

# Ein 3D-Raster-Lebensdauer-Mikroskop mit einer Einzelphotonenquelle als nanoskopische Sonde

## MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades  
Master of Science  
(M. Sc.)  
im Fach Physik



eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Institut für Physik  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Herr Engel Philip  
geboren am 22.03.1986 in Neustadt an der Weinstraße

Betreuung:

1. *Prof. Dr. Oliver Benson*
2. *Prof. Dr. Kurt Busch*

eingereicht am: *10. Juni 2013*



# Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich die vorliegende Masterarbeit ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Berlin, den 10. Juni 2013

Philip Engel



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Einzelphotonenstatistik . . . . .	3
2.2	Diamant als Einzelphotonenquelle . . . . .	5
2.3	Ratengleichung eines 3-Niveau-Systems . . . . .	8
2.4	Optische Modendichte . . . . .	11
2.4.1	Dipol vor unendlich ausgedehnter Grenzfläche . . . . .	13
2.5	Oberflächen-Plasmonen . . . . .	15
2.5.1	Plasmonenanregung . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>19</b>
3.1	Rasterkraftmikroskop . . . . .	19
3.1.1	Kalibrierung der <i>Cantilever</i> -Schwingung . . . . .	21
3.2	Konfokalmikroskop . . . . .	22
3.2.1	Hanbury-Brown und Twiss Aufbau . . . . .	23
3.2.2	Polarisierte Anregung . . . . .	23
3.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	25
3.3.1	Soft-/Hardware Steuerung . . . . .	26
3.3.2	Auswertung der Daten . . . . .	27
3.4	Nanodiamant als punktförmige Sonde . . . . .	29
3.4.1	Befestigen eines Nanodiamanten an AFM-Spitze . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>33</b>
4.1	Einfluss der AFM-Spitze auf den Nanodiamanten . . . . .	33
4.2	Charakterisierung des Einzelphotonen-Emitters . . . . .	35
4.2.1	Photonenstatistik und Lebensdauer . . . . .	35
4.2.2	Verhalten bei Annäherung an eine Oberfläche . . . . .	37

4.3	Dreidimensionale Rasterabbildung der Lebensdauer . . . . .	39
4.3.1	Lebensdauer an Silber-Nanodrähten . . . . .	39
4.3.2	Intensität an Silber-Nanodrähten . . . . .	41
4.3.3	Beschreibung der Oszillationen am Ende eines Nanodrahtes	43
4.3.4	Topografiefreie Messung der Lebensdauer . . . . .	47
4.3.5	Gold-Kugeln . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>51</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>53</b>
	<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>55</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>64</b>

# 1 Einleitung

Die Fortschritte der letzten Jahrzehnte im Bereich der Herstellung von Strukturen auf der Nanometerskala ermöglichen eine Vielzahl von neuartigen Technologien auf dem Gebiet der Nano-Photonik. Für das Design und die Funktionalität solcher Strukturen ist das Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung von besonderer Bedeutung. Eine fundamentale Größe der Licht-Materie-Wechselwirkung stellt dabei die lokale optische Zustandsdichte (*engl. Local density of optical states, LDOS*) dar. Anwendungen, bei denen die LDOS eine große Rolle spielt, sind schnelle optische Modulatoren [1], energie-effizientes Lasing [2] oder die Erhöhung der Absorption und damit der Effizienz von Solarzellen [3]. Da Photonen als *flying Qubit* von großem Interesse für die Quanteninformation sind, hat die LDOS zur technischen Realisierung hierfür ebenso eine große Bedeutung. So kann beispielsweise die Lebensdauer eines Emitters durch gezielte Manipulation der LDOS reduziert werden, was z.B. für eine schnelle Datenübertragung in der Quantenkryptographie notwendig ist. Ebenso ist für die Realisierung eines Quantencomputers eine starke Wechselwirkung von einem Atom als *stationary Qubit* und eines Photons als *flying Qubit* erforderlich, welche ebenfalls für eine denkbare On-Chip-Realisierung die Information der LDOS benötigt.

Durch das Design verschiedenster Strukturen auf der Nanometerskala, wie z.B. optische Mikroresonatoren [4], optische Antennen [5] oder Metamaterialien [6], konnte in den letzten Jahren bereits die gezielte Manipulation der LDOS gezeigt werden.

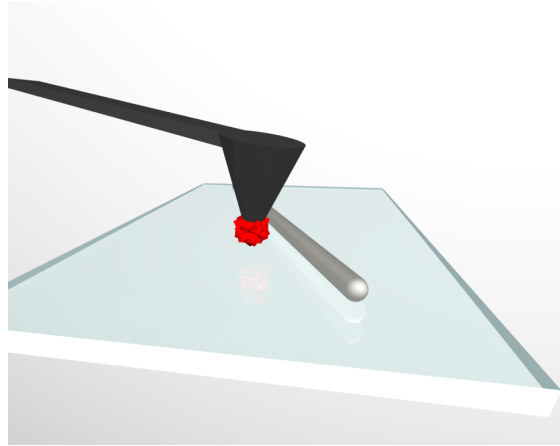
Ziel dieser Arbeit ist die Vermessung der LDOS mithilfe eines Einzelphotonen-Emitters. Dazu wird ausgenutzt, dass die Lebensdauer eines Emitters keine intrinsische Größe ist, sondern von der LDOS abhängt.

Das Vermessen der LDOS findet ein breites Interesse in der aktuellen Forschung, weshalb kürzlich verschiedene Methoden zu ihrer Messung vorgestellt wurden. Zum Beispiel durch das Auftragen und Vermessen von fluoreszierenden Farbstoffen [7], das Vermessen mit einem optischen Rasternahfeldmikroskop *engl. scanning near field microscope, SNOM*) [8, 9] oder durch ein modifiziertes Rasterelektronen-mikroskops [10]. Dabei wird für ersteres die LDOS über die Änderung der

Lebensdauer von Emittlern gemessen, welche als Sonde dienen. Da ein Ensemble aus Emittlern nicht einzeln adressiert werden kann, wird dabei jedoch immer eine Mittelung der Lebensdauer durchgeführt. Damit ergibt sich für diese Methode stets eine Auflösung welche durch das fluoreszierende Ensemble bestimmt ist.

In dieser Arbeit wird dagegen ein einzelner optischer Übergang als Sonde verwendet. Dies ermöglicht im Prinzip eine Auflösung der LDOS unter einem Nanometer. Zur Funktionalisierung des Einzelphotonen-Emitters als Sonde wird dieser an der Spitze eines Rasterkraftmikroskopes fixiert. Dies ermöglicht eine exakte Positionierung des Emitters. Dabei verharrt die Sonde im optischen Fokus während die zu untersuchende Struktur verfahren wird. Eine schematische Skizze dieser Idee befindet sich in Abb. 1.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein solches 3D-Raster-Lebensdauer-Mikroskop mit einer Einzelphotonenquelle als nanoskopische Sonde realisiert. Kürzlich wurde eine ähnliche Funktionalisierung eines Rasterkraftmikroskops von Frimmer et. al. [11] vorgenommen. Hierbei handelt es sich, im Gegensatz zu dieser Arbeit, jedoch nur um eine zweidimensionale Rasterung mit einem Ensemble aus Emittlern.



**Abbildung 1.1:** Schematische Skizze des Raster-Lebensdauer-Mikroskops mit einem Einzelphotonen-Emitter als Sonde.



## 2 Grundlagen

Wie in der Einleitung beschrieben, soll ein Einzelphotonen-Emitter als Sonde benutzt werden. Daher werden nachfolgend zuerst die statistischen Eigenschaften von Einzelphotonenquellen erläutert. Anschließend wird der in dieser Arbeit verwendete Einzelphotonen-Emitter in Abschnitt 2.2 vorgestellt. Anknüpfend erfolgt die theoretische Beschreibung der Korrelationsfunktion und der Fluoreszenzrate des Emitters über das Ratenmodell eines 3-Niveau-Systems. In Kap. 2.4 wird die optische Modendichte eingeführt und verschiedene Methoden zu deren Berechnung werden vorgestellt. Da im Experiment unter anderem plasmonische Strukturen vermessen werden, wird in Kap. 2.5 auch eine kurze Einführung in das Gebiet der Plasmonik gegeben.

### 2.1 Einzelphotonenstatistik

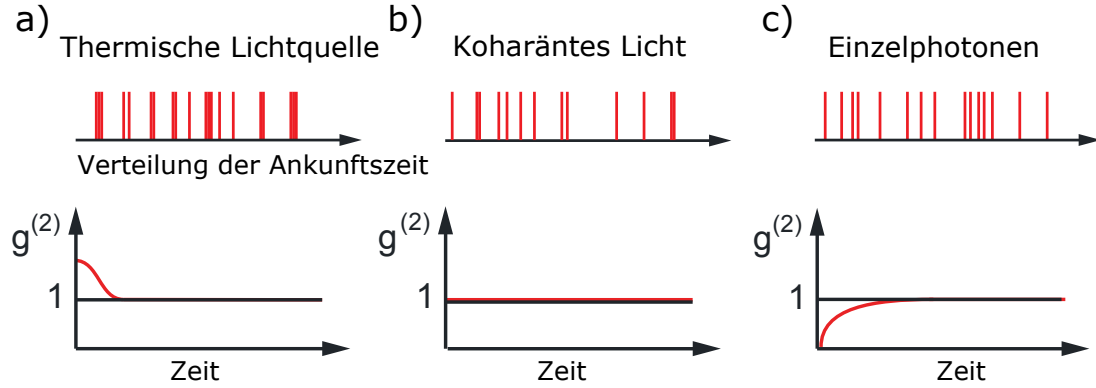
Zum Nachweis eines Einzelphotonen-Emitters bedient man sich der Photonenstatistik, namentlich der normierten Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}$ . Diese Funktion beschreibt die Korrelation der Detektionsereignisse von einzelnen Photonen bei einer Intensitätsmessung. Mit ihrer Hilfe kann man klassisches Licht von quantenmechanischem unterscheiden. Die normierte  $g^{(2)}$ -Funktion ist [12]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t+\tau) \hat{E}^+(t+\tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle^2}. \quad (2.1)$$

Hierbei stehen  $\hat{E}^-$  und  $\hat{E}^+$  für die elektrischen Feldoperatoren,  $t$  für die Zeit und  $\tau$  für die Zeitdifferenz. Gl. 2.1 kann auch durch den quantenmechanischen Ausdruck der Intensität  $\hat{I} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \hat{E}^-(r, t) \hat{E}^+(r, t)$  wie folgt umgeformt werden:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle: \hat{I}(0) \hat{I}(\tau) : \rangle}{\langle \hat{I}(0) \rangle^2}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet  $::$  die normale Ordnung der Operatoren, wobei beide  $\hat{E}^-$  Operatoren links von den  $\hat{E}^+$  Operatoren stehen. Der Verlauf der  $g^{(2)}$ -Funktion ist für unterschiedliche Lichtquellen in Abb. 2.1 dargestellt. Für eine kohärente Lichtquelle nimmt die  $g^{(2)}$ -Funktion den konstanten Wert 1 an. Für klassisches Licht wird die  $g^{(2)}$ -Funktion für  $\tau \rightarrow 0$  größer gleich eins, wogegen sie für nichtklassisches Licht auch Werte kleiner eins annehmen kann. In der Literatur wird häufig von



**Abbildung 2.1:** Photonenzustatistik für verschiedene Lichtquellen. a) Klassisches Licht (z.B. thermische Lichtquelle) b) Kohärentes Licht (z.B. Laser) c) Einzelphotonen-Emitter. Die oberen Graphen repräsentieren eine schematische Skizze der Ankunftszeiten der Photonen für verschiedene Lichtquellen. Darunter befinden sich die dazu gehörigen Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}$ , abhängig von dem zeitlichen Abstand  $\tau$  zweier Photonenergebnisse. Grafik übernommen und übersetzt aus [13].

einem gebündeltem (*engl. bunching*) Verhalten der Photonen für  $g^{(2)}(0) > 1$  gesprochen und von nicht gebündelten (*engl. anti-bunching*) für  $g^{(2)}(0) < 1$ . Da sich ein Einzelemitter immer nur im Grundzustand oder angeregten Zustand befindet, kann veranschaulicht gesehen immer nur ein Photon emittiert werden. Damit können nie zwei Photonen gleichzeitig gemessen werden, womit wir  $g^{(2)}(0) = 0$  erhalten. Das *bunching*-Verhalten im Fall einer thermischen Lichtquelle resultiert aus ihren thermischen Fluktuationen. Durch diese Fluktuationen ist es wahrscheinlicher, dass direkt nach einer Photonenemission ein weiteres Photon emittiert wird. Dagegen ist für eine kohärente Lichtquelle die Verteilung der Photonen rein zufällig, woraus eine konstante Autokorrelationsfunktion resultiert.

Für ein einmodiges quantisiertes Feld kann ein analytischer Ausdruck für  $g^{(2)}(0)$  berechnet werden. Mit dem Fockzustand  $|n\rangle$ , der Photonenzahl  $n$  und den elektrischen Feldoperatoren  $\hat{E}^- = -i(\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V})\hat{a}^\dagger e^{-i(kz-\omega t)}$  und  $\hat{E}^+ = i(\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V})\hat{a} e^{i(kz-\omega t)}$ ,

erhält man aus Gl. 2.1:

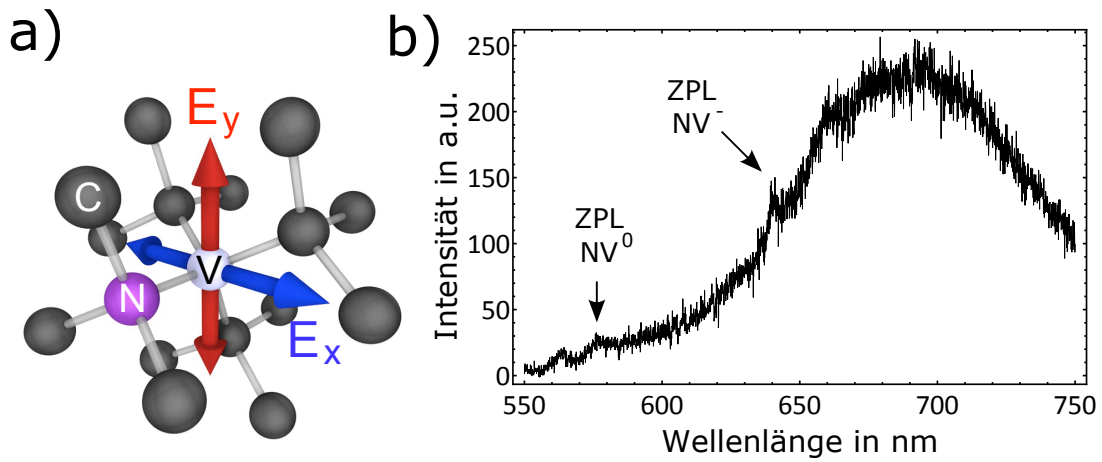
$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} | n \rangle}{\langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle^2} = \frac{n(n-1)}{n^2} = 1 - \frac{1}{n}. \quad (2.3)$$

Dabei steht  $\hat{a}$  für den Vernichtungsoperator und  $\hat{a}^\dagger$  für den Erzeugungsoperator. In Gl. 2.3 wird deutlich, dass der Wert der normierten Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung an der Stelle  $\tau = 0$  direkt mit der Anzahl der Photonen in der Mode verknüpft ist. Dies ermöglicht es experimentell die Photonenzahl und damit die Anzahl der beobachteten Emitter zu bestimmen. Da für zwei Photonen die Korrelationsfunktion den Wert 0,5 annimmt kann für  $g^{(2)}(0) < 0,5$  davon ausgegangen werden, dass im wesentlichen ein Einzelphotonen-Emitter vorliegt. Dieses Ergebniss wird später zur experimentellen Verifizierung eines Einzelemitters verwendet.

## 2.2 Diamant als Einzelphotonenquelle

In der vorliegenden Arbeit wurde der optische Übergang eines Defektzentrums gebildet durch eine Stickstoff-Verunreinigung und einer Fehlstelle im Diamantgitter verwendet. Dieses sogenannte Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (*engl. Nitrogen-Vacancy (NV)-Center*) kommt als Verunreinigung in natürlichen Diamanten vor, kann aber auch gezielt implantiert werden [14]. Andere Einzelphotonen-Emitter sind z.B. einzelne gefangene Atome, Quantenpunkte oder Moleküle. Hierbei bestehen jedoch die Nachteile, dass Quantenpunkte nur bei tiefen Temperaturen stabil emittieren und Moleküle meist mit der Zeit ausbleichen (*engl. bleaching*) bzw. blinken (*engl. blinking*). Dagegen ist das NV-Zentrum selbst bei Raumtemperatur ein stabiler Emitter. Das NV-Zentrum kann sowohl optisch als auch elektrisch angeregt werden [15]. Zur Verwendung des NV-Zentrum als Einzelphotonenquelle ist eine optische Adressierung und damit einhergehend eine Separation der NV-Zentren notwendig. Dies kann im Diamanten durch eine geeignete Dichte der Zentren oder der gezielten Implantierung erzielt werden. In dieser Arbeit werden einige nanometergroße Diamanten, sogenannte Nanodiamanten verwendet, die aufgrund ihrer geringen Größe mit hoher Wahrscheinlichkeit höchstens ein NV-Zentrum enthalten. Diese Nanodiamanten können dabei bis zu 5 nm klein sein und immer noch ein optisch stabiles NV-Zentrum enthalten [16]. Da hierbei jedoch das NV-Zentrum stark von der Oberfläche beeinflusst wird, kann auch hier ein Blinken

beobachtet werden [17]. Des Weiteren kann die Lebensdauer der Nanodiamanten von 12 – 50 ns variieren, wogegen sie in makroskopischen Diamanten 12,9 ns [18] beträgt. Da Diamant einen Brechungsindex von  $n_{\text{Diamant}} = 2,5$  besitzt und die Lebensdauer eines Emitters  $\tau \propto \frac{1}{n_{\text{eff}}}$  proportional zum inversen Brechungsindex des umgebenden Materials ist, besitzen Nanodiamanten in der Regel eine längere Lebensdauer, da der Brechungsindex des umgebenden Materials und damit ihr effektiver Brechungsindex  $n_{\text{eff}} < 2,5$  meist kleiner ist. Die Eigenschaft, dass ein Nano-Diamant mit NV-Zentrum selbst bei geringer Größe einen stabilen Emitter darstellt, macht ihn zum idealen Quanten-Sensor. Weiterhin können Nanodiamanten kontrolliert positioniert werden [19]. In Abb. 2.2 b) ist das optische Spektrum

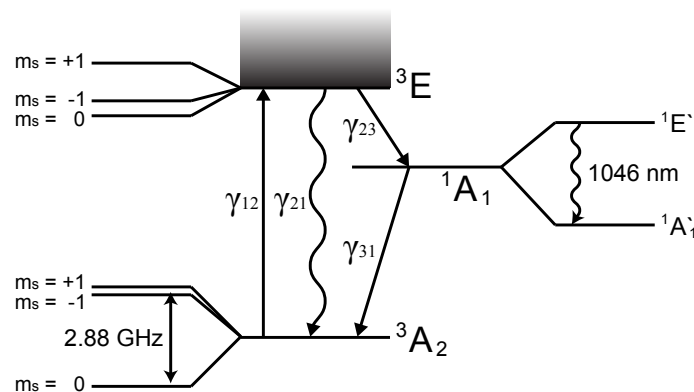


**Abbildung 2.2:** Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum a) Schematische Skizze des Stickstoff-Fehlstellen-Zentrums (NV-Zentrum) im Diamantgitter. Dabei steht N für Stickstoff, C für Kohlenstoff und V bezeichnet die Fehlstelle [20].  $E_x$  und  $E_y$  bezeichnen die beiden Dipolachsen des optischen Übergangs. b) Spektrum eines NV-Zentrums bei Raumtemperatur [21].

eines NV-Zentrums im Nanodiamanten bei Raumtemperatur abgebildet. Man erkennt den Null-Phonen-Übergang (*engl. Zero Phonon Line, ZPL*) deutlich um 637 nm und das aufgrund der Phonen-Seitenbänder verbreiterte Spektrum. Bei 575 nm ist eine weitere leichte Erhöhung zu erkennen. Diese liegt bei der Übergangsenergie der Nullphononenlinie des  $NV^0$ -Zentrums, welches ein Elektron weniger besitzt als das hier behandelte  $NV^-$ -Zentrum. Kürzlich wurde für makroskopische Diamanten gezeigt, dass im Prinzip immer beide Defekte vorliegen. Durch optische Anregung kann dabei das Elektron in das Leitungsband gehoben werden, wodurch ein reversibler Wechsel von  $NV^-$  nach  $NV^0$  erfolgt [22]. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des einen oder anderen Zustandes ist dabei von der Wellenlänge der

Anregung abhängig. Für den Zustand  $NV^-$  ist diese bei einer Anregungswellenlänge von 510-540 nm am größten [22]. Für Nanodiamanten kann dieses Verhalten aufgrund von Oberflächenladungen oder Verformungen im Kristallgitter jedoch nur bedingt übernommen werden.

Wie in Abb. 2.2 a) schematisch skizziert, handelt es sich bei dem optischen Übergang nicht um einen, sondern um zwei senkrecht aufeinanderstehende Dipole ( $E_y, E_x$ ). Diese stehen ihrerseits wiederum orthogonal auf der Symmetrieachse, welche durch die Gerade vom Stickstoffatom zur Leerstelle gebildet wird. Bei tiefen Temperaturen erkennt man zudem eine energetische Aufspaltung beider Zustände [23]. In Abb. 2.3 ist das Energiediagramm des  $NV^-$ -Defektes dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Energiediagramm des  $NV^-$ -Defektes. Die gewellte Linie deutet den optischen Übergang bei 637nm an. Eine detaillierte Beschreibung der Energieniveaus und der Übergänge ist dem Text zu entnehmen. Übernommen aus [13].

Dabei handelt es sich um ein Drei-Niveau-System mit einem optischen Übergang und einem metastabilen Zustand  $^1A_1$ . Der Übergang in den langlebigen metastabilen Singulett-Zustand erfolgt durch Stoßprozesse, die nicht spinerhaltend (*engl. intersystem crossing, ISC*) sind. Der metastabile Zustand enthält einen weiteren optischen Übergang im Infrarot-Bereich [24], auf welchen hier nicht genauer eingegangen wird. Das NV Zentrum wird im nachfolgenden Experiment nichtresonant mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt. Durch spinerhaltende nichtstrahlende Stoßprozesse *engl. intercrossing, IC*, zerfallen die angeregten Schwingungszustände in den angeregten Zustand  $^3E$ . Da die Übergangsrate  $\gamma_{23}$  in den metastabilen Zustand um drei Größenordnungen geringer ist als die des optischen Übergangs  $\gamma_{21}$  kann das NV-Zentrum auch mit einem Zwei-Niveau-System genähert werden. Der optische Grundzustand  $^3A_2$  besteht aus einem Spin-Triplet mit einer Aufspaltung der Feinstruktur von ca. 2,88 GHz zwischen  $^3A_{ms=0}$  und  $^3A_{ms=\pm 1}$ . Mit Mi-

krowellenstrahlung kann dadurch der Spin-Zustand im Grundzustand manipuliert werden. Die Übergangsrate in den metastabilen Zustand unterscheidet sich für die  ${}^3E_{ms=0}$  und  ${}^3E_{ms=\pm 1}$  Spin-Zustände des angeregten Zustandes. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, den Spin-Zustand des NV-Zentrums optisch auszulesen (*engl. optically detected magnetic resonance, ODMR*). Diese Eigenschaft und die lange Kohärenzeit im Diamanten machen das System für das Feld der Quanteninformationsverarbeitung [25] wie auch der Magnetometrie [26, 27] interessant. In Hinblick auf ersteres erfolgte schon 2004 die Realisierung eines CNOT-Gatters mit einem im Kristallgitter benachbarten Kohlenstoff-13 Kernspins [25]. Ebenfalls erfolgte kürzlich die Verschränkung zweier NV-Zentren optisch [28] und über die Dipol-Dipol Wechselwirkung [29], was den ersten Schritt in Richtung eines N-Qubit-Systems bedeutet. Der Vorteil des NV-Zentrums für die Magnetometrie liegt in der hohen Sensitivität bei einer geringen Größe. Damit ist es theoretisch möglich, das Magnetfeld eines einzelnen Kern-Spins zu vermessen [26]. Auf dem Weg dahin wurde kürzlich das Magnetfeld eines einzelnen Elektron-Spins vermessen [30].

### 2.3 Ratengleichung eines 3-Niveau-Systems

In diesem Kapitel wird die Ratengleichung eines 3-Niveau-Systems eingeführt, womit der theoretische Verlauf der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung wie auch der Sättigung beschrieben werden kann. Diese Ergebnisse sind für die spätere Interpretation der Messergebnisse erforderlich. Es wird speziell das 3-Niveau-Systems des NV-Zentrums, wie in Kap. 2.2 eingeführt, beschrieben. Dabei wird die stimulierte Emission für die Ratengleichung ausgeschlossen, da das in dieser Arbeit behandelte NV-Zentrum stets nicht-resonant angeregt wird. Ebenso können die Übergangsraten der Phononen-Seitenbänder vernachlässigt werden, da diese Prozesse deutlich schneller ablaufen als die Übergänge des reinen 3-Niveau-System. Damit ergibt sich die Ratengleichung für die zeitlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten der drei Zustände zu:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}n_1(t) &= -\gamma_{12}n_1(t) + \gamma_{21}n_2(t) + \gamma_{31}n_3(t) \\ \frac{d}{dt}n_2(t) &= \gamma_{12}n_1(t) - (\gamma_{21} + \gamma_{31})n_2(t) \\ \frac{d}{dt}n_3(t) &= \gamma_{23}n_2(t) + \gamma_{31}n_3(t)\end{aligned}\tag{2.4}$$

Dabei bezeichnet  $n_1$  den optischen Grundzustand,  $n_2$  den angeregten Zustand und  $n_3$  den metastabilen Zustand. Eine schematische Skizze des 3-Niveau-System ist in

Abb. 2.3 zu sehen. Wie in Kap. 2.1 erläutert, beschreibt die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung die Wahrscheinlichkeit zweier aufeinanderfolgenden Photonenereignisse. Nachdem ein Photon emittiert wurde, befindet sich das NV-Zentrum im Zustand  $n_1=1$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon nach einer Zeitdifferenz  $\tau$  emittiert wird, ergibt sich über die Besetzungswahrscheinlichkeit  $n_2(\tau)$  multipliziert mit der Übergangsrate in den Grundzustand  $\gamma_{21}$  und der Detektionseffizienz  $\eta$ . Damit ergibt sich die  $g^{(2)}$ -Funktion mit den Anfangsbedingungen,  $n_1=1, n_2=0$  und  $n_3=0$ , zu:

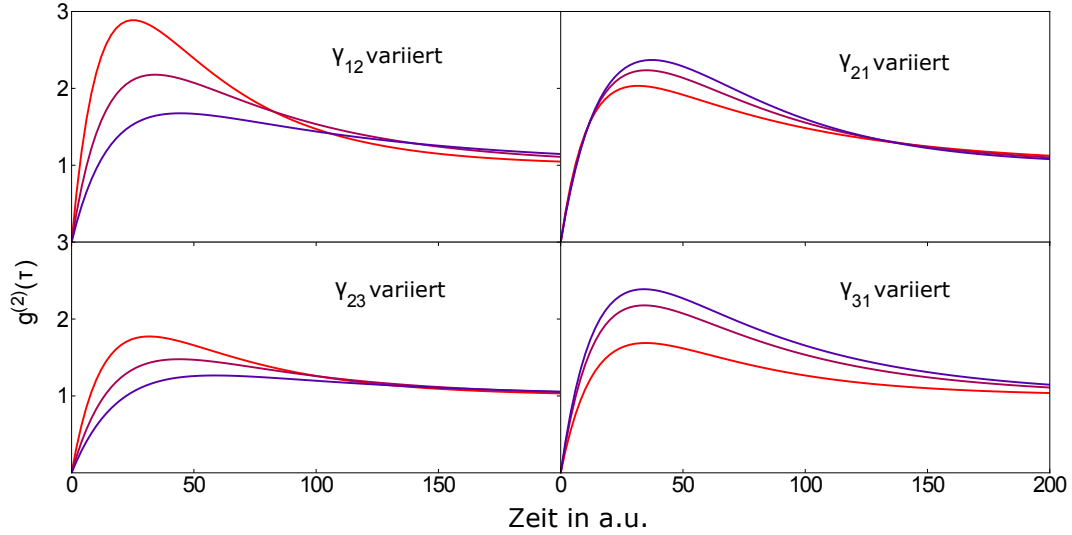
$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\eta\gamma_{21}n_2(\tau)}{\eta\gamma_{21}n_2(\infty)} \quad (2.5)$$

Dabei wird die  $g^{(2)}$ -Funktion mit der Besetzungswahrscheinlichkeit für  $\tau \rightarrow \infty$  normiert. Durch Lösen der Ratengleichung ergibt sich die  $g^{(2)}$ -Funktion zu [31]:

$$g^{(2)}(t) = 1 - (K + 1)e^{k_1 t} + e^{k_2 t}$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \gamma_{1,2} &= -\frac{1}{2}P \pm \sqrt{\frac{1}{4}P^2 - Q} & P &= \gamma_{21} + \gamma_{12} + \gamma_{23} + \gamma_{31} \\ Q &= k_{31}(\gamma_{21} + \gamma_{12}) + \gamma_{23}(\gamma_{31} + \gamma_{12}) & K &= \frac{k_2 + \gamma_{31} - \gamma_{12} \frac{\gamma_{23}}{\gamma_{31}}}{k_1 - k_2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

In Abb. 2.4 wurden die verschiedenen Übergangsraten für ein Drei-Niveau-System



**Abbildung 2.4:** Berechnung der  $g^{(2)}$ -Funktion für verschiedene Übergangsraten  $\gamma_{12}, \gamma_{21}, \gamma_{23}$  und  $\gamma_{31}$ . Grafik übernommen und übersetzt aus [32].

variiert. Dabei ist der metastabile Zustand für das *bunching*-Verhalten verantwortlich. Weiterhin erkennt man, dass nicht nur die Übergangsrate in den metastabi-

len Zustand die Form der  $g^{(2)}$ -Funktion beeinflusst, sondern alle eingehenden vier Übergangsraten den Verlauf verändern.

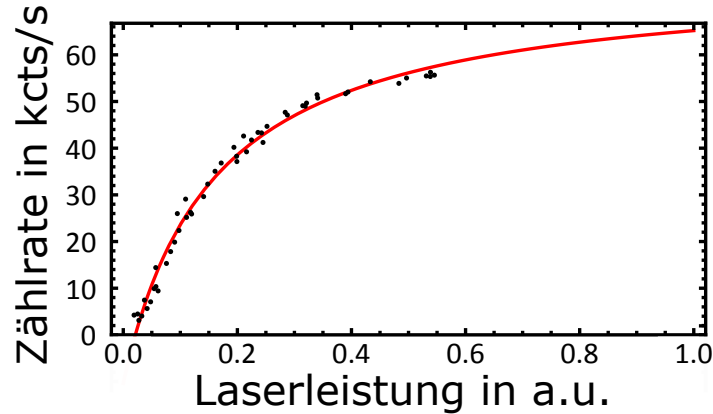
Eine weitere Eigenschaft eines 3-Niveau-Systems ist sein Sättigungsverhalten. Die Fluoreszenzrate eines 3-Niveau-Systems ergibt sich unter kontinuierlicher Anregung zu [33]:

$$R_f = \frac{QE\gamma_{12}}{1 + (\gamma_{12}/\gamma_{21})(1 + \gamma_{23}/\gamma_{31})}. \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnet QE die intrinsische Quanteneffizienz (siehe Kap. 2.4). Die Absorptionsrate  $\gamma_{12}$  ist proportional zur absorbierten Leistung des Emitters, welche wiederum proportional zur Anregungsintensität  $I_{exc}$  ist. Gl. 2.7 kann dabei zum typischen Verlauf der Sättigungsleistung eines Zwei-Niveau-Systems umgeformt werden.

$$R_f = \frac{QE\gamma_{12}\gamma_{sat}}{\gamma_{sat} + \gamma_{12}} = \frac{FI_{exc}}{I_{sat} + I_{exc}} \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet F die Fluoreszenzrate für eine hinreichend große Intensität ( $I_{exc} \rightarrow \infty$ ). Ein Beispiel des Sättigungsverlaufes für das NV-Zentrum ist in Abb. 2.5 dargestellt, wobei zusätzlich ein linear ansteigender Untergrund zur Gl. 2.8 addiert wurde.



**Abbildung 2.5:** Messung des Sättigungsverlaufes für ein NV-Zentrum. Die Messdaten sind in schwarz dargestellt während die rote Linie den theoretischen Verlauf widerspiegelt.



## 2.4 Optische Modendichte

Die Übergangsrate der spontanen Emission kann durch Fermis Goldene Regel beschrieben werden [34]:

$$\Gamma_{if} \propto |M_{if}|^2 \rho(\Delta E_{if}). \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet  $\Gamma_{if}$  die Übergangsrate und  $|M_{if}|$  das Dipol-Matrix-Element, das den angeregten Anfangszustand (i) mit dem Grundzustand (f) verbindet.  $\rho(\Delta E_{if})$  steht für die lokale optische Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Frequenz des Überganges mit  $\Delta E_{if} = hf_{if}$ . Die lokale optische Zustandsdichte (LDOS) wird durch die Umgebung, in der sich der Emittor befindet, beeinflusst. In einem vereinfachten Bild kann dies so verstanden werden, dass die Umgebung, z.B. ein Resonator, nur bestimmte Moden unterstützt. Dieses Verhalten wurde im Jahr 1946 erstmalig von Purcell [35] postuliert und später durch Goy et. al. bestätigt [36]. In einem Resonator kann es auch zu einer starken Kopplung von Emittor und Feld kommen. Dieser Zusammenhang benötigt eine komplette quantenmechanische Beschreibung im Sinne der Quantenelektrodynamik (QED), wogegen im Fall der schwachen Kopplung eine klassische Beschreibung der LDOS ausreichend ist. Da in dieser Arbeit nur der Fall der schwachen Kopplung vorliegt, wird ausschließlich die klassische Beschreibung behandelt. Die folgende Darstellung orientiert sich an Chance et. al. [37] und Barnes et. al. [38]. Hierbei wird der Emittor als Dipol mit einer harmonisch gedämpften Oszillation angenommen. Die Bewegungsgleichung für das Dipolmoment  $\mu(t)$  lautet dann:

$$\frac{d^2}{dt^2}\mu(\mathbf{t}) + \gamma_0 \frac{d}{dt}\mu(\mathbf{t}) + \omega_0^2 \mu(\mathbf{t}) = 0. \quad (2.10)$$

Hierbei bezeichnet  $\gamma_0$  die Dämpfung und  $\omega_0$  die Schwingungsfrequenz des ungedämpften Oszillators. Die Differentialgleichung wird durch nachfolgenden Ansatz gelöst:

$$\mu(\mathbf{t}) = \mu_0 e^{-i\omega_0 \sqrt{1 - (\gamma_0^2/4\omega_0^2)}t} e^{-\gamma_0 t/2}. \quad (2.11)$$

Klassisch gesehen muss aufgrund der Energieerhaltung die durch den Dipol abgestrahlte Leistung gleich der durch die Dämpfung erfolgten Energieverluste des Dipols sein. Damit ergibt sich mithilfe der abgestrahlten Leistung eines Dipols im freien Raum die Lösung für die Dämpfung  $\gamma_0$  zu:

$$\gamma_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2q^2\omega_0^2}{3mc^3}. \quad (2.12)$$

Dabei bezeichnet  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante im Vakuum,  $q$  die Ladung des Dipols, welche der Elementarladung entspricht und  $m$  die Masse des Elektrons. Die Lösung gilt jedoch nur im Regime der schwachen Dämpfung, wobei  $\gamma_0 \ll \omega_0$  angenommen wurde. Die Zeit, in der die Energie des Dipols auf  $1/e$  abgefallen ist, bezeichnet die Lebensdauer  $\tau_0$ . Diese ergibt sich zu  $\tau_0 = 1/\gamma_0$ . Damit ist die Dämpfung des gedämpften Oszillators  $\gamma_0$  gleich der Übergangsrate. Die Wechselwirkung von einem Dipol mit seiner Umgebung kann als die Wechselwirkung mit einem rückgestreuten Feld  $\mathbf{E}_s(\mathbf{t})$  beschrieben werden [37]. Das Problem wird damit auf das eines getriebenen harmonischen Oszillators zurück geführt. Man erhält somit die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2}{dt^2}\mu(\mathbf{t}) + \gamma_0 \frac{d}{dt}\mu(\mathbf{t}) + \omega_0^2 \mu(\mathbf{t}) = \frac{q^2}{m} \mathbf{E}_s(\mathbf{t}). \quad (2.13)$$

Der Lösungsansatz wird dabei wie folgt gewählt:

$$\mu(\mathbf{t}) = \mu_0 e^{-i\omega t} e^{-\gamma t/2}, \quad \mathbf{E}_s(\mathbf{t}) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} e^{-\gamma t/2}. \quad (2.14)$$

Einsetzen des Lösungsansatzes ergibt:

$$-\omega^2 + i\omega\gamma + \frac{\gamma^2}{4} - \gamma_0(i\omega\frac{\gamma}{2}) + \omega_0^2 = \frac{q^2}{m|\mu_0|^2} \mathbf{E}_0 \mu_0. \quad (2.15)$$

Mit der Annahme, dass es sich um eine schwache Dämpfung handelt, kann  $\omega_0^2 - \omega^2$  vernachlässigt werden. Durch Berechnung des Imaginärteils erhält man als Lösung für die Übergangsrate:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{q^2}{\gamma_0 \omega |\mu_0|^2} \text{Im}\{\mathbf{E}_0 \mu_0\}. \quad (2.16)$$

Über die Bildung des Realteils erhält man eine Verschiebung der Frequenz, hervorgerufen durch das antreibende Feld, welche jedoch vernachlässigt werden kann [39]. Für die Relation der Lebensdauer aus Gl. 2.16 ist zu beachten, dass nur der radiative Anteil zurückgestreut wird. Ein Emitter kann jedoch intrinsisch einen nicht-strahlenden Anteil  $k_{nr}$  besitzen. Daher muss Gl. 2.16 durch die Quanteneffizienz (QE) ergänzt werden:

$$QE = \frac{k_{r,0}}{k_{r,0} + k_{nr}}, \quad (2.17)$$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + QE \frac{q^2}{\gamma_0 \omega |\mu_0|^2} \text{Im}\{\mathbf{E}_0 \mu_0\}. \quad (2.18)$$

Bei einer Quanteneffizienz von  $QE=1$  ist das Verhältnis der relativen Änderung der abgestrahlten Leistung ( $\frac{P}{P_0}$ ) gleich dem Verhältnis der relativen Änderung der Übergangsrate. Dabei bezeichnet  $P_0$  die abgestrahlte Leistung eines Dipols im freien Raum und  $\gamma_0$  die Übergangsrate des Dipols im freien Raum. Es gilt:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{P}{P_0}. \quad (2.19)$$

Mithilfe dieser Relation ist es möglich, die Lebensdauer und damit die LDOS auch numerisch über bekannte klassische Verfahren zu berechnen. Beispiele hierfür sind die Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (*engl. finite difference time domain*, FDTD) [40] oder die Finite-Elemente-Methode (FEM) [41].

### 2.4.1 Dipol vor unendlich ausgedehnter Grenzfläche

Die einfachste geometrische Form zur Berechnung der Lebensdaueränderung eines Emitters, hervorgerufen durch seine Umgebung, besteht aus einem Emitter, welcher vor einer Grenzfläche platziert ist. Der räumliche Verlauf dieser Änderung dient später zur Charakterisierung des Emitters, weshalb im Nachfolgenden detailliert auf das Problem eingegangen wird. Der theoretische Verlauf der Lebensdauer für dieses Problem wurde im Jahr 1977 von W. Lukosz et. al. veröffentlicht [42]. Dabei wählte er den in Kap. 2.4 beschriebenen klassischen Ansatz. Der nachfolgende theoretische Verlauf wurde von Novotny und Hecht [39] entnommen. Beide berechnen jedoch die Lebensdauer über Gl. 2.19 unter der Annahme, dass die Quanteneffizienz eins ist ( $QE = 1$ ). Eine Herleitung unter Einbeziehung des intrinsischen nicht radiativen Anteils veröffentliche Chance et. al. [37]. Das dort gefundene Resultat ist äquivalent zu Novotny wenn man Gl. 2.19 wie folgt ergänzt:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right) QE + 1. \quad (2.20)$$

Danach ergibt sich die relative Änderung der Übergangsrate für einen Emitter vor einer Grenzfläche nach Novotny und Gl. 2.20 zu:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0}(z, \lambda, \theta) = \left( \cos(\theta) \left[ \frac{P}{P_0} \right]_{\parallel} + \sin(\theta) \left[ \frac{P}{P_0} \right]_{\perp} \right) QE + 1. \quad (2.21)$$

## 2 Grundlagen

Die relative Übergangsrate  $\frac{\gamma}{\gamma_0}(z, \lambda, \theta)$  ist abhängig von dem Abstand  $z$  des Emitters zur Grenzfläche, der Wellenlänge des Emitters  $\lambda = \frac{2\pi}{k_1}$  und der Dipolorientierung  $\theta$ . Dabei wird die relative Änderung der abgestrahlten Leistung aufgeteilt in die Komponenten senkrecht zur Oberfläche  $\perp$  und parallel zur Oberfläche  $\parallel$ . Diese ergeben sich zu:

$$\left[ \frac{P}{P_0} \right]_{\parallel} = \frac{3}{4} \int_0^{\infty} \text{Re} \left\{ \frac{s}{s_z} [r^{\perp} - s_z^2 r^{\parallel}] e^{2ik_1 z s_z} \right\} ds, \quad (2.22)$$

$$\left[ \frac{P}{P_0} \right]_{\perp} = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} \text{Re} \left\{ \frac{s^3}{s_z} r^{\parallel} e^{2ik_1 z s_z} \right\} ds, \quad (2.23)$$

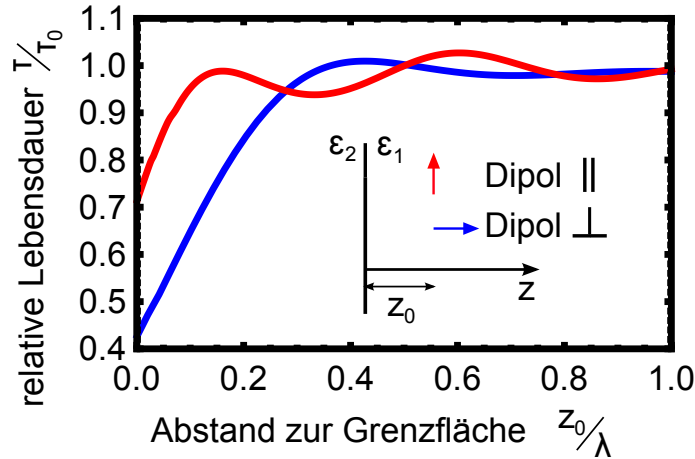
mit den Fresnel-Koeffizienten  $r^{\perp}$  und  $r^{\parallel}$ :

$$r^{\perp} = \frac{\epsilon_2 k_{z,1} - \epsilon_1 k_{z,2}}{\epsilon_2 k_{z,1} + \epsilon_1 k_{z,2}}, \quad r^{\parallel} = \frac{\mu_2 k_{z,1} - \mu_1 k_{z,2}}{\mu_2 k_{z,1} + \mu_1 k_{z,2}}, \quad (2.24)$$

dem Wellenvektor  $k_i$  in in den zwei Medien  $i$  und der Substitution:

$$k_{z,i} = \sqrt{k_i^2 - (k_x^2 + k_y^2)}, \quad s = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}/k_1, \quad s_z = (1 - s^2)^{1/2}. \quad (2.25)$$

In Abb. 2.6 ist der theoretische Verlauf der Lebensdauer für einen Emitter ab-



**Abbildung 2.6:** Verlauf der relativen Lebensdauer für einen Dipol in Luft ( $n=1$ ), der sich einer Glas-Grenzfläche ( $n=1.5$ ) nähert. Mit der Dipolstellung senkrecht (blau) zur Oberfläche und parallel (rot). Der Einschub zeigt eine schematische Skizze des Dipols vor der Grenzfläche.

hängig von der Entfernung zu einer Grenzfläche dargestellt. Der Emitter befindet

sich dabei in Luft ( $n = 1$ ) und nähert sich einer Glas-Oberfläche mit einem Brechungsindex von ( $n = 1.5$ ). Dabei wird die Oszillation des Verlaufes durch die Wechselwirkung des Emitters mit dem zurückgestreuten Feld hervorgerufen, wogegen der starke Abfall nahe der Grenzfläche durch die Wechselwirkung mit dem zurückgestreuten evaneszenten Feld dominiert wird. Da die Quanteneffizienz als Parameter in den theoretischen Verlauf eingeht, ergibt sich über die Messung des Verlaufes die Möglichkeit, die intrinsische Quanteneffizienz (QE) zu bestimmen. Dies wurde erstmalig 1970 von Drexhage [43] demonstriert. Kürzlich wurde mit dieser Methode gezeigt, dass Nanodiamanten eine variierende intrinsische Quanteneffizienz kleiner eins besitzen [44]. Eine experimentelle Vermessung des hier gezeigten Verlaufes wird in Kap. 4.2.2 vorgenommen.

## 2.5 Oberflächen-Plasmonen

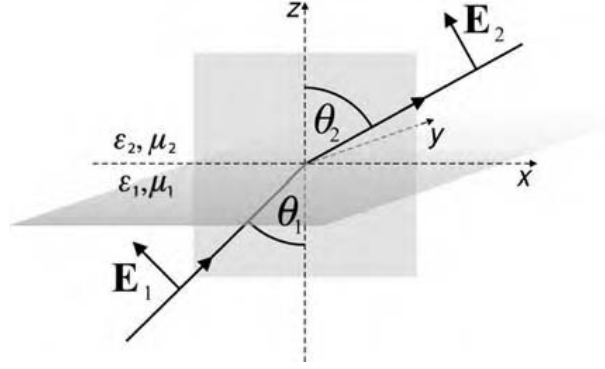
Als Oberflächen-Plasmonen bezeichnet man Ladungsträgerdichte-Schwingungen an einer Metalloberfläche. Da diese Oszillationen ebenso elektromagnetische Schwingungen außerhalb des Metalls hervorrufen, wie in Abb. 2.8 a) skizziert, spricht man von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (*engl. surface plasmon polariton*, SPP) als neuen Quasi-Teilchen. Im Folgenden wird die analytische Herleitung für eine Plasmon-Mode auf einer in der xy-Ebene liegenden Metall-Oberfläche erläutert. Die Herleitung wurde dabei Novotny und Hecht entnommen [39]. Es wird eine gebundene homogene Lösung der Maxwellgleichung gesucht. Diese muss folgende Wellengleichung lösen.

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (2.26)$$

Wir setzen ein  $\mathbf{E}$ -Feld für p-polarisierte Wellen an, da gezeigt werden kann, dass keine Lösung für s-Polarisation existiert (siehe Ref. [39]). Dies kann verstanden werden, wenn man bedenkt, dass Plasmonen longitudinale Wellen sind und das  $\mathbf{E}$ -Feld der s-Polarisation keine Komponente in diese Richtung besitzt.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_{j,z} z}, \quad j = 1, 2. \quad (2.27)$$

Auf Grund der Stetigkeitsbedingung der Felder am Übergang und der Nichtexistenz von Quellen  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  ergibt sich die Lösung für eine entlang des



**Abbildung 2.7:** Grenzfläche zwischen zwei Medien  $j = 1$  und  $j = 2$  mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_j$ . Die Grenzfläche ist dabei durch  $z = 0$  definiert. Übernommen aus [39].

Metalls propagierende Welle mit dem Wellenvektor  $k_x$  zu:

$$k_x^2 = \frac{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} k^2 \quad (2.28)$$

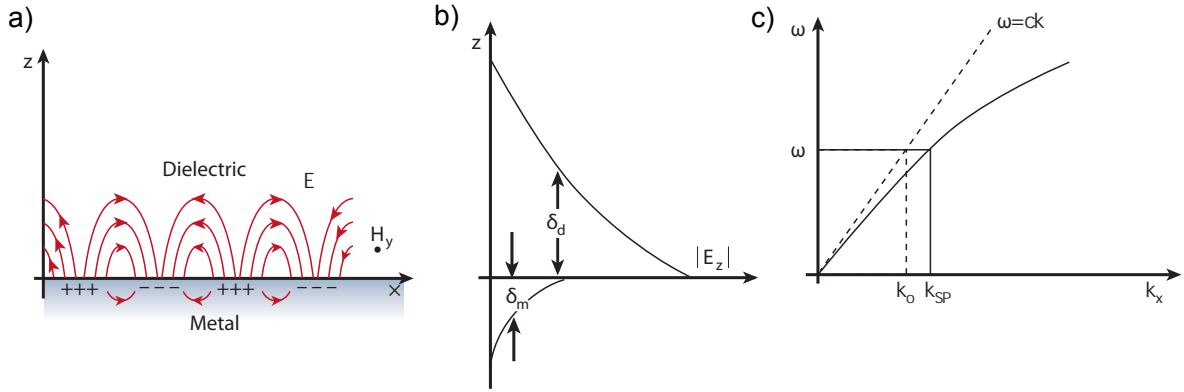
Damit eine solche propagierende Welle existiert, muss jedoch  $k_x$  real sein. Dies kann erfüllt werden, wenn das Produkt und die Summe beider dielektrischen Funktionen kleiner Null sind:

$$\epsilon_1(\omega) \cdot \epsilon_2(\omega) < 0, \quad (2.29)$$

$$\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) < 0. \quad (2.30)$$

Die meisten Metalle besitzen einen großen negativen Realteil und einen kleinen positiven Imaginärteil. Somit ist diese Bedingung für einen Metall-Luft-Übergang erfüllt. Da die dielektrische Funktion des Metalls  $\epsilon_2(\omega)$  im optischen Frequenzbereich stark abhängig von der Wellenlänge ist, ergibt sich eine nichtlineare Dispersionsrelation für Plasmonen. Diese ist in Abb. 2.8 c) skizziert. Die dielektrische Funktion in Metallen kann über das Drude-Sommerfeld Model in Metall hergeleitet werden [39]. Die dielektrische Funktion beschreibt dabei die Antwort eines freien Elektronengases auf eine Auslenkung durch ein externes elektrisches Feld.

Der Imaginärteil des Wellenvektors  $k_x$  ist verantwortlich für die exponentielle Dämpfung des elektrischen Feldes. Diese wird im Metall durch Ohm'sche Verluste und die damit einhergehende Erwärmung des Metalls verursacht. Ein prominentes Metall für die Propagation von Plasmonen ist z.B. Silber, welches im optischen Frequenzbereich einen für Metalle kleinen Imaginärteil besitzt ( $\epsilon = -18.2 + 0.5i$  bei einer Wellenlänge von 633 nm). So ist die Intensität eines auf einer Silberoberflä-



**Abbildung 2.8:** a) Schematische Skizze der Feldverteilung eines Plasmons. b) Abfall der Feldstärke senkrecht zur Ausbreitungsrichtung mit den Eindringtiefen  $\delta_d$  im Dielektrikum und  $\delta_m$  im Metall. c) Dispersionsrelation für Plasmonen (volle Linie) und die Dispersionsrelation für Licht im Vakuum (gestrichelte Linie). Skizze übernommen aus Barnes [45].

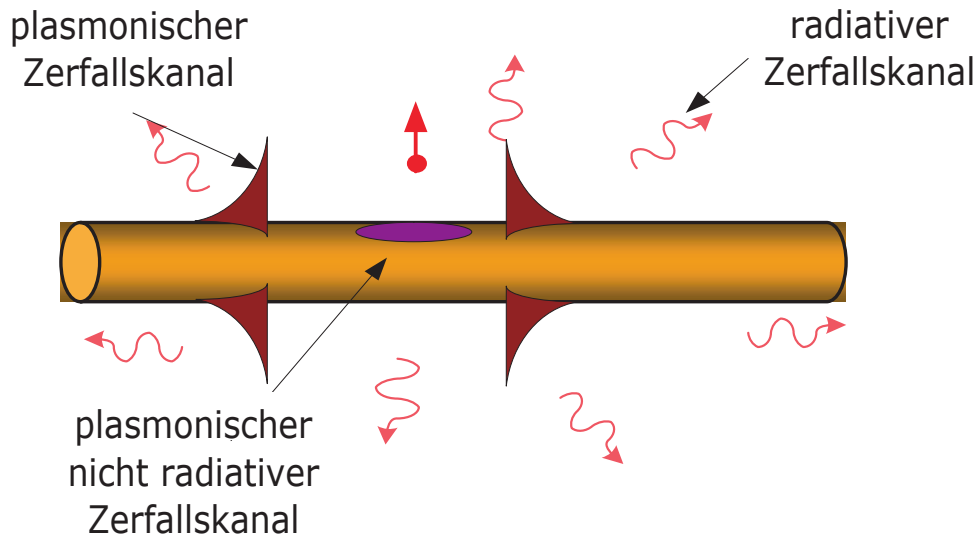
che propagierenden Plasmons nach  $60 \mu\text{m}$  auf den  $1/e$  Wert der Anfangsintensität abgefallen. In Abb. 2.8 b) ist der exponentielle Abfall der Felder im Metall und in Luft aufgetragen. Hierbei ergeben sich für Silber die Werte zu  $\delta_m = 23 \text{ nm}$  im Metall und  $\delta_d = 421 \text{ nm}$  in Luft.

Mithilfe der Plasmonik ist es möglich elektromagnetische Wellen in einem Größenbereich unterhalb des optischen Beugungslimits zu lokalisieren. Dies ermöglicht eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, welche im aktuellen Fokus von Forschung und Entwicklung stehen.

### 2.5.1 Plasmonenanregung

Wie man anhand der Dispersionrelation (siehe Abb. 2.8 c)) erkennen kann, ist für gleiche Frequenzen der Impuls eines Photons stets geringer als der eines Oberflächen-Plasmons. Damit ist aufgrund der Impulserhaltung keine direkte Anregung von Oberflächen-Plasmonen durch Photonen möglich. Um dennoch eine Anregung mithilfe von Licht zu ermöglichen, bedient man sich der Kretschmann- oder Otto-Konfiguration [39]. Beide werden mittels eines Prismas realisiert und nutzen aus, dass die Tangentialkomponente des evaneszenten Feldes, die bei Totalreflexion an der Grenzfläche auftritt, einen höheren Impuls besitzt. Ebenso ist eine Quasiimpulsanpassung und damit auch eine Anregung durch eine Strukturierung der Oberfläche möglich. Dies kann sowohl periodisch oder mit geringerer Effizienz durch eine lokale Diskontinuitäten geschehen.

Für einen Emittor stellt die Plasmon-Mode einen zusätzlichen Zerfallskanal dar. Damit ergibt sich die Übergangsrate für einen Einzelemittor in der Nähe einer plasmonischen Struktur zu  $\gamma = \gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{Plasmon} + \gamma_{nrPlasmon}$ . Eine Schema der verschiedenen Zerfallskanäle befindet sich in Abb. 2.9. In der Nähe von Metallen tritt, im Gegensatz zu Dielektrika, ein zusätzlicher nicht radiative  $\gamma_{nrPlasmon}$  Zerfallskanal auf. Dieser ist jedoch nur dominant, wenn sich der Emittor sehr nahe an der Metalloberfläche befindet [46]. Dabei ist darauf zu achten, dass der nicht-radiative Zerfallskanal  $\gamma_{nrPlasmon}$  an plasmonischen Strukturen nicht gleich dem intrinsischen, nicht radiativen Kanal  $\gamma_{nr}$  ist, welcher in die Quanteneffizienz mit eingeht.



**Abbildung 2.9:** Schema der verschiedenen Zerfallskanäle eines Emitters nahe eines Metall-Drahtes. Übernommen und übersetzt aus [41].

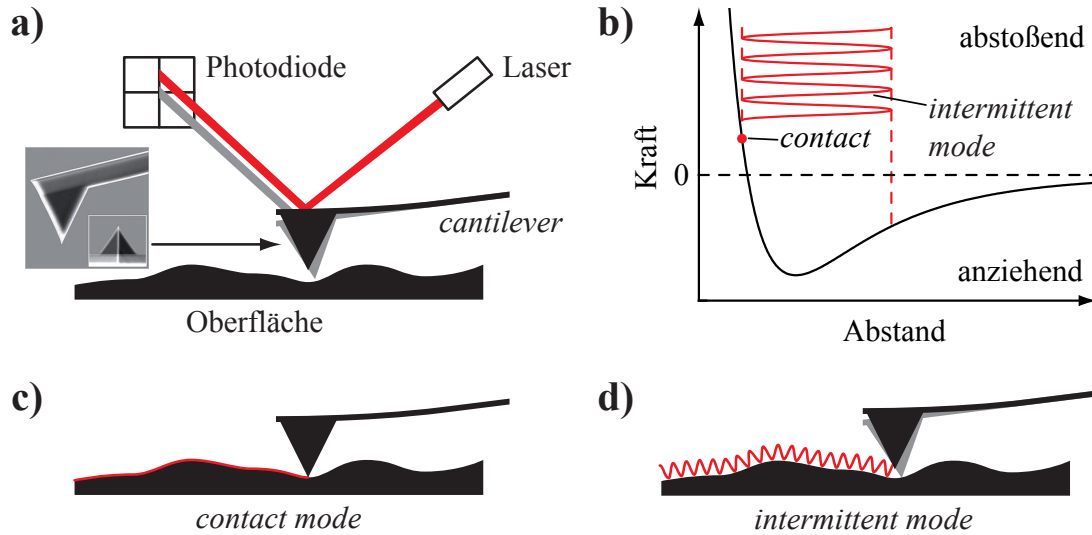


## 3 Messmethoden

Im nachfolgenden Kapitel werden die Messmethoden für die Realisierung eines 3D-Raster-Lebensdauer-Mikroskops mit einer Einzelphotonenquelle vorgestellt. Hierbei werden zuerst das Rasterkraftmikroskop und das Konfokalmikroskop vorgestellt, welche die beiden Kernkomponenten des experimentellen Aufbaus bilden. Anschließend wird die experimentelle Charakterisierung des Einzelphotonen-Emitters erläutert. Da, wie in Kap. 2.4 beschrieben, die LDOS von der Dipolorientierung des Emitters abhängig ist, wird in Kap. 3.2.2 eine experimentelle Methode zum Vermessen der Ausrichtung des Emitters vorgestellt. Anschließend erfolgt eine detaillierte Erläuterung des verwendeten Aufbaus und der Auswertung. In Kap. 3.4.1 wird der Prozess zur Fixierung eines Nanodiamanten an die Spitze eines Rasterkraftmikroskops und damit die Funktionalisierung des Emitters als Sonde erläutert.

### 3.1 Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (*engl. atomic force microscope, AFM*) [47] dient zur Vermessung der Topografie auf der Nanometerskala. Dabei wird mit Hilfe einer wenige Nanometer großen Spitze, die an einem dünnen Balken (*engl. cantilever*) befestigt ist, die Probe abgefahren (abgerastert). Die Spitze wird dabei mithilfe eines Piezoelements so nah an die Probe gebracht bis eine Wechselwirkung der Oberfläche mit der Spitze stattfindet. Die Wechselwirkung ergibt sich aus anziehenden Kräften, wie z.B. der Van-der-Waals-Kraft und abstoßenden, wie z.B. der Coloumb-Abstoßung der Kernladung. Die sich ergebende Kraft ist abhängig vom Abstand der Spitze zur Oberfläche und kann grob durch ein Lennard-Jones-Potential (siehe Abb 3.1 b) beschrieben werden [48]. Aufgrund der Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche verbiegt sich der *cantilever*, was mithilfe eines Lasers vermessen werden kann [49] (siehe Abb. 3.1 a)). Die Auslenkung des Lasers wird mit einer Photodiode vermessen und dient als Regelsignal für den Piezo, welcher



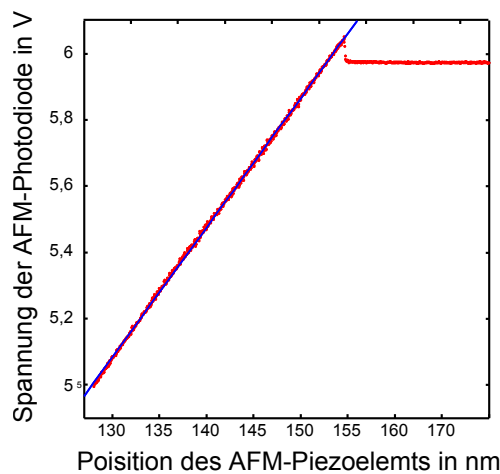
**Abbildung 3.1:** Schematische Skizze der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops (AFM). a) Detektion der Auslenkung des *cantilever* mithilfe eines Lasers. Der Einschub zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer AFM-Spitze. b) Qualitative Darstellung der zwischen Spitze und Oberfläche wirkenden Kraft durch das Leonard-Jones-Potential (schwarze Linie). In Rot sind die Regionen der benutzten Funktionsweisen eingezeichnet. c)-d) Schematische Skizze der beiden vorgestellten Funktionsweisen *contact mode/intermittent mode*. Übernommen und übersetzt aus [50].

die Höhe des *Cantilevers* bestimmt. Dabei kann das AFM sowohl im Kontaktmodus (*engl. contact mode*) als auch im intermittierenden Modus (*eng. intermittent mode*) betrieben werden. Im *contact mode* wird auf eine konstante Kraft geregelt. Das heißt, der Piezo der die Höhe regelt wird so nachgefahren, dass die Kraft und damit der Abstand zur Probe konstant bleibt. Im *intermittent mode* wird der Cantilever nahe seiner Resonanz in Schwingung versetzt. Durch die Wechselwirkung mit der Probe wird die Amplitude und die Phase der Schwingung verändert. Die Amplitude der Schwingung dient als Regelsignal für den Piezo, der die Höhe so verfährt, dass die Amplitude konstant bleibt. Der intermittierende Modus ist für Umgebungsbedingungen am wenigsten anfällig für Erschütterungen und beansprucht die Spitze am wenigsten. Daher wird dieser in nachfolgender Arbeit zur Aufnahme der AFM-Topografie verwendet. Mithilfe des *contact mode* ist es weiterhin möglich, die Umgebung mit der AFM-Spitze zu manipulieren. Dabei wird die verwendete Kraft, mit der die Spitze auf die Oberfläche drückt, groß genug gewählt um z.B. Nanopartikel zu verschieben [51] oder aufzupicken [19]. Mit einem AFM kann ein Höhenprofil mit sub-nm-Genauigkeit gemessen werden. Die Auflösung in der Ebene ist dagegen beschränkt durch die Form der AFM-Spitze. Das

resultierende Topografiebild setzt sich zusammen aus der Faltung der realen Topografie mit der Spitzenform. Die typische Breite einer AFM-Spitze beträgt circa 10 nm.

### 3.1.1 Kalibrierung der *Cantilever*-Schwingung

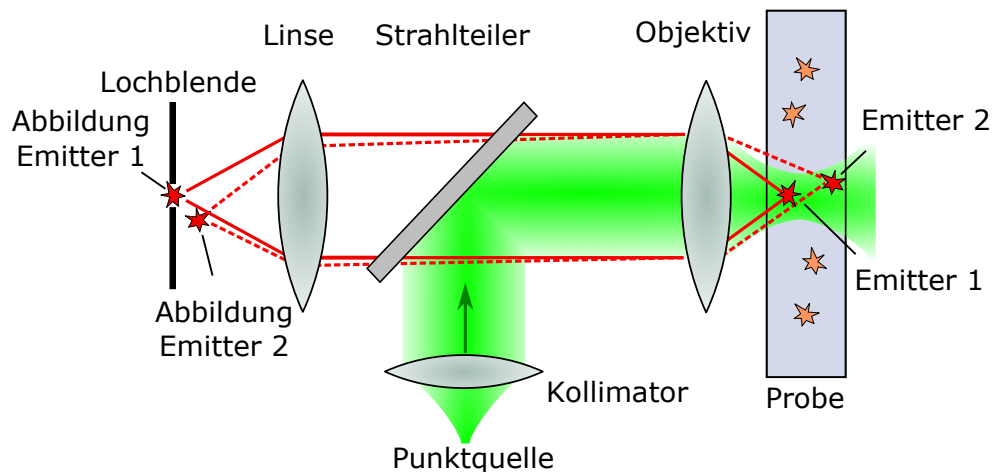
Für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit erläuterte Realisierung einer dreidimensionalen Rasterung benötigt man die Information über die Amplitude der AFM-Schwingung im *intermittent mode*. Diese Größe ist zunächst als Spannungswert angegeben, welcher proportional zur Auslenkung des Laserstrahls auf der Photodiode ist. Da zur späteren Verarbeitung der Höheninformation die Amplitude in Nanometern benötigt wird, ist eine Kalibrationsmessung erforderlich. Zur Kalibrationsmessung wird die AFM-Spitze im *intermittend mode* auf die Oberfläche gedrückt. Hierbei ergibt sich für große Schwingungsamplituden ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verfahren des Cantilevers und der Auslenkung auf der Photodiode, sobald die Spitze die Oberfläche erreicht [52]. Die Steigung liefert dabei den gewünschten Umrechnungsfaktor. In Abb.: 3.2 beträgt diese  $25,58 \frac{\text{nm}}{\text{V}}$ .



**Abbildung 3.2:** Verlauf des Spannungswertes der Photodiode ( $\propto$  Schwingungsamplitude) bei Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche im *intermittend mode* (rot). In Blau ist eine lineare Anpassung eingezeichnet. Die Amplitude bei der Annäherung an die Oberfläche steigt durch anziehende Kräfte der Oberfläche sprunghaft an. Durch weitere Annäherung an die Oberfläche erfolgt eine Verringerung der Schwingungsamplitude durch abstoßende Kräfte.

## 3.2 Konfokalmikroskop

Die Konfokalmikroskopie stellt eine Methode dar um sowohl die Auflösung, als auch das Signal-Rausch-Verhältnis in der Mikroskopie zu verbessern. Hierbei ist vor allem die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses entscheidend für die Detektion von Einzelphotonen-Emittern. Für den Aufbau eines Konfokalmikroskops wird das Anregungslicht vom detektierten Licht mithilfe eines Strahlteilers getrennt. In Detektion wird eine Lochblende so angeordnet, dass sich der Fokus der Anregung und der Abbildung konfokal überlagern. Die Auflösung wird in der Regel über die Punktspreitzfunktion (*engl. point spread function, PSF*) definiert. Sie beschreibt die Abbildung des Systems einer idealisierten Punktquelle. Im Fall des Konfokalmikroskop multiplizieren sich die beiden einzelnen Punktspreitzfunktionen für Detektion und Anregung. Als Ergebnis für das Gesamtsystem erhält man so eine höhere Auflösung. Weiterhin wird durch die Lochblende weit entferntes Hintergrundlicht blockiert. Das Prinzip eines Konfokalmikroskop ist in Abb. 3.3 schematisch skizziert. Im nachfolgenden Experiment wird das Prinzip der konfoka-

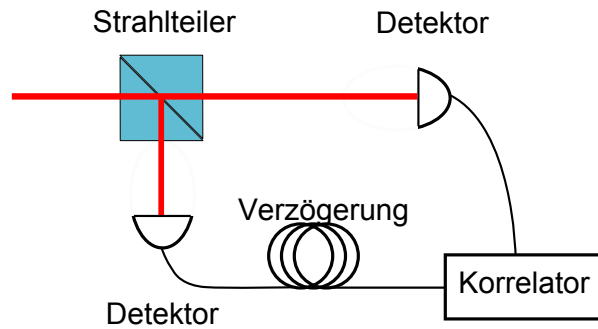


**Abbildung 3.3:** Schematische Skizze der Detektion in einem Konfokalmikroskop. Übernommen und übersetzt aus [32].

len Mikroskopie für die Laserrastermikroskopie angewendet. Dabei wird mit einem beugungslimitierten fokussierten Laserstrahl die Probe abgerastert. In Detektion wird mithilfe eines Filters das Laserlicht blockiert und die Rekonstruktion des von der Probe emittierten Fluoreszenzlichts ergibt das Bild. Weiterhin ist es möglich die Probe in verschiedenen Schärfeebenen abzurastern und so ein dreidimensionales Bild zu rekonstruieren.

### 3.2.1 Hanbury-Brown und Twiss Aufbau

Wie in Kap. 2.1 erläutert, bedient man sich zur Verifizierung eines Einzelemitters der Autokorelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$ . Um diese zu bestimmen, müssen die Zeitabstände von Photonenpaaren auf einer Zeitskala kleiner als der Lebensdauer des Emitters ermittelt werden. Ein Problem stellt hierbei die Totzeit der Einzelphotonendetektoren dar, die häufig größer als die Lebensdauer ist und damit eine direkte Messung verhindert. Um die Totzeit der Detektoren zu Umgehen verwendet man einen Hanbury-Brown und Twiss Aufbau [53]. Dieser besteht aus einem 50:50 Strahlteiler, zwei Detektoren und einer elektrischen Verzögerungsstrecke (siehe Abb. 3.4). Nachdem hierbei ein Detektor durch ein Photon ausgelöst wurde kann so der zweite Detektor das nachfolgende Ereigniss, innerhalb der Totzeit des ersten Detektors, vermessen. Dadurch ist eine Vermessung der Ankunftszeiten unterhalb der Totzeit der Detektoren möglich. Zum Nachweis der Einzelphotonenstatistik für das NV-Zentrum ist, bedingt durch Totzeit der verwendeten Lawinenphotodioden, ein solcher Aufbau notwendig.

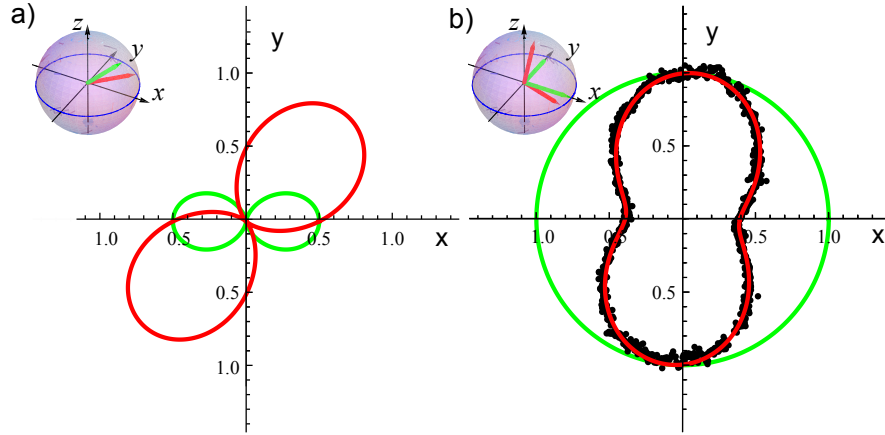


**Abbildung 3.4:** Schematische Skizze eines Hanbury-Brown und Twiss Aufbaus.

### 3.2.2 Polarisierte Anregung

Wie in Kap. 2.4 beschrieben ist die Änderung der Lebensdauer abhängig von der Dipolorientierung, weshalb diese Information von Bedeutung ist, um die LDOS quantitativ zu vermessen. Nachfolgend wird eine Methode vorgestellt, um die Dipolorientierung eines Emitters zu bestimmen. Dazu wird die Polarisation des linear polarisierten Anregungslichtes mithilfe einer  $\lambda/2$ -Platte gedreht. Wenn die Anregungsintensität kleiner als die Sättigungleistung ist, kann so der Azimutwinkel  $\phi$  der Dipolstellung bestimmt werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die Anregung maximal ist, wenn der linear polarisierte Anregungsstrahl parallel zum

Dipol steht. Die Anregung verringert sich bei einer Drehung der linearen Polarisation um den Azimutwinkel  $\phi$  mit  $\cos(\phi)^2$ . So kann der Azimutwinkel  $\phi$  eindeutig bestimmt werden. Zur Bestimmung des Polarwinkels  $\theta$  ist die Kenntnis der Intensität für eine bekannte Orientierung nötig. Diese wird benötigt um die Intensitätswerte richtig zu normieren, da nur so eine Bestimmung des Polarwinkels über die Intensität erfolgen kann. Experimentell ist dies nur dann zu realisieren, wenn der Emmitter eine freie Rotationsbewegung ausführt oder kontrolliert gedreht werden kann. Die Abhängigkeit der Intensität eines Dipol-Emitters von der Polarisation ist in Abb.3.2.2 a) für zwei exemplarische Dipolstellungen skizziert. Wie in Kap. 2.2 erwähnt, entspricht die räumliche Intensitätsverteilung der

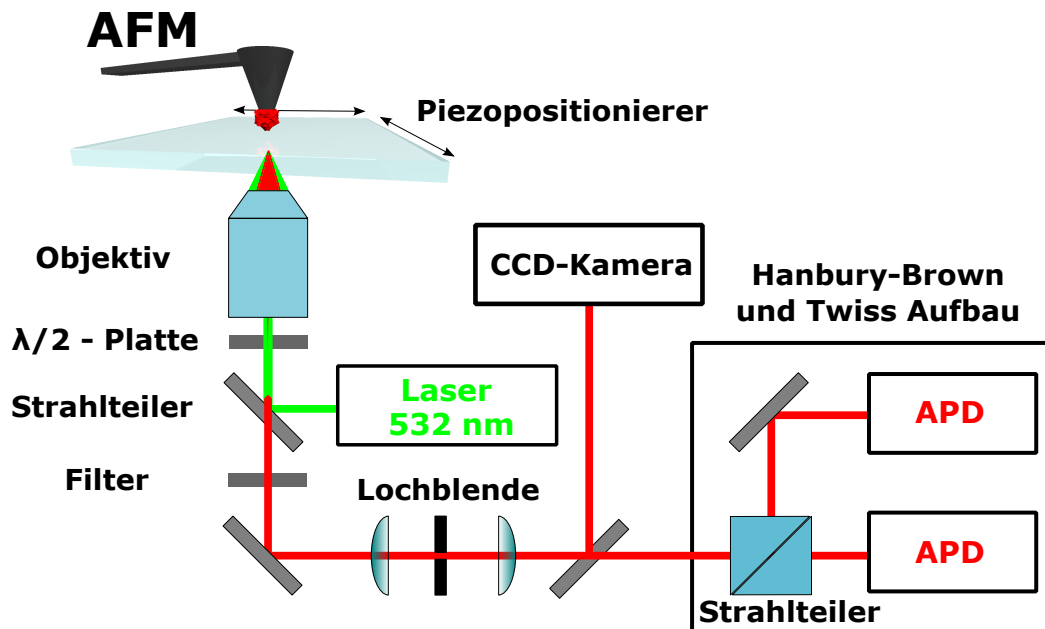


**Abbildung 3.5:** Polarkoordinatendarstellung der (gemessenen) normierten Intensität eines Emitters aufgetragen gegenüber dem Azimutwinkel  $\phi$  der linear polarisierten Anregung. Dabei wurden jeweils die sich ergebenden Intensitäten für zwei verschiedene Dipolstellungen dargestellt. a) Deutlich erkennt man einen Maximalwert der Intensität wenn die lineare polarisation des Anregungslichtes parallel zu der Dipolorientierung steht. Zudem erkennt man eine Änderung der Maximalen Intensität durch Veränderung des Polarwinkels  $\theta$ . b) Wie im NV-Zentrum vorliegend sind hier die Ergebnisse für zwei senkrecht zueinanderstehende Dipole abgebildet. In schwarz sind die Messergebnisse für ein  $NV^-$ -Zentrum mit der Anpassung in rot eingezeichnet. Für den Fall dass die beiden Dipole in der xy-Ebene liegen ergibt sich keine Modulation der Intensität (Grün).

von einem  $NV^-$ -Zustand abgestrahlten Fluoreszenz der zweier senkrecht zueinander orientierten Dipolstrahlern. Das resultierende Ergebnis für ein  $NV^-$ -Zentrum ist in Abb.3.5 b) dargestellt. Die angegebene Anpassung in rot lässt jedoch keinen Rückschluss auf die exakte Orientierung der beiden Dipole zu, da im Fall von zwei senkrecht zueinanderstehenden Dipolen verschiedene Orientierungen zu den selben Messwerten führen. Damit kann mit der hier vorgestellten Messmethoden für die Dipolorientierung des  $NV^-$ -Zentrums nur ein Lösungsraum ange-

geben werden. Weitere Informationen über die Dipolstellung können jedoch mit verschiedenen experimentellen Mitteln bestimmt werden. So kann die Symmetrieachse, welche senkrecht auf den beiden Dipolmomenten steht, über die Stärke der Zeeman-Aufspaltung mithilfe von ODMR (siehe Kap. 2.2) [54, 55] bestimmt werden. Weitere Informationen zur Dipolstellung können über die Abstrahlcharakteristik des Dipols gewonnen werden. Experimentell kann dies durch eine defokussierte Abbildung (*engl. defocused imaging*) [56] des Emitters ermittelt werden. In Kap. 4.2.2 wird eine weitere Methode zur Bestimmung des Polarwinkels vorgestellt.

### 3.3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.6:** Skizze des experimentellen Aufbaus. Dabei ist die aufgesammelte Fluoreszenz des Diamanten und der Diamant in rot eingezeichnet.

Der Aufbau besteht aus einem selbstgebauten invertierten konfokalen Mikroskop basierend auf einem Zeiss Mikroskop (Zeiss, Axiovert 200). Als Objektiv wurde für alle Messungen ein Öl-Immersionsobjektiv (UPlasnSA60XO, Olympus) mit einer numerischen Apertur von 1,35 verwendet. Die Probe befindet sich auf einem geregeltem Piezopositionierer (PXY 80 D12 SG, Piezosystem Jena), welcher mithilfe von LabView angesteuert wird. Zur Anregung wurde ein 532 nm fasergebundener gepulster Laser (LDH-P-FA-530, Picoquant) verwendet. Der Laserstrahl wird vor

dem Objektiv mit einer Teleskopoptik auf die Apertur des Objektivs aufgeweitet. Der Laser hat eine variable Wiederholungsrate von (1 MHz-80 MHz) und emittiert linear polarisiertes Licht. Zur Drehung der Anregungspolarisation befindet sich vor dem Mikroskop eine  $\lambda/2$  Platte, befestigt in einem drehbaren Halter. Die Detektion erfolgt wahlweise über eine Kamera oder über ein/zwei Lawinenphotodioden *engl. avalanche photodiode, APD* (SPCM-AQR-14, Perkin Elmer). Die APD's besitzen eine Totzeit von 50 ns und eine Quanteneffizienz von 65 % [57]. Vor der Detektion wird jeweils das Anregungslicht und der infrarote Laser, welcher zur Regelung des AFM's dient, heraus gefiltert. Die Photonenergebnisse werden durch zeitkorrelierte Einzelphotonenmessung (*engl. Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC*) mittels eines Zählmoduls (PicoHarp 300, Picoquant) mit Picosekunden-Auflösung aufgezeichnet. Das TCSPC-Modul dient zur Messung der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung sowie der Lebensdauer. Da das Modul nur zwei Eingänge mit Picosekunden-Auflösung besitzt, wurde zur Messung der Lebensdauer der Hanbury-Brown und Twiss Aufbau entfernt, um keine Signalverluste zu erhalten.

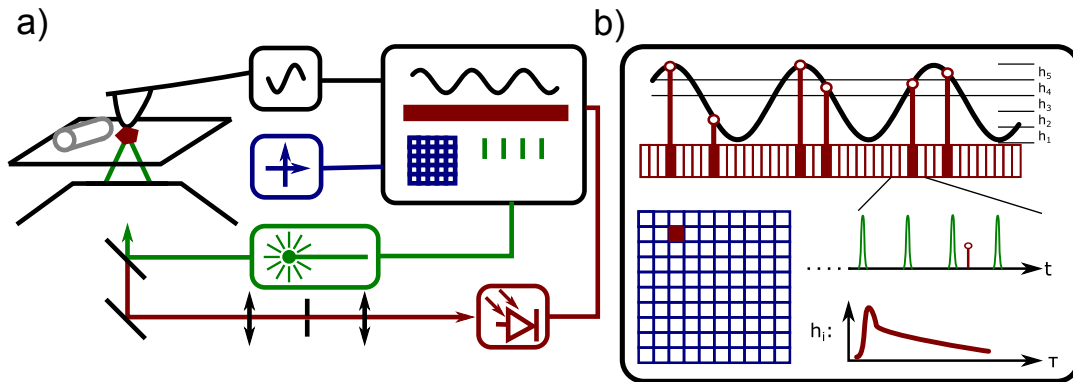
Das Rasterkraftmikroskop (NanoWizard, JPK Instruments) ist auf einem Positioniertisch (*Manual precision stage*, JPK Instruments) gehalten, mit welchem sowohl das AFM als auch die Probe mit Mikrometer-Genauigkeit positioniert werden können.

#### 3.3.1 Soft-/Hardware Steuerung

Zur Aufzeichnung der Daten wurde das TCSPC-Modul im *Time-Tagged Time-Resolved* (TTTR) Modus betrieben. In diesem Modus werden alle Photonenergebnisse in Picosekunden-Auflösung aufgezeichnet. Dabei wird ein Zähler für die Laserimpulse hochgezählt und der zeitliche Abstand zwischen Laseranregungsimpuls und Photonenergebnis aufgezeichnet. Weiterhin besitzt das TCSPC-Modul die Möglichkeit, bis zu vier Marker mit aufzuzeichnen. Die Marker dienen dabei als Referenz, um die Photonenergebnisse ihrer Raumkoordinate zuzuordnen. Die Ereignisse der Marker werden ebenfalls in der aufgezeichneten Datei hinterlegt und besitzen eine zeitliche Auflösung von 100 ns. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.7 schematisch skizziert. Für die Pixelmarkierung (blau) wurde mithilfe von Lab-View, welches die Rasterung ausführt, nach jedem Pixel und nach jeder Zeile ein Triggerimpuls als Marker ausgegeben. Um die Höhe (schwarz) aufzuzeichnen, wurde eine Elektronik entworfen. Diese besteht aus einem Verstärker, einem



Schmidt-Trigger und einem Frequenzteiler. Dabei wird die Sinus-Oszillation der angetriebenen AFM-Schwingung in ein Rechtecksignal gewandelt und deren Frequenz geteilt. Dies ist nötig, da der Marker Eingang des TCSPC-Moduls keine Frequenzen größer als 1 kHz verarbeiten kann. Da die Resonanzfrequenz der verwendeten *Cantilever* von 80 kHz bis 400 kHz variiert, wurde für alle nachfolgenden Messungen die Frequenz um den Faktor 4096 geteilt. Die AFM-Höhe wurde ebenfalls über einen Analog-Digital-Wandler in LabView aufgezeichnet.

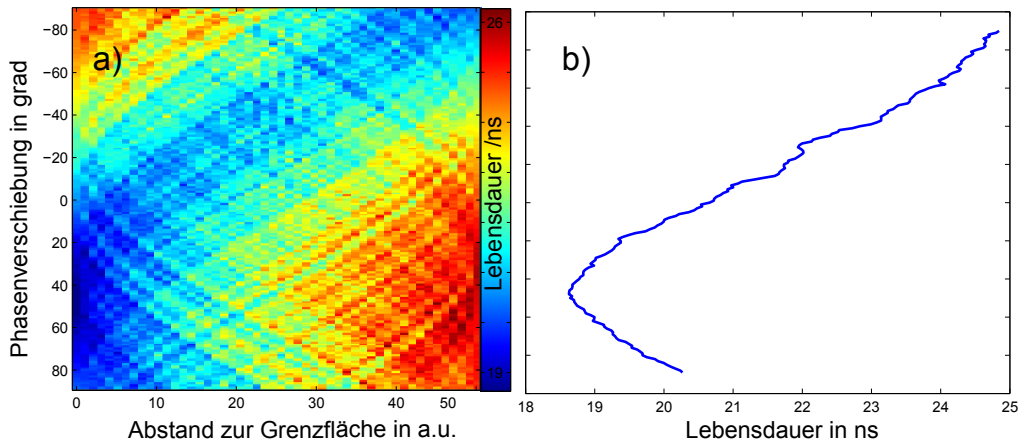


**Abbildung 3.7:** a) Schematische Skizze des Aufbaus mit den farblich kodierten Signalen: Laser-Puls (grün), Photonenergebnisse (rot), Zeilen-/Pixelmarker (blau) und Höheninformation (schwarz) b) Die Photonenergebnisse für einen bestimmten Pixel werden abhängig von ihrer Ankunftszeit der aktuellen Höhe der AFM-Spitze ( $h_i$ ) zugeordnet. Für jede Pixel-/Höhenkoordinate wird so ein Histogramm der zugehörigen Photonereignisse erstellt [58].

### 3.3.2 Auswertung der Daten

Die Auswertung der Daten erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden aufgrund der Größe der Dateien die aufgezeichneten Daten mithilfe eines selbstgeschriebenen Ansi-C-Programms ausgewertet. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Lebensdauer und die graphische Darstellung mithilfe von Matlab. Im TTTR Modus werden alle Photonen- und Marker-Ereignisse in absoluter Zeit hinterlegt. Mithilfe des Ansi-C-Programms werden die Photonenergebnisse anhand der Marker-Ereignisse ihrer Raumkoordinate zugeordnet. Für die Höhe wird hierbei anhand des erzeugten Pulses und des Faktors der Frequenzteilung die Sinus-Oszillation berechnet und die Photonenergebnisse anhand ihrer Ankunftszeit in die Höhen eingeordnet (siehe Abb. 3.7). Ausgegeben wird eine Datei, die für alle Raumkoordinaten das zugehörige Histogramm zur Bestimmung der Lebensdauer enthält. Mithilfe von Matlab werden anschließend die so erstellten Histogramme eingelesen

und ein mono-exponentieller Verlauf mithilfe des Levenberg-Marquardt Algorithmus an die Daten angepasst (siehe Abb. 4.3 c)). Aufgrund einer Phasenverschiebung der AFM-Schwingung zur treibenden Schwingung und einem von der Amplitude der Schwingung abhängigen Phasenversatz durch die Elektronik entspricht die gemessene Phase nicht zwingend der realen. Da wie in Kap. 2.4.1 beschrieben die Lebensdauer an der Oberfläche für den Emitter am kürzesten ist, konnte die Phasendifferenz, zwischen der gemessenen Phase und der realen Phase, für alle Datensätze bestimmt werden. Dazu wurden die ersten eintausend Photonenergebnisse für jeweils unterschiedliche Phasenverschiebungen ausgewertet. Eine solche Auswertung ist in Abb. 3.8 dargestellt, wobei das Minimum der Lebensdauer der realen Phase entspricht. Während einer Rasterung ändert sich die Phasenverschiebung dagegen nur minimal. Dies kann, während einer AFM-Rasterung, in der AFM Stofware ausgelesen werden und betrug für alle nachfolgenden Messungen nie mehr als 5 grad.



**Abbildung 3.8:** Phasenverschiebung der AFM-Schwingung zur treibenden Schwingung. a) Lebensdauer des Diamanten in Abhängigkeit von der Höhe für verschiedene Phasenverschiebungen. b) Detaillierte Ansicht der Auswertung aus a) für den untersten Kanal nahe der Oberfläche.

### 3.4 Nanodiamant als punktförmige Sonde

Die verwendete Nanodiamanten von (MSY 0-0,05 GAF, Microdiamant AG) sind in deionisiertem Wasser gelöst. Die Nanodiamanten besitzen eine Größe von ca. 30 nm, wobei circa 1% der Nanodiamanten ein NV-Zentrum besitzt [59]. Um die Nanodiamanten auf einem Deckglas zu deponieren wurde das Rotationsbeschichtungsverfahren (*engl. spin coating*) angewendet. Dies ist ein gängiges Verfahren zum Auftragen von dünnen Schichten. Dabei wird die Probe gedreht und ein Tropfen der Lösung auf die Probe gegeben. Die Probe wurde dabei mit dreitausend Umdrehungen pro Minute gedreht und ein 20  $\mu\text{l}$  Tropfen der Nanodiamanten Lösung auf die Probe gegeben. Die ursprüngliche Lösung wurde dabei soweit mit Wasser verdünnt bis eine geeignete Dichte an Diamanten auf dem Deckglas deponiert wurde (siehe Abb. 3.10).

Diamanten, die später als Sonde dienen sollen, wurden zuerst optisch charakterisiert um sicherzustellen, dass sie nur ein einzelnes NV-Zentrum besitzen. Dafür wurde zuerst die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung gemessen und anschließend die Lebensdauer. Dabei wurden sehr helle Diamanten mit einer langen Lebensdauer bevorzugt.

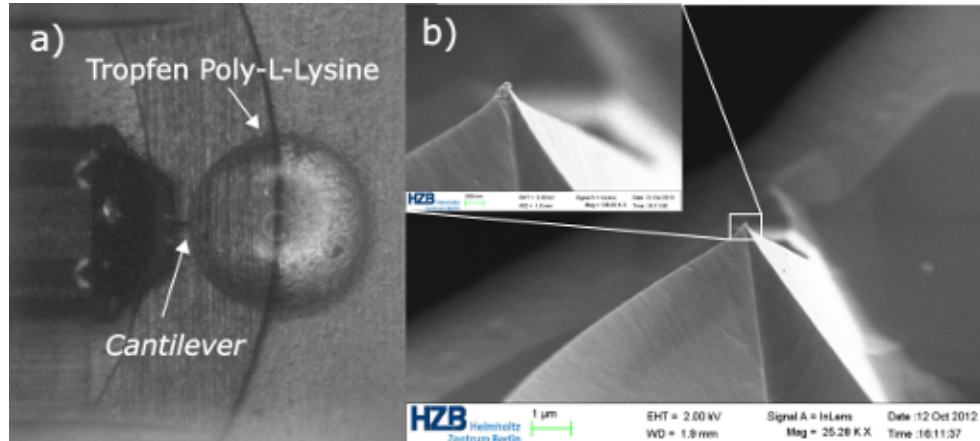
#### 3.4.1 Befestigen eines Nanodiamanten an AFM-Spitze

Zum Befestigen eines Nanodiamanten an der AFM-Spitze wurden verschiedene Klebstoffe ausprobiert u.a. Polymethylmethacrylat (PMMA), UV- und Zwei-Komponenten-Klebstoffe und Poly-L-Lysine. Dabei zeigte PMMA und Poly-L-Lysine die besten Eigenschaften. Mithilfe des UV-Klebstoffes und des Zwei-Komponenten Klebstoffes war es nicht möglich, einen Nanodiamanten aufzunehmen. Da jedoch diese Versuche ohne optische Kontrolle stattfanden, bleibt die Frage offen, ob der Nanodiamant nicht an der Spitze haften bleibt oder ob die AFM-Spitze bei der ersten AFM-Rasterung so viele Nanodiamanten aufnimmt, dass der Klebstoff durch diese abgeschirmt wird. Der Nachteil von PMMA liegt darin, dass der Diamant mit hoher Wahrscheinlichkeit während der späteren Rasterung von der Spitze abfällt. Poly-L-Lysine wurde zum Kleben von Nanodiamanten an eine optische Faser dagegen schon anderweitig erfolgreich verwendet [60].

Als AFM-Spitzen wurden Silizium-Spitzen (NSG0, NT-MDT) für den *intermittend contact* Modus verwendet. Diese Spitzen zeigten die geringste Eigenfluoreszenz. Für den Klebprozess wurde ein Tropfen Poly-L-Lysine auf einem Deckglas prä-

pariert und mithilfe eines Mikrometer-Positionierers der Cantilever kontrolliert in den Tropfen verfahren (siehe Abb. 3.9). Dieser Vorgang wurde mithilfe eines Mikroskop mit großem Arbeitsabstand von oben durch das AFM beobachtet (siehe Abb. 3.9 a).

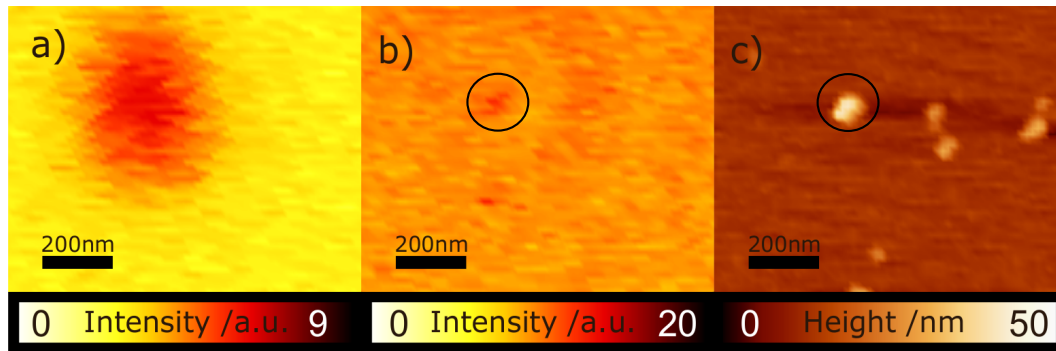
Anschließend wurde die AFM-Spitze über dem optischen Fokus positioniert. Dies



**Abbildung 3.9:** Funktionalisierung einer AFM-Spitze a) Mikroskopische Aufnahme des *Cantilevers* in einem Poly-L-Lysine Tropfen. b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme der verwendeten AFM-Spitze nach dem Klebeprozess. Abbildung wurde erstellt von Max Schoengen. Angeklebte Nanopartikel sind an der Spitze deutlich zu erkennen, auch wenn der Materialkontrast zu gering ist, um den Diamanten zu identifizieren.

ist notwendig, um den optisch charakterisierten Diamanten auszuwählen und um später den Diamanten an der Spitze optisch zu kontrollieren. Über den optischen Schatten, den der *Cantilever* wirft, kann die Position der Spitze über dem Fokus mit einer Genauigkeit von ca. 10 µm bestimmt werden. Anschließend wird die Spitze der Oberfläche angenähert und eine AFM-Rasterung ausgeführt, wobei der vor-charakterisierte Nanodiamant aus dem optischen Fokus genommen wird. Da die Spitze leicht fluoresziert, erhält man wie in Abb. 3.10 verdeutlicht die Position der Spitze, wenn sie sich im optischen Fokus befindet. Da sich herausgestellt hat, dass bei diesem Vorgang schon Diamanten an der Spitze aufgesammelt werden können, wurde die erste Rasterung zum Auffinden der Spitzen-Fluoreszenz ohne Kontakt zum Deckglas und ohne AFM-Regelung vollzogen. Dabei wird die Spitze circa 4 µm über die Oberfläche verfahren. Fährt man die Höhe des optischen Fokus nach, so kann man die Position des Fokus bestimmen, ohne dass die AFM-Spitze die Probe berührt (siehe Abb. 3.10 a)). Anschließend verfährt man mithilfe des Proben-Piezopositionierers den vorcharakterisierten Nanodiamanten wieder in den optischen Fokus und vollzieht eine weitere AFM-Rasterung. Hier-

bei erhält man die in Abb. 3.10 b)-c) skizzierte Messung. Man erkennt in der Nähe des Diamanten ein schwach ausgeprägtes Artefakt im Intensitätsbild. Diese Artefakte treten durch die Präsenz der AFM-Spitze in der Nähe des NV-Zentrums auf und werden in Kap. 4.1 detailliert behandelt. Nachdem der Diamant als ein NV-Zentrum beinhaltend identifiziert wurde, wird dieser aufgepickt. Dazu wird die Spitze im *contact mode* auf den Diamanten gedrückt bis er an der Spitze haften bleibt [19].



**Abbildung 3.10:** a) Fluoreszenz der AFM-Spitze bei einer AFM-Rasterung über den Laser-Fokus. b) Fluoreszenz von Diamant und AFM-Spitze während der AFM-Rasterung mit der dazugehörigen Topografie in c). Die Position des Diamanten ist durch einen schwarzen Kreis gekennzeichnet.



## 4 Experimentelle Ergebnisse

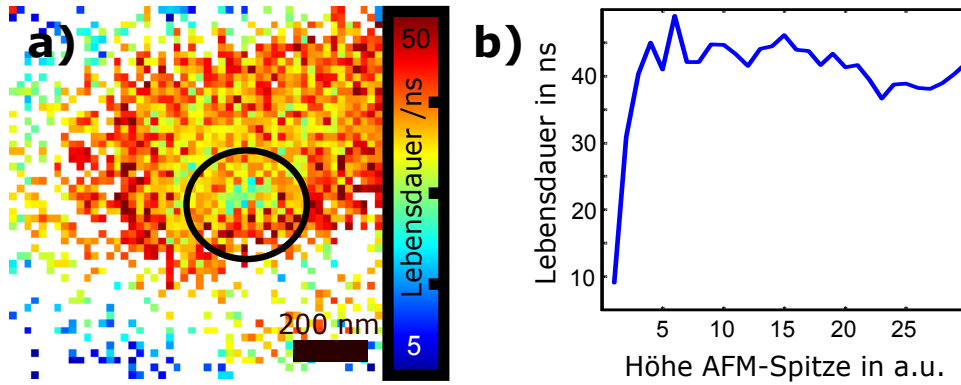
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Raster-Lebensdauer-Mikroskopie mit einem Einzelemitter als Sonde vorgestellt. Dabei wurde als ein prototypisches Testexperiment in Abschnitt 4.3.1 die Lebensdauer entlang eines Silber-Nanodrahtes und einer Gold-Kugel dreidimensional vermessen. Zuvor wurde in Abschnitt 4.2 das NV-Zentrum mittels verschiedener experimenteller Methoden an der AFM-Spitze charakterisiert. In Abschnitt 4.1 erfolgt zunächst die Rasterung einer Diamantprobe ohne Nanodiamanten an der AFM-Spitze.

### 4.1 Einfluss der AFM-Spitze auf den Nanodiamanten

In dem nachfolgenden Abschnitt wird eine räumliche Rasterung und Korrelation der Messung der Lebensdauer an jedem Raumpunkt vorgestellt, ohne dass die Spitze mit einem Diamanten als Sonde funktionalisiert wurde. Dies wurde vornehmlich vorgenommen, um die selbst entwickelte Elektronik und die Auswertung der Daten zu testen. Dennoch ergeben sich auch hier interessante Ergebnisse. Für die Messung wurde die AFM-Spitze im optischen Fokus gehalten während sich die Probe verfährt. Als Probe wurde ein Deckglas mit Nanodiamanten verwendet (siehe Kap. 3.4). In Abb. 4.1 a) ist das Ergebnis der Rasterung über einem Diamanten mit NV-Zentrum aufgetragen. Dabei wurde der Bereich in welchem die Standardabweichung für die Anpassung der Lebensdauer größer als 7 ns ist weiß eingefärbt. Deutlich zu erkennen ist auch eine Verringerung der Lebensdauer an der Position des Diamanten, welche durch eine schwarze Umrandung hervorgehoben wird. Diese wird durch eine Veränderung der LDOS durch die AFM-Spitze hervorgerufen. Um den Effekt zu erhöhen wurden für diese Messung eine Spitze mit einer Metall-Beschichtung (Ti-Pt, MicroMash) verwendet. Die aufgenommenen Daten wurden in vier verschiedene Höhen eingeteilt, wobei die in Abb. 4.1 a) dargestellte Messung das unterste Viertel repräsentiert. Eine Änderung der Lebensdauer an der Position

des NV-Zentrums ist nur für das untere Viertel zu erkennen. In Abb. 4.1 b) ist die Lebensdauer in Abhängigkeit von dem Abstand der Spitze zum Diamanten aufgetragen. Dabei wurde die AFM-Spitze über den Diamanten gefahren und die Höhe der Sonde anhand der AFM-Schwingung moduliert. Hierbei ist eine Verringerung der Lebensdauer durch die AFM-Spitze um den Faktor 4,2 zu erkennen.

Mithilfe dieser Messung ist es möglich, sowohl die Änderung der LDOS durch die



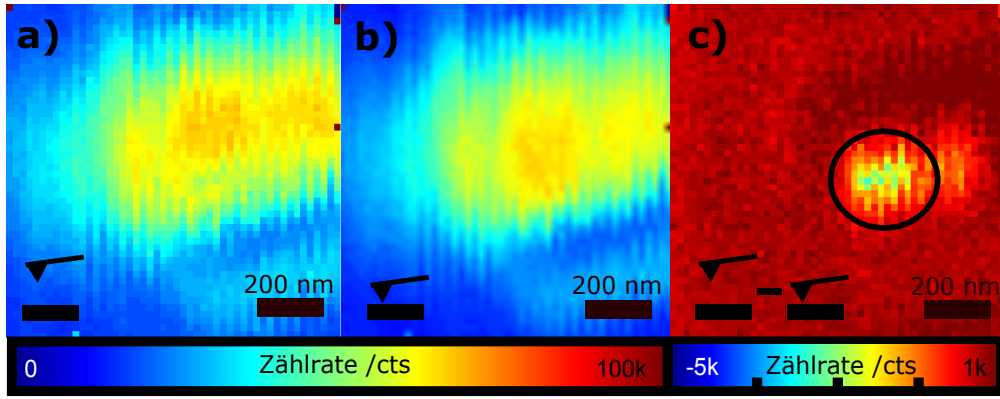
**Abbildung 4.1:** a) Ergebnis der Lebensdauer für die Rasterung einer Diamant-Probe mit einer Metall-AFM-Spitze im optischen Fokus. Die Position des Diamanten wird durch den schwarzen Kreis hervorgehoben. b) Lebensdauer des NV-Zentrums abhängig von der Höhenpoition der AFM-Spitze über dem Nanodiamanten.

AFM-Spitze zu vermessen, als auch eine Auflösung unter dem optischen Beugungs-limit zu erzielen. Eine solche Erhöhung der Auflösung mithilfe einer Metall-Spitze wurde erstmals 1984 von Pohl et. al. [61] realisiert.

Die Reduzierung der Lebensdauer an NV-Zentren wurde unabhängig von dieser Arbeit kürzlich von Yung Hui et. al. [62] und Beams et. al. [63] veröffentlicht. Im Gegensatz zu den dort veröffentlichten Messungen wurde in dieser Arbeit jedoch ebenso die Höheninformation aufgezeichnet.

Über die Information der Höhe ergibt sich weiterhin die Möglichkeit den Kontrast des Effektes für die Intensität zu erhöhen. Dies ist in Abb. 4.2 verdeutlicht. Dafür wird die Differenz der Fluoreszenzrate aus dem untersten Viertel (Abb. 4.2 a)) und dem obersten Viertel (Abb. 4.2 b)) gebildet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.2 c) dargestellt. Diese Methode wurde ebenso von Mangum et. al. vorgestellt [64].



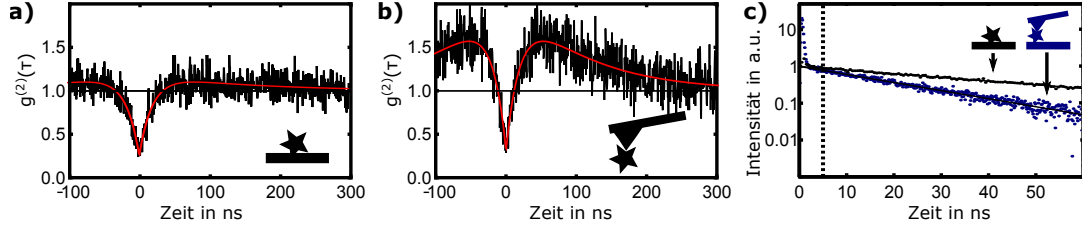


**Abbildung 4.2:** Fluoreszenz des NV-Zentrums für eine Rasterung der Probe mit AFM-Spitze fixiert im optischen Fokus. Die AFM-Spitze befindet sich für a) im unteren Viertel ihrer Schwingung und für b) im oberen Viertel. c) Zeigt die Differenz von a) und b).

## 4.2 Charakterisierung des Einzelphotonen-Emitters

### 4.2.1 Photonenstatistik und Lebensdauer

Wie in der Einleitung beschrieben, soll für die nachfolgende Experimente ein einzelnes NV-Zentrum als Sonde verwendet werden. Dazu wurde sowohl vor dem Klebprozess als auch danach der Einzelphotonennachweis anhand einer Autokorrelationsmessung erbracht. Diese Messungen sind für beide Situationen in Abb. 4.3 a) und b) dargestellt. Eine Anpassung an den theoretischen Verlauf (siehe Kap. 2.3) ergibt  $g^{(2)}(0) = 0.25$  für den Diamanten auf der Oberfläche und  $g^{(2)}(0) = 0.31$  für den selben Diamanten an der AFM-Spitze. Die Erhöhung des  $g^{(2)}(0)$ -Wertes resultiert aus der Erhöhung des Untergrundes welcher sich durch die Fluoreszenz der Spitze erhöht. Das in Abb. 4.3 b) deutlich zu erkennende *bunching*-Verhalten resultiert aus dem metastabilen Niveau des NV-Zentrums (siehe Kap. 2.3). Für die Anpassung der Lebensdauer (siehe Abb. 4.3 c) ) wurden die Photonenergebnisse unterhalb von 5 ns nicht berücksichtigt. Anhand der in Abb. 4.3 c) blau eingezeichneten Messwerten erkennt man, dass ein zusätzlicher Zerfall mit kurzer Lebensdauer existiert, welcher von der Fluoreszenz der Spitze stammt. Somit stellt diese Filterung eine Methode dar, um die unerwünschte Fluoreszenz der AFM-Spitze für die Auswertung zu unterdrücken. Aufgrund des Einflusses der AFM-Spitze verändert der Diamant sowohl sein Verhalten in Bezug auf die Photonenstatistik, als auch in Bezug auf seine Lebensdauer (siehe Abb. 4.3). Die Lebensdauer ändert



**Abbildung 4.3:** a) Autokorrelationsmessung für das verwendete NV-Zentrum auf der Oberfläche. b) Autoorrelationsmessung des NV-Zentrum nachdem der Nanodiamant an die Spitze geklebt wurde. c) Lebensdauer des Nanodiamanten auf dem Deckglas (schwarz) und nach dem Klebeprozess (blau). Die gestrichelte Linie bei 5 ns deutet die Trennlinie an, ab der die Daten für den Lebensdauer-Anpassung verwendet wurden.

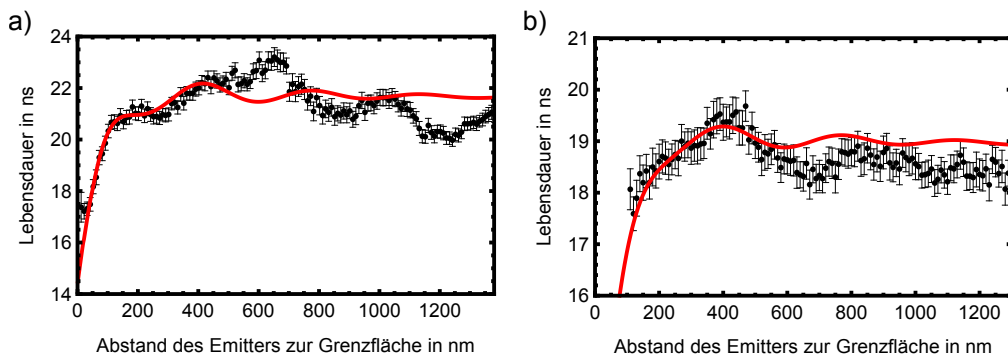
sich wegen der veränderten dielektrischen Umgebung durch die Spitze und der damit einhergehenden Änderung der LDOS. Dabei verkürzt sich die Lebensdauer von  $\tau = 46,3 \text{ ns}$  auf dem Deckglas auf  $\tau = 19,8 \text{ ns}$  an der Spitze. Eine Änderung der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung kann durch mehrere Faktoren erfolgen da die Lebensdauer, die Anregungsleistung und die Übergangsrate in den metastabilen Zustand den Verlauf ändern. Für die beide Korrelationsmessungen in Abb.4.3 a) und b) wurde der Anregungslaser bei gleicher Leistung betrieben. Dennoch ist eine Erhöhung der Anregungsleistung denkbar, da die AFM-Spitze eine lokale Felderhöhung erzeugen kann [46]. Da für die Anregung linear polarisiertes Licht verwendet wurde, kann durch Drehung des Nanodiamanten beim Klebeprozess die Projektion auf die Dipol-Achsen verändert werden (siehe Kap.3.2.2), was ebenso zu einer Erhöhung der effektiven Anregungsleistung führt. Weiterhin verändert eine Änderung der chemischen Umgebung des Nanodiamanten die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Zustände  $NV^0$  und  $NV^-$  [65]. Dies hat ebenso einen Einfluss auf die Form der Korrelationsfunktion, da es sich bei dem  $NV^0$  um ein reines Zwei-Niveau System ohne metastabilen Zustand handelt.

Für den hier charakterisierten Diamanten ergab sich eine Erhöhung der Fluoreszenzrate nach dem Klebeprozess. Diese betrug auf dem Deckglas  $100 \frac{kct}{s}$  und  $200 \frac{kct}{s}$  an der Spitze bei einer Wiederholungsrate von 10 MHz des Anregungslasers. Da für beide Situationen kein Sättigungsverlauf gemessen wurde, kann nur vermutet werden, dass ebenso ein Antennen-Effekt auf Grund der Spitze und dadurch eine höhere Aufsammeleffizienz vorlag [66]. Für die verschiedenen Diamanten, welche im Laufe diese Arbeit an eine AFM-Spitze geklebt wurden, ergibt sich jedoch kein festgelegtes Verhalten. So kann sich im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Fall sowohl die Lebensdauer nicht oder nur wenig ändern, als auch die anschließend

aufgesammelte Intensität verringern oder erhöhen.

### 4.2.2 Verhalten bei Annäherung an eine Oberfläche

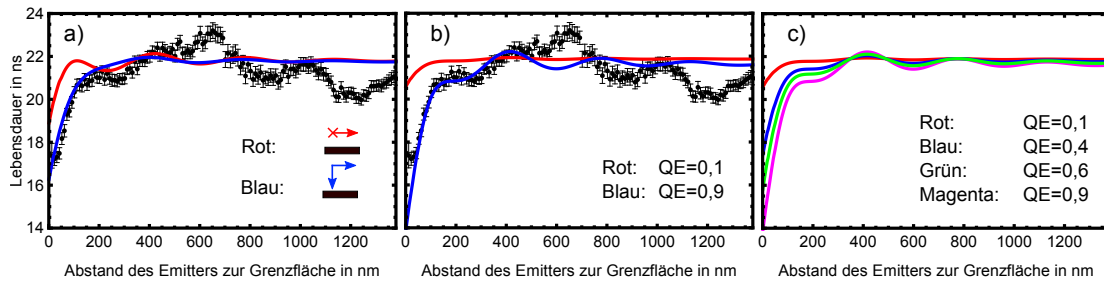
Für eine quantitative Messung der LDOS ist es nötig die Quanteneffizienz, die Dipolorientierung und den Abstand des NV-Zentrums zur Oberfläche zu kennen. Nachfolgend wird eine Methode vorgestellt, mit welcher es prinzipiell möglich ist, diese Größen zu Vermessen. Hierbei wurde die Spitze mit NV-Zentrum im *intermittend mode* einem Deckglas angenähert. Dafür wurde ein LabView Programm geschrieben, welches das AFM-Piezoelement auf die Oberfläche verfährt, bis die Amplitude der Schwingung kleiner als ein Schwellwert ist und somit die Spitze die Oberfläche erreicht hat. Auch hier wurde, wie in Kap.3.3 beschrieben, die Höheninformationen der AFM-Spitze mit aufgezeichnet. Es ist zu beachten, dass in der Nähe der Oberfläche eine Phasenverschiebung der Schwingung auftreten kann. Diese wurde für die nachfolgenden experimentellen Daten nicht registriert, weshalb die Ergebnisse nahe der Oberfläche ( $z < 25$  nm) diesen systematischen Fehler beinhalten. In Abb.4.4 sind die Messergebnisse für zwei unterschiedliche einzelne NV-Zentren dargestellt. Dabei wurde der in Kap.2.4.1 besprochene theoretische Verlauf angenähert. Die Quanteneffizienz QE, die Dipolorientierung, der Abstand des NV-Zentrums zur Grenzfläche und die Wellenlänge des Emitters gehen in die Theorie ein. Das breite Emissionsspektrum wurde für beide NV-Zentren durch eine Normal-Verteilung angenähert. Die Normal-Verteilung hat dabei ihren Mittelpunkt bei 700 nm und eine Standartabweichung von 50 nm. Das Deckglas besteht aus Borosilikatglas (BK7) und besitzt demnach einen Brechungsindex von ( $n=1.5$ ). Wie in Abb.4.4 zu erkennen, stimmen die signifikanten Merkmale der



**Abbildung 4.4:** Lebensdauer des Diamanten bei Annäherung an die Oberfläche (schwarz). Theoretischer Verlauf nach Kap.2.4.1 (rot).

Messergebnisse gut mit der Theorie überein. So verringert sich die Lebensdauer nahe der Oberfläche und weiter entfernt ist eine Oszillation der Lebensdauer erkennbar. Dagegen stimmt der exakte Verlauf und die Frequenz der Oszillation mit der Theorie nicht überein. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Theorie nicht die Präsenz einer AFM-Siliziumspitze annimmt. Daher ist die Theorie nur eine Näherung für eine idealisierte Situation. In Abb. 4.4 b) wurde ein Abstand von NV-Zentrum zu Oberfläche von 100 nm angenommen, um den theoretischen Verlauf mit den Messergebnissen zu überlagern. Dieser Wert kann dadurch erklärt werden, dass der Diamant nicht auf dem höchsten Punkt der AFM-Spitze fixiert wurde, sondern an der Seite. Damit ist es mit dieser Methode prinzipiell sehr gut möglich festzustellen, wo sich ein NV-Zentrum in einem an die Spitze geklebten Diamanten genau befindet. Um darzustellen, wie sich Änderungen der Parameter in der theoretischen Funktion auswirken, wurden diese in Abb. 4.5 variiert.

Wie zu erwarten, verändert die Quanteneffizienz des Emitters die Amplitude der



**Abbildung 4.5:** Variation der einzelnen Parameter in der Theorie. a) Maximalwerte der Dipolorientierung. b)-c) Variation der Quanteneffizienz.

Schwingung, da die LDOS nur den strahlenden Anteil moduliert. Weiterhin ist in Abb. 4.5 a) zu erkennen, dass auch die Dipolorientierung die Amplitude der Schwingung beeinflusst. Dies erschwert die genaue Bestimmung der Quanteneffizienz. Die Orientierung der Dipole kann jedoch, wie in Kap. 3.2.2 diskutiert, bestimmt werden. Für die polarisierte Anregung und defokussierte Abbildung kann es jedoch zu experimentellen Schwierigkeiten aufgrund der AFM-Spitze kommen. Für die Abstrahlcharakteristik kann die AFM-Spitze als optische Antenne wirken [5] und so die Abbildung im Fernfeld verändern. Weiterhin wird die polarisierte Anregung verfälscht, wenn die LDOS der Spitze in der xy-Ebene asymmetrisch ist. Durch eine Anpassung der Theorie an die experimentelle Situation insbesondere einer Modellierung der AFM-Spitze könnte eine Verbesserung der Ergebnisse erzielt werden. Dabei ist jedoch offen wie stark die exakte geometrische Form und

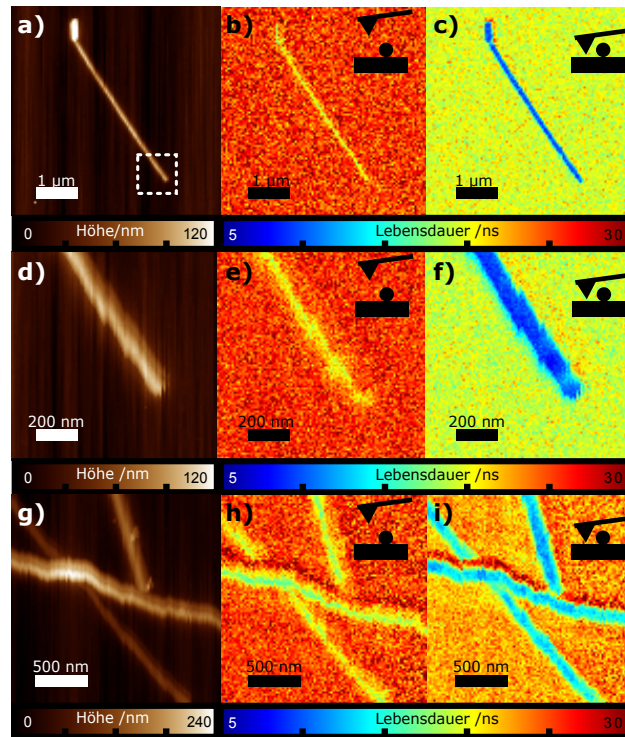
die Position des NV-Zentrums relativ zur Spitze eine Rolle spielen.

## 4.3 Dreidimensionale Rasterabbildung der Lebensdauer

### 4.3.1 Lebensdauer an Silber-Nanodrähten

In diesem Kapitel wird die LDOS nahe eines Silber-Nanodrahtes untersucht. Dies ist ein typisches Modellsystem für die Untersuchung plasmonischer Kopplung. Die Kopplung eines Einzelphotonen-Emitters, z.B. mithilfe von NV-Zentren [67, 68, 69] oder Quantenpunkten [70], an einen Silberdraht wurde schon in verschiedenen Veröffentlichungen gezeigt. Dabei erhöht sich die LDOS durch zusätzliche plasmonische Zerfallskanäle [46]. Der Nanodraht dient weiterhin als Plasmonenleiter.

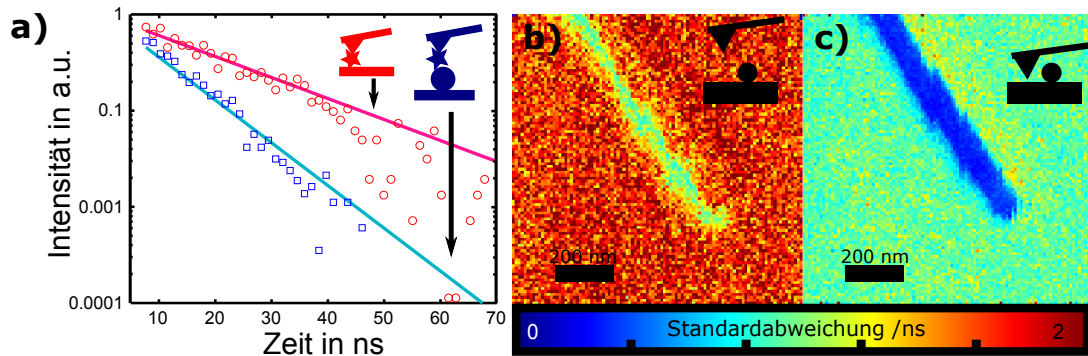
Die hier verwendete Silber-Nanodrähte (Silver Wire, PlasmaChem GmbH) besit-



**Abbildung 4.6:** AFM-Topografie (linke Spalte) und Lebensdauer-Abbildungen (mittlere und rechte Spalte) a) AFM-Topografie eines Silber-Nanodrahtes mit ca. 100 nm Durchmesser. b) Abbildung der Diamant Lebensdauer im obersten Viertel der AFM-Schwingung. c) Abbildung der Diamant Lebensdauer im untersten Viertel der AFM-Schwingung. d)-f) Detaillierte Rasterung des in a) ange deuteten weiß gestrichelten Rechtecks. g)-i) Datensätze eines Draht-Netzwerkes [58].

zen einen Durchmesser von  $100 \pm 20$  nm. Die Nanodrähte wurden in einer Lösung aus 100 mg Polyvinylpyrrolidone (PVP) und 5 ml Methanol gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf ein Deckglas mittels Rotationsbeschichtung (siehe Kap. 3.4) aufgetragen. Zur Präparation der Probe wurde die Lösung mithilfe von Methanol so weit verdünnt, bis eine angemessene Dichte an Nano-Drähten auf der Oberfläche deponiert war.

Das erste Beispiel der vorgestellten Raster-Lebensdauer-Mikroskopie mit einem einzelnen Emitter als Sonde ist in Abb. 4.6 a) dargestellt. Dabei wurden für die Anpassung der Lebensdauer in Abb. 4.6 a) nur die Photonenergebnisse genommen, welche im obersten Viertel der AFM-Schwingung stattfanden, wogegen in Abb. 4.6 c) die Photonenergebnisse aus dem untersten Viertel herangezogen wurden. Wie in Kap. 2.4.1 besprochen, zeigt sich auch hier ein signifikanter Unterschied in der Lebensdauer auf Grund der veränderten LDOS durch das Deckglas. Weiterhin zeigt sich eine Verkürzung der Lebensdauer um den Faktor 3,5 in der Nähe des Drahtes gegenüber dem Nanodiamanten über dem Deckglas. In Abb. 4.7 a) sind die Histogramm-Daten, die zur Anpassung der Lebensdauer dienen, für zwei exemplarische Punkte aufgetragen. Um die Messpunkte besser darzustellen, wurde nach der Anpassung über zehn Datenpunkte gemittelt. Die resultierende Standardabweichung der Lebensdauer-Anpassung ist in Abb. 4.7 b)-c) aufgetragen. Man erkennt, dass für eine kürzere Lebensdauer der Fehler der Anpassung geringer wird.

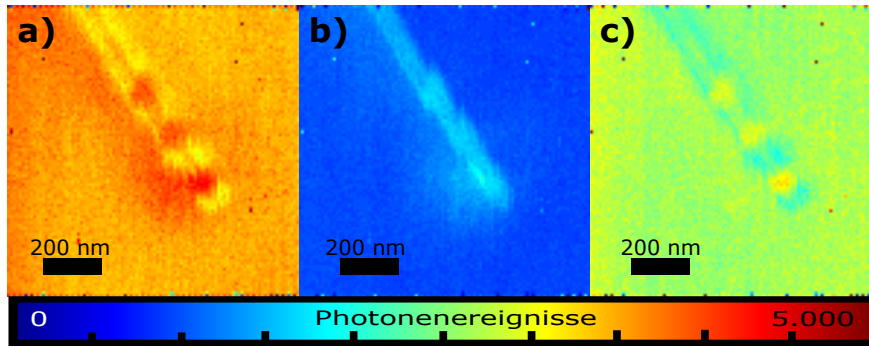


**Abbildung 4.7:** a) Anpassung der Lebensdauer über dem Draht (rot) und auf dem Deckglas (blau). b) Standardabweichung der Anpassung für das obere Viertel der AFM-Schwingung. c) Standardabweichung der Anpassung für das untere Viertel der Schwingung.

### 4.3.2 Intensität an Silber-Nanodrähten

Die Intensität lässt sich ebenfalls anhand der Daten ermitteln und so ein Rasterfluoreszenzbild rekonstruieren. Diese ist in Abb. 4.8 für drei unterschiedliche Bereiche dargestellt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Intensität in Photonenereignisse pro Pixel-Koordinate angegeben ist. Für diese Messung betrug die Integrationszeit pro Pixel 100 ms. Zur Umrechnung der Photonenereignisse muss beachtet werden, dass die Aufenthaltszeit pro Raumpunkt des Nanodiamanten an der AFM-Spitze nicht linear mit der Höhe skaliert. Für eine Einteilung in vier Höhendiskretisierungen beträgt der Normierungsfaktor 0,33 für oberstes und unterstes Viertel der Schwingung. Damit beträgt die Integrationszeit 33 ms, was einer Zählrate von circa  $106 \frac{\text{kcts}}{\text{s}}$  entspricht. Dies ist in etwa die halbe Zählrate aus Kap. 4.2.1, da für diese Messung der Hanbury-Brown und Twiss Aufbau nicht entfernt wurde (siehe Kap. 3.3).

In Abb. 4.8 b) wurden nur die Photonenereignisse, welche sich unterhalb einer



**Abbildung 4.8:** a) Gesamte Anzahl der Photonenereignisse innerhalb der Periode der gepulsten Laseranregung  $T = 100 \text{ ns}$ . b) Anzahl der Photonen unterhalb von  $5 \text{ ns}$ , welche im wesentlichen die Fluoreszenz des Silber-Drahtes repräsentiert. c) Intensität der Diamantfluoreszenz ermittelt gemäß Gl. 4.1

Zeitdifferenz von  $5 \text{ ns}$  ereignen, aufgetragen. Diese werden, wie in Kap. 4.2.1 beschrieben, zur Anpassung der Lebensdauer nicht berücksichtigt. Man erkennt in der Abbildung deutlich die kurzlebige Fluoreszenz des Silber-Drahtes. Durch die zeitliche Filterung der aufgesammelten Photonen entspricht die für die Anpassung der Lebensdauer verwendeten Fluoreszenzrate des Diamanten nicht der realen. Um dennoch Zugang zu der realen Diamantfluoreszenz  $R_{\text{Diamant}}$  zu erhalten, wurde diese anhand des Integrals über die Anpassung eines exponentiellen Zerfalls

wie folgt berechnet:

$$R_{Diamant} = \frac{1}{\Delta T} \int_0^T A e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{1}{\Delta T} A \tau (1 - e^{-\frac{T}{\tau}}). \quad (4.1)$$

Mit dem Messintervall  $T = 100$  ns für die Histogramm-Daten, welche der Wiederholungsrate des Lasers entspricht, und der Auflösung  $\Delta T = 0,128$  ns der Daten-Kanäle. Die Amplitude  $A$  und die Lebensdauer  $\tau$  wurden aus der Lebensdauer-Anpassung (Abb. 4.6) übernommen. Daraus folgt ein Untergrund über dem Deckglas von ca. 20%.

Theoretisch ergibt sich die Möglichkeit über die Intensität die Änderung der nicht strahlenden Rate  $\gamma_{nrad} = \gamma_{Plasmon} + \gamma_{nrPlasmon}$  über dem Draht zu bestimmen, wobei nachfolgend von einer intrinsischen Quanteneffizienz von eins ausgegangen wird. In Sättigung ist die Fluoreszenzrate des Diamanten für den Fall, dass die Wiederholungsrate des Lasers ( $T=100$  ns) kleiner der Lebensdauer ( $12-40$  ns) ist, gegeben durch:

$$R_{Diamant} \approx \frac{1}{T_{Repetition}} \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{nrad}} \phi \quad (4.2)$$

Dabei wird angenommen, dass jeder Laserimpuls in hinreichend kurzer Zeit das angeregte Energieniveau bevölkert, welches wiederum innerhalb der Wiederholungsrate des Lasers zerfällt. Durch die Annahme, dass über dem Deckglas der Emitter keinen nicht strahlenden Anteil besitzt ( $\gamma_{nrPlasmon,0} + \gamma_{Plasmon,0} = 0$ ), erhält man die Änderung der nicht strahlenden Rate über dem Draht:

$$\frac{R_{Diamant,Draht}}{R_{Diamant,0}} = \frac{\phi_{Draht}(\gamma - \gamma_{nrad})}{\phi_0 \gamma} \stackrel{\phi=\phi_0}{=} \gamma_{nrad} = \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{R_{Diamant,Draht}}{R_{Diamant,0}}\right). \quad (4.3)$$

Hierbei bezeichnet  $\phi$  die Aufsammeleffizienz und  $R_{Diamant,0}$  die Fluoreszenzrate ohne nicht strahlenden Anteil über dem Deckglas. Das Problem dabei ist jedoch, dass  $\phi_0 \neq \phi_{Draht}$  ist. Dies ist ein Resultat des experimentellen Aufbaus, da hierbei der Diamant von unten beobachtet wird. Deshalb wird die Fluoreszenz an der Position des Drahtes abgeschirmt bzw. reflektiert. Somit kann keine Aussage darüber getroffen werden wie stark die Verringerung der Diamantintensität über dem Draht mit der nicht strahlenden Übergangsrate zusammenhängt. In Abb. 4.8 ist weiterhin eine Oszillation entlang des Drahtes erkennbar. Diese wird im nächsten Abschnitt genauer analysiert.



### 4.3.3 Beschreibung der Oszillationen am Ende eines Nanodrahtes

Oszillationen der LDOS entlang eines Silber-Drahtes konnten kürzlich mit Quantenpunkten nachgewiesen werden [71]. Im Folgenden wird eine vereinfachte eindimensionale Theorie für die Berechnung der Lebensdaueränderung am Ende des Drahtes erstellt und die Abweichungen zu den experimentellen Ergebnisse diskutiert.

Wie in Kap. 2.4 erläutert, ist für die Änderung der Lebensdauer das reflektierte Licht ausschlaggebend. In der experimentellen Situation wird der Emitter durch zweierlei Felder beeinflusst. Zum einen wechselwirkt der Emitter mit seinem radiativen Kanal, welcher sich aus dem zurück gestreuten Feld abhängig von der Umgebungsgeometrie ergibt. Zum Anderen können Plasmonen in die Plasmonen-Mode emittieren, die am Ende des Drahtes reflektiert werden und den Emitter wiederum beeinflussen. Durch Intefferenz im Draht ergibt sich so eine stehende Welle für die Plasmonen, welche wiederum mit dem Emitter wechselwirkt. Damit wird für das reflektierte Feld  $E_0$ , welches wiederum mit dem Emitter wechselwirkt, folgender Ansatz gewählt:

$$E_0 = e^{i\beta} + b = e^{ik_{Plasmon}2x}V + E_{rad}. \quad (4.4)$$

Dabei beschreibt  $\beta$  einen Phasenversatz für das reflektierte Plasmon. Dieser ist abhängig von der Wegstrecke, die das Plasmon auf der Strecke vom Diamanten bis zum Drahtende und wieder zurück zum Diamanten zurücklegt, und von dem Wellenvektor der Plasmon-Mode  $k_{Plasmon}$ . Der Faktor  $V$  beschreibt verschiedene Verluste, die das reflektierte Feld erfährt. Diese setzen sich zusammen aus der Reflektivität am Drahtende, der Quanteneffizienz, der Feldstärke des zurückgestreuten Plasmons an der Position des Diamanten und schließlich die Kopplung des Emitters in die Plasmon-Mode ( $\frac{\gamma_{Plasmon}}{\gamma_0}$ ). Das zurückgestreute Feld, das durch die Photonen des radiativen Kanals entsteht, wird durch  $E_{rad}$  beschrieben. Dabei wird angenommen, dass  $E_{rad}$  nicht mit der Position moduliert ist, da für die Messung die Höhe über dem Draht konstant bleibt. Für die nachfolgende Theorie wird somit vernachlässigt, dass die Geometrie am Ende des Drahtes von der über dem Draht abweicht. Damit erhält man mit Gl. 2.18 aus Kap. 2.4:

$$\gamma(x) = \gamma_0 + A + \frac{q^2}{\omega} V \text{Im}\{e^{ik_{Plasmon}2x}\}. \quad (4.5)$$

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

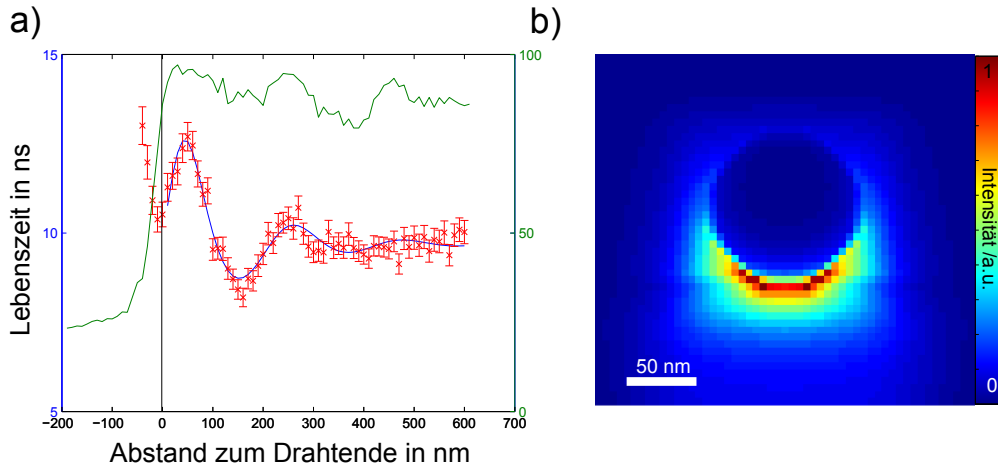
Hierbei wurde das Dipolmoment  $\mu = 1$  gesetzt und  $A$  beschreibt die konstante Verschiebung durch  $E_{rad}$ . Nun wird der effektive Brechungsindex mit  $n_{eff} = n + i\kappa$  und  $k = k_0 n_{eff}$  eingeführt, wobei  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist. Damit erhält man:

$$\gamma(x) = \gamma_0 + A + \frac{q^2}{\omega} V \sin\left(\frac{n4\pi x}{\lambda}\right) e^{-\frac{\kappa 4\pi x}{\lambda}}. \quad (4.6)$$

In Abb. 4.9 a) wurde der theoretische Verlauf aus Gl. 4.6 an die gemessene Lebensdauer angepaßt. Hierbei wurde eine feste Wellenlänge von 700 nm für den Emitter angenommen. Für die ausgewerteten Daten der Lebensdauer wurde über die Breite des Drahtes gemittelt (sechs Pixel).

Zum Vergleich der Ergebnisse wurde eine FDTD-Simulation (Lumerical) mit einem Silberdraht auf einer Glasoberfläche erstellt [72]. Dabei werden die Moden im Querschnitt simuliert, welche sich für diesen Wellenleiter ergeben. Für einen Silberdraht existieren auch analytische Lösungen [46], jedoch wird das Ergebnis stark durch die Glasoberfläche beeinflusst. Da die Glasoberfläche nicht in der analytischen Lösung berücksichtigt wird, wurde der Weg der numerischen Berechnung gewählt. Das elektrische Feld der numerisch gefundenen Plasmon-Mode ist in Abb. 4.9 b) aufgetragen. Für den effektiven Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 700 nm liefert die Simulation das Ergebnis  $n_{eff} = 1,52 + i0,007$ .

Aus der Anpassung der Daten erhalten wir einen Brechungsindex von  $n = 1,62$ .



**Abbildung 4.9:** a) Experimentelle Daten der gemessenen Lebensdauer (rot) mit dem theoretischen Verlauf (blau). Die Höhe des Drahtes ist in grün eingezeichnet, wobei schwarz die Verschiebung der Phase zum theoretischen Verlauf aufzeigt. c) Elektrisches Feld der numerisch gefundenen Plasmon-Mode.

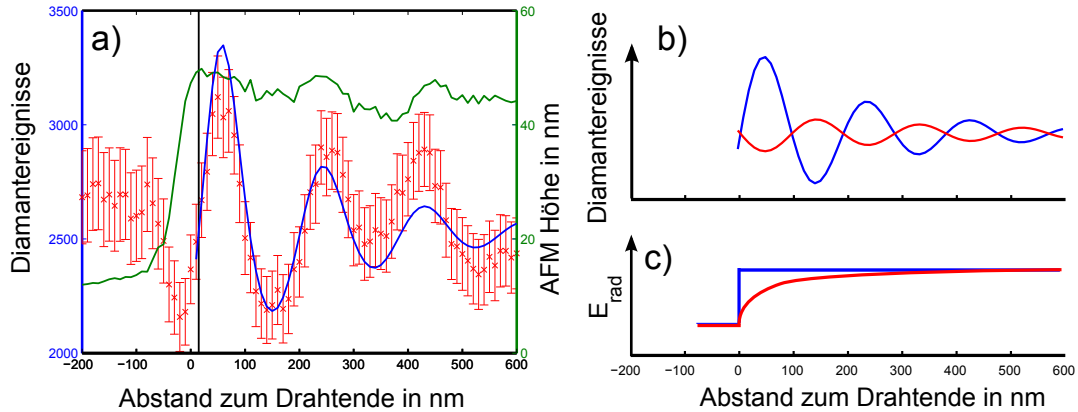
Eine mögliche Begründung für die minimale Abweichung der Ergebnisse zur Si-

mulation kann dadurch begründet werden, dass zur Silberdraht-Lösung zusätzlich Polyvinylpyrrolidone (PVP) hinzugegeben wurde (siehe Kap. 4.3.1), was sich an den Draht heften kann. Dies wird durch die Simulation nicht berücksichtigt. Der Wert für die Absorption  $\kappa = 0,38$  weicht dagegen um zwei Größenordnungen von der Simulation ab. In der Literatur finden sich experimentelle Werte für ein ähnliches Problem, in welchem eine Absorptionslänge von  $z_0 \approx 4 \mu m$  angegeben wurde [71]. Die Absorptionslänge bezeichnet den Wert, für welche die Amplitude auf  $1/e$  abgefallen ist. Mithilfe der Umrechnung  $z_0 = \frac{\lambda}{\kappa 2\pi}$  erhalten wir so einen experimentellen Vergleichswert von  $\kappa = 0,027$ . Auch dieser weicht jedoch noch eine Größenordnung von dem evaluierten Wert ab.

Die Fluoreszenzrate des Diamanten kann wie in Kap. 4.3.2 beschrieben mit Gl. 4.3 bestimmt werden. Mit der Annahme  $\gamma(x) = \gamma_{rad} + \gamma_{nrad}$  ergibt sich:

$$R(x) = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma(x)} \phi \frac{1}{\Gamma_{Repetition}}. \quad (4.7)$$

Auch hier wird angenommen, dass der radiative Anteil  $\gamma_{rad} \propto E_{rad}$  sich nur mit der Höhe zum Draht ändert und daher als konstant angenommen werden kann. Ebenso wird in der klassischen Theorie der nicht-radiative Kanal  $\gamma_{nrPlasmon}$ , hervorgerufen durch die metallene Oberfläche, nicht berücksichtigt. In Abb. 4.10 a)



**Abbildung 4.10:** a) Anpassung der Fluoreszenzrate des Diamanten (rot) an den theoretischen Verlauf aus Gl. 4.7 (blau). b) Schematische Skizze des Verlaufes der Intensität durch die am Drahtende ausgekoppelten Photonen (rot) mit der Intensität vom Diamanten (blau). c) Möglicher Verlauf des reflektierten Feldes  $E_{rad}$  des radiativen Kanals gegenüber des in der Theorie verwendeten Modells (blau).

wurde Gl. 4.7 an die Fluoreszenzrate des Diamanten angepaßt. Dabei wurden die gefundenen Parameter aus der Anpassung der Lebensdauer  $\gamma_0 + A$  und  $\frac{q^2 V}{\omega}$  über-

nommen. Hierbei ergibt sich eine kleine Abweichung in der Frequenz mit  $n = 1,87$  und eine Änderung der Absorption  $\kappa = 0,26$ . Hierbei sind jedoch drei Abweichungen zu der Theorie zu beachten, welche im nachfolgenden aufgelistet und diskutiert werden.

1. In der Theorie wird nur die Intensität des Diamanten berücksichtigt, jedoch ist davon auszugehen, dass auch die Photonen aus der Plasmon-Mode, die am Ende des Drahtes gestreut werden, aufgesammelt werden. Da für eine kleine Lebensdauer die Einkopplung in die Plasmon-Mode am größten wird, besitzt diese eine um die Kreizahl  $\pi$  verschobene Phase wie in Abb. 4.10 b) verdeutlicht. Eine Anpassung der erweiterten Theorie an die Daten unter Berücksichtigung der ausgekoppelten Photonen war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.
2. Die Theorie setzt einen schmalbandigen Emitter voraus. Das NV-Zentrum besitzt jedoch ein sehr breites Spektrum bei Raumtemperatur (siehe Kap. 2.2). Um dieses Verhalten zu berücksichtigen wurden die Übergangsraten mit einer für das NV-Zentrum angenährten Gewichtung addiert. Dabei wurde wie in Kap. 4.2.2 für das NV-Zentrum eine Normalverteilung  $F(\lambda) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{1}{2}(\frac{\lambda-\mu}{\sigma})^2}$  mit einem Mittelwert von 700 nm und einer Standartabweichung von 50 nm angenommen. Die Abhängigkeit des effektiven Brechungsindex von der Wellenlänge wird dabei vernachlässigt. Damit ergibt sich die Lebensdauer zu:

$$\gamma(x) = \gamma_0 + AA + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q^2}{\omega} V \sin\left(\frac{nx4\pi}{\lambda}\right) e^{-\frac{\kappa}{\lambda}x} F(\lambda) d\lambda \quad (4.8)$$

Für den Absorbstionskoeffizient  $\kappa$  erhält man so einen Wert von  $\kappa = 0,23$  für die Lebensdauer. Auch dieser Wert ist noch eine Größenordnung entfernt von dem zu erwartenden Wert.

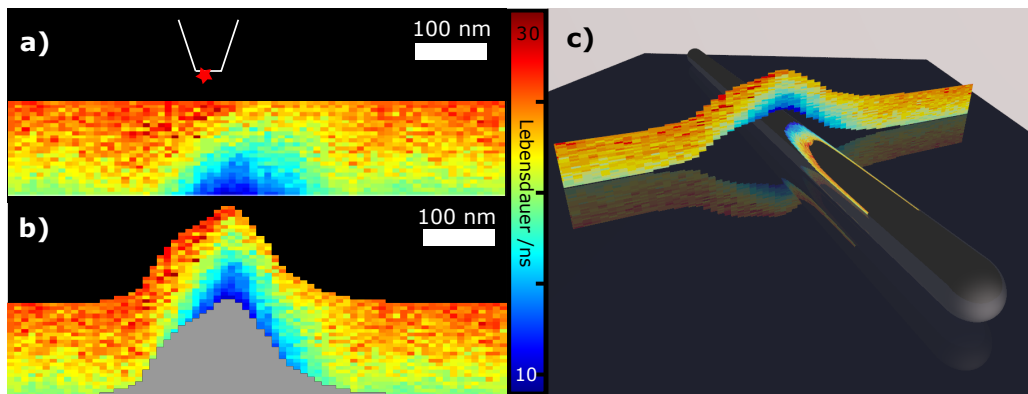
3. Da die Punkte 1. und 2. die Abweichung des Absorbstionskoeffizienten nicht hinreichend erklären ist anzunehmen, dass die Annahme der Theorie,  $E_{rad} = \textit{konstant}$  am Ende des Drahtes, nicht gerechtfertigt ist. Da am Ende des Drahtes, die Drahtfläche die zur Reflektion des Lichtes beiträgt und damit das zurückgestreute Feld, geringer ist als in der Mitte des Drahtes, ist anzunehmen, dass  $E_{rad}$  kleiner und damit die Lebensdauer größer wird (siehe Abb. 4.10 c)). Damit ist eine Vergrößerung der Lebensdauer am Ende des Drahtes zu erklären, welche nicht durch den theoretischen Verlauf berücksichtigt wird. Da  $\gamma_{nr} \propto E_{rad}$  zusätzlich in der Fluoreszenzrate auftaucht, ist dies ein weiterer Faktor der die Abweichung der gefundenen Werte für die Anpassung der Lebensdauer und der Fluoreszenzrate

erklärt.

Dennoch ist es mit dieser Methode möglich den Realteil des effektiven Brechungsindex und damit den Wellenvektor der Plasmonen zu bestimmen. Eine Möglichkeit weitere quantitative Daten zu erhalten wäre mithilfe eines schmalbandigen Emitters.

#### 4.3.4 Topografiefreie Messung der Lebensdauer

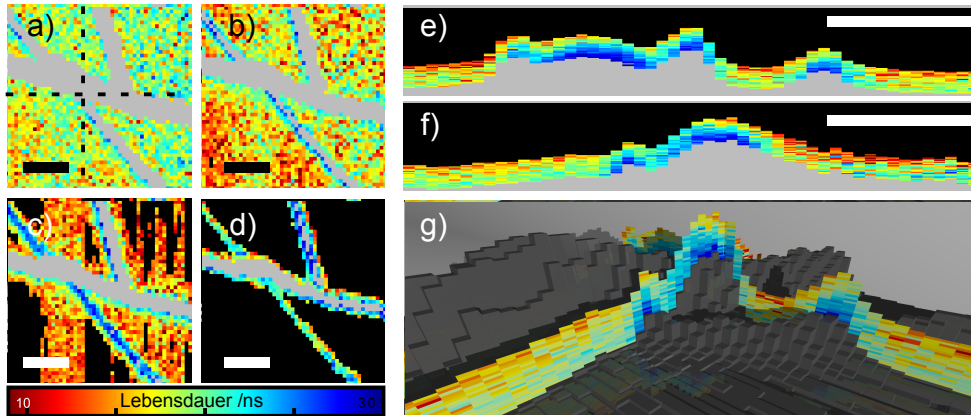
In Kapitel 4.3.1 wurde anhand der Höhe die Daten in vier Kanäle eingeordnet. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Einordnung auch genauer erfolgen kann und damit echte dreidimensionale Daten bei einer Rasterung aufgenommen werden können. Hierzu wurde der Querschnitt eines Silber-Drahtes aufgenommen. Diese Daten sind in Abb.4.11 a) dargestellt. In Abb.4.11 erkennt man deutlich



**Abbildung 4.11:** a) Zweidimensionale Abbildung der LDOS über einem Draht. Als Einschub befindet sich eine schematische Skizze der möglichen Position des Nanodiamanten an der AFM-Spitze. b) Höhenkorrigierte zweidimensionale Abbildung der LDOS über dem Draht. c) Schematische Skizze der Messdaten im Raum mit einem dreidimensionalen Draht-Modell.

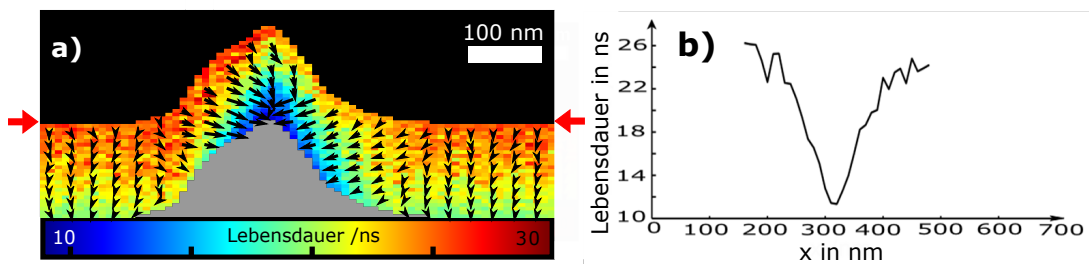
die Verringerung der Lebensdauer in der Nähe des Drahtes. Ein großer Vorteil der vorgestellten Technik besteht nun darin, dass das AFM ebenso die Höhe der Sonde liefert. Damit lassen sich die Messwerte einer Raumkoordinate zuweisen, womit man eine artefaktfreie dreidimensionale Abbildung der LDOS erhält. Dies ist in Abb.4.11 c) vorgestellt. Dabei bezeichnet der schwarze Bereich den Bereich, der aufgrund der AFM-Schwingungsamplitude (128 nm) nicht erreicht wird, und der graue Bereich den Bereich, der nicht erreicht wird, da hier der Silberdraht liegt. Man erkennt eine leichte Asymmetrie in den Daten. So ist auf der linken Seite ein Plateau zu erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der

Diamant nicht mittig auf der Spitze fixiert ist wie im Einschub aus Abb. 4.11 a) schematisch verdeutlicht. In Abb. 4.12 wurde ein dreidimensionaler Datensatz der



**Abbildung 4.12:** Dreidimensionaler Datensatz der topografiefreien LDOS über einem Silberdraht Netzwerk. a)-d) zeigen die Querschnitte parallel zur Oberfläche durch verschiedene Höhen von 52 – 57 nm, 76 – 80 nm, 99 – 103 nm, und 137 – 141 nm. e) und f) zeigen die durch die gestrichelte Linie in a) angedeutete Querschnitte senkrecht zur Oberfläche. g) zeigt die Querschnitte von e) und f) in einer 3D-Modellierung der Höhe. Der eingezeichnete Maßstab (schwarz/weiß) ist 500 nm lang.

LDOS für übereinanderliegende Silberdrähte erstellt. Die Messzeit betrug für die komplette Rasterung  $\sim 33$  Minuten. Diese Messung verdeutlicht den Vorteil der vorgestellten Technik mithilfe einer einzigen Rasterung einen vollen dreidimensionalen Datensatz zu erhalten. Des Weiteren werden dadurch die in Abb. 4.6 für das Drahtnetzwerk auftretenden Artefakte korrigiert. Durch die Höhenkorrektur erhalten wir eine echte dreidimensionale artefaktfreie Abbildung. Außerdem ist es



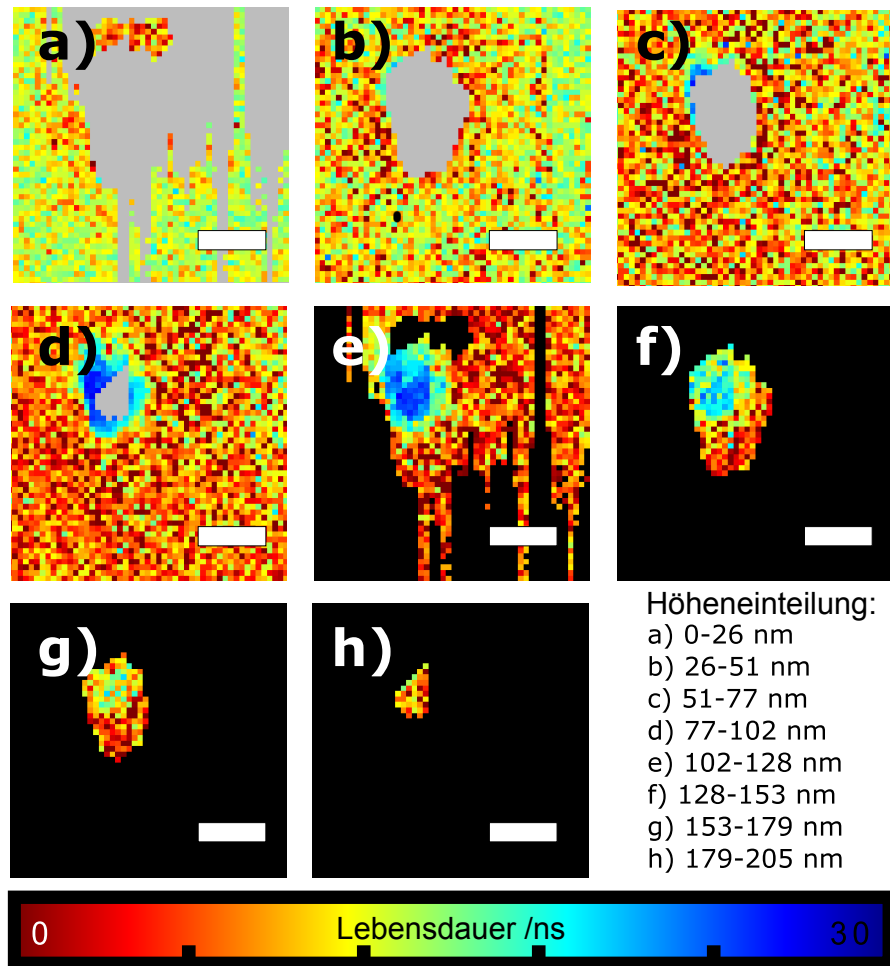
**Abbildung 4.13:** a) Die Daten aus Abb. 4.11 a) mit dem Gradientenfeld der Lebensdauer. Die Vektoren zeigen dabei in die Richtung der höchsten LDOS, wobei die Länge proportional zur Größe der Änderung ist. b) Querschnitt der LDOS über dem Draht.

möglich, den Gradienten für die Lebensdauer in jedem Raumpunkt zu bestimmen. Dies ist in Abb. 4.13 dargestellt. Wie man erkennt, zeigen die Vektoren immer in

Richtung des Drahtes. Damit ist es prinzipiell möglich auch vergrabene Objekte ohne Topografie mit einer Auflösung unter dem Beugungslimit zu lokalisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Silberdrähte in einem Polymer einzubetten, so dass die Topografie keine Rückschlüsse auf die Silberdrähte zulässt. Es erwies sich jedoch als schwierig, eine topographiefreie Probe herzustellen, in welcher sich die Silberdrähte nur wenige Nanometer entfernt von der Oberfläche befinden.

#### 4.3.5 Gold-Kugeln

In diesem Abschnitt wurde die LDOS in der Nähe von Gold-Nano-Kugeln (Gold Colloid, BBI International) vermessen. Die Gold-Kugeln wurden dabei mithilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens auf dem Deckglas deponiert. Die topographiekorrigierte Messung ist dabei in Abb. 4.14 für eine 90 nm große Gold-Kugel aufgetragen. Für die Gold-Kugeln ergab sich die größte Verkürzung der Lebensdauer mit einem Faktor von 6,2. Die Messzeit für den in Abb. 4.14 vorgestellten Datensatz betrug dabei nur 1,6 Minuten.



**Abbildung 4.14:** Topografiefreier Datensatz der LDOS für eine Gold-Kugel. Abgebildet ist die Lebensdauer in verschiedenen Höhenquerschnitten. Dabei existieren keine Information über die Lebensdauer an der Position der Gold-Kugel (grau) und an den Stellen welche durch die Schwingung der Sonde nicht erreicht wurden (schwarz). Der eingezeichnete Maßstab (weiß) ist 100 nm lang.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich ein 3D-Raster-Lebensdauer-Mikroskop mit einem Einzelphotonen-Emitter als Sonde realisiert. An verschiedenen dielektrischen und metallischen Nano-Strukturen wurde weiterhin die relative Änderung der Lebensdauer und damit die reaktive Änderung der LDOS erfolgreich vermessen. So konnte ein drei dimensionales Bild der Lebensdauer in der Nähe eines Silber-Drahtes und an einer Gold-Kugel erstellt werden. Die Information der Lebensdauer konnte unter Einbeziehung der AFM-Topografie zudem einer exakten Raumkoordinate zugewiesen werden, womit die auftretende Artefakte aufgrund der Spitzenform unterdrückt werden. Für den Silber-Nanodraht wurde eine Oszillation der LDOS entlang des Drahtes nachgewiesen. Darüber lies sich die Wellenlänge des durch den Emitter angeregten SPP experimentell bestimmen. Weitere notwendige Schritte zur quantitativen Vermessung der LDOS wurden aufgezeigt und diskutiert. Dabei konnten die vorgestellten Charakterisierungsmethoden in dieser Arbeit nicht alle dafür notwendige Parameter hinreichend genau bestimmen. Dazu notwendig ist in erster Linie die exakte Bestimmung der intrinsischen Quanteneffizienz sowie der Dipolorientierung. In Kap. 3.2.2 wurden weitere Möglichkeiten aufgezeigt, die Dipolorientierung experimentell zu bestimmen. Die in Kap. 4.2.2 verwendete Methode zur Bestimmung der Quanteneffizienz könnte durch ein besseres Modell der experimentellen Situation verbessert werden. Hierbei ist ein geringer Fehler für die Bestimmung der Quanteneffizienz durch Hinzunahme der Dipolorientierung zu erwarten. Eine weitere Möglichkeit die verwendete Methode zu verbessern bestünde darin, eine Metall-Schicht als Grenzfläche zu verwenden. Dies hätte einen größeren Kontrast der Lebensdaueränderung zur Folge, was einen geringeren Messfehler für die Bestimmung der Quanteneffizienz zur Folge hat. Eine weitere ungeklärte Frage aus dieser Arbeit ist das exakte Verhalten des NV-Zentrums nach der Aufbringung an einer AFM-Spitze, was sich in Kap. 4.2.1 in einer Änderung der Korrelationsfunktion widerspiegelt. Die für einen solchen Ver-

lauf möglichen Einflüsse wurden in Kap. 4.2.1 diskutiert. Die Einflüsse können durch weitere Messungen bestimmt werden. So kann mithilfe einer Sättigungsmessung die mögliche Felderhöhung durch die AFM-Spitze bestimmt werden und der Ladungszustand des NV-Zentrums mithilfe eines Spektrometers überwacht werden.

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass sich die Lebensdauer eines NV-Zentrums in der Nähe von Graphen durch Förster-Energie-Transfer ändert [73]. Hierbei darf jedoch das NV-Zentrum Maximal 5 nm von der Oberfläche entfernt sein, da der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) ein kurzreichweitiger Prozess ist. Ebenso ist es denkbar, dass auch ohne FRET, allein durch die veränderte dielektrische Umgebung durch das Graphen, eine Änderung der Lebensdauer zu messen ist. Damit könnte es möglich sein, die Anzahl der Graphenlagen zu bestimmen. Hierbei ergibt sich jedoch die Frage, wie stark durch eine solche minimale Änderung der dielektrischen Umgebung die Lebensdauer beeinflusst wird und vor allem, wie genau die Lebensdauer vermessen werden kann. Prinzipiell kann jede Änderung in der dielektrischen Funktion auf der Nanometerskala mit dem vorgestellten Prinzip vermessen werden. Dies könnte z.B. für die Materialwissenschaften interessant sein um Materialunterschiede festzustellen. Dabei ist jedoch abzuklären, wo die theoretischen Limits des vorgestellten Systems liegen und unter welchen Bedingungen eine solche minimale Änderung der dielektrischen Funktion quantitativ vermessbar ist. Da wie in der Einleitung erwähnt photonische und plasmonische Strukturen, welche gezielt die LDOS erhöhen, von großem Interesse für verschiedene Anwendungen sind, könnte in Zukunft die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur qualitätskontrolle und zur Entwicklung solcher Systeme beitragen. Hierfür ist die Herstellung einer Sonde notwendig, welche nur eine geringe Varianz in der Herstellung aufweist. Die wäre z.B. durch eine gezielte Implantation eines NV-Zentrum in eine AFM-Spitze bestehend aus Diamant möglich. Eine solche Spitze wurde von Maletinsky et. al. realisiert [74].

Die Fähigkeit des NV-Zentrums, als nanoskopischer Magnetfeldsensor eingesetzt zu werden (siehe Kap. 2.2) wird es in Zukunft ermöglichen eine Kombination aus Magnetfeldsensor und Sensor für die LDOS zu ermöglichen. Dies könnte z.B. für hybride metall-ferromagnetische Plasmonik-Bauteile [75] von Interesse sein. Hierbei ist jedoch darauf zu achten das ein Magnetfeld ebenso die Lebensdauer des Emitters ändert [76, 77].

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	Erklärung
APD	<i>avalanche photo diode</i> , engl. für Lawinenphotodiode
AFM	<i>atomic/scanning force microscope</i> , engl. für Rasterkraftmikroskop
CCD	<i>charge-coupled device</i> , engl. für Ladungsgekoppeltes Bauelement
CNOT	<i>controlled not gate</i> , engl. für Kontrolliertes-Nicht-Gatter
FEM	Finite-Elemente-Methode
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FTDT	<i>finite difference time domain</i> , engl. für Finite-Differenzen-Methode
LDOS	<i>local density of optical states</i> , engl. für lokale optische Modendichte
NV	<i>Nitrogen-Vacancy</i> , engl. für Stickstoff-Fehlstelle
ODMR	<i>optically detected magnetic resonance</i> , engl. für optisch detektierbare Magnetresonanz
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSF	<i>engl. point spread function</i> , engl. für Punktspreitzfunktion
PVP	Polyvinylpyrrolidone
QE	Quanteneffizienz
QED	Quantenelektrodynamik
SNOM	<i>scanning near field microscope</i> , engl. für Rasternahfeldmikroskop
SPP	<i>surface plasmon polariton</i> , engl. für Oberflächen-Plasmon-Polariton
TCSPC	<i>Time-Correlated Single Photon Counting</i> , engl. für zeitkorrelierten Einzelphotonen-Zähler
TTTR	<i>Time-Tagged Time Resolved</i> , engl. für Zeitverzögert Zeitaufgelöst
UV	Ultraviolett
ZPL	<i>Zero-Phonon-Line</i> , engl. für Null-Phononen-Übergang



# Eigene Veröffentlichungen

## Publikationen

Andreas W. Schell, **Philip Engel**, und Oliver Benson

*Probing the local density of states in three dimensions with a scanning single quantum emitter*

*arXiv:1303.0814*, 2013

Tim Schröder, **Philip Engel**, Schmidt Eberhard, und Oliver Benson

*Integrated and compact fiber-coupled single-photon system based on nitrogen-vacancy centers and gradient-index lenses.*

*Optics Letters*. **37**(14):2901, 2012.

## Vorträge

**Philip Engel**, Andreas W. Schell, und Oliver Benson

*Three dimensional scanning lifetime microscopy using diamond*

DPG Frühjahrstagung Regensburg, 2013

**Philip Engel**, Andreas W. Schell, und Oliver Benson

*Three dimensional mapping of the local density of states using a single quantum emitter.*

DPG Frühjahrstagung Hannover, 2013



# Literaturverzeichnis

- [1] Dirk Englund, Andrei Faraon, Arka Majumdar, Nick Stoltz, Pierre Petroff, and Jelena Vuckovic. An optical modulator based on a single strongly coupled quantum dot - cavity system in a p-i-n junction. *Opt. Express*, 17(21):18651–18658, 2009.
- [2] Masayuki Fujita, Shigeki Takahashi, Yoshinori Tanaka, Takashi Asano, and Susumu Noda. Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light emission in photonic crystals. *Science*, 308(5726):1296–1298, 2005.
- [3] Dennis M. Callahan, Jeremy N. Munday, and Harry A. Atwater. Solar cell light trapping beyond the ray optic limit. *Nano Letters*, 12(1):214–218, 2012.
- [4] K. J. Vahala. Optical microcavities. *Nature*, 424:839–846, 2003.
- [5] Lukas Novotny and Niek van Hulst. Antennas for light. *Nature Photonics*, 5(2):83–90, 2011.
- [6] C L Cortes, W Newman, S Molesky, and Z Jacob. Quantum nanophotonics using hyperbolic metamaterials. *Journal of Optics*, 14(6):063001, 2012.
- [7] Jacob P Hoogenboom, Gabriel Sanchez-Mosteiro, Gerard Colas des Francs, Dominique Heinis, Guillaume Legay, Alain Dereux, and Niek F van Hulst. The single molecule probe: nanoscale vectorial mapping of photonic mode density in a metal nanocavity. *Nano letters*, 9(3):1189–95, 2009.
- [8] Kohei Imura, Tetsuhiko Nagahara, and Hiromi Okamoto. Near-field optical imaging of plasmon modes in gold nanorods. *The Journal of Chemical Physics*, 122(15):154701, 2005.
- [9] Yannick De Wilde, Florian Formanek, Remi Carminati, Boris Gralak, Paul-Arthur Lemoine, Karl Joulain, Jean-Philippe Mulet, Yong Chen, and Jean-Jacques Greffet. Thermal radiation scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 444(7120):740–743, 2006.

- [10] R. Sapienza, T. Coenen, J. Renger, M. Kuttge, N. F. van Hulst, and A. Polman. Deep-subwavelength imaging of the modal dispersion of light. *Nat Mater*, 11(9):781–787, 2012.
- [11] Martin Frimmer, Yuntian Chen, and a. Femius Koenderink. Scanning Emitter Lifetime Imaging Microscopy for Spontaneous Emission Control. *Physical Review Letters*, 107(12):123602, 2011.
- [12] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford Univerity Press, 2000.
- [13] Tim Schroeder. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2012.
- [14] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, 87(26):261909, 2005.
- [15] N Mizuochi, T Makino, H Kato, D Takeuchi, M Ogura, H Okushi, M Nothaft, P Neumann, A Gali, F Jelezko, J Wrachtrup, and S Yamasaki. Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond. 6(April):299–303, 2012.
- [16] Julia Tisler, Gopalakrishnan Balasubramanian, Boris Naydenov, Roman Kolesov, Bernhard Grotz, Rolf Reuter, Jean-Paul Boudou, Patrick A. Curmi, Mohamed Sennour, Alain Thorel, Michael Börsch, Kurt Aulenbacher, Rainer Erdmann, Philip R. Hemmer, Fedor Jelezko, and Jörg Wrachtrup. Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds. *ACS Nano*, 3(7):1959–1965, 2009.
- [17] C Bradac, T Gaebel, N Naidoo, M J Sellars, J Twamley, L J Brown, a S Barnard, T Plakhotnik, a V Zvyagin, and J R Rabeau. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, 5(5):345–9, 2010.
- [18] A T Collins, M F Thomaz, and M I B Jorge. Luminescence decay time of the 1.945 ev centre in type ib diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(11):2177, 1983.
- [19] Andreas W Schell, Günter Kewes, Tim Schröder, Janik Wolters, Thomas Aichele, and Oliver Benson. A scanning probe-based pick-and-place procedure



- for assembly of integrated quantum optical hybrid devices. *The Review of scientific instruments*, 82(7):073709, 2011.
- [20] F Kaiser, V Jacques, A Batalov, P Siyushev, F Jelezko, and J Wrachtrup. Polarization properties of single photons emitted by nitrogen-vacancy defect in diamond at low temperature. *arXiv:0906.3426v1*, 2009.
  - [21] Tim Schroeder, Philip Engel, Eberhard Schmidt, and Oliver Benson. Integrated and compact fiber-coupled single-photon system based on nitrogen-vacancy centers and gradient-index lenses. *Optics Letters*, 37(14):2901–2903, 2012.
  - [22] N Aslam, G Waldherr, P Neumann, F Jelezko, and J Wrachtrup. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection. *New Journal of Physics*, 15(1):013064, 2013.
  - [23] A. Batalov, V. Jacques, F. Kaiser, P. Siyushev, P. Neumann, L. J. Rogers, R. L. McMurry, N. B. Manson, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Low temperature studies of the excited-state structure of negatively charged nitrogen-vacancy color centers in diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 102:195506, 2009.
  - [24] L J Rogers, S Armstrong, M J Sellars, and N B Manson. Infrared emission of the nv centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies. *New Journal of Physics*, 10(10):103024, 2008.
  - [25] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, a. Gruber, and J. Wrachtrup. Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate. *Physical Review Letters*, 93(13):130501, 2004.
  - [26] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, a. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution. *Nature Physics*, 4(10):810–816, 2008.
  - [27] J R Maze, P L Stanwix, J S Hodges, S Hong, J M Taylor, P Cappellaro, L Jiang, M V Gurudev Dutt, E Togan, a S Zibrov, a Yacoby, R L Walsworth, and M D Lukin. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 455(7213):644–7, 2008.

- [28] H Bernien, B Hensen, W Pfaff, G Koolstra, M S Blok, L Robledo, T H Taminiau, M Markham, D J Twitchen, L Childress, and R Hanson. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres. *Nature*, 497(7447):86–90, 2013.
- [29] F. Dolde, I. Jakobi, B. Naydenov, N. Zhao, S. Pezzagna, C. Trautmann, J. Meijer, P. Neumann, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond. *Nature Physics*, 9(3):139–143, 2013.
- [30] M. S. Grinolds, S. Hong, P. Maletinsky, L. Luan, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, and a. Yacoby. Nanoscale magnetic imaging of a single electron spin under ambient conditions. *Nature Physics*, 9(3):1–5, 2013.
- [31] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond: A review. *physica status solidi (a)*, 203(13):3207–3225, 2006.
- [32] Stefan Schietinger. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2012.
- [33] Ingo Gregor, Digambara Patra, and Jörg Enderlein. Optical saturation in fluorescence correlation spectroscopy under continuous-wave and pulsed excitation. *ChemPhysChem*, 6(1):164–170, 2005.
- [34] Enrico Fermi. Quantum theory of radiation. *Rev. Mod. Phys.*, 4:87–132, 1932.
- [35] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.*, 69:681–681, 1946.
- [36] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche. Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1903–1906, 1983.
- [37] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey. *Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces*, pages 1–65. John Wiley and Sons, Inc., 2007.
- [38] W L Barnes. Topical review Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode. 45(4), 1998.
- [39] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Principles of Nano-optics. Cambridge University Press, 2006.

- [40] Lumerical User Guide. Green's function and Idos.
- [41] Yuntian Chen, Torben Roland Nielsen, Niels Gregersen, Peter Lodahl, and Jesper Mørk. Finite-element modeling of spontaneous emission of a quantum emitter at nanoscale proximity to plasmonic waveguides. *Physical Review B*, 81(12):125431, 2010.
- [42] W. Lukosz and R. E. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. i. total radiated power. *J. Opt. Soc. Am.*, 67(12):1607–1615, 1977.
- [43] K H Drexhage. Influence of dielectric interface. 2:693–701, 1970.
- [44] Martin Frimmer, Abbas Mohtashami, and a. Femius Koenderink. Nanomechanical method to gauge emission quantum yield applied to nitrogen-vacancy centers in nanodiamond. *Applied Physics Letters*, 102(12):121105, 2013.
- [45] WL Barnes, A Dereux, and TW Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *NATURE*, 424(6950):824–830, 2003.
- [46] D. Chang, a. Sørensen, P. Hemmer, and M. Lukin. Quantum optics with surface plasmons. *Physical Review Letters*, 97(5):053002, 2006.
- [47] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, 1986.
- [48] J. E. Jones. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 106(738):463–477, 1924.
- [49] JPK Instruments AG. *NanoWizard AFM Handbook*, 2.2 edition, 2009.
- [50] Michael Barth. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2010.
- [51] T. Junno, S.-B. Carlsson, Hongqi Xu, L. Montelius, and L. Samuelson. Fabrication of quantum devices by angstrom-level manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 72(5):548, 1998.
- [52] Ricardo Garcia and Alvaro San Paulo. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 60:4961–4967, 1999.

- [53] R. Twiss and R. Hanbury. Interferometry of the intensity fluctuations in light. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1957.
- [54] Thiago P. Mayer Alegre, Charles Santori, Gilberto Medeiros-Ribeiro, and Raymond G. Beusoleil. Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond. *Phys. Rev. B*, 76:165205, 2007.
- [55] Epstein R. J. and et. al. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond. *Nature Physics*, 1(1):94–98, 2005.
- [56] Enderlein J. Böhmer M. Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy. *Opt. Soc. Am. B*, 20:554–559, 2003.
- [57] *SPCM-AQR, Single Photon Counting Module, Datasheet*.
- [58] Andreas W Schell, Philip Engel, and Oliver Benson. Probing the local density of states in three dimensions with a scanning single quantum emitter. *arXiv:1303.0814v1*, 2013.
- [59] Stefan Schietinger, Tim Schroeder, and Oliver 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.
- [60] Aurelien Cuche, Aurelien Drezet, Jean-Francois Roch, Francois Treussart, and Serge Huant. Grafting fluorescent nanodiamonds onto optical tips. *Journal of Nanophotonics*, 4(1):043506–043506–6, 2010.
- [61] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ . *Applied Physics Letters*, 44(7):651, 1984.
- [62] Yuen Yung Hui, Yu-Chun Lu, Long-Jyun Su, Chia-Yi Fang, Jui-Hung Hsu, and Huan-Cheng Chang. Tip-enhanced sub-diffraction fluorescence imaging of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds. *Applied Physics Letters*, 102(1):013102, 2013.
- [63] Ryan Beams, Dallas Smith, Timothy W Johnson, Sang-hyun Oh, Lukas Novotny, and A Nick. Nanoscale fluorescence lifetime imaging with a single diamond nv center. *arXiv:1303.1204*, 2013.

- [64] Benjamin D Mangum, Chun Mu, and Jordan M Gerton. Resolving single fluorophores within dense ensembles: contrast limits of tip-enhanced fluorescence microscopy. *Optics express*, 16(9):6183–93, 2008.
- [65] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. *Phys. Rev. B*, 82:115449, 2010.
- [66] Alberto G. Curto, Giorgio Volpe, Tim H. Taminiau, Mark P. Kreuzer, Romain Quidant, and Niek F. van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 329(5994):930–933, 2010.
- [67] Roman Kolesov, Bernhard Grotz, Gopalakrishnan Balasubramanian, Rainer J. Stöhr, Aurélien a. L. Nicolet, Philip R. Hemmer, Fedor Jelezko, and Jörg Wrachtrup. Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nature Physics*, 5(7):470–474, 2009.
- [68] Alexander Huck, Shailesh Kumar, Abdul Shakoor, and Ulrik L. Andersen. Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire. *Physical Review Letters*, 106(9):096801, 2011.
- [69] Andreas W Schell, Tobias Hanke, Rudolf Bratschitsch, and Oliver Benson. Single defect centers in diamond nanocrystals as quantum probes for plasmonic nanostructures. *Optics express*, 19(8):645–648, 2011.
- [70] a V Akimov, a Mukherjee, C L Yu, D E Chang, a S Zibrov, P R Hemmer, H Park, and M D Lukin. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, 450(7168):402–6, 2007.
- [71] Chad Ropp, Zachary Cummins, Sanghee Nah, John T Fourkas, Benjamin Shapiro, and Edo Waks. Nanoscale imaging and spontaneous emission control with a single nano-positioned quantum dot. *Nature communications*, 4:1447, 2013.
- [72] Zhaoming Zhu and Thomas Brown. Full-vectorial finite-difference analysis of microstructured optical fibers. *Optics express*, 10(17):853–64, 2002.

- [73] Rainer J Stöhr, Roman Kolesov, Kangwei Xia, Rolf Reuter, Jan Meijer, Genady Logvenov, and Jörg Wrachtrup. Super-resolution fluorescence quenching microscopy of graphene. *ACS nano*, 6(10):9175–81, 2012.
- [74] P Maletinsky, S Hong, M S Grinolds, B Hausmann, M D Lukin, R L Walsworth, M Loncar, and a Yacoby. A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres. *Nature nanotechnology*, 7(5):320–4, 2012.
- [75] Vasily V Temnov, Gaspar Armelles, Ulrike Woggon, Dmitry Guzatov, Alfonso Cebollada, Antonio Garcia-martin, Tim Thomay, Alfred Leitenstorfer, and Rudolf Bratschitsch. Active magneto-plasmonics in hybrid metal - ferromagnet structures. 4(February):107–111, 2010.
- [76] Ngoc Diep Lai, Dingwei Zheng, Fedor Jelezko, François Treussart, and Jean-François Roch. Influence of a static magnetic field on the photoluminescence of an ensemble of nitrogen-vacancy color centers in a diamond single-crystal. *Applied Physics Letters*, 95(13):133101, 2009.
- [77] J-P Tetienne, L Rondin, P Spinicelli, M Chipaux, T Debuisschert, J-F Roch, and V Jacques. Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: an application to qualitative all-optical magnetic imaging. *New Journal of Physics*, 14(10):103033, 2012.