

Fluoreszenzuntersuchungen an Defektzentren in Diamant bei kryogenen Temperaturen

Diplomarbeit

Fachbereich Physik
Universität Konstanz
Gruppe Prof. Dr. Elke Scheer

vorgelegt von
Moritz Julian Banholzer

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Oliver Benson
an der Humboldt-Universität zu Berlin.

Eingereicht am 15. Februar 2010 an der Universität Konstanz.

Erstgutachterin : Prof. Dr. Elke Scheer
Zweitgutachter : Prof. Dr. Johannes Boneberg

Abstract

Fluorescence-study on defect centeres in diamond at cryogenic temperatures

Within this diploma thesis nitrogen-vacancy (NV) and silicon-vacancy (SiV) color centers in nanoscopic diamonds are investigated. Defects in diamond increasingly draw attention to their use as single photon light sources in quantum computing and quantum cryptography. Therefore a brief review on the quantum theory of light is given by survey of photon statistics and the second order correlation function. Furthermore a detailed description of the state-of-art theoretical background on NV- and SiV-center is presented. Since the goal for efficient quantum information processing is to first obtain a stable single photon source, there is a prevailing need for further investigations on those most prominent color centers in diamond.

The main focus of the work was to develop a comprehensive setup for spectroscopic analysis of the color-centers at cryogenic temperatures. In addition to that, solid immersion lenses (SIL) were used to improve the experimental setup by means of their use as resolution enhancing optical elements. Secondary, by introducing the SIL prepared with nanodiamonds, a compact and modular unit for future single photon sources is presented. Also a short overview on the optimized preparation process is given. The results of the analysis on the color centers, consisting of spectroscopic data of different types of probes are lined out. The single photon character is proven by antibunching measurements.

In summary, a ready-to-use setup for further investigations on color centers in diamonds is presented. The characterization of the NV- and SiV-center is obtained by this setup and the SIL as a compact module for further quantum engineering is presented.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen von Einzel-Photon-Emittern	4
2.1 Photonenstatistik	4
2.2 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung	9
2.3 Hanbury-Brown-Twiss Interferometer	13
3 Defektzentren in Diamanten als Einzel-Photon-Emitter	15
3.1 Einführung zu verschiedenen Einzel-Photon-Emittern	15
3.2 Klassifikation von Diamanten	17
3.2.1 Typ I Diamanten	17
3.2.2 Typ II Diamanten	17
3.3 Defektzentren im Diamantgitter	18
3.3.1 Herstellung von Defektzentren	19
3.4 Das <i>Nitrogen-Vacancy</i> (NV) Zentrum	22
3.4.1 Struktur des NV-Zentrums	22
3.4.2 Zustandsmodelle des NV-Zentrums	24
3.4.3 Verhalten bei kryogenen Temperaturen	25
3.5 Das <i>Silicon-Vacancy</i> (SiV) Zentrum	27
3.5.1 Struktur des SiV-Zentrums	27
3.5.2 Zustandsmodell des SiV-Zentrums	28
4 Erhöhung der Lichtsammeleffizienz durch Festkörper-Immersions-Linsen	30
4.1 FDTD-Simulationen	32
4.2 Auflösungsvermögen und Sammeleffizienz - Ergebnisse	35
4.3 Fehler und Toleranzen einer SIL	39
5 Probenpräparation mit Nanodiamanten	45
5.1 Spincoatingverfahren	46
5.2 Reinigungsverfahren	50
6 Aufbau zur spektroskopischen Charakterisierung von Defektzentren	52
6.1 Anforderungen an den Aufbau	53
6.2 Anregung bei unterschiedlichen Wellenlängen	55
6.2.1 Filter und Strahlsteuerung	58
6.3 Setup des Kryostaten	60
6.4 Detektionswege - Experimente	62
6.4.1 Die CCD Kamera	62
6.4.2 Das Spektrometer	63
6.4.3 Der HBT-Aufbau	64
6.5 Elektronische Steuerung	65

7 Charakterisierung des NV-Zentrums	67
7.1 Das NV-Zentrum bei Raumtemperatur	68
7.2 Das NV-Zentrum bei kryogenen Temperaturen	71
7.3 Resonante Anregung des NV-Zentrums	76
8 Charakterisierung des SiV-Zentrums	79
8.1 SiV-Defekte bei Raumtemperatur	81
8.2 SiV-Defekte bei kryogener Temperatur	83
9 Zusammenfassung und Ausblick	87
A Photographien des Aufbaus	91
Danksagung	95

Kapitel 1

Einleitung

Im Jahr 2005 feierten wir das Einstein Jahr. Der Vorschlag zur Quantisierung der elektromagnetischen Energie von Planck (1900) [1] und Einsteins Interpretation des photoelektrischen Effekts (1905) [2] durch das Konzept eines Photons liegen über 100 Jahre zurück. Was hat sich seit dieser Geburtsstunde der Quantenphysik verändert, wenn wir die wissenschaftliche Arbeit in Bezug auf ein solches einzelnes Photon betrachten?

Historie und Motivation

Heute erscheint es umso erstaunlicher, dass wir selbst nach dieser Zeitspanne Schwierigkeiten zu haben scheinen, die Interpretationen der Quantenphysik in unserem makroskopischen Leben zu verstehen. Der Welle-Teilchen Dualismus ist hierfür das zentrale Beispiel. So ist ein Elektron in vielen Modellen unserer Anschauung ein definiertes Teilchen. Jedoch wird sich ein Elektronenstrom in manchen Fällen wie eine Welle verhalten. Andererseits wird bei einer klassischen Welle wie Licht von Photonen, also einem Strom aus Partikeln, gesprochen. Sollen diese Partikel im Lichtstrom einzeln quantenmechanisch beschreiben werden, so führt die Betrachtung zu den sog. Fock-Zuständen. Eine Beschreibung, in welcher die Anzahl der Partikel eine feste und exakte Zahl annimmt und die uns vor allem von Elektronen in einem Atom bekannt ist. Das Konzept der Fock-Zustände jedoch auf Licht zu übertragen erschien auf den ersten Blick exotisch.

Zwar ist es seit über 50 Jahren möglich einzelne Photonen zu detektieren [3], aber die Erzeugung eben dieser stellte sich als wesentlich anspruchsvoller heraus. Dies gab vor allem im letzten Jahrzehnt Anlass zu zahlreichen Versuchen im interdisziplinären Bereich der Nanooptik, wobei es sich um Untersuchungen optischer Eigenschaften von Strukturen handelt, welche sich auf der Größenskala unterhalb der Wellenlängen des sichtbaren Lichts bewegen. Vor allem die Entwicklungen im Bereich der Fabrikation und Manipulation solcher Strukturen auf der Nanometerskala eröffneten hierbei neue Wege zur effizienten Erzeugung einzelner Photonen.

Nach ersten erfolgreichen Versuchen Einzel-Photon-Quellen zu realisieren [4], kam die Idee kompakter Festkörper basierter Quellen auf. Da auch die Theorie zur Verarbeitung von Informationen auf dem Quantenlevel das anfänglich rein theoretische Niveau verlassen hat [5, 6] und vor allem eine Vielzahl von Vorschlägen zu Schemata sicherer Datenübertragung mit Photonen (Quantenkryptographie) entwickelt wurden [7, 8], wurde

auch der essentielle Bedarf nach stabilen Quellen für die in diesen Protokollen benötigten Photonen immer offensichtlicher.

Auf der Suche nach einer solchen Quelle einzelner Photonen stellen sich vor allem Defektzentren in Diamantkristallen als viel versprechend heraus. So vereint der Stickstoff-Fehlstellen Komplex die Emission einzelner Photonen im sichtbaren Spektralbereich mit einer Nutzung des Emitters bei Raumtemperatur. Zudem ist die lange Dekohärenzzeit dieser Defekte hervorragend für Applikationen in der Quanten-Informationsverarbeitung geeignet. Quantenschlüssel Übertragungen wurden auf der Basis einer Diamantdefektquelle nachgewiesen [9]. Die erste kommerziell erhältliche Einzelphotonquelle wurde im Jahr dieser Diplomarbeit angeboten [10], jedoch sind momentan die genauen Spezifikationen bei dieser ersten Realisierung unbekannt. Der nachfolgende Schritt auf diesem Weg wird daher weiterhin eine kompakte Lichtleitfaser-basierte Realisierung einer Einzel-Photon-Quelle sein. In dieser Arbeit werden die ersten „*Nanoengineering*“-Schritte auf diesem Weg dargelegt.

Vorwiegend geht es hierbei um Anwendungen mit Nanodiamanten. Bei der Arbeit mit diesen Partikeln auf einer Größenskala einiger 10 Nanometer muss jedoch vorerst die Handhabung und Präparation der Partikel entwickelt werden. Die direkte Manipulation und Integration einzelner Nanodiamanten in, z.B. plasmonische Strukturen, folgt diesen Schritten. Weiterhin besteht Bedarf das theoretische Bild der Defektzentren in Diamant zu verfeinern. Viele Prozesse innerhalb der Defektzentren sind noch unbekannt. So sind z.B. grundlegende Untersuchungen zu den elektronischen Niveaus einzelner Defektzentren unter unterschiedlichen Umgebungseinflüssen weiterhin wichtig und nötig. Hierbei stellen Analysen bei kryogenen Temperaturen einen essentiellen Bestandteil solcher Experimente dar.

Obwohl eine Vielzahl an Defektzentren in Diamant bereits bekannt ist, können durch aktive Beeinflussung des Entstehungsprozesses gezielt makroskopische Strukturen mit definiert lokalisierten Defekten geschaffen werden. Weitere Fehlstellenkomplexe, wie z.B. der Silizium-Fehlstellen Komplex, bieten eine für Kommunikationswellenlängen interessante Emission. Da diese aber in der Regel, im Vergleich zum prominenten Stickstoff-Fehlstellen Komplex, weniger gut verstanden sind, besteht auch hier ein Bedarf an grundlegenden spektroskopischen Untersuchungen.

Über die Anwendung als Einzelphotonquelle hinaus eröffnen Nanodiamanten auch neue Applikationen in der Medizin. Da Diamant nicht toxisch für lebendes Gewebe ist, bietet es sich an, Nanodiamanten als Biomarker zu nutzen. Mit geeigneten Transport-Molekülen kann somit die Fluoreszenz defektreicher Nanodiamanten als Marker bei *in vivo* Untersuchungen genutzt werden. Analysen zu den Ladungszuständen der Defektzentren müssen für weitere medizinische Applikationen durchgeführt werden [11].

Es ist zu erkennen, dass die weitere experimentelle Arbeit an Defektzentren ein interessantes interdisziplinäres Gebiet eröffnet, welches noch viele ungenutzte Möglichkeiten offen hält. Diese Arbeit soll auch einen Anreiz bieten, weiter in dieses Feld der Defektzentren in Diamanten vorzudringen.

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der spektroskopischen Charakterisierung verschiedener Defektzentren in Diamant bei kryogenen Temperaturen und in dem Aufbau des hierzu notwendigen Arbeitsplatzes. Die theoretischen Grundlagen und die Ergebnisse aus den Analysen sind in dieser Arbeit dargelegt. Es wird das Potential der Defektzentren als stabile und effiziente Emitter in einer Einzel-Photon-Quelle gezeigt. Zudem wurde ein System zur Steigerung der Lichtsammeleffizienz implementiert, welches einen Grundstein für zukünftige Einzel-Photon-Quellen legt. Die Arbeit gliedert sich hierbei in die folgenden Abschnitte:

Kapitel 2 Ein theoretischer Überblick zu den Grundlagen der Photonenstatistik und der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung wird gegeben. Weiterhin wird die Theorie des Hanbury-Brown-Twiss Aufbaus dargelegt, anhand welchem eine Charakterisierung des Einzel-Photon-Emitter-Charakters der Defektzentren möglich ist.

Kapitel 3 Die aktuellen theoretischen Modelle des Stickstoff und Silizium-Fehlstellen-Komplexes werden detailliert vorgestellt. Es wird ein historischer Überblick zu Einzelphotonenquellen und über die Prozesse gegeben, welche das künstliche Erzeugen von Defekten in Diamant ermöglichen.

Kapitel 4 Festkörper-Immersions-Linsen werden in ihrer Funktion als experimentelles Hilfsmittel in der Photoluminiszenz-Spektroskopie vorgestellt. Die experimentelle Charakterisierung der Qualität der Linsen ist an dieser Stelle durch Experimente und Simulationen belegt.

Kapitel 5 Der in dieser Arbeit entwickelte Prozess zur Probenpräparation der Linsen mit Nanodiamanten wird zusammengefasst.

Kapitel 6 Es wird ein Überblick über den realisierten experimentellen Aufbau des gesamten Spektroskopie-Arbeitsplatzes gegeben. Die verschiedenen optischen Anregungswege und unterschiedlichen Detektionswege werden durch ihren Nutzen in der Charakterisierung der Defektzentren vorgestellt.

Kapitel 6 Die Ergebnisse zu den Untersuchungen an *Nitrogen-Vacancy*-Defektzentren in Nanodiamanten werden vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 7 Die Ergebnisse zu den Analysen der *Silicon-Vacancy*-Defektzentren auf Substratproben werden gezeigt und diskutiert.

Kapitel 8 fasst abschließend die vorgestellten Untersuchungsergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsziele.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen von Einzel-Photon-Emittern

„Woran wird ein einzelnes Photon erkannt?“

Wenn es darum geht ein einzelnes Photon zu erzeugen, dann muss sich gefragt werden, anhand welcher Informationen von einem „einzelnen“ Photon gesprochen werden darf. Jede handelsübliche Lichtquelle kann abgeschwächt werden. Dies kann soweit getrieben werden, dass ein Detektor, der das abgeschwächte Licht dieser Quelle aufzeichnet, nur einzelne Photonen in einem spezifischen Zeitraum empfängt. Für klassisches Licht ist dies jedoch nur ein zeitlicher Mittelwert. Die Anzahl der am Detektor eintreffenden Photonen kann durchaus auch eins, zwei oder sogar mehr zu einem Zeitpunkt sein. Nur im zeitlichen Mittel wird sich der Wert von einem Photon pro Zeiteinheit ergeben. Um also mehr über die Natur des Lichts und im Speziellen auch die Natur eines Einzel-Photon-Emitters im Quantenregime zu erfahren, werden im Folgenden die statistischen Eigenschaften des Lichts genauer betrachtet.

2.1 Photonenstatistik

Die umfassendste Information über mögliche Zustände des Lichts ist in der quantenmechanischen Beschreibung des Dichteoperators enthalten. Informationen darüber hinaus können über Photonenzählexperimente erhalten werden. Eine grundsätzliche Klassifikation von Lichtquellen ist über diese Zählexperimente möglich.

Ausgehend von dem oben beschriebenen Beispiel eines allgemeinen Detektors, der Licht einer Quelle empfängt, kann das Ergebnis einer solchen Messung in einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_m(t, T)$ für das Auftreten von m Photonen in einem Messintervall von t bis $t + T$ beschrieben werden. Dabei sei weiter $t + t'$ ein Zeitintervall in diesem Messintervall. Weiterhin werden für ein besseres Verständnis im Folgenden nur *Single-Mode*-Quellen behandelt. Licht mehrerer Moden kann prinzipiell nach analogen Gesichtspunkten behandelt werden, würde aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Wird auf Grund dieser Festlegungen die angesprochene Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_m(t, T)$ in ihrer zeitlichen Entwicklung genauer betrachtet, führt dies zu der Differenzialgleichung 2.1 mit der allgemeinen Lösung 2.2:

$$\frac{dP_m(t, t')}{dt'} = \eta \bar{I}(t') (P_{m-1}(t, t') - P_m(t, t')) , \quad (2.1)$$

$$P_m(t, T) = \frac{[\eta \bar{I}(t, T) T]^m}{m!} e^{(-\eta \bar{I}(t, T) T)} . \quad (2.2)$$

Hierbei ist η eine Proportionalitätskonstante für die Effizienz des Detektors und \bar{I} die gemittelte Intensität eines Messintervalls. Die klassische Größe \bar{I} ist das Analogon zur quantenmechanischen Formulierung der Observable Intensität durch das Operatorprodukt $\hat{E}^- \hat{E}^+$.

Somit kann die Wahrscheinlichkeit $P_m(t, T)$ als eine Verteilung verstanden werden, welche aus vielen Experimenten, alle gestartet zum selben Zeitpunkt t , resultiert. Da diese Messungen in Wirklichkeit jedoch nicht simultan ablaufen können, Lichtquellen aber Intensitätsfluktuationen unterliegen, wird ein zeitliches Mittel über viele Messungen formuliert:

$$P_m(T) = \langle P_m(t, T) \rangle = \left\langle \frac{\{\eta \bar{I}(t, T) T\}^m}{m!} e^{(-\eta \bar{I}(t, T) T)} \right\rangle . \quad (2.3)$$

Die Lösung 2.3 kann als die allgemeinste Lösung für jede Art von stationärer Lichtquelle verstanden werden. Im Folgenden wird diese Verteilung genauer untersucht und es wird eine generelle Unterteilung von Lichtquellen anhand der Form ihrer Verteilung resultieren. Hierbei werden drei verschiedene Lichtquellen unterschieden:

- Thermisches Licht - z.B. einfache Lichtquellen wie Glühbirnen
- Kohärentes Licht - z.B. jede Art von Laser weit oberhalb der Schwelle
- Nichtklassisches Licht - ein einzelnes Photon aus Einzel-Photon-Emittern

Bei der Verteilungsfunktion 2.3 kann im einfachsten Fall davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Lichtquelle um eine Quelle handelt, bei welcher die Intensität $\bar{I}(t)$ unabhängig von dem Parameter t ist, also $\bar{I}(t, T) = \bar{I}$ gilt. Die zeitliche Mittlung wird in diesem Fall konstanter Intensität nicht von Relevanz sein und die Verteilungsfunktion eine Poisson-Verteilung der folgenden Form annehmen:

$$P_m(T) = \frac{\bar{m}^m}{m!} e^{(-\bar{m})} \quad \text{mit} \quad \bar{m} = \eta \bar{I} T , \quad (2.4)$$

wobei \bar{m} die Anzahl der im Mittel detektierten Photonen ist. In Abb. 2.1 ist die Verteilungsfunktion für verschiedene Werte von \bar{m} dargestellt. Die Größe der Verteilung um den Wert \bar{m} wird dabei durch die mittlere quadratische Abweichung Δm angegeben. Der Wert Δm wird als Partikelfluktuation der Quelle bezeichnet. Selbst im Fall konstanter Intensität wird sich diese Fluktuation auf Grund der gequantelten Natur des Lichts zeigen.

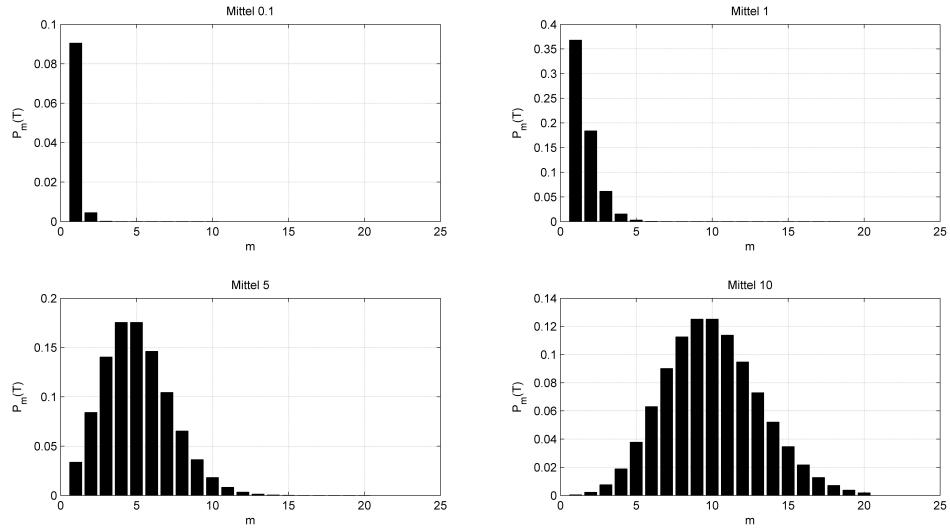


Abb. 2.1: Die Poisson-Verteilungsfunktion aufgetragen über m für Werte von 0.1, 1, 5 und 10 für \bar{m} .

Eine wichtige Tatsache, die sich ebenso aus den Betrachtungen im Fall der Poisson-Verteilung ergibt, ist, dass das Mittel der detektierten Photonen gleich der Varianz der Verteilungsfunktion ist [12]:

$$(\Delta m)^2 = \bar{m} \iff \Delta m = \sqrt{\bar{m}} . \quad (2.5)$$

Es ist zu beachten, dass die Verteilung 2.4 nur im Rahmen der Annahme $\bar{I}(t, T) = \bar{I}$ für konstante Intensitäten gilt. Wird jedoch $T \gg \tau_c$ angenommen, trifft 2.4 auch für eine fluktuierende Intensität $\bar{I}(t)$ zu. Hierbei ist τ_c die Kohärenzzeit des Lichts. Dies bedeutet, dass sich im Falle einer langen Messzeit die Fluktuationen heraus mitteln.

Im entgegengesetzten Grenzfall $T \ll \tau_c$ kann die Annahme konstanter Intensität jedoch nicht weiter gelten. Die Verteilung wird nicht mehr als Poisson-Verteilung bezeichnet, sondern als Super-Poisson-Verteilung und nimmt folgende Form an:

$$P_m(T) = \frac{\bar{m}^m}{(1 + \bar{m})^{1+m}} . \quad (2.6)$$

Die Verteilung 2.6 ist mit der Verteilung für eine klassische thermische Lichtquelle gleich zusetzen und gilt generell für chaotisches Licht. Aus dem Vergleich der beiden Verteilungen 2.4 und 2.6 kann demnach durch die Grenzwertbetrachtung gezeigt werden, dass die Photonenzählstatistik für chaotisches Licht sensibel auf τ_c im Bereich von $T \approx \tau_c$ reagiert. Die Photonenstatistik kann herangezogen werden, um z.B. eine Unterscheidung zwischen einer thermischen Lichtquelle und einer kohärenten Lichtquelle zu treffen [12].

Die Angabe der Verteilungsfunktion für beliebige Werte von T wird hier nicht ausgeführt, es kann jedoch über Gl. 2.3 ein Wert für das Mittel der Photonen angegeben werden:

$$\bar{m} = \sum_{m=0}^{\infty} m P_m(T) = \langle \eta \bar{I}(t, T) T \rangle = \eta \bar{I} T . \quad (2.7)$$

Das zweite Moment der Verteilungsfunktion kann analog formuliert werden:

$$\bar{m}^2 = \sum_{m=0}^{\infty} m^2 P_m(T) = \langle \eta \bar{I}(t, T) T \rangle + \langle (\eta \bar{I}(t, T) T)^2 \rangle = \bar{m} + \langle (\eta I(t, T) T)^2 \rangle . \quad (2.8)$$

Wird weiterhin die Varianz der Verteilung unter Einbezug der so erhaltenen zweiten Ordnung gebildet, so ergibt sich:

$$(\Delta m)^2 = \bar{m}^2 - \bar{m}^2 = \bar{m} + \eta^2 T^2 (\langle \bar{I}(t, T)^2 \rangle - \bar{I}^2) , \quad (2.9)$$

wobei sich zeigt, dass der erste Term das bekannte Resultat zur Partikelfluktuation liefert. Der zweite Term sich jedoch auf die sog. Wellenfluktuation bezieht und maßgeblich von der Art des betrachteten Lichts abhängig ist[12].

Sollen weitere Arten von Licht identifiziert werden, müssen demnach alle Terme in Gl. 2.9 betrachtet werden. Das Mittel \bar{m} ist auch im Falle von nichtklassischem Licht das in Gl. 2.7 formulierte. Unterschiede in $(\Delta m)^2$, im Vergleich von z.B. thermischem Licht und nichtklassischem Licht, äußern sich signifikant erst in der Abhängigkeit des letzten Terms in Gl. 2.9 von der Art des betrachteten Lichts. Auf diese Abhängigkeit wird im folgenden Kapitel nochmals explizit eingegangen.

Jedoch kann ohne die Terme in Gl. 2.9 detailliert zu kennen, schon an diesem Punkt eine qualitative Unterscheidung der Lichtarten anhand einfacher Relationen bezüglich der Gleichung stattfinden. Es können die drei schon bekannten Fälle anhand solcher Relationen wie folgt definiert werden:

- $\Delta m > \sqrt{\bar{m}} \mapsto$ Super-Poisson-Verteilung (Thermisches Licht)
- $\Delta m = \sqrt{\bar{m}} \mapsto$ Poisson-Verteilung (Kohärentes Licht)
- $\Delta m < \sqrt{\bar{m}} \mapsto$ Sub-Poisson-Verteilung (Nichtklassisches Licht)

Hierbei wurden die bekannten Licharten nach der Kohärenz zweiter Ordnung und in Relation zur Poissonverteilung bewertet und dementsprechend als Sub-Poisson oder Super-Poisson gekennzeichnet. Das Verhalten dieser drei Fälle ist auch exemplarisch in Abb. 2.2(a) für ein festes $\bar{m} = 100$ aufgetragen.

Der Unterschied zwischen den drei Photonenstatistiken kann eindeutig erkannt werden. Sub-Poisson-Verteilungen sind schmäler als die Poisson-Verteilung. Super-Poisson-Verteilungen sind breiter als die Poisson-Verteilung. Die bei einer thermischen Lichtquelle erwarteten hohen Fluktuationen in der Intensität lassen sich somit eindeutig einer Super-Poisson-Verteilung zuordnen, das ideal kohärente Licht jedoch, wie oben gezeigt,

der Poisson-Verteilung. Im Gegensatz hierzu zeigt eine Sub-Poisson-Verteilung eine kleinere Varianz, die Verteilung ist schmäler und es werden weniger Fluktuationen erwartet. Da aber im klassischen Sinn das Ideal des perfekt kohärenten Lichts der optimalen und stabilsten Lichtquelle entspricht, muss erwartet werden, dass es für eine Sub-Poisson-Verteilung kein klassisches Pendant gibt. Licht welches dieser Photonenstatistik folgt, ist zwangsläufig nichtklassisches Licht.

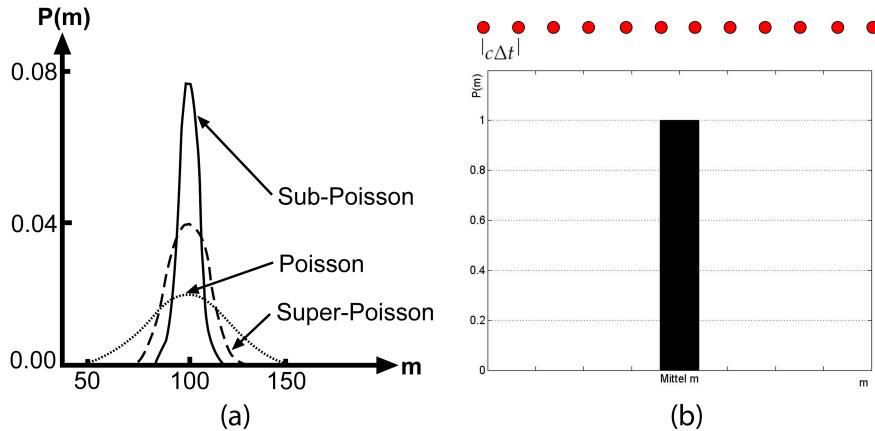


Abb. 2.2: (a) Die drei Verteilungsfunktionen $P(m)$ skizziert in einem graphischen Vergleich für $\bar{m} = 100$ und (b) die Verteilungsfunktion für eine Sub-Poisson-Verteilung und den dazugehörigen Photonenstrom mit der örtlichen Separation $c\Delta t$ der Photonen.

Als erklärendes Beispiel kann Licht angeführt werden, bei welchem die zeitlichen Abstände Δt zwischen einzelnen Photonen absolut gleich sind. Die Messung der Intensität am Detektor über die Zeit T ist in einem solchen Fall vereinfacht in folgender Form gegeben:

$$M = \eta \frac{T}{\Delta t} \quad (2.10)$$

und ist für jede beliebige Messung gleich. Die Verteilung, die sich hieraus ergibt, nimmt in diesem Fall die in Abb. 2.2(b) gezeigte Form an. Es ist eindeutig zu erkennen, dass $M = \bar{m}$ und $\Delta m = 0$ gilt. Der Zustand des Lichts würde in diesem Fall als Fock-Zustand bezeichnet werden, eindeutig liegt eine Sub-Poisson-Verteilung vor.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass mit der semi-klassischen Begründung der Photonenstatistik eine gute und anschauliche Beschreibung der Art des Lichts gefunden ist. Anhand der qualitativen Klassifizierung über Δm konnten die drei grundlegenden Fälle einfach unterschieden werden. Die Intensität $\bar{I}(T)$ wurde als klassische Quantität behandelt und muss in einer quantenmechanischen Behandlung durch ihren Operator ersetzt werden. Dazu muss beachtet werden, dass die Komponenten des Feldoperators nicht kommutieren. Dies liefert formell aber keine anderen Erkenntnisse als die hier durchgeführte semi-klassische Beschreibung.

2.2 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

Im vorherigen Kapitel wurde nichtklassisches Licht über die Eigenschaften einer Sub-Poisson-Verteilung eingeführt. Hier wird eine weitere Klassifizierung anhand der Korrelationsfunktion eingeführt. Im experimentellen Alltag tritt unwillkürlich die Frage auf: Liegt eine Einzel-Photon-Quelle vor? Und wenn ja, wie lässt sich deren Qualität bestimmen?

Als wesentlicher Charakter des Lichts kann hierzu die Kohärenz angeführt werden. In der Betrachtung der Kohärenz in zweiter Ordnung ergeben sich wesentliche Unterschiede zwischen klassischen und nichtklassischen Lichtquellen. Die Kohärenz des Lichts in erster Ordnung wird nach folgender Gleichung definiert:

$$g^{(1)}(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) = \frac{\langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_1 t_1) \hat{E}^+(\mathbf{r}_2 t_2) \rangle}{[\langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_1 t_1) \hat{E}^+(\mathbf{r}_1 t_1) \rangle \langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_2 t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_2 t_2) \rangle]^{\frac{1}{2}}} , \quad (2.11)$$

wobei $\hat{E} = \hat{E}^+ + \hat{E}^-$ der elektrische Feldoperator in seiner Zerlegung in einen positiven und negativen Frequenzanteil [12] ist und $(\mathbf{r}_1 t_1)$ respektive $(\mathbf{r}_2 t_2)$ zwei Raumzeitpunkte sind. Die $g^{(1)}$ -Funktion beschreibt die Möglichkeit des Lichts, an beiden Raumzeitpunkten konstruktiv zu interferieren. Aus diesem Grund wird Gl. 2.11 auch als Korrelationsfunktion erster Ordnung bezeichnet.

Sollen jedoch weitere Informationen über das Licht erfasst werden, müssen Korrelation höherer Ordnung betrachtet werden. Signifikante Unterschiede ergeben sich erst in der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung:

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2; \mathbf{r}_2 t_2, \mathbf{r}_1 t_1) = \frac{\langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_1 t_1) \hat{E}^-(\mathbf{r}_2 t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_2 t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_1 t_1) \rangle}{\langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_1 t_1) \hat{E}^+(\mathbf{r}_1 t_1) \rangle \langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_2 t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_2 t_2) \rangle} . \quad (2.12)$$

In den folgenden Ausführungen wird nur paralleles Licht behandelt und die Raumzeitpunkte äußern sich nur in einer Phasendifferenz. Wobei die quantenmechanisch formulierte normalisierte $g^{(2)}$ -Funktion 2.12 auch im klassischen Sinn interpretiert werden kann. Wird Licht mit der klassischen Intensität $I(t)$ beschrieben und unterliegt $I(t)$ Fluktuationen, wie z.B. thermisches Licht einer stationären Quelle, nimmt Gl. 2.12 die folgende Gestalt an:

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t) I(0) \rangle}{\bar{I}^2} , \quad (2.13)$$

wobei der Parameter t in diesem Fall eine feste Zeit ist, die zwischen zwei aufeinander folgenden Intensitätsmessungen liegt. Die Mittlung bezieht sich hierbei auf eine lange Serie aus diesen beiden Messungen. Es kann gezeigt werden, dass die klassische Korrelationsfunktion 2.13 einigen Ungleichungen genügen muss [12].

Diese werden im Folgenden angegeben:

$$g^{(2)}(t) \geq 0 , \quad (2.14)$$

$$g^{(2)}(0) \geq 1 , \quad (2.15)$$

$$g^{(2)}(0) \geq g^{(2)}(t) . \quad (2.16)$$

Die Ungleichung 2.14 ergibt sich aus der einfachen Annahme, dass Intensitäten positiv sein müssen, Ungleichung 2.15 aus der Cauchy-Ungleichung, nach welcher $\langle I^2 \rangle \geq \bar{I}^2$ gelten muss. Für das Beispiel der thermischen Quelle ergibt sich hierzu im Grenzfall $g^{(2)}(0) = 2$. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für das Beispiel des idealen (monochromatischen) kohärenten Lichts ergibt im Gegensatz hierzu den Wert $g^{(2)}(t) = 1$ für alle t . Es ist offensichtlich, dass beide angeführten Beispiele alle Ungleichungen 2.14 bis 2.16 erfüllen. Im Folgenden sei noch tabellarisch ein Überblick über die Werte der $g^{(2)}$ -Funktion für klassische Lichtquellen gegeben.

Lichtquelle	Korrelation	Kommentar
Thermisches Licht	$g^{(2)}(0) = 2$	im Grenzwert $\bar{m} \rightarrow \infty$
Perfekt kohärentes Licht	$g^{(2)}(t) = 1$	gilt für alle t
Gaußförmiges chaotisches Licht	$g^{(2)}(t) = 1 + e^{-\pi(t/\tau_c)^2}$	τ_c = Kohärenzzeit

Tab. 2.1: Eigenschaften der $g^{(2)}$ -Funktion für klassische Lichtquellen

Aus den bisherigen Betrachtungen zu klassischen Korrelationen lässt sich vermuten, dass es auch einen Bereich gibt, in welchem die klassische Korrelationsfunktion nicht definiert ist. Die $g^{(2)}$ -Funktion ist über Ungleichung 2.15 eingeschränkt und hieraus ergibt sich ein interessanter Bereich für das Quantenregime:

$$1 \geq g^{(2)}(0) \geq 0 . \quad (2.17)$$

Die für den klassischen Fall angegebenen Ungleichungen lassen sich in einer quantenmechanischen Betrachtung nicht bestätigen. Allein die Ungleichung $\infty \geq g^{(2)}(0) \geq 0$ lässt sich in beiden Regimes bestätigen und ist offensichtlich universell gültig.

Die Funktion 2.13 lässt sich für eine einzelne Mode im Quantenregime umschreiben zu:

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n}-1) \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} . \quad (2.18)$$

Die Korrelationsfunktion kann also durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger oder in Form des Photonenanzahloperators \hat{n} ausgedrückt werden. Als einfacher Fall kann im Quantenregime und daher für nichtklassisches Licht folgendes Beispiel

angeführt werden. Ein Lichtstrahl enthalte genau n Photonen, korrespondierend zu den Eigenzuständen $|n\rangle$ des Photonenanzahloperators. Diese Zustände sind die bereits erwähnten Fock-Zustände. Für einen solchen Fall gilt nach Gl. 2.18:

$$g^{(2)}(t) = (n - 1)/n \quad \text{für } n \geq 1 . \quad (2.19)$$

In jedem Fall ist der Wert der $g^{(2)}$ -Funktion kleiner eins und es ist nach Gl. 2.17 offensichtlich, dass es sich hierbei um ein Beispiel für nichtklassisches Licht handelt. In Bezug auf den vorherigen Absatz würde dieses Beispiel einer Sub-Poisson-Verteilung genügen. Die beiden anderen oben angeführten Beispiele des kohärenten (Laser-)Lichts und chaotischen Lichts mit einer Gauß-Frequenzverteilung sind in Abb. 2.3 nochmals in Bezug auf ihre Korrelationen verdeutlicht. Nebenstehend ist weiterhin auch der Fall für nichtklassisches Licht und eine Korrelationsfunktion im Bereich $1 \geq g^{(2)}(0) \geq 0$ gezeigt.

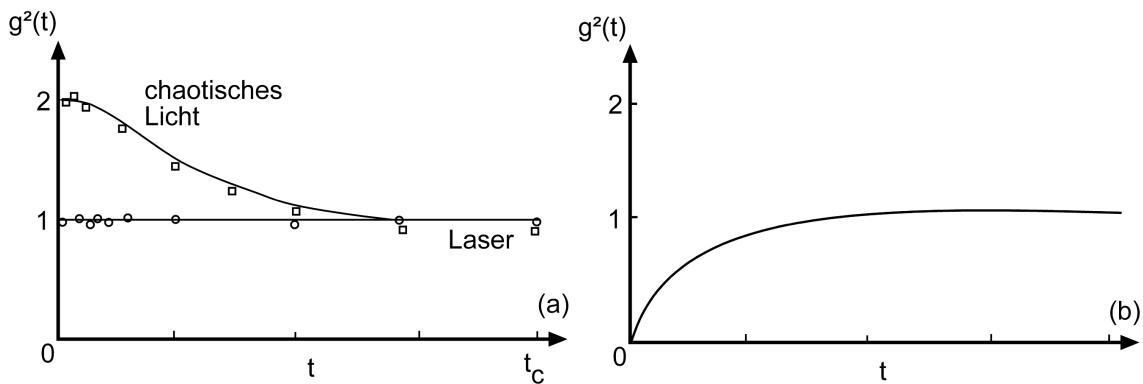


Abb. 2.3: Korrelationsmessung zwischen Photonenzählpaaren über ihre zeitliche Separation t für (a) Laserlicht und chaotisches Licht (nach [13]) und exemplarisch für (b) nichtklassisches Licht.

Aufgetragen ist in Abb. 2.3 die Messung der Photonenanzahl $n(t)$ und $n(0)$, welche ein einzelner Detektor in zwei gleich langen Zeitintervallen misst, diese aber zeitlich durch t separiert sind. Wird wiederum von einer kurzen Zeit t im Vergleich zur Kohärenzzeit τ_c ausgegangen, so lässt sich die $g^{(2)}$ -Funktion schreiben als:

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle n(t)n(0) \rangle}{\bar{n}^2} . \quad (2.20)$$

Spricht der Detektor ausreichend schnell an, so muss weiterhin nicht gemittelt werden und die Messung der Korrelationen der auf dem Detektor eintreffenden Photonen liefert direkt den Grad der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung.

Es ist deutlich anhand der eingetragenen Messpunkte zu erkennen, dass eine Häufung der Ereignisse für geringe Zeiten t unterhalb der Kohärenzzeit τ_c auftritt. Dieser Effekt wird als der *Photon-Bunching*-Effekt bezeichnet. Es wurde gezeigt, dass sich klassisches Licht abhängig von der Art der Intensitätsfluktuationen unterteilen lässt. Wird dieser Unterschied in den Fluktuationen ins Quantenregime übertragen, so ist das gehäufte Auftreten, das *Bunching*, um geringe Zeiten t das Resultat. Es handelt sich um den gleichen

Effekt. Offensichtlich verursacht das Auftreten von Licht hoher Fluktuation im Detektor nahe beieinander liegende Zählereignisse. Generell wird von *Bunching* gesprochen, falls $g^{(2)}(0) > 1$ gilt. Das angeführte Beispiel thermischen Lichts mit im Grenzfall $g^{(2)} = 2$ ist nur ein Fall, in welchem die Voraussetzungen hierfür erfüllt sind. Es wird auch von *Bunchings* gesprochen, falls das Auftreten dieser Häufung im Bereich der Kohärenzzeit τ_c selbst liegt. Eine Bestimmung der Kohärenzzeit selbst war eine erste Anwendung der Messung des *Photon-Bunchings* [12].

Das *Photon-Bunching* darf jedoch nicht als generelle Eigenschaft von Licht verstanden werden. Für perfekt kohärentes Licht mit den Eigenschaften aus Tab. 2.1 lässt sich kein Bunching beobachten. Dieses Licht hat im klassischen Sinne keine Intensitätsfluktuationen und die Photonen werden mit zufälliger Verteilung in den Zeitintervallen detektiert. Wie schon angesprochen, wird aber auch Licht erwartet, für welches die Relation $g^{(2)}(0) > 1$ nicht zutrifft. Die $g^{(2)}$ -Funktion wird sich nach dem in Gl. 2.17 erläuterten Rahmen im Quantenregime bewegen. In einem solchen Fall wird von *Antibunching* gesprochen. Für klassisches Licht gibt es in diesem Fall kein Analogon. *Antibunching* ist rein quantenmechanischer Natur. Exemplarisch ist dies auch für verschiedene Photonenströme in Abb. 2.4 verdeutlicht und die Korrelationen für diesen Fall sind in Abb. 2.3(b) dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass Licht, welches einen *Antibunching*-Charakter aufweist von großer Wichtigkeit ist, da es offensichtlich eine klare Abgrenzung zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie liefert.

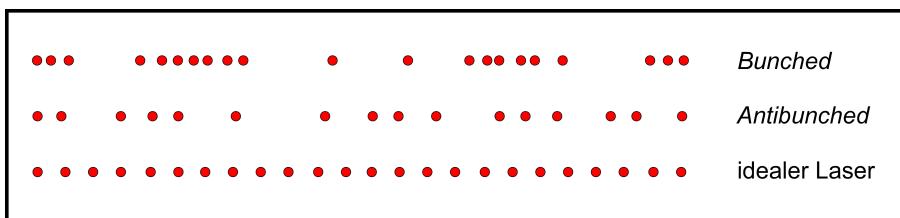


Abb. 2.4: Veranschaulichung der verschiedenen Photonenströme

Die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ermöglicht es also das klassische von dem quantenmechanischen Regime zu unterscheiden. Im folgenden Abschnitt wird eine solche Messung nochmals explizit beschrieben.

Es kann aber schon hier ein Kriterium für das Vorliegen und die Qualität eines Einzel-Photon-Emitter angegeben werden. Dies kann für das oben genannte Beispiel und nach Gl. 2.19 entwickelt werden. Sollten bei einer Messung der $g^{(2)}$ -Funktion Werte für die Korrelation gemessen werden, die unterhalb von $g^{(2)} = \frac{2-1}{2} = 0.5$ liegen, so kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen einzelnen Emitter handelt. Die Grenze wird dabei einfach über $n = 2$ definiert, also zwei gleichzeitig ankommende Photonen [14–16].

2.3 Hanbury-Brown-Twiss Interferometer

Historisch gesehen trat die Diskussion über die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung erstmals 1956 in den Veröffentlichungen der beiden Astronomen R. Hanbury Brown und R. Twiss auf [3]. Die Intention der Astronomen lag darin, den Durchmesser von Radiosternen zu bestimmen. Um dies zu bewerkstelligen, schlügen sie einen interferometrischen Aufbau vor, welcher im Stande war, Intensitätskorrelationen zwischen zwei Detektorsignalen zu liefern [3]. Dieser Aufbau ist schematisch in Abb. 2.5 gezeigt und wird im allgemeinen als HBT-Aufbau bezeichnet. 1977 nutzte J. Kimble erstmals das Prinzip des HBT-Aufbaus um bei Photonen *Antibunching* nachzuweisen [4]. Seither ist das HBT Interferometer ein Standard-Messaufbau im Bereich der Quantenoptik.

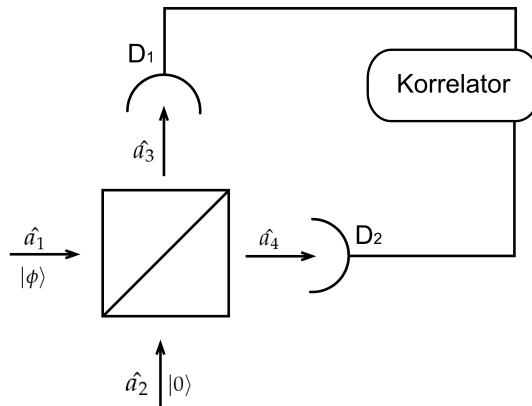


Abb. 2.5: Skizze des HBT-Aufbaus

Wie in Abb. 2.5 zu erkennen, ist das zentrale Bauteil eines HBT-Interferometers ein 50:50 Strahlteiler. Dieser teilt das einfallende Licht gleichermaßen in zwei getrennte Lichtwege auf. Jeder dieser zwei Lichtwege wird nach Durchlauf des Strahlteilers durch einen Detektor D_1 respektive D_2 aufgefangen. Die Messungen der Detektoren werden anschließend in einem Korrelator multipliziert. Wird von einer hinreichend langen Messzeit ausgängen, so liefert die Integration über dieses Produkt die gewünschte Korrelationsmessung.

Um den HBT-Aufbau auch quantenmechanisch zu beschreiben, muss für den Strahlteiler als zentrales Element zuerst eine quantenmechanische Beschreibung entwickelt werden. Wie im vorherigen Absatz an Gl. 2.18 zu erkennen ist, kann die Detektion eines Photons in direkte Verbindung zum Vernichtungsoperator \hat{a} gebracht werden. Aus diesem Grund ist jeder Lichtweg des Strahlteilers mittels eines solchen Operators dargestellt. Für einen ideal symmetrischen und verlustfreien Strahlteiler können die Relationen zwischen den verschiedenen Lichtwegen wie folgt dargestellt werden [12]:

$$\hat{a}_3 = R\hat{a}_1 + T\hat{a}_2 \quad \text{und} \quad \hat{a}_4 = T\hat{a}_1 + R\hat{a}_2 , \quad (2.21)$$

wobei R und T die komplexen Reflexions- respektive Transmissionskoeffizienten sind. Im Folgenden wird nur monochromatisches Licht betrachtet.

Weiterhin lassen sich über den Energieerhaltungssatz wichtige Aussagen über die Koeffizienten treffen:

$$|R|^2 + |T|^2 = 1 \quad \text{und} \quad RT^* + R^*T = 0 . \quad (2.22)$$

Das zu untersuchende Licht im Zustand $|\phi\rangle$ wird im HBT-Interferometer in Abb. 2.5 im Lichtweg 1 zu finden sein, wobei der zweite Lichtweg in seinem Vakuumzustand $|0\rangle$ verbleibt. Der kombinierte Lichteinfall lässt sich also mit dem Zustand $|\phi\rangle_1|0\rangle_2$ beschreiben. Ausgehend von diesen Vorbetrachtungen kann nun für jeden Lichtweg die durchschnittliche Photonenanzahl mittels Gl. 2.21 berechnet werden. Hierbei werden die verschiedenen Lichtwege jeweils durch einen tief gestellten Index bezeichnet und sind analog der Wege in Abb. 2.5.

$$\begin{aligned} \langle n_3 \rangle &= {}_2\langle 0|_1\langle \phi||R|^2\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1 + R^*T\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2 + T^*R\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1 + |T|^2\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_2|\phi\rangle_1|0\rangle_2 \\ &= |R|^2\langle n_1 \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

und

$$\langle n_4 \rangle = |T|^2\langle n_1 \rangle , \quad (2.24)$$

wobei

$$\langle n_1 \rangle = {}_1\langle \phi|\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1|\phi\rangle_1 . \quad (2.25)$$

Das Produkt der beiden Lichtwege 3 und 4, also der aus dem Strahlteiler austretenden Lichtwege, wie es im Korrelator berechnet wird, kann analog geschrieben werden zu:

$$\begin{aligned} \langle n_3 n_4 \rangle &= R^*RT^*T_1\langle \phi|\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1|\phi\rangle_1 + R^*RT^*T_1\langle \phi|\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1|\phi\rangle_1 \\ &= (|R|^2|T|^2\langle \phi\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1 - \hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1|\phi\rangle_1 \\ &= |R|^2|T|^2\langle \phi|\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1|\phi\rangle_1 . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die normalisierte Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der beiden austretenden Lichtwege kann daher über die Gln. 2.23, 2.24 und 2.26 definiert werden. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Korrelationen des einfallenden Lichts durch die Lichtwege 3 und 4 ausdrücken lässt. Dieses Ergebnis steht in klarer Übereinstimmung mit der schon zuvor eingeführten Gl. 2.18.

Die Messung der Korrelationsfunktion mittels eines HBT-Aufbaus ist aus diesem Grund perfekt dazu geeignet, den Einzel-Photon-Emitter Charakter einer Quelle zu bestimmen. Hierzu muss die Emission der Einzel-Photon-Quelle auf den dem Beispiel folgenden Lichtweg 1 in das Interferometer gelenkt werden und die Korrelationen am Korrelator bestimmt werden. Der HBT-Aufbau hat sich daher zu einem unverzichtbaren Aufbau in Quantenoptiklaboren entwickelt und wird auch im experimentellen Teil dieser Arbeit nochmals angeführt.

Kapitel 3

Defektzentren in Diamanten als Einzel-Photon-Emitter

„Wie wird das einzelne Photon eigentlich erzeugt?“

Im vorherigen Kapitel wurden die theoretischen Grundlagen angeführt, welche zu einem Bewertungskriterium für Einzel-Photon-Emitter führen. In diesem Kapitel wird es um die Emitter selbst gehen. Dabei werden nur Emitter angeführt, welche auch ein *Antibunching*-Verhalten aufweisen und somit als Emitter einzelner Photonen gelten. Im Speziellen werden zwei Defektzentren in Diamant vorgestellt. Da in aktueller Forschungsliteratur der Terminus „*Single-Photon-Source*“ immer häufiger zu finden ist und für eine solche Quelle grundlegend unterschiedliche Emitter in Betracht gezogen werden, wird anfangs ein kurzer Überblick über mögliche Emitter und ihr Vorteile gegeben.

3.1 Einführung zu verschiedenen Einzel-Photon-Emittern

Die grundlegende Idee einer Einzel-Photon-Quelle folgt einem einfachen Prinzip (vgl. Abb. 3.1). Um das Problem der multiplen Photonen in einem Zeitfenster auszuschließen, muss gewährleistet sein, dass in diesem Zeitfenster schon grundsätzlich nur ein einzelnes Photon emittieren werden kann. Ein Zweiniveausystem bietet hierzu die einfachste Lösung. Wird ein solches System angeregt und fällt daraufhin in den Grundzustand, so emittiert es ein einzelnes Photon. Ein weiteres Photon kann vor einer erneuten Anregung in den angeregten Zustand also grundsätzlich nicht emittiert werden. Diese modellhafte Anschaufung soll im Rahmen der weiteren Betrachtungen differenziert werden.

Die erste Idee einer Quelle einzelner Photonen zu erzeugen, welche einer Sub-Poisson Verteilung folgt, kam 1977 auf. Dies Idee basierten auf Natrium Atomen, welche durch geeignete resonante Anregung als idealisierte Zweiniveausysteme fungieren. Hier wurde zum ersten Mal *Antibunching* beobachtet [4]. 1987 wurden erstmals in einem Experiment Ionen in einer geeigneten Paul Radiofrequenzfalle gehalten und an diesen Systemen eine Sub-Poisson-Verteilung nachgewiesen [17]. Die Vorteile der Experimente mit Atomen oder Ionen ist deren Ununterscheidbarkeit, welche auch zur Emission ununterscheidbarer Photonen führt. Zudem ist die Emission Fourier-limitiert und die zu Grunde liegenden atomaren Prozesse werden bestens verstanden. Aktuellere Experimente basieren auf

der optischen Anregung einzelner Moleküle mittels STIRAP (*Stimulated Raman Adiabatic Passage*)[\[18, 19\]](#). Der Vorteil von Molekülen ist die breite Verfügbarkeit als passender Emitter von UV bis IR bei Raumtemperatur.

Eine grundsätzliche Einschränkung in der Funktionalität ist bei Molekülen jedoch durch ein sehr schnelles Ausbleichen gegeben. Erst kürzlich zeigten erste Veröffentlichungen über eine längere Zeit stabile molekulare Emission [\[20\]](#). Aus diesem Grund wurde schon früh das Augenmerk auf festkörperbasierte Quellen gerichtet. Das Problem des Ausbleichens tritt bei Festkörperquellen nicht auf. Ebenso ist die relativ einfache Integration in größere Strukturen einer der primären Vorteile dieser Art von Quellen.

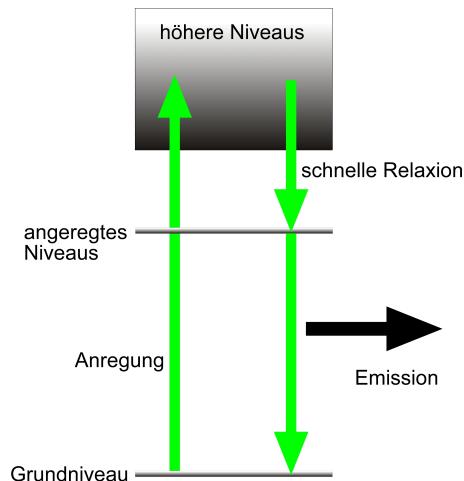


Abb. 3.1: Grundschema eines Einzel-Photon-Emitters

Der erste Vorschlag zu einer Festkörperquelle basierte auf einem kontrollierten Tunnel-Effekt in einem säulenförmigen nanoskopischen Halbleiter, wobei immer nur genau ein Ladungsträger freigegeben wird, um eine Emission zu bewirken. Hierbei müssen aber Temperaturen im Millikelvin Bereich erreicht werden. Zudem ist die Effizienz der Lichtsammlung schwierig zu steigern. Zwar wurde die Idee umgesetzt, es konnte aber kein Antibunching gezeigt werden [\[21\]](#).

In jüngster Vergangenheit lassen sich die Bestrebungen auf dem Weg zur Einzel-Photon-Quelle auf zwei große Emitterarten reduzieren. Ein immer mehr in den Vordergrund rückendes System sind Quantenpunkte (QP). Der *Antibunching*-Charakter des von QPs emittierten Lichts ist in einer Vielzahl aktueller Publikationen gezeigt [\[22, 23\]](#). Eine weitere Art Emitter sind Defektzentren in Diamanten, um welche es im Folgenden gehen soll. Primärer Vorteil von Defektzentren im Vergleich zu anderen Emittoren ist eine stabile und starke Emission auch bei Raumtemperatur.

Für viele Quantensysteme sind jedoch das Blinken, also das Erlöschen der Emission auf einer μs -Skala, die nur bedingte Nutzbarkeit bei Raumtemperatur oder das angesprochene Ausbleichen die limitierenden Faktoren. Im Hinblick auf die Quanten-Informationsverarbeitung (QIV) ist auch die Kohärenzlänge der Emission ein wichtiger Parameter. Im Folgenden wird gezeigt, dass Defektzentren unter diesen Gesichtspunkten sehr erfolgversprechende Kandidaten für eine Einzel-Photon-Quelle sind [\[24\]](#).

3.2 Klassifikation von Diamanten

Da im Folgenden Defektzentren in Diamant vorgestellt werden, wird hier ein kurzer Abriss über Diamant im Allgemeinen als der Grundbaustein für einen Einzel-Photon-Emitter gegeben.

In der Theorie der Festkörper wird Diamant mit der sog. *Face-Centered-Cubic* Konfiguration des Kristallgitters (FCC) beschrieben. Die Basis besteht aus zwei Kohlenstoffatomen bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Eine analoge Beschreibung kann mit Hilfe zweier FCC Gitter mit einer Verschiebung von $\frac{1}{4}$ entlang der Raumdiagonalen erbracht werden. Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur ist ca. 0.35 nm. Diese theoretische Beschreibung muss in der Realität jedoch durch Verunreinigungen im reinen Kohlenstoffgitter ergänzt werden.

Sowohl der natürlich vorkommende, als auch der künstliche Diamant lässt sich in verschiedene Klassen unterteilen. Da die optischen Eigenschaften der Diamanten durch eben diese Verunreinigungen mit Fremdatomen bestimmt werden, bietet es sich an, die Verunreinigungen für eine Klassifizierung zu wählen.

Eine grobe Einteilung erfolgt in die Typenklassen I und II, welche die Verunreinigung mit Stickstoffatomen angeben. Typ I Diamanten sind stickstoffhaltig, Typ II Diamanten nicht.

3.2.1 Typ I Diamanten

Typ I Diamanten haben mehr als 5 ppm an Stickstoffatomen im Gitter implementiert. Sie absorbieren blaues Licht und lassen sich nochmals in Unterklassen unterteilen. Ungefähr 98 % aller natürlich vorkommenden Diamanten sind den Folgenden Unterklassen des Typ I Diamanten zugeordnet [25].

Typ Ia

Der Stickstoffanteil beträgt ca. 0.1 %. Bestimmend ist die Agglomeration der Stickstoffatome. Der Stickstoff liegt entweder in zwei nah benachbarten Atomen oder in vier isolierten Atomen vor. Die meisten natürlichen Diamanten sind dieser Klasse zugeordnet.

Typ Ib

Der Stickstoff liegt in der Klasse Ib nicht in Agglomerationen vor, sondern ist gleichmäßig auf substitutionelle Gitterplätze verteilt. Der Stickstoffgehalt beträgt ca. 0.05 %. Das Vorkommen dieses Typs in der Natur beträgt nur ca. 0.1 %. Der maßgebliche Anteil des Typs Ib Diamanten wird synthetisch hergestellt.

3.2.2 Typ II Diamanten

Die Diamanten des Klassentyps II haben, wenn überhaupt, weniger als 5 ppm Stickstoffatome.

Typ IIa

Die Klasse ist die reinste der Diamantklassen und ist üblicherweise aus der Schmuckindustrie bekannt. Ungefähr 1-2 % der Diamanten sind dieser Klasse zugeordnet. Sollten doch einzelne Verunreinigungen im Gitter vorhanden sein, so sind sie nicht durch optische Absorption nachweisbar.

Typ IIb

Diese Klasse enthält kein Stickstoff, aber Bor in einer Konzentration von 0.25 ppm, was auch die charakteristische blaue Farbe dieser Diamanten bestimmt. Ungefähr 0.1 % der natürlichen Diamanten gehören dieser Klasse an. Bei der synthetischen Herstellung kann allerdings bis zu 270 ppm an Bor in den Diamant eingebracht werden.

3.3 Defektzentren im Diamantgitter

Hier wird ein kurzer Überblick über die Funktionalität der Diamanten als Emitter gegeben. Die Funktionalität wird schon von den grundlegenden Eigenschaften des Diamanten bestimmt. Diamant weist die größte, für einen Festkörper bekannte, optische Transparenz in einem breiten Spektralbereich auf. Diese reicht von 220 nm, der fundamentalen Absorptionskante, bis in den hohen infraroten Spektralbereich. Dieser Bereich wird allein von Vibrationsbanden zwischen $2.5 \mu\text{m}$ und $7.0 \mu\text{m}$ unterbrochen. Diese breitbandige Transparenz erlaubt es die optische Aktivität einer Vielzahl von Defekten im Gitter zu nutzen. Zudem liefert die große Bandlücke des Diamant von 5.49 eV optimale Voraussetzungen für Luminiszenz. Sowohl das angeregte Niveau als auch das Grundniveau des Defektzentrums liegt innerhalb dieser Bandlücke. Abgesehen davon liefern die weiteren technischen Eigenschaften wie Härte und Temperaturverhalten optimale Voraussetzungen für eine Integration des Diamanten als festkörperbasierte Einzel-Photon-Quelle.

Da Diamant ein indirekter Halbleiter ist, wäre zu erwarten, dass eine Applikation als Emitter nicht sehr erfolgversprechend ist. In der Tat werden für einen intrinsischen Übergang im Diamant Phononen benötigt. Da aber das Leitungsband ein lokales Minimum im Zentrum der Brillouinzone aufweist und dieses nur ca. 7.2 eV über dem Maximum des Valenzbandes liegt, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass extrinsische Übergänge im Zentrum stattfinden können. Des Weiteren zeichnet sich Diamant durch seine hohe Debye-Temperatur (ca. 2000 K) aus. Dies bedeutet, dass eine Phononenanregung und daher eine Elektron-Phonon-Kopplung größtenteils erst bei erhöhten Temperaturen stattfindet.

Bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften des Diamanten spielen die oben angesprochenen Verunreinigungen eine wichtige Rolle. Sie sind bestimmend für die elektronische Struktur, welche die Eigenschaften des Diamanten als Emitter definieren. Im Allgemeinen werden diese Verunreinigungen als optische Zentren oder Defektzentren bezeichnet. Es sind weit über 100 verschiedene Defektzentren im Diamantgitter bekannt. Hiervon auch ein Großteil in Bezug auf die elektronische Struktur [26].

Je nach Zentrum reicht die Emission von 170 nm bis zu 20 μm . Da für viele Verunreinigungen das natürliche Vorkommen durch die relativ kurze kovalente C-C-Bindung in Diamant unterbunden wird, sind eine Vielzahl der Zentren nur künstlich erzeugbar. Auch unterscheiden sich viele Zentren anhand ihrer optischen Aktivität. Silizium z.B. tritt größtenteils nur als ein optisches Zentrum auf. Stickstoff hingegen kann eine Vielzahl von Defektzentren bilden. Es kann als isoliertes Stickstoffatom oder in verschiedenen Agglomerationen der Stickstoffatome in Diamant vorliegen. Auch ist es möglich, dass Stickstoff zusammen mit anderen Defekten einen Komplex bildet, wie z.B. mit einer Fehlstelle im Diamantgitter. An der Klassifizierung der Diamantarten nach der Stickstoffdichte kann deutlich erkannt werden, dass dieser Defekt der am meisten vertretene und prominenteste Defekt in Diamant ist [27, 28].

3.3.1 Herstellung von Defektzentren

In natürlichem Diamant ist vor allen anderen Fremdatomen der Stickstoff dominant. Andere Fremdatome müssen meist künstlich implementiert werden. Hier wird kurz auf die künstliche Herstellung von Diamanten allgemein und im Speziellen auf das Implementieren von Fehlstellen im Gitter eingegangen werden.

Bei der künstlichen Herstellung von Diamant haben sich zwei Verfahren als besonders leistungsfähig erwiesen, dies sind *Chemical Vapor Deposition* (CVD) und *High Temperature High Pressure* (HTHP). Die am besten für das CVD Verfahren entwickelte Methode ist das mikrowellenverstärkte Erzeugen eines Plasmas über einem auf bis 1200 °C erhitzten Substrat. Bei dieser Art der Synthese wird das Substrat als Grundlage des Diamantwachstums in einer Vakuumkammer platziert, welche von einem Wasserstoff-Kohlenwasserstoff Gasgemisch durchflossen wird. Dieses wird durch Mikrowellen zur Bildung eines Plasmas über der Substratoberfläche angeregt. Hierbei liefert der Kohlenwasserstoff die Grundlage für den Diamanten. Problematisch ist in diesem Prozess nur das Substrat. Da dieses in der Regel aus Silizium besteht, begünstigt es schon im Wachstum die Bildung von Siliziumdefekten im Diamantgitter. Werden die Bedingungen während des Wachstums jedoch genau kontrolliert, so kann sich im CVD Verfahren ein sehr reiner Diamant bilden.



Abb. 3.2: Ein 2.5 mm hoher mittels CVD hergestellter Diamant [29].

Bei der wesentlich einfacheren und kostengünstigeren HPHT-Methode wird versucht, die natürlichen Umweltbedingungen, unter welchen sich Diamant bildet, künstlich nachzustellen. Dabei kommen Pressen mit einigen GPa Druck und Heizmechanismen bis zu $1500^{\circ}C$ zum Einsatz. Es gibt verschiedene Prozesse, mit Hilfe derer diese Methode zur Bildung von Diamant führt. Das prinzipielle Vorgehen basiert dabei immer auf Graphit als Ausgangsmaterial, welches in Diamant überführt wird. Dies kann unter anderem auch durch den Einsatz von anderen katalytischen Materialien bewerkstelligt werden. Jedoch ist die genaueste Kontrolle der thermodynamischen Variablen beim HPHT Verfahren essenziell und war lange Zeit ein Problem [27]. Eine schematische Gegenüberstellung der beiden Verfahren ist in der folgenden Abbildung nochmals verdeutlicht.

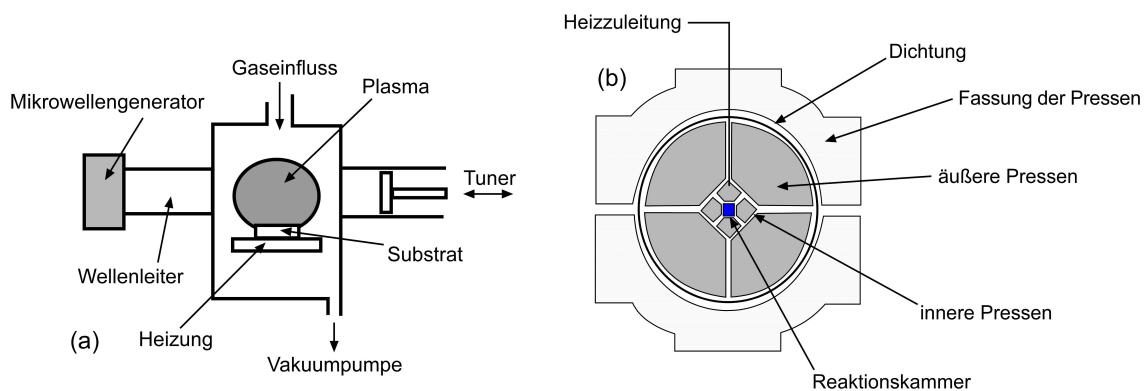


Abb. 3.3: Schema der (a) CVD-Synthese und (b) HPHT-Synthese

Da Diamant immer schon auch ein Statussymbol war, ist es das Ziel beider Verfahren einen möglichst reinen und großen Diamanten zu erzeugen. Da für Forschungszwecke aber insbesondere die Defekte im Diamanten interessant sind, werden diese meist in einer weiteren Behandlung eines schon synthetisierten Diamanten erzeugt. Die einfachste Methode ist hierbei das Einbringen des gewünschten Elements schon im Wachstumsprozess. Silizium in CVD Diamanten ist ein prominentes Beispiel. Genauer kontrollierbare Verfahren basieren aber auf Ionenimplementation. Hierbei wird ein möglichst reines Diamantsubstrat mit den gewünschten Ionen beschossen. Die Dosis kann hierbei sehr genau definiert werden und es ist möglich mit hoher 3D-Ortsauflösung einzelne Defekte zu erzeugen.

Werden auf diese Weise zusätzliche Fremdatome in den Diamanten eingebracht, entstehen entlang der Ionenspur Fehlstellen. Da durch den Beschuss Bindungen im Diamanten gebrochen werden, bleiben unbesetzte Gitterplätze zurück. So können neben Fremdatomen die sehr viel interessanteren fehlstellenbasierten Defektzentren generiert werden [30]. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich beim Erhitzen des Diamanten über $600^{\circ}C$ nach der Ionenimplementation diese Defektzentren aus Fremdatom und Fehlstelle zusammenfügen. Zurückzuführen ist dies auf das Wandern der Fehlstellen im Diamant als Folge der Erhitzung. Die Aktivierungsenergie für diese Diffusion wurde auf 2.4 eV bestimmt [26].

Die Bildung eines stabilen Stickstoff-Fehlstellen-Zentrums wurde auf diese Art z.B. durch den Beschuss eines stickstoffarmen Typ Ib Diamanten mit einem Strahl des Durchmessers $0.3 \mu\text{m}$ aus $2 \text{ MeV } N^+$ -Ionen realisiert. Der Diamant zeigt nach dem Beschuss vorwiegend die optische Emission des sog. GR1-Defekts. Dies ist die Emission einer neutralen Fehlstelle im Diamanten. Wird die Probe ausgeheizt, geht die GR1-Emission zurück und es zeigt sich die charakteristische Emissionen des Stickstoff-Fehlstellen-Zentrums [31]. Weiterhin lassen sich Defektzentren im Diamant grundsätzlich an zwei verschiedenen Systemen untersuchen. Einmal an makroskopischen Diamantpartikeln mit Abmessungen von einigen mm und an Nanopartikeln mit Abmessungen von wenigen 10 nm . Die hier untersuchten Diamanten lagen als nanoskopische Partikel vor. Eine SEM-Aufnahme (*Scanning Electron Microscope*) dieser Partikel ist in Abb. 3.4 zu sehen. Der Einsatz des Nanodiamanten als Emitter in Verbindung mit anderen nanoskopischen Systemen ist hierbei durch die Beweglichkeit und Flexibilität eines solchen Partikels gegeben. Es lässt sich ein hybrider Ansatz verfolgen. Erste Beispiele solcher hybriden Applikationen sind die direkte Manipulation einzelner Nanodiamanten und das Platzieren auf einer Lichtleiterfaser hoher numerischer Apertur. Auch der effiziente Einsatz als Emitter in einem Purcelleffekt verstärkten Mikroresonator wurde nachgewiesen [32, 33]. Ein weiterer Vorteil kleiner Diamanten in der Größenordnung unter der Emissionswellenlänge ist die geringe Hintergrundfluoreszenz. Defektzentren in Nanodiamanten können als isolierte Emittoren betrachtet werden und vermindern die Brechung des Lichts in der Diamantmatrix.

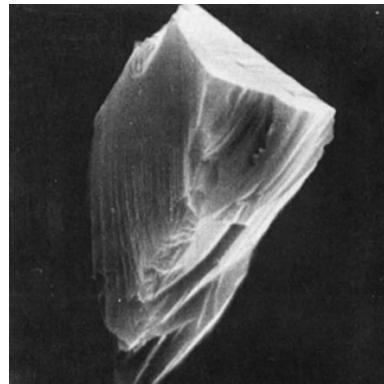


Abb. 3.4: Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahme eines Nanodiamanten

3.4 Das Nitrogen-Vacancy (NV) Zentrum

3.4.1 Struktur des NV-Zentrums

Wie schon in Kap. 3.3 angesprochen sind in Diamant stickstoffbasierte Defektzentren vorherrschend. Dies macht sie zu den gegenwärtig am besten untersuchten Defekten. Im Weiteren soll es explizit um das *Nitrogen-Vacancy* (NV) Zentrum gehen. Dieser Defekt zeigt eine sehr starke elektronische Kopplung, durch welche einzelne Defekte optisch adressiert werden können. Diese Kopplung macht das NV-Zentrum zu einem der erfolgversprechendsten Kandidaten für künftige Anwendungen als Einzel-Photon-Emitter. Hier wird anfangs ein kurzer Überblick über die Struktur des NV-Zentrums gegeben (vgl. Abb. 3.5). Dabei handelt es sich um eine Komplexbildung aus einem einzelnen Stickstoffatom in Verbindung mit einer Nächster-Nachbar Fehlstelle im Diamantgitter. Das NV-Zentrum wird künstlich durch Bestrahlung eines Typ Ib Diamanten hergestellt, kommt aber in geringen Konzentrationen auch im natürlichen Diamanten vor.

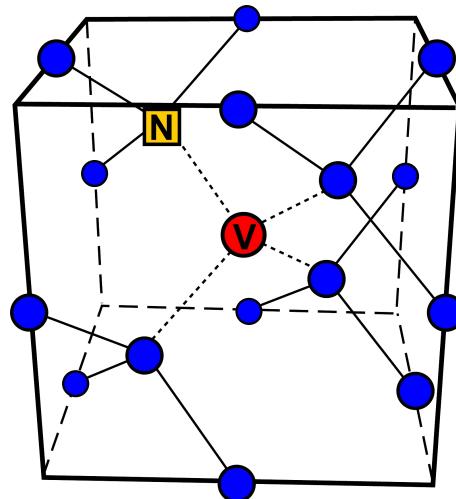


Abb. 3.5: Strukturskizze eines Stickstoff (N)-Fehlstellen (V)-Zentrums. Kohlenstoffatome sind blau dargestellt.

Da der Stickstoff maßgeblich die elektronische Struktur des Defektzentrums und dadurch das optische Spektrum des Diamant bestimmt, kann als Charakteristikum des NV-Zentrums die Null-Phononen-Linie, *Zero-Phonon-Line* (ZPL), dienen. Diese liegt beim $[NV]^-$ -Zentrum bei 1.945 eV respektive 638.0 nm [34]. Dieser Absorptionslinie folgt ein ebenfalls charakteristisches vibronisches Seitenband. In der Notation $[NV]^-$ bezieht sich das Minus auf den Ladungszustand des NV-Zentrums. Eine genaue Erklärung der Ladung folgt aus einer detaillierteren Betrachtung der atomaren Bindungszustände im Defektzentrum. Wird der Defekt unter Einbezug des Stickstoffatoms und der Fehlstelle mit einem reinen Diamantgitter verglichen, führt dies zu nicht besetzten Bindungen. Dies sind die drei Bindungen an die umgebenden Kohlenstoffatome und zwei Bindungselektronen beim Stickstoffatom. Es ergibt sich somit eine Summe von 5 Elektronen. Elektron-Spin-Resonanz (ESR) Experimente haben im Gegensatz hierzu aber schon früh gezeigt,

dass das NV-Zentrum einen paramagnetischen Grundzustand, ein Spintriplet, besitzt. Es gilt also $S = 1$ und demnach muss die Summe der Elektronen gerade sein [35]. Messungen der Aufspaltung des Grundzustands (*Zero-Field-Splitting*) ergeben einen Wert von $D = 2.88 \text{ GHz}$, was auf eine C_{3v} -Symmetrie der Elektronenspin-Wellenfunktion schließen lässt [26]. Der Grundzustand unterteilt sich auf Grund der Spin-Spin-Wechselwirkung in ein Spinsinglet S_z mit z in Symmetriearchse des Zentrums und ein Spindoublet S_x und S_y (vgl. Abb. 3.7). In der folgenden Abb. 3.6 wird zudem exemplarisch für das NV-Defektzentrum ein Fluoreszenzspektrum gezeigt.

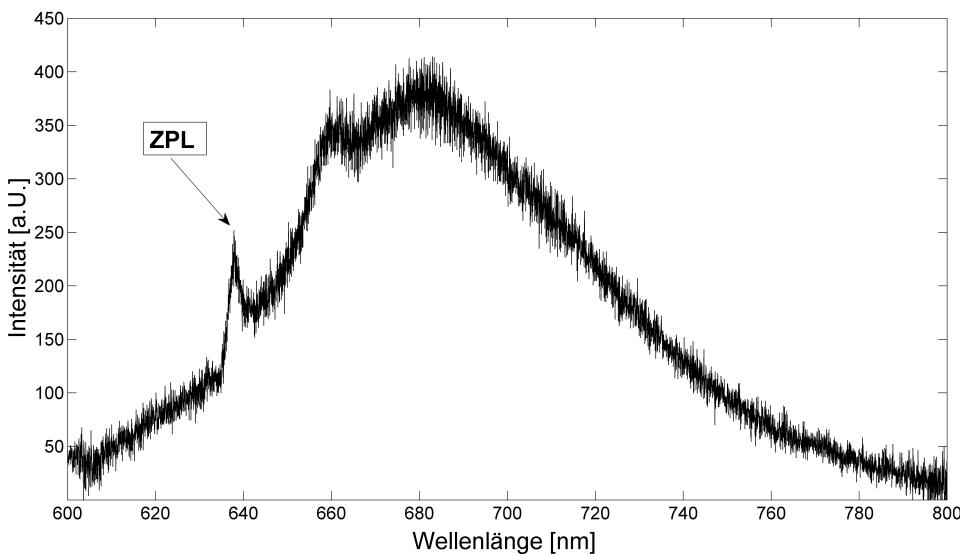


Abb. 3.6: Fluoreszenzspektrum des NV-Zentrums mit deutlich erkennbarer ZPL

Weiterhin ergeben Messungen der Hyperfeinkopplungskonstante zum Spin des Kohlenstoffs, dass ungefähr 70 % des ungepaarten Elektronenspins bei den nächsten drei Kohlenstoffatomen lokalisiert ist. Beim Stickstoff lag dieser Wert bei nur 2 % [26]. Die Elektronen halten sich also offensichtlich öfter bei den Kohlenstoffatomen neben der Fehlstelle auf. Die Anzahl der Elektronen konnte aber auch durch diese Messung nicht ermittelt werden. Schon seit den ersten Veröffentlichungen zu dieser Problematik wurde vorgeschlagen ein 6-Elektronen-Modell zum besseren Verständnis des Spintriplets heranzuziehen. Dies zieht nach sich, dass das NV-Zentrum eine negative Ladung annimmt [36]. In diesem Fall wird daher auch vom $[\text{NV}]^-$ -Zentrum gesprochen. Auch wenn die Problematik noch nicht endgültig geklärt ist, wird heute mehrheitlich mit dem 6-Elektronen-Modell für das $[\text{NV}]^-$ -Zentrum gearbeitet [37].

Darüber hinaus lassen sich auch andere Ladungen des NV-Zentrums nachweisen. Treten in makroskopischen Diamanten größtenteils $[\text{NV}]^-$ -Zentren auf, so werden bei nanoskopischen Diamanten unterhalb einer Größe von 10 - 20 nm vorwiegend ungeladene $[\text{NV}]^0$ -Zentren beobachtet. Das Auftreten des $[\text{NV}]^0$ -Zentrums kann darauf zurück geführt werden, dass kein Elektronendonator im Zentrum vorhanden ist. Ebenso wie das $[\text{NV}]^-$ -Zentrum lässt sich das $[\text{NV}]^0$ -Zentrum anhand seiner ZPL bei 575 nm eindeutig

identifizieren. Jedoch ist der effektive Elektronenspin dieses Zentrums $S = \frac{1}{2}$ und daher kann das favorisierte 6-Elektronenmodell nicht auf das $[NV]^0$ -Zentrum übertragen werden.

Der Nachweis, dass es sich bei den beiden ZPLs von 575 nm und 638 nm um verschiedene Ladungszustände des NV-Zentrums handelt, ist durch starken Neutronenbeschuss stickstoffreicher Diamanten erfolgt [36]. Nach dem Beschuss wurde eine drastische Änderung in den Absorptionsspektren festgestellt. Die ZPL des $[NV]^-$ -Zentrums als dessen Signatur verringerte sich stark, wobei ein plötzliches Auftreten der Signatur des $[NV]^0$ -Zentrums beobachtet wurde. Dieser Effekt ist auf eine Verringerung der Fermienergie durch den Beschuss und die sich daraus ergebende Ladungsänderung des Zentrums zurückgeführt [38]. Der Photochromismus des NV-Zentrums ist daraufhin eingehend untersucht worden, die Rolle des Donators im NV-Zentrum ist dabei aber noch gänzlich unbekannt [39].

Abschließend lässt sich sagen, dass die theoretische Grundlage des $[NV]^0$ -Zentrums im Vergleich zum $[NV]^-$ -Zentrum nicht annähernd so weit fortgeschritten ist. Im Weiteren wird in dieser Arbeit auch nicht näher auf das $[NV]^0$ -Zentrum eingegangen werden. Experimentell wurde vornehmlich mit dem $[NV]^-$ -Zentrum gearbeitet.

3.4.2 Zustandsmodelle des NV-Zentrums

Wie in Kap. 3.1 angesprochen, basiert die ideale Einzel-Photon-Quelle auf einem Zweiniveausystem. Daher wird hier ein Überblick über die Energieniveaus des NV-Zentrums gegeben. Wie aus den Strukturbetrachtungen des vorherigen Kapitels ersichtlich wird, handelt es sich beim Grundzustand 3A des NV-Zentrums um ein Triplet. Aus Messung der Lebensdauer von 13 ns lässt sich auf eine sehr hohe strahlende Rekombinationsrate schließen [40]. Hieraus folgt die Vermutung, dass es sich beim angeregten Zustand 3E ebenfalls um ein Spintriplet handelt. Weiterhin verlangt die gruppentheoretische Betrachtung einer solchen Symmetrie, dass sich der 3E -Zustand weiterhin in zwei orthogonale Zustände $E_{x,y}$ unterteilt. Es steht zur Diskussion, ob dies auf eine Jahn-Teller Aufspaltung zurückzuführen ist [41]. Unter einer solchen Aufspaltung wird die Veränderung der elektronischen Struktur eines nicht-linearen oktaedrischen Systems in einem Ligandenfeld verstanden. Hierbei wird die Entartung eines elektronischen Zustands durch geometrische Veränderungen der umgebenden Liganden im System aufgehoben, da diese Veränderung die Gesamtenergie des Systems herabsetzt [42]. Experimentell wird die Aufspaltung in einer solchen Interpretation auf 46 cm^{-1} bestimmt [43]. Die beiden Unterzustände $E_{x,y}$ des angeregten Zustand setzen sich in diesem Fall jeweils wieder aus einem Spintriplet S_x , S_y und S_z zusammen [44]. Werden diese Ergebnisse über den Grundzustand 3A und den angeregten Zustand 3E des NV-Zentrums zusammengefasst, ergibt sich das in Abb. 3.7(a) gezeigte detaillierte Diagramm der Energieniveaus.

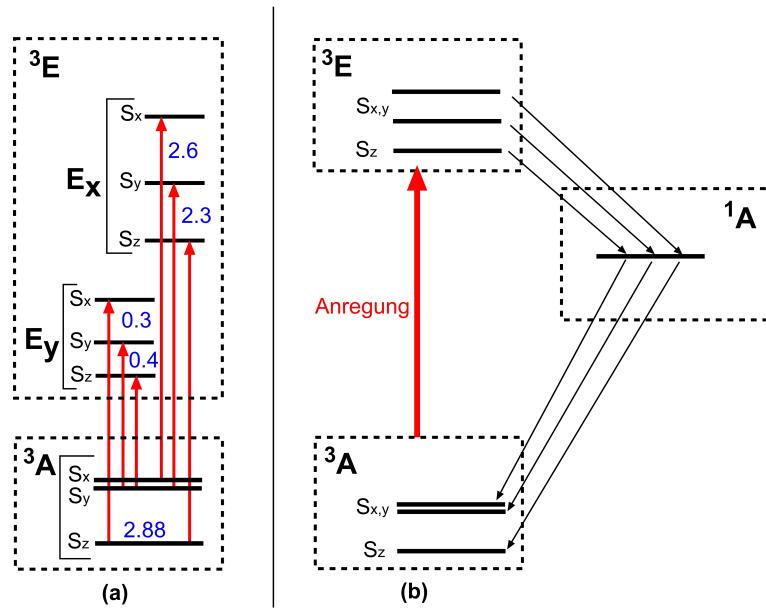


Abb. 3.7: (a) Energiediagramm des Grundzustandes und des angeregten Zustandes des NV-Zentrums. Rot sind die optischen Anregungen gekennzeichnet, blau die Energieaufspaltungen der Niveaus in GHz. (b) Vereinfachtes Energiediagramm des 3-Niveauschemas des NV-Zentrums mit dem metastabilen 1A -Zustand. (nach [45])

Da optische Übergänge zwischen 3A und 3E spin erhalten sind, kann wie in Abb. 3.7(a) ersichtlich, mit 6 Übergängen zwischen identischen Unterniveaus gleichen Spins gerechnet werden. Jeder dieser Übergänge ist experimentell nachgewiesen [45].

Da das NV-Zentrum eines der am besten analysierten Defektzentren ist, sind auch die Untersuchungen zu den Energieniveaus zahlreich. Dennoch besteht immer noch Unklarheit über eventuell weitere energetische Niveaus im NV-Zentrum. Aus Untersuchungen zu den Emissionsbanden des NV-Zentrums im Infraroten Spektralbereich kann auf das zusätzliche Vorhandensein eines weiteren Singletzustandes geschlossen werden [46]. Dieser Singletzustand 1A ist energetisch zwischen dem Grundzustandtriplet und dem angeregten Tripletzustand anzusiedeln (vgl. Abb. 3.7(b)). Ein nicht strahlender Übergang zwischen dem 3E -Tripletzustand und diesem 1A -Singletzustand ist stark spinabhängig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Übergangsrate des S_z Unterniveaus sehr viel kleiner als die der $S_{x,y}$ -Niveaus ist [26]. Zudem zerfällt dieser metastabile Zustand 1A vornehmlich in das S_z -Spinniveau des Grundzustands. Dies führt zu einer starken Spinpolarisation bei Integration über viele Anregungszyklen.

3.4.3 Verhalten bei kryogenen Temperaturen

Bisher wurde die Stabilität der Emission des Defektzentrums bei Raumtemperatur erörtert. Dies ist insbesondere für zukünftige Applikationen als Einzel-Photon-Quelle von Bedeutung. Für die Grundlagenforschung ist es jedoch hilfreich Experimente mit Defektzentren bei kryogenen Temperaturen zu analysieren. Daher werden im Folgenden einige Effekte betrachtet, welche erst bei kryogenen Temperaturen signifikant auftreten. Wie schon erwähnt lassen sich Defekte im Diamant anhand ihrer Null-Phononen-Linie

eindeutig identifizieren. Die ZPL entsteht beim elektronischen Übergang des Defektzentrums ohne Wechselwirkung mit den Phononen der umgebenden Diamantmatrix. Da die Energie eines Phonons in einer Festkörpermatrix typischer Weise zwischen 10 und 1000 cm^{-1} liegt, hat die thermische Bewegung bei Raumtemperatur mit $kT \approx 300\text{ cm}^{-1}$ genug Energie, um eine Vielzahl von Phononen anzuregen. Hieraus folgt, dass viele Phononen an einem elektronischen Übergang beteiligt sein können und sich daher die exakte Energie des betrachteten Übergangs nicht vorhersagen lässt. Spektroskopisch äußert sich dies in einer homogenen Verbreiterung der Spektrallinien. Dies kann soweit führen, dass keine getrennte Auflösung der ZPL mehr möglich ist. Ein großer Vorteil von Experimenten unter kryogenen Temperaturen liegt daher in der Unterdrückung dieser Verbreiterung. Wird die umgebende Diamantmatrix abgekühlt, kann mit einer besseren spektralen Auflösung des Defektzentrums gerechnet werden. Bei Raumtemperatur liegt die Intensitätsverteilung in der ZPL im Vergleich zum Phononenseitenband bei unter einem Prozent. Dieses Verhältnis wird bei kalten Temperaturen zugunsten der ZPL verschoben. Experimentell ergibt sich mit bei einer Temperatur von 4.2 K eine Emission in die ZPL von ca. 5 %.

Um den Einfluss kryogener Temperaturen quantitativ zu verdeutlichen wird im Folgenden der Absorptionsquerschnitt des primären Übergangs ${}^3A \rightarrow {}^3E$ genauer betrachtet. Dieser lässt sich nach [5] wie folgt angeben

$$\delta_0 = 6\pi(\lambda/2)^2\alpha_{DW}(\Gamma_{T_1}/\Gamma_{T_2}) \cos^2\Theta ,$$

wobei λ die Wellenlänge der Emission, α_{DW} der Debye-Waller-Faktor und Θ der Winkel zwischen anregendem E-Feld und dem Übergangsdipolmoment des Defektzentrums ist. Die Faktoren Γ_{T_1} und Γ_{T_2} sind die longitudinalen und transversalen Beiträge der Relaxion zur resonanten Anregung des Übergangs. Sie sind temperaturabhängig und können aus bekannter spektroskopischer Literatur entnommen werden [34]. Ändert sich die Temperatur von 300 K zu 1.5 K kann mit einer Vergrößerung des Absorptionsquerschnitts zu Gunsten der ZPL von zwei Größenordnungen gerechnet werden [5]. Hierbei ergibt einen Debye-Waller-Faktor für das NV-Zentrum bei Raumtemperatur von ungefähr 0.04 [47]. Eine oft vorzufindende äquivalente Formulierung wäre über den Huang-Rhys Faktor H möglich, der sich nach $\alpha_{DW} = \exp(-H)$ ergibt. Für das NV-Zentrum ist $H = 3.21$.

Diese theoretischen Werte lassen sich in der Praxis aber selten realisieren. Der limitierende Faktor ist einerseits der Winkel Θ , welcher insbesondere bei der Arbeit mit Nanodiamondpartikeln nur schwer optimiert werden kann, da die relative Lage des Übergangsdipolmoments im Raum a priori nicht bekannt ist. Anderseits wird in den Annahmen nur der Übergang ${}^3A \rightarrow {}^3E$ betrachtet. Es ist möglich, dass der angesprochene metastabile Singletzustand 1E eine Energiefalle im Defektzentrum darstellt. Bei kryogenen Temperaturen weist dieser eine extrem lange Lebenszeit auf. Zudem wird der phononeninduzierte Übergang ${}^1E \rightarrow {}^3A$ bei kryogenen Temperaturen stark reduziert [5].

3.5 Das Silicon-Vacancy (SiV) Zentrum

Wie auch beim NV-Zentrum handelt es sich beim *Silicon-Vacancy* (SiV) Zentrum um einen Defekt im Diamant. Dieser besteht aus Siliziumatomen kombiniert mit Fehlstellen im Gitter. Silizium ist im Gegensatz zum Stickstoff nicht natürlich im Diamanten enthalten und muss künstlich bei der Herstellung implementiert werden. Hohe Silizium Konzentrationen lassen sich vor allem in CVD-gewachsenen Diamanten erreichen. Die Behandlung des SiV-Zentrums wird hier kürzer als die Betrachtungen zum NV-Zentrum ausfallen, da experimentell primär mit dem NV-Zentrum gearbeitet wurde. Auch handelt es sich beim SiV-Zentrum um ein wesentlich weniger untersuchtes Defektzentrum. Daher besteht im Vergleich zum NV-Zentrum noch Unklarheit über viele Details.

3.5.1 Struktur des SiV-Zentrums

Die Struktur des SiV Zentrums war lange ungewiss. Die ersten Untersuchungen zu Silizium 1981 ließen vermuten, dass es sich um Defekte in Verbindung mit Si_2 handelt, da Diamant nach Ionenimplementation mit Silizium eine quadratische Abhängigkeit der Stärke der Katholuminiszenzline bei 738.3 nm zeigte [48].

1995 wurde gezeigt, dass sich im Gegensatz zu der beim NV-Zentrum auftretenden ZPL bei 638 nm, beim SiV mehrere Photoluminiszenzlinien beobachten lassen. Hierbei handelt es sich um 12 Linien die um 738 nm auftreten. Diese 12 Linien setzten sich aus jeweils drei Untergruppen zu je vier Linien zusammen. Die relative Stärke der Absorption dieser Untergruppen wird dabei mit der Isotopenhäufigkeit (92.3 : 4.7 : 3.0) der natürlichen Siliziumisotope ^{28}Si , ^{29}Si und ^{30}Si in Verbindung gebracht [49]. Ein Problem ist weiterhin, dass die Emission des GR1-Defekts von 741.9 nm sich nur unwesentlich von der 738.3 nm-Linie unterscheidet. Daher wurde anfangs zu Unrecht die Emission des SiV-Zentrums der Emission des GR1-Defekts zugeordnet. Aus diesem Grund wird das SiV, um Missverständnisse zu vermeiden, in der Literatur oftmals auch als der 738.3 nm-Defekt bezeichnet.

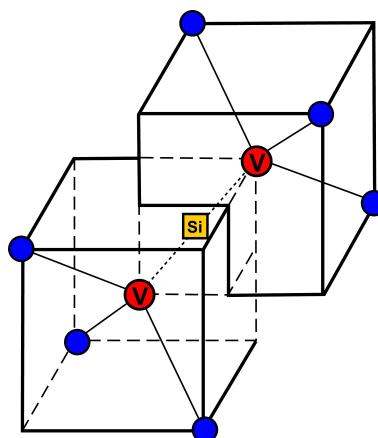


Abb. 3.8: Strukturskizze eines Silizium (Si)-Fehlstellen (V)-Zentrums. Kohlenstoffatome sind blau dargestellt.

Wie auch beim NV-Zentrum treten diese signifikanten Linien erst nach einem Ausheizen der Probe auf. Dies lässt eine Verbindung des Defekts mit Fehlstellen im Gitter vermuten. Ein hierzu vorgeschlagenes Modell geht von einem einzelnen Si-Atom und einer damit verbundenen Fehlstelle analog dem NV-Zentrum aus [50]. Es zeigt sich jedoch, dass die Lokalisation der Fehlstelle an einer Gitterposition energetisch ungünstig ist und das Siliziumatom vornehmlich zwischen zwei Fehlstellen an Gitterpositionen auf einem Zwischengitterplatz anzutreffen ist (vgl. Abb. 3.8). Die Symmetrie eines solchen SiV-Zentrums wird aus detaillierten Raman- und Luminiszenzmessungen bestimmt. Es handelt sich um einen Defekt mit Dipolmoment entlang der (110)-Symmetriechse [51]. Dieses theoretische Modell des SiV-Zentrums stimmt auch mit weiteren Untersuchungen überein und wird im Allgemeinen als Arbeitsmodell dieses Defektzentrums herangezogen. Die Struktur ist schematisch in folgender Abbildung gezeigt.

3.5.2 Zustandsmodell des SiV-Zentrums

Für das SiV-Zentrum wird das Schema eines Zweiniveausystems vorgeschlagen [52]. In diesem Schema handelt es sich sowohl beim Grundzustand als auch beim angeregten Zustand um Doublets. Detaillierte Untersuchungen mittels temperaturabhängiger Luminiszenzmessung ergeben eine Aufspaltung der Niveaus im Grundzustand zu 0.2 eV und im angeregten Zustand zu 1.07 eV . In der folgenden Abb. 3.9 ist das Energieschema des SiV für eine der drei Isotopengruppen zusammen mit einem Fluoreszenzspektrum dargestellt. Diese Aufspaltung der Niveaus kann jedoch erst bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.

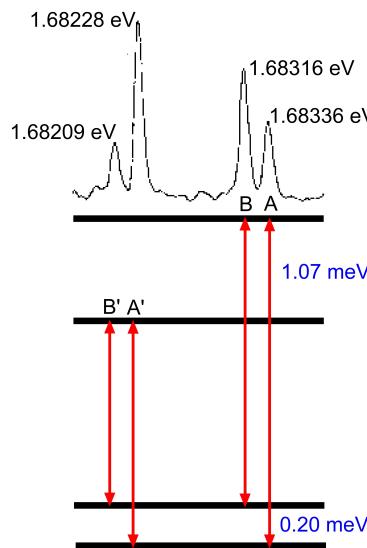


Abb. 3.9: Schema der Energieniveaus eines SiV-Zentrums. In blau sind die Energieaufspaltungen angegeben. Das Spektrum zu dieser Abbildung wurde aus [52] entnommen.

Eine detaillierte Betrachtung der elektronischen Struktur wie beim NV-Zentrum steht bisher allerdings noch nicht zur Verfügung. Jedoch haben eine Vielzahl von Untersuchungen an CVD-gewachsenen Diamantfilmen mit Silizium einige bemerkenswerte Eigenschaften des SiV-Defekts aufgezeigt. Einer der primären Vorteile des SiV-Zentrums ist die sehr geringe vibronische Struktur. Selbst bei Raumtemperaturen erfolgt der Großteil der Emission in die ZPL mit einer Breite von nur 6 nm. Der oben angesprochene Huang-Rhys Faktor für lineare Elektron-Phonon-Kopplung im SiV-Zentrum wurde zu 0.24 bestimmt [53]. Auch die Fluoreszenzlebenszeit des SiV-Zentrums ist im Vergleich mit anderen Defekten sehr klein. Sie wurde auf 2.7 ns in einem CVD Diamantfilm gemessen [53].

Da die ZPL des SiV-Defekts somit den Großteil der Emission bestimmt, erscheint dieser Defekt besser geeignet für viele quantenoptische Experimente. Insbesondere ist hier die Frequenzumwandlung von einzelnen Photonen, vor allem in die Wellenlänge 1550 nm, zu nennen. Der Vorteil eines solchen Prozesses läge in der Erhaltung der Photonenstatistik des Emitters. Dies wäre für eine sichere Datenübertragung mit einzelnen Photonen (Quantenkryptographie) in Standartglasfasern höchst relevant [54].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der momentane Erkenntnisstand zum SiV-Defekt durchaus weiterführende Untersuchungen rechtfertigt. In dieser Arbeit wird hierzu insbesondere das Verhalten des Defektes bei kryogenen Temperaturen untersucht.

Kapitel 4

Erhöhung der Lichtsammeleffizienz durch Festkörper-Immersions-Linsen

„Wie kommt das einzelne Photon zum Detektor?“

Wird sich dem Regime einzelner Photonen genähert, so wird es zunehmend schwieriger diese Photonen auch effizient zu detektieren. Es ergeben sich zwangsläufig hohe Anforderungen an den Detektionsweg. Wird im einfachsten Modell von einer Punktquelle mit homogener Abstrahlung in den gesamten Raum ausgegangen, so wird die numerische Apertur (NA) des Objektives zum maßgeblichen Parameter. Die NA ist wie folgt definiert:

$$NA = n \cdot \sin(\alpha) , \quad (4.1)$$

wobei n die Brechzahl des Mediums zwischen Probe und Objektiv ist und α der Akzeptanzwinkel, der halbe Öffnungswinkel des Objektives. Objektive mit hoher NA werden essentiell, sollen die wenigen Photonen einer Einzel-Photon-Quelle detektiert werden. Bei dem in Kap. 3.4 vorgestellten NV-Zentrum kann durch Abschätzungen der Fluoreszenzlebenszeit und optischen Verlusten im Aufbau mit einem maximalen Photonenstrom von nur ca. 10^5 Photonen/s gerechnet werden [26].

Der Gedanke, noch vor dem Objektiv die Effizienz der Lichtsammlung zu steigern, liegt demnach nahe. Eine Idee, die 1990 von Mansfield und Kino [55] vorgestellt und umgesetzt wurde, nutzt zu diesem Zweck eine Festkörper-Immersions-Linse (*Solid Immersion Lens SIL*). Diese Linsen und die sich daraus ergebenden Vorteile werden hier vorgestellt.

Funktionsweise einer SIL

Eine SIL bedient sich dem schon seit 1812 bekannten Prinzip eines Öl-Immersions-Objektives [56]. Wie in Gl. 4.1 ersichtlich, ist die Brechzahl einer der bestimmenden Parameter für die NA. Tritt das emittierte Licht aus der Probe in Luft über, so wird es auf Grund der niedrigeren Brechzahl von Luft gegenüber der Brechzahl der Probe, z.B. $n = 2.4$ bei Diamant, von der optischen Achse weg gelenkt. Dies resultiert in einer geringeren Lichtsammeleffizienz. Die Brechzahl des umgebenden Mediums ist beim klassischen Luftobjektiv $n = 1$. Wird $n > 1$ kann eine höhere effektive NA_{eff} erreicht werden und damit eine

Erhöhung des Auflösungsvermögens, da die Wellenlänge im Medium um den Faktor $\frac{1}{n}$ reduziert wird. Bei Öl-Immersions-Objektiven wird dies durch ein Öl mit Brechzahlen in der Regel um $n \approx 1.5$ zwischen der Objektivlinse und der Probe realisiert und effektive Aperturen um 1.4 erreicht [57].

Die Funktionsweise einer SIL basiert auf dem gleichen Prinzip wie die des Immersionsöls. Jedoch haben Festkörper eine wesentlich höhere Brechzahl und störende Nebeneffekte wie Verschmutzung der Probe durch Immersionsöl und eine stark erschwerte Nutzbarkeit bei kryogenen Temperaturen treten nicht auf. Mit SILs aus Gallium Phosphid (GaP) mit $n \approx 3.4$ wurden effektive Aperturen von bis zu 2.0 erreicht [58].

Prinzipiell kann eine SIL in zwei Formen realisiert werden: Eine einfache Hemisphäre mit der Höhe r und eine Weierstrass-Optik [59]. Bei der Weierstrass-Optik entspricht die Höhe der Sphäre $(1 + \frac{1}{n}) r$ mit r als Krümmungsradius. Auf Grund der n -abhängigen Geometrie muss jedoch bei der Weierstrass-Optik mit chromatischer Aberration gerechnet werden. Die Handhabung ist geometriebedingt schwieriger und es gelten geringere Fehlertoleranzen [60]. Bei der idealen hemisphärischen SIL ist hingegen mit keinerlei chromatischer Aberration zu rechnen, da im Idealfall das Licht, wie in Abb. 4.1 zu erkennen, aus dem Objektiv nur senkrecht auf die Grenzfläche einfällt. Dies resultiert in einer universellen Nutzbarkeit für beliebige Wellenlängen. Daher werden im Folgenden nur die hemisphärischen SILs betrachtet. Bei beiden Geometrien ist jedoch die maximal erreichbare effektive NA durch die Brechzahl des Materials gegeben. Ihre hauptsächliche Anwendung findet die SIL in der optischen Datenspeicherung [59, 61].

Die im Aufbau genutzten SILs haben einen Radius von 1 mm. Sie wurden aus Zirkonium Dioxid (ZrO_2) gefertigt, welches eine Brechzahl von $n = 2.17$ bei $\lambda = 600$ nm aufweist. ZrO_2 ist ein transparenter Keramik-Werkstoff und aufgrund seiner hohen Brechzahl und technischen Eigenschaften optimal für den Einsatz als SIL geeignet [62]. Ein weiterer Vorteil dieser SILs ist der *Index-Match*, also die annähernd gleiche Brechzahl der SIL von 2.17 zu der des Diamant von ca. 2.4. Würde ein optisch wesentlich dünneres Medium vorliegen, würde der Fokus entgegen dem gewollten Effekt bis zu 30% vergrößert werden. Eine detaillierte Untersuchung hierzu ist in [63] gegeben.

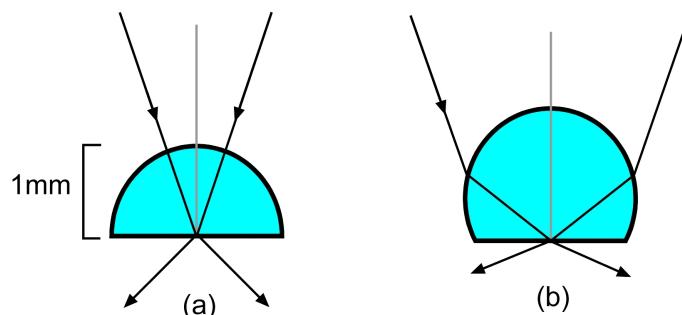


Abb. 4.1: Geometrien und Lichtwege in der (a) hemisphärischen SIL und (b) in einer SIL mit Weierstrass-Optik

Ein weiterer positiver Effekt, welcher sich durch Einbringen einer SIL in den Mikroskopaufbau ergibt, ist die erhöhte Emission eines Dipols in Richtung der Linse. Die SIL stellt eine dielektrische Umgebung in unmittelbarer Nähe zur Punktquelle dar. Ist der Dipol direkt am Grenzübergang Luft/Dielektrikum lokalisiert, wird sich eine höhere Abstrahlung in Richtung des Dielektrikums ergeben. Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, wurden im Vorfeld zu den Experimenten Simulationen zu einem Defektzentrum an einer Grenzfläche durchgeführt. Das Defektzentrum ist dabei durch einen Dipol im Abstand eines Bruchteils der Emissionswellenlänge von der Grenzfläche lokalisiert [64, 65].

4.1 FDTD-Simulationen

Die Simulationen zur quantitativen Beschreibung der erhöhten Emission durch den Einfluss des ZrO_2 auf die Emission der Defektzentren in Detektionsrichtung wurden mittels der Finite Difference Time Domain (FDTD) Methode durchgeführt.

Die FDTD-Methode hat sich seit den Anfängen 1966 bei K.S. Yee [66] zu einem Standard entwickelt, wenn es um die zeitlich Entwicklung von EM-Feldern in beliebig gearteten Strukturen geht. Die Geometrie der zu untersuchenden Struktur wird am Computer konstruiert, die Quellen des EM-Feldes werden angegeben und Leistungsmonitore zur Analyse platziert. Anschließend wird ein Gitter aus Yee-Zellen über die Struktur gelegt. Nach diesen Festlegungen werden an den Kanten jeder einzelnen Yee-Zelle die elektrischen und an den Flächennormalen die magnetischen Felder Mithilfe des Yee-Algorithmus errechnet. Hierbei kann über die Feinheit des Gitters die Genauigkeit der Analyse festgelegt werden. Eine geeignete Vorauswahl der in Frage kommenden Parameter ist jedoch unerlässlich, um zu hohe Rechenzeiten zu umgehen.

Zusammenfassend kann die FDTD-Methode nach Gl. 4.2 auf die Zurückführung der Differentialen der Maxwellgleichungen auf Differenzen an den Gitterpunkten verstanden werden:

$$\frac{\delta f(x)}{\delta x} \rightarrow \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x/2) - f(x - \delta x/2)}{\delta x} . \quad (4.2)$$

Weiterhin führte Yee eine sog. *LeapFrog*-Methode ein, wobei zu allen Zeiten (t) das magnetische Feld $H(\mathbf{r}, t)$ berechnet wird, darauf folgend bei den Zeiten $(t + \frac{\delta t}{2})$. Nach diesem Schritt wird das elektrische Feld $E(\mathbf{r}, t + \frac{\delta t}{2})$ berechnet und dann wiederum $H(\mathbf{r}, t + \delta t)$. Hieraus folgt, dass der Computer nur noch einfache Additionen und Subtraktionen von Feldkomponenten durchführen muss. Die in dieser Simulation durchgeföhrten Berechnungen wurden mittels der Software FDTD-Solutions der Firma Lumerical an einem handelsüblichen PC durchgeführt.

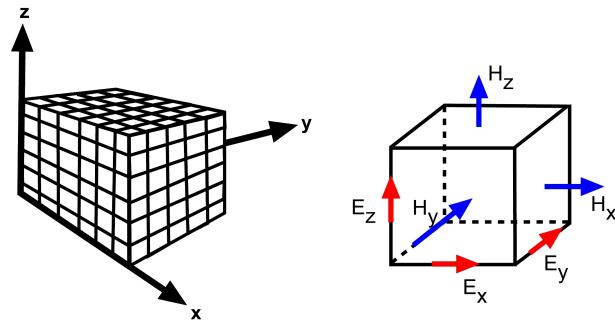


Abb. 4.2: Beispiel für ein Raumelement mit einer einzelnen Yee-Zellen und den dazugehörigen Feldkomponenten.

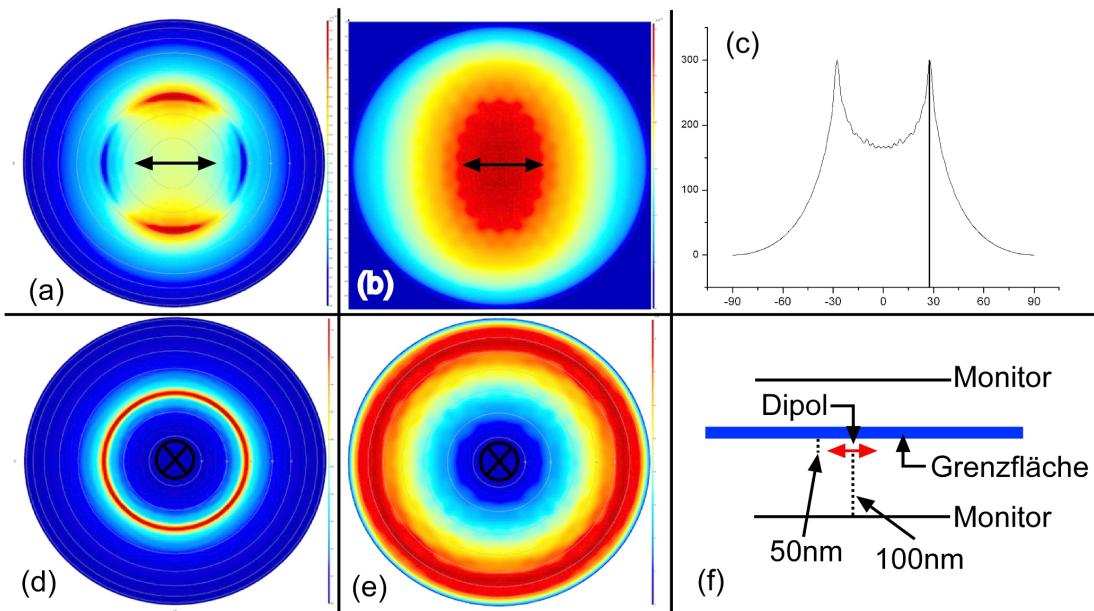


Abb. 4.3: Ergebnisse der FDTD-Simulationen (Diskussion im Text): Dargestellt sind die Abstrahlcharakteristiken eines Dipols an der $n=1/n=2.15$ -Grenzfläche für (a) parallele Dipolorientierung und Abstrahlung in die SIL, (b) parallele Dipolorientierung und Abstrahlung in Luft, (d) senkrechte Dipolorientierung und Abstrahlung in die SIL, (e) senkrechte Dipolorientierung und Abstrahlung in Luft. Der Unterschied in den Farbskalen zwischen den Bildern der unterschiedlichen Abstrahlrichtungen beträgt 10^1 . Weiterhin ist in (c) die Intensität der Abstrahlung von (d) über den Winkel aufgetragen. In (f) ist die Anordnung der Simulation und die Position der Monitore zu erkennen.

Um die Abstrahlcharakteristik eines einzelnen Defektzentrums zu modellieren, wurde ein einzelner elektrischer Dipol in TM-Mode und einer Pulslänge von 1 ns als Quelle des Feldes angenommen. Das Maximum der Emission des Dipols wurde bei 605 nm im Bereich des Emissionsspektrums des NV-Zentrums gewählt. Die Position des Dipols wurde in Anlehnung an ein Defektzentrum in einer Diamantmatrix in einem Abstand von 10 nm, bzw. 50 nm, von der SIL-Oberfläche gewählt. Zwei Intensitätsmonitore (vgl. Abb. 4.3(f)) wurden jeweils im Abstand von 100 nm zum Dipol parallel zur Grenzfläche angeordnet. Der Gitterabstand des Yee-Gitters betrug 12 nm. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 4.3 gezeigt.

Aufgetragen wurden die Intensitäten der beiden Monitore in einer 2D-winkelabhängigen Aufsicht auf die Grenzfläche zwischen Luft mit $n(\text{Luft})=1$ und $n(\text{ZrO}_2)=2.15$ in arbiträren Einheiten. Da die räumliche Orientierung des Defektzentrums auf der SIL a priori nicht bestimmbar ist, wurden die beiden Grenzfälle der parallelen und senkrechten Orientierung des Dipols zur Grenzfläche simuliert. Im Weiteren wird jedoch nur der senkrechte Fall (Abb. 4.3(d)/(e)) betrachtet, da sich die Ergebnisse beider Fälle bezüglich der prozentualen Differenz zwischen Abstrahlung in Luft und in das Medium gleichen.

Um die Charakteristik beider Abstrahlrichtungen zu visualisieren, wurden annähernd gleiche Farbskalen in der Abbildung gewählt. Der Unterschied in Bezug auf die arbiträre Intensitätseinheit beträgt jedoch 10^1 zu Gunsten der Abstrahlung in die SIL. Hieran lässt sich schon qualitativ der Unterschied der beiden Abstrahlrichtungen ermitteln. In Abb. 4.3(d) ist zudem eine gerichtete Emission zu erkennen, wobei in Abb. 4.3(e) eine homogenere Intensitätsverteilung vorliegt und die größte Intensität unter annähernd 70° emittiert wird. Die Intensität der Emission in die SIL, aufgetragen über den Emissionswinkel in einem Schnitt durch das Zentrum, ist in Abb. 4.3(c) dargestellt. Hier kann der Abstrahlwinkel der größten Intensität ermittelt werden. Es ergibt sich in diesem Fall ca. 28° . Dieser Winkel ist somit eine Soll-Forderung an die NA des Mikroskopobjektives von $NA = 0.47$. Sollte die NA diesen Wert unterschreiten, so wird der Großteil der Emission nicht vom Objektiv eingesammelt. Das im Aufbau eingesetzte Objektiv erfüllt mit einer NA von 0.7, respektive einem Akzeptanzwinkel von 44.4° , diese Anforderung jedoch bei Weitem.

Aus den Simulationen ergibt sich somit für dieses Objektiv, dass 83.9 % der gesamten in die SIL abgestrahlten Intensität eingesammelt werden. Diese in die SIL abgegebene Intensität beträgt 63.1 % der in den gesamten Raum abgegebenen Intensität, wobei der Wert der in Luft abgegebenen Intensität bei nur 36.8 % liegt. Die Differenz von 0.1 % lässt sich auf die Nichtberücksichtigung der zur Grenzfläche parallelen Randstrahlen in der Simulation zurückführen. Weiterhin wurden in der Simulation weder Reflexionsverluste an der runden SIL Oberfläche noch der Einfluss der Diamantmatrix berücksichtigt. Es ergibt sich demnach eine Verstärkung der Emission in das Dielektrikum von ca. 26 %. In einem direkten Vergleich einer Konstellation mit und ohne SIL ergibt sich aus den Simulationen für eine NA von 0.7 eine um den Faktor 4.0 erhöhte Sammeleffizienz durch den Einsatz der SIL. Dieses Ergebnis spiegelt den enormen Nutzen der SIL im Aufbau deutlich wieder.

4.2 Auflösungsvermögen und Sammeleffizienz - Ergebnisse

Es wurde theoretisch gezeigt, dass die SIL das Auflösungsvermögen, respektive die effektive NA des Mikroskop-Aufbaus, als auch die Emission in Detektionsrichtung steigert. Dies wird hier anhand experimenteller Ergebnisse überprüft und es werden quantitative Standards definiert, anhand derer die SILs zu bewerten sind. Es sei darauf hingewiesen, dass es maßgeblich auf die optische Qualität der SIL ankommt. Diese muss höchsten Standards genügen, um den gewünschten Effekt zu erbringen (siehe Kap. 5).

Sammeleffizienz

Um den Sammeleffizienz-steigernden Effekt zu quantifizieren, wurden Messungen an sog. *Beads* durchgeführt. Hierbei handelt es sich um stark fluoreszierender Farbstoffpartikel (Molecular Probes Fluorospheres) mit einer zentralen Emissionswellenlänge von 605 nm und einem Durchmesser von 50 nm. Jeder dieser Partikel enthält ca. 10^5 Farbstoffmoleküle. Die ursprüngliche 2%-ige *Bead*-Lösung wurden in einer Verdünnung von 1:40000 auf die flache Seite der SIL aufgebracht (siehe Kap. 5.1) und lagen einzeln zufällig verteilt in unmittelbarem Kontakt zur Grenzfläche vor. Die Anregung erfolgte bei 532 nm. Das Fluoreszenzsignal wurde mittels einer CCD-Kamera detektiert. Um die erhöhte Emission mit der SIL im Strahlengang zu verifizieren wurden eine Messung durch die SIL mit einer Messung auf der flachen Seite der SIL verglichen. Ohne die SIL im Strahlengang fungiert diese nur noch als Substrat für die Partikel. Die Fluoreszenzbilder einer solchen Messung sind in Abb. 4.4 gezeigt.

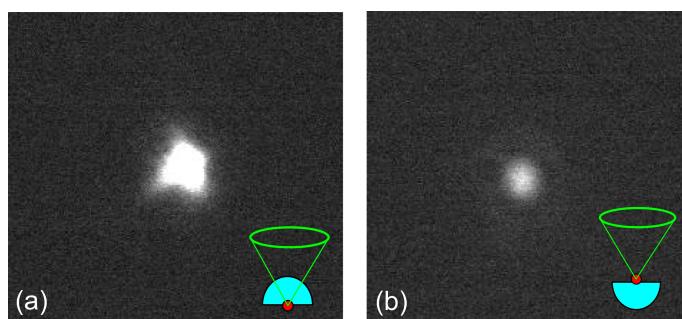


Abb. 4.4: Fluoreszenzaufnahme der *Beads* (a) durch die SIL und (b) ohne die SIL im Strahlengang. Die Integrationszeit betrug 100 ms.

Beide Aufnahmen wurden im gleichen Farbraum im linearen Bereich der Kamera aufgenommen, sodass ein direkter Vergleich der Intensitäten möglich ist. Um Fehler zu umgehen wurden insgesamt pro Linse 8 Partikel gemittelt und die Intensitäten der beiden Konfigurationen verglichen. Aus den Messungen ergibt sich eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität durch die SIL um einen Faktor von 16. Um jedoch einen direkten Vergleich der beiden Konfigurationen zu erlauben, muss die erhöhte Anregungsleistung in der Konfiguration der Laseranregung durch die SIL beachtet werden. Das Anregungslicht wird durch die SIL um den Faktor n^2 fokussiert. Wird demnach eine Korrektur um den Faktor 4.7 in den Intensitätsvergleichen berücksichtigt, ergibt sich eine Erhöhung um

den Faktor 3.4. Die Untersuchungen decken sich qualitativ mit den Ergebnissen zu SILs aus anderen Materialien [67].

Abschließend muss erwähnt werden, dass sich die experimentell gemessene Erhöhung der Emission in Richtung der SIL mit einem Faktor von 3.4 nicht optimal mit dem durch die Simulationen ermittelten Faktor von 4.0 deckt. Die Abweichung von ca. 11 % ist unter anderem auf die im vorherigen Kapitel angeführten Fehlerquellen in der Simulation zurückzuführen. Auch wurde in der FDTD Simulation ein einzelner Dipol simuliert, bei den *Beads* liegen jedoch eine Vielzahl optisch anregbarer Dipole vor, die zudem a priori in ihrer Orientierung zur Grenzfläche nicht bestimmbar sind. Dennoch ist auch der experimentell ermittelte Faktor bei den ohnehin geringen Zählraten einzelner Defektzentren die in diesem Aufbau, die im Schnitt bei ca. $5 \cdot 10^4$ Photonen/Sekunde liegen, eine essentielle Steigerung der Lichtsammeleffizienz.

Auflösungsvermögen

Zur Verifikation der Erhöhung des Auflösungsvermögens des durch die SIL ergänzten Mikroskopaufbaus wurden ebenso Simulationen durchgeführt und der Laserfokus mit und ohne die SIL vermessen. Hierbei kann das räumliche Auflösungsvermögen eines Mikroskops nach verschiedenen Kriterien definiert werden. Das bekannteste Kriterium zur Auflösung zweier Punkte ist das Rayleigh-Kriterium. Nach Rayleigh sind diese Punkte gerade noch auflösbar, wenn das zentrale Maximum des ersten Beugungsmusters auf dem ersten Minimum des zweiten Musters liegt [68]. In einem Fernfeld System ist die Auflösung jedoch grundlegend durch das Beugungslimit des Lichts begrenzt.

Zur Evaluation der SILs wird das 1916 von C. Sparrow und nach ihm benannte Kriterium genutzt [69, 70]. Dieses ist ein experimentell handhabbareres Kriterium und gibt die *Full Width at Half Maximum* (FWHM), die Breite des Peaks auf halber Höhe des Airy Musters für eine einfallende ebene Welle an. Das Sparrow-Kriterium lässt sich wie folgt definieren:

$$\Delta x (\text{FWHM}) = \frac{0.52 \cdot \lambda}{n \cdot NA_{Obj}} , \quad (4.3)$$

wobei λ die Wellenlänge und Δx die FWHM ist. NA_{Obj} ist die NA des Objektives und n ist wiederum die Brechzahl des umgebenden Mediums. Wird in Gl. 4.3 anstelle der umgebenden Luft mit $n = 1$ die SIL mit $n = 2.17$ betrachtet, so ist es offensichtlich, dass sich die FWHM, respektive die Auflösung, um den Faktor 2.17 verbessert.

Um diesen Effekt im Vorfeld zu analysieren wurden Simulationen mit dem *Raytracing* Programm ZEMAX durchgeführt. Ein *Raytracing*-Algorithmus ist eine Methode, bei welcher das Licht in einzelne Strahlen (*Rays*) unterteilt aufgefasst wird. Diese Strahlen werden von einer frei definierbaren Quelle ausgesandt und auf ihrem Weg durch verschiedene optische Elemente verfolgt. Hierbei wird sequentiell an den einzelnen Grenzflächen berechnet, wie sich die Lichtstrahlen nach den Grundlagen der geometrischen Optik verhalten. Oftmals ist es jedoch ausreichend, den Mittelstrahl und den Randstrahl zu betrachten, um Informationen über das optische System zu erlangen. Ein modernes

Raytracing-Programm ist weitergehend in der Lage auch nicht-sequentiell Lichtstrahlen zu verfolgen und somit optische Systeme mit mehreren Lichtwegen, wie z.B. Interferometer, zu modellieren.

Die hier durchgeführten Analysen wurden im sequentiellen Modus berechnet. Hierbei wurde das Objektiv in den Simulationen durch ein ideales aberrationsfreies optisches Element ersetzt, da die genaue Linsenkonfiguration des Objektives nicht bekannt ist. Das einfallende Licht mit 532 nm wird durch eine Gaußmode beschrieben und wird mit der NA 0.7 des idealen optischen Elements unter einem Winkel von 44.4° fokussiert. Auf Grund der monochromatischen Betrachtungen ist es ausreichend, die SIL nur als Halbkugel mit der Brechzahl 2.17 zu simulieren. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 4.5 dargestellt.

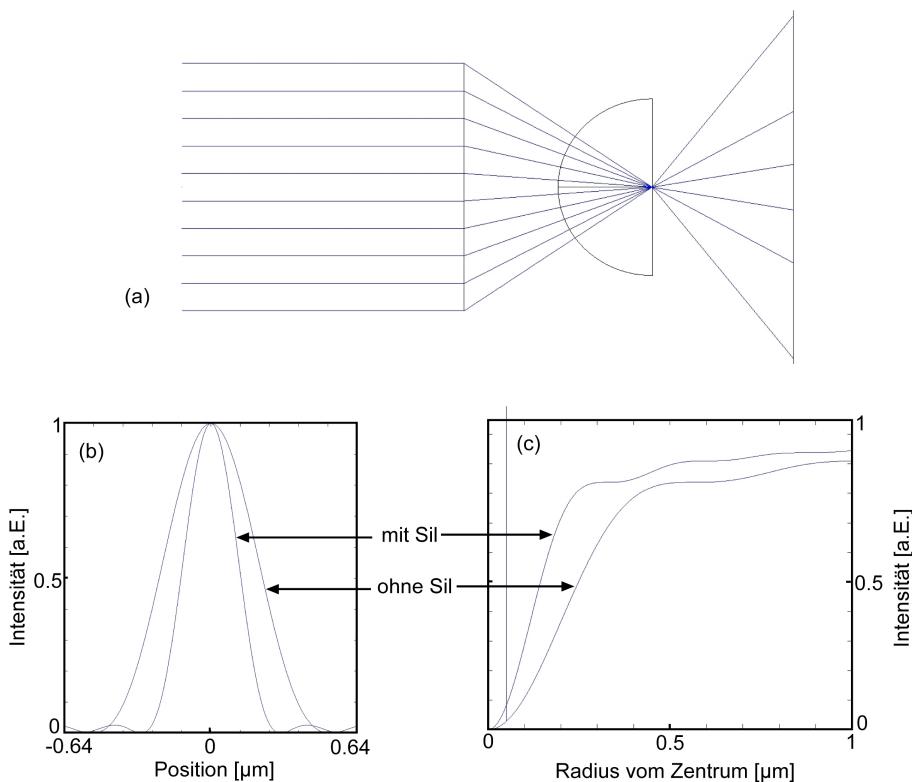


Abb. 4.5: Ergebnisse der ZEMAX Simulationen (Diskussion im Text): (a) Exemplarisches *Tracing* von 10 Strahlen durch das System Objektiv/SIL, wobei die Bildebene zur Veranschaulichung des Strahlengangs nach der SIL um 1.5 mm aus der Fokusebene auf der SIL-Rückseite verschoben wurde. (b) Punktspreizfunktion für die Konfigurationen mit/ohne SIL im in (a) dargestellten Strahlengang. Aufgetragen ist die arbiträre Intensität über der Position in μm . (c) Diagramm der *Radial Fraction of Energy* für die Konfigurationen mit/ohne SIL aufgetragen über dem Radius.

Aufgetragen ist in Abb. 4.5(b) die Punktspreizfunktion (PSF) im Vergleich mit und ohne SIL im Strahlengang. Die PSF gibt an, wie ein idealisiertes punktförmiges Objekt durch ein optisches System abgebildet wird. Bei Mikroskopen begrenzt die FWHM der PSF die erreichbare Auflösung. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die FWHM durch die SIL im Strahlengang verkleinert. Es ergibt sich ein Wert von 456 nm ohne die SIL im Strahlen-

gang, respektive 263 nm mit SIL, was einer Verbesserung um den Faktor 1.73 entspricht. In Abb. 4.5(c) ist weiterhin die *Radial Fraction of Energy* (RFE) aufgetragen. Diese gibt die Intensitätsverteilung in Relation zum Abstand von der Fokusmitte an. Auch hier ist die Verbesserung der Konzentration der Energie durch das Einbringen der SIL deutlich zu erkennen. Nach Gl. 4.3 wird jedoch erwartet, dass sich für das genutzte Objektiv mit einer NA von 0.7 ohne die SIL im Strahlengang eine FWHM von $\Delta x = \frac{0.52 \cdot 532 \text{ nm}}{1 \cdot 0.7} \approx 395 \text{ nm}$ ergibt. Mit der SIL im Strahlengang sollte sich dieser Wert demnach um den Faktor 2.17 auf 182 nm verbessern. Die in den ZEMAX Simulationen ermittelten Werte sind daher mit einem Fehler von 15 % ohne SIL, respektive 39 % mit SIL, im Vergleich zu den nach Gl. 4.3 erwarteten absoluten Werten anzugeben. Diese Diskrepanz der Simulation wird auf das schwierig in den Simulationen zu implementierende Objektiv zurückgeführt, da die für das *Raytracing* benötigte Linsenkonfiguration nicht zur Verfügung stand. Um diesen Fehler zu quantifizieren, wurde eine weitere ZEMAX Simulation mit einer asphärischen Linse an Stelle des idealisierten Objektives durchgeführt. Die hier erreichte Reduktion des Auflösungsvermögen durch das Einbringen der SIL nach der Asphäre ergab einen Faktor 2. Der verbleibende Fehler auf einen Faktor von 2.17 von 8% ist auf die Berechnung mit dem im Experiment vorliegenden Gaußprofil zurückzuführen. Die über Gl. 4.3 angegebenen Werte beziehen sich jedoch auf ebene Wellen. Außerdem sind Abbildungsfehler der Asphäre in dieser Simulation für weitere Abweichungen verantwortlich. Außerdem ist die sehr hohe NA des Systems einer der weiteren Faktoren, welcher das Nichterreichen der theoretischen Maximalwerte der Reduktion der Auflösung und die Diskrepanz in den absolut erreichten Werten erklärt, wie in [71, 72] diskutiert wird.

Die experimentelle Verifikation der Erhöhung des Auflösungsvermögens wurde durch das Vermessen des Laserfokus durch die SIL durchgeführt. In Abb. 4.6 sind die Ergebnisse aus dieser Messung dargestellt. Hierzu wurde die SIL analog der Messungen zur Sammeleffizienz mit 50 nm-großen *Beads* präpariert. Nebenstehend sind weiterhin die Fluoreszenzaufnahmen der zur Messung genutzten Partikel in gleichem Farbraum gezeigt. Zur Messung der FWHM wurde die Emission der Beads kontinuierlich auf einer CCD Kamera aufgezeichnet und eine zweidimensionale Intensitätskarte der Emission erstellt. Dabei wurde der *Bead* auf der Probe in der horizontalen und vertikalen Achse mit dem Anregungslaser abgerastert. Werden die Maxima der so aufgezeichneten Bilder eines Scans in Relation zu ihrer Position des Lasers auf der Probe aufgetragen, kann ein ortsaufgelöstes Abbild des Laserfokus bestimmt werden. Diese Emission der Partikel wurde dabei auf Grund $50 \text{ nm} \ll 532 \text{ nm}$ als Punktquelle approximiert. Die Positions-kalibrierung wurde zuvor mittels eines bekannten Eichgitters in Weißlichtbeleuchtung bestimmt.

Die FWHM ergibt sich aus diesen Messungen zu 656 nm ohne die SIL und zu 376 nm mit der SIL im Strahlengang. Dies ergibt eine Reduktion des Auflösungsvermögens um einen Faktor von 1.74. Der somit gemessene Wert liegt erkennbar unter dem erwarteten Wert. Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Messung des Auflösungsvermögens an einer Vielzahl von Linsen durchgeführt wurden. Hierbei ergaben sich teilweise Abweichungen von bis zu 20 % im Reduktionsfaktor. Die maximal erreich-

ten Reduktionen lagen im Aufbau bei einem Faktor von 1.9. Anhand einer solchen Messung kann demnach die Qualität der Linse im Aufbau optimal überprüft werden und es können Rückschlüsse auf die Fertigungsqualität gezogen werden. Eine Qualitätsauslese ist hierdurch möglich. Auch sind die Messwerte stark von der Präparation der SIL abhängig (vgl. 5.2). Hierbei muss mit äußerster Vorsicht vorgegangen werden, sodass keine Kratzer oder Verschmutzungen die Abbildung durch die SIL verschlechtern. Die Abweichung auf die erwarteten absoluten Werte nach Gl. 4.3 ist vor allem auf diese Prozesse zurückzuführen. Bei den genutzten Linsen kann also nicht erwartet werden, bedingt durch die Produktion und Präparation, dass das theoretisch maximale Auflösungsvermögen erreicht wird. Jedoch ist der nachgewiesene Faktor von bis zu $n = 1.9$ eine essentielle Steigerung. Weiteres zu den Toleranzen der SILs ist auch im folgenden Kapitel angeführt.

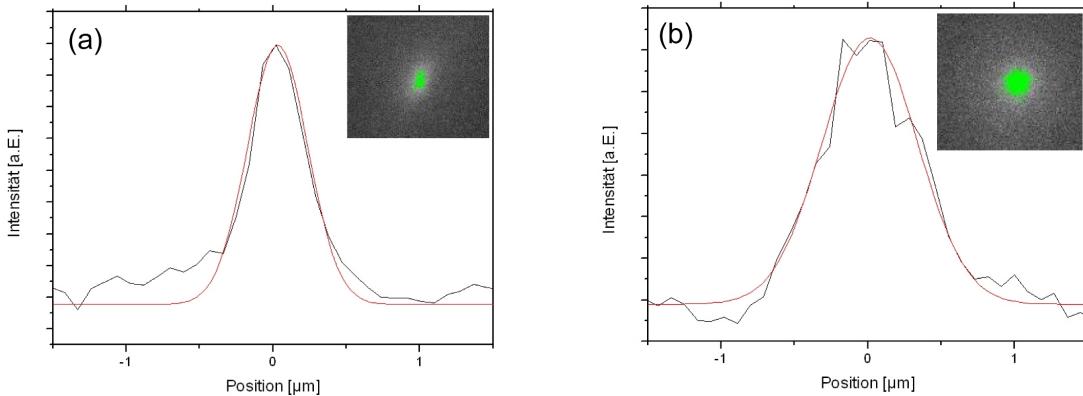


Abb. 4.6: FWHM-Messung des Laserfokus: (a) mit der SIL und (b) ohne die SIL im Strahlengang und einer gefitteten Gaußfunktion. Weiterhin sind die Fluoreszenzbilder mit einer gleichbleibenden Farbmaske (grün) für einen Intensitätsschwellenwert dargestellt.

4.3 Fehler und Toleranzen einer SIL

Ein mit einer Linse von der Größenordnung einiger Millimeter einhergehendes Problem ist die Handhabung dieser. Hier werden Toleranzen in der Positionierung der SIL in Bezug auf die optische Achse mittels ZEMAX berechnet. Weiterhin wird ein theoretischer Überblick über herstellungsbedingte Fehler der SILs gegeben.

Das primäre Ziel der Simulationen mit ZEMAX war die Toleranzanalyse in Bezug auf die laterale Verschiebung der SIL und die Auswirkung dieser auf das Sichtfeld. Es wird erwartet, dass sich das Sichtfeld erheblich verringert, sollte die SIL nicht in der optischen Achse zentriert sein. Dies lässt sich anschaulich verstehen, da die eintreffenden Lichtstrahlen nicht mehr senkrecht, wie in Abb. 4.1 gezeigt, auf die SIL-Oberfläche treffen, sondern unter einem Winkel. In diesem Fall werden sich die Strahlen an der sphärischen Grenzschicht brechen. Für eine Verschiebung von $100 \mu\text{m}$ ist dies in Abb. 4.7 gezeigt.

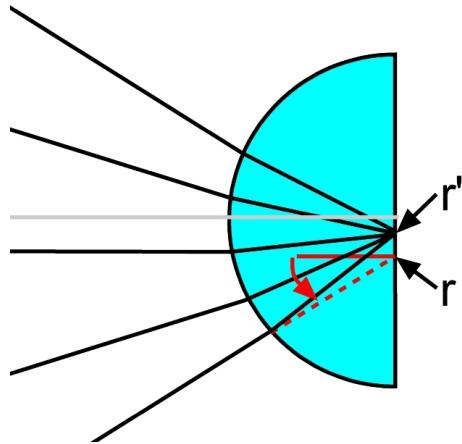


Abb. 4.7: Darstellung ausgehend von einer ZEMAX Simulation: Die Änderungen in der Fokalposition durch sphärische Aberration bei einer lateralen Veränderung der SIL-Position von $100 \mu\text{m}$ relativ zur optischen Achse. Der Fokus bewegt sich von r zu r' . Die rote Linie zeigt den Strahlenverlauf ohne die SIL im Aufbau. Der Winkel θ aus Gl. 4.4 wird zwischen dieser Linie und der Normalen auf der Linsenoberfläche beschrieben.

Die nicht optimale Halterung der SIL in Bezug zur optischen Achse des Objektives führt zu einer Veränderung der Fokusposition. Hierdurch verschlechtert sich die Qualität des Fokus. Diese Abweichung kann nach Mansfield in einer lateralen Verschiebung von der ursprünglichen Fokusposition r in der Fokalebene ohne die SIL zur Position r' mit der SIL ausgedrückt werden [73]:

$$r' = \frac{r}{n} + \frac{r^2}{na} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sin(\theta) + O(r^3) , \quad (4.4)$$

wobei n die Brechzahl und a der Radius der SIL ist. Der Winkel θ entspricht dem Winkel des Lichteinfalls gegen die Normale auf der Linsenoberfläche, unter welchem das Licht ohne die SIL auftreffen würde. Gleichung 4.4 ist für jeden Winkel θ gültig [73]. Es ist zu erkennen, dass sich der Fokus mit einer SIL im Strahlengang in erster Näherung von einer Position r zu $\frac{r}{n}$ verschiebt. Dies entspricht einer Erhöhung der Vergrößerung durch den Faktor n . Dieser Effekt ist in Abb. 4.8 zu erkennen. Hier wurde ein $12.5 \mu\text{m}$ -Eichgitter in Weißlichtbeleuchtung mit und ohne SIL verglichen. Die Verbesserung um den Faktor $n = 2.17$ wurde bis auf eine Abweichung von ca. 12.5 % zu $n = 1.9$ wiedergeben. Analog verkleinert sich auch das Sichtfeld um den Faktor n . Mit der SIL kann somit in einem Sichtfeld von ca. $14 \mu\text{m}$ gearbeitet werden, welches ausreichend für die Applikationen mit Nanodiamanten mit einer Größe von einigen 10 nm ist. In Abb. 4.8 muss beachtet werden, dass mit einer inkohärenten Weißlichtquelle in mehreren Moden angeregt wurde. Dies führt durch zusätzliche Aberrationen zu einer Verschlechterung der Bildqualität mit SIL im Strahlengang.

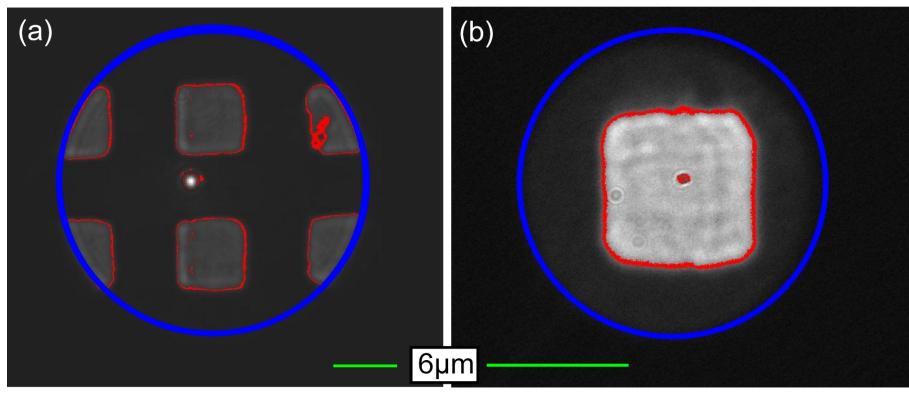


Abb. 4.8: Vergleich der Aufnahmen des Eichgitters unter Weißlichtbeleuchtung. (a) Das Gitter ohne die SIL im Strahlengang - das Sichtfeld beträgt ca. $28 \mu\text{m}$ im Durchmesser. (b) Das Gitter hinter der SIL - das Sichtfeld hat einen $14 \mu\text{m}$ Durchmesser und ist um den Faktor $n = 1.9$ gegenüber (a) reduziert.

Wird Gl. 4.4 bis zur zweiten Ordnung betrachtet, kann eine Abhängigkeit vom Winkel θ erkannt werden. Dies kann als eine Krümmung der Wellenfronten im Fokus interpretiert werden. Diese Krümmung sollte nicht größer als $\frac{\lambda}{4} = \frac{640}{4} = 160 \text{ nm}$ für die Wellenlänge der ZPL des NV-Zentrums von ca. 640 nm sein, um ohne Aberrationen zu arbeiten. Das $\lambda/4$ -Kriterium ist ein übliches Kriterium für die Evaluation von optischen Systemen und wird auch bei den Herstellungstoleranzen der SIL wieder als Bewertungskriterium dienen.

Im Weiteren werden diese Herstellungsfehler analysiert. Aus grundlegenden Überlegungen zur Geometrie der Linsen kann auf die folgenden drei Fehler geschlossen werden [60, 74], welche auch in Abb. 4.9 veranschaulicht sind:

- Asphärischer Fehler b
- Fehler in der Dicke der SIL d
- Luftspalt hinter der SIL h

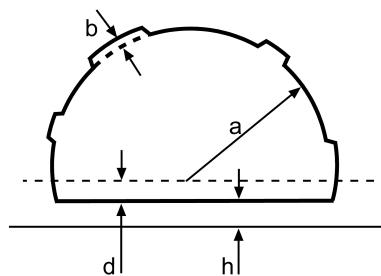


Abb. 4.9: Bezeichnung der typischen Fehler einer SIL, a =Radius (Abbildung nach [60])

Dabei handelt es sich bei den angegebenen Fehlern um die drei am häufigsten auftretenden Fehler bei Anwendungen mit SILs.

Die weitere Analyse der Fehler wird auf der Basis der PSF durchgeführt. Dabei sind der asphärische Fehler und der Dickefehler herstellungsbedingt. Auf den Luftspalt h wird separat nach der Betrachtung der herstellungsbedingten Fehler eingegangen werden. Aus Abb. 4.9 ist ersichtlich, dass ein Auftreten dieser Fehler wieder in einem nicht senkrechten Auftreffen der Lichtstrahlen aus dem Objektiv auf der SIL-Oberfläche resultiert. Die SILs werden in der Fertigung aus kompletten ZrO_2 -Kugeln geschliffen. Hierbei wird von der Vollkugel soviel abgetragen, bis eine Halbkugel übrig bleibt. Es kann aber vorkommen, dass schon die ursprünglichen Kugeln nicht perfekt sind und der senkrechte Einfall somit nicht gewährleistet werden kann. In diesem Fall werden die Aberrationen $W(\theta)$ für jede unter einem Winkel θ auf die Oberfläche einfallende ebene Welle jeweils mit einer relativen Phase von $\phi(\theta) = \frac{2\pi W(\theta)}{\lambda}$ in die PSF mit eingehen. Die PSF kann in diesem Fall mit den Aberrationen wie folgt dargestellt werden:

$$I(x) \propto \left\| \int_0^{\sin(\theta_0)} J_0 \left(\frac{2\pi n x \sin(\theta)}{\lambda} \right) e^{i\phi(\theta)} \sin(\theta) d(\sin\theta) \right\|^2, \quad (4.5)$$

wobei $\sin\theta_0$ die NA des Objektives und J_0 die Besselfunktion nullter Ordnung ist [60]. n ist die Brechzahl der SIL. Liegt ein asphärischer Fehler b vor, ist die Oberfläche also nicht perfekt rund, so wird dies in Weglängenunterschieden der Größe $W = b(n - 1)$ resultieren [60]. Wird die Toleranz bezüglich des asphärischen Fehlers wieder durch das „Viertel-Wellenlängen“-Kriterium definiert, so ergibt sich die Toleranz im Radius der Kugel zu:

$$b < \frac{\lambda}{4(n - 1)}. \quad (4.6)$$

Bei der betrachteten Wellenlänge von $\lambda = 640 \text{ nm}$ ergibt sich demnach ein Toleranzkriterium für den asphärischen Fehler von $b < 137 \text{ nm}$. Es ist ersichtlich, dass b für kleinere Wellenlängen und für höhere Brechzahlen noch kleiner wird.

Auch der Dickefehler d ist auf den Schleifprozess zurückzuführen. Dieser würde zu einer sphärischen Aberration an der flachen Seite der SIL führen. Ein analoges Toleranzkriterium nach der $\lambda/4$ -Regelung lässt sich auch für diesen Fehler formulieren [60]:

$$|d| < \left[\frac{2a\lambda}{n(n - 1)} \right]^{1/2}, \quad (4.7)$$

wobei a der Radius der SIL ist. Die Berechnung für den Fall einer Wellenlänge von $\lambda = 640 \text{ nm}$ und den Radius der SIL von $a = 1 \text{ mm}$ ergibt eine Toleranz von $d < 22.9 \mu\text{m}$. Es ist zu beachten, dass die quadratische Abhängigkeit $d^2 \propto a$ nur im Fall einer hemisphärischen Form der SIL gilt.

Die durch die Formeln 4.6 und 4.7 angegebenen Toleranzen galten als Herstellungsbedingungen für die SILs. Die genutzten Linsen wurden von der Firma Mikrop [75] gefertigt. Eine Einhaltung der Toleranz des Dickefehlers war bei der Fertigung ohne Probleme zu bewerkstelligen. Hier wurde eine Genauigkeit von unter $10 \mu\text{m}$ in der Dicke erreicht. Die Einhaltung der Radiustoleranzen konnte jedoch durch den Herstellungsprozess nicht

eingehalten werden. Es konnte fertigungsbedingt nur ein Radius von $1\text{ mm} \pm 2.0\text{ }\mu\text{m}$ garantiert werden. Diese Toleranz von $\pm 2\text{ }\mu\text{m}$ liegt jedoch mit einem Faktor von ca. 30 über der geforderten Toleranz von 137 nm . Zwar wurde versucht, so genau wie möglich zu fertigen, aber eine Garantie für jede SIL konnte nicht gegeben werden.

Demnach ist eine Vorauswahl der SILs notwendig. Eine separate experimentelle Quantifikation des vorliegenden asphärischen Fehlers wurde jedoch nicht durchgeführt. Die Einhaltung der Toleranzen konnte aber durch die Abbildungseigenschaften der SILs kontrolliert werden. Dabei wurde in Reflexionsrichtung der Laserfokus durch die SIL auf einer CCD-Kamera betrachtet. Die Größe und die Form des Fokus ließen dabei Rückschlüsse auf die abbildenden Eigenschaften der betrachteten SIL zu. War der Fokus zu groß und wurde die in Kap. 4.2 geforderte Reduktion der Fokusgröße nicht erreicht, wurde die SIL ausgesondert. Auch war die Symmetrie des Fokus ein Ausschlusskriterium. Ein asymmetrischer Fokus ließ ebenfalls den Rückschluss auf eine nicht optimale Abbildung zu. Über einen solchen Vorauswahlprozess konnten die gewollten optischen Eigenschaften der SIL garantiert werden. Im Schnitt genügte jede 5 SIL den Anforderungen. Der qualitative Auswahlprozess war zudem eine zeiteffizientere Lösung als eine Detailanalyse der einzelnen Fehler und lieferte zufriedenstellende Ergebnisse.

Die Notwendigkeit einer solchen Vorauswahl wurde zudem durch die Nutzung von SILs eines anderen Herstellers aufgezeigt. Hierbei zeigten sich schon bei der Betrachtung der SILs im Lichtmikroskop Unebenheiten in der Form und Verarbeitung der SILs. Mit diesen SILs war das Auflösen von 25 nm -großen Diamanten auf Grund eines zu hohen Fluoreszenzhintergrunds gar nicht möglich. Zudem entsprach auch der Fokusdurchmesser nicht den theoretischen Erwartungen. Hierdurch wurde deutlich, dass eine optimale Qualität der Linsen und eine Fertigung mit der Zielsetzung der oben genannten Toleranzen für die Funktionalität des Aufbaus unerlässlich ist.

Abschließend wird noch der Fehler des Luftspaltes h hinter der SIL betrachtet. Hierzu ist in Abb. 4.10 aus [60] die Abhängigkeit der effektiven NA gegenüber dem Verhältnis h/λ für eine SIL mit der Brechzahl von $n = 2$ und in Betrachtung unter einem idealen Objektiv mit der $NA = 1$ angeführt. Es ist zu erkennen, dass NA_{eff} schnell gegen die reale NA von 1 strebt, wird der Luftspalt im Verhältnis zur Wellenlänge vergrößert. Um den Effekt der SIL zu nutzen und mit annähernd dem theoretischen Wert $NA_{eff} = 2$ unterhalb des Beugungslimits zu arbeiten, wird $h < 0,1\lambda$ vorausgesetzt. Für eine detailliertere Betrachtung hierzu wird auf [60] verwiesen. Mit den hier genutzten SILs sollte ein Luftspalt hinter der SIL den Wert von ca. 65 nm nicht überschreiten. Dies stellt eine Toleranz, aber keine grundsätzliche Schwierigkeit an die Präparation der Nanodiamanten dar, auf welche im folgenden Kapitel zur Probenpräparation eingegangen wird.

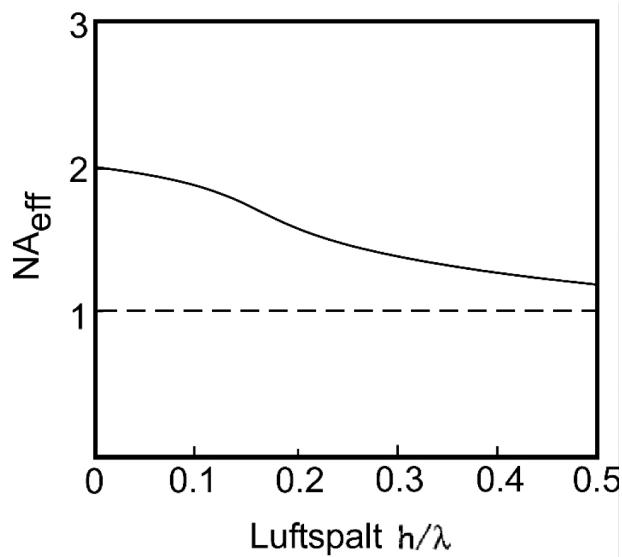


Abb. 4.10: Einfluss des Luftspalts h auf die effektive NA für ein ideales Objektiv mit $NA = 1$ für $n = 2.0$ (frei nach [60])

Kapitel 5

Probenpräparation mit Nanodiamanten

„Wie wird mit nanometergroßen Diamanten gearbeitet?“

Bisher wurden Solid Immersion Lenses über die optischen Eigenschaften vorgestellt. Hier werden die SILs in ihrer Funktion als Probenträger charakterisiert. Mit einer Grundfläche von 3.1 mm^2 bieten sie genug Platz, um als Substrat für Nanodiamanten zu dienen. Da die SILs aus ZrO_2 , gefertigt sind, welches eine Härte von 13 GPa aufweist, sind sie nicht anfällig für mechanische Beschädigungen. Auf Grund der geringen Größe sind sie jedoch schwierig zu handhaben. Um die SILs optimal in den Versuchsaufbau zu integrieren, wurde ein spezieller Träger konstruiert. Dieser ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

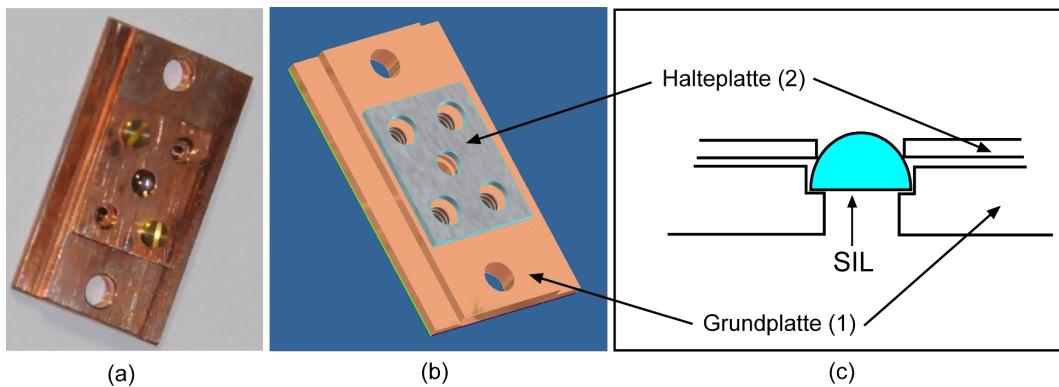


Abb. 5.1: Der SIL-Halter: (a) Photographie, (b) Konstruktionszeichnung und (c) schematische Seitenansicht mit SIL. (1) Grundplatte und (2) Halteplatte.

Der in Abb. 5.1 gezeigte SIL-Träger besteht aus einer Grundplatte und einer Halteplatte. Die Grundplatte (1) dient der Befestigung des gesamten Halters vor dem Objektiv im Aufbau. In der zentralen Bohrung der Grundplatte wird die SIL gefasst. Dort wird sie durch die Halteplatte (2) gefestigt. Hierdurch wird der Arbeitsabstand des Mikroskops nur geringfügig durch den Träger beeinflusst. Allein die Schraubenköpfe der Befestigung der Halteplatte limitieren den Arbeitsabstand zur SIL. Durch gesenkten Schraubenköpfen wird somit eine Höhe über der SIL von nur 1.5 mm erreicht, was zu einem minimalen Arbeitsabstand von ca. 2.2 mm führt. Besonders bei dem in Kap. 6.3 vorgestellten kryogenen Setup ist ein geringer Arbeitsabstand von hoher Relevanz. Auch weitere Aperturen im Lichtweg sind durch den Träger nicht zu erwarten, da er mit minimalen Abmessungen

konstruiert wurde. Für spätere Transmissions-Experimente ist der Träger auf Grund einer rückseitigen Apertur von 1.9 mm, resultierend in einer maximalen NA von 0.85 für das rückseitige Objektiv, ebenso geeignet wie für Reflexions-Experimente. Gefertigt wurde der Träger aus Kupfer um einen analogen Wärmeausdehnungskoeffizienten zu schon vorhanden Bauteilen im Kryostaten und zu ZrO_2 zu gewährleisten.

Nachdem die SIL in der Grundplatte positioniert ist, wird sie durch vier M1 Senkkopfschrauben mit der Halteplatte fixiert. Diese Befestigung ist anderen Befestigungen durch Klemmen oder durch Klebstoffe überlegen, da sie keinerlei Kontamination der Probe mit Klebstoff verlangt und auch bei kryogenen Temperaturen einsetzbar ist.

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Konstruktion des Trägers war es, die Modularität zu gewährleisten. Ist ein geeigneter Träger und eine qualitativ hochwertige SIL gefunden und präpariert, so bilden beide eine modulare Einheit. Diese kann ohne Aufwand aus dem Aufbau entfernt und über längere Zeiträume gelagert werden und bildet somit eine leicht zu handhabende Einheit von $2.6 \times 12.0 \times 20.0$ mm.

5.1 Spincoatingverfahren

Die in einem solchen Halter gefasste SIL agiert als eigentlicher Träger der Nanodiamanten. Die Nanodiamanten werden hierzu mittels eines *Spincoating*-Verfahrens auf die SIL aufgebracht. Beim *Spincoating*-Verfahren wird zunächst eine gereinigte SIL in einem speziellen rotationssymmetrischen Träger gefasst, welcher auf einem sich drehenden Teller platziert wird. Die SIL selbst wird durch einen geringen Unterdruck während des Drehprozesses im Träger gehalten. Werden nun Nanodiamanten in Lösung auf die SIL gegeben und der Träger mit der SIL dabei mit einer angepassten Geschwindigkeit gedreht, so verteilen sich die Diamanten isotrop auf der flachen Oberfläche der Linse. Dies ist schematisch in Abb. 5.2 gezeigt.

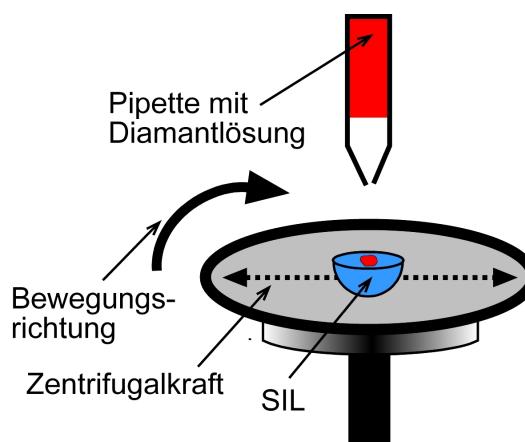


Abb. 5.2: Prinzip des Spincoating-Verfahrens

Die gelösten Nanodiamanten werden von der Firma Microdiamant [76] bezogen. Bei der Lösung handelt es sich um ein flüssiges Konzentrat von Diamantpulver, welches in deionisiertem Wasser dispergiert ist. Keine groben Schmutzpartikel oder andere fluoreszie-

rende Stoffe verunreinigen die Flüssigkeit und sie ist größtenteils frei von Agglomeraten. Die Diamanten sind monokristallin und werden künstlich in HPHT-Pressen synthetisiert. Sie weisen eine orientierte Kristallstruktur mit parallel verlaufenden Spaltebenen auf. Die Größe der Körnungen der Nanodiamanten spielt eine essentielle Rolle. Es stehen drei verschiedene Körnungen der Diamanten zur Verfügung, welche im Mittel mit einer Größe von 25, 50 und 100 nm vorlagen. Dabei ist die Verteilung um den Mittelwert äußerst eng. In Abb. 5.3 ist anhand einer SEM-Aufnahme ein Cluster aus ca. 10 Nanodiamanten zu erkennen, welche kleine eckige Partikel bilden. Im idealen Fall liegt jedoch wie in Abb. 3.4 ein solcher Nanodiamant isoliert vor und beinhaltet ein einzelnes Defektzentrum.

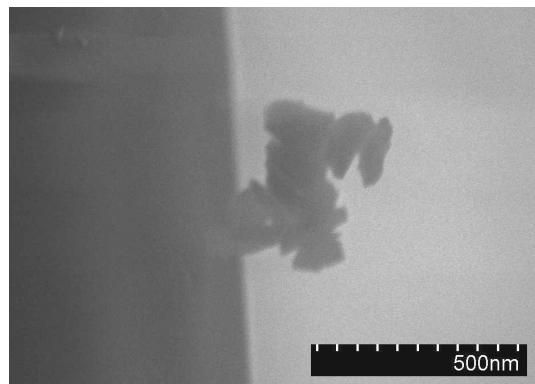


Abb. 5.3: SEM-Aufnahme einer Agglomeration von ca. 10 25 nm-großen Nanodiamanten an einer Glasgrenzfläche

Des Weiteren wurden alle Nanodiamanten unbehandelt nach der Synthese verwendet, also keine Defektzentren zusätzlich implementiert (vgl. 3.3.1). Aus diesem Grund sind die Angaben zur Defektzentrenkonzentration in Nanodiamanten schwankend. Für das NV-Zentrum kann mit einer Verunreinigung von Stickstoff in synthetischen Typ-Ib-Diamant in der Größenordnung von 5 – 300 ppm ausgegangen werden [77]. Die genutzten Diamanten sind laut Hersteller mit minimalsten Anteilen an Stickstoff-Fremdatomen hergestellt. Wird von einer optimalen Konzentration an Stickstoff von 5 ppm und 100% Defektzentrenbildung ausgegangen, sollte jeder fünfte Nanodiamant der Größe 25 nm ein NV-Zentrum enthalten. Diese theoretisch Abschätzung lässt sich im Großteil der Proben bestätigen. Mögliche Abweichungen von bis zu einem Faktor 2 sind durch die nicht 100%-ige Defektzentrenbildung zu erklären und zudem über die Variation der Konzentration der Diamanten in der *Spincoating*-Lösung zu kompensieren. Eine ausreichende Konzentration der Diamanten pro Fläche kann so in jedem Fall erreicht werden.

Weiterhin wurde die Nanodiamantlösung für das *Spincoating*-Verfahren optimiert. Es wurde ein Aufbereitungsprozess der ursprünglichen Lösung mit dem Ziel durchgeführt, eine höhere Reinheit zu erlangen und eventuell noch verbleibende Schmutzpartikel auszusondern. Hierzu wurden 200 μl der Diamantlösung in einer Zentrifuge (Eppendorf Minispin) bei ca. 14 000 rpm für 30 Minuten zentrifugiert. Nach der Zentrifugation konnten eine deutliche Anreicherung der Nanodiamanten am Boden der Probengefäße erkannt werden. Durch die grünliche Färbung der Ablagerung kann auf die Diamanten

und die enthaltenen Stickstoffdefekte geschlossen werden. Die überschüssige Flüssigkeit wurde separiert und die verbleibenden Diamanten wiederum in 200 μl destilliertem Wasser gelöst. Nach der Zentrifugation wurden die Lösung 30 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt, um die Nanodiamanten wieder zu dispergieren und eventuell noch vorhanden Agglomerate aufzubrechen. Dieser Prozess wurde insgesamt 10 mal wiederholt, so dass am Ende eine ultrareine Diamantsuspension zur Verfügung stand. Diese Lösung wurde in einem weiteren Prozess mit dem Polymer PMA (Polymethylacrylat) in einer Konzentration von 0.01 % angereichert, um die Diamanten beim *Spincoating* in einer Polymermatrix einzubetten. Die für das Spincoating genutzte Lösung wurde aus dieser gereinigten Lösung durch ein nochmaliges Verdünnen von Diamantlösung in hoch reinem Wasser im Verhältnis von 1 zu 2 - 4 gewonnen. Die optimale Konzentration der Diamanten pro Fläche wurde hierbei meist durch ein 1:2 Verhältnis gefunden. Der gesamte Aufbereitungsprozess ist nochmals schematisch in Abb. 5.4 dargestellt. Fluoreszenzspektroskopieversuche ohne die wiederholte Aufbereitung der Lösung waren schwer durchzuführen, da in der Regel zu viele Restpartikel in der Lösung verblieben, um die 25 nm-großen Diamanten im Fluoreszenzhintergrund auflösen zu können. Auch war die Dichte der ursprünglichen Lösung sehr unterschiedlich und es konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Die Reproduzierbarkeit ist die Schwierigkeit des *Spincoating*-Verfahrens, doch konnte durch die Aufbereitung eine reproduzierbare Konzentration der Diamanten in Lösung erreicht werden.

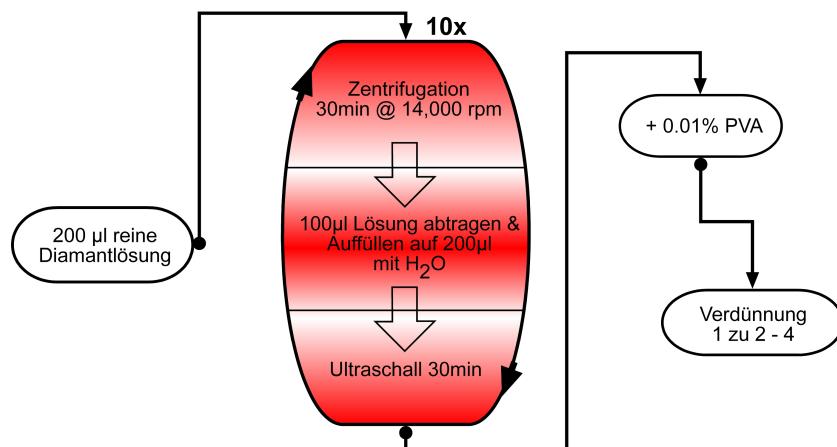
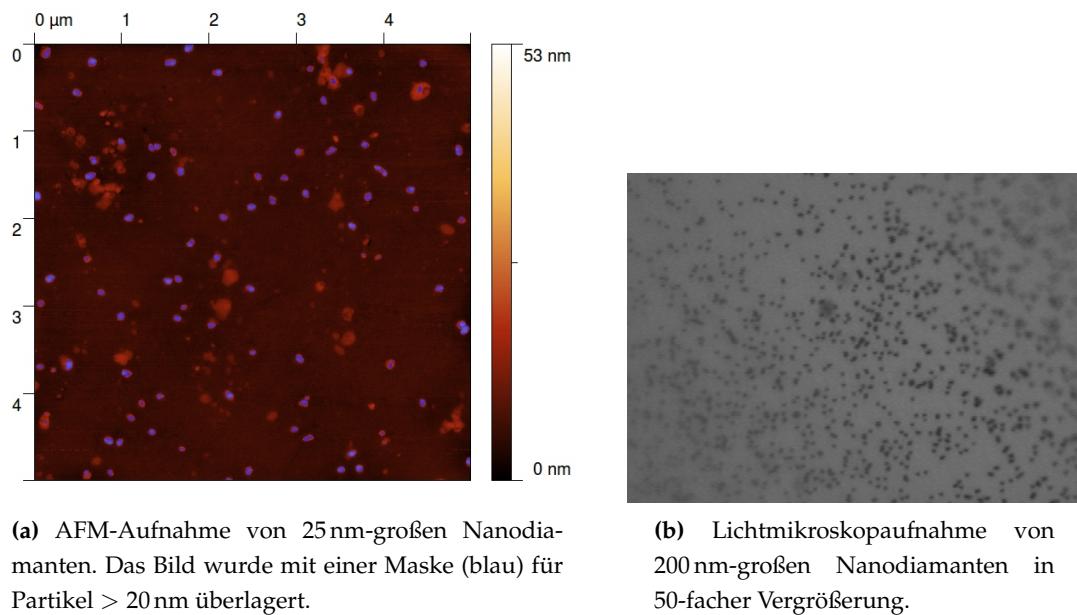


Abb. 5.4: Übersicht des Prozesses zur Probenpräparation

Steht eine solche Diamantlösung zur Verfügung, ist es das Ziel des *Spincoating*-Verfahrens, eine möglichst homogene Verteilung der Nanodiamanten auf der Oberfläche der SIL zu erreichen. Die wichtigsten Parameter hierbei sind die Drehgeschwindigkeit, die Beschleunigung und die Flüssigkeitsmenge. Es wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, um die optimalen Parameter zu finden. Eine optimale Verteilung wurde mit einer Drehgeschwindigkeit von 2000 rpm und einer langsamen Beschleunigung erreicht. In Bezug zur Oberflächengröße der SIL wurde die ausreichende Menge von 10 μl der aufbereiteten Diamantlösung mittels einer Pipette auf die SIL gegeben und der Drehprozess begonnen. Nach einer Drehzeit von 2 min wurde die SIL an Raumluft getrocknet, so

dass sich die verbleibende Flüssigkeit in dem aufgetragenen Film von Nanodiamanten verflüchtigen konnte. Nach dem Trocknen liegen somit allein die Nanodiamanten in einer Polymermatrix auf der Oberfläche der SIL vor. Hierbei ist eine homogene Verteilung der Nanodiamanten nur im zentralen Bereich der SIL relevant, da die experimentelle Charakterisierung der Diamanten nur in diesem zentralen Bereich durchgeführt wird. An den Randflächen kann es durchaus zu Inhomogenitäten kommen, welche auf Grund des Verdunstungsprozesses auftreten, da ein Tropfen Flüssigkeit an der Randsaumfläche immer eine Anhäufung der suspendierten Partikel enthalten wird. Für die optische Abbildung ist aber nur ein minimaler Bereich mit dem Radius von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ im Zentrum der SIL relevant und die Inhomogenitäten müssen nicht weiter beachtet werden. Die Verteilungen verschieden großer Diamanten auf der SIL wurde sowohl durch ein AFM (*Atomic Force Microscope*) als auch im Lichtmikroskop kontrolliert. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 5.5 zu erkennen.



(a) AFM-Aufnahme von 25 nm -großen Nanodiamanten. Das Bild wurde mit einer Maske (blau) für Partikel $> 20\text{ nm}$ überlagert.
 (b) Lichtmikroskopaufnahme von 200 nm -großen Nanodiamanten in 50-facher Vergrößerung.

Abb. 5.5: Kontrolle der homogenen Verteilung der Nanodiamanten auf der SIL-Oberfläche

Die Konzentration des Polymers PMA hat sich beim *Spincoating*-Prozess als einer der bestimmenden Parameter für die Verteilung der Nanodiamanten herausgestellt. Wird eine höhere Konzentration als die angegebenen 0.01 % verwendet, so wird die Flüssigkeit zu zäh und die Nanodiamanten lagern vorwiegend gehäuft in einigen wenigen Regionen vor. Zudem führt eine Erhöhung der Konzentration zu einem verstärkten Fluoreszenzhintergrund und zu einem erhöhten Abstand der Nanodiamanten von der SIL-Oberfläche. Auch würden sich die Nanodiamanten nicht mehr durch mechanische Einwirkung, wie zum Beispiel einer AFM-Spitze bewegen lassen. Dies ist für zukünftige Versuche zur direkten Manipulation und Positionierung der Nanodiamanten, z.B. auf einem Faserende, relevant (siehe Kap. 9).

Wird die vorherige Abschätzung zu Grunde gelegt, dass jeder 5-10te Nanodiamant auch ein Defektzentrum enthält, so sollten in einem Bereich mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ genügend Diamanten vorhanden sein um mit einer Probe mindestens 10 Defektzentren untersuchen zu können. Hieraus folgt, dass in $1 \mu\text{m}^2$ mindesten 3 Nanodiamanten zu finden sein sollten. In der Kontrolle des *Spincoating*-Verfahrens mittels eines AFMs (JPK NanoWizard), wie sie in Abb. 5.5(a) zu erkennen ist, wird diese untere Grenze nicht unterschritten. Die Präparation führte in diesem Fall zu einer Konzentration von 5.4 Nanodiamanten pro μm^2 und garantiert eine optimale und nicht zu dichte Verteilung der Nanodiamanten.

5.2 Reinigungsverfahren

Um die SILs optimal auf das *Spincoating*-Verfahren vorzubereiten, werden diese zuvor einer Reinigungsprozedur unterzogen. Hierzu werden die Linsen in einem ersten Prozess von eventuell noch anhaftendem produktionsbedingten Staub zwei Stunden in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur in deionisiertem Wasser gereinigt. Anschließend an diese Oberflächenreinigung werden die SILs in einem weiteren dreistufigen Verfahren mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. In einem ersten Schritt wurden die SILs mit Aceton für ungefähr 10 Sekunden gespült. Aceton ist optimal geeignet, um fettige Verunreinigungen auf den Linsen zu entfernen. Der große Dampfdruck bewirkt jedoch ein rasches Antrocknen und eine damit verbundene Resorption der Verunreinigungen auf der SIL. Daher wird unmittelbar nach der Spülung mit Aceton eine weitere Spülung mit Methanol für 10 Sekunden durchgeführt. Methanol ist auf Grund der guten Löskraft für verunreinigtes Aceton hierfür optimal geeignet. In einem letzten Schritt wird das Methanol mit einem höher siedenden Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, wiederum gespült und anschließend in einem Stickstoffstrom getrocknet. Durch diese Aceton-Methanol-Isopropanol Reinigung wird die SIL optimal von noch verbleibenden organischen Verunreinigungen und Partikeln befreit, welche zu einem erhöhten Fluoreszenzhintergrund führen würden. Eine Reinigung mit einer „Piranha“-Lösung (1 Teil Wasserstoffperoxid H_2O_2 und 3 Teile Schwefelsäure H_2SO_4) würde eine noch bessere Reinigung bewirken. Aber nach Gegenüberstellung der Toxizität und Gefahren der beiden Prozesse wurde diese Reinigung in der Regel nicht durchgeführt, zumal die Aceton-Methanol-Isopropanol Reinigung zufriedenstellend Ergebnisse liefert, wie durch Fluoreszenzhintergrundmessungen verifiziert wurde. Während der gesamten Handhabung wurden die SILs ausschließlich mit einer Teflon-Pinzette bewegt, um ein Verkratzen der Linsen zu vermeiden.

Ein abschließender Reinigungsschritt durch Behandlung der SIL mit dem Lösungsmittel Hellamanex II von Hellma schließt den Reinigungsprozess ab. Hierzu wird die Oberfläche der SIL hydrophil. Die Hydrophilität garantiert eine besseres Ergebnis des *Spincoating*-Prozesses, da die Lösung und die darin suspendierten Nanodiamanten besser an der SIL haften bleiben. Ohne diese Behandlung würde die auf die SIL gegebene Flüssigkeit zu schnell von der Oberfläche geschleudert werden.

Um die Reinigung zu überprüfen wurden die SILs zwischen relevanten Schritten in einem Lichtmikroskop Leica DMRX untersucht. Ein erster Eindruck über die Qualität der Linse lies sich schon an dieser Stelle gewinnen. Grobe Produktionsfehler konnten schon hier erkannt werden und so eine erste Qualitätsauslese der Linsen durchgeführt werden.

Kapitel 6

Aufbau zur spektroskopischen Charakterisierung von Defektzentren

„Welche Komponenten werden benötigt?“

In den vorherigen Kapiteln wurde ein Überblick über die theoretischen Grundlagen zu Einzel-Photon-Emittern gegeben und die SIL als experimentelles Hilfsmittel angeführt. In diesem Kapitel wird ein Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau gegeben. Der Aufbau entstand im Rahmen der Arbeit neu und diente als Arbeitsplatz zur Spektroskopie der Defektzentren bei kryogenen Temperaturen. Der gesamte Aufbau ist in Abb. 6.1 skizziert, im Text angegebene Bezeichnungen beziehen sich hierauf. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten detailliert vorgestellt. Weiterhin sind im Anhang A Fotografien des Aufbaus zu finden.

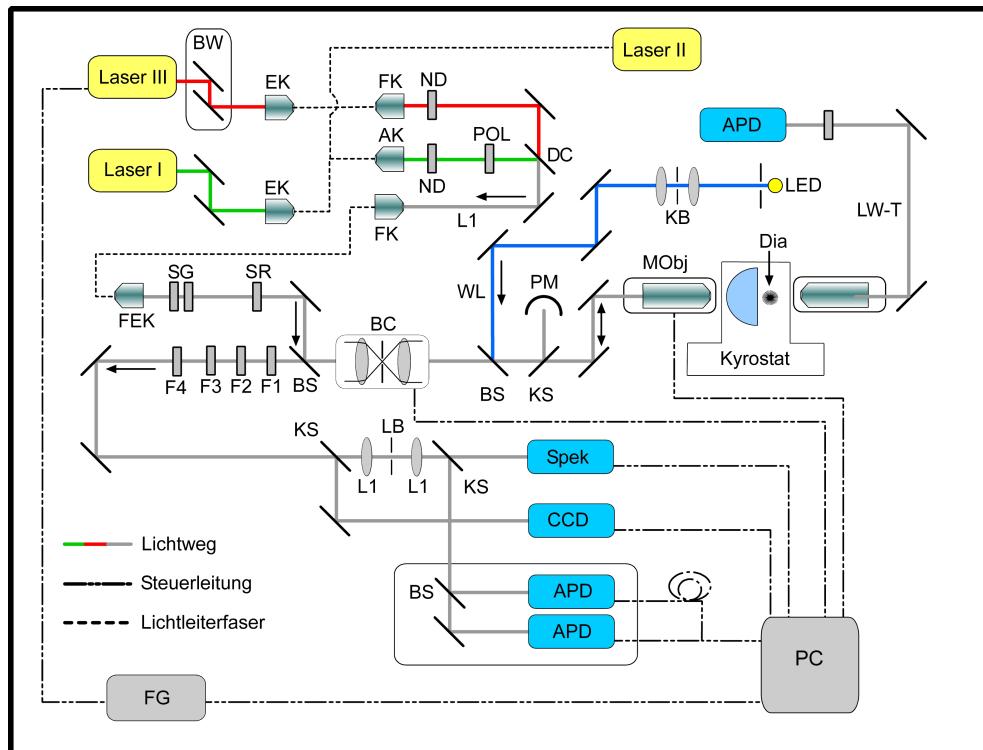


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des gesamten Aufbaus zur Spektroskopie

6.1 Anforderungen an den Aufbau

Der Aufbau lässt sich prinzipiell in 4 verschiedene Bereiche unterteilen. Diese werden in der folgenden Aufzählung kurz schematisch angesprochen und in den weiteren Abschnitten explizit vorgestellt.

1. Anregung : Die Laser-Lichtquellen, welche zur Anregung der Defektzentren dienen
2. Probe : Der Kryostat und die sich darin befindende Probe
3. Detektion : Verschiedene Aufbauten zur Detektion der Emission der Defektzentren
4. Elektronik : Die Steuerung und Computeranbindung des gesamten Aufbaus

Die Nummerierung folgt hierbei dem Lichtweg im Aufbau. Die Nanodiamanten im Kryostaten werden auf verschiedenen Lichtwegen angeregt und die Emission der Defektzentren wird anschließend über verschiedene Detektionswege analysiert. Die Ansteuerung der einzelnen Komponenten und die Auswertung fand am Computer statt.

Das primäre Ziel in der Realisierung des Aufbaus bestand in der optischen Adressierung einzelner Defekte in Nanodiamanten. Des Weiteren mussten die vom Defektzentrum emittierten Photonen effizient detektiert werden. Da auch Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen durchgeführt wurden, muss gewährleistet werden, dass die Anregung und Detektion auch mit dem Kryostaten effizient zu bewerkstelligen ist. Aus diesen Zielsetzungen entstanden die folgenden Anforderungen an den Aufbau:

- Es sollten die für die unterschiedlichen Anwendungen benötigten Lichtquellen modular im Aufbau verfügbar sein und bei Bedarf schnell zugeschaltet werden können.
- Um eine grobe Orientierung auf der Probe zu erhalten und um große Strukturen besser zu erkennen, sollte eine Weißlichtquelle für ein konventionelles Lichtmikroskop im Aufbau integriert werden.
- Um effizient nach einzelnen Defekten suchen zu können, sollte der Fokus der Lasermanregung auf der Probe steuerbar sein. Eine automatische Rasterung der Probe sollte implementiert werden.
- Um eine bessere Auflösung und ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhalten, sollte ein konfokaler Strahlengang für verschiedene Detektionswege vorliegen.
- Es sollte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen die mechanische Stabilität des gesamten Aufbaus garantiert werden.
- Der gesamte Aufbau muss effizient genug sein, um einzelne Photonen detektieren zu können.

Ausgehend von diesen Zielsetzungen ist der in Abb. 6.1 gezeigte Aufbau entwickelt worden. Als wichtigstes Element im gesamten Aufbau soll separat auf das Mikroskopobjektiv (MObj) eingegangen werden. Es musste ein Objektiv mit ausreichend hoher NA (vgl. Kap. 4.2) bei ausreichend großem Arbeitsabstand gefunden werden. Ein großer Arbeitsabstand wird notwendig, da sowohl die Dicke des Fensters im Kryostaten als auch die Dicke der SIL überbrückt werden muss (vgl. Abb. 6.3). Zudem muss das Objektiv eine hohe Transmission für die für das NV-Zentrum relevanten Wellenlängen um 650 nm sicherstellen. Es wurde das Objektiv M plan APO 100x von Mitutoyo eingesetzt. Dieses bietet eine ausreichende NA von 0.70 bei einem Arbeitsabstand von 0.6 mm. Die Transmission liegt bei ca. 89 %. Hierbei ist zu beachten, dass sich die beiden Parameter NA und Arbeitsabstand in der Regel reziprok zu einander verhalten. Objektive mit hoher NA und geringem Arbeitsabstand sind in hoher Anzahl kommerziell erhältlich. Soll jedoch ein großer Arbeitsabstand von über 5 mm erreicht werden, so wird die Optik des Objektives sehr umfangreich. Dies resultiert in schweren und sehr langen Objektiven - die Gesamtlänge des hier eingesetzten Objektives betrug 8.9 cm. Da das Objektiv nur über ein 26 mm Mitutoyo-Gewinde an einem Ende befestigt wird, um die Beweglichkeit entlang der optischen Achse zu gewährleisten, liegt eine erhöhte mechanische Instabilität, z.B. gegenüber Schwingungen, vor. Daher wurde das Objektiv zusätzlich im vorderen Bereich auf einer gleitfähigen Teflonstütze gelagert.

Stabilität

Ebenso muss für die weiteren optischen Elemente eine hohe mechanische Stabilität gewährleistet sein. Besonders für die zeitintensiven Messungen der Korrelationsfunktion ist es wichtig, dass die Nanodiamanten nicht aus dem Fokus des anregenden Lasers herausdriften. Trotz der Montage auf einem optischen Tisch zur Schwingungsisolation wurde daher eine separate Sockelung der einzelnen optischen Komponenten auf massiven Aluminiumblöcken notwendig. Erst durch diese Sockelung können die Nanodiamanten driftfrei adressiert werden.

Positionierung

Weiterhin muss die Beweglichkeit der Probe gewährleistet sein. Die Nanodiamanten liegen, wie in Kap. 5 beschreiben, ortsfest auf der SIL lokalisiert vor. Um eine optimale Positionierung der Probe in der optischen Achse des Objektives zu erreichen, muss daher die gesamte Probe, bestehend aus dem Träger mit der SIL, beweglich gelagert sein. Ausreichend stabile und genaue Verschiebeteile mit differenziellen Mikrometerschrauben werden hierzu eingesetzt. Die Probe wird mit dem gesamten Kryostaten in der x- und y-Achse beweglich gelagert. Zusammen mit einer Kontrolle für die z-Achse am Objektiv kann eine Positionierung des Laserfokus auf der Probe mit einer Auflösung von 100 nm für die x- und y-Achse und 0.3 nm für die z-Achse gewährleistet werden. Für die z-Achse des Objektives wird ein Piezo Mipos100PL von Piezosystem Jena genutzt.

6.2 Anregung bei unterschiedlichen Wellenlängen

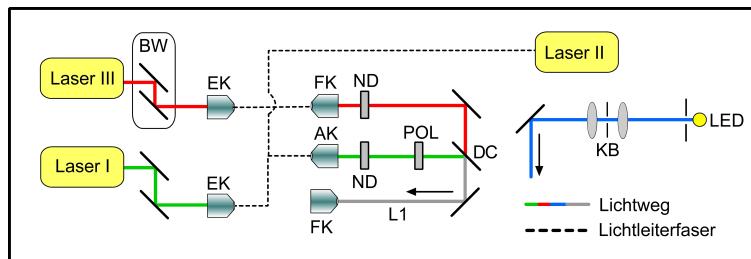


Abb. 6.2: Anregung mit unterschiedlichen Laser-Lichtquellen (aus Abb. 6.1)

Im Aufbau ist eine Modularität in der Anregung bei unterschiedlichen Wellenlängen durch die Faserkopplung verschiedener Anregungslaser gegeben. Dabei können die unterschiedlichen Laserquellen durch Umstecken der Fasern an einem Auskoppler Thorlabs PAF-X-7 (AK) oder durch das Blocken eines Strahlengangs in den zentralen Einkopplungsstrahlengang (L1) integriert werden. Für das manuelle Umstecken der einzelnen Fasern wurden diese mit Faserendsteckern des Typs FC/APC ausgestattet. Es kann auch nach mehrmaligen Umstecken eine reproduzierbare Zentrierung der Faserenden im Faserkoppler und damit die Positionierung und die Kollimation des Lichts im Freistrahlfeld sichergestellt werden. Bei den Faserkopplern (EK) handelt es sich um Newport FP1, welche mit 10x Zeiss-Objektiven der NA 0.25 ausgestattet sind. Insgesamt kann die optische Anregung der Defektzentren mittels der drei folgenden verschiedenen Lasersysteme erreicht werden (Laser I-III):

- Dauerstrich diodengepumpter Festkörper Laser Coherent Verdi V10 mit 532.0 nm (Laser I)
- Gepulster Dioidenlaser Picoquant LDH-P-FA-530 mit 532.0 nm (Laser II)
- Durchstimmbarer Dioidenlaser New Focus Velocity TLB6304H mit 636 – 640 nm (Laser III)

Der grüne Laser - Laser I

Der Großteil der Experimente wurde unter Anregung mit dem Verdi Laser bei 532.0 nm durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine Anregung des ${}^3A \rightarrow {}^3E$ Übergangs im Defektzentrum durch Anregung höherer Niveaus des Zentrums. Die Emission des Lasers erfolgt c.w. (*continuous wave*) und gaußförmig. Die Linienbreite liegt bei < 5 MHz und der Strahl hat einen $1/e^2$ -Durchmesser von ca. 2.2 mm. Das Laserlicht wird nach der Emission im Laser über zwei Spiegel in eine Singlemode-Faser Thorlabs SM600 eingekoppelt. Durch den so realisierten *Beamwalk* (BW) ist eine optimale Einkopplung des Freistrahlfelds in die Faser durch Positionierung in allen Raumachsen gewährleistet. Dieses Prinzip der Strahljustierung über zwei Spiegel ist im gesamten Aufbau vorhanden. Durch die Faserkopplung wird das Anregungslicht modengesäubert direkt an

den Aufbau geliefert. Auch sind die Laser teilweise in anderen Räumen stationiert, was die Faserkopplung unerlässlich macht. Der Leistungsverlust durch die Faser von ca. 50 % bei guter Faserkopplung ist dabei unerheblich, da genügend Anregungsleistung zur Verfügung steht. Es können Intensitäten von bis zu 5 mW vor dem Objektiv erreicht werden.

Der gepulste Laser - Laser II

Eine weitere Anregung durch 532.0 nm kann mittels eines gepulsten Lasers erfolgen. Hierbei handelt es sich um einen Diodenlaser mit einer zentralen Wellenlänge von 531 nm. Dieser liefert Laserpulse von <100 ps FWHM bei einer Repetitionsrate von 40 MHz. Eine Variation der Pulsfrequenz kann dabei von 10 – 40 MHz erfolgen. Die Emission erfolgt direkt in eine Lichtleiterfaser mit FC/APC-Stecker und hat im Maximum eine Leistung von 1 mW bei einer Linienbreite von < 1 nm. Die Steuerung des Lasers erfolgt über ein PDL 800-D Kontroller von Picoquant.

Bei Bedarf wurde dieser Laser durch Umstecken der Fasern an die Position des Verdilasers gebracht. Die gepulste Anregung erfolgt ausschließlich für Fluoreszenzlebenszeitmessungen der Defektzentren. Dabei wird die Fluoreszenz nach der gepulsten Anregung mit einer APD aufgezeichnet und der zeitliche Verlauf am Computer dargestellt.

Der rote Laser - Laser III

Für die resonante Anregung des $^3A \rightarrow ^3E$ Übergangs steht ein durchstimmbarer Diodenlaser zur Verfügung. Hierbei wurde von New Focus eine modifizierte Version des 6304H zur Verfügung gestellt, welcher in einem Wellenlängenbereich von 634.0 nm bis 640.0 nm durchstimmbar ist, um die Anregung der ZPL des NV-Zentrums zu gewährleisten. Die Linienbreite der Emission liegt bei unter 300 kHz. Der Aufbau der Laser-Cavity ist in Abb. 6.3 gezeigt. Der Resonator wird durch eine Beschichtung hoher Reflektivität an der Laserdiode und durch einen Spiegel gebildet. Wird das Licht in der Diode emittiert, so wird es von einer Linse kollimiert und nahe dem Glanzwinkel auf ein Gitter gelenkt. Dort wird es auf den Spiegel gebeugt und von diesem auf den selben Lichtweg reflektiert. Der Anteil des Lichts, welcher dann an der Diode reflektiert wird, aber nicht wieder am Gitter gebeugt wird, bildet die Emission der Laser-Cavity. Hierbei wird eine Leistung von über 10 mW erreicht. Nach der Faserkopplung und vor dem Objektiv liegt eine Leistung von bis zu 10 μ W vor.

Die Selektion der Wellenlänge ist über das Gitter realisiert, welches eine spektrale Auflösung von bis zu 2 kHz ermöglicht. Die enge spektrale Filterung und die Geometrie des Aufbaus garantieren die Emission des Lasers in nur einer longitudinalen Mode. Am Gitter werden die verschiedenen Wellenlängen unter verschiedenen Winkeln in Richtung des Spiegels gebeugt. Aus dem Laser wird jedoch nur eine Wellenlänge emittiert, welche genau rechtwinklig zum Gitter vom Spiegel reflektiert wird. Somit kann über die Variation der Winkelposition des Gitters die Wellenlänge selektiert werden. Eine grobe Justierung erfolgt durch einen DC-Motor. Die Feinabstimmung wird über einen Piezomotor realisiert. Die Eingliederung des Lasers in den Einkopplungsstrahlengang (L1) erfolgt

durch eine Verschlussklappe, welche in oder aus dem Lichtweg des roten Lasers gefahren werden kann. Ein schneller Wechsel zwischen der resonanten Anregung und der c.w. Anregung mit 532 nm ist somit möglich.

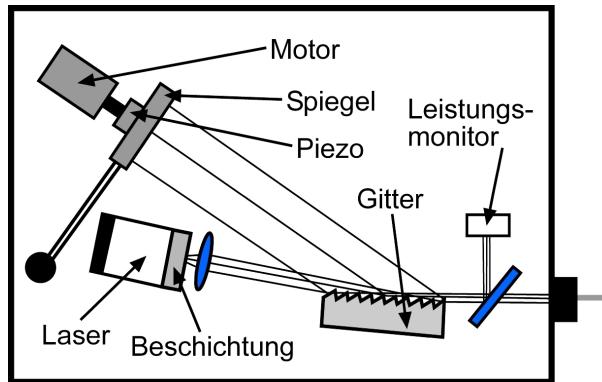


Abb. 6.3: Strahlengang und Aufbau des durchstimmbaren Diodenlasers

Die Weißlichtbeleuchtung

Zusätzlich wurde neben der Laseranregung eine Weißlichtbeleuchtung (WL) im Aufbau integriert. Diese dient der Auffindung großer Strukturen und der groben Orientierung auf einer inhomogenen Probenoberfläche. Liegt die Probe z.B. als *Bulk* vor, sprich als makroskopischer Diamantkristall, so war die Weißlichtbeleuchtung nötig, um sich auf der Probe zu orientieren. Vor allem für die Untersuchungen an den SiV-Defekten in einer strukturierten *Bulk*-Probe war die Weißlichtbeleuchtung wichtig. Als LED wird eine Weißlicht-LED (Alustar 10° 1W) mit einer Farbtemperatur von 3200 K dimmbar in einem Gehäuse verbaut. Die LED wurde als Lichtquelle in einem Beleuchtungsstrahlengang nach Köhler [68] (KB) als separater Strahlengang neben der Laseranregung realisiert und erst vor dem Objektiv mittels eines 92:8 Strahlteilers (BS) mit der Laseranregung überlagert. So konnten beide Lichtwege gemeinsam zur Beleuchtung, respektive Anregung, genutzt werden und auch beide Lichtwege detektiert werden. Die Bilder des Eichgitters in Abb. 4.8 wurden z.B. mit der Weißlichtbeleuchtung aufgenommen. Bei Messungen an einzelnen Defektzentren wurde der Strahlteiler jedoch aus dem Strahlengang entfernt, um Leistungsverluste in der Detektion zu vermeiden.

6.2.1 Filter und Strahlsteuerung

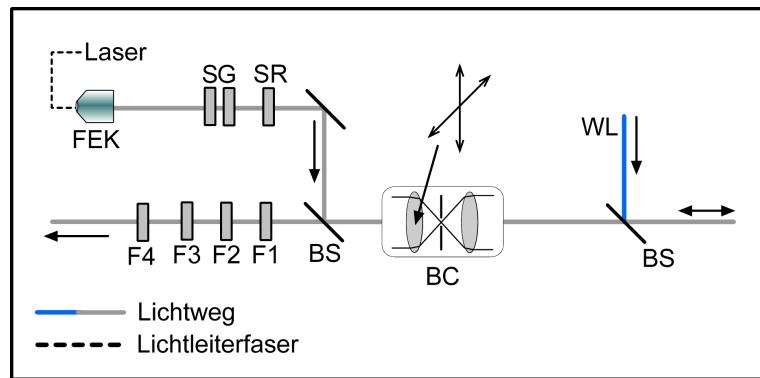


Abb. 6.4: Lichtwege im Experiment (aus Abb. 6.1)

Laserfilterung

Die beiden Lichtwege, der des durchstimmbaren Lasers und der der beiden grünen 532.0 nm-Laser, sind im Anregungsweg durch einen dichroitischen Strahlteiler Omega Optical XF2017 (DC) überlagert, so dass bei Bedarf schnell zwischen den unterschiedlichen Anregungen gewechselt werden kann. Zusätzlich können beide Lichtwege durch Neutraldichte-Filter (ND) abgeschwächt werden. Weiterhin ist im Strahlengang der 532.0 nm-Laser ein Polarisationsfilter (POL) eingebracht mittels welchem senkrechte Polarisation zur Tischoberfläche sichergestellt wird. Jede der Laserquellen wurde am Ende des Anregungsstrahlengangs (L1) nochmals in eine Thorlabs P3-460A Faser gekoppelt (Abb. 6.2). Da an diesem Faserkopplungspunkt sowohl der rote als auch der grüne Laser eingekoppelt werden, kann auf Grund der chromatischen Aberration keine optimale Kopplung für beide Wellenlängen erreicht werden. Die Kopplung ist für 638 nm optimiert, da der Verdi-Laser genug Leistungsreserven bereitstellen konnte, um die durch dessen suboptimale Kopplung auftretenden Leistungsverluste zu kompensieren. Ebenso ist der Auskoppler in das Experiment (FEK) auf 638 nm optimiert. Nach dieser Auskopplung in den Freistrahl für den restlichen Aufbau wurden zusätzlich Filtersets eingebracht, um die Laseranregungen spektral zu reinigen. Auch kann die durch die Lichtleiterfasern hervorgerufenen Faserfluoreszenz heraus gefiltert werden. Hierbei handelt es sich bei den 532.0 nm-Lasern um ein Filterset (SG) von zwei Filtern. Einen breiten 532 nm Bandpass und einen 532 nm Laserlinefilter. Die rote Anregung wird mittels eines 640 nm Kurzpass (SR) von Omega Optical gefiltert.

Weiterhin wird der Lichtweg in den Detektionsteil spektral gefiltert. Für Experimente unter 532 nm-Anregung wird ein 540 nm Langpass (F1) und ein 795 nm Kurzpass (F2) eingesetzt, um den relevanten Teil des Diamantspektrums zu isolieren. Zudem muss das Anregungslicht heraus gefiltert werden, da in Reflexion gemessen wurde und das Anregungslicht somit den selben Weg wie das Messsignal nimmt. Hierzu wird für eine optimale Filterung des Anregungslasers nach dem Langpassfilter ein BLP01 532 nm Kantenfilter (F3) von Semrock eingesetzt.

Besonders bei der Messung der Korrelationsfunktion ist die effektive Filterung des Laserlichts essentiell, da zusätzliche Photonen aus dem Anregungslaser die Messung unmöglich machen würden. Für die resonante Anregung und zur Filterung des Anregungslaser wird ein 655AELP Kantenfilter (F4) von Omega Optical eingesetzt.

Strahlsteuerung

Nach der Laserfilterung der Anregung (SG/SR) wird das Licht auf einen 90:10 Strahlteiler (BS) gelenkt, welcher es zur Probe umlenkt (10%) und das von dort emittierte Licht in den Detektionsteil passieren lässt (90%). Weiterhin ist auf diesem Lichtweg die Strahlsteuerung (BC) zur Steuerung des anregenden Laserfokus auf der Probenoberfläche positioniert. Mittels dieser Steuerung wird die Probe abgerastert und nach Nanodiamanten gesucht. Der Aufbau der Strahlsteuerung gliedert sich in zwei Bikonvexlinsen mit einer Brennweite von 150 mm. Die erste Linse kann dabei über zwei PI Mercury Piezomotoren rechtwinklig zum Strahlenverlauf in der x- und y-Achse bewegt werden. Wird diese Linse aus ihrer Nullposition heraus bewegt, so trifft der Laserstrahl nicht mehr mittig auf die Linse und der Fokus bewegt sich, der Verschiebung der Linse folgend, in der Fokalebene. Da durch die zweite Linse der Strahl wieder aufgeweitet wird, kann er so bis zum Objektiv geleitet werden. Nach dem Objektiv wird die selbe Fokusveränderung abgebildet, welche aber um das Vergrößerungsverhältnis des Objektives geringer ausfällt. Für die Toleranzen der Strahlsteuerung gelten die schon in Kap. 4.3 angeführten Toleranzen für die SIL und es kann die Toleranzgrenze der Strahlsteuerung und die damit verbundene Fokusveränderung angeben werden. Die ermittelte max. Positionsänderung ist auf $5 \mu\text{m}$ von der Nullposition in jeder Achse begrenzt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Messungen zum aberrationsfreien Sichtfeld der SIL (vgl. Kap. 4.3). In Abb. 6.5 ist das Prinzip der Strahlsteuerung und die damit verbundene Änderung des Strahlverlaufs zur besseren Anschauung für eine extreme Verschiebung von 1 cm durch ZEMAX simuliert.

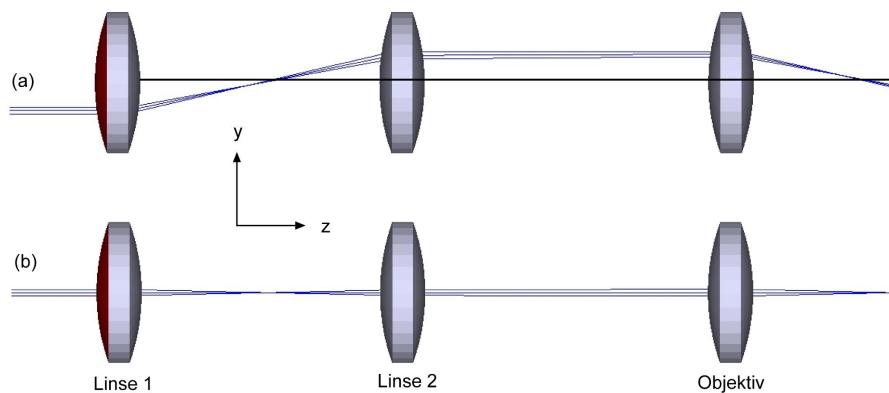


Abb. 6.5: Visualisierung zur Strahlsteuerung für eine Linsenverschiebung von 1 cm. (a) Strahlengang bei Verschiebung der Linse 1 und (b) ohne Verschiebung. In der Fokalebene ist die Abweichung zur optischen Achse zu erkennen. Für die große Verschiebung tritt hier zusätzlich chromatische Aberration auf.

Das Objektiv wurde hierbei für die Visualisierung durch eine weitere Bikonvexlinse ersetzt, da die Linsenkonfiguration des Objektives nicht zur Verfügung steht. Der wesentliche Parameter für die Strahlsteuerung ist die Apertur der Linse. Je größer der Durchmesser der Linse ist, umso kleiner ist die Krümmung der konvexen Grenzfläche bezogen auf den Strahldurchmesser. Durch die Verschiebung der Linse wird auch die z-Position des Fokus verändert. Da diese Veränderung aber minimiert werden soll, kann bei einer großen Linse in erster Näherung bei achsnahen Strahlen davon ausgegangen werden, dass sich nur die x- und y-Position verändert. Für eine möglichst genaue Steuerung werden somit möglichst große Linsen notwendig. Die hier eingesetzten Linsen hatten einen Durchmesser von 50 mm. Die Ansteuerung der Piezomotoren wurde über ein LabView-Terminal realisiert. Die Eichung erfolgte über ein Eichgitter in Weißlichtbeleuchtung (vgl. Kap. 4.3).

6.3 Setup des Kryostaten

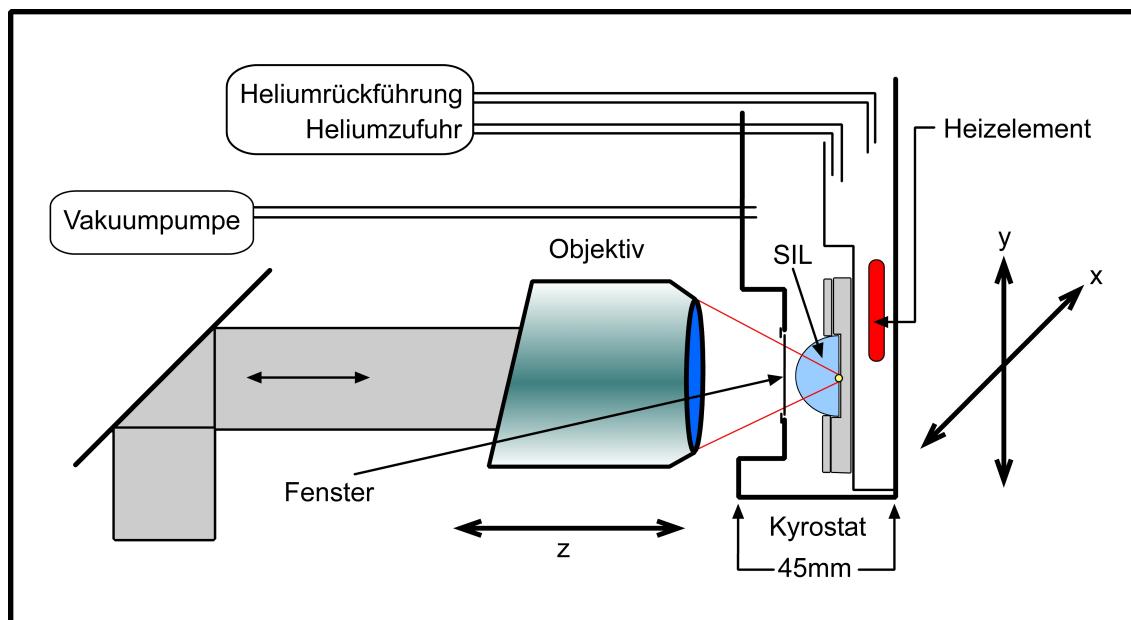


Abb. 6.6: Konfiguration des Aufbaus am Kryostaten

Bei dem eingesetzten Kryostat handelt es sich um den *Continuous Flow* Kryostat Konti-Cryostat-Mikro der Firma Cryovac. Der Kryostat wird kontinuierlich mit flüssigem Helium versorgt und wird aus einem separaten Tank gespeist. Nach Durchlauf des Kryostaten wird das Helium über die Heliumrückgewinnung des Gebäudes aufgefangen. Zur Kühlung der Probe durchläuft das Helium innerhalb des Kryostaten einen Kühlkreis, welcher in direktem thermischen Kontakt mit der Probe steht. Die Kühlung der Probe wird somit über ein Kühlfinger-Prinzip realisiert. Ein Heliumbad, wie bei einem Badkryostaten, ist nicht notwendig und der gesamte Kryostat lässt sich somit in einem kompakten Aufbau mit einer Gesamttiefe von nur 45 mm realisieren. Dies ist insbesondere

für zukünftige Transmissionsmessungen relevant, da in diesem Fall sowohl vorderseitig als auch rückseitig das Emissionslicht mit einem Objektiv eingesammelt werden muss. Auch ist die Montage des Kryostaten somit in jeder beliebigen Orientierung möglich. Um die thermische Isolation zur Außenwelt zu gewährleisten, muss die Probenkammer bei Betrieb des Kryostat evakuiert werden. Hierzu steht eine Turbomolekularpumpe TSH 064D von Pfeiffer Vacum zur Verfügung. Die Pumpe muss während der Messung jedoch ausgeschaltet sein, da sonst die Vibrationen diese unmöglich machen würden. Die tiefste Temperatur, welche durch diesen Aufbau erreicht werden kann, liegt bei ca. 4.2 K. Wird zusätzlich zur Probenkammer der Umgebungsdruck im Kühlkreis abgesenkt, wird die Siedetemperatur des Heliums reduziert und es können auch Temperaturen unterhalb von 4.2 K erreicht werden. In der Regel wird jedoch bei einer Temperatur von 7.0 K gearbeitet, da sich im Experiment ergab, dass unterhalb einer Temperatur von 15 K keine relevanten Veränderungen auftreten. Die temperaturabhängige Veränderungen der Emission zu Gunsten der ZPL konnte nicht weiter gesteigert werden. Diese Arbeitstemperatur von 7.0 K wird bei den erreichten Drücken im Bereich von 10^{-5} mbar über einen Zeitraum von über 10 Stunden gehalten. Zusätzlich wird die Temperatur aktiv durch einen Oxford ITC4 Temperaturkontroller über ein Heizelement im Kryostaten und über den Heliumdurchfluss geregelt. Eine Temperaturstabilität von < 0.1 K wird somit erreicht.

Da alle Messungen in Reflexionsrichtung durchgeführt wurden, ist der Kryostat mittig in den Strahlengang integriert. Für eine Transmissionsmessung, die in Abb. 6.1 über den Lichtweg LW-T gekennzeichnet ist, muss der Kryostat um 90° gedreht montiert werden. In dieser Arbeit wurde der Aufbau auf Transmissionsmessungen nur vorbereitet. Die Probe wird in dem in Kap. 5 angeführten Halter im Kryostaten durch zwei M2 Schrauben befestigt

Der limitierende Parameter des Kryostaten in Bezug auf die Fluoreszenzmessungen ist das Fenster für die optische Anregung. Um einen möglichst geringen optischen Versatz durch Brechung des Lichts am Fenster zu garantieren, wurde die Dicke des Fensters minimal gewählt. Die Untergrenze der Dicke wird durch die mechanische Stabilität des Fensters bei dem in der Probenkammer vorherrschenden Unterdruck festgelegt. Das eingesetzte Fenster hat eine Dicke von $200 \mu\text{m}$ und eine Apertur von 15 mm. Es wurde aus Suprasil 300 Quarzglas gefertigt, um nicht zusätzlich durch das Fenster einen erhöhten Fluoreszenzhintergrund zu erhalten.

6.4 Detektionswege - Experimente

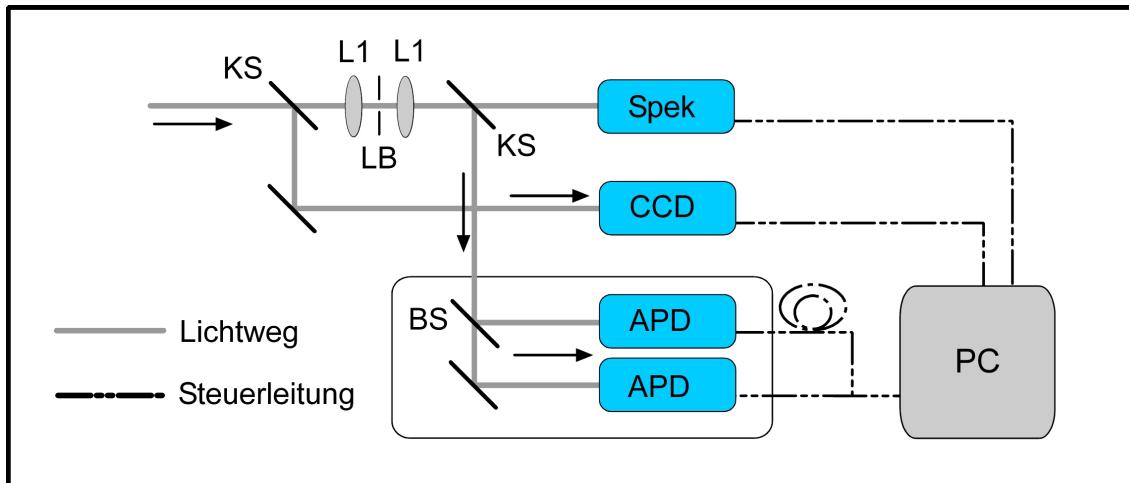


Abb. 6.7: Detektionswege im Aufbau (aus Abb. 6.1)

Im Aufbau stehen verschiedene Detektionswege zur Auswahl. Wurde eine Diamantprobe neu in den Aufbau eingebbracht, so wurde die Optik mittels einer *Charge Coupled Device* (CCD) Kamera justiert und das Fluoreszenzsignal zur Suche nach Defektzentren aufgezeichnet. Für detaillierte Untersuchungen steht weiterhin ein Spektrometer und ein HBT-Aufbau zur Verfügung. Im Folgenden werden diese Detektionswege einzeln vorgestellt. Alle Elemente lagen im Aufbau in einer vor Licht isolierten Box vor, um sie vor Raum- und Streulicht zu schützen.

6.4.1 Die CCD Kamera

Es wurde eine ORCA-ER CCD-Kamera von Hamamatsu genutzt. Der Kamerachip wird von einem Peltierelement auf -20°C gekühlt lieferte eine Auflösung von 1344×1024 Pixeln bei einem dynamischen Farbumfang von 2250:1. Die Quanteneffizienz beträgt ca. 60% bei 650 nm. Mittels der Kamera wurde vorwiegend die Suche nach Defektzentren auf der Probe und die erste Justierung der Probe im Aufbau durchgeführt. Die Fokusform und -Größe konnte evaluiert werden. Vor allem bei der Suche nach SiV-Defekten wurde die Kamera mit der Weißlichtbeleuchtung als Lichtmikroskop genutzt. Die Probe der SiV-Defekte lag als Bulk-Material vor und wies makroskopische Strukturen zur Orientierung auf. Detaillierte Informationen zum Einzel-Photon-Emittercharakter der Defektzentren konnten mittels der Kamera jedoch nicht erlangt werden. Hierzu mussten die anderen Aufbauten herangezogen werden.

6.4.2 Das Spektrometer

Bei dem im Aufbau genutzten Spektrometer handelte es sich um das Modell SpectraPro 500i von Roper Scientific. Das Funktionsprinzip basiert auf einem Czerny-Turner-Gitterspektrometer, der Strahlengang ist in Abb. 6.8 gezeigt. Durch einen Eingangsspalt (3 mm bis 10 μm) wird das Licht auf einen asphärischen Spiegel (Kollimator) gelenkt und von dort auf ein Gitter weitergeleitet. Über den zweiten Spiegel im Aufbau (Kollektor) wird das Licht auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD Chip fokussiert. Bei dem Gitter handelt es sich um einen Gitterturm bestehend aus drei Gittern, welche nach Bedarf gewechselt werden konnten. Es stehen die Auflösungen von 600, 1200 und 1800 *linien/inch* zur Verfügung. Die spektrale Auflösung beträgt maximal 0.05 nm bei einer Wellenlänge von 435 nm und einer Spaltöffnung von 10 μm . Der gesamte aufzulösende Bereich ist zu 0 – 1400 nm durch die Mechanik begrenzt und deckt den für die Spektroskopie von NV- und SiV-Defektzentren relevanten Bereich von 500 – 800 nm bei Weitem ab.

Durch das Spektrometer wurden die Defektzentren anhand ihrer ZPL identifiziert. Bei kryogenen Temperaturen können schon anhand des Spektrums Rückschlüsse auf die Anzahl der vorliegenden Defektzentren in den Nanodiamanten getroffen werden.

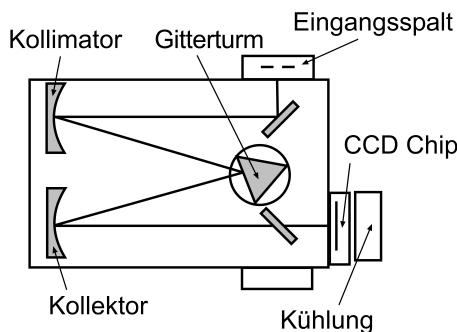


Abb. 6.8: Strahlengang im Gitterspektrometer

Der Strahlengang vor dem Spektrometer liegt konfokal vor. Das Prinzip eines Konfokalmikroskops ist dem eines Lichtmikroskops überlegen, da immer nur ein Punkt der beleuchteten Probe detektiert wird. Hierdurch entsteht demnach kein mit einem normalen Lichtmikroskop vergleichbares Bild. Ein solches entsteht erst durch eine Rasterung der Probe und ein nachträgliches Zusammenfügen der einzelnen Punkte zu einem Gesamtbild. Die Defektzentren im Diamant können jedoch als Punktquellen approximiert werden, was bei einer Fokussierung auf ein Defektzentrum eine Rasterung unnötig macht und der Nachteil des erhöhten Zeitaufwands der konfokalen Mikroskopie durch die Rasterung nicht auftritt.

Die Konfokalität wird durch eine Lochblende im Strahlengang erreicht, welche das Licht außerhalb der Schärfeebeine blockiert. Daraus resultiert eine höhere Auflösung und ein wesentlich besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis. Hierin liegt der wesentlich Vorteil des konfokalen Mikroskops. Im Aufbau ist dies durch das Einbringen von zwei Linsen (L1) der Brennweite 100 mm und einer 50 μm Lochblende (LB) in deren Brennpunkt realisiert.

Die Justierung der konfokalen Detektion wurde mittels stark fluoreszierender Farbstoffpartikel (Molecular Probes Fluorospheres), mit einer zentralen Emissionswellenlänge von 605 nm, realisiert. Das Emissionslicht konnte per Augenmaß auf die Lochblende eingestellt werden. Eine feinere Abstimmung konnte anschließend über die Variation der Position der Lochblende im Strahlengang erfolgen.

Analog der Detektion mittels des Spektrometers wird auch im Strahlengang des HBT-Aufbaus das eintretende Licht durch die selbe Lochblende gelenkt. Ein Umschalten zwischen diesen beiden Detektionsarmen kann durch einen Klappspiegel (KS) mit ausreichender mechanischen Stabilität erreicht werden, welcher auch nach einer Vielzahl von Umklappprozessen die Justierung der Lichtwege bis auf $1 \mu\text{rad}$ erhält. Somit wird der konfokale Strahlengang gleichermaßen für das Spektrometer und den HBT-Aufbau genutzt. Die CCD-Kamera operiert nicht konfokal und der Wechsel zur Kamera wird ebenfalls über einen Klappspiegel erreicht.

6.4.3 Der HBT-Aufbau

Der HBT Aufbau basiert auf dem in Kap. 2.3 vorgestellten Prinzip. Das in den HBT-Aufbau eintretende Licht wird an einem 50:50 Strahlteiler auf zwei Lichtwege aufgeteilt und an zwei separaten Detektoren, zwei APDs SPCM-AQRH-14 von Perkin Elmer, detektiert. Diese sind Silizium-basierte Photodioden mit einer Quanteneffizienz von 65 % bei 650 nm. Um das Fluoreszenzsignal auf die geringe aktive Chipfläche von nur $180 \mu\text{m}$ zu justieren wurde der gesamte HBT Aufbau mittels des abgeschwächten 532 nm-Lasers eingerichtet. So konnte per Augenmaß eine grobe Kalibrierung des Strahlteilers und der Strahlengänge erreicht werden. Die endgültige Kalibrierung wurde mittels des Fluoreszenzsignals der Defektzentren durchgeführt. Wichtig ist eine annähernd gleiche Verteilung der Signalstärke auf die beiden APDs durch den Strahlteiler.

Der gesamte HBT Aufbau befindet sich in einer doppelwandigen lichtdichten Box, um frei von Streu- und Umgebungslicht operieren zu können, welches insbesondere die Messungen der Korrelationsfunktion unmöglich machen würde. Die gemessene sehr geringen Dunkelzählrate von unter $80 \frac{\text{Photonen}}{\text{Sekunde}}$ verifiziert die optische Abschottung. Neben den beiden APDs ist die Korrelatorelektronik im HBT-Aufbau essentiell. Zu diesem Zweck wurde für jede APD ein selbst gebauter Zähler eingesetzt. Über diese kann das elektrische Signal der APDs in eine Zählrate umgesetzt werden. Um die Signale der Zählelektronik für die Messung der Korrelationsfunktion zu nutzen, wurde eine TimeHarp 200 von Picoquant eingesetzt. Die TimeHarp ist ein zeitkorreliertes Einzel-Photon-Zähl Modul (*Time-Correlated Single Photon Counting TCSPC*) mit einer Auflösung von $< 40 \text{ ps}$. Die Zeitverzögerung in der Detektion einer APD durch eine längere elektrische Zuleitung von 100 ns realisiert. Ein *Antibunching* sollte also bei dieser Zeit auftreten (vgl. Kap. 2.3). Es steht eine maximale Zählrate von $3 \cdot 10^6 \frac{\text{Zählereignis}}{\text{Sekunde}}$ in je 4096 Kanälen in 6 Sensitivitätsbereichen zur Verfügung. In einem zeitaufgelösten zeitindizierten (*Time Tagged Time Resolved TTTR*) Modus können in Echtzeit einzelne Zählereignisse in Bezug auf ihre Ankunftszeit registriert werden. Das sich ergebende Histogramm gibt Aufschluss über das

Bunching oder das Antibunching des Fluoreszenzsignals. In Abb. 6.9 ist ein Beispiel einer solchen Messung des Antibunching Verhaltens eines Defektezentrums gezeigt.

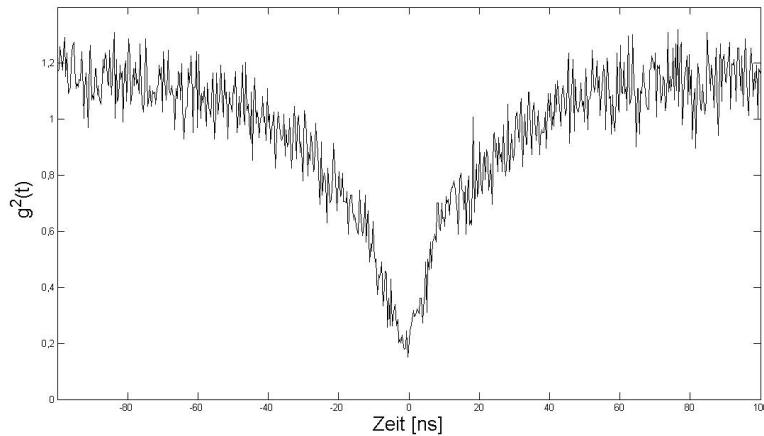


Abb. 6.9: Beispiel einer Korrelationsmessung durch den HBT Aufbau.

Weiterhin wurde im Aufbau ein Thorlabs Leistungsmessgerät (PM) installiert, mit welchem die Leistung der Anregung bei verschiedenen Wellenlängen vor dem Objektiv aufgezeichnet werden konnten. Dieses kann bei Bedarf in den Anregungsstrahlengang über einen Klappspiegel (KS) eingebracht werden. Bei der Anregung mit dem grünen c.w. Laser liegen vor dem Objektiv maximal 5.0 mW, bei der Anregung mit roten Laser maximal $8.0 \mu\text{W}$ vor. Durch das Objektiv kann mit einer Reduktion von weiteren 50 % gerechnet werden. Dies wird durch den $1/e^2$ -Durchmesser des Lasers von ca. 3.7 mm und die geringere Apertur des Objektives von 2.8 mm beim Lichteintritt bedingt.

6.5 Elektronische Steuerung

Die gesamte Detektion wird am Computer erfasst. Die Signale der CCD-Kamera und des Spektrometers werden dabei mittels der Software HiPic, respektive Winspec ausgewertet. Die Steuerelektronik zu den Lebenszeitmessungen und den Korrelationsmessungen ist durch die TimeHarp 200 gestellt. Weiterhin können die Piezos für die Strahlsteuerung oder die Objektivverschiebung am Computer gesteuert werden. Hierzu stehen LabView Interfaces zur Verfügung.

Bei der resonanten Anregung der ZPL muss die variable Wellenlänge der Laseremission mit dem Signal der APD synchronisiert sein. Die Aufzeichnung der Signale wird mittels eines Analog-Digital (AD) Wandlers ME-REDLAB 1408FS realisiert. Die Steuerung der Emissionswellenlänge des Lasers wird über LabView geregelt. Wie in Kap. 6.2 angeführt wird die Wellenlänge über die zwei Motoren des Spiegels reguliert. Die Ansteuerung des DC-Motors für die grobe Steuerung ist über eine RS232 Schnittstelle gegeben und bietet eine Wellenlängenauflösung von 0.11 nm. Die Feinjustierung der Wellenlänge erfolgt in einem Bereich von 0.08 nm (70 GHz) mit einer Auflösung von unter 0.0004 nm (300 kHz), begrenzt durch die Linienbreite des Lasers, über den Piezomotor. Die Feinjus-

tierung setzt eine Ansteuerung des Piezomotors durch einen Funktionsgenerators voraus. Hierzu wurde ein HMP2525 von Hameg genutzt. Da die Steuerung des Piezos über die Spannung reguliert wird, gibt der Funktionsgenerator ein langsames Dreiecksignal mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 3 V aus. Über dieses Signal an den Piezomotor wird der Spiegel kontinuierlich je nach Flanke des Signals vor und zurück bewegt. Innerhalb der Zeit von 500 ms des Flankenanstiegs wird das APD-Signal mit einer Auflösung von bis zu 1 ms aufgezeichnet. Die Frequenz des Steuersignals an den Piezo kann jedoch auch anderen experimentellen Voraussetzungen angepasst werden.

Kapitel 7

Charakterisierung des NV-Zentrums

„Welche Informationen können über das NV-Zentrum gewonnen werden?“

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Charakterisierung des Stickstoff-Fehlstellen-Zentrums vorgestellt. Hierzu werden Analysen verschiedener Proben bei Raumtemperatur vorgestellt und im Weiteren die Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen angeführt. Alle dargestellten Ergebnisse stammen von Nanodiamanten auf einer SIL, falls nicht anders gekennzeichnet.

Bei der Untersuchung von NV-Zentren in Nanodiamanten verschiedener Körnungsgrößen wurden immer wieder charakteristische Spektren gefunden. Diese in Abb. 7.1 gezeigten Spektren stammen von 200 nm großen Nanodiamanten bei Raumtemperatur. Bei diesen Nanodiamanten lassen sich die in Kap. 3.4 angeführten ZPLs des negativ geladenen und ungeladenen NV-Zentrums in Übereinstimmung mit der Theorie ohne Schwierigkeiten bei 638 nm, respektive 575 nm erkennen. Der Vorteil der 200 nm großen Nanodiamanten liegt eindeutig in ihrer Größe und der damit verbundenen Lokalisierung auf der Probe. Daher können die 200 nm großen Diamanten unter Weißlichtbeleuchtung identifiziert werden. In der Regel sind mehrere Defektzentren in einem solchen Nanodiamant zu finden, was zu einer erhöhten Emission bei simultaner Anregung mehrerer Defekte führt und das einfache Auffinden erklärt. Die Größe und die erhöhte Anzahl der Defektzentren sind daher gleichzeitig auch der Nachteil dieser Nanodiamanten. Die Adressierung eines einzelnen Defekts z.B zur Messung einer Sub-Poisson Verteilung ist an diesen Nanodiamanten selten erfolgreich. Es kann zwar ein 200 nm großer Nanodiamant mit wenigen oder einem einzelnen Defektzentrum gefunden werden, jedoch müssen hierzu viele einzelne Diamanten nach dem *Try&Error* Prinzip untersucht werden, was einen erhöhten Zeitaufwand mit sich bringt. Daher wurden für Messungen der Korrelationsfunktion vorwiegend 50 nm große Nanodiamanten genutzt. Die mit der maximalen Körnungsgröße 50 nm bezeichneten Nanodiamanten haben im Mittel eine Größe von 28 nm, wie AFM Untersuchungen (vgl. Kap. 5.1) belegen und die Wahrscheinlichkeit für ein isoliertes Vorliegen eines einzelnen Defektzentrums ist bei dieser Körnungsgröße der Diamanten erhöht.

7.1 Das NV-Zentrum bei Raumtemperatur

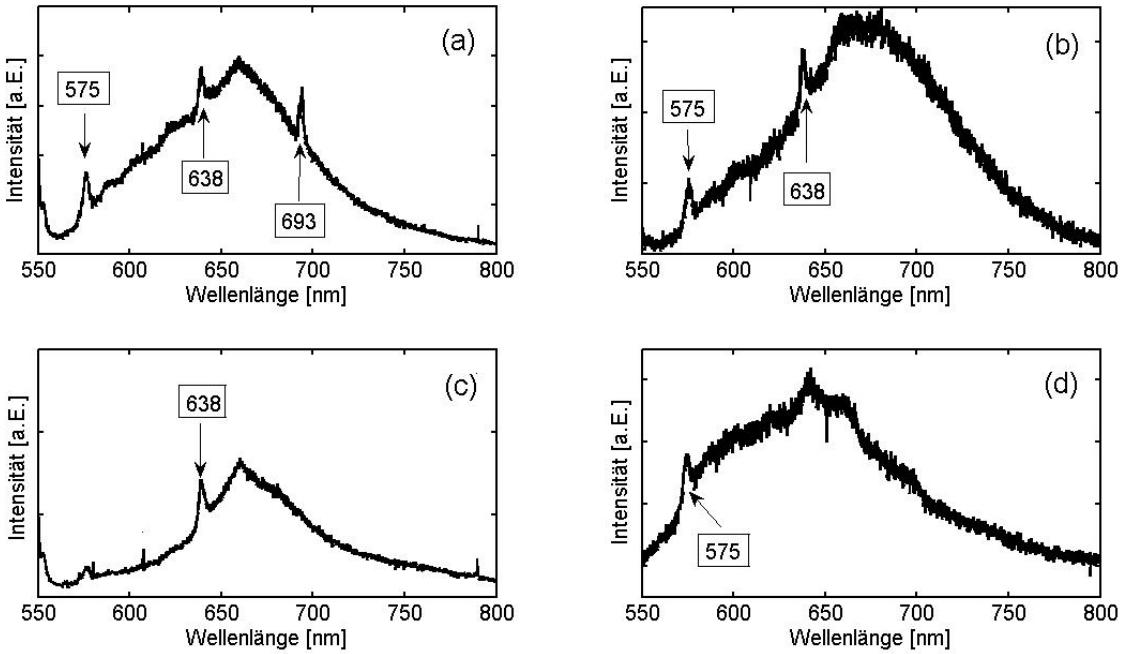


Abb. 7.1: Fluoreszenzspektren von NV-Zentren in 200 nm großen Nanodiamanten: Integration über 60 Sekunden bei 532 nm-Anregung mit ca. 500 μW Leistung bei $T = 293\text{ K}$. Aufgenommen mit einem 1200er-Gitter (vgl. Kap. 6.4.2) mit einer Auflösung von ca. 0.4 nm (4-faches Binning). (a) Diamantspektrum mit ZPLs des NV^0 - und NV^- -Zentrums (575 und 638 nm) und Bor-Linie bei 693 nm (Erklärung im Text). (b) Spektrum mit den ZPLs der NV^0 - und NV^- -Zentren. (c) Spektrum mit starker ZPL bei 638 nm und (d) bei 575 nm.

In dem in Abb. 7.1(a) gezeigten Spektrum lässt sich neben den typischen ZPLs für das NV-Zentrum bei 575.9 nm und 638.8 nm und dem Phononenberg mit Maximum bei 680 nm weiterhin deutlich eine Photolumineszenzlinie bei 693.9 nm identifizieren. Diese Linie wurde in unregelmäßigen Abständen bei ca. 5 % der untersuchten 200 nm großen Nanodiamanten gefunden. Bei kleineren Diamantgrößen trat sie jedoch nicht mehr auf. Diese Linie kann auf eine Wechselwirkung des NV-Zentrums mit umgebenden Boratomen im Diamantgitter zurückgeführt werden [78]. Verunreinigungen mit Bor kommen in Diamanten der Klasse IIb vor (vgl. Kap. 3.2), jedoch muss aus den gefundenen Spektren der hier genutzten synthetischen Diamanten der Klasse Ib darauf geschlossen werden, dass auch in dieser Klasse mit unregelmäßigen Verunreinigungen durch Boratome gerechnet werden muss. Ein Muster des Auftretens bzw. eine Antwort auf die Frage, warum diese Linie nur bei großen Diamanten zu beobachten war, konnte jedoch nicht ermittelt werden. Das Auftreten wird somit auf eine sporadische Verunreinigung mit Bor während des Syntheseprozesses zurückgeführt. Weiterhin ist am Spektrum in Abb. 7.1(a) zu erkennen, dass alle drei charakteristischen Linien simultan zu beobachten sind. Dies lässt darauf schließen, dass mehrere Defektzentren in dem untersuchten Nanodiamant lokalisiert sein müssen, da anderenfalls das simultane Auftreten der beiden ZPLs unterschiedlicher Ladungszustände des NV-Zentrums und der ZPL des durch Bor beeinflussten De-

fekts nicht möglich ist. In Abb. 7.1(b) ist ein Diamant ohne das Auftreten der 693 nm-Linie zu sehen. Es kann eine Gleichverteilung der Intensität zwischen dem negativ geladenen und dem ungeladenen NV-Zentrum erkannt werden, wobei in Abb. 7.1(c) nur eine minimale ZPL bei 575 nm zu sehen ist, die 638 nm-Linie des NV^- -Zentrums jedoch stark in den Vordergrund rückt. In Abb. 7.1(d) ist nur die ZPL bei 575 nm des NV^0 -Zentrums zu erkennen. Eine Identifizierung der vorliegenden Defekte kann somit schon anhand des Spektrums erfolgen, eine Feststellung der Anzahl der Defekte ist jedoch bei Raumtemperatur nicht über das Spektrum möglich. Hierzu muss eine Korrelationsmessung oder eine Untersuchung der ZPL bei tiefen Temperaturen erfolgen.

Anhand Abb. 7.1(b) kann zudem durch das gleichzeitige Auftreten der ZPLs des NV^- -Zentrums und des NV^0 -Zentrums auf einen weiteren Effekt im NV-Zentrum geschlossen werden. In [38] ist gezeigt worden, dass ein Photochroismus des NV-Zentrums existiert. Eine Änderung des Ladungszustandes des NV-Zentrums wird hierbei auf die Existenz eines weiteren Stickstoffatoms, welches nicht in einem Defektzentrum involviert ist, als Elektronendonator zurückgeführt. Dessen Einfluss und genaue Funktion ist dabei aber noch nicht bekannt. Das Defektzentrum kann seinen negativen Ladungszustand unter Aussetzung der Anregung in einen neutralen Zustand ändern. Dabei ist es auch möglich, dass im Spektrum eines einzelnen Defektzentrums durch Umladung beide ZPLs zu erkennen sind [39]. Die Zeitskala dieses Umladungsprozesses ist dabei jedoch noch unbekannt. Bei den Untersuchungen an Defektzentren bei kryogenen Temperaturen wurden auch einzelne Nanodiamanten gefunden, welche eine Korrelationsfunktion von $g^2(0) < 0.5$ und beide ZPLs der beiden Ladungszustände zeigten. Dieses Ergebnis bestätigt eindeutig, dass es auch in einem einzelnen Defekt durch das Vorhandensein eines weiteren Elektronendonators zu Umladungsprozessen kommen kann.

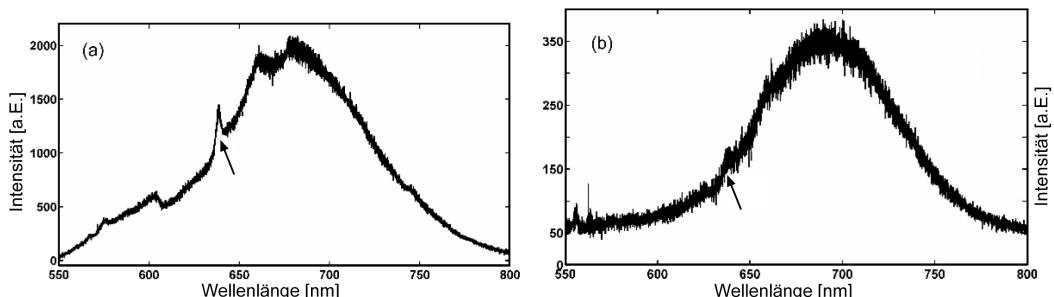


Abb. 7.2: Fluoreszenzspektren von 50 nm großen Nanodiamanten: (a) Nanodiamant präpariert auf SIL. Integrationszeit 90 Sekunden. Eindeutig identifizierbare ZPL bei 638 nm des NV^- -Zentrums und der darauf folgende Phononenberg (b) Nanodiamant präpariert auf einem Quarzglassubstrat. Integrationszeit 60 Sekunden. Zwar ist die ZPL bei 638 nm zu erkennen, fällt aber deutlich schwächer aus als bei dem Spektrum mittels Einsatz der SIL. Trotz unterschiedlicher Integrationszeiten der beiden Spektren ist anhand der Intensitätsskalen der Effizienz steigernde Effekt der SIL zu erkennen.

In Abb. 7.2(a) ist das Spektrum eines 50 nm großen Nanodiamanten auf einer SIL mit einer Auflösung des Spektrometers von 0.03 nm zu sehen. Die ZPL liegt im gezeigten Spektrum bei 638.38 nm. In Kap. 3.4 wurde der theoretische Wert der ZPL zu 1.945 eV , respektive 638.17 nm, bestimmt. Der hier gezeigte Nanodiamant stimmt demnach mit den erwarteten Ergebnissen überein. Es wurden jedoch auch andere Werte der ZPL der Nanodiamanten gefunden. Diese waren teilweise bis zu 3 nm spektral verschoben. Die Verschiebung trat dabei vornehmlich zu größeren Wellenlängen auf. Dies wird auf den noch relativ unbekannten Einfluss der Diamantmatrix um das Defektzentrum zurückgeführt, welche die elektronische Struktur des Defekts beeinflusst. Jedoch ließ sich in jedem Fall die ZPL anhand ihres charakteristischen Auftretens im Phononenberg identifizieren. In Abb. 7.2(b) ist das Spektrum eines etwa 30 nm großen Nanodiamants auf einem Quarzglassubstrat dargestellt und die ZPL lässt sich erkennen. Sie fällt aber auch bei Berücksichtigung der kürzeren Integrationszeit deutlich schwächer bei 638 nm aus als bei dem Spektrum unter Einsatz der SIL. Dies spiegelt erneut den Effizienz-steigernden Einsatz der SIL wieder (vgl. Kap. 4.2). Da Quarzglas kaum eigene Fluoreszenz aufweist, kann anhand dieser Untersuchung das Maximum des Phononenbergs in Nanodiamanten auf 680 nm festgelegt werden. Durch Einsatz der SIL wird dieses Maximum jedoch leicht rot verschoben. Dies kann auf die Fluoreszenz des ZrO_2 bei 700 nm zurückgeführt werden. Vor allem bei kryogenen Temperaturen (siehe Abb. 7.6(a) und (b)) wird diese Eigenfluoreszenz der SILs sichtbar, da der Phononenberg bei kryogenen Temperaturen geringer ausfällt und dadurch die Fluoreszenz der SIL deutlicher auftritt. In Abb. 7.3 ist die Eigenfluoreszenz der SIL nochmals separat dargestellt.

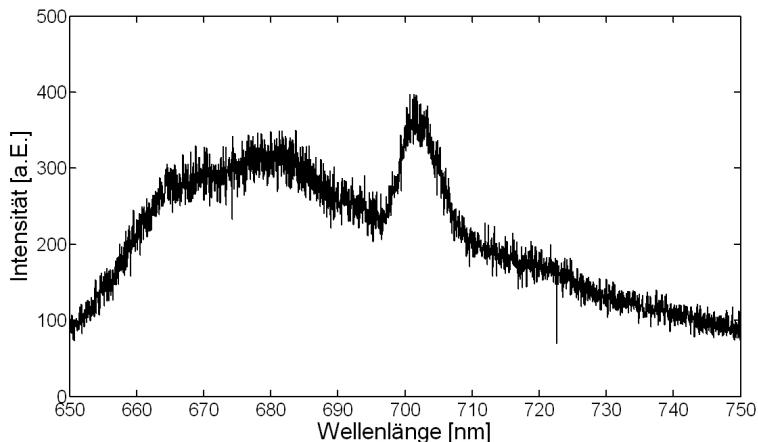


Abb. 7.3: Spektrum der Eigenfluoreszenz der SIL. Integrationszeit 60 sec bei einer Anregungsleistung von $300 \mu\text{W}$.

7.2 Das NV-Zentrum bei kryogenen Temperaturen

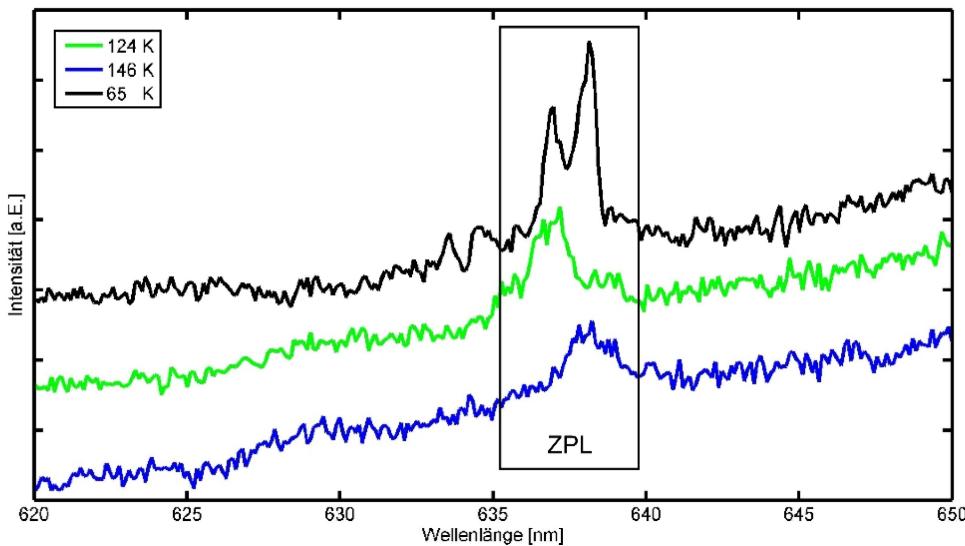


Abb. 7.4: Ausschnitt aus den Spektren eines 50 nm großen Nanodiamanten im Verlauf der Abkühlung im Kryostat für drei Temperaturen. Die Spektren wurden zur besseren Visualisierung der ZPL äquidistant verschoben. Es kann eindeutig der Anstieg der Intensität der ZPL mit abnehmender Temperatur erkannt werden. Zudem ist das Aufspalten der ZPL bei tiefen Temperaturen zu erkennen (Erklärung im Text).

In Abb. 7.4 ist der Temperaturverlauf des Spektrums im Bereich der ZPL bei Abkühlen einer Probe im Kryostaten aufgetragen. Hierbei wurde ein 50 nm großer Nanodiamant mit einer Auflösung von 0.02 nm untersucht, welcher von Raumtemperatur (293 K) zu kryogenen Temperaturen von 11 K abgekühlt wurde. Die einzelnen Spektren wurden zur Visualisierung äquidistant auf der Intensitätsachse verschoben. Der Kühlprozess erfolgt über einen Zeitraum von ca. einer Stunde. Wird der Kryostat mit Helium versorgt, ist anfangs keine Temperaturänderung zu verzeichnen. Diese tritt nach ca. 20 Minuten jedoch rapide mit einer Änderung von ca. $5 \text{ K}/\text{min}$ ein. Die Schwierigkeit, die sich bei der Kühlung ergibt, ist die sich ändernde Positionierung der Probe im Kryostaten durch die temperaturbedingte Kontraktion der Probenhalterung. Während des Abkühlprozesses wird ein ständiger Drift der Probe beobachtet, welcher ein kontinuierliches Aufzeichnen der Emission erschwert. Da während der Aufnahme der Spektren die Position des Nanodiamanten nicht in der CCD-Kamera überwacht werden kann, muss nach dem Aufzeichnen, sollte der Diamant aus dem Fokus gedriftet sein, eine erneute Suche stattfinden. Zudem kann der Diamant auch während der Spektrenaufnahme aus dem Fokus driften. Aus diesem Grund konnten von den insgesamt 10 aufgezeichneten Spektren einer Temperaturreihe im Schnitt nur noch 3 vergleichend ausgewertet werden. Anhand der hier gezeigten Spektren kann jedoch der Effekt der Erhöhung der Emission in die ZPL qualitativ eindeutig erkannt werden. Zudem wird im Vergleich der Spektren von 146 K und 65 K deutlich, dass die ZPL besser aufgelöst werden kann. Bei 146 K tritt, bedingt durch die homogene Verbreiterung, die ZPL mit einer Breite von 2.2 nm auf. Bei 65 K sind zwei ZPLs aufgelöst,

welche bei 637.0 nm (Breite 0.6 nm) und 638.1 nm (Breite 0.7 nm) liegen. Hier wird anhand der tiefen Temperaturen deutlich, dass die anfangs in einer ZPL gefundene Emission in die Emission von zwei Defektzentren aufspaltet. Diese spektrale Aufspaltung einzelner Defektzentren im selben Nanodiamant wird dabei auf die umgebende Diamantmatrix zurückgeführt. Verschiedene Defekte sind unterschiedlich im Nanodiamant positioniert und die Wechselwirkung der umgebenden Diamantmatrix beeinflusst die elektronische Struktur der einzelnen Defekte unterschiedlich, sodass die ZPLs leicht spektral verschoben auftreten. Da die Position und der Einfluss der Matrix jedoch a priori nicht bekannt sind, kann eine Voraussage des spektralen Auftretens der ZPLs nicht erfolgen.

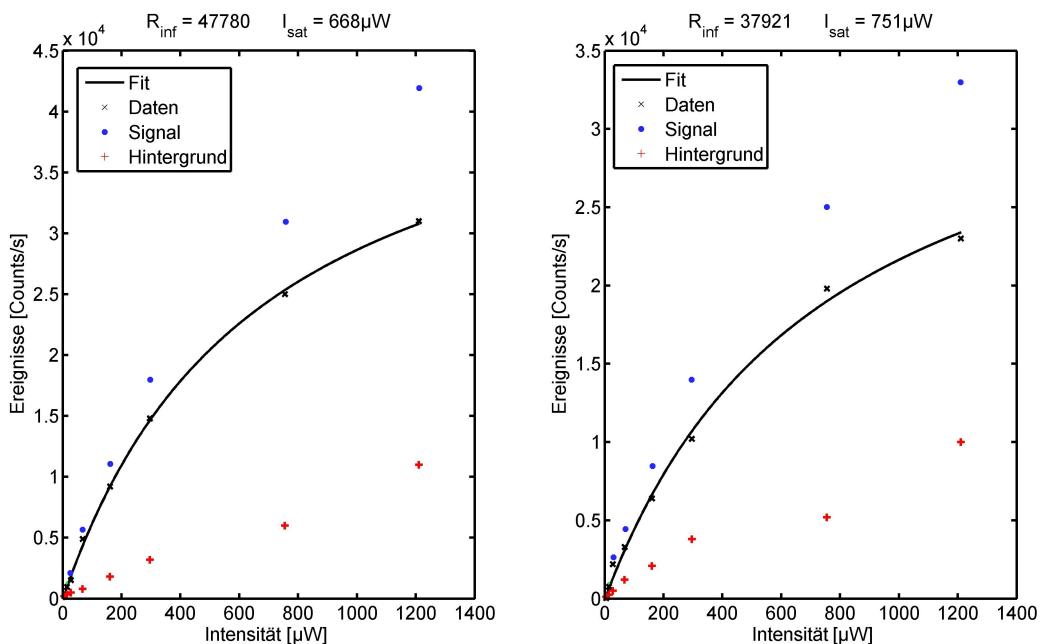


Abb. 7.5: Sättigung eines Defektzentrums: Aufgetragen sind die Messsignale beider APDs aus dem HBT-Aufbau (re. und li.) über die Anregungsleistung. R_{inf} gibt die Sättigung in Zählereignissen pro Sekunde an und I_{sat} die daraus ermittelte Anregungsleistung in μW .

Um die optimale Anregungsleistung eines 50 nm großen Diamanten zu bestimmen, wurde die Sättigung der Emission eines Defektzentrums bestimmt. Diese ist in Abb. 7.5 für ein einzelnes Defektzentrum dargestellt. Die Sicherstellung des isolierten Vorliegens eines einzelnen Defekts wurde zuvor mittels einer Messung der $g^2(0)$ -Funktion gewährleistet. Aufgetragen sind verschiedene Anregungsleistungen über die Zählrate an beiden APDs des HBT-Aufbaus. Die Zählraten der APDs wurde jeweils für das Defektzentrum und den Hintergrund ermittelt und daraus die Sättigungsleistung bestimmt:

$$R_{inf}(I) = \frac{k \cdot I}{I + I_{sat}} .$$

Wobei I die Anregungsleistung und k ein Fitparameter ist. R_{inf} ist der Grenzwert der Sättigung mit ca. 85,000 emittierten Photonen pro Sekunde. Die Sättigungsleistung I_{sat} wurde gemittelt über beide APDs zu $710 \pm 66 \mu\text{W}$ bestimmt. Der Fehler ergibt sich aus

den möglichen Abweichungen des Fitparameters und ist bedingt durch die nur geringen Anzahl der Messwerte. Das Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) liegt bei 5.0. Dieses ergibt sich aus Berechnung der Nutzsignalleistung zum Hintergrund nach $SRV = \frac{Nutzsignal}{Rauschen}$. Alle Untersuchungen an NV-Zentren, insofern nicht anders gekennzeichnet, wurden daher mit der für diesen Versuch spezifischen Anregungsleistung von ca. $700 \mu W$ durchgeführt.

In Abb. 7.6 sind die Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen des NV-Zentrums in 50 nm großen Nanodiamanten dargestellt. Anhand der Aufspaltung der ZPL bei kryogenen Temperaturen kann auf die Anzahl der vorliegenden Defekte geschlossen werden. Dargestellt sind vier verschiedene Nanodiamanten, welche eine unterschiedliche Anzahl von ZPLs aufweisen. In Abb. 7.6(a) sind eine Vielzahl an Linien im Bereich um den theoretisch erwarteten Wert von 638 nm der ZPL zu erkennen. Ein solcher Diamant weist in der Regel kein *Antibunching*-Verhalten auf und es kann nach Gl. 2.19 darauf geschlossen werden, dass über 10 Defektzentren optisch angeregt werden. Üblich sind aber Fälle wie sie in Abb. 7.6(b)-(d) dargestellt sind, wobei die Anzahl der ZPLs jeweils 3 nicht übersteigt. An den Spektren in Abb. 7.6(a) und (b) kann weiterhin die Eigenfluoreszenz der SIL um 700 nm deutlich erkannt werden. Diese wird bei kryogenen Temperaturen direkt sichtbar, da der durch das NV-Zentrum bedingte Phononenberg bei 680 nm erwartungsgemäß in der Intensität verringert wird. Dies ist in den Spektren in Abb. 7.6(c) und (d) deutlich zu erkennen. Hier wurde der Hintergrund bereits abgezogen, welcher durch eine Fluoreszenzaufnahme in der Regel bei einer Position von $1 \mu m$ neben dem Defektzentrum auf der Probe aufgenommen wurde. Der Idealfall eines Einzel-Photon-Emitters, gegeben durch ein NV-Zentrum, ist in Abb. 7.6(d) gezeigt. Hier liegt nur eine einzelne isolierte ZPL bei 639.2 nm vor, welche eine durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers bedingte Breite von 0.35 nm aufweist. Ist ein solches Defektzentrum gefunden, so ergeben die Korrelationsmessungen in der Regel Werte von $g^2(0) < 0.2$ und bestätigen eindeutig die Sub-Poisson Verteilung des emittierten Lichts und das Vorliegen eines isolierten einzelnen Defektzentrums. Der ideale Wert der Korrelationsmessung eines Einzel-Photon-Emitters von $g^2(0) = 0$ ist bei $SRV = 5.0$ jedoch nicht zu erwarten. In Bezug zu Abb. 7.6 ist in Abb. 7.7 anhand von vier Defektzentren die Messung der Korrelationsfunktion gezeigt. Aufgetragen ist die $g^2(t)$ -Funktion über die zeitliche Separation der Ankunft der Photonen an den APDs des HBT-Aufbaus durch die einzelnen Zeitkanäle der *TimeHarp*. In jedem Fall ist im Kanal $t = 0$ eine Reduktion der $g^2(t)$ -Funktion zu erkennen. Der Kanal $t = 0$ ergibt sich in den Abbildungen durch Subtraktion der Zeitverzögerung der elektrischen Zuleitung von 100 ns (vgl. Kap. 6.4.3). Es ist zusätzlich die Schwelle $g^2(t) = 1$ angegeben, welche den Übergang zu einer Sub-Poisson-Verteilung darstellt. Über den in Kap. 2.2 entwickelten Formalismus und Gl. 2.19 kann eine Abschätzung für die Anzahl der vorliegenden Defektzentren durch die Messwerte der $g^2(0)$ -Funktion erfolgen. Über Umstellen von Gl. 2.19 zu $n = -\frac{1}{g^2(0)-1}$, wobei n die Anzahl der Defektzentren angibt, kann für die Messungen folgende Aussage getroffen werden: In Abb. 7.7(a) liegen weniger als 5 Defektzentren vor, in (b) liegen weniger als 3 Defektzentren vor und in (c) und (d) liegt jeweils ein Defektzentrum vor.

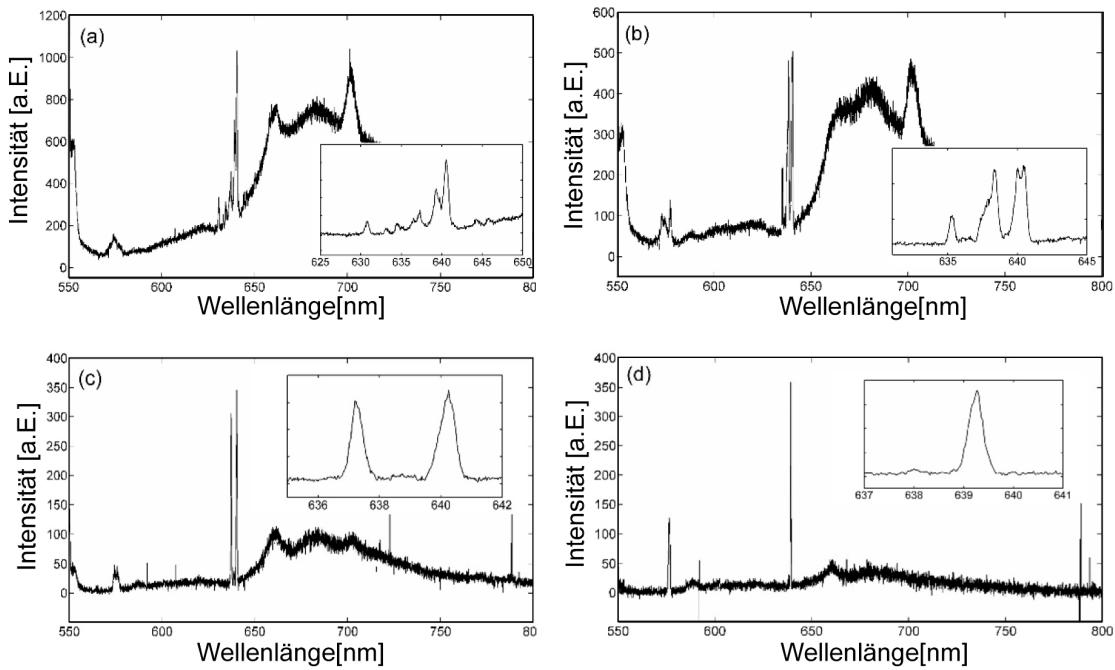


Abb. 7.6: Spektren einzelner Nanodiamanten bei kryogenen Temperaturen (11 K) und Vergrößerungen der relevanten Region um die ZPL: (a) Spektrum mit einer Vielzahl an ZPLs um 638 nm. Weiter sind Spektren mit 3 (b), 2 (c) und einer (d) ZPL bei dieser Wellenlänge gezeigt.

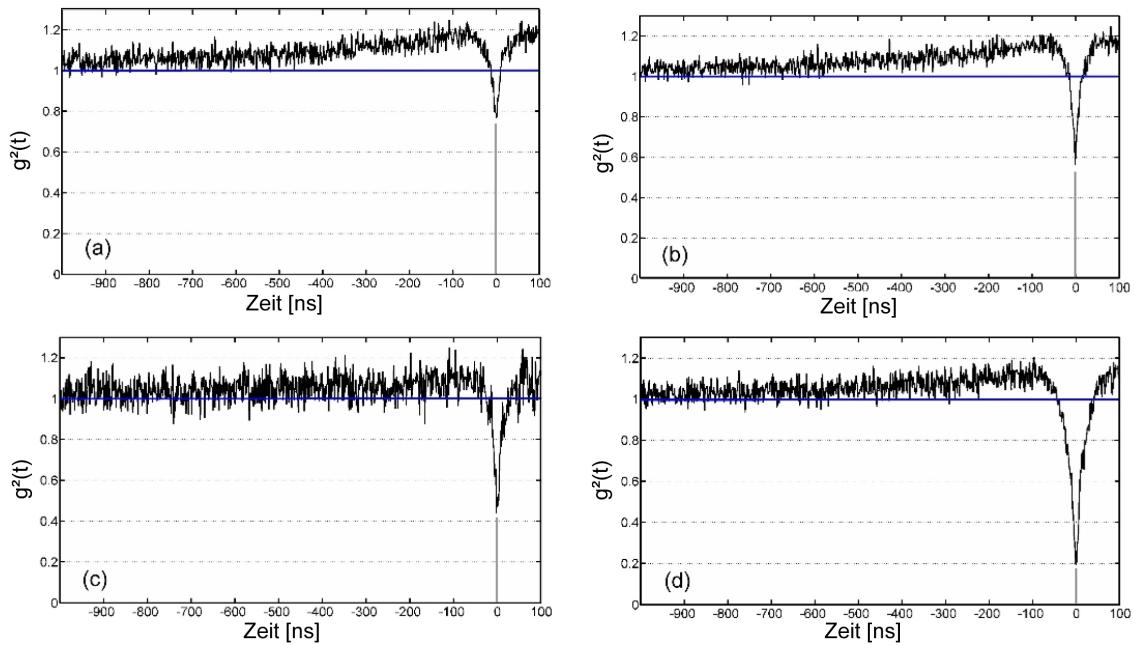


Abb. 7.7: Antibunching Messungen an verschiedenen Nanodiamanten. Dargestellt ist die $g^2(t)$ -Funktion über die zeitliche Separation der Ankunft der Photonen auf den APDs. Im Kanal $t = 0$ ergeben die Messungen einen Wert von (a) 0.76, (b) 0.56, (c) 0.44 und (d) 0.19 für die Korrelationsfunktion.

Das erwartete und für das $SRV = 5.0$ angemessene *Antibunching*-Verhalten eines Einzel-Photon-Emitters ist in Abb. 7.7(d) gezeigt. Ein solches Verhalten der Korrelationsfunktion wurde für Nanodiamanten ermittelt, welche ein Spektrum zeigen, welches vergleichbar zu dem in Abb. 7.6(d) ist. In diesem gezeigten Spektrum ist neben der ZPL des NV^- -Zentrums bei 638 nm weiterhin deutlich die ZPL des ungeladenen NV^0 -Zentrums bei 575 nm zu erkennen. Auch bei den anderen in Abb. 7.6 gezeigten Spektren ist die ZPL bei 575 nm, vergleichsweise schwach, in einer den 638 nm-Linien entsprechenden Aufspaltung zu erkennen. Da für einen Defekt mit simultanem Auftreten nur jeweils einer einzelnen Linie bei 638 nm und 575 nm jedoch $g^2(0) < 0.5$ gemessen wird, muss wie in Kap. 7.1 angeführt davon ausgegangen werden, dass auch hier ein Umladungsprozess in einem einzelnen Defektzentrum stattfindet.

Weiterhin ist in allen Messungen der Korrelationsfunktion in Abb. 7.7 ein *Bunching* zu beobachten. Dieses ist durch den Anstieg der $g^2(t)$ -Funktion um den Kanal $t = 0$ über den Wert von 1 zu erkennen. Das Auftreten des *Bunchings* lässt auf das Vorliegen des metastabilen Zustandes im NV-Zentrum schließen. Ausgehend von dem in Kap. 3.4.2 angeführten 3-Niveau-System, kann eine Ratengleichung für die zeitliche Bevölkerung der Zustände aufgestellt werden. In Abb. 7.8 ist dies nochmals veranschaulicht.

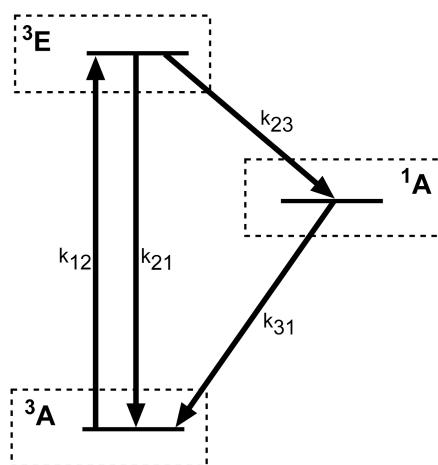


Abb. 7.8: Schematische Darstellung des 3-Niveau-Systems des NV-Zentrums mit den Übergangsraten zwischen verschiedenen Zuständen.

In Bezug auf die Korrelationsfunktion wird diese Gleichung gelöst durch

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

$$\text{wobei } k_{1,2} = -\frac{1}{2}P \pm \sqrt{\frac{1}{4}P^2 - Q}$$

$$\text{mit } P = k_{21} + k_{12} + k_{23} + k_{31} \text{ und } Q = k_{31}(k_{21} + k_{12}) + k_{23}(k_{31} + k_{12})$$

$$\text{und } K = \frac{k_2 + k_{31} - k_{12} \frac{k_{23}}{k_{31}}}{k_1 - k_2} \text{ ist [26].}$$

Die Faktoren $k_{i,j}$ sind hierbei die in Abb. 7.8 gezeigten Zerfallsraten zwischen einzelnen Niveaus. Diese Funktion reproduziert das *Antibunching*-Verhalten der Korrelationsmessung für $t \rightarrow 0$ in Abb. 7.7 und verifiziert das Vorliegen eines einzelnen Defektzentrums. Der Anstieg der Kurve um $t = 0$ wird durch den Anregungslaser k_{12} und die Zerfallsrate k_{21} hervorgerufen. Der Abfall der Korrelationsmessungen für größere Zeiten zeigt das Vorliegen eines weiteren Zerfallkanals im NV-Zentrum und lässt damit auf das Vorliegen des metastabilen 1A -Zustand schließen [26]. Dieser Kanal lässt sich wie in Kap. 3.4.2 auf ein *Intersystem Crossing* zurückführen. Dieses bezeichnet den Übergang zwischen Singlet und Triplet Zuständen eines Systems. Würde kein weiteres Energieniveau vorliegen, so wäre ein minimaler Wert bei $g^2(0)$, aber ein konstanter Wert der $g^2(t)$ für größere Zeiten zu erwarten und nicht das gezeigte Abfallen der Funktion. Auch ist die Zerfallszeit des NV-Zentrums abhängig vom Brechungsindex des umgebenden Mediums über $\frac{1}{n_{\text{Medium}}}$ [26]. Im Vergleich von Untersuchungen zwischen Bulkdiamanten und Nanodiamanten ist hierbei eine korrespondierende Änderung der Lebensdauer beobachtet worden [79].

7.3 Resonante Anregung des NV-Zentrums

Ein weiteres Experiment basiert auf der resonanten Anregung eines einzelnen Defektzentrums. Hierfür wurde der durchstimmbare rote Dioidenlaser, wie in Kap. 6.5 angeführt, im Aufbau implementiert. Bei kryogenen Temperaturen ist mit einer Linienbreite der ZPL des NV-Zentrums bei 638 nm von ≥ 16 MHz in isolierten Nanodiamanten zu rechnen [80]. Mit einer Linienbreite des Dioidenlasers von unter 300 kHz ist demnach eine spektrale Auflösung der ZPL des Defektzentrums sowohl bei kryogenen als auch bei Raumtemperatur und homogener Verbreiterung der ZPL möglich.

Das experimentelle Vorgehen basiert im Vorfeld auf der Lokalisierung eines Defektzentrums unter Anregung mittels des 532 nm Lasers und der anschließenden spektroskopischen Analyse zur groben spektralen Festlegung der Position der ZPL. Weitergehend wurde der Einzelemitter Charakter durch den HBT-Aufbau bestimmt. Nachdem diese erste Charakterisierung des Defektzentrums abgeschlossen ist, wurde die Emission des selben Nanodiamanten im Fokus des durchstimmbaren roten Lasers mit Hilfe der APDs vermessen. Hierbei wurde, während die Wellenlänge im Bereich der ZPL durchgestimmt wurde, die Emission des Defektzentrums auf der APD über einen AD-Wandler mittels ei-

nes LabView Interfaces aufgezeichnet. Zu erwarten ist, dass bei Anregung des $^3A \rightarrow ^3E$ Übergangs in Resonanz die Emission auf ein Niveau ansteigt, welches mit der 532 nm Anregung des Defektzentrums vergleichbar ist. Um den anregenden Laser zu filtern, wurde ein Langpassfilter bei 655 nm mit einer Kantenbreite von ca. 5 nm in den Detektionsaufbau integriert. Da durch die resonante Anregung der ZPL auch die Emission in den Phononenberg erfolgt, kann auch ohne die Detektion im markanten Bereich der ZPL um 638 nm ein Nachweis der resonanten Anregung des Übergangs über die Emission in den Phononenberg erfolgen. Die Anregung erfolgte mit einer Leistung von $8 \mu\text{W}$ und ist, da für eine gezielte Anregung eines einzelnen Übergangs weit weniger Intensität nötig ist, ausreichend [80]. Wird demnach die Resonanz des $^3A \rightarrow ^3E$ Übergangs beim Durchstimmen der Wellenlänge getroffen, ist mit einem erkennbaren Anstieg der Zählereignisse auf den APDs zu rechnen. Durch Korrelation der Signalstärke der APDs in Relation zur Wellenlänge kann somit auch eine Vermessung der Linienbreite der ZPL bei kryogenen Temperaturen erfolgen.

Ein Problem, welches sich jedoch unter resonanter Anregung ergibt, ist, dass das NV-Zentrum eine ungünstige Besetzung der Spinniveaus im Grundzustand annehmen kann. Wie in Kap. 3.4.2 angeführt, können bei der Anregung des $^3A \rightarrow ^3E$ Übergangs auch nicht Spin erhaltende Übergänge durch Abgabe eines Phonons in ein weiteres Spinniveau des Grundzustandes stattfinden. Dieser Prozess kann schon nach wenigen Anregungszyklen stattfinden. Ist dies der Fall, so kann keine resonante Anregung mehr erfolgen, da die Übergangsentgien zur Anregung aus den verschiedenen Unterniveaus des Grundzustandes in der Regel verschiedene sind. Diesem Problem kann durch ein erneutes optisches Pumpen mittels der 532 nm Anregung entgegen gewirkt werden. Auch ist es möglich, durch eine Mikrowellenanregung unter 2.88 GHz (Grundzustandsaufspaltung) einen Spinflip zu induzieren, um das Elektron wieder in das optisch anregbare Niveau zu bringen.

Es sind vereinzelt NV-Zentren beobachtet worden [80], bei welchen auch ohne zusätzliches Pumpen oder Induzieren eines Spinflips im Grundzustand eine resonante Anregung möglich ist. In einem solchen Defektzentrum wird von einer äquidistanten Aufspaltung des angeregten Zustands und des Grundzustandes ausgegangen. Die Energien zur resonanten Anregung aus beiden Spinniveaus des Grundzustandes sind in einem solchen Fall die selben. Nur in einem solchen Fall ist eine resonante Anregung ohne weitere experimentelle Mittel möglich. Diese besondere elektronische Struktur der Aufspaltung tritt jedoch nur in sehr wenigen Fällen auf.

Um diesem Problem entgegen zu wirken und nicht auf das relativ geringe Auftreten einer äquidistanten Energieaufspaltung des Grundniveaus und des angeregten Niveaus angewiesen zu sein, wurde der Kryostat durch Zuführung eines BNC-Kabels für die Mikrowellenanregung umgerüstet. Jedoch muss für die eigentliche Induzierung des Spinflips im NV-Zentrum auch der Probenhalter mit der SIL erweitert werden, sodass die Mikrowellen durch geeignete Wellenleiter direkt in die spektroskopisch relevante Region auf der Probe geleitet werden können. Diese letzte Erweiterung des Aufbaus war jedoch zeitlich nicht im Rahmen dieser Arbeit zu bewerkstelligen. Es wurde trotz der noch feh-

lenden Implementierung des mikrowelleninduzierten Spinflips die resonante Anregung, wie oben beschrieben, an verschiedenen einzeln vorliegenden Defektzentren versucht. Auf Grund der besagten geringen Wahrscheinlichkeit eine äquidistante Energieaufspaltung der Defektzentren zu finden, waren diese Versuche jedoch erfolglos.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der in dieser Arbeit entwickelte Aufbau in seiner Funktion als umfassender Spektroskopiearbeitsplatz genutzt werden kann. Dies belegen die hier vorgestellten Ergebnisse zur Charakterisierung des NV-Zentrums eindeutig. Es konnten mit dem entwickelten Aufbau verschiedene Proben mit NV-Zentren bei Raumtemperatur und bei kryogenen Temperaturen untersucht werden. Der Eigenschaft des NV-Zentrums einzelne Photonen zu emittieren konnte nachgewiesen werden. Die Einheit SIL-Nanodiamant ergab den erwarteten positiven Effekt auf die Detektionswahrscheinlichkeit und Effizienz der Lichtsammlung. Es bedarf einiger weniger Erweiterungen des Probenhalters, um eine resonante Anregung unter dem Zusatz der Mikrowellenanregung zu realisieren. Anfängliche Schwierigkeiten beim Auffinden der Nanodiamanten auf der Probe sind gelöst, sodass die weitere Nutzung auch mit anderen Diamanten möglich ist.

Kapitel 8

Charakterisierung des SiV-Zentrums

„Ist auch der SiV-Defekt als Einzel-Photon-Emitter geeignet?“

Im folgenden Kapitel werden die spektroskopischen Untersuchungen an Silizium-Fehlstellen-Defektzentren vorgestellt. Im Gegensatz zu den Proben mit NV-Defektzentren in Nanodiamanten liegen die SiV-Defekte in CVD gewachsenen *Bulk*-Diamanten auf verschiedenen Substraten vor. Sie wurden in der Gruppe von Steven Prawer in Australien hergestellt. Als Substrat für den CVD-Prozess wurde sowohl Silizium als auch Quarzglas genutzt. Die so hergestellten Proben haben eine Abmessung von einigen Millimeter und wurden auf den Probenhalter im Kryostaten aufgeklebt. Da die Siliziumprobe nicht transparent ist, wurde hierfür Silberleitlack verwendet. Dieser bietet auch bei kryogenen Temperaturen ausreichende Haftkraft, um die Probe in der vertikalen Position im Kryostaten zu befestigen. Für die transparente Quarzglasprobe wurde ein Epoxidharzklebstoff genutzt, welcher eine möglichst geringe Eigenfluoreszenz in der relevanten spektralen Region für die SiV-Defektzentren um 740 nm besitzt.

Bedingt durch den Aufwachsprozess ist die Verteilung der Diamanten auf der Probe und damit auch die Verteilung der Defektzentren nicht homogen. Diese kann im Gegensatz zu Nanodiamanten auf einer SIL bei hier vorliegenden auf Substrat gewachsenen Diamanten nachträglich nicht aktiv beeinflusst werden. Vor allem auf dem Glassubstrat liegen die Diamanten regional in größeren Agglomerationen vor. Diesbezüglich ist der Einfluss des Substrats auf den CVD Prozess unbekannt. Da aber die Verteilung der Defektzentren innerhalb dieser einiger μm großen Regionen selbst homogen und die Konzentration ausreichend gering ist, können dort die SiV-Defektzentren einzeln optisch adressiert werden. Auf dem Siliziumsubstrat liegen die Diamanten homogen verteilt in sehr geringer Konzentration vor, teilweise mit mehreren μm Abstand zwischen einzelnen aufgewachsenen Diamanten.

In Abb. 8.1(a) ist ein x-y-Intensitätsprofil einer Probe auf Siliziumsubstrat dargestellt. Im Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}$ sind hierbei zwei SiV-Defektzentren zu erkennen. Dabei wurde mittels der Piezos der Strahlsteuerung die Probe mit dem Anregungslaser (532 nm) abgerastert und die Intensität der Emission auf den APDs aufgezeichnet. Wird das Intensitätssignal mit der Fokusposition korreliert kann, eine Fluoreszenzintensitätskarte erstellt werden. Jedoch ist auf Grund der in Kap. 6.2.1 erläuterten Funktionsweise der Strahlsteuerung der laterale Umfang der Karte begrenzt. Diese Limitierung fällt bei den planaren *Bulk*-Proben jedoch kleiner als bei einer vergleichbaren Konfiguration mit

SIL im Strahlengang aus (vgl. Kap. 4). Es muss nicht mit zusätzlichen Aberrationen durch nicht senkrechttes Auftreffen auf die SIL gerechnet werden und es können daher größere Bereiche simultan erfasst werden.

In Abb. 8.1(b) ist die Fluoreszenzaufnahme des intensitätsstärksten Defekts aus Abb. 8.1(a) dargestellt. Weiter ist in Abb. 8.1(c) eine Aufnahme der Probe auf Glassubstrat unter Weißlichtbeleuchtung gezeigt. Da auf dem Glassubstrat die Verteilung inhomogener ist, kann anhand eines zuvor in das Substrat geätzten Gitters mit Bezugsmarkern eine bessere Orientierung auf der Probe erlangt werden. Da einzelne Diamantregionen auf der Probe teilweise durch einige $100 \mu m$ voneinander getrennt sind, ist es im Rahmen der Strahlsteuerung nicht möglich, diese nacheinander in den Fokus der Anregung zu bewegen. Die Probe musste daher mit den Mikrometerschrauben an der Kryostatenhalterung verschoben werden. In einem solchen Fall können einzelne Diamantregionen auf der Probe durch die Positionsmarker reproduzierbar angesteuert werden.

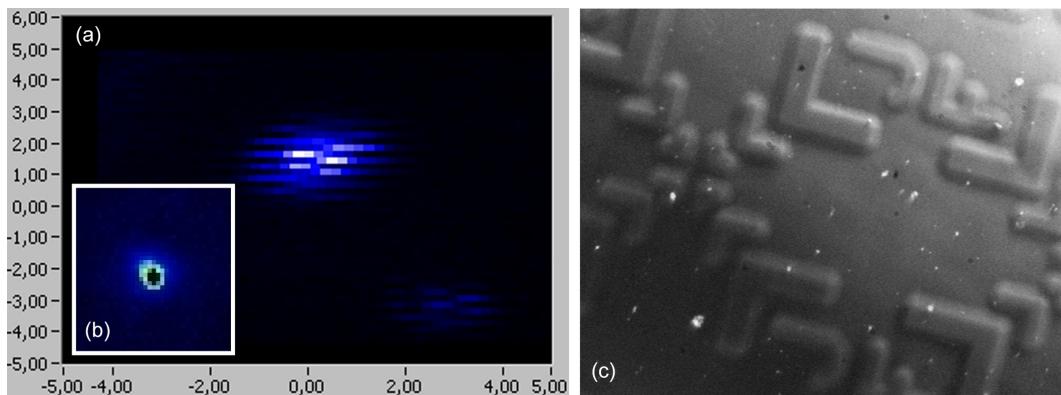


Abb. 8.1: Aufnahmen von SiV-Defekten: (a) x-y-Intensitätsprofil der Siliziumprobe mittels Korrelation der Strahlsteuerung und den APDs. Zu erkennen ist eine starke Emission bei $(0|2)$ und eine intensitätschwächere Emission bei $(3|-3)$. Ein für die Positionsbestimmung vernachlässigbarer und durch die Ansteuerung der Piezos bedingter Versatz zwischen zwei aufeinander folgenden Zeilen ist zu erkennen. In diesem Bild (b): Fluoreszenzaufnahme des SiV-Defektes bei $(0|2)$ mittels der CCD-Kamera. (c) Bild des Glassubstrates unter Weißlichtbeleuchtung. Zu erkennen sind die geätzten Gitterstrukturen zur Orientierung auf der Probe.

8.1 SiV-Defekte bei Raumtemperatur

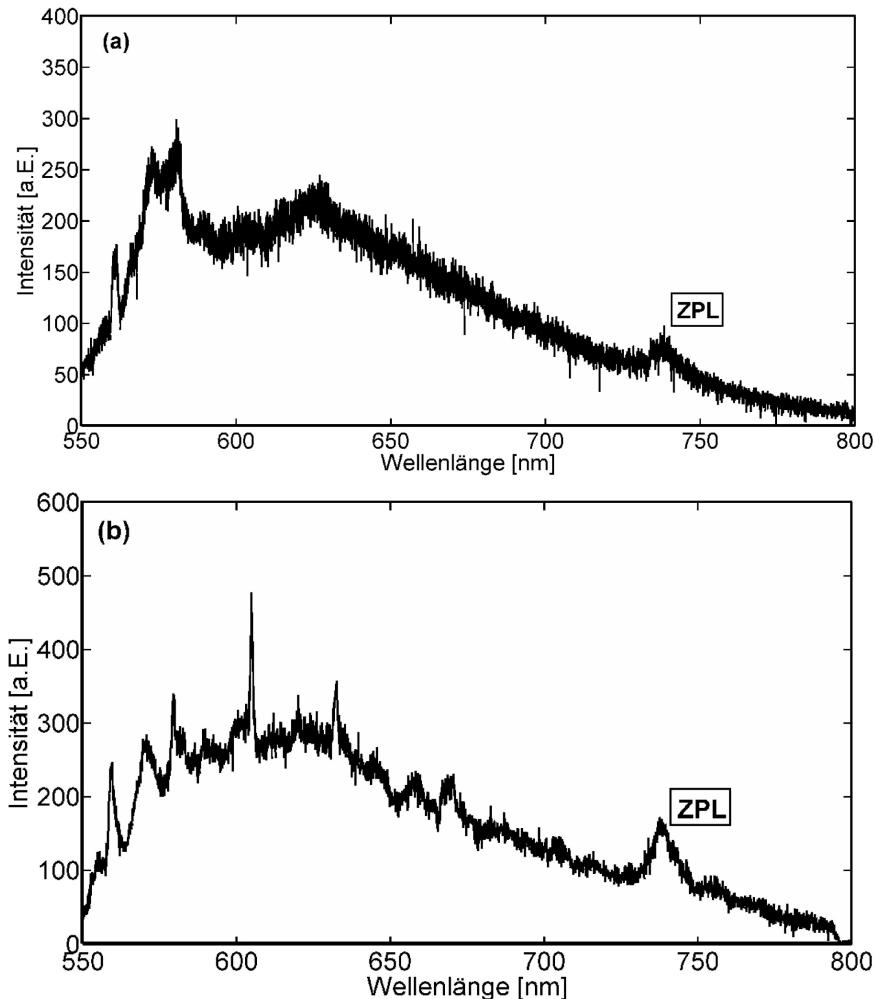


Abb. 8.2: Raumtemperaturspektren des SiV-Defektzentrums: (a) Aufnahme auf Glassubstrat. Integrationszeit 60 sec. (b) Aufnahme auf Siliziumsubstrat. Integrationszeit 40 sec.

In Abb. 8.2(a) ist das Fluoreszenzspektrum eines SiV-Defektes auf Glassubstrat gezeigt, in Abb. 8.2(b) ein Spektrum auf Siliziumsubstrat. In Übereinstimmung mit dem theoretischen Erwartungswert ist bei 737.5 nm die ZPL des Defektzentrums zu erkennen. Die in Kap. 3.5.2 angeführte Aufspaltung der ZPL in 12 den Isotopenvorkommen des Silizium entsprechenden Linien konnte nicht beobachtet werden. Die Energiedifferenz der Aufspaltung liegt zwischen den Übergängen A' und B' in Abb. 3.9 bei nur 0.00019 eV, respektive 0.09 nm. Die maximale Auflösung des Spektrometers liegt bei 0.02 nm unter Einsatz des 1800er-Gitters und ist damit ausreichend, um die einzelnen Linien aufzulösen. Jedoch muss bei Raumtemperatur mit einer homogenen Verbreiterung der Übergänge aus den einzelnen Unterniveaus gerechnet werden, welche das getrennte Auflösen der Linien nicht ermöglicht. Auch kann in den gezeigten Spektren nicht sichergestellt werden, dass es sich um ein isoliert vorliegendes einzelnes SiV-Defektzentrum handelt. Sollten mehrere Defektzentren angeregt werden, so kann auf Grund der leicht spektral

verschobenen ZPLs der einzelnen Defektzentren und deren homogener Verbreiterung keine der Linien getrennt aufgelöst werden. Wie auch schon beim NV-Zentrum erkannt werden konnte, tritt eine solche spektrale Verschiebung um den theoretisch erwarteten Wert der ZPL auch beim SiV-Defekt auf. Diese bewegt sich in der Regel jedoch in einem Bereich von nur einem Nanometer und fällt demnach kleiner aus als beim NV-Zentrum. Wie schon in Kap. 7.1 angeführt kann dies auf die den Defekt umgebende Diamantmatrix zurückgeführt werden. Diese beeinflusst die elektronische Struktur verschiedener Defekte unterschiedlich. Weiterhin könnte das beim CVD-Prozess genutzte Substrat einen Einfluss auf diesen Effekt zeigen, da sich eventuell während des Wachstums der Diamanten substratspezifische Fremdstoffe anreichern. Im Vergleich der hier vorliegenden Substrate Quarzglas und Silizium konnte jedoch kein erkennbarer Einfluss auf die auftretenden spektralen Differenzen in der Position der ZPL erkannt werden.

Analog dem NV-Zentrum ist auch der Phononenberg im Bereich um die ZPL in den Spektren in Abb. 8.2 zu erkennen. Die weiteren, vorwiegend bei kleineren Wellenlängen auftretenden, Fluoreszenzlinien werden auf Fluoreszenz des Substrats zurückgeführt. Dies erklärt auch das unterschiedliche Auftreten auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich der beiden hier genutzten Substrate ist der erhöhte Hintergrund des Siliziumsubstrats zu erkennen. Dieser ist beim Siliziumsubstrat durchschnittlich 3-mal so hoch wie bei der Glassubstratprobe bei gleich bleibender Anregungsleistung von $150 \mu\text{W}$.

8.2 SiV-Defekte bei kryogener Temperatur

In einer ersten Untersuchung des SiV-Defektes bei kryogenen Temperaturen wurde die spektrale Stabilität der Emission überprüft. Wird die spektrale Region um die ZPL des SiV-Defektzentrums bei gleich bleibender Anregungsleistung von $150 \mu\text{W}$ in zwei zeitlich getrennten Aufnahmen detektiert und die Intensitäten dieser Spektren dividiert, so kann diese Stabilität gezeigt werden. Das Ergebnis einer solchen Messung über einen Zeitraum von ca. 3 Minuten ist in Abb. 8.3 dargestellt. Durch eine Intensität nahe Null in der Division um 738 nm wird erklärt, dass sich die Emission der ZPL im Zeitrahmen der Messung nicht spektral verschoben hat.

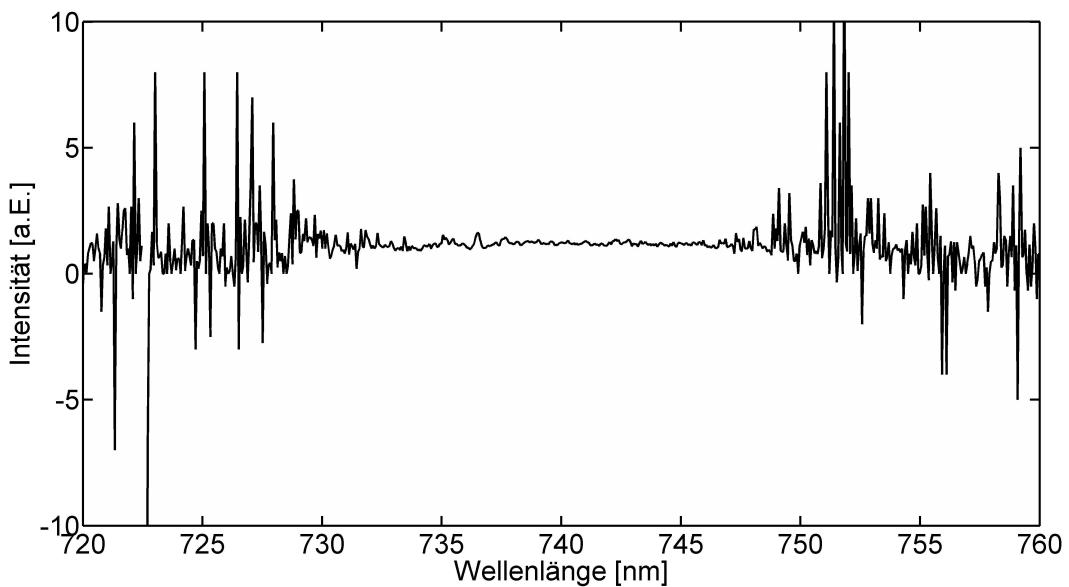


Abb. 8.3: Darstellung der spektralen Stabilität eines SiV-Defektes über mehrere Minuten bei kryogenen Temperaturen (6 K). Das Spektrum (Integrationszeit 60 sec) entsteht durch die Division zweier nacheinander aufgenommenen Spektren desselben Defektzentrums.

Weitere interessante experimentelle Untersuchungen bestehen im Nachweis der Sub-Poisson-Verteilung des von SiV-Defektzentren emittierten Lichts. Diese Messungen wurden bei kryogenen Temperaturen bei 6 K durchgeführt, um die Emission in die ZPL zu erhöhen. Hierzu wurde ein SiV-Defektzentrum auf der Probe lokalisiert. In Abb. 8.4(a) ist das Fluoreszenzspektrum dieses Defektes gezeigt. Es wurde ein Lang- und ein Kurzpassfilter im Detektionsteil des Aufbaus integriert, um nur die spektral relevante Region des Defektes um 740 nm zu detektieren. Der Defekt weist eine klar erkennbare ZPL mit einem Maximum bei 738.0 nm auf. Im Weiteren wurde dieser Defekt mittels eines nur 10 nm breiten Filters im Spektrometer analysiert. Anhand dieser Aufnahme (vgl. Abb. 8.4(b)) können über 10 separate Fluoreszenzlinien erkannt werden. Ein den theoretischen Erwartungen von genau 12 getrennt auftretenden Linien entsprechendes Ergebnis konnte an diesem Defekt nicht nachgewiesen werden. Jedoch sind die erkennbaren Linien teilweise weiterhin aus zwei oder mehreren Intensitätsmaxima aufgeteilt. Dies deutet darauf hin, dass auch bei der Temperatur von 6 K weiterhin eine homogene Verbreiterung

vorliegt. Es wurde festgestellt, dass diese im Vergleich mit der klar bestimmbar isolierten ZPL Emission des NV-Zentrums beim SiV wesentlich größer ausfällt. Aufgrund der relativ ungenauen theoretischen Modelle des Defektes (vgl. Kap. 3.5.2) können aber zu diesem Zeitpunkt hieraus keine weiteren Rückschlüsse gezogen werden. Dennoch ist im Bereich der ZPL eine markante Linie mit maximaler Intensität bei 736.6 nm zu erkennen.

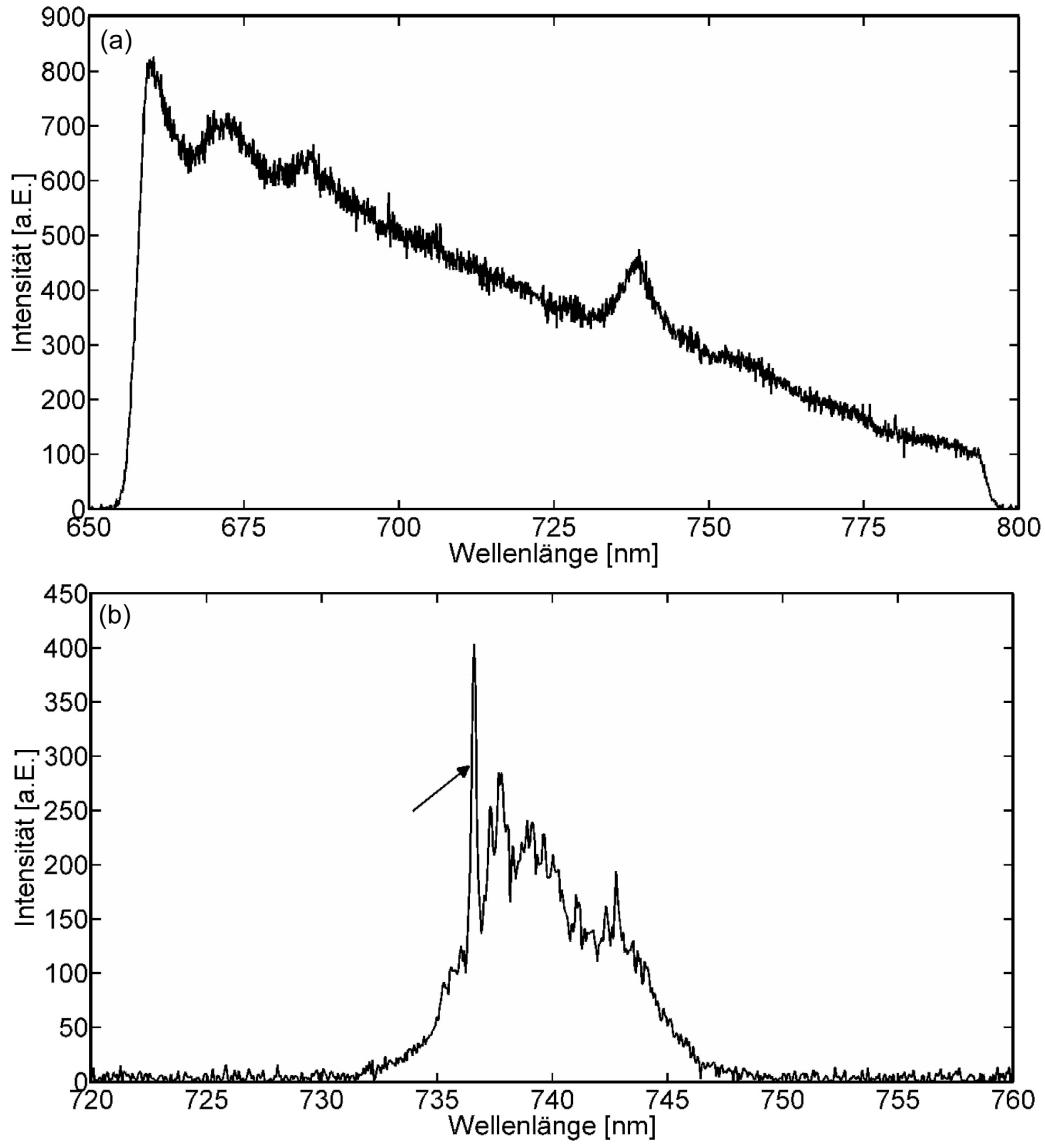


Abb. 8.4: SiV-Fluoreszenzaufnahmen bei kryogenen Temperaturen. (a) Mit 655 nm Langpassfilter und 800 nm Kurzpassfilter. (b) Mit einem 10 nm breiten Bandpassfilter bei 738 nm. Markiert ist die Fluoreszenzlinie, welche mittels eines 1 nm breiten Filters im HBT-Aufbau untersucht wurde.

Da eine Messung der Korrelationsfunktion an diesem Defekt mittels des 10 nm breiten Filters kein Minimum im Kanal $t = 0$ aufweist, d.h. keine Einzelphoton-Charakteristik vorliegt, wurde ein weiterer schmalbandiger Filter mit einer FWHM von 1.1 nm an Stelle des 10 nm breiten Filters in den Detektionsteil integriert. Dieser Filter lässt eine spektrale Selektion im Bereich von einem Nanometer für die Detektion zu. Über Drehung des Filter kann zudem die Filterung um einige Nanometer spektral verschoben werden. So ist es möglich, nur genau das emittierte Licht der Linie bei 736.6 nm zu detektieren. Da jedoch die Transmission des Filter bei unter 70 % liegt und die Emission in die ZPL ohnehin schon gering ausfällt, ist in dieser Anordnung mit geringeren Zählraten auf den APDs des HBT-Aufbaus zu rechnen. Diese lagen im Schnitt bei insgesamt ca. 6000 Zählereignissen pro Sekunde für einzeln ausgewählte Linien des SiV-Defektes. Diese durch die spektrale Filterung bedingte sehr geringe Transmission des emittierten Lichts erschwert zudem eine quantitative Suche nach einem einzelnen Defektzentrum. Allein aus einer Analyse des Spektrums oder des CCD-Kamerabildes ist eine Suche nach isoliert vorliegenden einzelnen Defektzentren nicht zeiteffizient zu bewerkstelligen.

Die Messung der Korrelation unter Einsatz des 1 nm selektiven Filters erfolgte über 30 Minuten. Jedoch konnte auch in diesem Fall kein *Antibunching*-Verhalten des emittierten Lichts aus dem Defektzentrum nachgewiesen werden. Dies ist jedoch kein Beleg dafür, dass ein solches Verhalten grundsätzlich nicht beobachtet werden kann. Aus einer Berechnung des SRV ergaben sich bei den hier untersuchten SiV-Defektproben Werte, welche selbst bei im Spektrum stark auftretenden Linien nicht über $SRV = 0.5$ lagen. Dies ist im Vergleich zum SRV der Emission der ZPL des NV-Zentrums ein um einen Faktor 10 geringerer Wert. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass auf Grund der geringen Emissionleistung und des hohen Hintergrunds auf den vorliegenden Proben ein Nachweis der Sub-Poisson Verteilung nicht möglich ist. Die geringe Emission des SiV-Defektzentrums ist zudem bekannt und nur mittels des Lichtsammeleffizienzsteigernden Effektes einer SIL konnte der Sub-Poisson Charakter der Emission nachgewiesen werden [81].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die grundlegende spektroskopische Charakterisierung des SiV-Defektzentrums erfolgreich war. Es wurde die erwartete Emission in die ZPL bei 738 nm nachgewiesen. Die spektrale Stabilität wurde gezeigt. Jedoch konnte auf Grund des hohen Fluoreszenzhintergrunds der Proben kein *Antibunching* der SiV-Defekte gemessen werden. Hier würden eine bessere Kontrolle des CVD-Prozesses während der Probenherstellung und erneute Untersuchungen an weiteren Proben Abhilfe schaffen. Weiterhin kann im Vergleich zu den Ergebnissen der NV-Zentren gesagt werden, dass die Analysen der SiV-Zentren deren Nutzen als Einzel-Photon-Quelle zu diesem Zeitpunkt nicht rechtfertigen. Die NV-Zentren wiesen in den Untersuchungen eine wesentlich höhere Emission auf und waren, auch bedingt durch den Einsatz einer SIL, leichter zu lokalisieren. Die sehr geringen Zählraten bei den Analysen der SiV-Defekte ge-

ben dies eindeutig wieder. Eine weitere Analyse von in Nanodiamanten implementierten SiV-Defektzentren würde an dieser Stelle jedoch weiteren Aufschluss bieten. Durch die SiV-Defekte wäre bei erfolgreichen Versuchen ein Defekt mit einer interessanten Wellenlänge für den Einsatz als Einzel-Photon-Quelle in der Quanteninformationsverarbeitung gegeben.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

„Welche Möglichkeiten bestehen auf dem weiteren Weg?“

Im Rahmen dieser Arbeit wurden festkörperbasierte Einzelphotonenquellen auf der Basis von Defektzentren in Diamant spektroskopisch untersucht. Hierbei wurde verstärkt auf das intrinsische Stickstoff-Fehlstellen Zentrum in Nanodiamanten eingegangen, da dieser Defekt sich auf Grund seiner in der Arbeit erläuterten Eigenschaften als viel versprechend für den Einsatz in einer kompakten Einzel-Photon-Quelle für die Quanteninformationsverarbeitung herausstellt. Die nicht-klassische Statistik des emittierten Lichts wurde nachgewiesen und es wurden Analysen bei kryogenen Temperaturen durchgeführt. Weiterhin wurden SiV-Defekte in CVD gewachsenen Diamanten untersucht, welche sich aber auf Grund der vergleichsweise geringen Emissionsstärke zu diesem Zeitpunkt als ineffektive Emitter für weitere Applikationen herausstellten.

Das Ziel dieser Arbeit, die Charakterisierung verschiedener Defektzentren bei kryogenen Temperaturen wurde erreicht. Der für die Charakterisierung notwendige Arbeitsplatz wurde entworfen und umgesetzt. Es wurden Ergebnisse vorgestellt, welche durch den Aufbau sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen ermittelt wurden. Hierbei kam die in der Arbeitsgruppe neue Technologie der Festkörper-Immersions-Linse zum Einsatz. Grundlegende Toleranzüberlegungen und Qualitätsvermessungen der Linsen wurden durchgeführt. Eine den sehr kleinen Linsen entsprechende Probenpräparation wurde entwickelt. Auch der für die durchgeföhrten Analysen positive Effekt durch den Einsatz der SIL wurde in Übereinstimmung mit den durchgeföhrten Simulationen nachgewiesen. Somit bietet eine mit Nanodiamanten präparierte SIL eine funktionelle Einheit, die auch in weiteren Experimenten in den in dieser Arbeit definierten Toleranzen genutzt werden kann.

Die Analysen der Defektzentren zeigten einige der folgenden, interessanten Effekte auf: Der Umladungsprozess innerhalb eines einzelnen NV-Zentrums wurde durch simultanes Auftreten beider ZPLs der verschiedenen Ladungszustände gezeigt. Über die Korrelationsmessungen wurde der im theoretisch Energiemodell des Defektzentrums vorgeschlagene metastabile Singletzustand nachgewiesen. Die spektrale Stabilität der SiV-Defekte wurde gezeigt.

Für weitere Experimente bietet vor allem die Applikation der Einheit SIL-Nanodiamanten einen interessanten Ausgangspunkt. Auf diesem Weg wäre der nächste Schritt die in dieser Arbeit vorgestellte Einzel-Photon-Quelle auf der Basis des NV-Zentrums in ein integriertes Bauelement zu implementieren. In Zusammenarbeit mit einem Optikhersteller ist dies zur Zeit in Form einer kompakten faserintegrierten Einheit mit der SIL als zentrales Bauelement in Planung. Grundlegend ist ein solches Design in Abb. 9.1(c) mit asphärischen Linsen dargestellt. Hierbei muss vor Anregung der SIL die Faserfluoreszenz gefiltert werden und vor Kopplung in eine zweite Faser muss wiederum das Anregungslight des Lasers gefiltert werden. Bedingt durch den in dieser Arbeit nachgewiesenen positiven Effekt der SILs entsteht somit eine faserbasierte Miniaturisierung des vorgestellten Aufbaus, durch welchen nur das Fluoreszenzlicht des Defektzentrums im Nanodiamanten in die Faser gekoppelt wird.

Da auf dem Weg zu einer fasergekoppelten Quelle die Einkopplungseffizienz in die Faser von grundlegender Bedeutung ist, kann in einer weiteren Überlegung zur Erhöhung dieser Effizienz der Faserkopplung ein weiteres Design vorgeschlagen werden. Dieses ist in Abb. 9.1(a) in einer ZEMAX Simulation gezeigt. Hierbei wird ein Hohlspiegel auf der Faserfacette eingesetzt, um den Faktor der Lichteinsammlung eines Nanodiamanten, welcher ebenso auf der Faserfacette platziert ist, zu verdoppeln. Die Realisierung eines solchen miniaturisierten Spiegels wurde im Vorfeld mit Herstellern überprüft und für möglich erachtet. Die weiteren für ein solches Setup benötigten Realisierungsschritte sind jedoch mit einiger Konstruktionsarbeit verbunden.

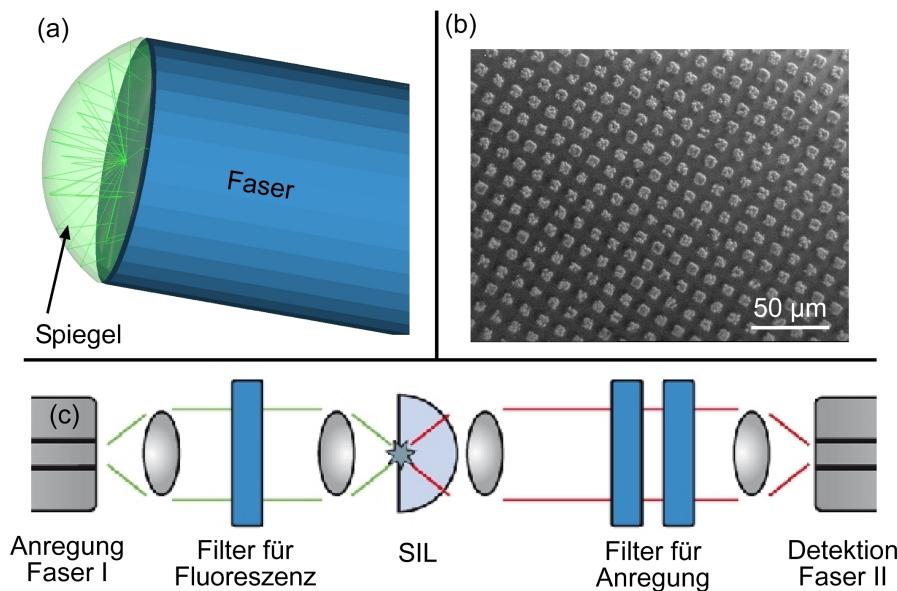


Abb. 9.1: (a) Designvorschlag zu effizienterer Faserkopplung eines Nanodiamanten mittels eines Hohlspiegels an einer Faserfacette. (b) Aufnahme der Gitterstruktur als Bezugsmarkengeber. Das Aufbringen analoger Gitterstrukturen lässt eine wieder erkennbare Positionierung eines einzelnen Nanodiamanten auf der SIL zu. (c) Konstruktionsvorschlag einer integrierten Einzel-Photon-Quelle mit SIL und Nanodiamanten ergänzt durch asphärische Linsen.

Weitere Experimente, in welche das in dieser Arbeit gewonnene Wissen zu Defektzentren und deren Applikationen einfließen kann, werden im Folgenden aufgelistet:

- Für die resonante Anregung des NV-Zentrums muss als letzter Schritt noch die Veränderung des Probenhalters implementiert werden. Unter Induzierung des Spin-flips mittels Mikrowellen kann daraufhin die ZPL im Bereich einiger 10 MHz vermessen werden. Anhand dieser Untersuchung an zuvor mittels eines AFMs analysierten Nanodiamanten können weitere Rückschlüsse auf die spektrale Verschiebung der ZPL durch Korrelation von Größe des Diamanten und spektraler Verschiebung geschlossen werden.
- Durch Erweiterung der elektronischen Signalaufzeichnung kann der Umladungsprozess des NV-Zentrums zwischen den unterschiedlichen Ladungszuständen NV^- und NV^0 zeitabhängig beobachtet werden und so Rückschlüsse auf die angesprochenen Zeitskalen des Prozesses gezogen werden. Der angesprochene Photochromismus kann genauer analysiert werden. Dies ist im Rahmen der Totzeit der APDs von ca. 30 ns möglich.
- Die in aktueller Literatur vorgestellten neuen Defekte in Diamanten, wie z.B. Nickel oder Chrom Defekte [26, 82], können im Aufbau spektroskopisch analysiert werden und auch der Einsatz der SIL ist auf weitere Defekte übertragbar. Durch die Faserkopplung der Anregung können ohne zusätzlichen Aufwand auch weitere Anregungswellenlängen im Aufbau integriert werden.
- Die Sub-Poisson Statistik von SiV-Defekten kann durch den Einsatz der SIL und durch Untersuchungen an weiteren Proben überprüft werden. Hierbei werden die benötigten höheren Zählraten erwartet.
- In Zusammenarbeit mit Herstellern der Nanodiamanten wurden gegen Ende der Diplomarbeit neue Diamanten zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich um synthetisch durch eine TNT-Sprengung hergestellte Nanodiamanten, welche in der kleinstmöglichen Körnung eine Größe von nur 8 nm im Durchmesser besitzen. Eine Analyse dieser Diamanten kann weiteren Aufschluss über das Vorliegen der verschiedenen Ladungszustände in Abhängigkeit der Partikelgröße liefern. Auch wird der Einfluss der das Defektzentrum umgebenden Diamantmatrix an kleineren Partikeln eventuell besser verstanden.
- Der Kryostat und die Probenhalterung wurden für Extinktionsmessungen entworfen. Durch ein weiteres Objektiv mit ausreichend hohem Arbeitsabstand können diese Messungen an dem vorgestellten Versuchsaufbau durchgeführt werden.
- Durch das Aufbringen einer Struktur zur Orientierung auf der Oberfläche der SIL ist ein positionsgenaues Ablegen eines zuvor definierten Nanodiamanten mittels des AFMs möglich. Dieser kann für maximale Effizienz der Kopplung in die SIL im genauen Zentrum der Linse abgelegt werden und kann daraufhin auch in anderen

Aufbauten über das Positionsgitter wiedergefunden werden. Erste Versuche des Aufbringens mittels eines *negativ-resist* Photolacks und eines $12\ \mu\text{m}$ TEM-Gittern als Belichtungsmaske sind in Abb. 9.1(b) gezeigt.

Abschließend kann gesagt werden, dass aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen folgt, dass eine prinzipielle Realisierung einer effizienten Einzelphotonquelle auf Diamantbasis heute schon möglich ist. Die Ergebnisse zur Charakterisierung des NV-Zentrums zeigen dessen Nutzen in einer solchen Photonenquelle deutlich. Damit diese Quelle jedoch das wissenschaftliche Stadium verlässt und ein praktikables Gerät zur Verfügung steht, bedarf es sicherlich weiterer zukünftiger "Nanoengineering"-Projekte und weiteren Grundlagenuntersuchungen zu Defektzentren.

Anhang A

Photographien des Aufbaus

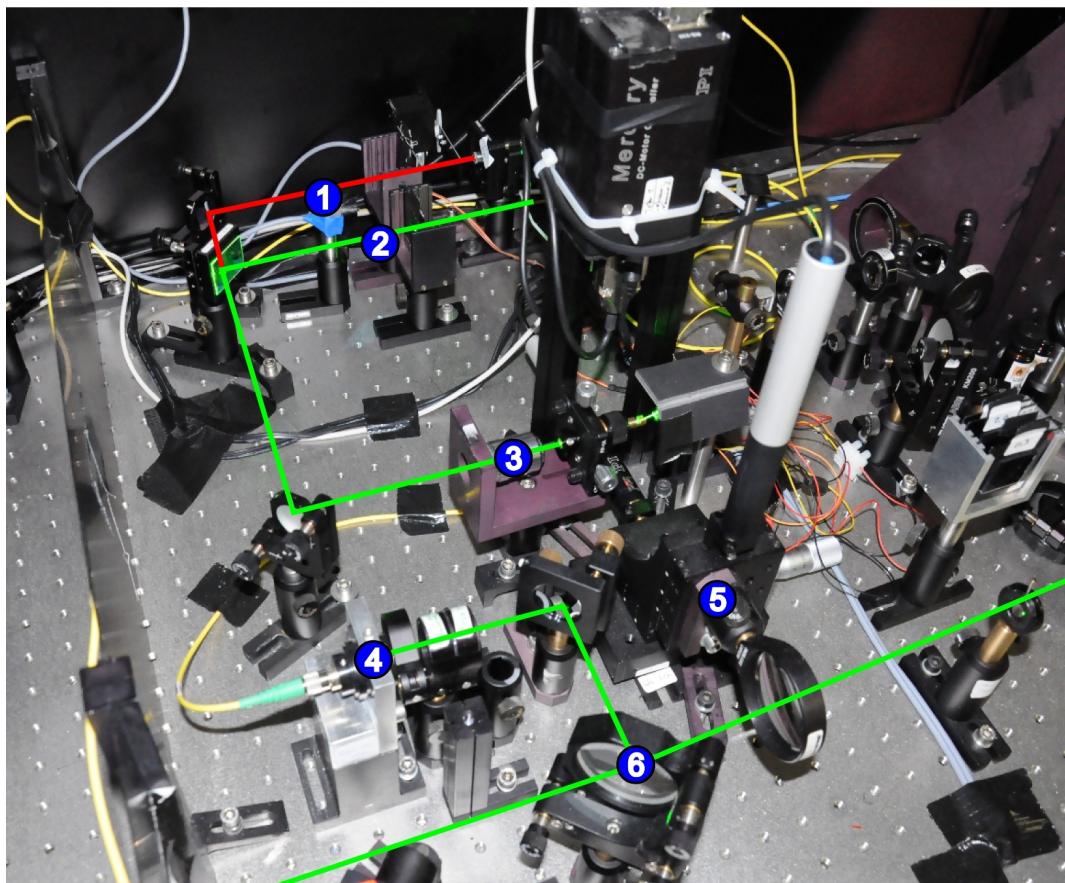


Abb. A.1: Anregungsstrahlengang des (1) roten Lasers für die resonante Anregung und des (2) 532 nm-Lasers. Nach Überlagerung werden die Laser bei (3) fasergekoppelt und bei (4) in das Experiment ausgekoppelt. In Richtung der ersten Linse der Strahlsteuerung (5) liegt der Kryostat und in Reflexionsrichtung von dort wird bei (6) das emittierte Licht durch den 90:10 Strahlteiler zu den verschiedenen Analyseaufbauten gelenkt.

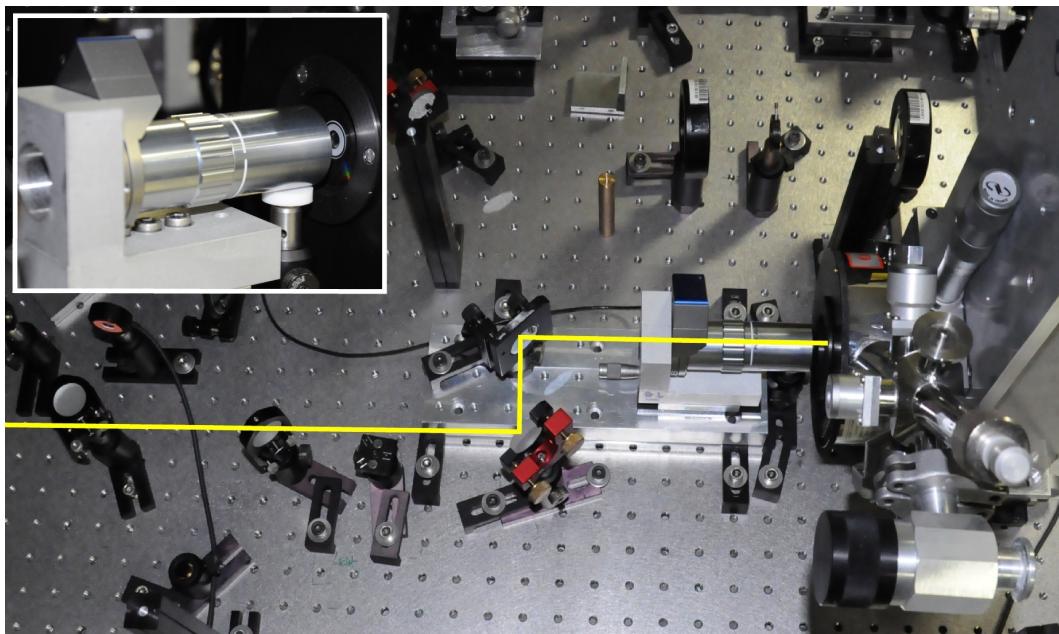


Abb. A.2: Der Kryostat und im Inset das Objektiv in einer separaten Darstellung.

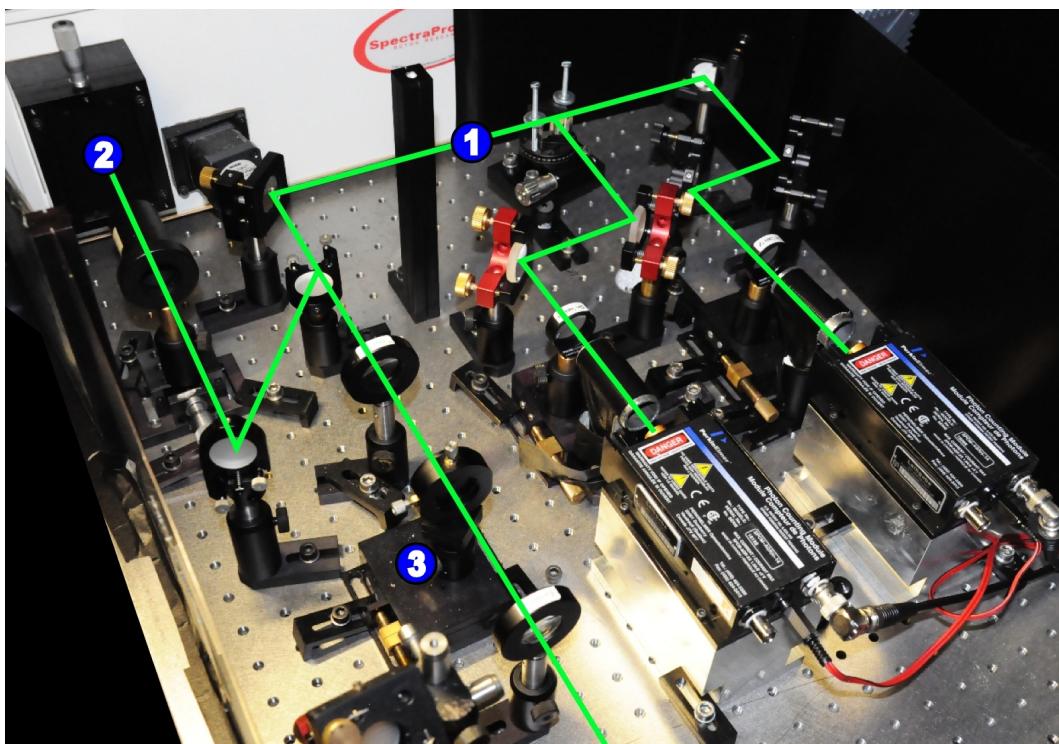


Abb. A.3: (1) der HBT-Aufbau mit Strahlteiler und den beiden Lichtwegen auf die beiden APDs. (2) Lichtweg in das Spektrometer. Der CCD-Kamera Strahlengang ist nicht dargestellt. (3) Die konfokale Linsenanordnung mit zwei Linsen und Lochblende.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die Poisson-Verteilungsfunktionen	6
2.2	(a) Die drei Verteilungsfunktionen $P(m)$ und (b) die Verteilungsfunktion für eine Sub-Poisson-Verteilung	8
2.3	Korrelationsmessung zwischen Photonenzählpaaren für (a) Laserlicht und für (b) nichtklassisches Licht	11
2.4	Veranschaulichung der verschiedenen Photonenströme	12
2.5	Skizze des HBT-Aufbaus	13
3.1	Grundschema eines Einzel-Photon-Emitters	16
3.2	Ein 2.5 mm hoher mittels CVD hergestellter Diamant	19
3.3	Schema der (a) CVD-Synthese und (b) HPHT-Synthese	20
3.4	Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahme eines Nanodiamanten	21
3.5	Strukturskizze eines Stickstoff NV-Zentrums	22
3.6	Fluoreszenzspektrum des NV-Zentrums mit deutlich erkennbarer ZPL	23
3.7	(a) Energiediagramm des Grundzustandes und des angeregt Zustandes des NV-Zentrums und (b) vereinfachtes Energiediagramm mit metastabilem 1A -Zustand	25
3.8	Strukturskizze eines SiV-Zentrums	27
3.9	Schema der Energieniveaus eines SiV-Zentrums	28
4.1	Geometrien und Lichtwege in der (a) hemisphärischen SIL und (b) in einer SIL mit Weierstrass-Optik	31
4.2	Beispiel für ein Raumelement mit einer einzelnen Yee-Zellen und den dazugehörigen Feldkomponenten	33
4.3	Ergebnisse der FDTD-Simulationen	33
4.4	Fluoreszenzaufnahme der <i>Beads</i> (a) durch die SIL und (b) ohne die SIL im Strahlengang	35
4.5	Ergebnisse der ZEMAX Simulationen	37
4.6	FWHM-Messung des Laserfokus: (a) mit der SIL und (b) ohne die SIL im Strahlengang	39
4.7	Änderungen in der Fokalposition durch sphärische Aberration bei einer lateralen Veränderung der SIL-Position	40
4.8	Aufnahmen des Eichgitters zur Darstellung der Reduktion des Sichtfeldes	41
4.9	Bezeichnung der typischen Fehler einer SIL	41
4.10	Einfluss des Luftspalts h auf die effektive NA	44

5.1	Der SIL-Halter	45
5.2	Prinzip des Spincoating-Verfahrens	46
5.3	SEM-Aufnahme einer Agglomeration von Nanodiamanten	47
5.4	Übersicht des Probenpräparationsprozesses	48
5.5	Kontrolle der homogenen Verteilung der Nanodiamanten	49
6.1	Schematische Darstellung des gesamten Aufbaus zur Spektroskopie	52
6.2	Anregung mit unterschiedlichen Laser-Lichtquellen (aus Abb. 6.1)	55
6.3	Strahlengang und Aufbau des durchstimmbaren Diodenlasers	57
6.4	Lichtwege im Experiment (aus Abb. 6.1)	58
6.5	Visualisierung zur Strahlsteuerung	59
6.6	Konfiguration des Aufbaus am Kryostaten	60
6.7	Detektionswege im Aufbau (aus Abb. 6.1)	62
6.8	Strahlengang im Gitterspektrometer	63
6.9	Beispiel einer Korrelationsmessung durch den HBT Aufbau.	65
7.1	Fluoreszenzspektren von NV-Zentren 200 nm großer Diamanten	68
7.2	Fluoreszenzspektren von NV-Zentren 50 nm großer Diamanten	69
7.3	Spektrum der Eigenfluoreszenz der SIL	70
7.4	Spektren eines 50 nm großen Nanodiamanten im Verlauf der Abkühlung im Kryostat	71
7.5	Sättigung eines Defektzentrums	72
7.6	Spektren einzelner Nanodiamanten bei kryogenen Temperaturen	74
7.7	<i>Antibunching</i> Messungen an verschiedenen Nanodiamanten	74
7.8	Schematische Darstellung des 3-Niveau-Systems des NV-Zentrums mit den Übergangsraten zwischen verschiedenen Zuständen.	75
8.1	Fluoreszenzaufnahmen von SiV-Defekten	80
8.2	Raumtemperaturspektren des SiV-Defektzentrums	81
8.3	Darstellung der spektralen Stabilität eines SiV-Defektes	83
8.4	SiV-Fluoreszenzspektren bei kryogenen Temperaturen	84
9.1	Konstruktionsvorschlag zur Faserkopplung einzelner Emitter	88
A.1	Photo des Experiments: Anregung	91
A.2	Photo des Experiments: Kryostat	92
A.3	Photo des Experiments: Detektion	92

Danksagung

Zum Ende möchte ich mich bei den zahlreichen am Entstehungsprozess dieser Arbeit Beteiligten von ganzem Herzen bedanken. Der Dank richtet sich dabei nicht ausschließlich an die fachliche Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe, sondern ist vielmehr auch als Dank an die immer angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre mit allen Beteiligten zu verstehen.

Da die Arbeit extern an der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt wurde, gilt ein besonderer Dank

Frau Prof. Dr. Elke Scheer. Ohne ihre Hilfe und Initiative an der Universität Konstanz wäre eine externe Arbeit in Berlin nicht möglich gewesen. Auch durch die Übernahme der Begutachtung und für das Vertrauen in mich bezüglich einer externen Arbeit gilt ihr besonderer Dank.

Herrn Prof. Dr. Johannes Boneberg, für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Oliver Benson, für die Betreuung an der HU Berlin und die Möglichkeit meine Diplomarbeit in dem überaus interessanten Bereich der Nanooptik anzufertigen. Ohne seine Hilfe wäre diese Arbeit nicht in ihrer jetzigen Form möglich gewesen. Besonderer Dank gilt weiterhin seiner Betreuung während der gesamten Arbeitszeit in Berlin. Auch trafen alle Anliegen während der Entstehung der Arbeit immer auf ein offenes Ohr bei ihm.

Tim Schröder, der seinen ersten Diplomanden in hervorragender Weise betreute. Seine Unterstützung im Labor und bei allen anderen auftretenden Fragen war eine große Hilfe während der ganzen Arbeit.

Andreas Schell, für die Hilfe bei Matlab-Problemen in der Auswertung der Daten und die Unterstützung am AFM. Nicht zu vergessen sein virtuelles Haustier.

Ein großes Dankeschön gilt weiterhin den Arbeitsgruppen NANO und QOM an der HU Berlin für das gute Arbeitsklima am Hausvogteiplatz und die gemeinsamen Aktivitäten abseits der Physik.

Franz Boczianowski für den Bücherdienst aus Adlershof und anregende Diskussionen zu Beginn der Arbeit.

Dennis Ilgaz, David Städter und Jan Nötzold danke ich dafür, dass sie mir im Laufe des Studiums und auch im Jahr dieser Arbeit immer mit tatkräftiger Unterstützung beiseite standen. Auch der ganze Marie47 in Berlin muss hier ein Dank ausgesprochen werden.

Besonderer Dank gilt Charlotte Steuer. Vor allem in den letzten Tagen dieser Arbeit konnte ich mich immer auf ihre Unterstützung verlassen.

Und abschließend möchte ich mich auf jeden Fall bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium der Physik erst ermöglichten und mich immer mit Vertrauen und Verständnis bezüglich jeglicher Belange in dieser Zeit unterstützen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Moritz Banholzer, geboren am 18.10.1981 in Tuttlingen, an Eides statt, dass ich meine an dieser Stelle vorgestellte Diplomarbeit mit dem Titel

*"Fluoreszenzuntersuchungen an
Defektzentren in Diamant bei
kryogenen Temperaturen"*

an der Universität Konstanz im Fachbereich Physik, durchgeführt an der Humboldt-Universität zu Berlin, selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Es wurden keine anderen Hilfsmittel als die in der Arbeit aufgeführten Quellen benutzt. Diese Stellen, welche anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall durch die Angabe der Quelle, auch der genutzten Sekundärliteratur, als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht. Als Urheber stimme ich zu, dass nach Abschluss des Prüfungsverfahrens diese Arbeit der Universitätsbibliothek Konstanz übergeben wird und demnach durch Einsicht oder Ausleihe der Öffentlichkeit zugänglich gemacht wird.

Moritz Banholzer
Berlin, den 12. Februar 2010

Literaturverzeichnis

- [1] M. Planck. On an improvement of wiens equation for the spectrum. *Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 202(2), 1900.
- [2] A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, 322:132, 1905.
- [3] R. Hanbury and R. Twiss. Interferometry of the intensity fluctuations in light. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 242:300, 1957.
- [4] H. Kimble, M. Dagenais, and L.Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 39(11):691–695, 1977.
- [5] J. Wachtrup, S. Kilin, and A. Nizovtsev. Quantum computation using the ^{13}C nuclear spins near the single nv defect center in diamond. *Optics ans Spectroscopy*, 91(3):429, 200.
- [6] A. Greentree, B. Fairchild, F. Hossain, and S. Prawer. Diamond integrated quantum photonics. *materials today*, 11(9):22, 2008.
- [7] D. Stucki, C. Barreiro, S. Fasel, J. Gautier, O. Gay, N. Gisin, R. Thew, Y. Thoma, P. Trinkler, F. Vannel, and H. Zbinden. Continuous high speed coherent one-way quantum key distribution. *Opics Express*, 17(16), 2009.
- [8] J. Dynes, H. Takesue, Z. Yuan, A. Sharpe, K. Harada, T. Honjo, H. Kamada, O. Tadanaga, Y. Nishida, M. Asobe, and A. Shields. Efficient entanglement distribution over 200 kilometers. *Opics Express*, 17(14), 2009.
- [9] R. Alleaume, F. Treussart, G. Messin, Y. Dumeige, J. Roch, A. Beveratos, R. Brouri-Tualle, J. Poizat, and P. Grangier. Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source. *New Journal of Physics*, 6:92, 2004.
- [10] Quantum Communications Victoria SPS 1.01 Product Brochure. <http://qcvictoria.com/newproducts>. Zugriff: 21.01.2010.
- [11] S. Yu, M. Kang, H. Chang, K. Chen, and Y. Yu. Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity. *J. Am. Cem. Soc.*, 127:17604, 2005.
- [12] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, 1983.
- [13] F. Arecchi, E. Gatti, and A. Sona. Time distributions of photons from coherent and gaussian sources. *Physics Letters*, 20:27, 1966.
- [14] R. Alleaume, F. Treussart, J. Courty, and J. Roch. Photon statistics characterization of a single-photon source. *New Journal of Physics*, 6:85, 2004.
- [15] M. Hennrich, T. Legero, A. Kuhn, and G. Rempe. Photon statistics of a non-stationary periodically driven single-photon source. *New Journal of Physics*, 6:86, 2004.

- [16] R. Brouri, A. Beveratos, J. Poizat, and P. Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt. Lett.*, 25(17):1294–1296, 2000.
- [17] F. Diedrich and H. Walther. Nonclassical radiation of a single stored ion. *Phys. Rev. Lett.*, 58(3):203–206, 1987.
- [18] F. DeMartini, G. DiGiuseppe, and M. Marrocco. Single-mode generation of quantum photon states by excited single molecules in a microcavity trap. *Phys. Rev. Lett.*, 76(6):900–903, 1996.
- [19] C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat, and M. Orrit. Triggered source of single photons based on controlled single molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 83(14):2722–2725, 1999.
- [20] G. Wrigge, I. Gerhardt, J. Hwang, G. Zumofen, and V. Sandoghdar. Efficient coupling of photons to a single molecule and the observation of its resonance fluorescence. *Nature*, 4:60, 2008.
- [21] J. Kim, O. Benson, H. Kan, and Y. Yamamoto. A single-photon turnstile device. *Nature*, 397:500, 1998.
- [22] T. Aichele, V. Zwiller, and O. Benson. Visible single-photon generation from semiconductor quantum dots. *New Journal of Physics*, 6:90, 2004.
- [23] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. Solomon, and Y. Yamamoto. Single-photon generation with inas quantum dots. *New Journal of Physics*, 6:89, 2004.
- [24] V. Zwiller, T. Aichele, and O. Benson. Quantum optics with single quantum dot devices. *New Journal of Physics*, 6:96, 2004.
- [25] Element 6. <http://www.e6.com/en/education/materialsresourcecentre/material-properties/classificationofdiamond>. Zugriff:18.01.2010.
- [26] J. Wrachtrup F. Jelezko. Single defect centres in diamond: A review. *phys. stat. sol. A*, 203(13):3207, 2006.
- [27] J. Fields. *The Properties of Diamond*. Academic Press Limited New York, 1979.
- [28] A. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer Verlag Berlin, 2001.
- [29] W. Mao, H. Mao, C. Yan, J. Shu, J. Hu, and R.. Hemley. Generation of ultrahigh pressure using single-crystal chemical-vapor-deposition diamond anvils. *Applied Physics Letters*, 83(25):5190–5192, 2003.
- [30] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff, and B. Kohler. Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution. *Applied Physics Letters*, 75(20):3096–3098, 1999.
- [31] 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.
- [32] C. Su, A. Greentree, and L. Hollenberg. High-performance diamond-based single-photon sources for quantum communication. *arXiv*, page 0904.2267, 2009.
- [33] E. Ampem-Lassen, D. Simpson, B. Gibson, S. Trpkovski, F. Hossain, S. Huntington, K. Ganesan, L. Hollenberg, and S. Prawer. Nano-manipulation of diamond-based single photon sources. *Optics Express*, 17(14):11287, 2009.

- [34] G. Davies and F. Hamer. Optical studies of 1.945ev vibronic band in diamond. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 348:285, 1976.
- [35] J. Loubser and J. vanWyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Rep. Prog. Phys.*, 41:1201, 1978.
- [36] Y. Mita. Change of absorption spectra in type-ib diamond with heavy neutron irradiation. *Phys. Rev. B*, 53(17):11360–11364, 1996.
- [37] A. Lenef and S. Rand. Electronic structure of the nv center in diamond: Theory. *Phys. Rev. B*, 53(20):13441, 1996.
- [38] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greetree, S. Prawer, T. Trajkov, P. Hemmer, and J. Wrachtrup. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Applied Physics B*, 82:243, 2006.
- [39] K. Iakoubovskii, G. Adriaenssens, and M. Nesladek. Photochromism of vacancy-related centres in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(2):189–199, 2000.
- [40] A. Collins, M. Thomaz, and M. Jorge. Luminescence decay time of the 1.945ev centre in type ib diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(11):2177–2181, 1983.
- [41] K. Fu, C. Santori, P. Barclay, L. Rogers, N. Manson, and R. Beausoleil. Observation of the dynamic jahn-teller effect in the excited states of nitrogen-vacancy centers in diamond. *arXiv*, page 0910.0494, 2009.
- [42] H. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. London A*, 161:220, 1937.
- [43] A. Lenef, S. Brown, D. Redman, and S. Rand. Electronic structure of the nv center in diamond: Experiments. *Phys. Rev. B*, 53(20):13427, 1996.
- [44] A. Batalov, V. Jacques, F. Kaiser, P. Siyushev, P. Neumann, L. J. Rogers, R. L. McMurtrie, 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. *Physical Review Letters*, 102(19):195506, 2009.
- [45] P. Tamarat, N. Manson, J. Harrison, R. McMurtrie, A. Nizovtsev, C. Santori, R. Beausoleil, P. Neumann, T. Gaebel, F. Jelezko, P. Hemmer, and J. Wrachtrup. Spin-flip and spin-conserving optical transitions of the nitrogen-vacancy centre in diamond. *New Journal of Physics*, 10(4):045004, 2008.
- [46] L. Rogers, S. Armstrong, M. Sellars, and N. Manson. Infrared emission of the nv centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies. *New Journal of Physics*, 10(10):103024, 2008.
- [47] J. Rabeau, Y. Chin, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel, and J. Wrachtrup. Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition. *App. Phys. Lett.*, 86:131926, 2005.
- [48] L. Robins, L. Cook, E. Farabaugh, and A. Feldman. Cathodoluminescence of defects in diamond films and particles grown by hot-filament cvd. *Phys. Rev. B*, 39(18):13367, 1989.
- [49] J. Goss, R. Jones, and S. Breuer. The twelve-line 1.682ev luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex. *Phys. Rev. Lett.*, 77(14):3041, 1996.

- [50] S. Moliver. Electronic structure of neutral silicon-vacancy complex in diamond. *Technical Physics*, 48(11):1449, 2003.
- [51] S. Brown and S. Rand. Site symmetry analysis of the 738nm defect in diamond. *Journal of Applied Physics*, 78:4069, 1995.
- [52] C. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, and G. Sittas. Silicon defects in diamond. *Phys. Rev. B*, 51(23):16681–16688, 1995.
- [53] Chulang Wang. *A Solid-State Single Photon Source Based on Color Centers in Diamond*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007.
- [54] M. McCutcheon, D. Chang, Y. Zhang, M. Lukin, and M. Loncar. Broad-band spectral control of single photon sources using a nonlinear photonic crystal cavity. *arXiv*, page 0903.4706, 2009.
- [55] S. Mansfield and G. Kino. Solid immersion microscope. *App. Phys. Lett.*, 57, 1990.
- [56] J. Solliday. http://www.smecc.org/history_of_oil_immersion_lenses.html. Zugriff:15.11.2009.
- [57] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon New York, 1980.
- [58] Q. Wu, G. Feke, R. Grober, and L. Ghislain. Realization of numerical aperture 2.0 using a gallium phosphide solid immersion lens. *Applied Physics Letters*, 75(26):4064–4066, 1999.
- [59] B. Terris, H. Mamin, D. Rugar, W. Studenmund, and G. Kino. Near-field optical data storage using a solid immersion lens. *Applied Physics Letters*, 65(4):388–390, 1994.
- [60] M. Baba, T. Sasaki, M. Yoshita, and H. Akiyama. Aberrations and allowances for errors in a hemisphere solid immersion lens. *Journal of Applied Physics*, 85:6923, 1999.
- [61] I. Ichimura, S. Hayashi, and G. Kino. High-density optical recording using a solid immersion lens. *Appl. Opt.*, 36:4339–4348, 1997.
- [62] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues. *Optical Materials*, 31(8):1144 – 1150, 2009.
- [63] K. Karraia and X. Lorenz. Enhanced reflectivity contrast in confocal solid immersion lens microscopy. *App. Phys. Lett.*, 77:3459, 2000.
- [64] I. Sychugov, H. Omi, and Y. Kobayashi. On the role of substrate in light-harvesting experiments. *Optics Letters*, 33(16):1807, 2008.
- [65] H. Edward, H. Axelrod, and D. Axelrod. Fluorescence emission at dielectric and metal-film interfaces. *Journal of the Optical Society of America B*, 4(3):337, 1987.
- [66] K. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3):302 – 307, 1966.
- [67] K. Koyama, M. Yoshita, M. Baba, T. Suemoto, and H. Akiyama. High collection efficiency in fluorescence microscopy with a solid immersion lens. *App. Phys. Lett.*, 75(12):1667, 199.
- [68] Bergman und Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3 - Optik*, volume 9. Heinz Niedrig, 1993.

- [69] C. Sparrow. On spectroscopic resolving power. *Astrophysical Journal*, 44:76, 9 1916.
- [70] T. Corle and G. Kino. *Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems*. Academic, New York, 1996.
- [71] S. Moehl, H. Zhao, B. DalDon, S. Wachter, and H. Kalt. Solid immersion lens-enhanced nano-photoluminescence: Principle and applications. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6265, 2003.
- [72] R. Webb. Confocal optical microscopy. *Rep. Prog. Phys.*, 59:427, 1996.
- [73] S. Mansfield. Solid immersion microscopy. *PhD thesis, Stanford*, 1992.
- [74] S. Mansfield, W. Studenmund, G. Kino, and K. Osatot. High-numerical-aperture lens system for optical storage. *Optics Letters*, 18(4):305, 1993.
- [75] Mikop AG Industriestrasse 22 Wittenbach Schweiz.
- [76] Microdiamant AG Kreuzomgerstrasse 1 Lengwil Schweiz.
- [77] J. Wilks and E. Wilks. *Properties and Applications of Diamonds*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1991.
- [78] H. Opyrchal, K. Chin, E. Kohn, and W. Ebert. The optical characterization of boron-doped mpvcd diamond films. *Diamond and related Materials*, 6:940, 1997.
- [79] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. Poizat, and P. Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Phys. Rev. A*, 64(6):061802, 2001.
- [80] Y. Shen, T. Sweeney, and H. Wang. Zero-phonon linewidth of single nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 77:033201–1, 2008.
- [81] A. Ugur. Silicon vacancy defects in diamond as single photon source. Master's thesis, Technische Universität München, 2006.
- [82] P. Siyushev, V. Jacques, I. Aharonovich, F. Kaiser, T. Muller, L. Lombez, M. Atature, S. Castelletto, S. Prawer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Low temperature optical characterization of near infrared single photon emitter in nanodiamonds. *arXiv*, page 0909.2962, 2009.