der zeitliche Aufwand mit $O\left(\exp\left(\sqrt[3]{\log N}\right)\right)$ skaliert.

Ein theoretischer Ansatz [2] zeigt jedoch, dass das Faktorisierungsproblem innerhalb praktikabler Zeitspannen $O\left((\log N)^3\right)$ unter Ausnutzung bestimmter quantenmechanischer Eigenschaften überwunden werden kann. Als Beispiel für eine praktische Umsetzung dieses Ansatzes steht der Quantencomputer, dessen Funktionsweise unter anderem auf der Implementierung einzelner Photonen als Zweizustands-Quantensystem (*Qubit*) basiert. Zwingende Voraussetzung für Rechenoperationen sind gegenseitige Wechselwirkungen der Qubits. Die Wechselwirkung lässt sich durch Materialien mit nichtlinearen Eigenschaften realisieren, allerdings besitzt der Effekt nur eine schwache Ausprägung. Zwar können die Photon-Photon Wechselwirkungen mit Hilfe optischer Resonatoren verstärkt werden, doch die hohen Anforderungen an die technische Umsetzung stellen ein Hindernis dar. Ein Ausweg aus der Problematik ist die Umsetzung der Photoneninteraktion mittels (eng. *linear optical quantum computing*, LOQC). Dabei besitzt der Einsatz von Einzelphotonen gegenüber einzelnen Atomen den entscheidenden Vorteil, dass sich die erforderlichen Quantengatter lediglich mit linearen optischen Komponenten wie Strahlteiler oder λ/n -Verzögerungsplatten umsetzen lassen [3, 4].

Ein kritischer Aspekt des LOQC ist die kompakte Konstruktion und Integration einer stabilen und effizienten Einzelphotonenquelle. Voraussetzung für die Generierung einzelner Photonen ist das Vorliegen eines energetischen Zweizustandssystems einzelner Emittierer: Das System wird durch äußere Anregung in den angeregten Zustand gehoben und bei der Relaxierung in den Grundzustand wird unter spontaner Emission ein Photon ausgesendet. Da weitere Anregungsprozesse innerhalb der spontanen Lebensdauer des angeregten Zustands nicht möglich sind, tritt die Photonenemission zeitlich getrennt auf. Idealerweise emittiert eine derartige Quelle nur dann ein einzelnes Photon, sobald ein optischer oder elektronischer Auslösepuls appliziert wird.

Bedeutende experimentelle Ausführungen einer Einzelphotonenquelle umfassen organische Moleküle [5] und selbstorganisierte Halbleiter-Quantenpunkte [6]. Allerdings besitzen diese Systeme Nachteile: Während Farbstoffmoleküle geringe Langzeitphotostabilität der Fluoreszenzemission aufweisen, benötigen Quantenpunkte eine Tieftemperaturumgebung, da die Ladungsträger bei höheren Temperaturen nicht eingeschlossen bleiben. Zudem ist die Einbindung von Quantenpunkten in eine optische Struktur aufgrund der Fertigungskomplexität mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden.

Eine alternative Herangehensweise für die Herstellung einer zuverlässigen Einzelphotonenquelle beruht auf der Anregung von Defektzentren im Diamant. Neben Nickel- [7, 8], Chrom- [9] und Siliziumfehlstellen- [10] basierten Defekten besitzt das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (eng. *nitrogen-vacancy-center*, NV-Zentrum) eine herausragende Bedeutung [11]. Das Farbzentrum ist durch hohe Photostabilität bei Raumtemperatur gekennzeichnet und unterliegt keiner Photobleichung. Neben der optischen Anregung lässt sich der Defekt als Einzelphotonenquelle innerhalb einer Diamant-p-i-n-Diodenstruktur realisieren [12]. Ferner existiert die Möglichkeit aufgrund langer Kohärenzzeiten Spins verschiedener NV-Zentren miteinander zu koppeln und mit optischen bzw. magnetischen Methoden zu initialisieren und auszulesen [13, 14].

Allerdings ist die effiziente Anwendbarkeit der NV-Fluoreszenz hinsichtlich ihrer Photonenaufsammeleffizienz eingeschränkt. Eine naheliegende Methode ist die optische Anregung und Fluoreszenzaufsammlung mit einem Konfokalmikroskop. Die Effizienz ist jedoch durch die numerische Apertur des Objektivs stark limitiert. Ferner wird die Photonenausbeute durch die Eigenschaften des Diamantkristalls begrenzt. Bei Anregung eines makroskopischen Diamantkristalls wird die ausgekoppelte NV-Fluoreszenz durch Totalreflexion und Brechung an der Diamantoberfläche beschränkt. Dieses Problem lässt sich durch Reduktion der Kristallgröße (< 10 nm) lösen, da Diamant-Nanokristalle keine Totalreflexionsverluste besitzen. Für Nanodiamanten spricht zudem die präzise Positionierbarkeit für integrierte optische Strukturen.

Darüber hinaus lässt sich die vom Mikroskopobjektiv bedingte Beschränkung der Aufsammeleffizienz durch Kopplung von Nanodiamanten an eine gedünnte optische Nanoglasfaser steigern. Da der Durchmesser der Fasertaille nur wenige 100 nm beträgt, wird ein Großteil der Leistung einer geführten Fasermode als evaneszentes Feld nahe der Faseroberfläche geführt. Werden Nanodiamanten auf die Fasertaille übertragen, so kommt es zu einer effizienten Kopplung zwischen der NV-Emissionsmode und der geführten Nanofasermode. Ein bedeutender Teil der Fluoreszenz wird in die Faser emittiert und lässt sich daher einfacher an komplexere optische Systeme übertragen.

Die Hauptthemen dieser Arbeit umfassen die optische Charakterisierung der NV-Fluoreszenz von Diamantnanokristallen und ihre Kopplung an optische Nanofasern. Im theoretischen Teil werden die Eigenschaften von Einzelphotonenemission unter dem Aspekt der Photonenstatistik und -korrelation beleuchtet. Des Weiteren wird auf die Nanodiamantherstellung eingegangen und es werden die Eigenheiten von NV^- -Zentren diskutiert. Als Abschluss der theoretischen Betrachtung stehen die relevanten Merkmale bei der NV-Fluoreszenz-Kopplung an eine gedünnte Faser. Im Experimentaltail werden die einzelnen Komponenten des Aufbaus für die optische Charakterisierung der NV-Zentren vorgestellt. Besondere Bedeutung wird hierbei dem Rasterkraftmikroskop beigegeben, das als Manipulationswerkzeug der Nanodiamanten für die Übertragung an die Nanofasertaille dient. Dieser Abschnitt befasst sich vor allem mit den Schwierigkeiten, die mit der Nanomanipulation verbunden sind. In der Ergebnisauswertung werden Aspekte der NV-Zentren Verteilungsstatistik diskutiert und die Einflüsse auf das Abstrahlungsverhalten der NV-Emission betrachtet. Überdies wird für die Ermittlung der Fluoreszenz-Kopplungseffizienz eine alternative Diamanttransfermethode realisiert und untersucht. Im Ausblick werden erste Ergebnisse zur Herstellung einer optischen Wellenleiterstruktur vorgestellt.

2. Eigenschaften einer Einzelphotonenquelle

Der erste Theorieteil beschäftigt sich mit der Herleitung der charakteristischen Eigenschaften eines einzelnen Lichtstrahls basierend auf Überlegungen zur Photonenzahlstatistik. Das Konzept ermöglicht eine Unterscheidung zwischen einer klassischen Lichtquelle (Laser, Gasentladungslampe) und einer nichtklassischen Quelle. Unter letztere Kategorie fällt beispielsweise ein einzelnes Atom, das regelmäßig gepulst angeregt wird und nach jedem Puls ein Photon emittiert. Aus der Analyse der Photonenzahlverteilung geht als ein zentrales Ergebnis hervor, dass die Beobachtung einer Poisson- bzw. Super-Poisson-Statistik mit der klassischen Beschreibung des Lichts übereinstimmt. Liegt jedoch eine Sub-Poisson-Verteilung vor, ist eine klassische Interpretation des Lichtfelds nicht mehr möglich. Vielmehr ist sie ein Ausdruck für die quantisierte Natur des Lichts. Allerdings stellt eine nichtklassische Lichtquelle kein hinreichendes Kriterium für die Definition einer Einzelphotonenquelle dar.

Zu diesem Zweck werden im anschließenden Abschnitt die Korrelationseigenschaften von Lichtstrahlen, sowohl unter der klassischen Beschreibung elektromagnetischer Wellen als auch unter dem quantenmechanischen Gesichtspunkt betrachtet. Liegt eine Lichtquelle mit Sub-Poisson Statistik vor, geht aus der Analyse der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung eindeutig hervor, ob die Lichtquelle die Eigenschaften einer Einzelphotonenquelle erfüllt. Für die Messung der Korrelationen wird das Hanbury-Brown-Twiss (HBT) Interferometer verwendet, dessen zentrale Bestandteile im abschließenden Theorieteil erläutert werden.

2.1. Photonenzahlstatistik

Durch die zeitliche Analyse der emittierten Photonen, wird der Nachweis der diskreten Natur des Lichts ermöglicht. Zur Einführung in die Thematik wird ein einfaches Messschema zur Detektion von Licht diskutiert [15].

Ein Lichtstrahl mit einer konstanten, niedrigen (\sim nW) Intensität trifft auf einen Photodetektor - beispielsweise eine Avalanche-Photodiode (APD) - mit hoher Detektionsempfindlichkeit. Die APD ist mit einer Zählleinheit verbunden,

die in einem definierten Zeitintervall einen Spannungspuls erzeugt, sobald ein Photon auf den APD-Detektor trifft. Die Anzahl der detektierten elektrischen Pulse in einem bestimmten Zeitintervall wird aufaddiert und in einem Histogramm dargestellt. Zwar ist die detektierte durchschnittliche Zählrate durch die Intensität der Lichtquelle festgelegt, allerdings fällt die tatsächlich registrierte Zählrate für jede durchgeführte Messung unterschiedlich aus. Vor diesem Hintergrund ist es nicht möglich, eine sichere Aussage darüber zu treffen, ob die Schwankungen aus der Statistik der Photodetektionsmessung stammen oder aus der intrinsischen Statistik des Lichts.

Als Ausgangspunkt für die Herleitung der Photonendistribution wird für die Beschreibung des Lichtstrahls der Photonenfluss $\Phi = P/(\hbar\omega)$ eingeführt, wobei P die Strahlungsleistung und ω die Kreisfrequenz darstellt. Φ gibt die durchschnittliche Zahl der Photonen an, die einen bestimmten Querschnitt durchlaufen. Allerdings zeigt ein Lichtstrahl mit wohldefiniertem durchschnittlichen Photonenfluss für kurze Zeitspannen erhebliche Schwankungen in der Photonenanzahl. Zur Verdeutlichung des Sachverhalts wird ein kleiner Abschnitt des Lichtstrahls ausgeschnitten und in ps-Zeitsegmente unterteilt. Infolge der statistischen Photonerverteilung und der zugehörigen Standardabweichung ist es nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, welche Segmente tatsächlich Photonen enthalten. Φ besitzt zwar einen festen Wert, jedoch treten bei kurzen Zeitskalen ausgeprägte Fluktuationen auf und damit zeigt sich die diskrete Natur des Lichts. Diese Fluktuationen werden mit der Photonenzahlstatistik des Lichts beschrieben.

2.1.1. Poissonstatistik

Für die Herleitung der Photonenzahlstatistik wird die durchschnittliche Photonenanzahl \bar{n} eines perfekt kohärenten Lichtstrahls mit Segmentlänge L und Photonenfluss Φ betrachtet

$$\bar{n} = \Phi \frac{L}{c} . \quad (2.1-1)$$

Obige Gleichung muss die Bedingung erfüllen, dass der Wert für L groß genug ist, damit \bar{n} wohldefinierte Werte annimmt. Des Weiteren wird L in N Unterabschnitte der Länge L/N unterteilt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich aus der Anzahl k der Unterabschnitte, die ein Photon enthalten und $(N - k)$ -Untersegmente, die kein Photon enthalten. Es handelt sich damit um ein Experiment mit identischen und unabhängigen Versuchen, die ledig-

lich zwei Ergebnisse besitzen. Deswegen wird für die Charakterisierung eines derartigen Experiments die Binomialverteilung verwendet:

$$P_b(n) = \binom{N}{k} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^k \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-k} \quad (2.1-2)$$

Der Ausdruck $\frac{\bar{n}}{N}$ definiert die (geringe) Wahrscheinlichkeit, ein Photon in einem beliebigen Unterabschnitt zu finden. Die Wahrscheinlichkeit, zwei oder mehrere Photonen in einem Untersegment zu finden, wird als vernachlässigbar betrachtet. Unter der Annahme, dass $N \rightarrow \infty$ geht, lässt sich die Binomialverteilung $P_b(n)$ durch die *Poisson Verteilung* $P_p(n)$ darstellen. Mit der Bedingung $n \in \mathbb{Z}_0^+$ ergibt sich

$$P_p(n) = \frac{\bar{n}^k}{k!} e^{-\bar{n}}. \quad (2.1-3)$$

Ist das statistische Mittel der Photonenzahl bekannt, so lässt sich mit Hilfe der Poisson-Verteilung eine Voraussage über die zufällig verteilte Anzahl der Photonen treffen, die in einer Länge L und ihrer N Unterabschnitte enthalten sind. Poisson-Verteilungen sind eindeutig durch die mittlere Photonenzahl \bar{n} gekennzeichnet. Die Quantifizierung der Schwankungen in der Verteilung wird mittels der Varianz $(\Delta n)^2 = \sum \sum_{k=0}^{\infty} (k - \bar{n})^2 P(k)$ bestimmt. Daraus folgt für die Standardabweichung Δn einer perfekt kohärenten Lichtquelle: $\Delta n = \sqrt{\bar{n}}$.

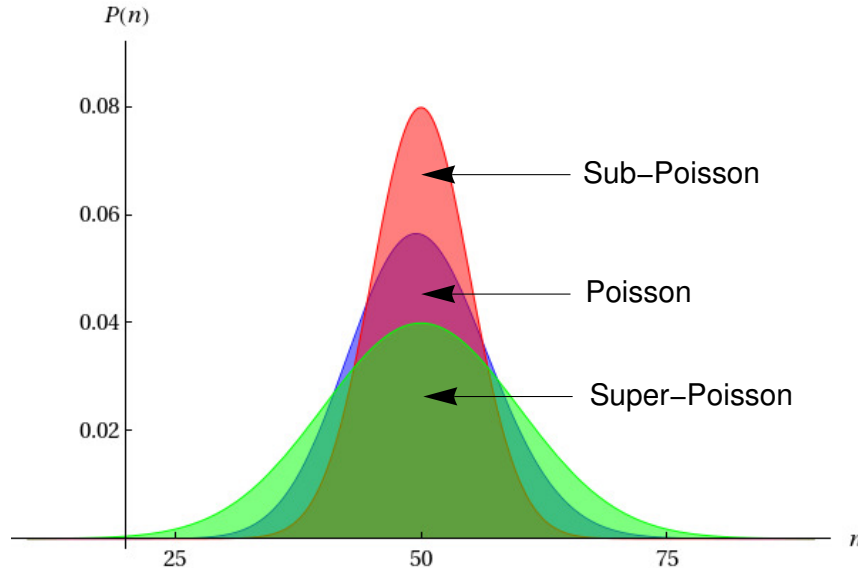


Abbildung 2.1-1.: Verteilungsfunktionen für Poisson- (blau), Sub-Poisson (rot) und Super-Poisson- (grün) Licht für die mittlere Photonenzahl $\bar{n} = 50$.

Abhängig davon wie sich Δn und \bar{n} zueinander verhalten, ergeben sich unterschiedliche Fälle für die Poisson-Statistik (siehe Abbildung 2.1-1). Im Falle des perfekt kohärenten Lichts mit konstanter Intensität liegt die Beziehung $\Delta n = \sqrt{\bar{n}}$ vor. Teilkohärentes („rauschendes“) Licht oder thermisches Licht (Schwarzkörperstrahlung), dessen Intensität zeitlich variiert, folgt der Super-Poisson Statistik $\Delta n > \sqrt{\bar{n}}$. In Bezug auf nichtklassisches Licht ist die Sub-Poisson Statistik $\Delta n < \sqrt{\bar{n}}$ von maßgeblicher Bedeutung. Im Gegensatz zu den beiden anderen Statistiken weist die Sub-Poisson Statistik kein klassisches Äquivalent auf. Da die charakteristischen Eigenschaften von nichtklassischem Licht äußerst empfindlich auf Störungen und Verluste wie Absorption oder Lichtstreuung reagieren, müssen optische Verluste minimiert werden, um die ursprüngliche Statistik aufrecht zu erhalten.

Um eine sichere Aussage darüber zu treffen, ob die Schwankungen aus der Statistik der Photodetektionsmessung stammen oder aus der intrinsischen Statistik des Lichts, werden in der Regel Halbleiter-Dioden mit hoher Quanteneffizienz η verwendet. Bei Auftreffen eines Photonenstroms auf dem Detektor wird ein Photostrom $i = \eta e \Phi$ (Elementarladung e) erzeugt. Die schwankende Photonenzahl des eintreffenden Strahls spiegelt sich in dem zeitlich variierenden Photostrom $i(t)$ als Photostromschwankung $\Delta i(t)$ wider, dessen Güte über η festgelegt ist. $i(t)$ wird in einen zeitunabhängigen mittleren Photostrom $\langle i \rangle$ sowie der zeitlich variierenden Fluktuation $\Delta i(t)$ separiert. Aus der Messung des Photostromrauschens innerhalb einer Frequenzbandbreite Δf ergibt sich die Varianz $\langle (\Delta i(t))^2 \rangle = 2e\Delta f \langle i \rangle$ mit der das Schrotrauschen des Photostroms charakterisiert wird. Liegt das erzeugte Photostromrauschen unterhalb des Schrotrauschens, lässt sich Licht mit einer Sub-Poisson Verteilung nachweisen.

Die Analyse der Varianz ist jedoch nicht ausreichend, um eine Einzelphotonenquelle zweifelsfrei zu identifizieren. Zwar erlaubt das erläuterte Messprinzip einen einfachen Nachweis, dass die zu untersuchende Lichtquelle nichtklassische Strahlung emittiert. Allerdings folgt aus einer Sub-Poisson Verteilung nicht immer zwangsläufig Einzelphotonenemission (siehe Ende von Abschnitt 2.2.2). Daher wird eine alternative Methode, welche die Korrelationseigenschaften zwischen Lichtstrahlen ausnutzt, eingeführt, um Einzelphotonenquellen eindeutig zu identifizieren.

2.2. Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

2.2.1. Klassische Betrachtung

Der Charakter eines Lichtfelds lässt sich durch die Analyse seiner Kohärenzeigenschaften bestimmen. Aus den Eigenschaften lässt sich auf das Maß der Korrelationen zwischen Lichtfeldern schließen. Eine naheliegende Möglichkeit, die Korrelationen zwischen Lichtfeldern zu quantifizieren, stellt die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^{(2)}(r, \tau)$ dar. Hierbei werden die Kohärenzeigenschaften zwischen Lichtfeldern mittels Intensitätskorrelation bestimmt.

Im Folgenden wird festgelegt, dass räumlich kohärentes Licht am Ort r des Detektors untersucht wird. Daher ist es angemessen, die zeitliche Korrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ im Rahmen der klassischen Theorie zu definieren. Die $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion wird über die Intensität $I(t)$ eines Lichtstrahls mit elektrischer Feldamplitude $E(t)$ festgelegt. $\langle \dots \rangle$ repräsentiert das zeitliche Mittel, indem über einen langen Zeitraum integriert wird.

$$\frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle \langle E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle} \quad (2.2-4)$$

Für den Zeitpunkt $\tau = 0$ und jede mögliche Zeitabhängigkeit von $I(t)$ wird deshalb folgende Beziehung erfüllt:

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \geq 1 \quad (2.2-5)$$

Eine andere Argumentation für die Gültigkeit $g^{(2)}(0) \geq 1$ folgt aus $\langle I(t)I(t) \rangle$ und der positiven Varianz (Summe der Quadrate ist größer als Quadrate der Summe).

$$\begin{aligned} \langle I(t)I(t) \rangle &= \langle I(t) \rangle^2 + \text{Var}(I(t)) \\ &= \langle I(t) \rangle^2 + \langle (I(t) - \langle I(t) \rangle)^2 \rangle \geq \langle I(t) \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.2-6)$$

Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen $g^{(2)}(\tau)$ und $g^{(2)}(0)$, wird ein zeitliches Mittel der Intensität zu verschiedenen Zeitpunkten eingeführt. Daraus lässt sich unter Zuhilfenahme der Cauchy-Schwarz Ungleichung eine Beziehung $\forall \tau$ herleiten.

$$\sum_j^N \left| \frac{I(t_j)I(t_j+\tau)}{N} \right|^2 \leq \sum_j^N \left| \frac{I(t_j)}{N} \right|^2 \sum_j^N \left| \frac{I(t_j+\tau)}{N} \right|^2 \quad (2.2-7)$$

Für eine genügend hohe Anzahl an Messungen folgt

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle \leq \langle I(t)^2 \rangle \Rightarrow g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0) . \quad (2.2-8)$$

Im Falle von perfekt kohärentem Laserlicht sind die Intensitätsschwankungen $\forall t, (t + \tau)$ nicht miteinander korreliert. Folglich nimmt die Korrelationsfunktion $\forall \tau$ den konstanten Wert $g^{(2)}(\tau) = 1$ an. Da zwischen dem Auftreten von Photonen ein zufälliges Zeitintervall liegt, ist kohärentes Licht Poissonverteilt. Lichtquellen, deren Spektrallinie Doppler-verbreitet ist, erfüllen das Kriterium $g^{(2)}(0) > 1$. Die $g^{(2)}$ -Funktion dieser Lichtquelle sinkt mit steigendem τ auf 1, was in Abbildung 2.2-2 illustriert ist. Derartige Lichtquellen werden als *gebuncht* bezeichnet, da die Wahrscheinlichkeit ein zweites Photon zu detektieren für kurze Zeitskalen größer ist als für lange.

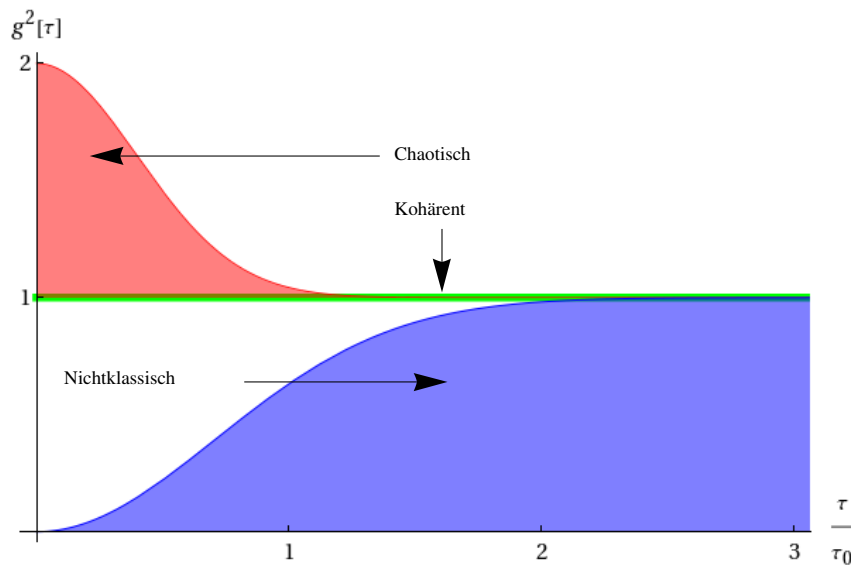


Abbildung 2.2-2.: $g^{(2)}(\tau)$ -Funktionen für perfekt kohärentes Licht (grün), Gauß'sches chaotisches Licht (rot) und nichtklassisches, antiegebunchtes Licht (blau)

Jedoch existiert auch die Möglichkeit, dass $g^{(2)}(0) < g^{(2)}(\tau)$ erfüllt ist und somit der Cauchy-Schwarz Ungleichung widerspricht: Treten Photonen in regelmäßiger Folge auf und ist die Wahrscheinlichkeit ein zweites Photon für kleine τ zu detektieren gering, so liegt der nichtklassische Fall des *Antibunching* vor. Perfekte Einzelphotonenquellen besitzen die Eigenschaft $g^{(2)}(0) = 0$, d.h. es werden keine zwei Photonen zum gleichen Zeitpunkt emittiert. Antibunching und Sub-Poisson Verteilung werden zwar häufig zusammen auftreten, allerdings muss das nicht zwingend der Fall sein, da es sich um zwei unterschiedli-

che Phänomene handelt. Dieser Sachverhalt wird am Ende von Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

Antibunching-Lichtemission ist nicht mit der klassischen Formulierung des elektromagnetischen Lichtfelds vereinbar. Vielmehr muss eine Interpretation über die quantenmechanische Diskretisierung des elektromagnetischen Feldes erfolgen.

2.2.2. Quantenmechanische Formulierung

Der Grundgedanke der Quantentheorie der elektromagnetischen Strahlung wird dadurch beschrieben, dass jede Mode eines Strahlungsfelds mit einem quantisierten harmonischen Oszillator verknüpft wird. Die quantenmechanische Herleitung ist notwendig, um die Korrelationseigenschaften für nichtklassische Lichtquellen zu bestimmen. Aus der Theorie für die Quantisierung des elektromagnetischen Felds [16] wird der vollständige Operator des elektromagnetischen Felds \hat{E} angegeben. Es wird angenommen, dass das elektromagnetische Feld einen bestimmten Wellenvektor \mathbf{k} sowie lineare Polarisierung aufweist. Daraus ergibt sich für den E-Feld Operator im feldfreien Heisenberg Bild

$$\hat{E}(t) = \hat{E}^+(t) + \hat{E}^-(t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V}} (\hat{a}e^{-i\omega t} + \hat{a}^\dagger e^{i\omega t}) \quad (2.2-9)$$

wobei V das räumliche Volumen des optischen Systems und ω die Kreisfrequenz darstellt. Die Eigenschaften des Erzeugungsoperators \hat{a}^\dagger bzw. Vernichtungsoperators \hat{a} werden über die Fockzustände $|n\rangle$ festgelegt. Sie bilden eine vollständige Zustandsmenge mit der Eigenschaft $\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = 1$. $|n\rangle$ sei ein Energieeigenzustand des Energieoperators eines harmonischen Oszillators \hat{H} und erfülle die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (2.2-10)$$

Die Energieeigenwerte E_n entsprechen n Photonen, deren Energie $n\hbar\omega$ entspricht. Aus der Gleichung wird die Beziehung $\hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = n |n\rangle$ abgeleitet, so dass ersichtlich ist, dass der Energieeigenzustand $|n\rangle$ auch ein Eigenzustand des Fock-Operators $n = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ ist. Des Weiteren werden für \hat{a} und \hat{a}^\dagger die Relationen

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (2.2-11a)$$

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (2.2-11b)$$

mit der Vertauschungsrelation $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \underbrace{\hat{a}^\dagger\hat{a}}_n = 1$ erfüllt. Für die Bestimmung von $g^{(2)}(\tau)$ aus der quantisierten Form des E-Felds wird der Intensitätsoperator $\hat{I}(t)$ definiert.

$$\hat{I}(t) = (2\epsilon_0 c)^2 \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t + \tau) \hat{E}^+(t + \tau) \hat{E}^+(t) \quad (2.2-12)$$

Daraus folgt mit Hilfe der allgemeinen Definition von $g^{(2)}$ 2.2-4 unter der Annahme, dass nur eine einzelne Mode vorhanden ist:

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t + \tau) \hat{E}^+(t + \tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle \langle \hat{E}^-(t + \tau) \hat{E}^+(t + \tau) \rangle} \\ &= \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} \end{aligned} \quad (2.2-13)$$

Die Operatoren \hat{E}^+ und \hat{E}^- werden eingesetzt und der Kommutator $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ angewendet.

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} \\ &= \frac{\langle \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1) \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} \\ &= \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} = 1 + \frac{(\Delta n)^2 - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} \end{aligned} \quad (2.2-14)$$

Mit dem aus 2.2 bekannten Kriterium der nichtnegativen Varianz der Photonenzahl $(\Delta n)^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \geq 0$, muss $g^{(2)}(\tau)$ die nachstehende Ungleichung erfüllen:

$$g^{(2)}(\tau) \geq 1 - \frac{1}{\langle n \rangle} \quad \forall \langle n \rangle \geq 1 \quad (2.2-15)$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass $g^{(2)}(\tau) = 0$ als Bedingung für eine Einzelphotonenquelle durch $\langle n \rangle = 1$ erfüllt ist.

Mit Hilfe der quantenmechanischen Formulierung wird plausibel, dass Sub-Poisson Statistik nicht immer mit Antibunching verbunden ist [17]. Zum Verständnis wird ein stationäres, polarisiertes elektromagnetisches Feld im

Fockzustand $|n\rangle$ angeführt, das nur eine einzelne besetzte Mode n_ω aufweist. Für die $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion folgt $g^{(2)}(\tau) = 1 - 1/n$. Über die Wahrscheinlichkeit $p(N, t, t + T)$, dass der Detektor N Photodetektionen im Zeitraum von $[t, t + T]$ registriert, wird eine Verknüpfung zwischen Photonenzustand und $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion hergestellt:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle N \rangle = \langle N \rangle^2 \frac{1}{T^2} \int_{-T}^T d\tau (T - |\tau|) (g^{(2)}(\tau) - 1) \quad (2.2-16)$$

Daraus folgt für den Fall $g^{(2)}(\tau) = 1 - 1/n$ zwangsläufig, dass die Photonenzustand einer Sub-Poisson Statistik folgt. Allerdings existiert kein zeitliches Antibunching, da weder $g^{(2)}(\tau)$ noch die Wahrscheinlichkeitsdichte $P_2(t, t + \tau) \propto \langle \hat{I}(t) \rangle^2 g^{(2)}(\tau)$ für die Detektion eines einzelnen Photons zum Zeitpunkt t bzw. $t + \tau$ von der Zeit τ abhängen. Für den Fall, dass zwei Moden mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 unter der Bedingung $n_{\omega_1} = n_{\omega_2} = 1/2n$ besetzt sind, liegt für ein exemplarisches Zeitintervall $T = 2\pi/|\omega_1 - \omega_2|$ nach $p(N, t, t + \tau)$ zwar eine Sub-Poisson Statistik vor, allerdings zeigt die Korrelationsfunktion für kurze Zeitskalen Bunching.

Zur experimentellen Bestimmung der $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion wird das Hanbury Brown-Twiss Interferometer verwendet, welches im nächsten Abschnitt skizziert wird.

2.2.3. Hanbury Brown-Twiss Interferometer

Das HBT Interferometer stellt ein gängiges Verfahren dar, um die Lichtstrahl-Korrelationen zweiter Ordnung experimentell nachzuweisen. Im klassischen Sinne wird die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung mit dem HBT Interferometer über die Intensitätsschwankungen des auftreffenden Lichts ermittelt. Bei der quantenmechanischen Interpretation setzt sich die $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion aus den Koinzidenzen zu unterschiedlichen Detektionszeitpunkten zusammen. Im Wesentlichen basiert das Verfahren darauf, dass der zu analysierende Lichtstrahl an einem 50:50 Strahlteiler in zwei Strahlen E_3, E_4 aufgeteilt wird, deren Strahlintensitäten an den Photodetektoren D3 und D4 gemessen werden (siehe Abbildung 2.2-3). Die generierten Ausgangspulse werden in eine elektronische Zählvorrichtung geführt. Letztere erfüllt zwei Aufgaben: Zum einen wird die Zeitdifferenz zwischen zwei Pulsen der Detektoren ermittelt. Wird ein Puls bei D3 zur Zeit t registriert, so wird der Zähler getriggert und bei einem Puls an D4 zur Zeit $t + \tau$ gestoppt. Zum anderen wird die Gesamtanzahl der Pulse, die von den Detektoren generiert werden, gezählt.

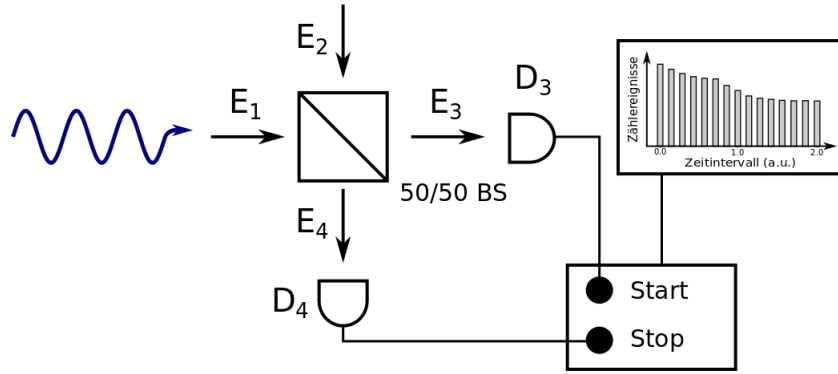


Abbildung 2.2-3.: Schematischer Aufbau des Hanbury Brown-Twiss Experiments.

Über die Anzahl der registrierten Photonen $n_3(t)$ bzw. $n_4(t)$ wird die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung mit Hilfe der Definition des Besetzungszahloperators ausgedrückt.

$$\begin{aligned}
 g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle n_3(t)n_4(t+\tau) \rangle}{\langle n_3(t) \rangle \langle n_4(t+\tau) \rangle} \\
 &= \frac{\langle \hat{a}_3^\dagger(t)\hat{a}_4^\dagger(t+\tau)\hat{a}_4(t+\tau)\hat{a}_3(t) \rangle}{\langle \hat{a}_3^\dagger(t)\hat{a}_3(t) \rangle \langle \hat{a}_4^\dagger(t+\tau)\hat{a}_4(t+\tau) \rangle}
 \end{aligned} \tag{2.2-17}$$

Unter Einbeziehung des Phasensprungs bei der Reflexion am Strahlteiler werden die Vernichtungsoperatoren \hat{a}_3 , \hat{a}_4 wie folgt angegeben:

$$\hat{a}_3 = \frac{(\hat{a}_1 - \hat{a}_2)}{\sqrt{2}} \tag{2.2-18a}$$

$$\hat{a}_4 = \frac{(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)}{\sqrt{2}} \tag{2.2-18b}$$

Aus Abbildung 2.2-3 ist ersichtlich, dass am Eingang 2 kein Lichtfeld (Vakuumzustand $|0\rangle$) eintritt - daher haben die Eingangszustände die Form $|\Psi\rangle = |\psi_1, 0_2\rangle$. Für die Ausdrücke $\langle \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3 \rangle$ und $\langle \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_4 \rangle$ gilt

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \psi_1, 0_2 | (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \langle \psi_1 | \hat{n}_1 | \psi_1 \rangle = \langle \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_4 \rangle .
 \end{aligned} \tag{2.2-19}$$

Analog lässt sich der Zählerausdruck $\langle \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_4 \hat{a}_3 \rangle$ berechnen.

$$\langle \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_4 \hat{a}_3 \rangle = \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1 | \psi_1 \rangle = \hat{n}_1(\hat{n}_1 - 1) \quad (2.2-20)$$

Werden die Gleichungen 2.2-19 sowie 2.2-20 in 2.2-17 eingesetzt und der Eingangszustand als Fockzustand $|n\rangle$ festgelegt, wird die bekannte Korrelationsfunktion für $\tau = 0$ ermittelt.

$$g^{(2)}(0) = \frac{n(n-1)}{n^2} \quad (2.2-21)$$

Aus den Herleitungsschritten der quantenmechanischen Formulierung wird plausibel, dass das HBT Interferometer tatsächlich die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung misst. Es muss jedoch beachtet werden, dass eine Einzelphotonenquelle unter Laborbedingungen nicht exakt auf $g^{(2)}(0) = 0$ abfallen wird, da Hintergrundrauschen und endliche Detektionszeit der Photodetektoren berücksichtigt werden muss.

3. NV-Zentren im Diamant

Diamant zeichnet sich durch eine Vielzahl von extremen physikalischen und chemischen Eigenschaften aus. Neben den Besonderheiten bezüglich Härte und elektrischer bzw. thermischer Leitfähigkeit, stehen in dieser Arbeit die Charakteristika der Fluoreszenz im Vordergrund. Da Diamant in der Natur nur selten vorzufinden ist und die Beschaffung mit hohen Kosten verbunden ist, war der industrielle Nutzen von Diamant bis Mitte der 1950er Jahre weitgehend verschlossen. Seit der ersten erfolgreichen künstlichen Herstellung gewinnen Diamanten in Forschung und Industrie zunehmend an Bedeutung. Einsatzgebiete für künstliche Diamanten finden sich in Biomedizin, Materialwissenschaften und Elektrotechnik [18]. Im Forschungsbereich der Optik besitzt Diamant einen besonderen Stellenwert, da sich Diamanten unter bestimmten Bedingungen als Einzelphotonenquelle eignen. Ein entscheidendes Kriterium ist hierbei die Wechselwirkung und Anordnung von Defekten im Kristallgitter.

Die Beschreibung von Diamant hinsichtlich grundlegender Materialeigenschaften zu Kristallstruktur und physikalisch-chemischer Merkmale erfolgt im ersten Teil des Kapitels. Im zweiten Abschnitt wird auf die wesentlichen Produktionsmethoden künstlicher Diamanten eingegangen und die typischen Vor- und Nachteile der Verfahren werden diskutiert.

Der abschließende Abschnitt des Kapitels befasst sich mit Defektzentren, die in der Diamantstruktur auftreten. Aufgrund Defektkomplexen im Kristallgitter tritt Absorption unter anderem im sichtbaren Spektralbereich auf und ist daher für die Farbgebung der Diamanten verantwortlich. Mit geeigneter optischer Anregung der Defektkomplexe kann spontane Fluoreszenzemission erzeugt werden. Hauptthema dieses Abschnitts ist die detaillierte Diskussion von Stickstoff-Fehlstellen Zentren (eng. *nitrogen-vacancy centers*, NV) in Diamant. Das NV-Zentrum weist bevorzugte Eigenschaften für die Erzeugung von einzelnen Photonen auf und wird im Rahmen dieser Arbeit detailliert erläutert. In diesem Zusammenhang wird auch das Energieniveaumodell des NV-Zentrums sowie die Konversion des Ladungszustands diskutiert. Ergänzend wird auf Methoden eingegangen, um die Dichte von NV-Zentren im Diamant künstlich zu erhöhen.

In einem Unterabschnitt werden die besonderen Eigenschaften von Nanodiamanten mit einzelnen NV-Zentren erläutert. Denn um einzelne NV-Zentren im Diamanten bezüglich ihrer Ladungskonversion oder Polarisationsabhängig-

keit zu charakterisieren, erweisen sich makroskopische Diamanten (eng. *bulk*) mit $d > 500 \mu\text{m}$ aus der synthetischen Produktion als ungeeignet. Zum einen tritt bei Lasereinstrahlung im Bulk-Material aufgrund des hohen Diamant-Brechungsindex von $n = 2.4$ Totalreflexion auf, was die Photonenausbeute der NV-Fluoreszenz erheblich verringert. Ein weiterer Grund sind die makroskopischen Dimensionen des Bulk-Materials, die eine effiziente Kopplung der Fluoreszenz an Wellenleiter-Strukturen erschweren. Bei der optischen Anregung eines Nanodiamants wird aufgrund der sub-nm Skala ein vernachlässigbares Volumen angeregt, was zu einer drastischen Reduzierung der Hintergrundfluoreszenz führt. Ferner sind die Nanokristalle mit nm-Genauigkeit positionierbar.

3.1. Materialeigenschaften von Diamanten

Diamant besteht aus einer speziellen Form des kubisch flächenzentrierten (eng. *face-centered cubic*, fcc) Gitters, das aus kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Bei der Diamantstruktur handelt es sich um zwei fcc-Bravaisgitter, deren kristallographische Position um den Vektor $(1/4, 1/4, 1/4)$ verschoben sind (Gitterkonstante $a = 3.5668 \text{ \AA}$). Da die Kohlenstoffatome aufgrund der sp^3 -Hybridisierung der Orbitale der äußersten Schale des Grundzustands tetraedrisch gebunden sind, besitzt jedes Atom vier symmetrisch ausgerichtete sp^3 -gebundene nächste Nachbarn (siehe Abbildung 3.1-1).

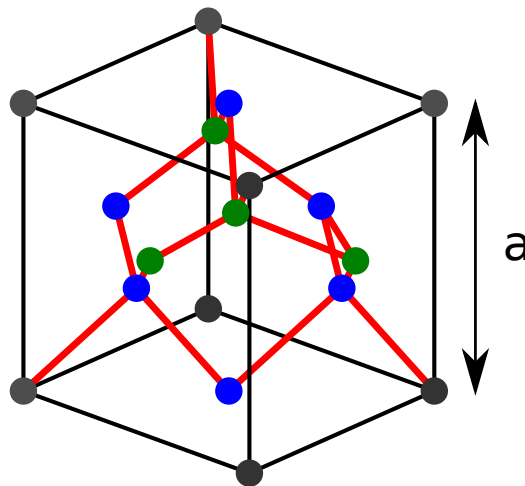


Abbildung 3.1-1.: Schematischer Aufbau des Diamantgitters. Grau und blau gefärbte Gitterplätze entsprechen den zwei zueinander verschobenen fcc-Bravaisgittern. Blaue Gitterplätze gehören den beiden weiteren fcc-Gittern an. Jeder Gitterpunkt bildet mit seinen vier nächsten Nachbarn ein reguläres Tetraeder.

Typisch für das Diamantgitter ist eine Tetraederlücke des lokalen Hohlraums zwischen den vier Kohlenstoffatomen. Sie bewirkt, dass das Gitter stark aufgeweitet ist und deswegen eine geringe Packungsdichte von ca. 34% aufweist, die signifikant kleiner als die Packungsdichte eines fcc-Gitters ist. Aus der kovalenten Bindungsform und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie-dichte der Kohlenstoffatome resultieren die herausragenden Härteeigenschaften (Härteskala von Mohs Wert 10). Des Weiteren verhalten sich Härte und Verschleißfestigkeit proportional zum Gehalt an Störstellen im Kristallgitter, da die Versetzungsbewegungen der Kohlenstoffatome im Kristall verringert wird. Diamant als Werkstoff besitzt jedoch eine vergleichsweise geringe Bruchzähigkeit, weshalb er in der Materialverarbeitung vorwiegend als Schneidwerkzeug sowie Schleif- und Poliermittel zum Einsatz kommt.

Für die elektrischen Merkmale ist die Diamantstruktur ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Ein reiner Diamantkristall ohne Gitterfehler und Verunreinigungen ist bei $T = 0$ K ein perfekter Isolator, da das Valenzband vollbesetzt ist und infolge der kovalenten Bindungen keine freien Elektronen vorhanden sind (Bandlücke $E_g = 5.4$ eV). Allerdings kann durch gezielte Dotierung des Materials ein Elektronenübergang stattfinden und die Leitfähigkeit erhöht werden. Wegen der Bandlücke erscheint Diamant vom UV- bis zum IR-Bereich transparent.

Obwohl Diamant ein elektrischer Isolator ist, weist das Material bei Raumtemperatur eine fünffach höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer auf. Da freie Leitungsträger im Diamant nicht präsent sind, ergibt sich die hohe Wärmeleitfähigkeit über die geringe Phononenwechselwirkung. Kovalente Bindungskräfte sorgen für ein starres Gitter, so dass Phononenwechselwirkungen wenig ausgeprägt sind. Phononen besitzen demzufolge eine große mittlere freie Weglänge, die jedoch durch Streuung an Gitterdefekten beschränkt wird. Die thermische Leitfähigkeit hängt maßgeblich von der Defektdichte im Kristall ab. Die mittlere Besetzungszahl der Phononen entspricht im thermischen Gleichgewicht einer Bose-Einstein-Verteilung, weswegen bei Temperaturen < 80 K nur wenige Phononen im Gitter vorhanden sind.

Bei den chemischen Eigenschaften ist die erhöhte Resistenz gegenüber Säuren und Basen hervorzuheben. Des Weiteren weist die Diamantoberfläche unterschiedliches Verhalten bezüglich ihrer Wechselwirkung mit polaren Substanzen auf. Abhängig von der Oberflächenterminierung findet eine hydrophobe (H-Atom) bzw. hydrophile (O-Atom oder OH-Radikal) Wechselwirkung statt. Bei natürlich vorkommenden Diamanten ist der Anteil der H-Terminierung größer als die O-Terminierung, daher überwiegt hierfür der hydrophobe Charakter. Durch nachträgliche Behandlungen mit Sauerstoffgas oder Plasmen bei $T < 450$ °C können die Oberflächeneigenschaften jedoch völlig verändern werden (siehe Kapitel 3.2.3).

3.2. Herstellung künstlicher Diamanten

Natürlich auftretende Diamanten sind insbesondere wegen ihren langen Spinkohärenzzeiten für Forschungsinteressen von Bedeutung. Allerdings gestaltet sich zum einen die Materialbeschaffung als äußerst kostspielig, zum anderen variieren Art und Anzahl an Störstellen und Defekten im Diamant erheblich, was ihre systematische Nutzbarkeit stark einschränkt. Zur Vermeidung dieser Problemfelder wird die künstliche Diamantherstellung bevorzugt. Neben den geringeren Kosten zeichnet sich ein Großteil synthetischer Diamanten durch bessere Werte in Härte und thermischer Leitfähigkeit aus. Als Poliermittel und Schneidwerkzeug haben künstliche Diamanten weite Verbreitung gefunden. Darüber hinaus kommen sie bei Dioden, Transistoren und optischen Fenstern für CO₂-Laser zum Einsatz.

Diamant ist eine allotrope Form des Kohlenstoffs und bei Raumtemperatur und Normaldruck metastabil. Die stabile Phase des Kohlenstoffs ist der sp²-gebundene Graphit. Aus thermodynamischen Berechnungen lässt sich zeigen, dass sich Graphit unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen zu Diamant umwandeln lässt. Vor diesem Hintergrund ist die Anwendung hohen Drucks und hoher Temperatur (eng. *high pressure, high temperature*, HPHT) eine naheliegende Herstellungsmethode für künstliche Diamanten.

Beim HPHT-Verfahren wird mittels hydraulischer Pressen ein Druck von mehreren kbar bei Temperaturen im Bereich 2000 °C erzeugt. Für die Erzeugung dieser Bedingungen existieren unterschiedliche Konstruktionsformen, die jedoch gemeinsame Merkmale aufweisen: Zum einen wird die Druckerzeugung durch den Einsatz mehrerer Pressen erzielt. Der Druck wird dabei für einen Zeitraum von Minuten bis mehreren hundert Stunden von mehreren Seiten auf ein Reaktionsvolumen ausgeübt [19,20]. Wird lediglich Graphit in das Volumen eingebracht, so sind Bedingungen von mindestens 13 GPa und 3300 K nötig, was maschinell jedoch schwierig zu realisieren ist und darüber hinaus geringe Reproduzierbarkeit aufweist. Um die Aktivierungsenergie, die für das Aufbrechen der C-C-Verbindungen notwendig ist, zu senken, wird dem Graphit im Regelfall ein Katalysator zugesetzt. Als Beispiele werden geschmolzene Übergangsmetalle wie Cr, Ta oder Nb angeführt, aber auch diverse nichtmetallische Stoffe wie Hydroxide und Chloride kommen zum Einsatz. Problematisch gestaltet sich dabei die Inkorporierung unerwünschter Fremdatome, die nur im begrenzten Umfang kontrollierbar ist.

Die Umwandlung von Graphit ist nicht ausschließlich auf den Einsatz extremer Bedingungen beschränkt. Bei Druck im Bereich von 30 kPa lässt sich die Herstellung mit der chemischen Gasphasenabscheidungs-Methode (eng. *chemical vapour depositon*, CVD) betreiben. Dazu wird eine CH₄/ H₂-Gasmischung

in eine Probenkammer geleitet, in der sich ein Substrat mit bestimmter kristallographischer Ausrichtung befindet. Das Gas wird entweder thermisch (Filament) oder mit einem RF-Plasma in hochreaktive Radikale dissoziiert und reagiert mit der Oberfläche des Substrats, so dass Materialabscheidung erfolgt. Aufgrund von Flexibilität und einfachem Geräteaufbau wird das CVD-Verfahren für Forschungszwecke bevorzugt. Zudem lassen sich die Diamanteigenschaften über den Gehalt an chemischen Verunreinigungen besser kontrollieren, jedoch ist die Diamantausbeute geringer [19].

3.2.1. Farbzentren im Diamant

Sowohl künstliche als auch natürlich vorkommende Diamanten besitzen besonders bei hohen Temperaturen eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und zeigen Absorption im sichtbaren Lichtspektrum. Dies ist auf die Anwesenheit eines breiten Spektrums an Kristalldefekten (*Farbzentren*) zurückzuführen. Allgemein wird zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten unterschieden. Unter ersteren werden Fehlstellen, Zwischengitteratome oder Versetzungen im Gitter aufgefasst. Extrinsische Defekte sind Fremdatome im Kristallgitter, die, abhängig vom Entstehungsprozess, als kleine isolierte Atome bzw. Atomanisammlungen wie N, B, H, Si, P im Diamantgitter vorzufinden sind. Zur Identifikation und Charakterisierung der Defekte kommen Techniken wie Raman-Spektroskopie und Elektronenspinresonanz zum Einsatz [21]. Art und Dichte der chemischen Verunreinigungen lassen sich für natürliche und künstliche Diamanten in verschiedene Klassen unterteilen.

Bei Typ Ia Diamanten bestehen die Störstellen hauptsächlich aus Stickstoffatomen mit einer Konzentration bis zu 3000 ppm. Die Verunreinigungen liegen häufig in breit gestreuten Ansammlungen im Kohlenstoffgitter vor. Mehr als 98% aller natürlich vorkommenden Diamanten sind vom Typ Ia. Im Gegensatz dazu sind die N-Störstellen (< 600 ppm) beim Typ Ib weit an einzelnen Gitterplätzen verstreut. Die Mehrheit der HPHT-Diamanten ist von diesem Typ. Daneben existieren Typ Iia-Diamanten mit vernachlässigbarer Stickstoffstörstellen-Konzentration, die keine messbare Absorption im sichtbaren Spektrum besitzen und in der Natur äußerst selten auftreten.

Mittels Ionenimplantation kann die Stickstoffkonzentration für Typ Iia-Diamanten erhöht werden. Bei dem Verfahren wird Stickstoffgas ionisiert und von einem elektrostatischen Feld auf den Festkörper beschleunigt. Die eingesetzte Energie muss dabei so hoch sein, dass die kovalenten Bindungskräfte zwischen Kohlenstoffatomen überwunden und die Atome entfernt werden. Allerdings ist der hohe Energieeintrag auch mit Beschädigungen des Gitters verbunden: Jedes einzelne Ion erzeugt eine Vielzahl an Punktdefekten, da herausgeschlagene C-Atome kaskadenförmig mit anderen Atomen kollidieren und weitere De-

fekte erzeugen. Zudem können die eingebrachten Atome Zwischengitterplätze besetzen, jedoch aufgrund fehlender Beweglichkeit keinen freien Gitterplatz einnehmen. Durch thermisches Ausheizen (eng. *Annealing*) im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre lässt sich ein Großteil der Punktdefekte entfernen. Zu beachten sind dabei die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Zwischengitteratomen und Leerstellen. Während erstere bei $T = 50$ K beweglich sind, diffundieren Leerstellen ab $T = 700$ K. Dies hat ein unausgeglichenes Leerstellen/Zwischengitteratome-Verhältnis in leerstellenreichen Bereichen des Diamantgitters zur Folge. Ergänzend wird auf Typ IIb Diamanten hingewiesen, deren N-Konzentration ähnlich ist wie IIa, allerdings zusätzliche Borstörstellen besitzen. CVD-Diamanten fallen unter keine dieser Kategorien, da sie neben Stickstoff noch zahlreiche weitere Störstellen inkorporieren.

Für HPHT-Diamanten ist zudem die Stickstoffkonfiguration des *C-N Zentrums* im Gitter von Bedeutung. Dabei substituiert ein einzelnes, elektrisch neutrales Stickstoffatom ein C-Atom des Diamantgitters. Jedes Stickstoffatom wirkt aufgrund des zusätzlichen Elektrons (Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen) als Donator, wodurch Donatorelektronen bei Lichtanregung ($E_d \approx 2.2$ eV) in das Leitungsband angehoben werden. Vor diesem Hintergrund wird die gelbliche Farbgebung dieser speziellen Diamantgitterstruktur plausibel.

Die C-N Anordnung ist für das Verständnis des Aufbaus von Defektkomplexen essentiell. Liegen im Diamant sowohl extrinsische als auch intrinsische Gitterfehler vor, so ist die Voraussetzung für die Bildung von Defektkomplexen gegeben. Besondere Relevanz besitzt der Defektkomplex des Stickstoff-Fehlstellen (eng. *nitrogen vacancy, NV*) Zentrums: Die häufigsten Defekte bei Diamanten vom Typ I sind produktionsbedingt Stickstoffsubstitutionen und Leerstellen, was die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines NV-Komplexes signifikant erhöht. In der aktuellen Forschung sind diese Komplexe von besonderer Bedeutung, da sie vergleichsweise einfach zu erzeugen sind und besondere optische Eigenschaften aufweisen.

3.2.2. Charakteristiken von NV-Zentren

Befindet sich im Diamantgitter ein C-N Komplex und ein zum Stickstoff benachbartes C-Atom ist durch eine Leerstelle ersetzt, so liegt ein NV-Defekt vor (siehe Abbildung 3.2-2). Die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Fehlstelle zu einem einzelnen substituierten Stickstoffatom bewegt, ist wegen des geringen N-Radius und der daraus resultierenden Gitterspannungen, erhöht [22].

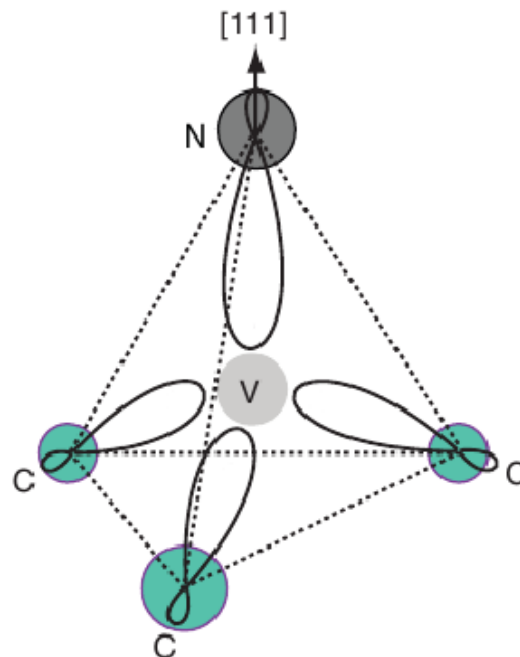


Abbildung 3.2-2.: Vereinfachtes Orbitalmodell eines Stickstoff-Fehlstellen Komplexes (entnommen aus [23]). Das NV-Zentrum besitzt eine trigonale Symmetrie um die kristallographische [111] Achse. Am neutralen NV-Defekt ist ein freies Elektronenpaar des Stickstoffs sowie 3 ungepaarte Elektronen der Fehlstelle beteiligt.

Die Konzentration von NV-Zentren im Diamantgitter ist bei künstlichen Diamanten vom Typ I meist ausreichend hoch, um eine optische Charakterisierung zu ermöglichen, allerdings muss das prozessbedingt nicht zwingend der Fall sein. Falls erforderlich, lässt sich die Fehlstellenkonzentration nachträglich mittels hochenergetischer Bestrahlung (Elektronen, Protonen) und Annealing bei 700 °C erhöhen. Zwar stellt die Implantation ein effizientes Verfahren für die Fehlstellenerzeugung dar, allerdings wird die Wechselwirkungsausdehnung durch den schmalen Bremsbereich der Ionen stark eingegrenzt. Demgegenüber besitzt die Bestrahlungsmethode insbesondere für Nanokristalle den Vorteil,

dass der Wirkungsquerschnitt für die Elektron-Kohlenstoff Kollision von ihrem Massenverhältnis abhängt [24]. Elektronen verlieren aufgrund dissipativer Ionisationsprozesse den Großteil ihrer Energie und weisen eine geringe Wahrscheinlichkeit auf Kohlenstoff-Atome zu entfernen. Dadurch lassen sich infolge der großen Elektroneneindringtiefe homogene Gitterbeschädigungen erzeugen.

Da Stickstoff mit fünf Valenzelektronen gegenüber Kohlenstoff ein zusätzliches Elektron aufweist, wirkt der substituierte Stickstoff in der C-N Konfiguration als Elektronendonator. Drei der Valenzelektronen sind kovalent zu den benachbarten C-Atomen gebunden, während die verbleibenden Elektronen als freies Elektronenpaar vorliegen. Eine Fehlstelle besitzt im Kristallgitter 3 ungepaarte Elektronen. Zwei der ungepaarten Elektronen gehen eine quasi-kovalente Bindung ein, während ein Elektron der Fehlstelle alleinstehend verbleibt. Folglich sind für den Fall, dass ein zum Stickstoff benachbartes Kohlenstoffatom durch eine Fehlstelle ersetzt ist, fünf Elektronen involviert. Da in diesem Komplex keine zusätzlichen Donatoratome beteiligt sind, wird dieser Zustand als neutral geladenes NV^0 -Zentrum bezeichnet. Es besitzt eine Symmetrieachse entlang der Verbindungslinie zwischen Stickstoff und der Fehlstelle. Aus der Delokalisierung der 3 ungebundenen Fehlstellen-Elektronen erklärt sich die axiale Symmetrie. Aufgrund der spezifischen Symmetrieeigenschaften sind vier Orientierungen des NV-Defekts für Bulk-Diamant möglich [14]: $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Aus spektroskopischen Analysen ist bekannt, dass der NV-Komplex neben dem neutralen auch einen negativen Ladungszustand (NV^-) besitzt [25]. Ist im C-N Komplex ein weiteres Stickstoffatom als Elektronendonator in unmittelbarer Umgebung involviert, so kann das NV-Zentrum den NV^- -Zustand annehmen [26]. Daraus folgt, dass am NV^- -Komplex sechs Valenzelektronen beteiligt sind. Als erweiterte Modellvorstellung dienen freie Bindungselektronen von Kohlenstoff- und Stickstoffatom, die als sp^3 -Orbitale in die Fehlstelle hineinragen (siehe Abbildung 3.2-2). Nach der Defekt-Molekül Modellierung sind die Elektronen nach der elektronischen $a_1^{(2)} a_1^{(2)} e^{(2)}$ -Konfiguration verteilt, woraus sich unterschiedliche Spinzustände ergeben [27]. Das zusätzliche Elektron bildet ein Spin ($S = 1$)-Paar mit einem der Fehlstellenelektronen, was für die Erklärung des NV-Energiemodells von zentraler Bedeutung ist (siehe Abschnitt 3.2.2.1). NV^0 und NV^- unterscheiden sich nicht nur in ihren optischen Eigenschaften, sondern können durch Photoionisation ineinander umgewandelt werden [28]. Vor diesem Hintergrund ist eine ausführliche Beschreibung beider Ladungszustände bedeutsam (Abschnitt 3.2.2.2). Als Fundament wird zunächst das Energieniveauschema des NV^- -Zentrums näher betrachtet. Aus deren Beschreibung folgen detaillierte Ausführungen zur NV-Ladungsumwandlung.

3.2.2.1. NV^- -Energieniveaumodell

Als Arbeitsmodell für die elektronischen Zustände des NV^- -Zentrums wird ein 3-Niveau-System verwendet. In Abbildung 3.2-3a werden die Energieniveaus zwischen dem Grundzustand 3A , dem angeregten Zustand 3E sowie dem metastabilen Zustand 1A differenziert [29]. Die hochgestellten Zahlen weisen hierbei auf die möglichen Spinzustände $2S + 1$ (Spinmultiplizität) des Zustands hin. Am NV^- -Zentrum liegen zwei ungepaarte Elektronen vor, somit ist der Gesamtspin im Grundzustand $S = 1$ und die magnetische Spinquantenzahl kann wegen der Spin-Spin Wechselwirkung die Werte $m_S = -1, 0, 1$ annehmen. Messungen zur Lebensdauer zeigen, dass für den angeregten Zustand ebenfalls ein elektronischer Triplet-Zustand vorliegt. Die Energie liegt für parallele Spins ($m_S = \pm 1$) höher als für antiparallele ($m_S = 0$). Strahlende Übergänge können zum einen nur unter der Bedingung auftreten, dass der Gesamtspin erhalten wird. Zum anderen kann ein Übergang nur zwischen Zuständen mit gleichem Spin erfolgen. So ist beispielsweise ein optischer Übergang zwischen dem $m_S = -1$ (Grundzustand) $\rightleftharpoons m_S = 0$ (angeregter Zustand) verboten. Im Unterschied dazu steht der metastabile Singulett-Zustand 1E . Übergänge mit Beteiligung des Singulett-Zustands sind wegen des differierenden Gesamtspins nichtstrahlend und verringern (eng. *Quenching*) die effektive Fluoreszenz.

Innerhalb der Diamant-Energiebandlücke befinden sich die Orbitale a_1 und e des NV^- -Zentrums, die unterschiedliche Elektronenkonfigurationen für Grund- und angeregten Zustand besitzen [30]: Im Grundzustand des NV^- belegen zwei Elektronen das a_1 -Orbital vollständig (deswegen auch 3A_2) und zwei Elektronen das zweifach entartete e -Orbital (siehe Abbildung 3.2-3b). Der angeregte Zustand zeigt sich darin, dass ein Elektron des a_1 -Niveaus in das e -Orbital gehoben wird. Diese Modellvorstellung zur Energiebandlücke erhält im Zusammenhang mit der Ladungskonversion (Abschnitt 3.2.2.2) und der Polarisationsabhängigkeit (Abschnitt 3.2.2.3) besondere Relevanz.

Jeder elektronische Zustand besitzt eine Vielzahl phononisch angeregter Zustände, die von den möglichen Schwingungszuständen des NV-Zentrums herühren. Eine externe Anregung des Defekts bewirkt eine Änderung der Elektronenwellenfunktion. Daraus folgt, dass die Zustände 3A und 3E unterschiedliche Potentiale und phononische Zustände aufweisen. Bei optischer Anregung des NV^- -Zentrums (z.B. 532 nm) wird der Defektkomplex in einen höheren phononischen Zustand des 3E -Zustands gehoben, der nach strahlungsfreier Relaxation auf den vibronischen Grundzustand des 3E -Potentials übergeht. Von diesem Zustand kann ein elektronischer und damit strahlender Übergang zu einem vibronischen Niveau des 3A -Zustands stattfinden (siehe Abbildung 3.2-3a). Sind an diesem Übergang keine Phononen beteiligt, wird dies als Zero-Phonon-Line (ZPL) bezeichnet, dessen Energie $E_{\text{ZPL}, \text{NV}^-} = 1.945 \text{ eV}$

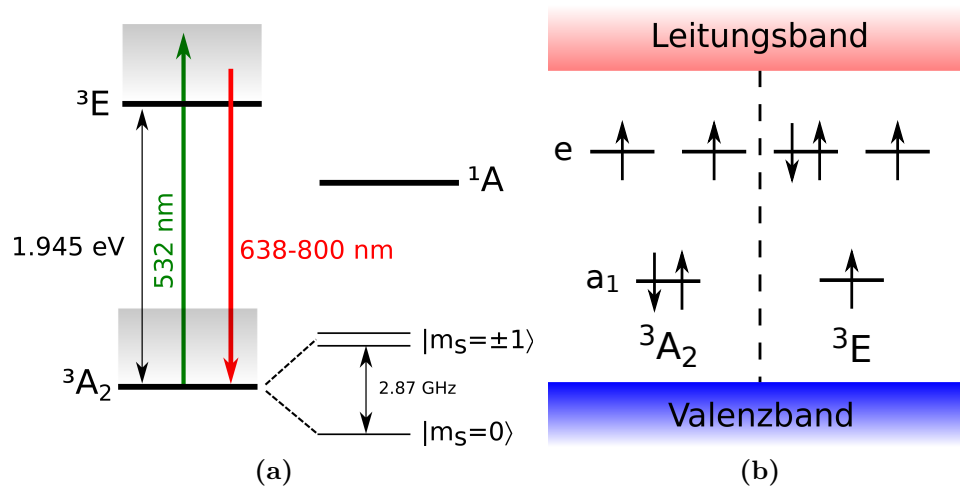


Abbildung 3.2-3.: (a) Schema des Energieniveaumodells eines NV^- -Zentrums. Grau gefärbte Segmente oberhalb der elektronischen Zustände symbolisieren die möglichen phononischen Zustände. Optische Anregung in vibronische Bereiche des 3E -Zustands findet beispielsweise mit einem 532 nm Laser (grün) statt. Der Relaxationsprozess in den untersten vibronischen Zustand von 3E erfolgt im ps-Bereich. Die Übergangswellenlänge $\lambda_{{}^3E \rightarrow {}^3A_2} = 637 \text{ nm}$ (rot) entspricht dabei der ZPL des NV^- -Defekts. Aufgrund von Spin-Spin Wechselwirkung sind die Spins $m_s = 0$ und $m_s = \pm 1$ um 2.87 GHz voneinander getrennt. Wirkt ein äußeres Magnetfeld auf das NV^- -Zentrum, trennen sich die $m_s = \pm 1$ -Spinzustände infolge des Zeeman-Effekts auf. Der $m_s = 0$ -Zustand wird hingegen von einem B-Feld nicht beeinflusst. (b) Schematische Anordnung der Elektronenorbitale a_1 und e des NV^- -Defekts in der Energiebandlücke des Diamants. Infolge optischer Anregung wird ein Elektron des a_1 -Niveaus in das e -Niveau gehoben.

($\lambda = 637 \text{ nm}$) entspricht. Für den Fall des neutralen Defektzustands, liegt die ZPL bei $E_{\text{ZPL, NV}^-} = 2.16 \text{ eV}$ ($\lambda = 575 \text{ nm}$). Bei Raumtemperatur liegen im Diamantgitter starke Spannungen vor, was eine ausgeprägte inhomogene Verbreiterung der ZPL bedingt. Prägnante ZPL-Peaks zeigen sich bei tiefen Temperaturen, da der Phononenbeitrag zur spektralen Verbreiterung geringer ausfällt [31].

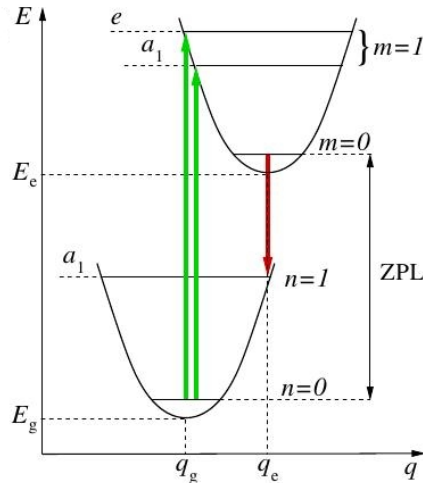


Abbildung 3.2-4.: Arbeitsmodell des Doppelmuldenpotentials (entnommen aus [30]). Die Energien der zueinander verschobenen elektronischen Wellenfunktionen werden mit E_g und E_e angegeben (an den Positionen q_g bzw. q_e). Die Potentiale sind zueinander verschoben, was eine Modifizierung der Übergangswahrscheinlichkeiten zur Folge hat. Für die Kopplung beider lokalen Vibrationsmoden in das phononische Absorptionsband ($m = 1$) ist der *Jahn-Teller-Effekt* verantwortlich: Aus der NV^- -Elektronenkonfiguration und der damit verbundenen räumlichen Entartung des elektronischen Grundzustands resultiert eine geometrische Deformation des NV-Defekts, welche die Entartung aufhebt. Im Falle der Emission koppelt nur die a_1 -LVM. Der ZPL-Übergang findet zwischen den vibronischen Grundzuständen $n = 0$ und $m = 0$ statt. Des Weiteren ist ein Übergang $m = 0$ zu einem hochenergetischen phononischen Band des Grundzustands ($n = 1$) angegeben.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der vibronischen Zustände von 3E zu 3A werden unter der Annahme, dass die elektronischen Übergänge viel schneller als die Atomkernbewegung im Diamantgitter stattfinden, mit Hilfe der *Franck-Condon-Näherung* beschrieben. Quantenmechanisch beschreibt die Näherung, dass sich die Intensität des vibronischen Übergangs proportional zum Quadrat des Überlapp-Integrals zwischen den Vibrationswellenfunktionen der Zustände 3E und 3A verhält. Generell treten Übergänge bevorzugt zwischen Vibrationsniveaus auf, die mit einer minimalen Änderung der Kernpositionen verbunden

sind. Als vereinfachte Beschreibung für das NV-Zentrum wurde bisher ein Doppelmuldenpotential angenommen und unter anderem argumentiert, dass das Stickstoffatom seinen Gitterplatz mit der Fehlstelle infolge des quantenmechanischen Tunneffekts tauschen kann [29].

Eine ab-initio-Untersuchung zeigt jedoch, dass eine Vielzahl von *lokalen Vibrations-Moden* (LVM) für die Verbreiterung des Spektrums verantwortlich sind, wobei die LVM der zwei a_1 und e Moden eine tragende Rolle spielen (siehe Abbildung 3.2-4). LVM der beiden Moden bedingen Translationsbewegungen des Komplexes, der aus den drei kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom aufgebaut ist (N-C₃-Komplex), innerhalb des Diamantgitters. Für den Fall der a_1 -LVM bewegt sich der Stickstoff entlang der Symmetrieachse, bei der e -Mode senkrecht dazu. Neben der ausgeprägten ZPL treten im Emissionsspektrum zahlreiche kleine äquidistante Peaks auf, die auf weitere LVMs im NV-Zentrum zurückzuführen sind. Die Überlagerung der LVM mit phononenartigen Moden äußert sich in einem breiten Emissions- und Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 3.2-5).

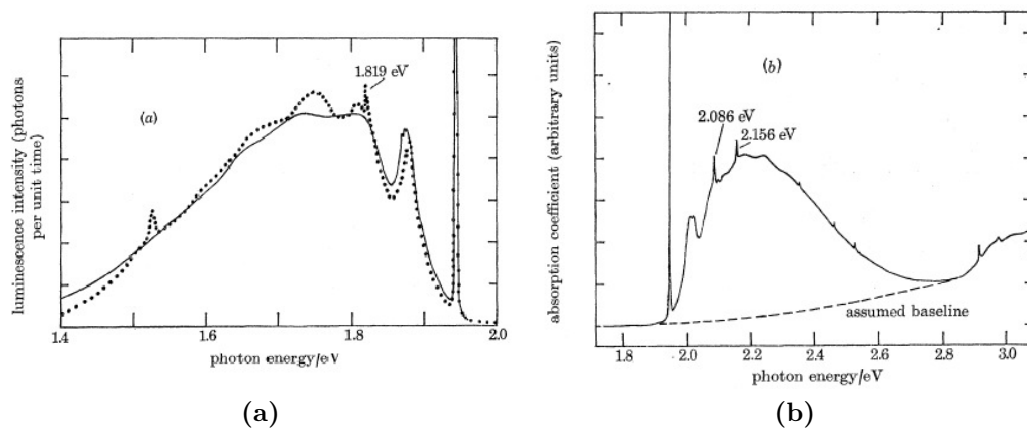


Abbildung 3.2-5.: Emissions- und Absorptionsspektrum des NV⁻-Defekts bei LN₂-Temperatur im Bulk-Diamanten (entnommen aus [29]). (a) NV⁻-Emissionsspektrum: Neben der ZPL bei 1.945 eV zeigt das phononische Seitenband einen ausgeprägten Peak bei 1.819 eV, der durch das a_1 -Niveau des Grundzustands bedingt ist. (b) NV⁻-Absorptionsspektrum: Wegen des ($m = 1$)-Zustands zeigen sich im vibronischen Spektralverlauf zwei scharfe Peaks bei 2.086 eV und 2.156 eV.

Den Spektren ist zu entnehmen, dass im Absorptionsspektrum ein zweifacher Peak auftritt, bei der Emission jedoch nur ein einzelner. Diese Beobachtung ist nicht mit Bewegungen des Stickstoffatoms zu rechtfertigen. Berechnungen zeigen, dass für die Aufspaltung der N-C₃-Bindungen hohe Energien benötigt werden. Vielmehr lässt sich der Effekt mit dem Jahn-Teller-Effekt begründen

[32,33]. Letzterer ist für die Kopplung der LVM a_1 und e in das Vibrationsband der Absorption und damit für die Entstehung beider Peaks verantwortlich. Im Gegensatz dazu koppelt nur die a_1 Mode in das Vibrationsband der Emission, was zu einem einzelnen Peak im Vibrationsband führt.

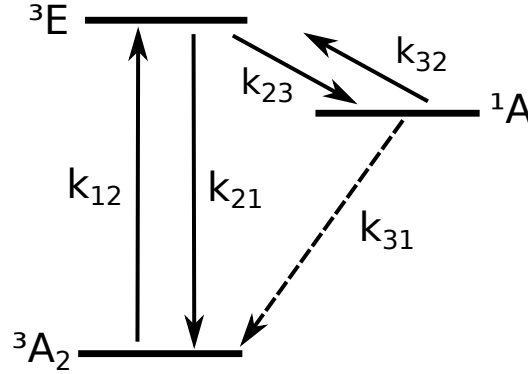


Abbildung 3.2-6.: Vereinfachtes 3-Niveau Modell für die Beschreibung der optischen Anregung und Emission eines NV-Zentrums. Die erlaubten Übergänge sind mit Pfeilen und ihren jeweiligen Übergangsraten k_{ij} gekennzeichnet. Der gestrichelte Übergang ${}^1A \rightarrow {}^3A_2$ mit der Rate k_{31} ist ebenfalls angegeben, findet jedoch effektiv nicht statt.

Im idealisierten Fall handelt es sich bei dem NV^- -Zentrum um ein 2-Niveau System, allerdings muss für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Übergänge der metastabile Singulett-Zustand berücksichtigt werden. Da 1A energetisch nahe zum 3E -Niveau steht, kann es wegen der Spin-Bahn Kopplung zu einem Übergang zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand mit der Übergangsrates k_{23} kommen (siehe Abbildung 3.2-6). Für das 3-Niveau Modell des NV-Zentrum wird angenommen, dass ein Elektron, das sich im 1A -Niveau befindet, in den angeregten Zustand strahlungsfrei rekombinieren kann (Rate k_{32}). Allerdings kann die Relaxation in den Grundzustand 3A_2 vernachlässigt werden, da die Übergangsrates k_{31} gegenüber den restlichen Raten 3 Größenordnungen kleiner ist. Aus diesem Grund wird das Singulett-Niveau 1A auch als *Dunkelzustand* bezeichnet. Die Absorptions- und Emissionsraten der beiden elektronischen Triplett-Zustände werden als k_{12} bzw. k_{21} bezeichnet. Mit der Vernachlässigung von k_{31} lassen sich Ratengleichungen aufstellen, die das 2-Niveau-Modell um den metastabilen Zustand erweitern [34].

$$\dot{\rho}_1 = -k_{12}\rho_1 + k_{21}\rho_2 + k_{31}\rho_3 \quad (3.2-1a)$$

$$\dot{\rho}_2 = k_{12}\rho_1 - (k_{21} + k_{23})\rho_2 \quad (3.2-1b)$$

$$\dot{\rho}_3 = k_{23}\rho_2 - k_{31}\rho_3 \quad (3.2-1c)$$

Der Zusammenhang der Emissionsrate in Abhängigkeit der eingestrahlten Laserleistung P_e stellt sich folgendermaßen dar [21]:

$$\Gamma(P_e) = \frac{k_{32}}{k_{32} + k_{23}} \frac{k_{21}P_e}{P_e + P_{\text{sat}}} . \quad (3.2-2)$$

Da die Besetzung des angeregten Zustands begrenzt ist, stellt sich für den strahlenden Übergang der elektronischen Triplet-Zustände ein Sättigungsverhalten ein, das durch die Sättigungsleistung P_{sat} charakterisiert wird. Demzufolge wird im Fall $P_e \geq P_{\text{sat}}$ auch keine höhere Photonenausbeute erzielt. Ein weiterer begrenzender Faktor der Emissionsrate ist durch die Verweildauer des NV-Zentrums im metastabilen Zustand 1A festgelegt.

Zur Herleitung der $g^{(2)}$ -Funktion des 3-Niveau-Systems wird zunächst die Korrelationsfunktion für ein 2-Niveau-System angegeben.

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp(-\tau/\tau_0) \quad (3.2-3)$$

Die Zeitkonstante $\tau_0 = 1/(k_{12} + k_{21})$ definiert die zeitliche Trennung nacheinander emittierter Photonen. Es ist ersichtlich, dass ein 2-Niveau-System als Einzelphotonenquelle angesehen werden kann, da $g^{(2)}(0) = 0$.

Um aus den Ratengleichungen 3.2-1 eine Aussage über die $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion des 3-Niveau-Systems zu treffen, werden die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus den Termen 2.2-11 durch die Übergangsoperatoren $\hat{\pi}^\dagger = |2\rangle\langle 1|$ sowie $\hat{\pi} = |1\rangle\langle 2|$ ersetzt. Indem die zeitliche Besetzung von $\rho_2(t)$ auf $\rho_2(\infty)$ normiert wird, lässt sich die Gleichung für $g^{(2)}(\tau)$ angeben.

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + ce^{-\frac{\tau}{\tau_1}} - (1 + c)e^{-\frac{\tau}{\tau_2}} \quad (3.2-4)$$

Die Lebenszeit τ_1 des elektronisch angeregten Triplet-Zustands bei geringer Pumpleistung sowie die Lebenszeit des Dunkelzustands τ_2 lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$\tau_{1,2} = \frac{2}{A \pm \sqrt{A^2 - 4B}}$$

$$c = \frac{1 - \tau_1 k_{23}}{k_{32}(\tau_1 - \tau_2)} \quad (3.2-5)$$

$$A = k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{32}$$

$$B = k_{12}k_{23} + k_{12}k_{32} + k_{21}k_{32}$$

Das NV-System geht in der Zeit $1/k_{23}$ in den Dunkelzustand über und zeigt keine spontane Photonenemission - nach einer Zeit $1/k_{32}$ geht das System wieder in das 3E -Niveau über und die Fluoreszenz wird wieder aktiviert. Dieser Vorgang wurde experimentell beobachtet und spielt besonders bei hohen Anregungsleistungen eine Rolle [35]. Die Existenz des Singulett-Zustands wirkt sich auf den Verlauf der Korrelationsfunktion dahingehend aus, dass die Ausprägung einer Bunchingüberhöhung $g^{(2)}(\tau) > 1$ mit steigenden Anregungsleistungen zunimmt.

Das 3-Niveau-System des NV-Zentrums wird im Rahmen dieser Arbeit als Modell für die experimentelle Bestimmung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung verwendet. Aus Untersuchungen zum Verhalten der NV^- -Photolumineszenz [27, 36, 37] wird die Theorievorstellung des Dunkelzustands erweitert und als der neutrale NV^0 -Zustand identifiziert. Die Ladungsumwandlung des NV-Zentrums soll anhand dieses erweiterten Modells im Detail diskutiert werden.

3.2.2.2. NV^- - NV^0 -Ladungskonversion

Experimentell wird unter kryogenen Bedingungen gezeigt, dass mittels resonanter Anregung des NV^- -Zentrums und der damit verbundenen Photoionisation eine Ladungskonversion in den NV^0 -Zustand stattfindet und mit Hilfe eines Repumping-Prozesses wieder in den negativen Zustand gebracht werden kann. Wesentliche Merkmale und Prozessabläufe zur Ladungskonversion sind in den Abbildungen 3.2-7 skizziert.

Die Ladungskonversionen $NV^- \rightarrow NV^0$ bzw. $NV^0 \rightarrow NV^-$ in der Diamant-Bandlücke werden schematisch dargestellt. Aus Abschnitt 3.2.2.1 ist bekannt, dass an dem NV^- -Zentrum vier Elektronen in den Orbitalen der Bandlücke beteiligt sind. Die NV^- -Photoionisation beinhaltet eine 2-Photonen Absorption sowie einen Auger-Prozess. Die Minimalenergie für einen Übergang des Elektrons aus dem a_1 -Orbital der Bandlücke in das Leitungsband beträgt $E_{NV^-, \text{trans}} = 3.5 \text{ eV}$. Aus einer Untersuchung geht hervor, dass die Mindestenergie für den 2-Photonen-Prozess $E_{NV^- \rightarrow NV^0} = 4.33 \text{ eV}$ beträgt [37]. Die erste Photonenabsorption sorgt dafür, dass ein Elektron des a_1 -Orbitals in eines der entarteten e -Orbitale gehoben wird. Über die zweite Photonenabsorption wird das Elektron energetisch in das Leitungsband gehoben. Über den Auger-Prozess relaxiert das Elektron wieder in das a_1 -Niveau und gibt die frei werdende Energie ($E_{\text{auger}} > 1.4 \text{ eV}$) an das zweite e_y -Elektron ab, das in Folge aus dem NV-Komplex entfernt wird (Ionisation). Diese Prozessschritte führen vom NV^- - zum NV^0 -Ladungszustand des NV-Zentrums. Im umgekehrten Prozess findet ebenfalls eine zweifache Anregung des NV-Zentrums statt: Ein Elektron des a_1 -Orbitals in der Bandlücke wird mittels Photonenabsorption

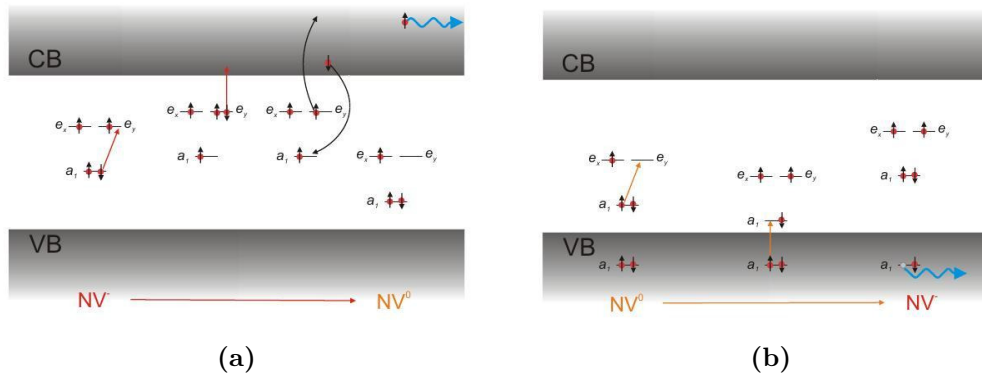


Abbildung 3.2-7.: Ladungskonversion des NV-Zentrums (entnommen aus [27]). (a) $NV^- \rightarrow NV^0$ -Konversion: Per 2-Photonen Absorption (rote Pfeile) und Augere-Emission (schwarze Pfeile) wird ein Elektron aus dem NV^- -Defekt entfernt, so dass der neutrale Zustand vorliegt. (b) $NV^0 \rightarrow NV^-$ -Konversion durch Entfernung eines Lochs aus dem Valenzband. Die Anordnung der Niveaus in der Bandlücke variiert, da die Elektronenbesetzung des Ladungszyklus unterschiedlich ausfällt.

on in das e -Orbital gehoben. Da sich zwischen den a_1 -Orbitalen von Bandlücke und Valenzband ein stark ausgeprägter resonanter Übergang befindet, wird der freie Platz im a_1 -Orbital der Bandlücke mit einem a_1 -Elektron des Valenzbands aufgefüllt. Die dafür benötigte Energie von $E_{NV^0 \rightarrow NV^-} = 2.16 \text{ eV}$ entspricht der NV^0 -ZPL. Das vom a_1 -Orbital im Valenzband abstammende Elektron hinterlässt ein Loch, das aus dem NV-Defekt abwandert. Somit befindet sich der Defektkomplex wieder im NV^- -Zustand.

Das Konzept der Ladungskonversion wird mittels der spektralen Absorptionskurven von NV^- und NV^0 in Abbildung 3.2-8 verdeutlicht. Sowohl die jeweiligen ZPL-Peaks und die zugehörigen breiten phononischen Seitenbänder sind aus dem Schema ersichtlich. Wird das NV-System im Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_{\text{hell}} = 450 - 575 \text{ nm}$ angeregt, so befindet sich das NV-System im *hellen Zustand*. Dies bedeutet, dass die Photonenabsorption für die Elektronenanregung beider Konversionsprozesse möglich ist und somit der Zyklus $NV^- \rightleftharpoons NV^0$ aufrecht erhalten wird. Spektral äußert sich der helle Zustand darin, dass eine Überlagerung von NV^0 bzw. NV^- -Photolumineszenzspektren zu beobachten ist. Findet die Anregung hingegen im Spektralbereich $575 \text{ nm} < \lambda_{\text{exc}} < 637 \text{ nm}$ statt, so wird die Photonenabsorption auf den NV^- -Ladungszustand beschränkt. Der angeregte NV^- -Zustand wird schnell in den NV^0 -Zustand transferiert und verbleibt dort, weswegen der NV^0 -Zustand in diesem Modell als Dunkelzustand definiert wird. Der $NV^- \rightleftharpoons NV^0$ -Zyklus lässt sich jedoch erneut aktivieren, indem ein Rückpump-Laser bei 488 nm eingesetzt wird. Im umge-

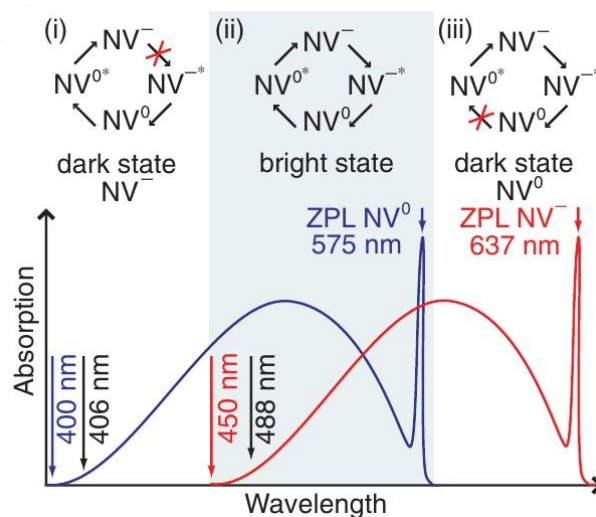


Abbildung 3.2-8.: Schematische Darstellung von Absorptionsspektren für den NV^- - (rot) und NV^0 (blau)-Ladungszustand bei tiefen Temperaturen (entnommen aus [37]). Der graue Bereich stellt den hellen Zustand dar, bei dem sich die Absorptionskurven beider Ladungszustände überlagern. Absorption in den beiden anderen Bereichen führt zur Unterbrechung des Konversionsprozesses (Dunkelzustand). Die schwarzen Pfeile markieren die Repump-Wellenlängen.

kehrten Fall des NV^- -Dunkelzustands ist analog ein Rückpumper im NV^- -Absorptionsspektrum notwendig. Aus experimentellen Beobachtungen [37] geht hervor, dass sich eine effizientere Einzelphotonenquelle bei $\lambda_{\text{exc}} = 575 \text{ nm}$ betreiben lässt, da sich das phononenverbreitete NV^- -Absorptionsspektrum und die ZPL des NV^0 -Ladungszustands überlagern. Gegenüber konventioneller Anregung bei 532 nm, erfordert die Anregung bei 575 nm eine deutlich geringere Leistung.

3.2.2.3. Polarisationsabhängigkeit

Aus der Entartung des e -Orbitals im Grundzustand wird gefolgert, dass optische NV^- -Übergänge für zwei entartete, orthogonale Dipole möglich sind. Aufgrund der speziellen axialen Symmetrie des NV-Zentrums müssen diese Dipole senkrecht zur Symmetrieachse stehen (siehe Abbildung 3.2-9). Aus der Abstrahlcharakteristik des NV-Zentrums lässt sich die Orientierung der Dipole im Defekt ermitteln [38, 39]. Für die zeitlich gemittelte Fluoreszenzintensität

bei Anregung mit linear (I_1) bzw. zirkular polarisiertem Licht (I_c) gelten die Beziehungen

$$I_1 \propto \left\langle \sum_i^2 (\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{E}})^2 \right\rangle \propto 1 - \sin^2(\alpha) \sin^2(\beta) \quad (3.2-6a)$$

$$I_c \propto \left\langle \sum_i^2 (\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{E}})^2 \right\rangle \propto 1 + \cos^2(\beta) \quad (3.2-6b)$$

mit den beiden Dipolorientierungen $\hat{\mathbf{p}}_1$ und $\hat{\mathbf{p}}_2$, sowie der Polarisation des elektrischen Felds $\hat{\mathbf{E}}$.

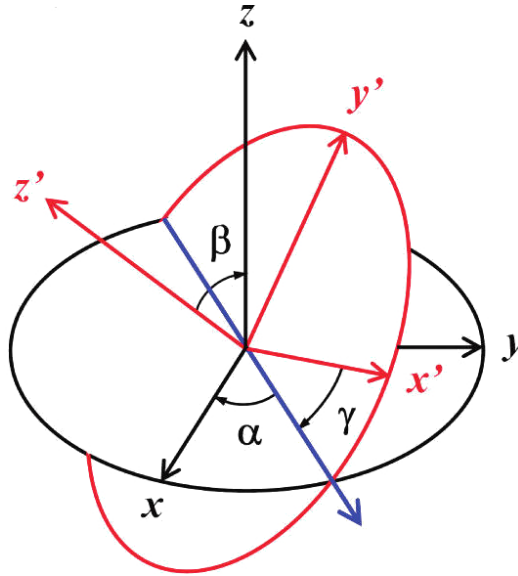


Abbildung 3.2-9.: Schematische Darstellung der Euler-Winkel zur Beschreibung der räumlichen Anordnung zweier orthogonaler Dipole (entnommen aus [38]). Das Anregungslicht ist in $(1, 0, 0)$ -Richtung in der (x, y, z) -Referenzebene polarisiert. Die Orientierung der Dipole ist in der rotierten (x', y', z') -Ebene durch die Einheitsvektoren $\hat{\mathbf{p}}_1 = (1, 0, 0)$ bzw. $\hat{\mathbf{p}}_2 = (0, 1, 0)$ festgelegt. Die relative Lage der beiden Ebenen wird mit den Euler Winkeln α , β und γ bestimmt.

Die Winkel α und β beziehen sich auf die Eulerwinkel aus Abbildung 3.2-9. Befindet sich die Anregungsleistung innerhalb des linearen Bereichs, so ist die abgestrahlte Fluoreszenzintensität proportional zur Absorption. Steht die NV-Achse parallel zur Propagationsrichtung der Anregung, so ist die abgestrahlte Fluoreszenzintensität konstant, da sie unabhängig von der Polarisation der Anregung ist – stehen beide Dipole parallel zur Ausbreitungsrichtung des elektromagnetischen Felds, zeigt einer der Dipole keine Emission und übt dem-

nach keinen Einfluss auf den polarisationsabhängigen Intensitätsverlauf aus. Die emittierte Fluoreszenz ist teilweise unpolarisiert, da die durch Phononenwechselwirkung bedingte Niveauübergänge zum Tragen kommen [40].

3.2.3. Diamant-Nanokristalle

Da die Größe eines Diamantkristalls Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften des NV-Zentrums ausübt [41], müssen beim Nanodiamant-Herstellungsprozess einige Aspekte berücksichtigt werden. Ein wesentliches Ziel ist, die Herstellung so anzupassen, dass die Wahrscheinlichkeit, Nanodiamanten mit jeweils nur einem NV-Zentrum vorzufinden, maximiert wird. Des Weiteren soll die Fluoreszenz-Emissionsrate stabil sein und nicht durch zusätzliche Fremdatome oder Oberflächenagglomerationen gequenchet werden. Eine bewährte Produktionsmethode, die bis zu 15% des Ausgangsmaterials in ≤ 10 nm-Nanokristalle umformt, basiert auf der Mikronisierung des Bulk-Materials mittels Vermahlung [20].

Als Ausgangsmaterial wird HPHT-Diamantpulver mit hohem Kristallisationsgrad vom Typ Ib ($d = 150 - 190 \mu\text{m}$) verwendet, dessen NV-Konzentration durch Partikelbestrahlung und Annealing angepasst wird. Die Vermahlung des Ausgangsmaterials auf $d \leq 2 \mu\text{m}$ erfolgt im ersten Schritt mit Hilfe einer Strahlmühle unter konstanter Stickstoffgas-Zufuhr. Im zweiten Schritt werden die Diamanten in einer Kugelmühle auf ≤ 80 nm-Größe zerkleinert. Restbestandteile des Vermahlungsprozesses werden im sauren Milieu aufgelöst und die Diamanten für die weitere Verwendung in ultrareinem Wasser dispergiert. Durch diese Prozessschritte wird gewährleistet, dass sauerstoff- bzw. wasserstoffhaltige Oberflächengruppen entfernt werden und damit die Tendenz zur Agglomeration signifikant verringert wird.

Ergänzend soll hier die Herstellungsform des *Detonation Diamants*, auch bekannt als *ultradispersierter Diamant*, angeführt werden [42]. Bei dieser Art der Diamantproduktion wird ein Gemisch aus Nitraminen in einer geschlossenen Reaktionskammer zur Explosion gebracht. Mit diesem Verfahren lassen sich Diamanten in einer Größenordnung von 5 nm erzeugen. Allerdings liegt die Konzentration der Stickstoff-Substitutionsatome bei ≤ 1 ppm, was einer vernachlässigbaren NV-Konzentration gleichkommt. Darüber hinaus weist das Material zahlreiche unerwünschte Verunreinigungen wie N-Agglomerationen an der Diamantoberfläche bzw. Metalle im Diamantgitter auf. Generell stellen Agglomerationseffekte aufgrund geringer elektrostatischer Abstoßungskräfte ein Hindernis für die effiziente Nutzung von Nanodiamanten dar. Wegen der äußerst geringen Ausdehnung von Detonations-Nanodiamanten verschärft sich die Problematik und spezielle Deagglomerationsverfahren (mehrfache Säurebehandlungen sowie Refluxing) sind notwendig [43].

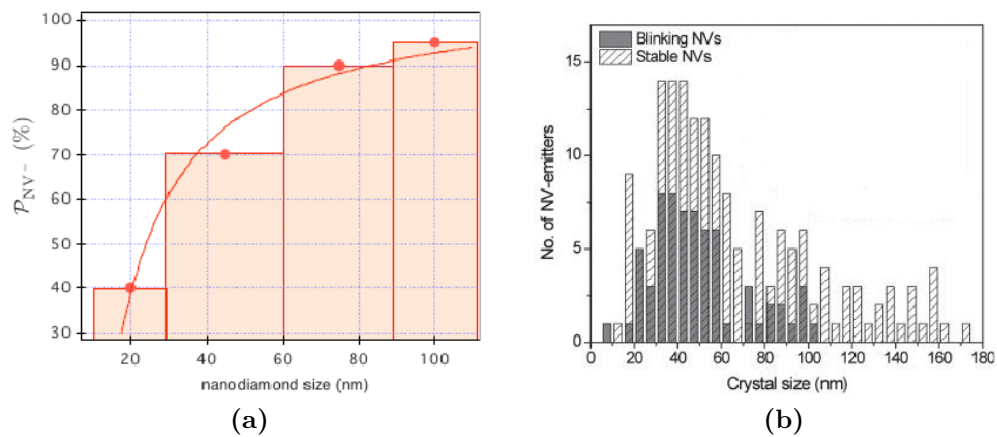


Abbildung 3.2-10.: (a) NV^- -Anteil von 146 untersuchten einzelnen NV-Zentren als Funktion der Nanodiamantgröße (entnommen aus [26]). (b) Anzahl der fluoreszierenden NV-Zentren als Funktion der Nanodiamantgröße [41]. Schraffierte Bereiche kennzeichnen stabile Fluoreszenz - graue Anteile entsprechen NV-Zentren, die Blinking zeigen.

Aus statistischen Untersuchungen [26, 44] ist bekannt, dass sich die Wahrscheinlichkeit einzelne NV^- -Zentren zu enthalten mit der Kristallgröße stark verringert (Abbildung 3.2-10a). Bei sehr kleinen Diamantkristallen ($d \leq 10$ nm) wird überdies eine Ladungskonversion unabhängig vom NV^- – NV^0 -Zyklus aus Abschnitt 3.2.2.1 beobachtet. Entscheidend für das Auftreten dieser Photochromie sind sp^2 -hybridisierte Graphitschichten an der Diamantoberfläche, die als langlebige Fallenzustände wirken können. Ein NV^- -Zentrum, dessen Leitungsband sich nahe der Oberfläche befindet, kann ein Elektron in die Graphitschicht abgeben. Dabei wirkt die Graphitschicht als Elektronenakzeptorniveau, so dass das NV^- -Zentrum den neutralen NV^0 -Zustand annimmt. Für viele Anwendungen der Quantenkommunikation ist die Ladungskonversion unerwünscht, weswegen die Graphitschichten mittels selektiver Oberflächenoxidation weitgehend entfernt werden [44–47]. Neben der Graphitschicht besitzt das Substrat, auf dem die Nanodiamant aufgebracht werden, Einfluss auf den Ladungszustand. Bei genügend kleinem Abstand können Elektronen durch die Grenzfläche in Elektronakzeptorniveaus des Substrats tunneln. Während bei BK7 dieser Effekt beobachtet wird, tritt er bei Quarzglas nicht auf [41].

Des Weiteren zeigen Nanodiamanten zeitlich zufällige Fluoreszenzemissionsschwankungen (eng. *Blinking*), die unabhängig von Ladungskonversionseffekten auftreten [43]. Eine quantitative Untersuchung zeigt, dass der höchste NV^- -Anteil im Größenbereich $\Delta d = 30 - 60$ nm zu erwarten ist (siehe Abbildung 3.2-10b), allerdings ist der Anteil der Nanodiamanten mit instabiler

Fluoreszenz in diesem Segment ebenfalls erhöht. Zudem bleicht ein Teil der untersuchten Nanodiamanten aus (eng. *Photobleaching*). Der Blinking-Effekt ist ein bekanntes Problemfeld bei Quantenemittern und wird für Quantenpunkte auf Exzitonbeteiligung beim Anrege- bzw. Emissionsprozess zurückgeführt [48–50]. Blinking bei NV-Zentren lässt sich jedoch nicht mit diesem Modell begründen, da die Exzitonen in dem NV-Defekt innerhalb des Bohr-Radius (< 1 nm) lokalisiert vorliegen. Vielmehr kommt der Effekt durch lokale Kristallstörungen und Funktionalgruppen auf der Diamantoberfläche zustande [51]. Die untere Grenze für einen Nanodiamant, der ein NV-Zentrum beinhaltet, liegt bei $d = 2.5$ nm. Bei noch kleineren Kristallen ist die Gitterstruktur derart instabil, so dass sich darin kein NV-Defekt befinden kann.

Gezielte chemische Funktionalisierung der Diamantoberfläche bei H₂O-dispergierten Proben verringert sowohl die Tendenz zur Ladungskonversion als auch den Blinking-Effekt [52, 53]. C-O bzw. C-H Oberflächenterminierungen sind für die Kontrolle auf den Ladungszustand von besonderer Relevanz. Eine O-Terminierung erzeugt eine positive Elektronenaffinität des Diamantgitters. Die Diamantbandlücke E_g resultiert in einer vernachlässigbaren Konzentration an freien Ladungsträgern. Die Wasserstoffterminierung bewirkt hingegen eine Verschiebung von Leitungs- und Valenzband zu höheren Energien (Induzierung eines Oberflächendipolmoments), da eine negative Elektronenaffinität vorliegt. Die Energie der Valenzbandkante liegt im Vergleich zum elektrochemischen Potential des Wassers höher, weshalb oberflächennahe Elektronen effektiv in das Wasser getrieben werden. Dadurch wird das NV-Zentrum in den neutral geladenen Zustand konvertiert.

Aus Elektronenspinresonanz-Untersuchungen des 3E -Zustands ist bekannt, dass die mittlere Lebensdauer für ein NV-Zentrum im Bulk-Diamant $\tau_{b,m_s=0} = 12$ ns respektive $\tau_{b,m_s=\pm 1} = 7.8$ ns beträgt [54]. Da der Übergang vom Bulk- zum Nanodiamanten mit einer ausgeprägten Modifizierung des Brechungsindex vom umgebenden Medium verbunden ist, werden auch elektrisches Feld des NV-Dipols sowie die zugehörige lokale Zustandsdichte nach Fermis Goldener Regel verändert. Daraus lässt sich die Emissionsrate Γ_n in einem Medium mit Brechungsindex n als $\Gamma_n = n\Gamma_0$ formulieren, wobei Γ_0 die NV-Emissionsrate in den freien Raum charakterisiert. Bei Nanodiamanten mit $d \ll \lambda_{\text{exc}}$ wird die Übergangsrate Γ_{ND} aufgrund der lokalen Änderung des elektrischen Felds im Vergleich zur Bulk-Emissionsrate Γ_b reduziert: $\Gamma_{\text{ND}}/\Gamma_b \approx 0.062$ [55].

Um die Fluoreszenzeigenschaften zu charakterisieren, wird die Diamantsuspension im Regelfall auf ein Substrat gebracht, was wiederum Auswirkungen auf die Abstrahlcharakteristik des Dipols hat. Exemplarisch wird die Modifizierung für ein Glas-Substrat mit $n_s = 1.5$ betrachtet. Unter Berücksichtigung des Bulk-Brechungsindex $n_d = 2.4$ lässt sich eine Gleichung für die

effektive Fluoreszenz-Lebenszeit $\tau_{\text{ND, avg}}$ des NV-Zentrums im Nanodiamant angeben [56].

$$\tau_{\text{ND, avg}} = \frac{2(n_d \tau_b)}{1 + n_s} = 22 \text{ ns} . \quad (3.2-7)$$

Die durchschnittliche Lebensdauer besitzt eine breite Streuung von $\Delta\lambda_{\text{avg}} = 7.5 \text{ ns}$. Ausschlaggebend hierfür ist die Änderung der elektronischen Übergangsrate abhängig von der Dipolausrichtung relativ zum Glassubstrat [57]. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Lebenszeit und Nanokristallgröße existiert jedoch nicht [24]. Dank ihrer nm-Größenordnung lassen sich Nanodiamanten hervorragend in mikrooptische Strukturen implementieren. Die spontane Fluoreszenz kann mittels Wellenleiterstrukturen gekoppelt und verstärkt werden. Eine Realisierungsmöglichkeit besteht in der Verwendung von optischen Nanofasern, deren essentielle physikalische Eigenschaften im kommenden Abschnitt behandelt werden.

4. Optische Nanofasern

Die Kopplung von Nanodiamanten mit einzelnen NV-Zentren an einen Wellenleiter wird dadurch motiviert, dass sich die Einzelphotoneneffizienz erheblich steigern lässt. Die phononischen Seitenbänder stellen das Kernproblem für eine effiziente Aufsammlung der NV-Fluoreszenz dar: Selbst bei sehr niedrigen Temperaturen weist die NV-Emission ein breites Emissionsspektrum auf, das auf die vibronischen Zustände im Energieniveaumodell zurückzuführen ist. Die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs ohne Phononenbeteiligung lässt sich jedoch steigern, indem die NV-Emission an wohldefinierte Moden optischer Wellenleiter [58, 59] bzw. optischer Resonatoren [60–64] gekoppelt wird. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass sich der ZPL-Anteil der NV-Emission bei $T = 4\text{ K}$ von 3% mittels Resonatorstrukturen auf bis zu 16% steigern lässt [65–67]. Mit dieser Maßnahme wird verhindert, dass ein Großteil der Einzelphotonenemission an ein Modenkontinuum koppelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Kopplung eine gedünnte (eng. *tapered*) Faser verwendet. Generell soll dabei eine optimaler Überlapp von NV-Emissionsmode und geführter Fasermode erzielt werden. Dies lässt sich durch gezielte Positionierung von Nanoemittern auf einer gedünnten Glasfaser (Nanofaser) erreichen, deren Taillendurchmesser wenige 100 nm beträgt. In den folgenden Abschnitten werden zum einen die allgemeinen optischen Eigenschaften von Nanofasern diskutiert, zum anderen werden die wesentlichen Eigenheiten der Einzelemitterkopplung erläutert.

4.1. Grundlegende Eigenschaften

Kommerzielle optische Einzelmoden-Glasfasern sind für die Kopplung der Fluoreszenzemission an die geführten Mode ungeeignet. Dies liegt darin begründet, dass die Leistungsübertragung der geführten Mode hauptsächlich im Kern ($d_{\text{Kern}} = 3 - 9\ \mu\text{m}$) durch Totalreflexion am Mantel ($d_{\text{Mantel}} = 125\ \mu\text{m}$) der Faser stattfindet (wegen $n_{\text{Mantel}} < n_{\text{Kern}}$). Da sich das radial schnell abfallende evaneszente Feld der propagierenden Gauß-Mode auf die Ausdehnung des Mantels beschränkt, wird die geführte Mode in der Faser eingeschlossen und kann nicht mit der Umgebung in Wechselwirkung treten. Zu diesem Zweck werden gezogene Fasern eingesetzt, um eine effiziente Überlagerung des eva-

neszenten Felds mit Nanoemittern zu erreichen. Ausschlaggebend ist dabei die Maximierung der elektrischen Feldstärke am Ort des Emitters, so dass eine gute Kopplung erzielt wird. Auf Basis von Fermis Goldener Regel lässt sich zeigen, dass sich die Emissionsrate $\Gamma_{\text{geführt}}$ proportional zur Intensität auf der Faseroberfläche I_{ob} und der photonischen Zustandsdichte $D(\omega)$ verhält (siehe Abschnitt 4.2).

Wird eine Glasfaser kontrolliert lokal erhitzt, so lässt sich ihr Durchmesser erheblich verkleinern, indem an ihren Enden gezogen wird [68]. Zentraler Bestandteil für die Kopplung spontaner Fluoreszenz an eine gezogene Faser ist die Fasertaille (eng. *fiber waist*) mit konstantem Durchmesser (0.2 nm – 5 μm). Für den Fall $d_{\text{faser}} < \lambda_{\text{geführt}}$ lassen sich Kopplung und Aufsammeleffizienz der Fluoreszenz optimieren. Theoretische Berechnungen zeigen, dass eine Kopplungseffizienz von 28% erreichbar ist [69].

Problematisch ist die Ausbildung höherer Moden im Fasermantel des unbearbeiteten Bereichs - dadurch kommt es an der Fasertaille durch Streuung und Reflexion zu Transmissionsverlusten, weswegen ein Übergangsbereich in der Faser vorhanden sein muss. Auf den äußeren Bereich mit dem Manteldurchmesser d_{Mantel} folgt die Übergangsregion (eng. *transition region*), die den Faserdurchmesser adiabatisch zum gedünnten Bereich verkleinert, um verlustarme Transmissionseigenschaften zu gewährleisten. Adiabatisch bedeutet hierbei, dass die Änderung des Faserdurchmessers an jeder Stelle des Übergangsbereichs so klein ist, dass sich die geführte Mode anpassen kann [70]. Daneben ist eine Längenbegrenzung der Fasertaille durch sorgfältige Kontrolle der Herstellungsparameter von Relevanz: Zum einen muss die mechanische Stabilität sichergestellt werden, zum anderen wirken sich geometrische Abweichungen im adiabatischen Übergangsbereich negativ auf die Transmission aus. Überdies reagieren geführte Strahlungsmoden in diesem Bereich sehr empfindlich auf Fremdpartikel an der Oberfläche, was zu signifikanten Streuverlusten führt [71]. Experimentell wurde unter Reinraumbedingungen mit Cd-Se/ZnS Nanokristallen auf 300 nm-Glasfasern bis zu 8% Kopplungseffizienz erreicht [58].

Innerhalb der Fasertaille ist der Einfluss des Faserkerns für den Fall $d \approx \lambda_{\text{geführt}}/2$ vernachlässigbar - da die Modenprofilausdehnung größer als der Taillendurchmesser ist, propagiert die Gauß-Mode effektiv an der Glas/Luft-Grenzschicht und die Leistung fällt an der Faseroberfläche radial exponentiell ab (siehe Abbildung 4.1-1). Der Intensitätsverlauf an der Faseroberfläche verläuft nicht stetig, da ein Brechungsindexsprung an der Grenzschicht auftritt. Das evaneszente Feld lässt sich für eine effiziente Kopplung mit Nanodiamanten nutzen. Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Nanofasern weisen im Spektralbereich 470 – 690 nm eine Transmission von über 70% auf [72].

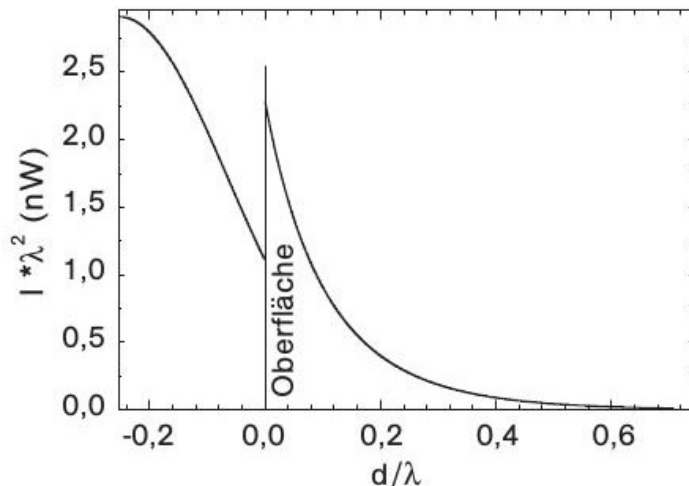


Abbildung 4.1-1.: Intensitätsverlauf in Abhängigkeit des Abstands d zur Glasfaseroberfläche (entnommen aus [70]). Ein Teil der geführten Mode propagiert außerhalb der Oberfläche und fällt dort exponentiell ab. Die geführte Leistung beträgt $P_{\text{geführt}} = 1 \text{ nW}$ und die Faser besitzt einen Radius von $r = 0.253 \lambda$.

4.2. Kopplung und Verstärkung der spontanen Fluoreszenz

Die Überlagerung zwischen Nanopartikeln auf der Faseroberfläche und geführter Mode kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Einerseits kann die Mode an der Fasertailenoberfläche propagieren und das evaneszente Feld wechselwirkt mit einem Partikel und kann dieses anregen. Im umgekehrten Fall propagiert keine geführte Mode in der Faser, aber ein externes Lichtfeld wechselwirkt mit den Nanoemittern, so dass im Falle eines angeregten Dipols ein Photonenanteil in die geführte Mode gekoppelt wird. Zudem können die propagierende Mode bzw. das externe Lichtfeld aufgrund der nanoskaligen Ausdehnung der Emitter Rayleigh-gestreut werden.

Im Folgenden wird angenommen, dass sich Nanopartikel mit und ohne permanenten Dipol auf der Fasertailenoberfläche befinden und sich ein Gauß-Lichtfeld (Wellenlänge λ) durch die Fasertaille ausbreitet (siehe Abbildung 4.2-3). Zur qualitativen Berechnung der Faserausgangsleistung $P_{\text{sig}}(\lambda, d)$ wird zunächst der totale Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{tot}}(\lambda, d)$ für alle Nanodiamanten angegeben ohne den zusätzlichen Faktor der resonanten Dipolwechselwirkung zu berücksichtigen.

$$\sigma_{\text{tot}}(\lambda, d) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) + \sigma_{\text{streu}}(\lambda, d) \quad (4.2-1)$$

Dabei stellt $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ den Absorptionsquerschnitt dar und $\sigma_{\text{streu}}(\lambda, d)$ ist der Streuquerschnitt. Jeder Nanodiamant absorbiert den Strahlungsanteil $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)/A_{\text{eff}}(\lambda)$, wobei der effektive Modenquerschnitt A_{eff} das Verhältnis zwischen geführter Leistung $P_{\text{ref}}(\lambda)$ und der Intensität des evaneszenten Felds an der Faseroberfläche $I_{\text{ob}}(\lambda)$ wiedergibt [70].

$$A_{\text{eff}}(\lambda, \vec{r}, \vec{r}_0) = \frac{P_{\text{ref}}(\lambda, \vec{r})}{I_{\text{ob}}(\lambda, \vec{r}_0)} = \frac{\iint \epsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 dA}{\epsilon(\vec{r}_0) |\vec{E}(\vec{r}_0)|^2} \quad (4.2-2)$$

Die Größe \vec{r}_0 definiert die Position des Nanoemitters. Besitzt die Faser einen Taillendurchmesser $d = 0.1 \lambda - 0.6 \lambda$, so lässt sich die durch Absorption bedingte Auskoppelleffizienz maximieren (siehe Abbildung 4.2-2). Für einen einzelnen Nanoemitter auf der Faseroberfläche gilt der Zusammenhang $\sigma_{\text{abs}} \approx \lambda^2$.

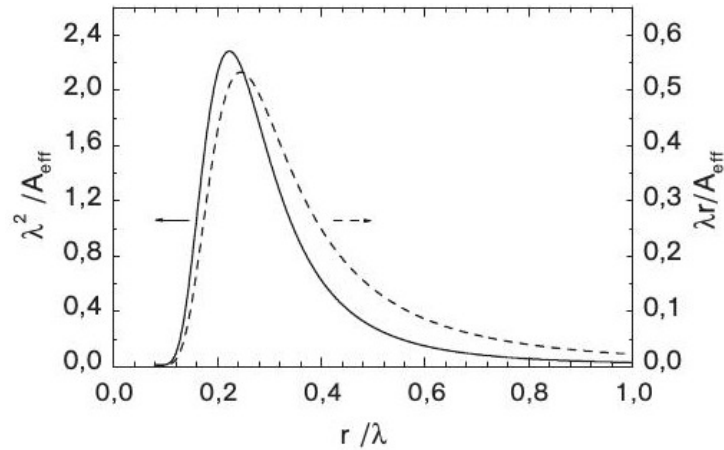


Abbildung 4.2-2.: Verlauf der reziproken effektiven Fläche $1/A_{\text{eff}}$ als Funktion des Faserradius r [70].

Der Ausdruck für den Rayleigh-Streuquerschnitt $\sigma_{\text{streu}}(\lambda, d)$ ist [73]

$$\sigma_{\text{streu}}(\lambda, d) = \frac{2\pi^5 d^6}{3 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2. \quad (4.2-3)$$

Da die Nanodiamanten eine Gauß-ähnliche Größenverteilung aufweisen, wird vereinfacht die mittlere Diamantzahl $\langle N \rangle$ angenommen. Damit lautet der Zusammenhang für die transmittierte Leistung (nach [68])

$$P_{\text{sig}}(\lambda, d) = P_{\text{ref}}(\lambda) \left(1 - \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda)}{A_{\text{eff}}(\lambda)} - \frac{\sigma_{\text{streu}}(\lambda, d)}{A_{\text{eff}}(\lambda)} \right)^{\langle N \rangle}. \quad (4.2-4)$$

Die Kopplungseffizienz $\beta_{\text{streu,abs}}(\lambda, d)$ unter Berücksichtigung von Absorption und Streuung ist durch den Term

$$\beta_{\text{streu,abs}}(\lambda, d) = \frac{P_{\text{sig}}(\lambda, d)}{P_{\text{ref}}(\lambda)} \propto \frac{1}{A_{\text{eff}}(\lambda)} \quad (4.2-5)$$

definiert. Bei der Beschreibung der Wechselwirkung des Lichtfelds mit einem Dipolemitter auf der Faseroberfläche spielt neben den unterschiedlichen Emissionskanälen auch die Dipolorientierung eine wichtige Rolle. Die Richtungsabhängigkeit lässt sich analytisch berechnen, indem die Maxwellgleichungen gelöst werden, bei den das Oszillatordipolmoment als Quelle dient und passende Randbedingungen festgelegt werden [74].

Die Gesamtemissionsrate Γ_{total} dient als Ausgangspunkt für die Herleitung der Dipol-Kopplungseffizienz

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_{\text{strahlend}} + \Gamma_{\text{geführt}} . \quad (4.2-6)$$

Die Gesamtemissionsrate besteht zum einen aus einem ungerichteten, kontinuierlichen Teil $\Gamma_{\text{strahlend}}$ (siehe Abbildung 4.2-3). Er stellt den Emissionskanal für Photonen dar, die von der Nanofaser weg propagieren und nicht mit der Oberfläche wechselwirken. Zum anderen erfolgt die Emission in diskrete Endzustände der geführten Moden ($\Gamma_{\text{geführt}}$). Nichtstrahlende Emissionsanteile werden vernachlässigt, da sie nicht resonant wechselwirken und somit auch keinen Einfluss auf den elektronischen Dipolübergang ausüben. Die Argumentation, dass sich aus Kenntnis der gemessenen mittleren NV-Lebensdauer die Kopplungseffizienz herleiten lässt, eignet sich lediglich für eine grobe Näherung. Hierbei muss der metastabile Zustand im Energiemodell des NV-Zentrums bedacht werden, der eine ausgeprägte Schwankung der Lebensdauer bewirkt. Aus Abschnitt 3.2.3 ist bekannt, dass die durchschnittliche Emissionsrate für ein einzelnes NV-Zentrum in einem Nanodiamanten $\Gamma_{\text{ND}} = (4.5 \pm 1.7) 10^7$ Hz beträgt. Angesichts dieser Streuung wird plausibel, dass sich aus der Bestimmung von τ_{ND} und der Emissionszählrate der geführten Mode keine aussagekräftige Kopplung ermitteln lässt.

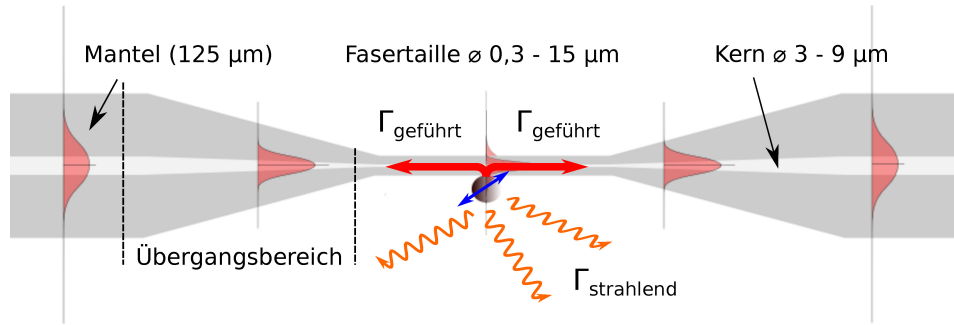


Abbildung 4.2-3.: Skizze zur Kopplung eines Nanoemitters an die Fasertaille einer getaperten Faser (entlehnt aus [75]). Der blaue Doppelpfeil symbolisiert den Dipolcharakter des Emitters. Fluoreszenzemission findet in geführte Moden ($\Gamma_{\text{geführt}}$, rot) bzw. kontinuierliche Moden ($\Gamma_{\text{strahlend}}$, orange) statt.

Daher wird als Ansatz für die theoretische Voraussage der Emissionsraten für geführte und kontinuierliche Moden Fermis Goldene Regel verwendet.

$$\Gamma(\vec{r}, \omega) = 2\pi |g(\vec{r}, \omega)|^2 D(\omega) \quad (4.2-7)$$

Der Term $g(\vec{r}, \omega)$ beschreibt dabei die Dipol-Kopplungskonstante pro Photon für einen Emitter an der Position \vec{r} . Die Kreisfrequenz ω charakterisiert die Übergangsfrequenz und $D(\omega)$ die Zustandsdichte der Photonen. Die Dipol-Näherung ist gerechtfertigt, da für den Nanoemitter $d \ll \lambda$ gilt und nicht-strahlende Übergänge vernachlässigt werden. Bei der Übergangsfrequenz wird in der Faser nur eine Transversalmode angeregt. Mittels Summierung der einzelnen longitudinalen Moden lässt sich die Dichte der Fasermode ermitteln. Es wird angenommen, dass sich die Mode innerhalb der Faser in eine Richtung ausbreitet und eine periodische Randbedingung über eine große Länge L vorliegt. Demnach gilt für die photonische Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{L}{2\pi v_g} \quad (4.2-8)$$

mit der Gruppengeschwindigkeit v_g der geführten Mode. Für die Dipol-Kopplungskonstante bei resonanter Anregung lässt sich die *Rotating Wave*-Näherung anwenden.

$$|g|^2 = \frac{d_x^2 \omega}{2\hbar \epsilon_0 n^2 L A_{\text{eff}}} \quad (4.2-9)$$

Dabei wird die Glasfaser näherungsweise als homogenes Dielektrikum aufgefasst, so dass $\epsilon = n^2$ gilt. Das Dipolmatrixelement für die Emission in den freien

Raum ist als $d = d_x^2 + d_y^2 + d_z^2$ definiert - die Kopplung an die x -polarisierte Fasermode wird folglich mit dem Dipolmatrixelement d_x beschrieben. Außerdem muss der Korrekturterm $K_{n,g/u} = \left(\left(n_{g/u}^2 + 2 \right) / 3 \right)^2$ für die Berücksichtigung der lokalen Feldänderung im Dielektrikum bzw. Umgebungsmedium integriert werden [76]. Werden die Gleichungen 4.2-7, 4.2-8, 4.2-9 zusammengeführt, so werden die Ausdrücke für $\Gamma_{\text{geführt}}$, $\Gamma_{\text{strahlend}}$ abgeleitet. Die Emissionsrate in den freien Raum ohne jegliche Materiewechselwirkung entspricht $\Gamma_0 = d^2 \omega^3 / (3\pi \hbar \epsilon_0 c^3)$. Daraus werden die Terme

$$\Gamma_{\text{geführt}} = \frac{d_x^2 \omega}{2\hbar n_g^2 \epsilon_0 A_{\text{eff}} v_g} K_{n,g} \quad (4.2-10a)$$

$$\Gamma_{\text{strahlend}} = \Gamma_0 n_u K_{n,u} \quad (4.2-10b)$$

mit den Brechungsindizes der Glasfaser n_g und dem Umgebungsmedium der Faser n_u abgeleitet [75]. Mit Hilfe der Gleichungen 4.2-10 lassen sich Dipol-Kopplungseffizienz β_{dipol} sowie der Verstärkungsparameter der Emission α_{dipol} ermitteln. Daraus lässt sich die Verstärkung der spontanen Fluoreszenz $F_P = \alpha_{\text{dipol}} / \beta_{\text{dipol}}$ (Purcell-Faktor) ableiten [75, 77].

$$\alpha_{\text{dipol}} = \frac{\Gamma_{\text{geführt}}}{\Gamma_0} = \frac{3 d_x^2 \left(\frac{\lambda^2}{2\pi n_g} \right) c / n_g}{4 d^2 A_{\text{eff}} v_g} K_{n,g} \quad (4.2-11a)$$

$$\beta_{\text{dipol}} = \frac{\Gamma_{\text{geführt}}}{\Gamma_{\text{total}}} = \frac{\alpha_{\text{dipol}}}{\alpha_{\text{dipol}} + K_{n,u} n_u} \quad (4.2-11b)$$

$$F_P = \frac{\alpha_{\text{dipol}}}{\beta_{\text{dipol}}} = \alpha_{\text{dipol}} + K_{n,u} n_u \quad (4.2-11c)$$

Sind die Dipole passend auf der Faseroberfläche orientiert, wird die Vereinfachung $d_x^2/d^2 \approx 1$ angenommen. Da die geführte Mode in der Fasertaille effektiv an der Oberfläche propagiert, gilt außerdem $v_g = c/n_g$. Der vereinfachte Purcell-Faktor F'_P für eine getaperte Glasfaser ($n_g = 1.45$, $\lambda_{\text{geführt}} = 637$ nm, $d_{\text{faser}} = 250$ nm, $A_{\text{eff}} = 2.02 \cdot 10^{-13}$ m²) in einer Vakuumumgebung ist demnach

$$F'_P = \frac{3 \left(\frac{\lambda^2}{2\pi n_g} \right)}{4 A_{\text{eff}}} \left(\frac{n_g^2 + 2}{3} \right)^2 + \left(\frac{n_u^2 + 2}{3} \right)^2 n_u \approx 1.31 . \quad (4.2-12)$$

Die Kopplungseffizienz beträgt dabei $\beta_{\text{dipol}} \approx 0.24$. Aus den theoretischen Betrachtungen wird plausibel, dass mit Hilfe einer gedünnten Glasfaser nicht nur die Kopplungseffizienz gesteigert werden kann, sondern auch die Verstärkung

der spontanen Fluoreszenz. Angesichts effizienter Integrierbarkeit und Flexibilität ist die Kombination aus gedünnter Glasfaser und Nanodiamant für Anwendungen in der Quanteninformation geeignet. Hocheffiziente Kopplung der Fluoreszenzemission mit Kopplungseffizienzen $\geq 96\%$ und Purcellfaktoren bis $F_P \approx 200$ werden mit Slot-Wellenleiter Strukturen erzielt [77, 78].

5. Charakterisierung von einzelnen NV-Zentren

Voraussetzung für die Kopplung einzelner Nanodiamanten an eine getaperte Faser ist der experimentelle Nachweis der NV-typischen Fluoreszenzeigenschaften. Zu diesem Zweck wird ein Konfokalmikroskop verwendet, das sich von konventionellen Lichtmikroskopen dadurch unterscheidet, dass nur ein kleiner Teil der untersuchten Probenstelle im Laserfokus beleuchtet wird. Hauptmotivation für die Verwendung des Konfokalmikroskops ist die Erhöhung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (eng. *signal-to-noise ratio*, SNR) sowie Kontrastverbesserung mit Hilfe einer Lochblende im Fluoreszenzstrahlengang. Dadurch wird gewährleistet, dass nur Licht aus dem angeregten Fokuspunkt den Detektor erreicht und Lichtanteile außerhalb der Objektebene gefiltert werden. Wegen der Fokusaudehnung wird nur ein Bruchteil eines Nanopartikels angeregt und der Fluoreszenzanteil vom Objektiv aufgesammelt. Um ein Gesamtbild zu erhalten, muss die Probe punktweise abgerastert werden. Aus der Messung der Intensitätsinformationen an jedem untersuchten Punkt wird das Gesamtbild der Probe rekonstruiert. Da sich die Lochblendenbegrenzung experimentell nicht infinitesimal verkleinern lässt, wird mit der Konfokalmikroskopie gegenüber Weitfeld-Fluoreszenzmikroskopie nur eine geringfügige Verbesserung des Auflösungsvermögens erzielt [79].

Unter Verwendung eines Konfokalmikroskops lassen sich mit empfindlichen Photodetektoren polarisations- und leistungsabhängige Messungen durchführen. Des Weiteren lässt sich die aufgesammelte spontane Emission in ein Spektrometer führen, so dass eine Aussage über das spektrale Emissionsverhalten der Probe getroffen werden kann. Zum Nachweis des Einzelphotonencharakters wird ein HBT Interferometer in den Aufbau implementiert. Da für die Messung von spezifischen NV-Emissionsmerkmalen keine kryogenen Bedingungen benötigt werden, finden sämtliche Messungen bei Raumtemperatur statt.

Um Nanodiamanten von anderen Partikeln zu differenzieren, steht zusätzlich ein Rasterkraftmikroskop (eng. *atomic force microscope*, AFM) zur Verfügung. Dabei rastert eine nanoskopische Cantileverspitze, die über ein Piezostellelement gesteuert wird, *in-situ* über einen definierten Probenbereich und gibt zeilenweise Aufschluss über die Oberflächentopographie. Maßgeblich für das Rasterungsbild ist die optische Detektion der Cantileverauslenkung bedingt durch

die anziehenden bzw. abstoßenden Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche. Da die laterale Auflösung im Bereich ≤ 20 nm liegt, lassen sich damit HPHT-Nanodiamanten identifizieren. Aus der Korrelation der AFM-Oberflächentopographie und der konfokalen optischen Abbildung lassen sich charakterisierte Nanodiamanten mit einzelnen NV-Zentren eindeutig von anderen fluoreszierenden Partikeln unterscheiden. Des Weiteren lässt sich mit der AFM-Spitze die Manipulation einzelner Nanodiamanten realisieren (siehe Abschnitt 6.1.2). Die AFM-Charakterisierung wird getrennt von den optischen Analysemethoden in Abschnitt 5.3 behandelt.

5.1. Experimenteller Aufbau

Der schematische Aufbau des Experiments zur Nanodiamantcharakterisierung wird in Abbildung 5.1-1 gezeigt. Für die Anregung des elektronischen Übergangs des NV-Zentrums wird ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YAG Festkörperlaser (Laser Quantum *gem 532*) mit $\lambda_{\text{Nd:YAG}} = 532$ nm und einer Maximalleistung von $P_{\text{max}} = 300$ mW verwendet. Der Ausgangslaserstrahl besitzt als Strahlprofil eine TEM₀₀-Mode und ist in horizontaler Richtung polarisiert (Kontrast $> 100 : 1$). Zur Vermeidung thermisch bedingter Einflüsse auf die Strahlparameter (z.B. thermische Linse) befindet sich der Laser auf einer Kühlplatte, welche an ein externes Kühlaggregat angeschlossen ist. Dadurch wird garantiert, dass der Laser ein zeitlich und räumlich stabiles Modenprofil aufweist. Damit der Aufbau auf dem optischen Tisch kompakt ausfällt, erfolgt die Strahlführung in der Laserbox über hochreflektierende Laserspiegel. Im Aufbau können Reflexionen im Strahlengang auftreten und die Stabilität des Lasers beeinflussen - zu diesem Zweck ist in den Strahlengang ein auf 532 nm spezifizierter Faraday-Isolator eingebaut [80]. Unter Verwendung des Isolators wird das Laserlicht in Ausbreitungsrichtung effektiv transmittiert und etwaige Rückreflexe gefiltert.

Für die Weiterleitung des Anregelichts zum Konfokalteil des experimentellen Aufbaus wird das Laserlicht an eine polarisationserhaltende Single-Mode Faser (*Thorlabs 488PM-FC*) gekoppelt. Die Faser zeichnet sich darin aus, dass sie gegenüber konventionellen Glasfasern einen noch stärkeren Doppelbrechungseffekt in einer definierten Richtung aufweist, so dass effektive Polarisationsmodenkopplung verhindert wird. Damit die lineare Polarisation in der Faser erhalten bleibt, muss vor dem Faserkoppler ein $\lambda/2$ -Plättchen so eingestellt werden, dass die Polarisationsachse des Lasers parallel zu einer der doppelbrechenden Achsen ausgerichtet wird. Mit dieser Vorkehrung bleibt die eingekoppelte Polarisation und der Polarisationskontrast des Festkörperlaser nahezu

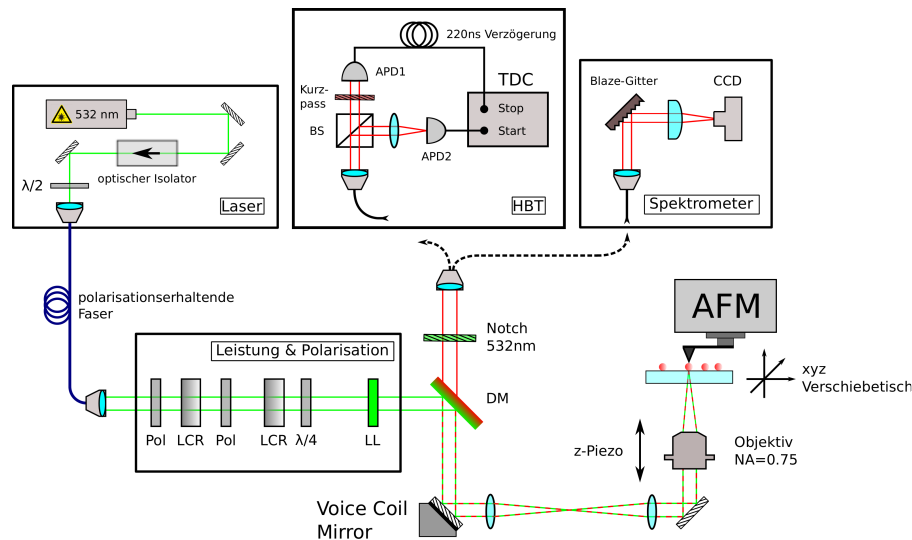


Abbildung 5.1-1.: Schema des experimentellen Aufbaus zur korrelierten Charakterisierung von Diamant-Nanokristallen. Die Anordnung setzt sich aus einem optischen (Konfokalmikroskop) und mechanischen (AFM) Teil zusammen – letzterer wird in Abschnitt 5.3 detaillierter erklärt.

erhalten. Hinter dem Faserauskoppler kann zur Aperturbegrenzung eine Irisblende platziert werden.

Die Kombination aus zwei gekreuzten Polarisationsfiltern und einem dazwischen stehenden Flüssigkristall-Phasenschieber (eng. *liquid crystal retarder*, LCR; Meadowlark Optics *MK8005*) ermöglicht die Leistungskontrolle des ausgekoppelten Laserstrahls. Wegen ihrer gestreckten Form und geordneten Orientierung besitzen Flüssigkristalle elektrooptische Eigenschaften mit einachsiger Symmetrie. Das Anlegen einer niederfrequenten Spannung an den Flüssigkristall bewirkt eine Ausrichtung der Moleküle dergestalt, dass eine variable Phasenverschiebung erreicht wird [81]. Darüber hinaus lässt sich die lineare Polarisationsrichtung in Verknüpfung mit dem zweiten LCR einstellen, so dass polarisationsabhängige Analysen am NV-Zentrum möglich sind. Ein zusätzliches $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen ermöglicht zirkulare Polarisation. Um eine effiziente optische NV-Anregung zu erreichen, werden diese Spektralanteile mit einem Interferenzfilter (Thorlabs *FL 532*) herausgefiltert. Hintergrund ist die intrinsische Faserfluoreszenz im breitbandigen Bereich von $\Delta\lambda = 600 - 800$ nm, die von der Germanium-Dotierung des Kern-Mantel Brechungsindexgradienten abstammt [82].

Das 532 nm-Licht wird an einem dichroitischen Strahlteiler (Thorlabs *DMLP-567*) reflektiert und auf einen Voice-Coil Mirror (Optics in Motion *One Inch Glass Mirror*) geleitet. Der Spiegel dient dazu den Anregelaser zur Probe zu

führen und die emittierte Fluoreszenz in die Analysevorrichtungen zu koppeln. Die hochpräzise Spiegelverkipfung (Auflösung $< 2 \mu\text{rad}$) erfolgt mittels Spulen, deren Auslenkung magnetisch über einen Closed Loop gesteuert wird. Durch Spannungsänderung lässt sich der Ablenkwinkel des parallelen Laserstrahls variieren. Um den vom Spiegel eingeführten Ablenkwinkel in eine laterale xy-Strahltranslation zu transformieren, wird ein *4f-Aufbau* verwendet: Die Abstände Voice-Coil-Mirror – Linse 1 – Zwischenebene (Fourierebene) – Linse 2 – Mikroskopobjektiv sind identisch und entsprechen der Brennweite $f' = 15 \text{ cm}$ der beiden Linsen. Das in der Fourierebene fokussierte Licht wird mittels Linse 2 wieder parallelisiert, da das Objektiv auf Parallelstrahlen spezifiziert ist. Über die zweite Linse, deren Brennpunkt mit der Zwischenebene zusammenfällt, wird der vom Spiegel eingeführte Ablenkwinkel in eine laterale xy-Strahltranslation transformiert. Der parallelisierte Strahl wird mit einem Mikroskopobjektiv (Zeiss *LD-Neofluar 63x*, $NA = 0.75$) auf die zu analysierende Probe fokussiert (maximaler Scanbereich $120 \times 120 \mu\text{m}^2$). Darüber hinaus gewährt der xy μm -Verschiebetisch der Substratauflage weitere Freiheitsgrade bei der Positionierung des Strahlfokus. Das Objektiv ist mit einer Piezostelleinheit (Piezosystem Jena *P-721 PIFOC*) verbunden, so dass sich die z-Position des Fokus ($\Delta z = 100 \mu\text{m}$) relativ zum Substrat einstellen lässt. Grobe Positionierung der z-Position erfolgt mit einer Mikrometerstellschraube. Der Abstand der Probenhalterung zur Objektivendfläche ist auf den Arbeitsabstand des Objektivs ($d = 1.2 - 2.2 \text{ mm}$) optimiert.

Für die Charakterisierung der Proben wird im Aufbau ein Quarzglassubstrat verwendet, auf dem sich die verteilten Nanodiamanten befinden (Details zur Probenherstellung siehe Anhang A). Das Substrat ist so orientiert, dass neben der konfokalen Untersuchung auch die Nanomanipulation der Diamanten via AFM gewährleistet ist. Dies hat zur Folge, dass die Fluoreszenzanregung durch das Substrat erfolgt, weswegen die Fokusebene des Objektivs auf die Substratdicke angepasst werden muss ($\Delta z = 0 - 1.5 \text{ mm}$). Die von angeregten NV-Zentren emittierte Fluoreszenz wird vom Objektiv aufgesammelt und über den 4f-Aufbau zur Detektion geführt, weshalb dieses Schema auch als inverses Konfokalmikroskop bezeichnet wird. Die mittlere optische Transmission des Dichroits besitzt ihr Maximum im Spektralbereich $\Delta\lambda_{\text{transm}} = 584 - 700 \text{ nm}$ – trotzdem muss zusätzlich ein Notchfilter (Thorlabs *NF533*, $\lambda_{\text{zentral}} = (533 \pm 2) \text{ nm}$) eingesetzt werden, um Rückreflexe des Lasers an Substrat oder Strahloptiken zu filtern. Für die Kopplung des Fluoreszenzlichts werden generell achromatische FC-PC Faserkoppler mit einem verstellbaren Faserkollimator (Schäfter Kirchhoff *60 FC-M12-37*) verwendet. Die Kopplung der NV-Fluoreszenz in eine Single-Mode Faser erfüllt die Aufgabe einer Lochblende und ermöglicht die flexible Kopplung entweder zum HBT Interferometer oder Spektrometer.

Um Probenkontamination zu minimieren, befindet sich der kombinierte Konfokal-/ AFM-Aufbau in einer Flowbox (Reinraumklasse 5 nach ISO 14644-1), die auf dem Prinzip der turbulenzarmen Verdrängungsströmung basiert. Die Flowbox wird auf niedriger Belüftungsstärke betrieben, da andernfalls die Probenhalterung in erhebliche Schwingungen versetzt wird.

5.1.1. HBT Interferometer

Die zentrale Aufgabe des HBT-Aufbaus nach dem Schema aus Abschnitt 2.2.3 besteht darin, einen zuverlässigen Nachweis für die statistischen Korrelationen der Fluoreszenzemission zu liefern. Hintergrund für die Verwendung von zwei äquivalenten APDs (Perkin Elmer *SPCM AQRH-15* bzw. MPD *PDCSLK*) ist die Totzeit von $t_{\text{APD, tot}} = 50 \text{ ns}$ nach der Detektion eines Photons. Da $\tau_{\text{NV}} < t_{\text{tot}}$ ist, lässt sich ein HBT-Aufbau mit einem einzelnen Photodetektor effektiv nicht realisieren. Deswegen ist die Kombination aus einem 50:50 Strahlteiler (Thorlabs *BS017*, nichtpolarisierend) und zwei APDs offenbar. Bei Auftreffen eines Photons auf einem der APD-Detektoren wird ein TTL-Spannungspuls erzeugt, dem über einen Zeit-zu-Digital Messkonverter (eng. *time-to-digital converter*, TDC) ein Zeitstempel zugewiesen wird und zur Datenverarbeitung an den Computer geschickt wird. Die Auflösung der TDC-Einheit (ACAM *GPX, I-Mode*) ist mit $\Delta\tau_{\text{TDC}} = 74.074 \text{ ps}$ genau genug, um die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal aufzulösen. Indem eine der Übertragungsleitungen (Koaxialverbindung) zur TDC-Einheit um $l = 44 \text{ m}$ (entspricht $\tau_{\text{delay}} = 220 \text{ ns}$) verlängert wird, lässt sich $g^{(2)}(\tau)$ für negative τ -Werte darstellen. Überdies wird verhindert, dass Korrelationsverzerrungen infolge Elektronikübersprechung angezeigt werden.

Bei den verwendeten APDs zeigt sich das Problem, dass bei der Lawinentladung Elektron-Loch-Rekombination auftreten kann, was mit einer schwachen Photonenemission (eng. *breakdown flash*) verbunden ist [83]. Bei Detektion eines Photons durch eine APD liegt eine nicht vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit für die Detektion eines breakdown flash-Photons bei der zweiten APD vor, was sich effektiv in einer statistischen Verzeichnung der Korrelationsfunktion äußert. Als Gegenmaßnahme wird in einem Teilstrahlarme eine Fokussierlinse platziert und im anderen Teilstrahl ein Kurzpassfilter (Semrock *FF01-775*). Während die Fokussierung auf eine APD mit Hilfe des Faserkopplerkollimators erfolgt, stellt die Linse einerseits den Fokus auf die Sensorfläche der anderen APD sicher – zum anderen ist die Linse so in den Strahlengang platziert, dass mögliche breakdown flashes stark defokussiert und mit geringer Intensität auf die Sensorflächen treffen. Da die APD-Fluoreszenz rotverschoben ist, wird mit dem Kantenfilter gewährleistet, dass der Einfluss des breakdown flashes auf die Korrelationsmessung zusätzlich minimiert wird.

5.1.2. Spektrometer

Abhängig von der Nanodiamant-Probenherstellung besteht zum einen die Möglichkeit, dass sich mehrere NV-Zentren in einem einzelnen Nanodiamant befinden, zum anderen darf die Agglomerationstendenz der Nanodiamanten nicht außer Acht gelassen werden. Um einzelne NV-Zentren eindeutig zu identifizieren, wird das Zusammenspiel aus statistischer Korrelationsmessung und Spektrometer benötigt. Zu diesem Zweck wird die Fluoreszenzemission mit einem Blaze-Gitter (600 Linien/mm) spektral zerlegt. Im Strahlengang befindet sich zwischen Auskoppler und Gitter eine achromatische Linse, um optimale Ausleuchtung des Gitters zu erreichen. Die erste Beugungsordnung des Fluoreszenzspektrums wird mit einer Linse (Thorlabs *LA 1433-B*) auf die Sensorfläche der CCD-Kamera (Andor *iDus DV401A-BV*) fokussiert. Die Quanteneffizienz des CCD-Chips beträgt $\eta_{QE} \geq 80\%$ im Spektralbereich $\Delta\lambda = 450 - 750$ nm. Zur Verbesserung der SNR, wird der CCD-Sensor mit einem Peltier-Element auf -65°C gekühlt.

5.2. Optische Charakterisierung von NV-Zentren

Neben der Bestimmung der $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion, besteht die elementare Aufgabe des HBT-Aufbaus darin, die abgerasterte Fluoreszenzemission mit Hilfe der beiden APDs zu messen und in ein aussagekräftiges Bild zu transformieren. Die registrierte Fluoreszenz wird von den APDs in entsprechende Zählraten umgewandelt und in Abhängigkeit des Scanbereichs graphisch dargestellt (siehe Abbildung 5.2-2). Zu beachten ist dabei die Hintergrundzählrate, die sich aus den Dunkelzählraten der APDs ($f_{HG, APD} \approx 80 - 100$ cts/s) und der Fluoreszenz des Substrats ($f_{HG, Subst.} \approx 600 - 800$ cts/s) zusammensetzt. Nur ein geringer Teil der emittierten Nanodiamant-Fluoreszenz wird vom Konfokalmikroskop tatsächlich detektiert. Ein Großteil der Emission wird von der numerischen Apertur des Objektivs begrenzt. Für die Berechnung einer oberen Grenze der Objektiv-Aufsammeleffizienz $\eta_{Objektiv}$ für diesen Aufbau wird eine 4π -Abstrahlcharakteristik angenommen. Die obere Grenze der Objektiv-Aufsammeleffizienz wird für diesen Aufbau zu

$$\eta_{Objektiv} = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\arcsin \left(\frac{NA}{n_{Luft}} \right) \right) \right] = 0.17 \quad (5.2-1)$$

bezieht. Ferner müssen die restlichen optischen Komponenten des Konfokalmikroskops hinsichtlich ihrer Transmissionskoeffizienten T_i für das Fluo-

reszenzspektrum berücksichtigt werden. Mit den Herstellerinformationen zur Transmission für Objektiv, Spiegel, Linsen, Filter, Faserkopplungseffizienz und der Quanteneffizienz der APDs $\eta_{\text{APD}} = 0.56$ [21] bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ wird eine obere Abschätzung der Gesamtdetektionseffizienz des konfokalen System angeführt: $\eta_{\text{konf,ges}} \leq 0.6\%$.

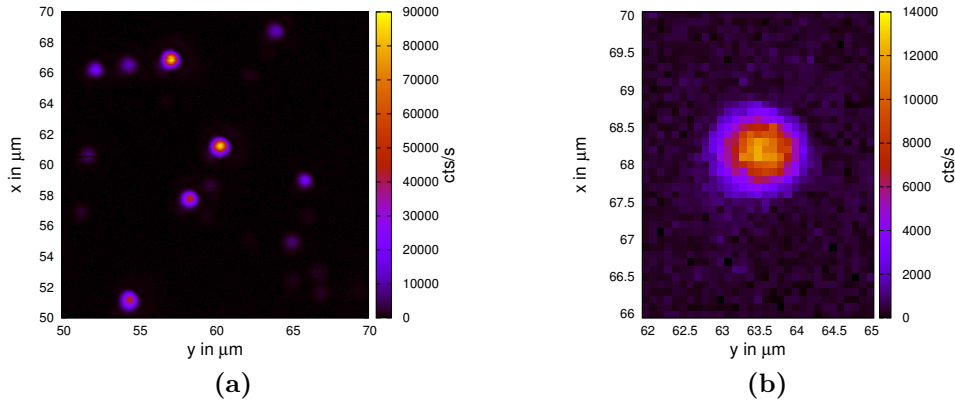


Abbildung 5.2-2.: Konfokalaufnahmen der Probe *TWPVA1* bei $P_{\text{exc}} = 2 \text{ mW}$ (a) Großflächiger Scan eines Probenbereichs. (b) Beugungslimitiertes Konfokalbild eines schwach fluoreszierenden Nanodiamants aus dem großflächigen Übersichtsscan.

Um einzelne NV-Zentren räumlich voneinander zu trennen, müssen die Scanschrittweiten in alle drei Raumrichtungen so gewählt werden, dass sie unterhalb des Auflösungsvermögens vom Konfokalmikroskop liegen. Hintergrund ist die Punktspreizfunktion (eng. *point spread function*, PSF), die als Antwort bei Anregung eines punktförmigen Objekts definiert ist. Das gemessene Konfokalbild setzt sich in Näherung aus der Faltung des Punktemitters und dem Zählratenprofil des Anregungslasers im Fokus zusammen (siehe Abbildung 5.2-2b). Über die Bestimmung der FWHM der lateralen xy -Intensitätsprofile sowie der Rayleigh-Länge z_R lässt sich das Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops abschätzen [82]. Für das Konfokalmikroskop mit Voice-Coil Mirror wird am Beispiel des Nanodiamanten in Abbildung 5.2-2b ein beugungslimitiertes Auflösungsvermögen von $\Delta(xyz) = (406.8 \pm 7.0) \text{ nm}$ erzielt. Die angegebenen Werte sind als untere Grenze aufzufassen, da die tatsächliche Auflösung auch von der SNR des Aufbaus abhängt.

5.2.1. Polarisations- und Leistungsmessungen

Neben dem Konfokalscan wird der HBT-Aufbau auch für leistungs- und polarisationsabhängige Messungen eingesetzt. Wie in Abschnitt 3.2.2.1 dargelegt,

ist die Intensitätsmessung als Funktion der Laseranregeleistung erforderlich, um den linearen Verlauf der Leistungskennlinie eines NV-Zentrums einzugrenzen. Einerseits wird daraus das Signal-zu-Rausch Verhältnis des gemessenen Fluoreszenzsignals gewonnen. Ferner wird ein begrenzendes Intervall für die Anregeleistung festgelegt, damit die Polarisationsmessung und die Aufnahme der $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion unterhalb der Fluoreszenzsättigung stattfinden. Dies liegt darin begründet, dass sich die Dunkelzustands-Übergangsrate k_{23} proportional zur Anregeleistung des 532 nm-Lasers verhält. Findet die Anregung oberhalb der Sättigungsleistung statt, so sinkt die Fluoreszenzemissionsrate [34, 56].

Zu diesem Zweck wird ein beliebiger Bereich der zu untersuchenden Nanodiamantprobe mit einer hinreichenden Rasterschrittweite und Integrationszeit (typisch $t_{\text{int, konf.}} = 50 - 200$ ms) auf Fluoreszenzemission untersucht, so dass sich einzelne leuchtende Punkte voneinander unterscheiden lassen. Ein kritischer Punkt dieser Messung ist die Einstellung der z-Position des Objektivs. Damit die maximale Zählrate der Fluoreszenz detektiert wird, muss der Anregelaserfokus relativ zur Substratoberfläche optimiert werden.

Exemplarisch werden Leistungskennlinien verschiedener einzelner Nanokristalle bei variierender Anregeleistung angegeben. Um die Sättigungszählrate f_{sat} und den linearen Zählratenverlauf f_{lin} zu bestimmen, wird eine auf APD-Zählraten modifizierte Version der Fitfunktion 3.2-2 aus Abschnitt 3.2.2.1 verwendet, die den Einfluss der Hintergrundfluoreszenz und APD-Dunkelzählrate berücksichtigt.

$$f_{\text{signal}}(P_{\text{exc}}) = f_{\text{sat}} \frac{P_{\text{exc}}}{P_{\text{exc}} + P_{\text{sat}}} + \underbrace{C_{\text{lin}} P_{\text{exc}} + f_{\text{dz}}}_{f_{\text{signal, hg}}} \quad (5.2-2)$$

Der Term $f_{\text{signal, hg}}$ setzt sich aus dem konstanten Anteil der APD-Dunkelzählraten f_{dz} und der linear steigenden Substratfluoreszenzzählrate $C_{\text{lin}} P_{\text{exc}}$ zusammen. Um eine Aussage über die SNR zu erhalten, wird ebenfalls eine Leistungskurve an einem Punkt neben der untersuchten Stelle aufgenommen (typischerweise $\Delta(x,y)_{\text{offset}} = 1 - 2 \mu\text{m}$, an dem sich keine sichtbaren fluoreszierenden Stellen in unmittelbarer Nähe befinden. Da die Hintergrundmessung kein Sättigungsverhalten aufweist, wird für die Ausgleichsrechnung analog zum Messsignal ein linearer Term $f_{\text{rauschen}}(P_{\text{exc}}) = m_{\text{lin}} P_{\text{exc}} + f_{\text{offset}}$ verwendet – aus der Kenntnis von Mess- und des Hintergrundsignal lässt sich die SNR angeben (siehe Inset von Abbildung 5.2-3a): $\text{SNR} = (f_{\text{signal}}(P_{\text{exc}})/f_{\text{rauschen}}) - 1$.

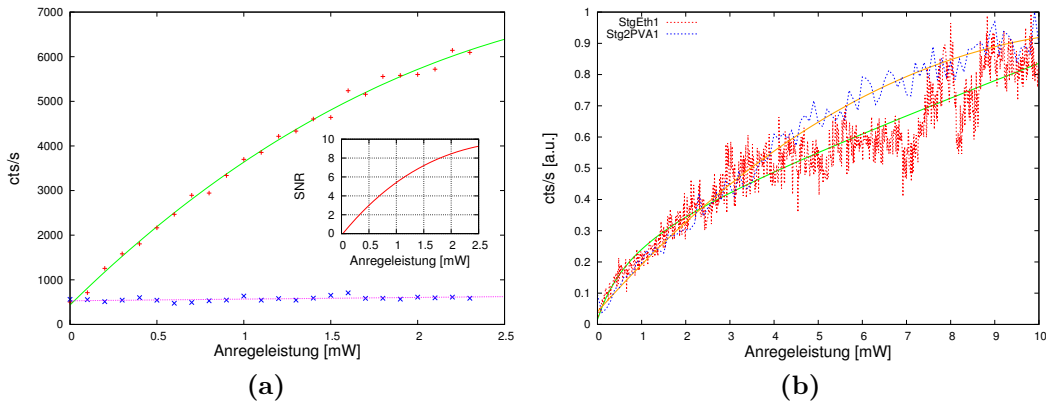


Abbildung 5.2-3.: Leistungsabhängige Messungen einzelner fluoreszierender Nanodiamanten. (a) Sättigungskurve (BerlinPVA1) bei Anregung mit linearer Polarisation. Dargestellt sind die gemessenen Werte für Signal (rot) und Hintergrund (blau) mit den zugehörigen Fitfunktionen. Der eingefügte Plot zeigt die entsprechende SNR. (b) Sättigungskurven der Proben *Stg1Eth1* (rot) und *Stg2PVA1* (blau) mit zugehörigen Fitfunktionen bei linearer Polarisation für Anregungsleistungen bis 10 mW. Es ist zu erkennen, dass die registrierte Zählrate bei *Stg1Eth1* ab $P_{\text{exc}} > 6$ mW starken Schwankungen unterworfen ist – ein vergleichbares Phänomen tritt bei *Stg2PVA1* nicht auf. Dieses Verhalten nahe der Sättigung ist auf die unterschiedliche Funktionalisierung der Diamantoberfläche zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.2.3.1).

Aus dem Zählratenverlauf in Abhängigkeit der Anregepolarisation lässt sich die Orientierung der Dipole im NV-Zentrum identifizieren. Da die Emissionsrate in die geführte Fasermode unter anderem von der Dipolorientierung abhängt, ist die polarisationsabhängige Messung für die Optimierung der Faserkoppelungseffizienz von Bedeutung.

Unter der Prämisse, dass sich die Anregungsleistung unterhalb der im Vorfeld bestimmten Sättigung befindet, lässt sich die NV-Achsenorientierung über die Projektion der entarteten Dipole auf die (x,y)-Achse bestimmen. Zu diesem Zweck wird die registrierte Zählrate als Funktion der optischen Anregungspolarisation aufgenommen. Dabei wird die Polarisation des Lasers kontinuierlich in 1° -Schritten bei einer Integrationszeit $t_{\text{int}} = 1$ s verändert. Die Hintergrundmessung erfolgt analog zur leistungsabhängigen Messung. Bei der Untersuchung von Bulk-Material in der [100]-Ebene werden zwei unterschiedliche Formen beobachtet [39] – bei Nanodiamanten kommt wegen ihrer zufälligen Orientierung auf dem Substrat eine weitere Richtungsabhängigkeit zur Geltung (siehe Abbildung 5.2-4a).

Abbildung 5.2-4b ist zu entnehmen, dass der polarisationsabhängige Zählratenverlauf für verschiedene NV-Zentren erheblichen Schwankungen unterworfen

ist. Der Ursprung dieses Phänomens ist auf ein Zusammenspiel vielschichtiger Einflüsse zurückführen, die aus Kapitel 3 bekannt sind.

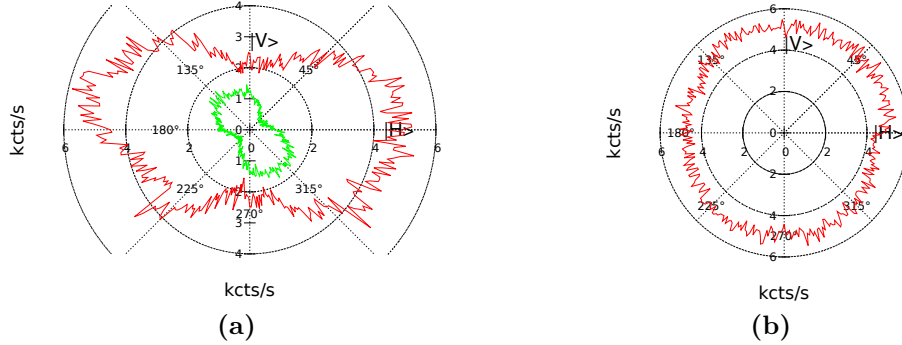


Abbildung 5.2-4.: Polarisationsabhängige Messungen einzelner fluoreszierender Nanodiamanten der Probe *BerlinPVA4B*. (a) Zählratenverlauf für zwei unterschiedliche Nanokristalle bei Anregung unterhalb P_{sat} . Für diese Fälle liegt die NV-Achse zwischen parallel und senkrechter Orientierung zur Propagationsrichtung. Die zufällige Kristallorientierung sowie die Verringerung der Fluoreszenzemission sind ersichtlich. (b) Verlauf für senkrechte Ausrichtung der NV-Achse zur Anregungsrichtung.

5.2.2. HBT-Korrelationsmessungen

Als Ausgabeform der Messung mit dem HBT Interferometer erscheint ein Histogramm $A(\tau)$, das die aufaddierte Anzahl der registrierten Pulse dem jeweiligen Zeitstempel-Bin zuordnet. Um die Auswirkungen des APD Timing-Jitters auf den Verlauf des Antibunching-Dips zu berücksichtigen, muss das Binning der Zeitdifferenzen $\Delta\tau_{\text{bin}}$ im Histogramm auf ein Vielfaches von $\Delta\tau_{\text{TDC}}$ angepasst werden.

Aufgrund der Dunkelzählraten und des Streulichts müssen Hintergrundbeiträge der APDs einbezogen werden. Die Gesamtzählrate der einzelnen APDs $f_{1|2, \text{ges}}$ setzt sich aus Signalzählrate $f_{1|2, \text{sig}}$ sowie dem Hintergrundsignal $f_{1|2, \text{hg}}$ zusammen. Aus der Kenntnis von $\Delta\tau_{\text{bin}}$ und der eingestellten Integrationszeit T_{int} wird der Korrekturfaktor für die registrierten Photodetektionen Hg folgendermaßen berechnet:

$$Hg = (f_{1, \text{ges}} \cdot f_{2, \text{ges}} - f_{1, \text{sig}} \cdot f_{2, \text{sig}}) \cdot \Delta\tau_{\text{bin}} \cdot T_{\text{int}} \quad (5.2-3)$$

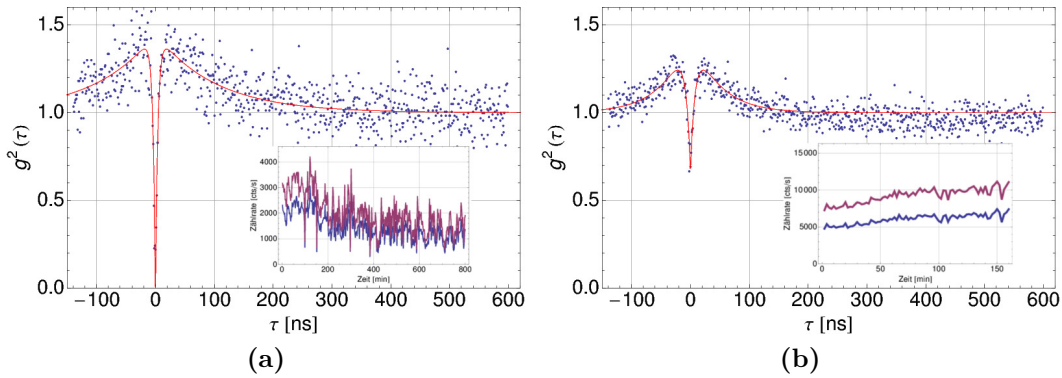


Abbildung 5.2-5.: $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktionen bei $P_{\text{exc}} = 2 \text{ mW}$ nach dem Fitmodell 5.2-6 mit zugehörigen Zählratenprotokollen. (a) Verlauf für einen Nanokristall der Probe *BerlinPVA4A*. Das Bunching für $\tau \neq 0$ geht aus nichtstrahlenden Übergängen zum 1A -Zustand hervor. (b) Verlauf für einen Nanodiamanten der Probe *TWPVA1*. Das Antibunching fällt auf $g^{(2)}(0) \approx 0.7$, so dass nach Beziehung 2.2-21 mindestens 3 NV-Zentren im Nanokristall angeregt werden.

Aus der Annahme, dass beide APDs statistisch völlig unkorrelierte Photonen detektieren, ergibt sich der Normierungsfaktor N aus den Signalzählraten $f_{i,\text{sig}}$.

$$N = f_{1,\text{sig}} \cdot f_{2,\text{sig}} \cdot \Delta\tau_{\text{bin}} \cdot T_{\text{int}} \quad (5.2-4)$$

Aus den aufaddierten HBT-Korrelationsrohdaten $A(\Delta\tau)$ und den Termen 5.2-3, 5.2-4 wird der Ausdruck für die hintergrundkorrigierte, auf $g^{(2)}(\infty) = 1$ normierte Korrelationsfunktion zweiter Ordnung angegeben.

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{f_{1,\text{sig}} f_{2,\text{sig}}} (A(\tau) - f_{1,\text{hg}} f_{2,\text{hg}} - f_{1,\text{sig}} f_{2,\text{hg}} - f_{1,\text{hg}} f_{2,\text{sig}}) \quad (5.2-5)$$

Aus der experimentell bestimmten $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion werden die Lebensdauern des optischen Übergangs und des Dunkelzustands bei P_{exc} ermittelt, indem eine Fitfunktion angewendet wird, die auf der bekannten $g^{(2)}(\tau)$ -Gleichung 3.2-4 basiert. Diese Funktion wird dahingehend angepasst, dass Hintergrundereignisse, für die eine Poisson-Verteilung angenommen wird, berücksichtigt werden. Ferner muss die zeitliche Verzögerung τ_{delay} einkalkuliert werden. Mit der Wahrscheinlichkeit p_f , dass ein Zählereignis tatsächlich von der Fluoreszenzmission abstammt, folgt die modifizierte $g^{(2)}(\tau)$ -Fitfunktion [21]

$$g^{(2)}(\tau)_{\text{fit}} = 1 + p_f^2 \left(1 + c e^{-\frac{(\tau - \tau_{\text{delay}})}{\tau_1}} - (1 + c) e^{-\frac{(\tau - \tau_{\text{delay}})}{\tau_2}} \right). \quad (5.2-6)$$

Um bei der Aufnahme der statistischen Korrelationen den Substratdrift mechanischer und thermischer Natur zu berücksichtigen, werden mehrere abgeschlossene Messzyklen (typisch: 20×20 min) ausgeführt. Vor jedem Messzyklus wird die xy-Position des untersuchten NV-Zentrums mittels Gauß-Fits optimiert. Zur Vermeidung von Sättigungseffekten findet die $g^{(2)}(\tau)$ -Messung unterhalb der NV-Sättigungsintensität statt. Exemplarisch sind zwei HBT-Kurven in Abbildung 5.2-5 dargestellt. Während bei der Probe BerlinPVA4A in Abbildung 5.2-5a Antibunching mit $g^{(2)}(\tau) = 0$ zu ersehen ist, fällt der $g^{(2)}(\tau)$ -Dip bei der Probe TWPVA1 in Abbildung 5.2-5b wegen der Anregung mehrerer NV-Zentren wesentlich geringer aus. Infolge der geringen Fluoreszenzemission bei einem einzelnen NV-Zentrum ist der Einfluss der Hintergrundzählrate größer und die Zählrate zeigt stärkere Fluktuationen.

5.2.3. Analyse von NV-Spektren

Im Mittelpunkt der spektralen Analyse steht die Identifizierung der individuellen Spektren von NV-Zentren (siehe Abbildungen 5.2-6). Ferner erfüllt das Spektrometer die Funktion, fluoreszierende Farbstoffrückstände bzw. sonstige lumineszierende Moleküle von NV-Zentren zu unterscheiden. Aus der Analyse von NV-Spektren wird in den nachfolgenden Abschnitten eine Charakterisierung von verschiedenen Proben hinsichtlich Blinking-Effekt und Ladungskonversion durchgeführt.

5.2.3.1. Untersuchungen zum Blinking

Die durch den Blinking-Effekt bedingte Fluktuation der detektierten NV-Fluoreszenz erweist sich vor allem bei der Bestimmung einer aussagekräftigen $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsfunktion als unvorteilhaft. Wie in Abbildung 5.2-3b dargestellt, zeigt sich bei höheren Anregungsleistungen der Ethanol-Probe eine zeitliche Detektionsfluktuation. Bei der Analyse der $g^{(2)}(\tau)$ -Korrelationsmessung unterhalb der Sättigungsleistung wird für Proben mit Ethanol-Verdünnung stellenweise ebenfalls eine Zählratenfluktuation nachgewiesen, allerdings liegt hierbei ein anderer Ursprung dieses Effekts vor. Das in Abbildung 5.2-7 dargestellte Blinking-Phänomen tritt hauptsächlich bei Berlin- und Stg1-Proben in Erscheinung – die restlichen Proben zeigen keine derartigen Ausprägungen. Der Blinking-Effekt tritt sowohl bei Ethanol- als auch PVA-Verdünnung auf. Bei diesen Proben wird keine homogene Stabilisierung der Diamantkristallstruktur durch die Polymer-Funktionalisierung festgestellt. Offenbar ist die PVA-Schicht an einigen Stellen des Substrats so dünn, dass die positive Wirkung der Polymerschicht auf die Stabilität der Kristallstruktur verloren geht. An diesen Stellen kommt der Einfluss von Fallenzuständen auf der Substra-

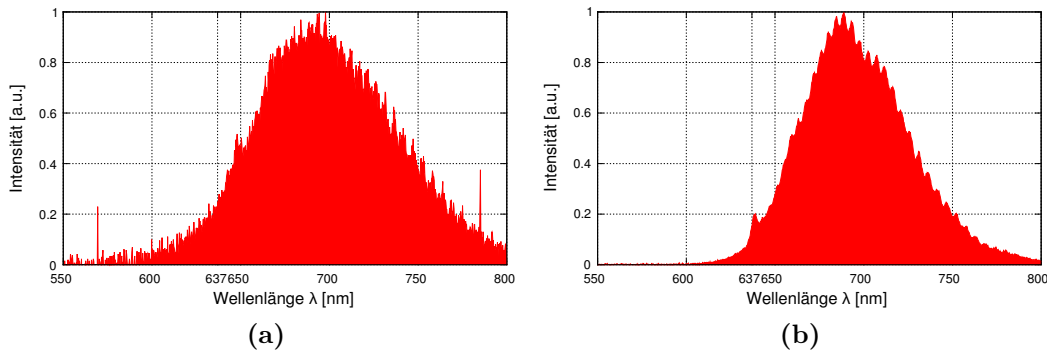


Abbildung 5.2-6.: Vergleich von normierten NV^- -Spektren eines einzelnen Nanokristalls und eines Bulkdiamanten bei Raumtemperatur. (a) Spektrum eines Nanodiamanten der Probe *BerlinPVA11* bei $P_{\text{exc}} = 3.5 \text{ mW}$ und Integrationszeit $T_{\text{int}} = 400 \text{ s}$. Der von der rückseitig beleuchteten CCD abstammende Etaloning-Effekt ist deutlich zu erkennen. Die prägnante Verbreiterung der ZPL wird durch Photoionisation der N-Verunreinigungen in der Umgebung des NV-Zentrums hervorgerufen. Des Weiteren zeigt sich eine spektrale Verschiebung der ZPL (inhomogene Verbreiterung) um $\Delta\lambda \approx +10 \text{ nm}$, die auf lokale Gitterspannungen und der damit verbundenen energetischen Modifizierung des 3E -Zustands zurückzuführen ist [84]. (b) Spektrum der Bulk-Diamantprobe *DrukkerBulk4* bei $P_{\text{exc}} = 0.16 \text{ mW}$ und $T_{\text{int}} = 450 \text{ s}$. Aufgrund der makroskopischen Größe üben Gitterspannungen einen geringeren Einfluss auf die spektrale Verschiebung sowie Breite der ZPL aus. Innerhalb der Rayleighlänge z_R werden mehrere NV-Zentren angeregt, was mit einer hohen Zählrate verbunden ist. Um Sättigung der CCD zu vermeiden, wird eine niedrige Anregungsleistung gewählt.

toberfläche, die von adsorbierten Fremdstoffen oder Funktionalgruppen verursacht werden, verstärkt zur Geltung [43].

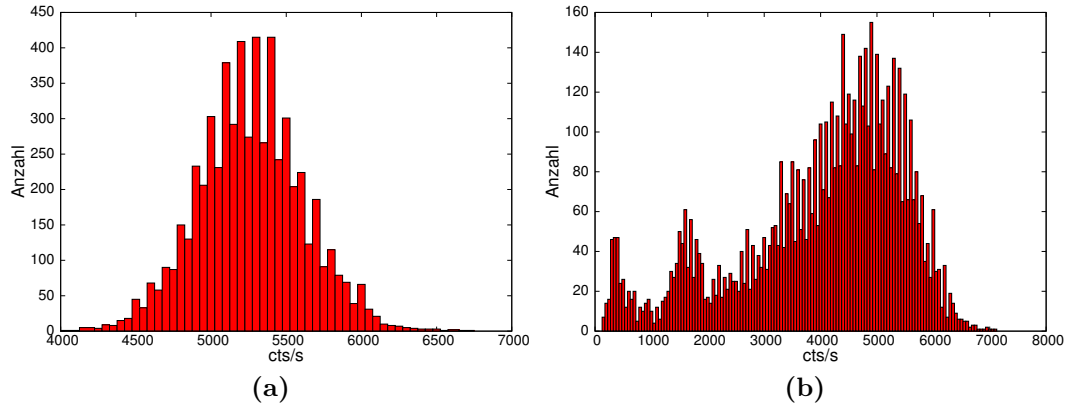


Abbildung 5.2-7.: Zählratenhistogramme zweier unterschiedlicher Nanodiamanten der Probe BerlinPVA4A. (a) Typische gaußförmige Zählratenverteilung für stabile Fluoreszenzemission. Die Streuung um den Zählratenerwartungswert wird vom Hintergrundsignal verursacht. (b) Aufgrund der zufälligen Intensitätsdips des Blinking-Effekts besitzt das Histogramm einen signifikanten Anteil bei niedrigen Zählraten.

5.2.3.2. NV^0 -Fluoreszenz und Ladungskonversion

Im Hinblick auf eine möglichst effiziente Kopplung der Fluoreszenzemission in die geführte Fasermode sind Untersuchungen zur Ladungskonversion von zentraler Bedeutung. Das rotverschobene NV^- wird dem NV^0 -Spektrum vorgezogen, da die Nanofaser nur für $\lambda > 600$ nm die erforderlichen adiabatischen Eigenschaften am Taper aufweist. Zudem besitzt der neutrale NV^0 -Zustand eine höhere Lebensdauer $\tau_{NV^0} = (20.7 \pm 0.6)$ ns als NV^- [37]. Während bei den Berlin-Proben nur vereinzelt verschiedene Ladungszustände vorzufinden sind, wird bei den Stg-Proben in nahezu allen Fällen NV^0 -Fluoreszenz und Ladungszustandskonversion nachgewiesen, was in den Abbildungen 5.2-8 dargestellt ist.

Unabhängig von der eingesetzten Verdünnung der Diamantdispersionen wird die aus Abschnitt 3.2.2.2 bekannte Ladungskonversion beobachtet. Ähnlich wie beim Blinking-Phänomen spielen Inhomogenitäten der PVA-Schicht und die daraus resultierenden Fallenzustände eine maßgebliche Rolle. Neben der Ladungskonversion variiert auch die spektrale Breite der Fluoreszenzemission, was auf stark unterschiedliche Spannungen in der Kristallstruktur hindeutet [31].

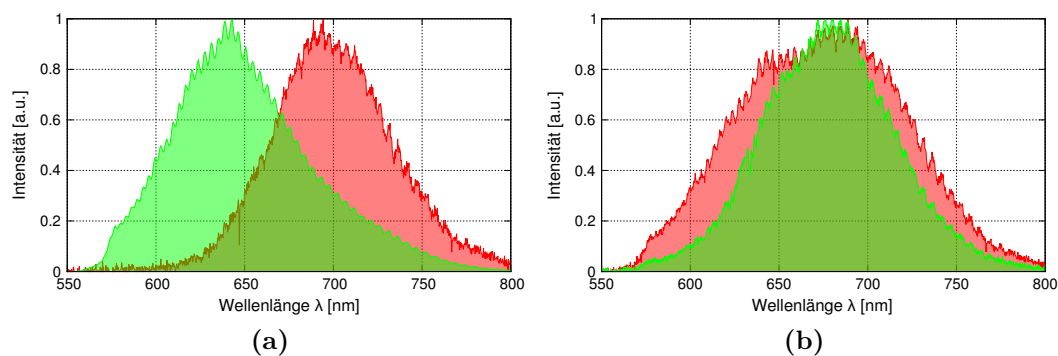


Abbildung 5.2-8.: Spektren einzelner Nanodiamanten der Probe Stg1PVA1. (a) Vergleich von NV^- (rot) und NV^0 -Emission (grün). Die NV^0 -Fluoreszenzkurve zeigt ein schwaches ZPL-Signal, was auf eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit phononischer Seitenbänder hindeutet. (b) Superposition der Spektren aus der Abbildung links (rot) und gemessenes Spektrum eines weiteren Nanokristalls (grün). Das zusammengesetzte Spektrum ist um $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 35$ nm verbreitert.

5.3. Rasterkraftmikroskop

Aus Abschnitt 5.2 ist bekannt, dass das räumliche Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops auf etwa 400 nm eingeschränkt ist. Aufgrund der Beugungsbegrenzung lässt sich aus den optischen Konfokalbildern folglich keine Informationen über die materielle Ausdehnung der Nanodiamanten gewinnen. Zwar lassen sich mit alternativen Lichtmikroskopie-Verfahren (z.B. *Stimulated Emission Depletion-Mikroskopie*, STED) axiale Auflösungen unterhalb des Abbé-Limits erzeugen, allerdings ist der technische Aufwand ungleich höher. Vor diesem Hintergrund wird ein nicht-optisches Verfahren eingesetzt, um einzelne Nanodiamanten auf dem Substrat zufriedenstellend aufzulösen. Wegen seines einfachen und robusten Aufbaus wird für diese Aufgabe ein Rasterkraftmikroskop (eng. *atomic force microscope*, AFM) verwendet. Neben dem Auflösungskriterium ist die AFM-Verwendung dadurch motiviert, dass sich die Nanodiamanten *in-situ* in Korrelation mit dem Konfokalmikroskop untersuchen lassen. Ein Wechsel der Nanodiamantprobe in einen separaten AFM-Aufbau ist nicht erforderlich. Über den Aufschluss der topographischen Beschaffenheit und die Fluoreszenzeigenschaften lässt sich die Position eines Nanodiamanten mit einem einzelnen NV-Zentrum auf dem Substrat präzise und reproduzierbar lokalisieren. Des Weiteren ermöglicht die geringe Ausdehnung der Cantileverspitze die Manipulation von Nanodiamanten – durch Verschiebung bzw. Aufnahme und Absetzen lassen sich die Kristalle an andere optische Strukturen übertragen. Im Vergleich zu einem Rasterelektronenmikroskop (REM)

benötigt ein AFM keine spezielle Oberflächenbehandlung, das die Probenbeschaffenheit unwiderruflich verändert. Zudem wird kein Vakuum benötigt – die AFM-Nutzung ist problemlos bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck möglich.

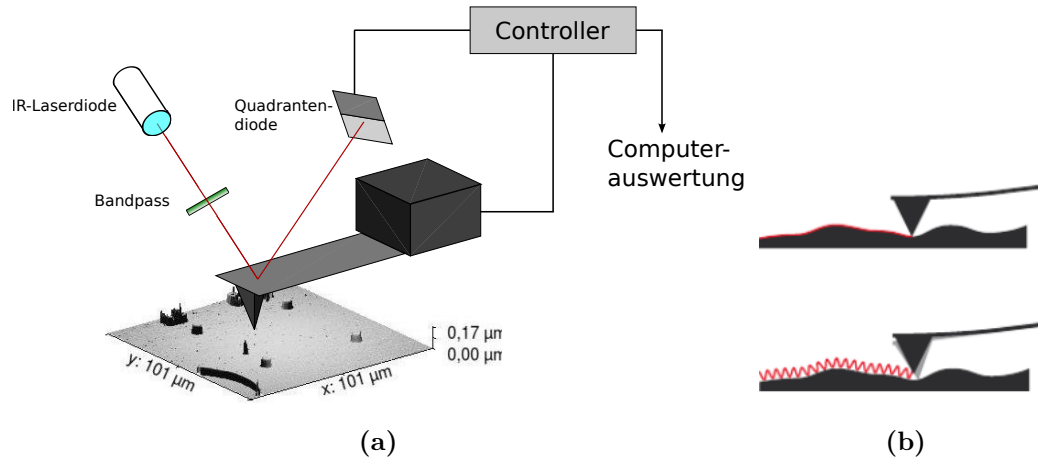


Abbildung 5.3-9.: (a) Schematischer Aufbau des verwendeten Rasterkraftmikroskops. Die gescannte Topographie entspricht einem Gold-Punktgitter mit einer Schichtdicke $d = 50 \text{ nm}$ auf einem Suprasil-Substrat (Details zur Herstellung des Gitters siehe Anhang D). (b) Skizzierte Funktionsweisen von Kontakt- (oben) und Tapping-Modus (unten) [84].

Das schematische Funktionskonzept des verwendeten AFMs (NanoSurf *FlexAFM*) ist in Abbildung 5.3-9a dargestellt. Im Wesentlichen basiert das Verfahren darauf, dass zwischen einer nanoskopisch kleinen Nadel und der Probenoberfläche atomare Kräfte wirken. Die unterschiedlichen Ausprägung der Wechselwirkung gibt somit Aufschluss über die Topographie und andere physikalische Eigenschaften. Die Nadel befindet sich am Ende einer Blattfeder (eng. *Cantilever*), die zeilenweise ein Raster von maximal $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ elektromechanisch abtastert. Eine Rasterlinie formiert sich aus dem Vor- und Rücklauf der Spitze. Abhängig von den gewählten Einstellungen „Zeit pro Linie“ bzw. „Punkte pro Linie“ nimmt ein Scan bis zu 25 min in Anspruch. Während des Rastervorgangs wirken zwischen Spitze und Oberfläche sowohl repulsive als auch attraktive Kräfte, was entsprechend die Auslenkung des Cantilevers beeinflusst. Letztere wird über einen IR-Laserstrahl gemessen, dessen Änderung der Reflektionsrichtung von einer Quadranten-Photodiode gemessen wird. Zwischen Laserdiode ($\lambda_{\text{IR}} = 840 \text{ nm}$) und Cantileveroberfläche ist ein Kantenfilter platziert, damit der kurzwellige Anteil der breitbandigen IR-Laserstrahlung geblockt wird. Hintergrund sind Streueffekte der Laserstrahlung an der Blattfeder, die sich mit dem NV-Fluoreszenzspektrum überlagern

und in Folge die konfokalen Informationen verfälschen. Zur Vermeidung von unkontrollierbaren Aufladungseffekten wird das AFM-Gehäuse geerdet. Aus der Detektion der reflektierten Laserposition wird die optische Information in ein elektrisches Signal konvertiert und in einem Digitalbild dargestellt. Typischerweise besitzen die Spitzen einen Krümmungsradius von 10 – 20 nm, was einer lateralen Auflösung von 0.1 – 10 nm entspricht [85].

Für das Verständnis des AFM-Messprinzips wird ein einfaches Modell hinsichtlich der Wechselwirkungscharakteristika zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche angegeben. Sind sowohl Spitze als auch Probe elektrisch ungeladen sind, wirken bei großen z-Distanzen attraktive van-der-Waals- und Kapillarkräfte. Für kürzere Distanzen spielen zunehmend abstoßende Kräfte aufgrund des Pauli-Prinzips bei sich überlagernden Elektronenorbitalen eine Rolle [84]. Dieses Verhalten wird mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials $V(x)$ beschrieben. Die vom Abstand x abhängige Kraft $F(x) = -\nabla V(x)$ ist dabei proportional zur Auslenkung des Cantilevers. Die registrierte Änderung der Laserposition wird in das Rückkopplungssystem geführt, das die z-Höhe des Cantilevers über eine piezomechanische Stellvorrichtung so nachregelt, dass die Auslenkung einen konstanten Wert einnimmt. Liegt dieser Wert innerhalb des abstoßenden Teils des Kraftdiagramms, so befindet sich die Spitze in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, was als *Kontakt-Modus* bezeichnet wird (siehe Abbildung 5.3-9b). Damit es zu keinem elektrischen Übersprechen zwischen der xy-Piezosteuerung und der z-Stellvorrichtung kommt, sind die Positioniereinheiten voneinander entkoppelt. Hysterese-Effekte werden durch einen geschlossenen Regelkreislauf verringert. Zur Verbesserung der Topographieabbildung ist in dem Rückkopplungssystem ein PID-Regler eingebaut, der dafür sorgt, dass die Überlagerung des lateralen Profilverlaufs von Vor- und Rücklauf in einer Rasterzeile optimiert wird. Ein Nachteil dieses Modus liegt darin, dass die Spitze infolge von Reibungskräften in der nm-Skala abgeflacht wird. Dies wirkt sich über lange Messzeiten nachteilig auf das Auflösungsvermögen des Raster-scans aus. Ferner zeigen sich in den Scanbildern vermehrt Artefakte, was in Abbildung 5.3-10 zu sehen ist.

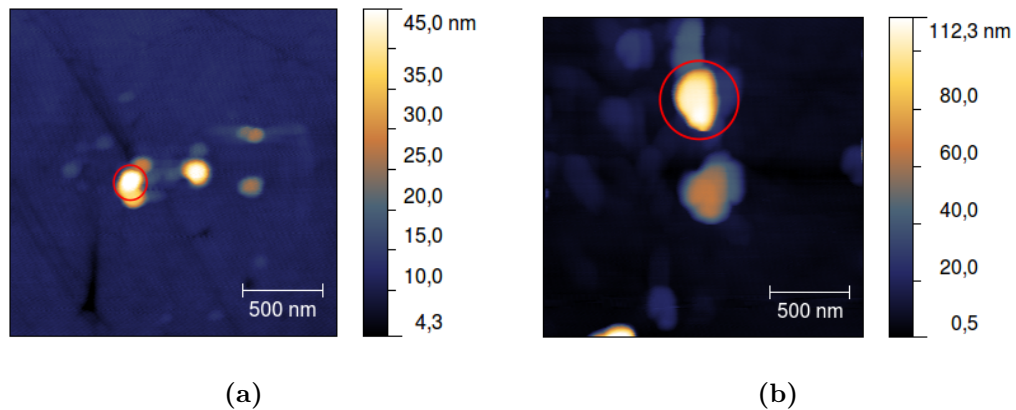


Abbildung 5.3-10.: Veränderung des AFM-Auflösungsvermögens nach mehreren Scans bei der Probe *BerlinPVA11* (Kontakt- und Tapping-Modus Scan, *Multi75E-G* Spitze) (a) Tapping-Mode Oberflächentopographie eines $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ -Bereichs. Außer dem rot markierten Nanokristall sind weitere Oberflächenerhebungen zu erkennen: Beim Kontakt-Scan bleibt in vielen Fällen ein Teil der PVA-Schicht an der Spitze haften und sorgt für eine nicht-deterministische Verschiebung bzw. lokale Akkumulation des PVAs (b) Tapping-Mode Aufnahme des identischen Bereichs nach ≈ 10 weiteren Kontakt-Modus Scans. Neben der zufälligen Verschiebung des Nanokristalls ist die laterale Verbreiterung infolge von Materialaufnahme bzw. Spitzenbeschädigung deutlich zu erkennen. Des Weiteren zeigen sich Fragmente, die von Bruchstücken des spröden Si-Anteils der Cantileverspitze herrühren.

Um die mechanischen Belastungen auf die AFM-Spitze zu verringern, besteht die Möglichkeit den Cantilever im *Tapping-Modus* zu betreiben. Dabei wird der Cantilever vom Piezoelement nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und in Oszillationen versetzt. Die Auslenkung des Cantilevers ist mit einer Änderung der Resonanzfrequenz und damit auch Amplitude und Phase verbunden. Die periodische Schwingung erfolgt zwischen dem attraktiven und anziehenden Bereich des Kraftdiagramms, weswegen es nur zu einem zeitlich kurzen Kontakt mit der Probenoberfläche kommt. Je näher sich die Auslenkung an der Probenoberfläche befindet, desto geringer fällt die Oszillationsamplitude aus. Im Gegensatz zum Kontakt-Modus wird die Höhe des Cantilevers so angepasst, dass die Oszillationsamplitude konstant bleibt. Neben der Aufklärung der topographischen Eigenschaften lassen sich chemische Eigenschaften der Oberfläche aus der Blattfederbewegung relativ zur Anregeoszillation ableiten. Die Phasenverschiebung wird beispielsweise durch die Dämpfung der Cantileveroszillation bewirkt und differiert bei verschiedenen chemischen Oberflächenzusammensetzungen. Obwohl die Verwendung des Tapping-Modus mit geringeren Abreibungskräften verbunden ist, verschlechtert sich die Auflösungsqualität bei

zunehmender Nutzungsdauer ebenfalls, jedoch in geringerem Umfang als beim Kontakt-Modus.

Da die aufgenommenen Bilder die Faltung aus Cantileverspitze und Oberflächentopographie darstellen, wird sich bei einer abgeflachten Spitze (Abbildung 5.3-11b)¹ sowohl geringere Auflösung, verschlechterter Kontrast und Artefaktformation einstellen. Abhängig vom verwendeten Material der Spitze (siehe Anhang C) wird der Grad der Deformation variieren. Künftig soll die AFM-Spitze als Werkzeug für die Nanomanipulation von Diamantnanokristallen eingesetzt werden. Nähere Ausführungen zu der Thematik sind in Abschnitt 6.1.2.1 zu finden.

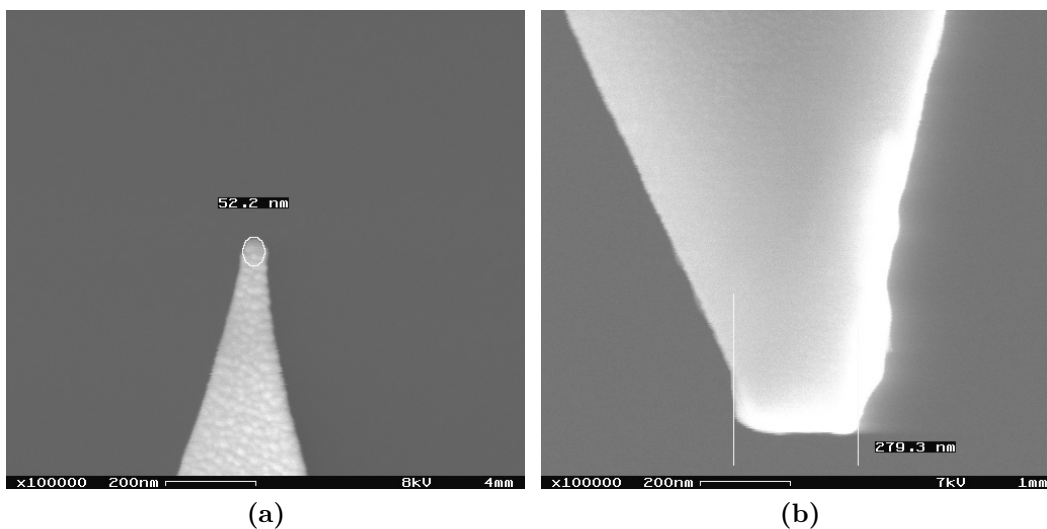


Abbildung 5.3-11.: REM-Aufnahmen einer Multi75E-G Spitze. (a) Unbeschädigte, nie eingesetzte AFM-Spitze. Die markante Musterung stammt vom Au-Sputterprozess für die Spitzenbeschichtung ab. (b) Gleiche Spitze, die mit bis zu $F = 4 \text{ mN}$ auf das Suprasil-Sustrat gedrückt wird und in Folge dessen eine Abflachung aufweist (entnommen aus [86]).

5.4. Statistische Untersuchungen zur Nanodiamantfluoreszenz

Zur Kopplung von Nanodiamanten an die Nanofaser stehen verschiedene dispergierte Diamantlösungen zur Verfügung (siehe Tabelle B.0-1 im Anhang), die sich hinsichtlich Herstellungsverfahren und Nachbehandlung unterscheiden.

¹in Zusammenarbeit mit B.Sc. Florian Böhm

Im Regelfall werden herstellerseitig keine Informationen über Stickstoff- bzw. Fehlstellenkonzentration bereitgestellt. Da überdies keine Angaben über die Fremdatomdichte im Diamant-Ausgangsmaterial vorliegen, ist eine grobe Abschätzung der NV-Dichte der jeweiligen Diamantprobe nicht möglich. Jedoch sind Erkenntnisse zur NV-Dichte bezüglich der korrelierten Konfokal-/AFM-Charakterisierung von Bedeutung: Voraussetzung für das gezielte Aufpicken ist eine begrenzte Diamant-Nanokristalldichte auf dem Glassubstrat, so dass einzelne Nanodiamanten aufgelöst werden. Bei zu hohen Dichten befinden sich die Diamanten dicht gepackt auf der Substratoberfläche und tendieren außerdem zur Clusterbildung, wodurch die Identifikation einzelner NV-Zentren mit dem Konfokalmikroskop unmöglich ist. Ferner ist das Risiko die AFM-Spitze zu beschädigen bei hoher Kristalldichte erhöht, da die Auslenkung bei nahe zueinander stehenden Nanokristallen zum Teil nicht schnell genug angepasst werden kann. Andererseits darf nicht zu stark verdünnt werden, da die Wahrscheinlichkeit im gewählten Scanbereich keine Einzelphotonenemitter zu finden, in Folge erhöht ist. Über sorgfältige Festlegung der Konzentration einer Diamantprobe wird ein Kompromiss zwischen befriedigender NV- und Nanokristalldichte auf dem Substrat bestimmt, was das Fundament für eine effiziente Kopplung von Nanodiamanten an andere optische Strukturen darstellt.

Um die Dichte fluoreszierender Nanodiamanten sowie einzelner NV-Zentren zwischen den untersuchten Proben zu vergleichen, wird aus den experimentell bestimmten Daten ein statistisches Verteilungsdiagramm 5.4-12 angegeben. Damit sich die Signifikanz der ermittelten Werte erhöht, werden bei jeder Probe verschiedene Stellen konfokal und mit dem AFM analysiert. Da sich die aufgenommenen Bildgrößen von Konfokal- und AFM-Scan je nach verwendeter Orientierungsmethode unterscheiden, wird die Dichte auf die zugehörige Rasterfläche normiert. Da insbesondere bei den AFM-Aufnahmen nicht in allen Fällen zweifellos sichergestellt ist, ob es sich um einen einzelnen Nanodiamanten handelt, fällt der systematische Fehler für die Nanokristallanzahl größer als bei den konfokalen Bildern aus.

Die Herstellung der Proben BerlinPVA1 sowie BerlinPVA4B erfolgt mittels Spin Coating und PVA-Verdünnung (Details zum Verfahren siehe Anhang A) und weisen die identische Verdünnung auf. Aus einer anderen Untersuchung [62] ist bekannt, dass etwa 1% der Berlin-Diamanten einzelne NV-Zentren besitzen, was sich mit der vorliegenden Messung weitestgehend deckt (BerlinPVA1: $\eta_{\text{einzelNV}} = (1.52 \pm 0.03) \%$, BerlinPVA4B: $\eta_{\text{einzelNV}} = (0.84 \pm 0.22) \%$). Die etwas geringere Wahrscheinlichkeit von fluoreszierenden Diamanten bei der BerlinPVA4B-Probe wird auf den zeitlichen Abstand (≈ 3 Monate) zwischen der Herstellung der Proben zurückgeführt. Ein Teil der Diamanten agglomeriert in der verdünnten Diamantsuspension und trägt nicht zur NV-Statistik

bei. Dafür verantwortlich sind Ansammlungen von sp^2 -hybridisierten Graphitschichten, die ein Quenching der NV-Emission bewirken [26].

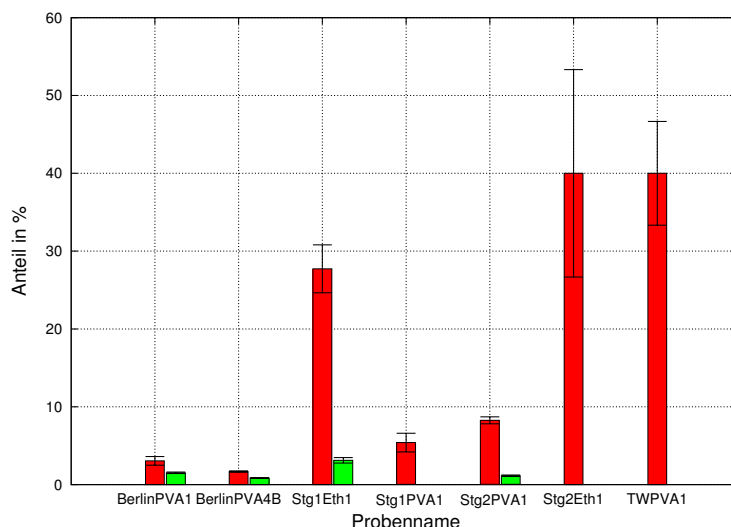


Abbildung 5.4-12.: Wahrscheinlichkeit fluoreszierende Diamant-Nanokristalle (rot) und einzelne NV-Zentren (grün) in verschiedenen untersuchten Proben vorzufinden. Aus den AFM-Aufnahmen wird die Gesamtzahl der Nanokristalle, die in die jeweilige Probenstatistik eingehen, bestimmt: BerlinPVA1: $(295 \pm 20) / 15 \times 15 \mu\text{m}^2$, BerlinPVA4B: $(90 \pm 5) / 5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Stg1Eth1: $(18 \pm 2) / 15 \times 15 \mu\text{m}^2$, Stg1PVA1: $(1860 \pm 50) / 25 \times 25 \mu\text{m}^2$, Stg2PVA1: $(190 \pm 15) / 10 \times 10 \mu\text{m}^2$, Stg2Eth1: $(12 \pm 2) / 4 \times 4 \mu\text{m}^2$, TWPVA1: $(15 \pm 1) / 10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Bei der Analyse der Stg1Eth1-Probe zeigt sich, dass sowohl der Anteil fluoreszierender Nanokristalle und einzelner NV-Zentren gegenüber den Berlin-Proben stark erhöht ist ($\eta_{\text{fl}} = (27.72 \pm 6.77) \%$, $\eta_{\text{einzelNV}} = (3.12 \pm 0.05) \%$). Der Anstieg erklärt sich aus der höheren N- und Fehlstellendichte des verwendeten SYP-Diamantpulvers und der optimierten Dispersionsmethodik [20]. Jedoch zeigen die Kristalle einige nachteilige Eigenschaften hinsichtlich Blinking. Des Weiteren tendieren die dispergierten Diamanten im Vergleich zu den Berlin-Proben verstärkt zur Agglomeration, weswegen sich nach einem Zeitraum von ≈ 2 Monaten keine Einzelphotonenemission nachweisen lässt.

Die Stg2PVA1-Probe zeigt eine NV-Konzentration von $\eta_{\text{einzelNV}} = (1.10 \pm 0.09) \%$. Der Anteil fluoreszierender Nanodiamanten $\eta_{\text{fl}} = (8.22 \pm 0.45) \%$ fällt im Vergleich zur Stg1Eth1 Probe geringer aus, da angenommen wird, dass das Polymer als Quencher wirkt. Es ist anzumerken, dass die Stg2-Nanodispersion ebenfalls zur Clusterbildung neigt, auch wenn dieser Effekt weitaus geringer ausfällt als bei den Stg1-Proben. Als Ursache kommt einerseits die Deagglomeration der Suspension mit erhöhter Ultraschalleistung in Frage. Ferner wird

festgehalten, dass die Konzentration fluoreszierender Nanodiamanten bei den Stg2-Proben für beide Verdünnungsformen höher ist als bei den Stg1-Proben. Die Ursache für fehlende einzelne NV-Emission bei der Probe TWPVA1 liegt im speziellen Nachbehandlungsverfahren der Nanodiamanten. Für diese Probe wird die Fehlstellenkonzentration des Typ Ib-Diamantpulvers mittels He^+ -Bestrahlung und anschließendem Ausheilen (eng. *annealing*) erhöht. Allerdings ist die Dichte derart hoch, dass sich bei der eingesetzten Diamantgröße stets mehrere NV-Zentren im Kristall ausbilden und $g^{(2)}(0)$ nicht signifikant kleiner als 0.5 ist (vgl. Abbildung 5.2-5b).

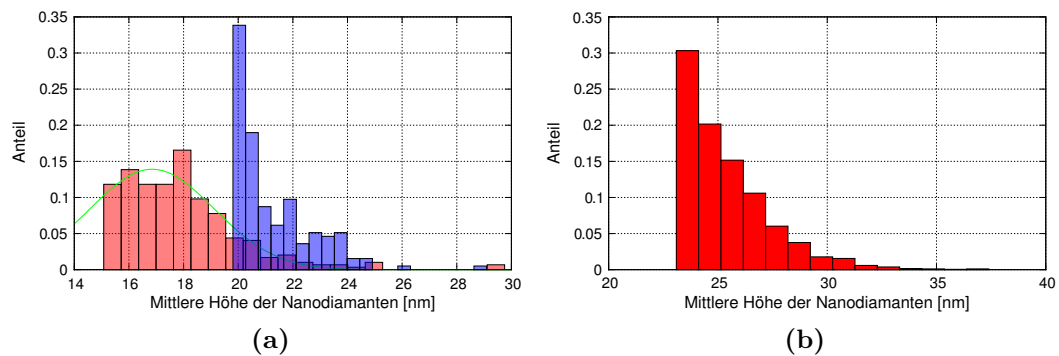


Abbildung 5.4-13.: (a) Größenverteilung aller identifizierten Nanodiamanten der Proben BerlinPVA1 (rot) und Stg1Eth1 (blau). Aus dem Gaußfit für BerlinPVA1 folgt ein Größenerwartungswert von (16.85 ± 2.27) nm. Der Hauptanteil der Nanodiamantgröße der beiden Proben bewegt sich innerhalb des Intervalls $\Delta d_{\text{ND}} \approx 15\text{--}21$ nm. (b) Größenverteilung für die Probe Stg1PVA1, für die zwar Fluoreszenz, aber keine Einzelphotonenemission festgestellt wird. Gegenüber der Berlin- und Stg1Eth1-Probe fallen die mittleren Größen mit $\approx 23\text{--}25$ nm wesentlich größer aus. Hintergrund ist die weit entwickelte Agglomeration der Nanodiamanten.

Darüber hinaus lässt sich ein Zusammenhang zwischen der mittleren Höhe der Nanodiamanten in den entsprechenden AFM-Messungen und ihrer NV-Einzelmitterwahrscheinlichkeit herleiten. Die Bestimmung der Nanodiamantausdehnung mit dem AFM ist substanziell, da die axiale Ausdehnung der Kristalle nicht von der Spitzengeometrie abhängt. Aus diesem Grund spielt die Faltung aus Spitzenform und Oberflächentopographie für die Höhenbestimmung keine Rolle. Die ermittelten Anteile werden als Funktion der durchschnittlichen Höhe angegeben, was in den Abbildungen 5.4-13 dargestellt ist. Nanodiamantgrößen < 5 nm werden von der AFM-Spitze nicht erfasst, da sie in der Auslenkungsamplitude der Hintergrundschwingungen (Flowbox, akustischer Schall) verschwinden.

Ergänzend wird auf die Fluoreszenzcharakteristik der Proben MicroNDPVA1 und WueNHPVA1 eingegangen, für die dasselbe Diamantausgangsmaterial verwendet wird. Bei der konfokalen Charakterisierung der Proben wurde bei der Untersuchung mehrerer Probenbereiche nur ein sehr geringer Anteil fluoreszierender Nanokristalle und keine einzelnen NV-Zentren nachgewiesen. Dieses Verhalten wird von sp^2 -hybridisierten Schichten hervorgerufen. Allein die dunkle Farbgebung der dispergierten Proben ist ein Hinweis darauf, dass neben den Nanodiamanten ein erheblicher Anteil an Graphitpartikeln enthalten ist. Während bei MicroNDPVA1 keine weitere Behandlung erfolgt, wird bei WueNHPVA1 eine Benzylamin-Funktionalisierung durchgeführt. Graphitische Schichten werden dabei nicht mittels Oxidation entfernt, sondern dienen der erhöhten Reaktivität von Diazoniumsalzen zur Herstellung der Benzylamingruppe [87]. Kernproblem für die fehlende Fluoreszenz der Proben ist demnach die fehlende oxidative Reinigung der Diamantoberfläche.

6. Kopplung von Nanodiamanten an eine getaperte Faser

Die Kopplung von NV-Fluoreszenz an eine Nanofaser ist erstrebenswert, da sie gegenüber Planarsubstraten im Hinblick auf Implementierbarkeit in mikrooptische Strukturen bevorteilt ist. Erste Kopplungsversuche der Nanodiamanten an das evaneszente Feld der Nanofasertaille fanden mittels der *Dip-pen* Methode statt [82]. Dabei wird unter Verwendung einer Mikrofaserspitze ein möglichst kleines Volumen der Nanodiamantsuspension auf eine Faser gebracht. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine vereinfachte Form der Dip-Pen Methode angewendet, um optische Charakterisierungen der aufgetragenen Nanokristalle mit dem Konfokalmikroskop zu ermöglichen. Zudem steht die Bestimmung der Kopplungseffizienz der NV-Emission im Vordergrund (siehe Abschnitt 6.1.1). Damit stabile und reproduzierbare Messungen sichergestellt sind, muss der Konfokal/ AFM-Aufbau für die Integration der Nanofaser entsprechend angepasst werden (Abschnitt 6.1).

Für zukünftige Anwendungen der Quanteninformation ist jedoch eine deterministische Platzierung einzelner Nanokristalle in der nm-Skala erforderlich. Die Übertragung an die Nanofaser soll mittels der nanoskopischen Spitze des AFMs erfolgen. In Abschnitt 6.1.2 wird die dafür erforderliche experimentelle Vorgehensweise erläutert, wobei das Hauptaugenmerk auf der Nanomanipulation einzelner Diamant-Nanokristalle liegt.

6.1. Experimenteller Aufbau

Damit sich die gekoppelte spontane Fluoreszenz an beiden Enden der getaperten Faser detektiert und sich damit die Kopplungseffizienz bestimmen lässt, muss der experimentelle Aufbau einige Voraussetzungen erfüllen: Wichtigstes Kriterium ist eine effiziente Faserdetektion vor und nach dem Aufbringen der Nanodiamantkristalle. Einerseits muss die Fasertransmission bestimmt werden, andererseits sollen die NV-Fluoreszenzzählraten an den Faserenden registriert werden. Dazu muss die Fasermontage derart erfolgen, dass die Faserhal-

terung nur einmalig eingebaut wird und in ihrer Position fixiert ist. Parallel dazu muss die Halterung so konzipiert sein, dass sich die Nanofaser reversibel auf das Substrat absenken und wieder spannen lässt. Die genannten Anforderungen werden durch die Modifizierung des Konfokalmikroskopaufbaus nach der schematischen Abbildung 6.1-1 gewährleistet.

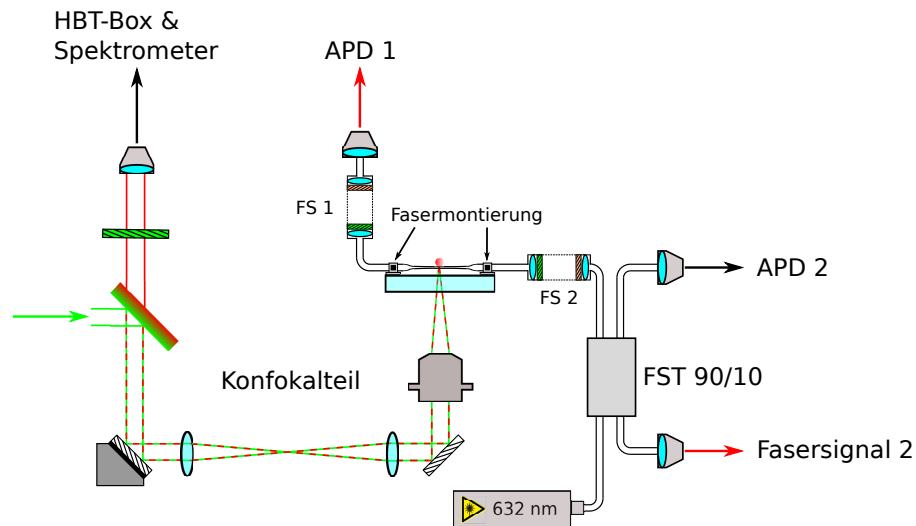


Abbildung 6.1-1.: Schema des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Fasertransmission und die Charakterisierung der Nanodiamantfluoreszenz durch kombinierte Konfokal- und Faserdetektion.

Zur Kopplung der NV-Emission in geführte Moden kommen getaperte Fasern mit einem Taillendurchmesser von $d \approx 300$ nm zum Einsatz¹. Die Faser ist mit Klebstoff an den Enden eines speziellen Halters so befestigt, dass sich die Fasertaille zentral im Halter befindet. Damit sich die Faserspannung variabel einstellen lässt, befindet sich an einer Halterseite eine bügelförmige Ausfräsung, so dass sich die laterale Faserauslenkung mittels einer Feinschraube einstellen lässt. Durch eine ausreichende Spannung der Faser wird sichergestellt, dass sich die Empfindlichkeit der Faser auf Schwingungskopplungen und Luftzirkulation verringert. Damit keine Auswirkungen auf die optischen Transmissions-eigenschaften in Taille und Übergangsbereich bestehen, sind die Klebestellen 6 cm voneinander getrennt. Zur Vermeidung zusätzlicher Kontamination der Taillenoberfläche wird ein Vakuumklebstoff verwendet. Für die Kopplung der getaperten Faser an weitere optische Fasern werden Faserkoppler (Newport *F-AS-FC*) verwendet.

¹Herstellung AG Prof. Rauschenbeutel. Vienna Center for Quantum Science and Technology, TU Wien

Bekanntermaßen ruft die Einkopplung der frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laserstrahlung eine intrinsische Faserfluoreszenz hervor, die sich mit dem NV-Emissionsspektrum überlagert. Als erste Gegenmaßnahme wird die Gesamtlänge der getaperten Faser auf ≈ 20 cm limitiert. Zwischen Detektions- und Nanofaser wird eine optische Freistrahlstrecke eingebaut (Thorlabs *FBP-B-FC*), die mit einem Notchfilter (Thorlabs *NF533-17*) und Langpassfilter (Thorlabs *FGL590*) bestückt ist. Da die Transmission der Freistrahlstrecke ($\eta_{\text{FS } 1|2} = 0.5$) äußerst empfindlich auf minimale Veränderungen der Faserkopplung reagiert, wird am Ende der Strecke eine 15 cm kurze konfektionierte SM600-Faser angeschlossen. Diese Maßnahme gibt dem Anwender die Möglichkeit, verschiedene Faserverbindungen an die Freistrahlstrecke anzuschließen ohne die Freistrahlskopplung zu beeinflussen.

Zur Transmissionsmessung der getaperten Faser ohne haftende Nanopartikel wird ein HeNe-Laser ($P_{\text{HeNe, max}} = 1.2$ mW, $\lambda = 632.7$ nm) verwendet, da seine Wellenlänge in der Nähe der NV^- -ZPL liegt. Durch Faserkopplung des HeNe-Lasers an einen Faserstrahlteiler (FST) wird die Laserleistung im Verhältnis 10:1 aufgeteilt. Während das 90%-Signal an die getaperte Faser angeschlossen und die transmittierte Intensität mit APD 1 registriert wird, dient das 10%-Signal als Referenz (APD 2). Zur Detektion der beiden Fasersignale werden zwei APDs (Perkin Elmer *SPCM AQ4C*) mit $\eta_{\text{QE}} = 45 - 60\%$ verwendet. Aufgrund der Laserleistung und der hohen APD-Empfindlichkeit im roten Spektralbereich wird hinter den He-Ne-Laser ein ND8-Filter eingesetzt.

Aus dem Vergleich der Zählraten von APD 1 und 2 wird eine typische Fasertransmission von $T_f = (0.55 \pm 0.07)$ gemessen. Alternativ lässt sich T_f ermitteln, indem die Zählrate des transmittierten HeNe-Strahls zwischen einer SM600-Faser und der gedünnten Faser verglichen wird. Mit der Laminarströmung der Flowbox und einer relativen Luftfeuchte von $\phi = 15 - 40\%$, sinkt der Transmissionskoeffizient der getaperten Faser im Zeitraum von 14 Tagen um $\approx 60\%$ – da die Kopplungsmessung mit der Diamantdispersion jedoch innerhalb eines Tages nach Montage der Nanofaser durchgeführt wird, stellt die Degradation kein wesentliches Hindernis dar.

Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Bestimmung der NV-Kopplungseffizienz stellt die Koppeffizienz der Komponenten nach den Faserenden η_{faser} dar: Da der FST lediglich für monochromatische Strahlung spezifiziert ist, wird der Aufbau für die Messung des breitbandigen NV-Spektrums dahingehend modifiziert, dass die APDs zur Faserdetektion direkt an FS 1 bzw. FS 2 angeschlossen

werden. Mit dieser Abänderung des Aufbaus berechnet sich die Faserkoppel-effizienz mit den mittleren APD-Zählraten $\bar{f}_{\text{APD } 1/2}$ folgendermaßen:

$$\eta_{\text{faser}} = \bar{f}_{\text{APD } 1/2} \frac{hc}{\lambda_{\text{HeNe}}} \frac{1}{P'_{\text{HeNe, max}}} \cdot 10^8 = 0.064 \pm 0.024 \quad (6.1-1)$$

6.1.1. Bestimmung der Kopplungseffizienz der NV-Emission

Aus der Kenntnis der Fasertransmission und den Effizienzen von Faseraufbau und Konfokalmikroskop (siehe Abschnitt 5.2) lässt sich eine obere Grenze für die Kopplungseffizienz β von Nanodiamant-Fluoreszenz an der Faseroberfläche abschätzen. Liegt bei der Transmissionsmessung der getaperten Faser ausreichende Stabilität vor, wird mit einer Laborpipette ein kleiner Tropfen der Suspension Stg1EthFR4 mit $V_{\text{T}} = (300 \pm 7.5)$ nl auf die Taillenoberfläche aufgetragen. Ein Großteil der Diamanten wird nicht auf der Faser haften, jedoch soll die Ethanol-Verdünnung wegen des polaren Charakters für bessere Haftungseigenschaften der Nanopartikel sorgen. Zudem bleiben nach Verdunstung des Ethanols außer den Diamanten keine weiteren Rückstände zurück. Aus diesem Grund wird eine vergleichbare Dispersion mit PVA-Verdünnung nicht angewendet, da das evaneszente Feld der geführten Mode am Polymer gestreut wird und dadurch die Fasertransmission reduziert wird.

Zur Angabe eines Grenzwerts für die Transmissionsverluste, die durch Absorption und Streuung der geführten Mode an den Nanodiamanten hervorgerufen werden, ist eine Abschätzung der Nanodiamantanzahl auf der Faseroberfläche von Bedeutung. Mit der Diamantdichte $\rho = 3.52 \text{ g/cm}^3$, der mittleren Nanodiamantkonzentration der Stg-Ausgangsdispersion $\langle c_{\text{d}} \rangle = 0.02 \text{ g/l}$, der zugehörigen Verdünnung δ_{d} , und der mittleren Nanodiamantgröße $\langle d_{\text{ND}} \rangle = (22 \pm 3) \text{ nm}$ aus Abschnitt 5.4 wird die Anzahl der Nanokristalle im Tropfenvolumen abgeschätzt.

$$\langle N_{\text{ND, T}} \rangle = \frac{\langle c_{\text{d}} \rangle \delta_{\text{d}} V_{\text{T}}}{\rho \langle V_{\text{ND}} \rangle} \approx (6.11 \pm 0.99) \times 10^6 \quad (6.1-2)$$

Es ist anzumerken, dass in der Suspension neben den Nanodiamanten auch weitere kohlenstoffbasierte Nanopartikel enthalten sind, so dass die tatsächliche Anzahl an Streuzentren höher liegt.

Aus der überschlagenen Partikelanzahl $\langle N_{\text{ND, T}} \rangle$ und den ermittelten Spektren lässt sich der durch Absorptions- und Streueffekte induzierte Transmissionsverlust der geführten Mode nach Formel 4.2-4 annähern. Der Nanodiamant-Streuquerschnitt für $\lambda_{\text{ZPL}} = 637 \text{ nm}$ und $\langle d_{\text{ND}} \rangle$ ergibt sich nach Gleichung

4.2-3 zu $\sigma_{\text{streu}} = (7.01 \pm 1.00) \times 10^{-20} \text{ m}^2$. Aus Abbildung 4.2-2 wird für den Taillendurchmesser der getaperten Faser $d_{\text{taille}} = 300 \text{ nm}$ eine effektive Fläche von $A_{\text{eff}} \approx (1.94 \pm 0.17) \times 10^{-13} \text{ m}^2$ festgelegt.

Zudem ist aus Abbildung 3.2-8 bekannt, dass die NV^0 -Absorption für $\lambda > 560 \text{ nm}$ vernachlässigbar ist, weswegen der Absorptionsquerschnitt für die detektierten Emissionsspektren nicht in den Transmissionsverlust einfließt. Es wird angenommen, dass bei der Abpipettierung des Tropfenvolumens V_T auf die Faseroberfläche, $\approx 1\%$ der dispergierten Nanodiamanten an der Fasertaille haften bleiben. Vor diesem Hintergrund folgt für die von Streueffekten bedingte Effizienz

$$\eta_{\text{trans,streu}} = \left(1 - \frac{\sigma_{\text{streu}}}{A_{\text{eff},637 \text{ nm}}}\right)^{0.01 \langle N_{\text{ND},T} \rangle} = (0.977 \pm 0.003) . \quad (6.1-3)$$

Es ist ersichtlich, dass die Anzahl der aufgetragenen Nanodiamanten minimalen Einfluss auf die Transmission hat, was auch aus der unveränderten Faserttransmission vor und nach dem Auftrageprozess der Nanosuspension hervorgeht.

Die Übertragung der Nanodispersion erfolgt möglichst zentral an die TAILLE der getaperten Faser. Abbildungen 6.1-2 zeigen konfokale Scans, die sowohl mit dem HeNe durch die Faser bzw. mit frequenzverdoppelter Nd:YAG-Konfokalanregung durchgeführt wurden.

Der in Abbildung 6.1-2b identifizierte fluoreszierende Nanodiamant wird auf NV-Eigenschaften untersucht. Dabei findet eine Messung analog zur NV-Charakterisierung bei planaren Quarzglassubstraten statt. Der Nanodiamant wird vom frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser angeregt und die Fluoreszenz mit dem HBT-Aufbau bzw. Spektrometer untersucht. Für die Analyse der Fluoreszenz in der geführten Fasermode findet die Anregung ebenfalls konfokal mit dem 532 nm-Laser statt, allerdings erfolgt die Detektion der Fluoreszenz in der geführten Fasermode hinter der Freistrecke an einem Faserende. Die relevanten Ergebnisse der Untersuchung sind in den Abbildungen 6.1-3 und 6.1-4 zusammengestellt.

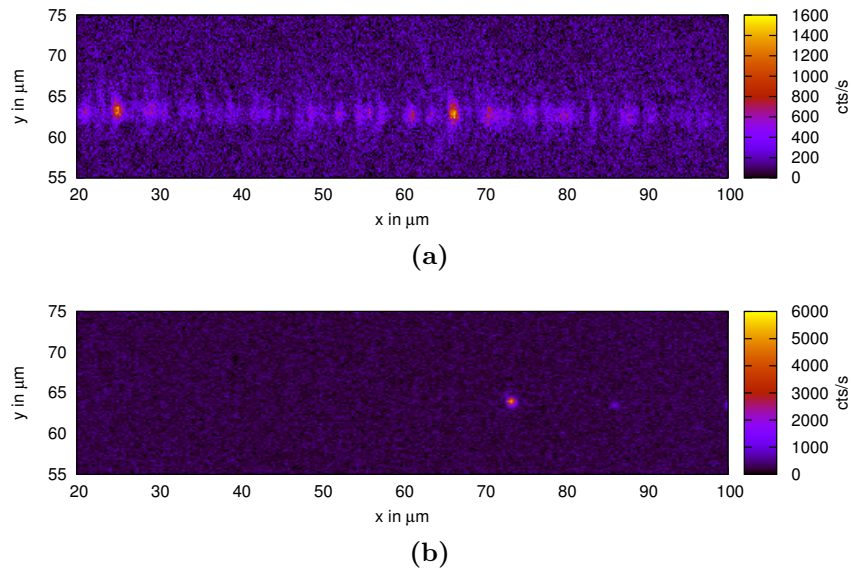


Abbildung 6.1-2.: Konfokalaufnahmen von zwei Bereichen auf der Nanofasertaille. (a) Detektierte Fluoreszenz ohne aufgetragenen Tropfen. Die geführte Mode des eingekoppelten HeNe-Lasers wird an Staubteilchen bzw. Fremdpartikeln auf der Faseroberfläche gestreut. (b) Registrierte Fluoreszenz eines anderen Scanbereichs bei 532 nm-Konfokalanregung nach Abpipettieren des Nanodispersionstropfens. Im Sichtfeld wird ein fluoreszierender Nanodiamant identifiziert. Für die Anregeleistung wird wegen den Faserverlusten $P_{\text{exc}} = 10 \text{ mW}$ gewählt.

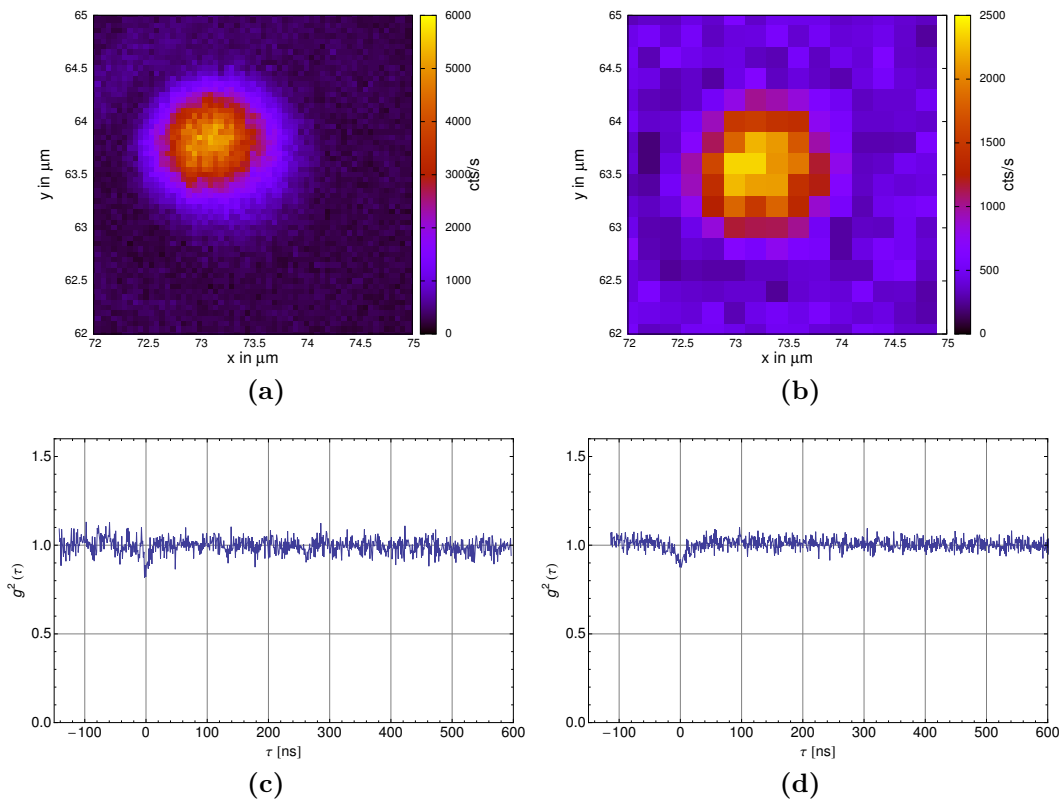


Abbildung 6.1-3.: Detailscans des Nanodiamanten aus Abbildung 6.1-2b, sowohl für Konfokalmikroskop- als auch Faserdetektion. (a) Vergrößerte Konfokaldarstellung des fluoreszierenden Nanokristalls. (b) Analoges Bild für Konfokalanregung mit Fluoreszenzdetektion an einem Faserende. (c) $g^{(2)}(\tau)$ -Verlauf für Detektion mit dem Konfokalmikroskop (d) $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion bei der HBT-Messung mit einer APD des Konfokalmikroskops und einer APD am Faserende. Die kombinierte Messung motiviert sich aus der erhöhten Hintergrundfluoreszenz im Taper, die bei der Messung mit beiden Faserenden erwartet wird [88].

Zwar geht aus den Korrelationskurven der nichtklassische Charakter der Fluoreszenz hervor, allerdings ist Einzelphotonenemission nicht nachweisbar. Aus den beiden Korrelationen wird gefolgert, dass wegen des gemessenen Werts von $g^{(2)}(0) \approx 0.85$ mindestens 6 NV-Zentren im Laserfokus angeregt werden. Dieser Umstand lässt auf die Existenz eines Nanodiamantagglomerats schließen. Die fehlende Bunching-Überhöhung wird auf ein Zusammenspiel von verschiedenen Effekten wie erhöhte intrinsische Diamantgitterspannung, Oberflächenfallenzustände, Ladungskonversion und Graphitschichten an den Korngrenzen des Nanodiamantagglomerats zurückgeführt. Ferner zeigt sich bei der faserdetektierten $g^{(2)}(\tau)$ -Funktion eine minimal geringere Ausprägung

des Antibunching-Dips. Hintergrund dafür sind die weiteren Nanopartikel, die vom Nd:YAG-Laser bzw. der NV-Fluoreszstrahlung für weitere Anregungs-, Streuungs- sowie Absorptionsprozesse sorgen.

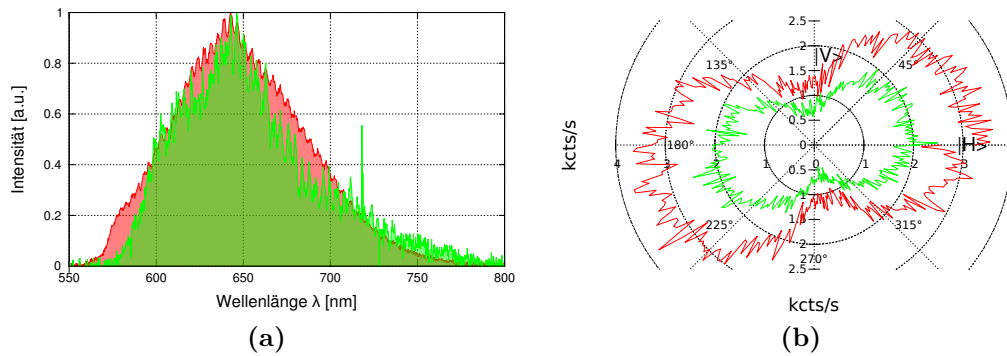


Abbildung 6.1-4.: Spektren und Polarisationscharakteristik des untersuchten Nanodiamants bei Konfokal- (rot) bzw. Faserdetektion (grün). Aufgrund von Ladungskonversionseffekten weist der Diamant NV^0 -Emission auf. Die optische Anregung erfolgt konfokal mit $P_{exc} = 2 \text{ mW}$.

Im weiteren Verlauf wird die Kopplungseffizienz der NV-Fluoreszenz abgeschätzt. Aus den Abbildungen 6.1-3a und 6.1-3b werden die registrierten Zählraten $\Gamma_{\text{konfokal}} = (3500 \pm 500)$ und $\Gamma_{\text{faser}} = (1800 \pm 300)$ abgeleitet. Da die Messung von Γ_{faser} an einem Faserende erfolgt, muss der Transmissionsfaktor angepasst werden. Wird angenommen, dass die Nanodispersion zentral auf der Fasertaille aufgetragen wird, berechnet sich die Teiltransmission für ein Faserende zu $T'_f = \sqrt{T_f} = (0.74 \pm 0.09)$. Es wird ein Grenzwert für die Kopplungseffizienz β des untersuchten Nanodiamants für einen Faserausgang unter Beachtung der Transmissionsfaktoren angegeben. Für die Berechnung der Gesamtemissionsrate Γ_0 ist zu beachten, dass die Emissionsraten an beiden Faserenden ($2 \cdot \Gamma_{\text{faser}}$) einbezogen werden müssen. Aus der Kopplungseffizienz

wird der Verstärkungsparameter und Purcell-Faktor nach Gleichung 4.2-11b bzw. 4.2-11c errechnet.

$$\begin{aligned}
 \beta &= \frac{\Gamma_{\text{faser}}}{\eta_{\text{faser}} \eta_{\text{trans, streu}} T_f' \left(\frac{2\Gamma_{\text{faser}}}{\eta_{\text{faser}} \eta_{\text{trans, streu}} T_f'} + \frac{\Gamma_{\text{konf, ges}}}{\eta_{\text{konf, ges}}} \right)} \\
 &= (0.059 \pm 0.001) \\
 \alpha &= \frac{\Gamma_{\text{faser}}}{\eta_{\text{faser}} \eta_{\text{trans, streu}} T_f' \left(\frac{\Gamma_{\text{konf, ges}}}{\eta_{\text{konf, ges}}} \right)} \\
 &= (0.067 \pm 0.002) \\
 \Rightarrow F_P &= (1.133 \pm 0.055)
 \end{aligned} \tag{6.1-4}$$

Die berechneten Werte sind jedoch nur als Näherung aufzufassen, da es sich nicht um eine Dipolanregung handelt und die Orientierung der Nanodiamanten nicht berücksichtigt wird. Zudem superponiert ein Teil des 532 nm-Strahlungsfelds mit der geführten Fasermode, was zu weiteren multiplen Anrege- und Streuprozessen der Nanodiamanten führt.

6.1.2. Arbeitsprozedur zur NV-Kopplung via AFM-Nanomanipulation

In diesem Abschnitt soll das grundsätzliche Vorgehen für den Aufnahme- und Absetzprozess auf die getaperte Faser mittels AFM-Spitze beleuchtet werden. Für die Aufnahme muss vorausgesetzt sein, dass ein Nanodiamant mit einem einzelnen NV-Zentrum mit den Methoden des Konfokalmikroskops eindeutig identifiziert wird. Im Anschluss an die Vorcharakterisierung wird der definierte Diamant mittels AFM-Spitze aufgenommen. Da die AFM-Nanomanipulation einen kritischen Arbeitsschritt bei der Kopplung von Nanodiamanten an die Faser darstellt, wird das konkrete Vorgehen dieses Teilschritts detailliert erläutert.

6.1.2.1. AFM-Nanomanipulation

Damit Nanodiamanten an der Spitze haften bleiben, muss die Adhäsionskraft F_{dt} zwischen Cantileverspitze und Nanodiamant größer sein als die adhäsive

Wechselwirkungskraft F_{ds} zwischen Substratoberfläche und Nanopartikel. Die entsprechenden Kraftterme werden durch die Beziehungen

$$\begin{aligned} F_{dt} &= 4\pi\zeta \frac{r_d r_t}{r_d + r_t} \\ F_{ds} &= 4\pi\zeta r_d \end{aligned} \tag{6.1-5}$$

beschrieben, wobei r_d und r_t die Radien des Diamantkristalls bzw. der Cantileverspitze charakterisieren. ζ repräsentiert die Grenzflächenenergie, die für beide Adhäsionskräfte in Näherung gleichgesetzt wird [89]. Um die Adhäsion zwischen Substratoberfläche und Nanodiamant zu überwinden, wird der Cantilever in z -Richtung so weit abgesenkt bis er mit dem Nanodiamanten in Kontakt tritt und an der Spitze haften bleibt. Ein Erfordernis für die Aufnahme ist die genaue Ortsbestimmung des charakterisierten Nanopartikels.

Dabei unterteilt sich die Lokalisierung eines Nanodiamanten in mehrere Teilschritte: In einem festgelegten Scanbereich wird die Probe konfokal auf NV-Fluoreszenz untersucht. Ist ein Diamant mit den gewünschten Eigenschaften lokalisiert, wird via AFM ein Korrelationsscan im gleichen Bereich des Konfokalscans durchgeführt. Dazu wird mit ausreichender Auflösung im Tapping-Modus abgerastert (typisch $A_{\text{raster}} = 40 \times 40 \mu\text{m}^2$), um die Kontaktzeit der Spitze minimal zu halten und eine mögliche laterale Verschiebung der Nanodiamanten zu verhindern. Damit bei der Überlagerung von Konfokal- und AFM-Scan eine befriedigende Präzision erzielt wird, kommen zwei Orientierungsmethoden zum Einsatz.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Spitze kurzzeitig auf dem Substrat abzusetzen und die zugehörige Fluoreszenz zu messen. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Spitzen-Fluoreszenz und dem Nanodiamanten lässt sich im Konfokalbild bestimmen und auf das AFM-Bild übertragen, womit die Position des aufzunehmenden Nanodiamanten festgelegt wird. Für die präzise Bestimmung der Anregelaser-Fokusposition vom Konfokalmikroskop wird zwischen den beiden HBT-APDs und dem Rückkoppelcontroller eine Integratoreinheit zwischengeschaltet. Der Anregelaser wird in eine definierte Fokusposition gebracht und der Bereich um den Laserfokus mit der AFM-Spitze gescannt, so dass in der Ausgabe eine Verknüpfung zwischen APD-Zählrate und AFM-Raster-scan dargestellt wird. Aus den integrierten APD-Zählraten als Funktion der lateralen AFM-Spitzenposition lässt sich die Fokusposition des Lasers mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

Alternativ wird ein Substrat verwendet, auf welches ein photolithographisch erzeugtes Gold-Punktgitter (Gitterkonstante $g = 25 \mu\text{m}$) aufgebracht ist (siehe Abbildung 6.1-5). Gold zeigt bei 532 nm-Anregung ausgeprägte Fluoreszenz und eignet sich damit ebenfalls für eine reproduzierbare Orientierung auf dem

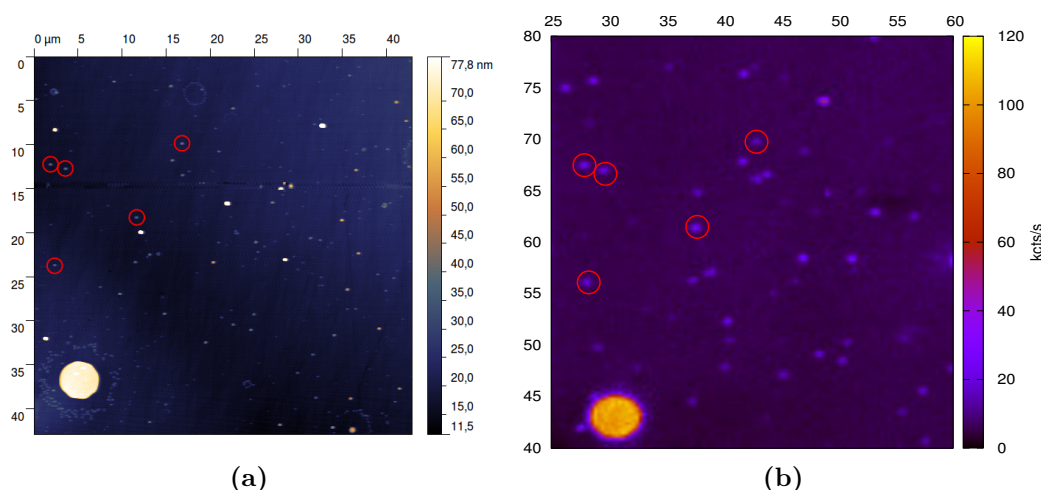


Abbildung 6.1-5.: Korrelierte AFM-/Konfokalaufnahme eines Bereichs der Probe *Stg1PVA3*. (a) Die Identifizierung der fluoreszierenden Kristalle erfolgt anhand des lithographierten Gold-Punktes links unten im Bild (Multi75E-G Spitze). (b) Das zur AFM-Aufnahme zugehörige Konfokalbild.

Substrat. Als weitere Orientierungshilfe dient eine Kamera, die eine Aufsicht des Cantilevers und des Au-Gitters darstellt. Allerdings birgt das Punktgitter den Nachteil, dass bei der Konfokalmessung durch den Lithographieprozess (Lift-Off Rückstände) bedingte Hintergrundfluoreszenz auftritt ($f_{\text{HG, litho}} \approx 1500 \text{ cts/s}$).

Aufgrund seiner geringen Ausdehnung wird der selektierte Diamantkristall im weiteren Verlauf über ein kleines Raster (typisch $4 \times 4 \mu\text{m}^2$) mit hoher Auflösung im Tapping-Modus gescannt, so dass seine Position präzisiert wird. Die Spitzenannäherung an die Nanokristalloberfläche erfolgt vorwiegend im *Spektroskopiemodus*, bei dem die Parameter bezüglich Spitzen-Absetzposition(en), Modulation der z-Achse sowie Modulationszeit einstellbar sind (typisch $\Delta z = 0.8 - 1.2 \text{ nm}$; $t_{\text{mod}} = 1 \text{ s}$). Eine Oberflächenmodifizierung kann alternativ mit dem *Lithographiemodus* erfolgen. Dabei bewegt sich die Spitze mit einer fixen Maximalkraft entlang eines vordefinierten Verfahrenswegs. Die mechanische Veränderung der Oberfläche kann im Lithographiemodus sowohl im Kontakt- („Kratzen“) als auch im Tapping-Modus („Hämmern“) erfolgen. Ob der Diamant nach Absenkung und Kontakt an der Spitze haften bleibt, kann aus der Zählrate des Laserfokus an der Diamantposition abgeleitet werden. Dazu wird die Zählrate während der z-Modulationen protokolliert, was aus Abbildung 6.1-6d ersichtlich ist – aus dem Vergleich der beiden Zählraten ist jedoch nicht instantan ersichtlich, dass der Diamant exakt an der Spitze festhängt. Zum einen kann der Kristall an einer höhergelegenen Stelle

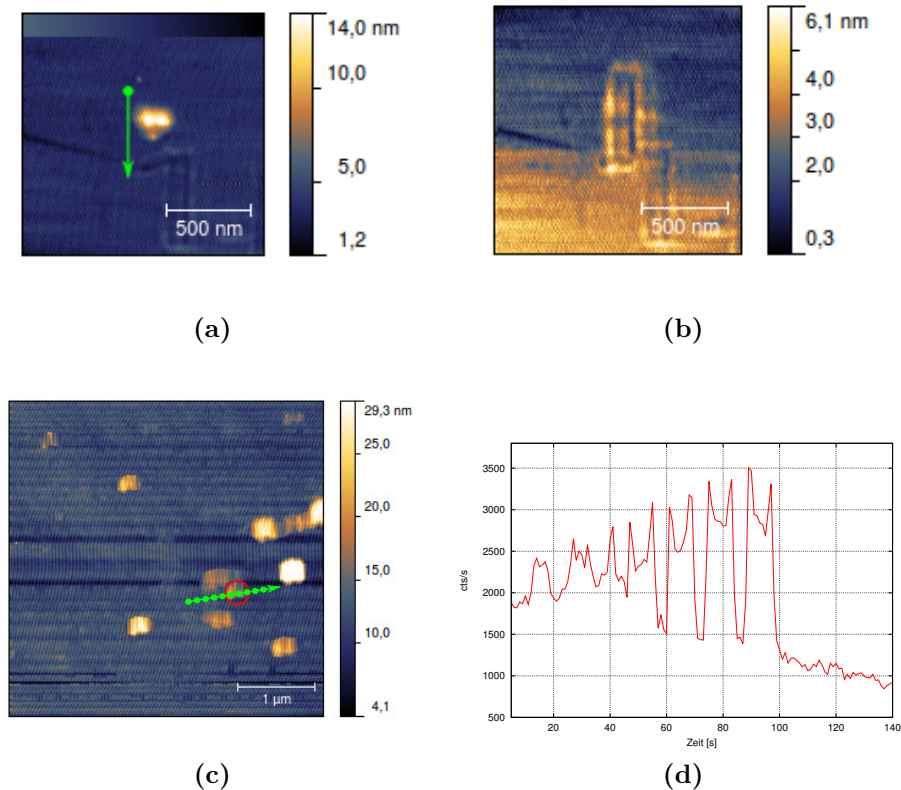


Abbildung 6.1-6.: Nanomanipulation eines Nanodiamanten via Lithographie- bzw. Spektroskopiemodus. (a) Topographischer Verlauf vor dem Aufnahmeprozess mit dem Lithographieverfahren (Probe Stg1PVA3, $F = 2 \mu\text{N}$, ACCESS-FM Spitze). Wegen des Offsets wird der Verfahrensweg der Spitze relativ zum Kristall verschoben. Unterhalb des Nanodiamanten befindet sich eine längliche PVA-Anhäufung, die von einem vorangegangenen Kratzprozess abstammt und zur Bestimmung des Offsets dient. (b) Tapping-Modus Scan derselben Stelle nach Ausführung der Lithographie. (c) Topographischer Verlauf vor dem Aufnahmeprozess mit dem Spektroskopieverfahren (Probe Stg2PVA1, $\Delta z = 270\text{nm}$, $t_{\text{mod}} = 0.9\text{s}$, Multi75E-G Spitze). Die Spitze senkt sich entlang der Linie nur an den vordefinierten Stellen ab. Ob es zum Kontakt mit dem Nanodiamanten kommt, wird aus der Analyse der Kraft-Abstands Kurve ermittelt (siehe Abbildungen 6.1-7). (d) Zählratenverlauf für den Spektroskopieprozess. Die hohe Zählrate bei $t = 0\text{s}$ stammt von der Spitzenfluoreszenz ab, da die xy-Nullposition der Spitze vor Beginn der Spektroskopie etwa $1 \mu\text{m}$ vom rot markierten Nanokristall entfernt ist. Die Peaks korrelieren zu der jeweiligen Spitzen-Absetzposition. Befindet sich die Spitze auf Substrat bzw. Nanodiamant, sinkt die Zählrate etwas ab, was mit Streueffekten des Anregungslasers an der Cantileverspitze begründet wird. Nach abgeschlossener Spektroskopie bei $t = 100\text{s}$ sinkt die Zählrate auf die Substrat-Hintergrundfluoreszenz ab.

der Spitze haften bleiben. Darüber hinaus ist es möglich, dass der Diamantkristall lediglich auf dem Substrat verschoben wird. Zu diesem Zweck wird ein größerer Bereich in der Umgebung der definierten Diamantposition konfokal gerastert, um eine laterale Verschiebung auszuschließen. Überdies lässt sich ein analoger AFM-Scan im Tapping-Modus durchführen, allerdings ist das Risiko, dass der Diamant an einer zufälligen Stelle wieder von der Spitze fällt, sehr hoch. Eine konfokale Charakterisierung eines an der AFM-Spitze haftenden Nanodiamanten mit einzelnen NV-Zentrum ist wegen der ausgeprägten Lumineszenz der AFM-Spitze, die um bis zu 2 Größenordnungen erhöht ist, nicht möglich.

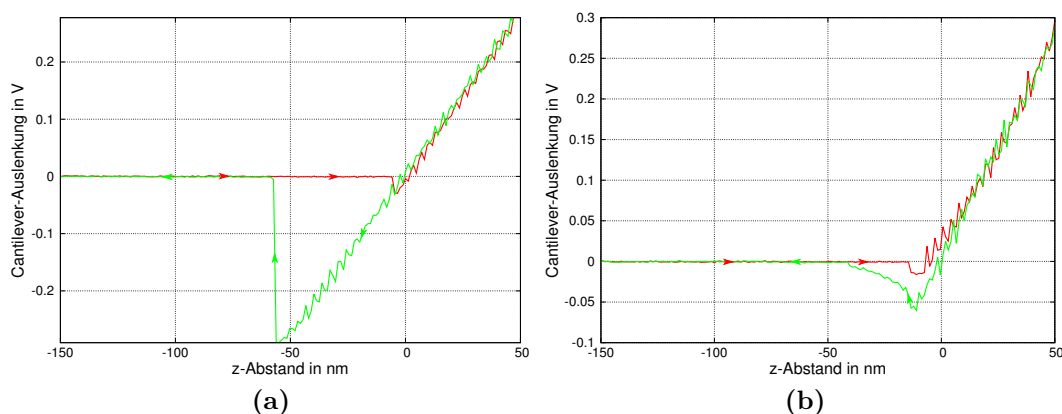


Abbildung 6.1-7.: Qualitative Kraft-Abstands Kurven im Spektroskopiemodus (Probe Stg2PVA1, Multi75E-G Spitze). Die Auslenkungsamplitude des Cantilevers verhält sich proportional zur Kraft und wird als Funktion des Spitzenabstands zur Oberfläche angegeben. (a) Verlauf für das Absetzen der Spitze auf die PVA-Schicht. Bei Annäherung der Spitze an die Substratoberfläche (rote Linie) kommt es zu einem kleinen Kraftsprung, da attraktive Kräfte auf die Spitze wirken. Eine weitere Absenkung führt zu einem linearen Kraftanstieg (Kontaktregime). Der Rücklauf (grüne Linie) befindet sich oberhalb der Annäherungskurve, was auf eine Nichtlinearität der Piezostellelemente hindeutet. Die Spitze haftet auf der Oberfläche bis die Federkraft des Cantilevers die Oberflächenadhäsionskräfte überwindet. (b) Verlauf für das Absetzen der Spitze auf einem Nanodiamanten. Da die attraktive Wechselwirkung zum Nanokristall geringer ist, fällt die Absenkung beim Rücklauf signifikant geringer aus.

Als äußerst problematisch erweist sich ein signifikanter Versatz der elektromagnetisch gesteuerten xy-Einheit, sobald die Spitze abgesetzt wird. Als Ursprung für den Versatz werden thermische Schwankungen innerhalb des AFM-Gehäuses angenommen. Wie in den Abbildungen 6.1-6a, 6.1-6b dargestellt, weicht der tatsächliche Verfahrensweg deutlich von der zuvor definierten Strecke ab. Um die Einschränkung teilweise zu umgehen, wird die Spitze unter fortlaufender

fender Kontrolle der Zählrate in hinreichend langen Zeitabständen an mehreren Diamantstellen abgesetzt und die Kraft-Abstands Kurven werden analysiert. Wie in Abbildung 6.1-7 dargestellt, fallen die Kurvenverläufe je nach Art der Oberfläche unterschiedlich aus.

6.1.2.2. Weitere Vorgehensweise

Ist die Aufnahme nach Prüfung über Zählrate bzw. Konfokalaufnahmen erfolgreich, so wird das AFM vom Aufbau entfernt und das Diamantsubstrat mit einem gereinigten Suprasilsubstrat ohne jegliche Beschichtung ersetzt. Die Bügelhalterung mit der Nanofaser wird montiert und die Transmission bei ausreichender Faserspannung festgehalten. Mittels der Feinschraube wird die Faser auf das Substrat abgesenkt bis es zum Kontakt der Taille mit der Substratoberfläche kommt (siehe Abbildung 6.1-8a).

Zur groben Bestimmung der Nanofaserposition wird mit Hilfe der Aufsicht-Kamera des AFMs der Cantilever nahe an die Faser geführt (Abbildung 6.1-8c). Für die Topographie wird ein Tapping-Modus Scan mit dem haftenden Nanodiamanten lotrecht zum Faserverlauf durchgeführt. Durch umsichtige Festlegung der Anregungsamplitude wird das Risiko, dass der Diamant von der Spitze abfällt, minimiert. Analog zur Aufnahme wird die AFM-Spitze in definierten Abständen und adäquater Auslenkung auf das Substrat abgesenkt. Nach jedem abgeschlossenen Absetzvorgang wird ein Konfokalscan durchgeführt, um festzustellen, ob der Nanodiamant an der Faseroberfläche haftet. Nach erfolgtem Absetzen wird die Faser wieder gespannt und die Kopplung mit der aus Abschnitt 6.1.1 bekannten Methodik gemessen. Da die Faser von der Oberfläche um wenige mm angehoben wird, muss die z-Position des Objektivs mit der Stellschraube adaptiert werden.

Die Hauptschwierigkeit des Vorgehens besteht darin, einen Nanokristall gezielt und reproduzierbar mit der AFM-Spitze aufzupicken. Im Rahmen der Arbeit war eine deterministische Aufnahme nicht gewährleistet, da die Anziehungskräfte zwischen Spitze und Kristall zu gering ausfallen. Nur in vereinzelt Fällen verlief die Aufnahme erfolgreich, allerdings ließ sich der Diamant-Nanokristall nicht an eine bestimmte Position absetzen, da er während der Translationsbewegung infolge der begrenzten Spitzenhaftung von der Spitze fällt. In diesem Zusammenhang werden im Ausblick Methoden diskutiert, mit denen sich die adhäsiven Wechselwirkungen erhöhen lassen.

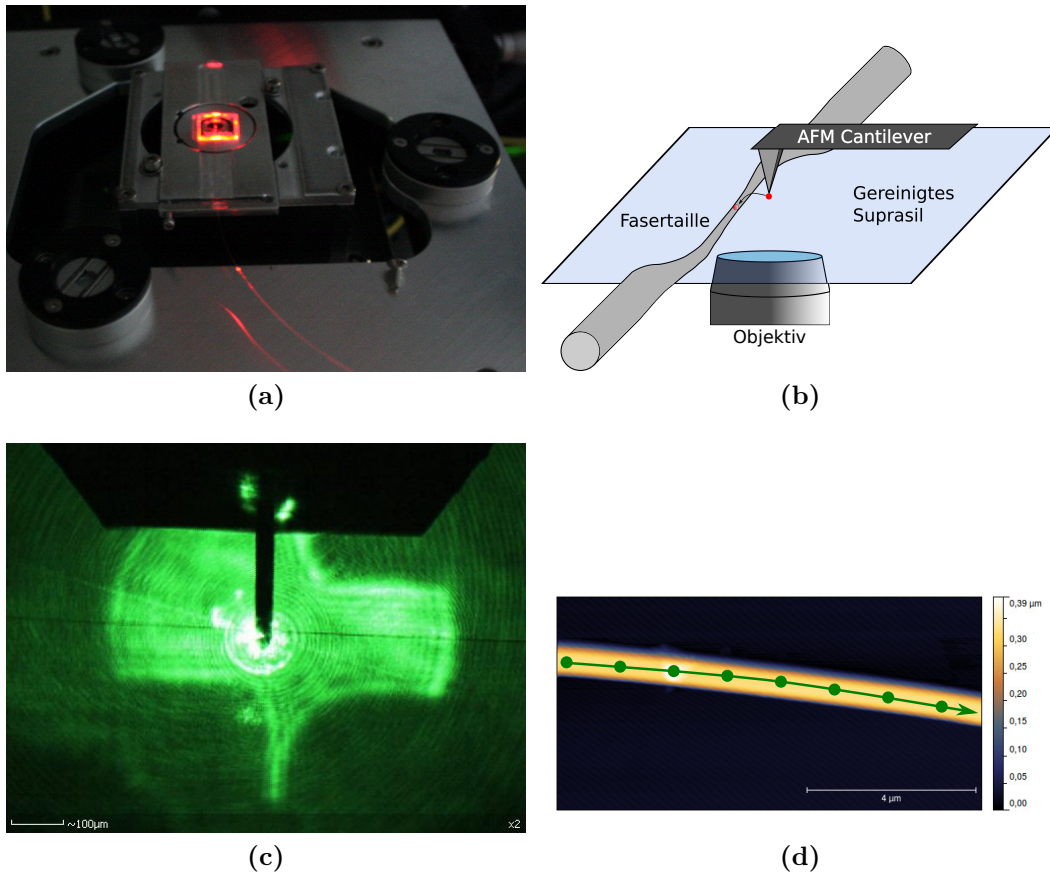


Abbildung 6.1-8.: Prozessschritte für das Absetzen eines einzelnen Nanodiamants auf die Nanofaser. (a) Abbildung der montierten Halterung mit geklebter Nanofaser. Die Fasertaille befindet sich im Kontakt mit der Substratoberfläche, was aus der sichtbaren Streuung des eingekoppelten HeNe-Lasers hervorgeht. Das AFM wird für die Manipulation auf die drei kreisförmigen Zentrierfassungen platziert. (b) Schematische Darstellung für den Transfer des Nanodiamanten an die Fasertailenoberfläche. (c) Aufsicht-Kameraaufnahme des AFMs. Sowohl die Nanofaser als auch der am Cantilever gesteuerte Nd:YAG-Laser sind zu erkennen. (d) AFM-Absetzschritte im Spektroskopiemodus. Der helle Punkt entspricht einer PVA-Anhäufung aus einem vorigen Absetzversuch.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Kernthema dieser Arbeit umfasste die Charakterisierung von Nanodiamantkristallen bezüglich der Fluoreszenzeigenschaften einzelner NV-Zentren und ihre Kopplung an optische Nanofasern für die Verwendung als Einzelphotonenquelle. Grundlage für die Kopplung war die Vorcharakterisierung der NV-Fluoreszenz auf ihre Emissionsspezifika, die unter Verwendung eines optischen Konfokalmikroskops nachgewiesen wurden. Neben leistungs- und polarisationsabhängigen Messungen stand die spektrale Untersuchung der NV-Abstrahlcharakteristik im Hinblick auf Blinking und Ladungskonversion im Mittelpunkt (Abschnitt 5.2).

Damit einzelne Nanodiamanten auf dem Substrat räumlich aufgelöst und konfokal analysiert werden konnten, musste ein Kompromiss zwischen Kristall- und NV-Dichte ermittelt werden, was in Abschnitt 5.4 thematisiert wurde. Die dafür eingesetzten fluoreszierenden Nanodiamanten standen als Dispersionen unterschiedlicher Herstellungsform zur Verfügung, die sich hinsichtlich ihrer Wahrscheinlichkeit einzelne NV-Zentren zu enthalten, unterschieden. Zur Quantifizierung dieser Wahrscheinlichkeit wurde die konfokale Analysemethode mit der Bestimmung der Proben-Oberflächentopographie mittels AFM kombiniert.

Die Kopplung von Nanodiamanten an die Taille einer Nanofaser erfolgte zunächst mit einer vereinfachten Form der Dip-Pen Technik. Wie in Abschnitt 6.1.1 dargelegt, stand die Modifizierung des AFM-/ Konfokalmikroskopaufbaus sowie die Messung von konfokalen und faserdetektieren NV-Fluoreszenzeigenschaften im Vordergrund. Darüber hinaus wurde die Kopplungseffizienz der NV-Emission in die geführte Fasermode abgeschätzt.

Gleichwohl wird für die Integration der Nanofaser in komplexere optische Strukturen eine präzise Positionierung der Nanodiamantkristalle auf der Nanofaser vorausgesetzt. Zu diesem Zweck sollten Nanodiamanten mit einzelnen NV-Zentren deterministisch an die Fasertailenoberfläche übertragen werden. Das Vorgehen beruhte darauf, vorcharakterisierte einzelne Nanodiamantkristalle *in-situ* mit der AFM-Spitze aufzupicken und gezielt auf die Nanofaser abzusetzen. Untersuchungen zur Nanomanipulation zeigten jedoch, dass die Übertragungsmethode mit Einschränkungen verbunden war (Abschnitt 6.1.2).

Eine zentrale Problematik des Aufpick-Vorgangs war die Tatsache, dass die Haft-Wahrscheinlichkeit für Nanodiamanten sehr gering ausfiel. Bei den durchgeführten Aufpick-Prozessen waren für die individuellen Diamantkristalle mindestens 150 Versuche notwendig, bis das Nanomaterial zufällig an der Spitze haften blieb. Darüber hinaus waren die Anziehungskräfte zwischen Spitze und Diamantkristall derart gering, dass der Nanodiamant in vielen Fällen die Haftung verlor. Zwar sollten die Adhäsionskräfte für abgeflachte Spitzen zunehmen, allerdings konnte eine derartige Verbesserung nicht nachgewiesen werden. Auch die Verwendung von duktilen Spitzen mit Au-Beschichtung anstatt Ni/Pt-Spitzen sorgte für keine Haftungsverbesserung.

Für zukünftige Entwicklungspotentiale hinsichtlich des Aufnahme-/ Absetzverfahrens mittels AFM-Spitze sind unterschiedliche Ansätze denkbar. Die Steigerung der Adhäsionseigenschaften bei gleichzeitiger Senkung der elektrostatischen Aufladungseffekte basieren auf unterschiedlichen Methoden. Zum einen lässt sich der Cantilever in einem Luft, Sauerstoff- oder Hexafluorpropenplasma ätzen [90] – bei dem Prozess bilden sich Oberflächenladungen, welche den hydrophilen Charakter zusätzlich erhöhen. Weitere Optionen umfassen den Einsatz von UV-Strahlung und aggressiven Säurebädern [91]. Alle Methoden haben die Gemeinsamkeit, dass insbesondere hydrophobe Kohlenwasserstoff-Kontaminationen entfernt werden, die von der Silikonklebefläche im Verpackungsmaterial (Gel-Pak) für die Cantilever stammen [92]. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Aufpick-Wahrscheinlichkeit nach der Ätzung von Cantilever im Luftplasma erheblich verbessert.

Alternativ lässt sich der experimentelle Aufbau so anpassen, dass zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche ein lokaler Stickstoffgasstrom mit kontrollierbarer relativer Luftfeuchtigkeit eingeführt wird [93]. Die Vorkehrung ist zwar mit Einbußen auf das Auflösungsvermögen verbunden, bewirkt jedoch eine Vergrößerung der Kapillarkräfte, so dass die langreichweitigen Anziehungskräfte zunehmen [94,95]. Überdies ist eine Funktionalisierung der AFM-Spitzen mit Polymethylsiloxan [96] bzw. Poly-L-Lysin [97] denkbar, so dass die Aufnahmewahrscheinlichkeit für definierte Nanodiamanten erhöht wird. Ebenso stellt die Funktionalisierung der Nanodiamanten mit $-OOH$ -Gruppen eine Möglichkeit dar.

Ein weiteres AFM-Kopplungsverfahren [61,98], das auf der lateralen Verschiebung individueller Nanopartikel basiert, ließe sich mit dem vorhandenen Aufbau umsetzen. Bei dieser Methode wird ebenfalls ein verdünnter Tropfen mit dispergierten Nanodiamanten mittels Dip-Pen Verfahren an die Fasertaille übertragen und ein entsprechend charakterisierter Nanodiamant mit der AFM-Spitze so weit verschoben, dass er von anderen Nanopartikeln isoliert wird. Als problematisch könnte sich jedoch die Lokalisierung des Diamanten mittels AFM erweisen, weil aus dem Konfokalbild nicht zwangsläufig hervorgeht,

dass sich der Diamant an der zum AFM gewandten Seite der Faseroberfläche befindet.

Zur Steigerung der NV-Kopplungseffizienz und Vereinfachung der Nanokristallübertragung wurden parallel zu den Nanofaseruntersuchungen Wellenleiterstrukturen entwickelt. Wellenleiter spielen wegen ihrer Integrierbarkeit und Effizienz eine Schlüsselrolle für zukünftige Chipsystem-Einzelphotonenanwendungen (z.B. quantenphotonische Schaltungen [99]). Gegenüber den getapernten Fasern besitzen diese den Vorteil, dass sie sich kompakter herstellen lassen und unempfindlicher gegen äußere Störungsquellen sind. Dadurch würden sie sich als Einzelphotonenquelle einfacher in andere optische Strukturen integrieren lassen. Bei der Herstellung ist eine gute Kontrollierbarkeit der geometrischen Parameter gegeben, so dass sich die Überlagerung des evaneszenten Felds mit der NV-Emission optimieren lässt. Als Arbeitsmodell (Abbildung 7.0-1a) wurde ein Dielektrikum-Streifen verwendet, der für die spektrale Breite $\Delta\lambda = (637 - 720)$ nm spezifiziert ist. Als Ausgangsmaterial wurde Suprasil verwendet, das mit einer 100 nm dicken Dielektrikumschicht überzogen ist. Die Schichtstrukturierung erfolgte mittels Elektronenstrahlolithographie und Reaktiven Ionenätzen (eng. *reactive ion etching*, RIE). Für einen senkrecht zur Wellenleiteroberfläche stehenden Dipol wird eine Kopplungseffizienz von bis zu $\eta_{\text{wg}} \approx 28\%$ erreicht [75]. Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass sich die Transmissionsverluste durch Streu- und Absorptionseffekte bei der NV^- -ZPL auf $\approx 1\%$ begrenzen lassen. Aufgrund der größeren Wellenleiter-Ausdehnung wird zudem erwartet, dass sich die Übertragung einzelner Nanodiamantkristalle via Dip-Pen-Technik einfacher realisieren lässt.

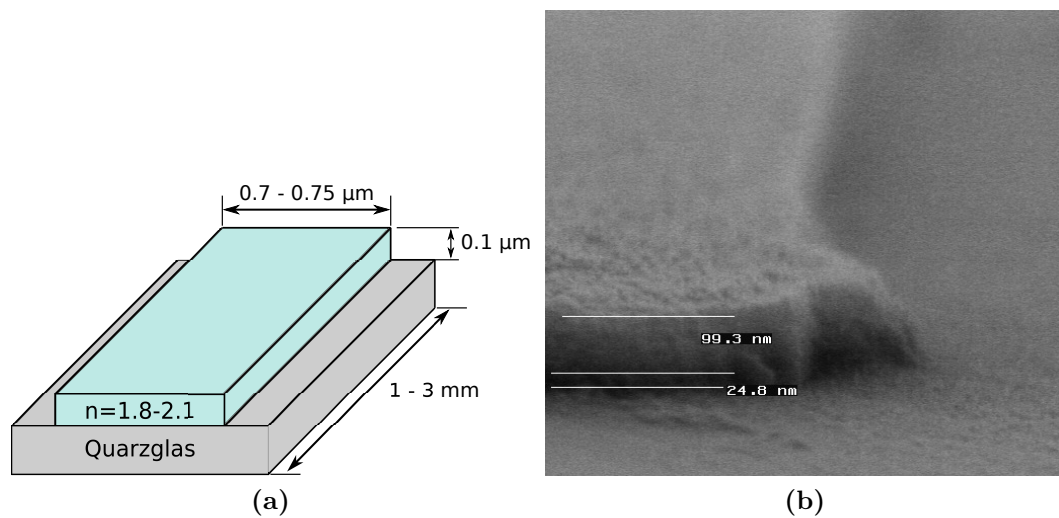


Abbildung 7.0-1.: (a) Die geometrischen Parameter des Wellenleiter-Designs sind so gewählt, dass ein Kompromiss zwischen möglichst großer Überlagerung des evaneszenten Felds mit dem Nanodiamanten und der Modentransmission gewährleistet ist. (b) REM-Aufnahme eines strukturierten Wellenleiters. Infolge der gewählten RIE-Prozessparameter, wird ein Teil des Suprasils geätzt.

Anhang

A. Herstellung der Diamantsubstrate

Als Substratmaterial für die Nanodiamantdispersion wird planares Quarzglas (Hellma Analytics *665.000-QS*) verwendet, das sich durch vernachlässigbare Fluoreszenz im sichtbaren Anregungsspektrum auszeichnet. Für die Anwendung im Laboraufbau werden die Gläser auf die passende Haltergröße geschnitten. Zur Reinigung wird das Substrat in eine 2%-ige Reinigungslösung (Hellma Analytics *Hellmanex III*) gegeben und 20 min bei 65 °C im Ultraschallbad behandelt, so dass organische Rückstände größtenteils entfernt werden. Zudem erhöht der Reinigungsschritt die Benetzbarkeit und die Hydrophilie des Substrats, was angesichts der hydrophilen Tendenz der HPHT-Diamanten von Vorteil ist. Gegebenenfalls folgt auf die Hellmanex-Reinigung eine Sauerstoff-Plasma Veraschung, wodurch der polare Charakter weiter zunimmt und restliche Fremdstoffe entfernt werden. Die Ausgangsdispersion muss mit DI-Wasser so verdünnt werden, dass Clustering vermieden wird und sich einzelne Nanodiamanten mit dem Konfokalmikroskop auflösen lassen. Damit bei der Auftragung der Nanodiamanten eine homogene Verteilung auf das Substrat gewährleistet ist und sich die Haftungseigenschaften auf dem Substrat verbessern, wird der Suspension eine transparente 0.02%-ige Polyvinylalkohollösung (Sigma Aldrich *Mowiol 28-99*, $M_w \sim 145000$) zugesetzt. Daneben bewirkt die PVA-Matrix eine Erhöhung der Diamant-Dispersionsfähigkeit [100]. Optional wird statt der PVA-Lösung eine Ethanol-Verdünnung eingesetzt, mit der gleichermaßen eine befriedigende Dispersionsverteilung erzielt wird, auch wenn die Haftungseigenschaften schlechter ausfallen. Ausreichende Deagglomeration und Erhöhung des ζ -Potentials (Potentialdifferenz zwischen Dispersionsmedium und feststehender Fluidschicht, die an das Kolloid gebunden ist) wird erreicht, indem die modifizierte Dispersion ebenfalls im Ultraschall-Bad behandelt wird [101].

Für die Verteilung der Nanodispersion wird ein 50 μl -Tropfen aufgetragen und unter Verwendung einer Lackschleuder (eng. *spin coater*) bei 2000 U/min für 2 min auf dem Glas verteilt. Alle Produktionsschritte finden unter Reinraum-atmosphäre statt, um etwaige Kontaminationen zu verringern.

B. Verwendete Nanodiamantproben

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Nanodispersion wird Diamantpulver verwendet, das im Regelfall für Schleif-, Läpp- und Polieranwendungen eingesetzt wird. Als Dispersionsmedium wird beispielsweise hochreines *Milli-Q* Wasser verwendet. Nachfolgend sind die Nanodiamantmaterialien aufgelistet, die für die Herstellung der Kolloidlösungen zum Einsatz kommen. In Tabelle B.0-1 sind die im Rahmen der Arbeit verwendeten Suprasil-Nanodiamantproben aufgeführt. Für die Verdünnung der Nanodiamanten wird vollentsalztes (VE)-Wasser verwendet.

Microdiamant MSY GAF: Hierbei handelt es sich um monokristallines Ib HPHT-Diamantpulver mit orientierter Kristallstruktur, das vom Hersteller in konzentrierter, dispergierter Form (*Liquid Diamond*) bereitgestellt wird. Zusätzlich wird ein Nachbehandlungsprozess zur Steigerung des ζ -Potentials angewendet (*garantiert Agglomerat-frei*, GAF). Während für die Berlin-Proben Diamantkolloide mit einer Größenverteilung von 0 – 0.03 μm zum Einsatz kommen, wird für die Würzburg-Probe eine 0 – 0.05 μm -Körnung eingesetzt. Letztere wird in einem sauren Milieu mit Benzylamingruppen funktionalisiert ($c = 2.3 \text{ mg/ml}$, $pH = 2.9$, $\zeta = +41 \text{ mV}$)¹. Beide Probentypen werden überdies zentrifugiert und abpipettiert, um die Fremdpartikeldichte zu reduzieren. Die MicroND-Probe (0 – 0.03 μm) erfährt keine Nachbehandlung und wird lediglich auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Für die Taiwan-Probe wird ein Diamantpulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 35 nm verwendet ($c = 1.9 \text{ mg/ml}$). Ferner werden die Nanodiamanten zur Erhöhung der Fehlstellendichte einem 40 keV He^+ -Ionenstrahl ausgesetzt und für 2 Stunden bei 800 °C ausgeheilt [102].

Van Moppes SYP GAF: Dieser Ib-Diamanttyp wird seitens des Herstellers ebenfalls als Nanosuspension zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um monokristallines Pulver, dessen HPHT-Herstellung auf der Verwendung

¹AG Prof. Krueger, Institut für Organische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg

eines Metall-Katalysators basiert (siehe Abschnitt 3.2). Die Körnung beträgt $0 - 0.02 \mu\text{m}$ bei einer Konzentration von $c = 10 - 30 \mu\text{g/ml}$. Zur Einschränkung des Clustering-Effekts wird die Stg2-Suspension nachträglich in einem Ultraschallblock mit hoher Leistung behandelt². Bei Stg1 erfolgt die Deagglomeration bei geringerer Ultraschalleistung.

Tabelle B.0-1.: Übersicht der verwendeten Diamantproben.

Probenbezeichnung	Diamanttyp	Spezifikationen
BerlinPVA1	Microdiamant MSY 0 – 0.03 μm GAF	ND/ VE-H ₂ O = 1:100
BerlinPVA4A	Microdiamant MSY 0 – 0.03 μm GAF	ND/ VE-H ₂ O = 1:100
BerlinPVA4B	Microdiamant MSY 0 – 0.03 μm GAF	ND/ VE-H ₂ O = 1:100
BerlinPVA11	Microdiamant MSY 0 – 0.03 μm GAF	ND/ VE-H ₂ O = 1:1000
BerlinEth1	Microdiamant MSY 0 – 0.03 μm GAF	ND/ Eth = 1:5000 Au-Gitter
Stg1PVA1	Van Moppes SYP 0 – 0.02 μm GAF	ND/ VE-H ₂ O = 1:30 Au-Gitter
StgEth1	Van Moppes SYP 0 – 0.02 μm GAF	ND/ Eth = 1:500
Stg2PVA1	Van Moppes SYP 0 – 0.02 μm GAF	ND/ VE-H ₂ O = 1:100
Stg2Eth1	Van Moppes SYP 0 – 0.02 μm GAF	ND/ Eth = 1:1000
Stg1EthFR4	Van Moppes SYP 0 – 0.02 μm GAF	ND/ Eth = 1:50
MicroNDPVA1	Microdiamant MSY 0 – 0.03 μm	ND/ VE-H ₂ O = 1:50
WueNHPVA1	Microdiamant MSY 0 – 0.05 μm	ND/ VE-H ₂ O = 1:100
DrukkerBulk4	Element 6 Ib HPHT-Single Crystal [100]	$L \times B \times H = 0.5 \times 0.5 \times 0.25 \text{ mm}^3$

²AG Prof. Wrachtrup, 3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart

C. Eingesetzte AFM-Cantilever

Tabelle C.0-1.: Übersicht der verwendeten Cantilever. Eine Beschichtung auf der Oberseite dient der Erhöhung des Reflexionsfaktors für die IR-Laserstrahlung.

Bezeichnung	Beschichtung	Spezifikationen
AppNano <i>ACCESS-FM</i>	–	$ROC = 6 \text{ nm}$, $k = 2.7 \text{ N/m}$, $f_{\text{res}} = 60 \text{ kHz}$
BudgetSensors <i>Tap190Al-G</i>	30 nm Al Oberseite	$ROC < 10 \text{ nm}$, $k = 48 \text{ N/m}$, $f_{\text{res}} = 190 \text{ kHz}$
BudgetSensors <i>Multi75Al-G</i>	30 nm Al Oberseite	$ROC < 10 \text{ nm}$, $k = 3 \text{ N/m}$, $f_{\text{res}} = 75 \text{ kHz}$
BudgetSensors <i>Multi75GB-G</i>	70 nm Au beide Seiten	$ROC < 25 \text{ nm}$, $k = 3 \text{ N/m}$, $f_{\text{res}} = 75 \text{ kHz}$

D. Herstellung des Gold-Punktgitters

Für eine leichtere Lokalisierung der Nanodiamanten auf dem Substrat wird ein Teil der Substrate mit einem photolithographisch erzeugten Gold-Punktgitter versehen. Dabei wird eine punktförmige Struktur einem rechteckigen Gitter vorgezogen, da auf diese Weise das Risiko einer Nanodiamant-Anhäufung an den Goldkanten beim Lackschleudern verringert wird. Damit der Photoresist ausreichende Haftungseigenschaften auf dem Substrat aufweist, wird das Quarzglassubstrat zunächst für 10 – 15 min in einem Acetonbad mittels Ultraschall behandelt und mit Isopropanol abgespült. Die Probe wird im Anschluss bei 160 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt, wodurch die OH-Bindungen aufgespalten werden. Mit dieser Maßnahme nimmt der hydrophobe Charakter der Glasoberfläche zu und ermöglicht eine homogene Verteilung des Photolacks.

Mit einer Einmalpipette wird eine ausreichende Menge des Negativlacks Micro Resist *ma-N 2403* auf das Substrat gegeben, so dass eine vollständige Benetzung vorliegt. Als Belackungsparameter werden 800 rpm für 3 s sowie 4000 rpm für 30 s gewählt. Zur Vermeidung von Photomaskenschmutzung und Blasenbildung wird die Probe für 60 s bei 90 °C ausgebacken. Für die Strukturierung des Resists wird die Probe für 13 min mit einem Mask Aligner (Süss *MicroTec MJB3*) belichtet. Die Belichtung findet mit einer (Chrom-) Photomaske statt, die unter Verwendung von Laserstrahl-Lithographie hergestellt wurde¹. Um die mechanischen Spannungen im Lack abzubauen und damit die Lackhaftung weiter zu verbessern, wird das Substrat für 5 – 10 min bei 100 °C auf die Heizplatte gelegt (*Post Exposure Bake*, PEB). Zwischen Belichtung und PEB muss eine Wartezeit eingehalten werden, damit der von der Belichtung entstandene Stickstoff ausgasen kann. Die Entwicklung des Fotoresists erfolgt in einem unverdünnten Entwicklerbad (Micro Resist *ma-D 525*) unter ständiger Bewegung des Substrats. In zwei separaten Bechergläsern werden Entwicklungsrückstände mit VE-Wasser abgewaschen. Nach der Entwicklung wird mit einem Lichtmikroskop geprüft, ob die Strukturierung in ausreichender Qualität erfolgt ist. Das Substrat wird zunächst mit 50 Å Titan bedampft, da Gold geringe Adhäsionskräfte mit der Glasoberfläche ausbildet. Auf die Ti-Pufferschicht werden 500 Å Gold gedampft. Zur Entfernung des verbleibenden Photolacks wird das Substrat in das organische Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) eingesetzt und für 1 Stunde bei 65 °C auf die Heizplatte gestellt (Lift-off-Prozess). Gegebenenfalls wird das strukturierte Substrat im Plasma-Verascher nachbehandelt, um die Hintergrundfluoreszenz zu minimieren.



Abbildung D.0-1.: Lichtmikroskopische Teilaufnahme des Gold-Gitters. Die Gitterkonstante der Punkte ist jeweils $g = 50 \mu\text{m}$. Der Punktdurchmesser beträgt $d_{\text{gro\ss}} = 5 \mu\text{m}$ bzw. $d_{\text{klein}} = 2.5 \mu\text{m}$.

¹AG Prof. Stutzmann, Center for Nanotechnology and Nanomaterials, Walter Schottky Institut München

Literaturverzeichnis

- [1] RIVEST, R. L., A. SHAMIR und L. ADLEMAN: *A method for obtaining digital signatures and public-key cryptosystems*. Communications of the ACM, 21:120–126, 1978.
- [2] SHOR, P. W.: *Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer*. SIAM Journal on Computing, 26(5):1484–1509, 1997.
- [3] KNILL, E., R. LAFLAMME und G. J. MILBURN: *A scheme for efficient quantum computation with linear optics*. Nature, 409(6816):46–52, 2001.
- [4] KOK, P., W. J. MUNRO, K. NEMOTO, T. C. RALPH, J. P. DOWLING und G. J. MILBURN: *Linear optical quantum computing with photonic qubits*. Reviews of Modern Physics, 79(1):135–174, 2007.
- [5] STEINER, M., A. HARTSCHUH, R. KORLACKI und A. J. MEIXNER: *Highly efficient, tunable single photon source based on single molecules*. Applied Physics Letters, 90(18):183122, 2007.
- [6] SHIELDS, A. J., R. M. STEVENSON, R. M. THOMPSON, M. B. WARD, Z. YUAN, B. E. KARDYNAL, P. SEE, I. FARRER, C. LOBO, K. COOPER und D. A. RITCHIE: *Self-assembled quantum dots as a source of single photons and photon pairs*. physica status solidi (b), 238(2):353–359, 2003.
- [7] RABEAU, J. R., Y. L. CHIN, S. PRAWER, F. JELEZKO, T. GAEBEL und J. WRACHTRUP: *Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 86(13):131926, 2005.
- [8] WU, E., J. R. RABEAU, G. ROGER, F. TREUSSART, H. ZENG, P. GRANGIER, S. PRAWER und J.-F. ROCH: *Room temperature triggered single-photon source in the near infrared*. New Journal of Physics, 9(12):434, 2007.

- [9] AHARONOVICH, I., S. CASTELLETTO, D. A. SIMPSON, A. D. GREENTREE und S. PRAWER: *Photophysics of chromium-related diamond single-photon emitters*. *Physical Review A*, 81(4):043813, 2010.
- [10] NEU, E., D. STEINMETZ, J. RIEDRICH-MÖLLER, S. GSELL, M. FISCHER, M. SCHRECK und C. BECHER: *Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium*. *New Journal of Physics*, 13(2):025012, 2011.
- [11] JELEZKO, F. und J. WRACHTRUP: *Single defect centres in diamond: A review*. *physica status solidi (a)*, 203(13):3207–3225, 2006.
- [12] MIZUOCHI, N., T. MAKINO, H. KATO, D. TAKEUCHI, M. OGURA, H. OKUSHI, M. NOTHAFT, P. NEUMANN, A. GALI, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP und S. YAMASAKI: *Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond*. *Nature Photonics*, 6(5):299–303, 2012.
- [13] GAEBEL, T., M. DOMHAN, I. POPA, C. WITTMANN, P. NEUMANN, F. JELEZKO, J. R. RABEAU, N. STAVRIAS, A. D. GREENTREE, S. PRAWER, J. MEIJER, J. TWAMLEY, P. R. HEMMER und J. WRACHTRUP: *Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond*. *Nature Physics*, 2(6):408–413, 2006.
- [14] LAI, N. D., D. ZHENG, F. TREUSSART und J.-F. ROCH: *Optical determination and magnetic manipulation of a single nitrogen-vacancy color center in diamond nanocrystal*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 1(1):015014, 2010.
- [15] FOX, M.: *Quantum Optics. An Introduction*. Oxford University Press, USA, 2006.
- [16] LOUDON, R.: *The quantum theory of light*. Oxford University Press, USA, 1973.
- [17] ZOU, X. T. und L. MANDEL: *Photon-antibunching and sub-Poissonian photon statistics*. *Physical Review A*, 1(1):475–476, 1990.
- [18] KRUEGER, A.: *Beyond the shine: recent progress in applications of nanodiamond*. *Journal of Materials Chemistry*, 21(34):12571–12578, 2011.

- [19] FIELD, J. E.: *Properties of Natural and Synthetic Diamond*. Academic Press, 1992.
- [20] BOUDOU, J.-P., P. A. CURMI, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, P. AUBERT, M. SENNOUR, G. BALASUBRAMANIAN, R. REUTER, A. THOREL und E. GAFFET: *High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds*. *Nanotechnology*, 20(23):235602, 2009.
- [21] WANG, C.: *A Solid-State Single Photon Source Based on Color Centers in Diamond*. Dissertation, LMU München, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007.
- [22] LI, R.: *A molecular dynamics study of boron and nitrogen in diamond*. *Solid state communications*, 135(3):155–157, 2005.
- [23] RANJBAR, A., M. BABAMORADI, M. HEIDARI SAANI, M. A. VESAGHI, K. ESFARJANI und Y. KAWAZOE: *Many-electron states of nitrogen-vacancy centers in diamond and spin density calculations*. *Physical Review B*, 84(16):165212, 2011.
- [24] TISLER, J., G. BALASUBRAMANIAN, B. NAYDENOV, R. KOLESOV, B. GROTZ, R. REUTER, J.-P. BOUDOU, P. A. CURMI, M. SENNOUR, A. THOREL, M. BOERSCH, K. AULENBACHER, R. ERDMANN, P. R. HEMMER, F. JELEZKO und J. WRACHTRUP: *Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds*. *ACS Nano*, 3(7):1959–1965, 2009.
- [25] WALDHERR, G., J. BECK, M. STEINER, P. NEUMANN, A. GALI, TH. FRAUENHEIM, F. JELEZKO und J. WRACHTRUP: *Dark States of Single Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Unraveled by Single Shot NMR*. *Physical Review Letters*, 106(15):157601, 2011.
- [26] RONDIN, L., G. DANTELLE, A. SLABLAB, F. GROSSHANS, F. TREUSSART, P. BERGONZO, S. PERRUCHAS, T. GACOIN, M. CHAIGNEAU und H. C. CHANG: *Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds*. *Physical Review B*, 82(11):115449, 2010.
- [27] SIYUSHEV, P., H. PINTO, A. GALI, F. JELEZKO und J. WRACHTRUP: *Low Temperature Studies of Charge Dynamics of Nitrogen-Vacancy Defect in Diamond*. arXiv preprint, arXiv:1204.4898v1, 2012.

- [28] SANTORI, C., P. E. BARCLAY, K. M. C. FU und R. G. BEAUSOLEIL: *Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing*. Physical Review B, 79(12):125313, 2009.
- [29] DAVIES, G. und M. F. HAMER: *Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 348(1653):285–298, 1976.
- [30] GALI, A., T. SIMON und J. E. LOWTHER: *An ab initio study of local vibration modes of the nitrogen-vacancy center in diamond*. New Journal of Physics, 13(2):025016, 2011.
- [31] ZHAO, H.-Q., M. FUJIWARA und S. TAKEUCHI: *Suppression of fluorescence phonon sideband from nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals by substrate effect*. Optics Express, 20(14):15628–15635, 2012.
- [32] FU, K.-M. C., C. SANTORI, P. E. BARCLAY, L. J. ROGERS, N. B. MANSON und R. G. BEAUSOLEIL: *Observation of the dynamic Jahn-Teller effect in the excited states of nitrogen-vacancy centers in diamond*. Physical Review Letters, 103(25):256404, 2009.
- [33] ABTEW, T. A., Y. Y. SUN, B.-C. SHIH, P. DEV, S. B. ZHANG und P. ZHANG: *Dynamic Jahn-Teller Effect in the NV⁻ Center in Diamond*. Physical Review Letters, 107(14):146403, 2011.
- [34] KURTSIEFER, C., S. MAYER, P. ZARDA und H. WEINFURTER: *Stable solid-state source of single photons*. Physical Review Letters, 85(2):290–293, 2000.
- [35] DRAEBENSTEDT, A., L. FLEURY, C. TIETZ, F. JELEZKO, S. KILIN, A. NIZOVTSSEV und J. WRACHTRUP: *Low-temperature microscopy and spectroscopy on single defect centers in diamond*. Physical Review B, 60(16):11503, 1999.
- [36] ASLAM, N., G. WALDHERR, P. NEUMANN, F. JELEZKO und J. WRACHTRUP: *Photo induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single shot charge state detection*. arXiv preprint, arXiv:1209.0268, 2012.
- [37] BEHA, K., A. BATALOV, N. B. MANSON, R. BRATSCHITSCH und A. LEITENSTORFER: *Optimum Photoluminescence Excitation and*

- Recharging Cycle of Single Nitrogen-Vacancy Centers in Ultrapure Diamond.* Physical Review Letters, 109(9):97404, 2012.
- [38] HUI, Y. Y., Y.-R. CHANG, N. MOHAN, T.-S. LIM, Y.-Y. CHEN und H.-C. CHANG: *Polarization Modulation Spectroscopy of Single Fluorescent Nanodiamonds with Multiple Nitrogen Vacancy Centers.* The Journal of Physical Chemistry A, 115(10):1878–1884, 2011.
- [39] EPSTEIN, R. J., F. M. MENDOZA, Y. K. KATO und D. D. AWSCHALOM: *Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond.* Nature Physics, 1(2):94–98, 2005.
- [40] KAISER, F., V. JACQUES, A. BATALOV, P. SIYUSHEV, F. JELEZKO und J. WRACHTRUP: *Polarization properties of single photons emitted by nitrogen-vacancy defect in diamond at low temperature.* arXiv preprint, arXiv:0906.3426, 2009.
- [41] BRADAC, C., T. GAEBEL, C. I. PAKES, J. M. SAY, A. V. ZVYAGIN und J. R. RABEAU: *Effect of the Nanodiamond Host on a Nitrogen-Vacancy Color-Centre Emission State.* Small, 9(1):132–139, 2013.
- [42] MOCHALIN, V. N., O. SHENDEROVA, D. HO und Y. GOGOTSI: *The properties and applications of nanodiamonds.* Nature nanotechnology, 7(1):11–23, 2011.
- [43] BRADAC, C., T. GAEBEL, N. NAIDOO, M. J. SELLARS, J. TWAMLEY, L. J. BROWN, A. S. BARNARD, T. PLAKHOTNIK, A. V. ZVYAGIN und J. R. RABEAU: *Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds.* Nature nanotechnology, 5(5):345–349, 2010.
- [44] SMITH, B. R., D. W. INGLIS, B. SANDNES, J. R. RABEAU, A. V. ZVYAGIN, D. GRUBER, C. J. NOBLE, R. VOGEL, E. OSAWA und T. PLAKHOTNIK: *Five-Nanometer Diamond with Luminescent Nitrogen-Vacancy Defect Centers.* Small, 5(14):1649–1653, 2009.
- [45] FU, K.-M. C., C. SANTORI, P. E. BARCLAY und R. G. BEAUSOLEIL: *Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation.* Applied Physics Letters, 96(12):121907, 2010.

- [46] GAEBEL, T., C. BRADAC, J. CHEN, J. M. SAY, L. BROWN, P. R. HEMMER und J. R. RABEAU: *Size-reduction of nanodiamonds via air oxidation*. *Diamond and Related Materials*, 21:28–32, 2011.
- [47] OSSWALD, S., G. YUSHIN, V. N. MOCHALIN, S. O. KUCHEYEV und Y. GOGOTSI: *Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air*. *Journal of the American Chemical Society*, 128(35):11635–11642, 2006.
- [48] STEFANI, F. D., J. P. HOOGENBOOM und E. BARKAI: *Beyond quantum jumps: Blinking nanoscale light emitters*. *Physics Today*, 62(2):34–39, 2009.
- [49] CICHOS, F., C. VON BORCZYSKOWSKI und M. ORRIT: *Power-law intermittency of single emitters*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(6):272–284, 2007.
- [50] KRAUSS, T. D. und J. J. PETERSON: *Quantum dots: A charge for blinking*. *Nature Materials*, 11(1):14–16, 2012.
- [51] HAUF, M. V., B. GROTZ, B. NAYDENOV, M. DANKERL, S. PEZZAGNA, J. MEIJER, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, M. STUTZMANN, F. REINHARD und J. A. GARRIDO: *Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond*. *Physical Review B*, 83(8):081304, 2011.
- [52] DATTA, A., M. KIRCA, Y. FU und A. C. TO: *Surface structure and properties of functionalized nanodiamonds: a first-principles study*. *Nanotechnology*, 22(6):065706, 2011.
- [53] HOFFMANN, R., H. OBLOH, N. TOKUDA, N. YANG und C. E. NEBEL: *Fractional Surface Termination of Diamond by Electrochemical Oxidation*. *Langmuir*, 28(1):47–50, 2012.
- [54] BATALOV, A., C. ZIERL, T. GAEBEL, P. NEUMANN, I.-Y. CHAN, G. BALASUBRAMANIAN, P. R. HEMMER, F. JELEZKO und J. WRACHTRUP: *Temporal Coherence of Photons Emitted by Single Nitrogen-Vacancy Defect Centers in Diamond Using Optical Rabi-Oscillations*. *Physical Review Letters*, 100(7):077401, 2008.
- [55] INAM, F. A., T. GAEBEL, C. BRADAC, L. STEWART, M. J. WITHFORD, J. M. DAWES, J. R. RABEAU und M. J. STEEL: *Modification of spontaneous emission from nanodiamond colour centres on a structured surface*. *New Journal of Physics*, 13(7):073012, 2011.

- [56] BEVERATOS, A., R. BROURI, T. GACOIN, J. P. POIZAT und P. GRANGIER: *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*. Physical Review A, 64(6):061802, 2001.
- [57] LUKOSZ, W. und R.E. KUNZ: *Fluorescence lifetime of magnetic and electric dipoles near a dielectric interface*. Optics Communications, 20(2):195–199, 1977.
- [58] FUJIWARA, M., K. TOUBARU, T. NODA, H.-Q. ZHAO und S. TAKEUCHI: *Highly efficient coupling of photons from nanoemitters into single-mode optical fibers*. Nano Letters, 11(10):4362–4365, 2011.
- [59] YALLA, R., F. LE KIEN, M. MORINAGA und K. HAKUTA: *Efficient channeling of fluorescence photons from single quantum dots into guided modes of optical nanofiber*. Physical Review Letters, 109(6):063602, 2012.
- [60] WOLTERS, J., G. KEWES, A. W. SCHELL, N. NÜSSE, M. SCHOENGEN, B. LÖCHEL, T. HANKE, R. BRATSCHITSCH, A. LEITENSTORFER, T. AICHELE und O. BENSON: *Coupling of single nitrogen-vacancy defect centers in diamond nanocrystals to optical antennas and photonic crystal cavities*. physica status solidi (b), 249:918–924, 2012.
- [61] BARTH, M., S. SCHIETINGER, T. SCHRÖDER, T. AICHELE und O. BENSON: *Controlled coupling of NV defect centers to plasmonic and photonic nanostructures*. Journal of Luminescence, 130(9):1628–1634, 2010.
- [62] SCHIETINGER, S., T. SCHRÖDER und O. BENSON: *One-by-one coupling of single defect centers in nanodiamonds to high-Q modes of an optical microresonator*. Nano Letters, 8(11):3911–3915, 2008.
- [63] LAUCHT, A., S. PÜTZ, T. GÜNTNER, N. HAUKE, R. SAIVE, S. FRÉDÉRICK, M. BICHLER, M.-C. AMANN, A. W. HOLLEITNER, M. KANIBER und J. J. FINLEY: *A waveguide-coupled on-chip single-photon source*. Physical Review X, 2(1):011014, 2012.
- [64] RIVOIRE, K., A. FARAON und J. VUCKOVIC: *Gallium phosphide photonic crystal nanocavities in the visible*. Applied Physics Letters, 93(6):063103, 2008.

- [65] SCHIETINGER, S., M. BARTH, T. AICHELE und O. BENSON: *Plasmon-enhanced single photon emission from a nano-assembled metal-diamond hybrid structure*. Nano Letters, 9(4):1694–1698, 2009.
- [66] FARAON, A., P. E. BARCLAY, C. SANTORI, K.-M. C. FU und R. G. BEAUSOLEIL: *Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity*. Nature Photonics, 5(5):301–305, 2011.
- [67] PARK, Y.-S., A. K. COOK und H. WANG: *Cavity QED with Diamond Nanocrystals and Silica Microspheres*. Nano Letters, 6(9):2075–2079, 2006.
- [68] WARKEN, F., E. VETSCH, D. MESCHEDE, M. SOKOLOWSKI und A. RAUSCHENBEUTEL: *Ultra-sensitive surface absorption spectroscopy using sub-wavelength diameter optical fibers*. Optics Express, 15(19):11952–11958, 2007.
- [69] LE KIEN, F., S. DUTTA GUPTA, V. I. BALYKIN und K. HAKUTA: *Spontaneous emission of a cesium atom near a nanofiber: Efficient coupling of light to guided modes*. Physical Review A, 72(3):032509, 2005.
- [70] WARKEN, F.: *Ultradünne Glasfasern als Werkzeug zur Kopplung von Licht und Materie: Herstellung, Mikrostrukturierung, Dünnschicht-Spektroskopie und Resonatorbau*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2008.
- [71] FUJIWARA, M., K. TOUBARU und S. TAKEUCHI: *Optical transmittance degradation in tapered fibers*. Optics Express, 19(9):8596–8601, 2011.
- [72] STIEBEINER, A., R. GARCIA-FERNANDEZ und A. RAUSCHENBEUTEL: *Design and optimization of broadband tapered optical fibers with a nanofiber waist*. Optics Express, 18(22):22677–22685, 2010.
- [73] STRUTT, J.: *On the scattering of light by small particles*. Philosophical Magazine, 41(4):447–454, 1871.
- [74] KLIMOV, V. V. und M. DUCLOY: *Spontaneous emission rate of an excited atom placed near a nanofiber*. Physical Review A, 69(1):013812, 2004.

- [75] HWANG, J. und E. A. HINDS: *Dye molecules as single-photon sources and large optical nonlinearities on a chip*. New Journal of Physics, 13(8):085009, 2011.
- [76] BARNETT, S. M., B. HUTTNER und R. LOUDON: *Spontaneous emission in absorbing dielectric media*. Physical Review Letters, 68(25):3698–3701, 1992.
- [77] QUAN, Q., I. BULU und M. LONČAR: *Broadband waveguide QED system on a chip*. Physical Review A, 80(1):011810, 2009.
- [78] BARRIOS, C. A., B. SÁNCHEZ, K. B. GYLFASON, A. GRIOL, H. SOHLSTRÖM, M. HOLGADO und R. CASQUEL: *Demonstration of slot-waveguide structures on silicon nitride/silicon oxide platform*. Optics Express, 15(11):6846–6856, 2007.
- [79] COX, G. und C. J. R. SHEPPARD: *Practical limits of resolution in confocal and non-linear microscopy*. Microscopy research and technique, 63(1):18–22, 2004.
- [80] KNIPS, L.: *N/V-Zentren als Einzelphotonenquellen*. Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2011.
- [81] SALEH, B. E. A. und M. C. TEICH: *Grundlagen der Photonik*. John Wiley & Sons, 2008.
- [82] BURCHARDT, D.: *Kopplung von NV-Zentren an Nanofasermode*. Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2012.
- [83] KURTSIEFER, C., P. ZARDA, S. MAYER und H. WEINFURTER: *The breakdown flash of silicon avalanche photodiodes-back door for eavesdropper attacks?* Journal of Modern Optics, 48(13):2039–2047, 2001.
- [84] BARTH, M.: *Hybrid nanophotonic elements and sensing devices based on photonic crystal structures*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2010.
- [85] GIESSIBL, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 75(3):949–983, 2003.
- [86] MÜNCHOW, A. VON: *N. N.* Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2013.

- [87] KRUEGER, A. und D. LANG: *Functionality is key: recent progress in the surface modification of nanodiamond*. *Advanced Functional Materials*, 22(5):890–906, 2012.
- [88] SCHRÖDER, T., M. FUJIWARA, T. NODA, H.-Q. ZHAO, O. BENSON und S. TAKEUCHI: *A nanodiamond-tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency*. *Optics Express*, 20(10):10490–10497, 2012.
- [89] JUNNO, T., K. DEPPERT, L. MONTELIUS und L. SAMUELSON: *Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope*. *Applied Physics Letters*, 66(26):3627–3629, 1995.
- [90] KNAPP, H. F. und A. STEMMER: *Preparation, comparison and performance of hydrophobic AFM tips*. *Surface and Interface Analysis*, 27(5–6):324–331, 1999.
- [91] BONACCURSO, E. und G. GILLIES: *Revealing Contamination on AFM Cantilevers by Microdrops and Microbubbles*. *Langmuir*, 20(26):11824–11827, 2004.
- [92] LO, Y.-S., N. D. HUEFNER, W. S. CHAN, P. DRYDEN, B. HAGENHOFF und T. P. BEEBE: *Organic and Inorganic Contamination on Commercial AFM Cantilevers*. *Langmuir*, 15(19):6522–6526, 1999.
- [93] STUKALOV, O., C. A. MURRAY, A. JACINA und J. R. DUTCHER: *Relative humidity control for atomic force microscopes*. *Review of Scientific Instruments*, 77(3):033704, 2006.
- [94] THUNDAT, T., X.-Y. ZHENG, G. Y. CHEN und R. J. WARMACK: *Role of relative humidity in atomic force microscopy imaging*. *Surface Science Letters*, 294(1):L939–L943, 1993.
- [95] ZITZLER, L., S. HERMINGHAUS und F. MUGELE: *Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy*. *Physical Review B*, 66(15):155436, 2002.
- [96] PENG, W., H.-J. YANG, H.-B. WANG, H. LI, X.-Y. WANG, Y. WANG, J.-H. LÜ, B. LI, Y. ZHANG und J. HU: *Modification of AFM tips for facilitating picking-up of nanoparticles*. *Chinese Physics Letters*, 25(7):2407, 2008.

- [97] CUCHE, A., A. DREZET, J.-F. ROCH, F. TREUSSART und S. HUANT: *Grafting fluorescent nanodiamonds onto optical tips*. Journal of Nanophotonics, 4(1):043506, 2010.
- [98] WANG, Y., Y. ZHANG, B. LI, J. LÜ und J. HU: *Capturing and depositing one nanoobject at a time: Single particle dip-pen nanolithography*. Applied Physics Letters, 90(13):133102, 2007.
- [99] POLITI, A., M. J. CRYAN, J. G. RARITY, S. YU und J. L. O'BRIEN: *Silica-on-Silicon Waveguide Quantum Circuits*. Science, 320(5876):646–649, 2008.
- [100] MORIMUNE, S., M. KOTERA, T. NISHINO, K. GOTO und K. HATA: *Poly (vinyl alcohol) nanocomposites with nanodiamond*. Macromolecules, 44(11):4415–4421, 2011.
- [101] UCHIDA, T., A. HAMANO, N. KAWASHIMA und S. TAKEUCHI: *Disaggregation and surface modification of nano-size diamond by ultrasound exposure: Relationships among acoustic intensity, disaggregation, and surface modification*. Electronics and Communications in Japan (Part III: Fundamental Electronic Science), 90(12):10–18, 2007.
- [102] CHANG, Y.-R., H.-Y. LEE, K. CHEN, C.-C. CHANG, D.-S. TSAI, C.-C. FU, T.-S. LIM, Y.-K. TZENG, C.-Y. FANG, C.-C. HAN, H.-C. CHANG und W. FANN: *Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds*. Nature nanotechnology, 3(5):284–288, 2008.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Ort, Datum

Fabian Petersen