

# **Wechselwirkung von NV-Zentren in Nanodiamanten mit plasmonischen Strukturen**

## **Diplomarbeit**

Humboldt-Universität zu Berlin  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I  
Institut für Physik

eingereicht von

Günter Kewes  
geb. am 13.11.1978 in Prüm

Gutachter:

Prof. Dr. Oliver Benson  
Dr. Stefan Kirstein

Berlin, Februar 2011



## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 20.02.2011

---

Günter Kewes



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin in der Arbeitsgruppe Nanooptik unter Betreuung von Dr. Thomas Aichele, Andreas Schell und Prof. Dr. Oliver Benson angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Einzelphotonen: statistische Eigenschaften, NV-Zentren und spontane Emission . . . . .	4
2.1.1 Photonenstatistik und $g^{(2)}$ -Funktion . . . . .	4
2.1.2 NV-Zentren in Nanodiamanten . . . . .	8
2.1.3 Modendichte . . . . .	11
2.2 Oberflächen-Plasmonen . . . . .	13
2.2.1 Allgemeine Eigenschaften von Plasmonen und optische Eigenschaften von Metallen . . . . .	13
2.2.2 Anregung von Plasmonen . . . . .	15
2.2.3 Plasmonentransport unterhalb des Beugungslimits . . . . .	16
2.2.4 Lokalisierte Plasmonen . . . . .	17
2.2.5 <i>Bowtie</i> -Nanoantennen . . . . .	19
2.3 Fluoreszenz eines Zwei- oder Drei-Niveau-Emitters unter gepulster und kontinuierlicher Anregung . . . . .	22
<b>3 Methoden</b>	<b>27</b>
3.1 Dunkelfeldmikroskop . . . . .	27
3.2 Konfokalmikroskop . . . . .	27
3.3 Lawinenfotodiode und Korrelator . . . . .	28
3.4 Rasterkraftmikroskop . . . . .	29
3.4.1 Messmodi des AFM . . . . .	30
3.4.2 Nanomanipulation mit dem AFM . . . . .	32
3.5 Gesamter Aufbau . . . . .	32
3.6 Probenmaterialien . . . . .	34
3.7 Software . . . . .	36

*Inhaltsverzeichnis*

<b>4 AFM-Nanomanipulation von Diamantnanopartikeln auf photonischen Strukturen</b>	<b>37</b>
4.1 Auswahl geeigneter NV-Zentren/ Pick'n'Place Technik . . . . .	37
4.2 Anwendung auf andere Experimente . . . . .	42
<b>5 Ortsaufgelöste Lebensdauer-Messung mit einem Diamant-Nanopartikel</b>	<b>44</b>
5.1 Lebensdauer-Messungen und Karten der Zerfallsraten . . . . .	44
5.2 Diskussion . . . . .	48
<b>6 Fluoreszenzverstärkung von NV-Zentren in der Nähe plasmonischer Strukturen</b>	<b>50</b>
6.1 Schmelzversuche . . . . .	50
6.2 Polarisations-Effekte . . . . .	51
6.3 Antibunching des NV-Zentrums in der Antenne . . . . .	55
6.4 Fluoreszenzverstärkung . . . . .	55
6.5 Diskussion . . . . .	58
<b>7 Zusammenfassung/ Ausblick</b>	<b>64</b>
<b>Danksagung</b>	<b>66</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>67</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>68</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>72</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>74</b>

# 1 Einleitung

Als Richard Feynman 1959 in seiner Rede "There's Plenty of Room at the Bottom" die Vision einer Nanotechnologie präsentierte, waren viele der heute selbstverständlichen Geräte wie das Rastertunnelmikroskop oder die magneto-optische Falle noch gar nicht erfunden. Seine Rede beflügelt damals wie heute die Phantasie und lässt Wissenschaftler von einer leistungsstarken, hocheffizienten sowie energie- und ressourcenschonenden Technologie träumen. Viele Zweige der Naturwissenschaften, besonders in der Physik, arbeiten an unterschiedlichen Ansätzen, die faszinierenden Eigenschaften, die auf der Nanometerskala sichtbar werden, gewinnbringend in Technologie und neue Erkenntnisse umzusetzen.

Die Kontrolle und das Verständnis von Licht-Materie-Wechselwirkungen bis zum Einzlemitter- und Einzelphotonenniveau werden vor allem in den Bereichen Photonik, Nanooptik, Plasmonik und Quantenoptik vorangetrieben. In dieser Arbeit wird die Interaktion von speziellen Einzelphotonenemittoren, isolierten Stickstoff-Fehlstellen-Zentren (auch NV-Zentren für Nitrogen-Vacancy) in Nanodiamanten, mit plasmonischen Strukturen untersucht. Zum einen geht es darum, das Potential der NV-Zentren für den Einsatz als Sonden zur Oberflächenanalysen zu testen und zum anderen wird untersucht, ob eine Steigerung der Einzelphotonenemission solcher NV-Zentren durch optische Antennen möglich ist.

Die Fähigkeit, mit hohen Auflösungen Strukturen abbilden zu können, ist in der Nanotechnologie ganz allgemein unverzichtbar. Speziell bei Nahfeldeffekten, die in wenigen hundert Nanometern Entfernung von Oberflächen abklingen, werden kleine Sonden benötigt. Nanodiamanten mit einzelnen NV-Zentren führen in den Gebieten zu neuen Entwicklungen, in denen hochauflöste Abtastungen von magnetischen und elektrischen Feldern an Oberflächen benötigt werden. Dazu werden Nanodiamanten entweder, wie in dieser Arbeit, durch Nanomanipulationstechniken an gewünschte Positionen gebracht [53], oder an der Spitze eines Rasterkraftmikroskops (AFM) oder eines optischen Rasternahfeldmikroskops (SNOM) [13] befestigt. Der Spin des NV-Zentrums kann mit einzelnen Spins an der zu untersuchenden Oberfläche wechselwirken und diese Wechselwirkung wird über Änderungen der Elektron-Spin-Resonanz detektiert [14]. Gleichzeitig sind Messungen zur lokalen optischen Zustands- oder Modendichte (LDOS) über die Variation der Lebensdauer des NV-Zentrums möglich. Dies ist der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz.

## 1 Einleitung

Für mögliche zukünftige Anwendungen wie den Quantencomputer [16], die Quantenkryptographie [24] oder in der Quantenmetrologie, sind Einzelphotonen von entscheidender Bedeutung. Im Bereich der Quantencomputer gibt es hohe Ansprüche an die Effizienz der Einzelphotonenerzeugung und -absorption, denn die Photonen sollen als Überträger von Quanteninformationen, als sogenannte fliegende Qubits, dienen, die mehrere stationäre Qubits miteinander verbinden. Die Realisierung von stationären Qubits, unter anderem durch NV-Zentren, wird intensiv erforscht [47]. In der Quantenkryptographie ist man im Hinblick auf hohe Datenübertragungsraten auf der Suche nach Einzelphotonenquellen mit möglichst hoher Emissionsrate. Bloßes Abschwächen einer gewöhnlichen Laserquelle wird zwar erfolgreich für die ersten kommerziellen Quantenkryptographiegeräte eingesetzt (z.B. Firma Id Quantique), da aber immer auch mehrere Photonen zur gleichen Zeit auftreten können, sind diese Systeme angreifbar [40] und müssen durch erweiterte Sicherheitsprotokolle wie dem sogenannten decoy-state-Protokoll [39] geschützt werden. Diese Sicherheitslücke wäre beim Einsatz von Einzelphotonen nicht gegeben. In der Quantenmetrologie geht es um die Verbesserung der Messpräzision auf mehreren Gebieten. Einzelphotonen könnten unter anderem dazu genutzt werden, eine genauere Definition der SI-Einheit der Lichtstärke Candela zu entwickeln [11].

Aufgrund dieser vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Einzelphotonen wird an verschiedenen Einzelphotonenquellen wie den aus Halbleitern hergestellten Quantenpunkten [2], einzelnen in magneto-optischen Fallen gefangenen Atomen [36], Molekülen [45] und Farbzentren in Festkörpern wie dem NV-Zentrum in Diamant [9] geforscht. Dabei hat jede dieser Quellen Vor- und Nachteile: Während beispielsweise Quantenpunkte meist auf wenige Kelvin gekühlt werden müssen, wird beim NV-Zentrum versucht, die eher geringe Photonenausbeute zu steigern. Das kann durch Kontrolle der Modendichte oder eine hohe Einsammeleffizienz erreicht werden. Dazu werden Nanodiamanten mit NV-Zentrum zum Beispiel mit optischen Resonatoren kombiniert [58] oder auf Festkörperimmersionslinsen platziert [52].

In dieser Arbeit wird der Effekt hoher Modendichte nahe der Oberfläche von plasmonischen Strukturen [23] dazu benutzt, die Emission eines NV-Zentrums in einem Nanodiamanten zu erhöhen. Die untersuchte Konfiguration der sogenannten *Bowtie*-Antenne besteht aus zwei sich gegenüberstehenden Dreiecken, wobei eine Feldüberhöhung und eine hohe Modendichte in der Mitte der Antenne aus der Kopplung der plasmonischen Anregungen in den einzelnen Dreiecken resultieren [21].

In dieser Diplomarbeit werden zunächst im Kapitel 2 einige grundlegende Eigenschaften von Einzelphotonen, das hier untersuchte NV-Zentrum in Nanodiamanten und der Zusammenhang von Emissionrate und Modendichte besprochen. Im Anschluss geht es um Oberflächenplasmonen und deren Bedeutung für optische Antennen wie die

## *1 Einleitung*

in dieser Arbeit untersuchten *Bowtie*-Antennen. Anschließend wird ein Ratenmodell basierend auf einem Drei- bzw. Zweiniveau-System, ähnlich dem NV-Zentrum, präsentiert, das die Fluoreszenz bei gepulster und kontinuierlicher Anregung beschreibt. Im folgenden Kapitel werden die eingesetzten Methoden, z.B. die Rasterkraftmikroskopie und die Probenmaterialien vorgestellt. In Kapitel 4 wird die Nanomanipulationsmethode mittels AFM erläutert und konkrete Ergebnisse ihrer Anwendung auf verschiedene Experimente vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der Experimente zum Einsatz von NV-Zentren in Nanodiamanten als Sonde des elektromagnetischen Nahfelds durch Lebensdauer-Messungen gezeigt und diskutiert. Kapitel 6 beinhaltet die Beschreibung verschiedener Experimente zur Fluoreszenz eines NV-Zentrums in einem Nanodiamanten bei Kombination mit einer *Bowtie*-Nanoantenne. Beispielsweise werden Polarisationseffekte, die Einzelphotonenstatistik aber auch eine mögliche Fluoreszenzverstärkung untersucht. In einem abschließenden Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf denkbare Ausbaumöglichkeiten gegeben.

## 2 Grundlagen

In der Einleitung wurde die Bedeutung von Einzelphotonenquellen in der Forschung aufgezeigt. In diesem Kapitel werden daher zunächst grundlegende statistische Eigenschaften von Einzelphotonenquellen und der experimentelle Nachweis von Einzelphotonen behandelt. Anschließend werden die speziellen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Einzelphotonenquelle, dem NV-Zentrum in Nanodiamanten, thematisiert und kurz der Einfluss der Modendichte auf die Fluoreszenzrate von Einzelphotonenemittern diskutiert. Es folgt ein Abschnitt über Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPPs), ihre allgemeinen Eigenschaften, Möglichkeiten der Anregung, den Transport und ihre Lokalisierung in Nanopartikeln. Die gewonnenen Erkenntnisse werden dann auf Nanoantennen übertragen, insbesondere auf die *Bowtie*-Antenne.

Abschließend wird ein Ratenmodell zur theoretischen Beschreibung der Fluoreszenz von Emittoren unter gepulster oder kontinuierlicher Anregung präsentiert. Darin werden Emitter berücksichtigt, die sich als Zwei- oder Drei-Niveau-System auffassen lassen, wie das untersuchte NV-Zentrum in Nanodiamanten.

### 2.1 Einzelphotonen: statistische Eigenschaften, NV-Zentren und spontane Emission

#### 2.1.1 Photonenstatistik und $g^{(2)}$ -Funktion

Die Kohärenzfunktionen n-ter Ordnung beschreiben die Korrelation zwischen optischen Signalen. Die klassische, stationäre Kohärenzfunktion [57] erster Ordnung ist definiert durch

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E(t + \tau) \rangle}{\langle |E(t)|^2 \rangle}, \quad (2.1)$$

wobei die durch die spitzen Klammern symbolisierte Mittelung über die Zeit  $t$  erfolgt und  $E$  die klassische elektrische Feldamplitude ist. Daraus folgt, dass die Kohärenzfunktion eine Funktion des elektrischen Felds mit zeitlichem Abstand  $\tau$  ist.

Die Kohärenzfunktion erster Ordnung  $g^{(1)}(\tau)$  ist außerdem die Fouriertransformierte der spektralen Verteilung der Lichtquelle. Das macht ihre Bedeutung deutlicher: Für spektral breite Lichtquellen ist  $g^{(1)}(\tau)$  nur für kleine  $\tau$  ungleich Null, denn kohärentes Verhalten ist nur auf sehr kleinen Zeitskalen erkennbar.

## 2 Grundlagen

Die Kohärenzfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\tau)$  mit

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle |E^*(t)E(t)|^2 \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (2.2)$$

wobei  $I$  die Intensität des Lichts ist, gibt Auskunft über andere Aspekte der Lichtquelle. Hier werden die Intensitäten korreliert. Aufgrund der Proportionalität von Intensität und Photonenzahl können Aussagen über die Photonenstatistik des Lichts gemacht werden. So kann das Licht einer Quelle mit sich selbst korreliert (autokorriktiert) werden, um eine Einzelphotonenquelle zu identifizieren.

Mithilfe der Cauchy-Schwartzschen Ungleichung kann man für klassische Felder zeigen, dass für  $\tau = 0$

$$g^{(2)}(0) \geq 1 \quad (2.3)$$

sowie

$$g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0) \quad (2.4)$$

gilt.  $g^{(2)}(0)$  kann folglich nur Werte größer oder gleich eins annehmen. Des Weiteren ist ein Ansteigen für größere  $\tau$  nicht möglich. Abbildung 2.1 zeigt typische  $g^{(2)}$ -Verläufe für klassisches Licht. Mit dem Zusammenhang  $g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2$  wird der Verlauf

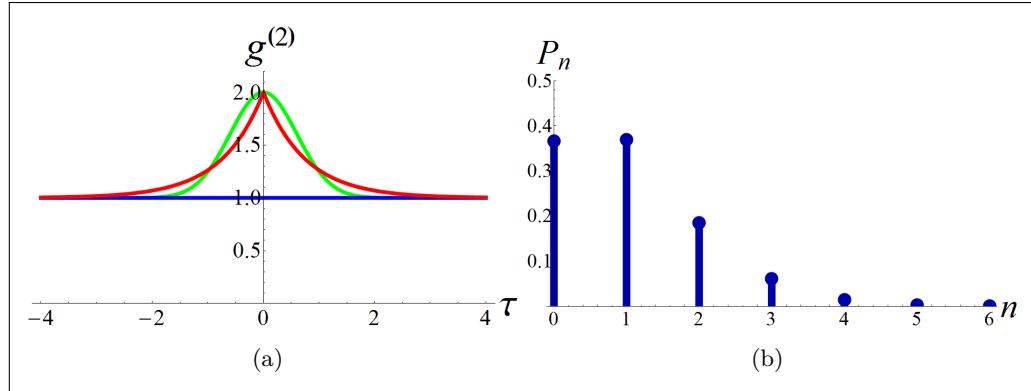


Abbildung 2.1: (a)  $g^{(2)}$ -Funktion gegen  $\tau$ . Blaue Kurve: kohärente Laserquelle mit nur einer Frequenz, rote Kurve: chaotische Lorentz-Lichtquelle (Stoßverbreiterung), grüne Kurve: chaotische Gauß-Lichtquelle (Doppler-Verbreiterung), (b) Poisson-Verteilung der Photonenzahl.

und die Breite der Kurven klar, denn wieder geht die  $g^{(1)}$ -Funktion (und somit die spektralen Eigenschaften) in die Gleichung mit ein. Eine ideale monofrequente Laserquelle würde z.B. zu einer konstanten  $g^{(2)}$ -Funktion führen.

Bis zu diesem Schritt basiert die gezeigte Theorie der Kohärenzfunktionen auf der klassischen Beschreibung des elektrischen Feldes. Im Rahmen der Quantisierung des

elektromagnetischen Feldes wird die Definition der  $g^{(2)}$ -Funktion angepasst: Das elektrische Feld  $E$  wird durch einen Operator wie folgt ersetzt:  $E^* \rightarrow \hat{E} = \hat{E}^- + \hat{E}^+$ , wobei

$$\hat{E}^- = -i \left( \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \hat{a} e^{-i(kz-wt)} \quad (2.5)$$

und

$$\hat{E}^+ = i \left( \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \hat{a}^\dagger e^{i(kz-wt)} \quad (2.6)$$

gilt, mit dem Plankschen Wirkungsquantum  $h = 2\pi\hbar$ , der Kreisfrequenz  $\omega$ , der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  und dem Volumen  $V$  sowie der Wellenzahl  $k$  und der Koordinate  $z$ .  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. So gelangt man schließlich zu folgender auf die Quantenmechanik erweiterte Definition für die  $g^{(2)}$ -Funktion:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}^\dagger(t+\tau) \hat{a}(t+\tau) \hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \rangle^2}. \quad (2.7)$$

Mit Hilfe der Vertauschungsrelation von  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  lässt sich nun zeigen, dass  $g^{(2)}(\tau)$  für  $\tau = 0$  insbesondere für Fock-Zustände (Zustände definierter Teilchenzahl [57]) kleiner als eins ist und für Einzelphotonen sogar auf 0 sinkt, was als Antibunching-Effekt bekannt ist. Ein reiner Fock-Zustand  $|n\rangle$  wird vom Vernichtungsoperators  $\hat{a}$  um eins erniedrigt:  $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ . Daraus folgt mit Gleichung (2.7) für  $\tau = 0$ :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} | n \rangle}{\langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle^2} = \frac{n(n-1)}{n^2} = 1 - \frac{1}{n}. \quad (2.8)$$

Da im Experiment wegen der spektralen Breite vieler Quellen fast nie reine Fock-Zustände vorkommen, spricht man von Teilchenzahlzuständen, für die das gleiche Verhalten der  $g^{(2)}$ -Funktion gezeigt werden kann. Abbildung 2.2 zeigt einen möglichen  $g^{(2)}$ -Verlauf für eine Einzelphotonenquelle. Die Breite des sogenannten *Dips* um  $\tau = 0$  hängt von der Zerfalls- und der Anregungsrate des Emitters ab. Bei gepulster Anregung erwartet man ein Histogramm wie es in Abbildung 2.3 skizziert ist. Eine anschauliche Erklärung für das Antibunching ist, dass die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons unmittelbar nach einer zuvor erfolgten Emission reduziert ist, da erst wieder eine neue Anregung erfolgen muss.

Bei  $g^{(2)}$ -Funktionswerten  $> 1$  spricht man auch von super-Poissonscher Statistik oder von Bunching, bei  $g^{(2)}$ -Funktionswerten  $< 1$  von sub-Poissonscher Statistik oder Antibunching. Ihre Benennung begründet sich in den Abweichungen von der einfachen Annahme, die Emissionsprozesse seien voneinander unabhängige Ereignisse. Solche Ereignisse würden zu einer Poisson-Verteilung für die Photonenzahl pro Zeit führen. Zur Verdeutlichung des Unterschieds eines Fock-Zustands zu einer idealen Poisson-

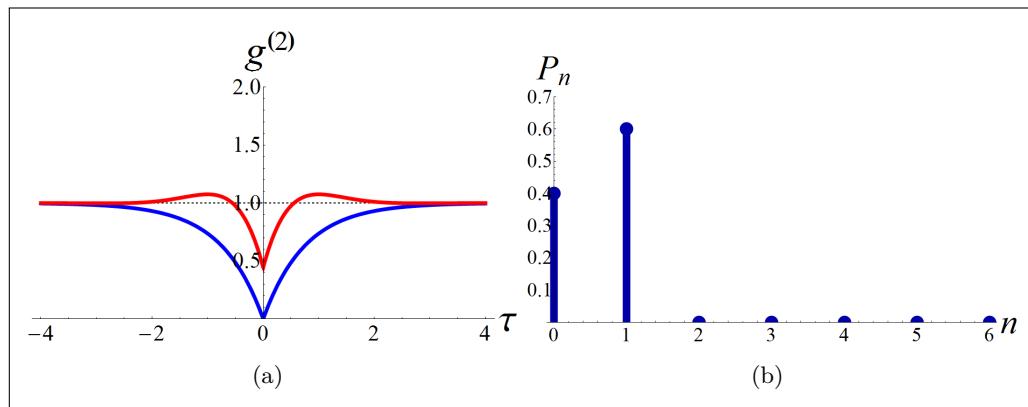


Abbildung 2.2: (a) blau:  $g^{(2)}$ -Funktion gegen  $\tau$  für eine ideale Einzelphotonenquelle, rot: realistischere Kurve wie bei einem NV-Zentrum (b) zugehörige Photonenstatistik.

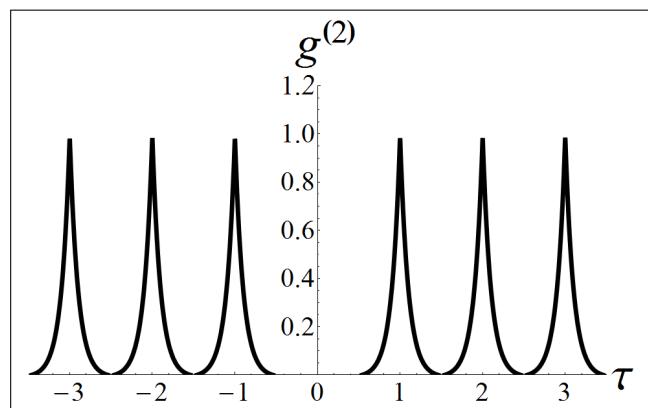


Abbildung 2.3: Skizze der  $g^{(2)}$ -Funktion eines Einzelphotonenemitters bei gepulster Anregung, anstatt eines *Dips* fehlt der *Peak* bei  $\tau = 0$ .

Verteilung der Photonen wie bei einem kohärenten Zustand  $|\alpha\rangle$ , wird die  $g^{(2)}$ -Funktion hier explizit für  $|\alpha\rangle$  berechnet: Der kohärente Zustand  $|\alpha\rangle$  ist der Eigenzustand des Ver- nichtungsoperators ( $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ ). Daraus folgt mit Gleichung (2.7) für  $\tau = 0$ :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|\alpha\rangle}{\langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle^2} = \frac{|\alpha^2|^2}{|\alpha^2|^2} = 1. \quad (2.9)$$

Experimentiert man mit Quantenpunkten, NV-Zentren oder Einzelmolekülen, will man zumeist explizit nachweisen, dass es sich bei diesen um Einzelphotonenquellen handelt [3]. Die übliche Nachweismethode ist eine Messung der  $g^{(2)}$ -Funktion mit Hilfe der Hanbury Brown-Twiss Anordnung (HBT) (Abbildung 2.4) [27]. Eine einfache Variante des HBT besteht aus zwei Photodetektoren und einem Korrelator (Kapitel 3.3), der die Signale auf Koinzidenzen untersucht. Die Totzeiten von Photodetektoren machen es notwendig eine Hanbury Brown-Twiss-Anordnung anstelle eines einzelnen Detektors zu verwenden, um Ereignisse mit kurzen Zeitdifferenzen  $\tau$  messen zu können. Im Expe-

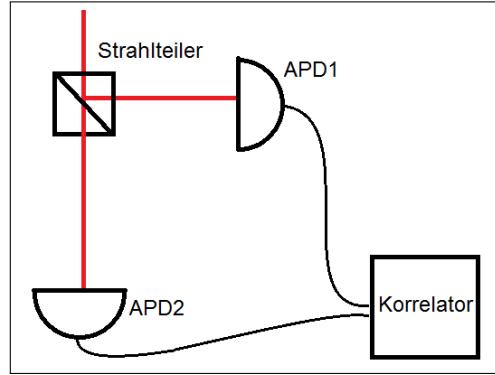


Abbildung 2.4: Schema eines Hanbury Brown-Twiss-Aufbaus (HBT) für Autokorrelations-Messungen.

riment werden exakt auf 0 sinkende  $g^{(2)}$ -Funktionen nie beobachtet: Photodetektoren zeigen stets Dunkelrauschen durch die nicht perfekten elektronischen Komponenten und Schrotrauschen durch Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes, zudem müssen Streu- und Hintergrundlicht berücksichtigt werden.

### 2.1.2 NV-Zentren in Nanodiamanten

In dieser Arbeit werden NV-Zentren in Nanodiamanten als Einzelphotonenquelle benutzt. Sie zeichnen sich durch ihre Kontrollierbarkeit mit Nanomanipulationstechniken aus. Degradierungsprozesse, wie man sie von Molekülen kennt (*Bleaching*) oder das zwischenzeitliche Wechseln in Dunkelzustände (*Blinking*) [7] [59] können bei ihnen durch

## 2 Grundlagen

die extrem hohe, erreichbare Materialreinheit der Diamantmatrix stark reduziert und sogar ganz eliminiert werden. Außerdem bleibt der Einzelphotonencharakter der Quelle bei Raumtemperatur erhalten. Nicht zuletzt ist der adressierbare Spin mit hohen Kohärenzzeiten zu nennen, der als vielversprechender Kandidat für Quantencomputing-Anwendungen [19] gilt. In [41] wurde der Spin des NV-Zentrums als Sonde für präzise Magnetfeld-Messungen eingesetzt. Die Anwendbarkeit des NV-Zentrums in Nanodiamanten als Sonde des elektromagnetischen Nahfelds wird im Kapitel 5 diskutiert. Ein Nachteil von NV-Zentren ist das vergleichsweise breite Emissionsspektrum, das die Photonen z.B. ungeeignet für Experimente macht, bei denen lange Kohärenzzeiten benötigt werden.

Das NV-Zentrum ist ein spezieller Gitterdefekt in der Zinkblendestruktur von Diamanten, ein sogenanntes Farbzentrum. Mit Stickstoff verunreinigter Diamant bildet aus energetischen Gründen das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (kurz NV für Nitrogen-Vacancy) aus (Abbildung 2.5). Im einem vereinfachten Bild stellt sich die Situation so dar: Das mit fünf Valenzelektronen ausgestattete Stickstoffatom hat in dieser Konfiguration nur drei nächste Nachbarn, so bleiben zwei Valenzelektronen ungebunden. Den drei nächsten Nachbarn der Fehlstelle fehlen ebenfalls Bindungspartner, was insgesamt fünf offene Bindungen ergibt. Man spricht vom  $\text{NV}^0$ -Zentrum. Zudem kann noch ein weiteres Elektron in dieser Fehlstelle eingefangen werden und es entsteht das negativ geladene  $\text{NV}^-$ -Zentrum. Im folgenden wird in dieser Arbeit immer das  $\text{NV}^-$ -Zentrum gemeint sein, wenn vom NV-Zentrum gesprochen wird. Es liegt also ein komplexes System aus fünf bis sechs Elektronen im NV-Zentrum vor, welches diskrete Niveaus ausbildet (Abbildung 2.6), die ähnlich wie bei einem Atom die Absorption und Emission einzelner Photonen erlauben. Die Energieniveaus des NV-Zentrums liegen in der Bandlücke des Diamanten. Das Niveauschema besteht aus zwei Triplettzuständen ( ${}^3E$  und  ${}^3A$ ) und einem Singulettzustand ( ${}^1A$ ). Der Singulettzustand wird nichtstrahlend vom angeregten Zustand  ${}^3E$  aus bevölkert und kann anschließend wegen der Auswahlregeln nur in den mit  $m_z$  gekennzeichneten Spinunterzustand von  ${}^3A$  übergehen. Über diesen Kanal wird also bevorzugt  $m_z$  besetzt, was zu einer Spinpolarisierung genutzt werden kann [5]. Der Übergang zwischen den Spinunterzuständen  $m_{x,y}$  und  $m_z$  des Grundzustands kann mit Mikrowellen einer Frequenz von 2,87 GHz kontrolliert werden und eröffnet die Möglichkeit, den Spin des NV-Zentrums für quantenmechanische Experimente zu nutzen. Beim strahlenden Übergang zwischen den Niveaus  ${}^3E$  und  ${}^3A$ , die einen energetischen Abstand von 1,945 eV (637 nm) haben, findet die Einzelphotonenemission statt. Im Spektrum eines NV-Zentrums (Abbildung 2.6) wird dieser Übergang als Null-Phononen-Linie bezeichnet. Angeregt wird das System meist mit grünem Lasern in oberhalb des  ${}^3E$ -Zustands dicht liegende Niveaus. Von diesen relaxiert das System innerhalb weniger Pikosekunden wieder in den angeregten  ${}^3E$ -Zustand.

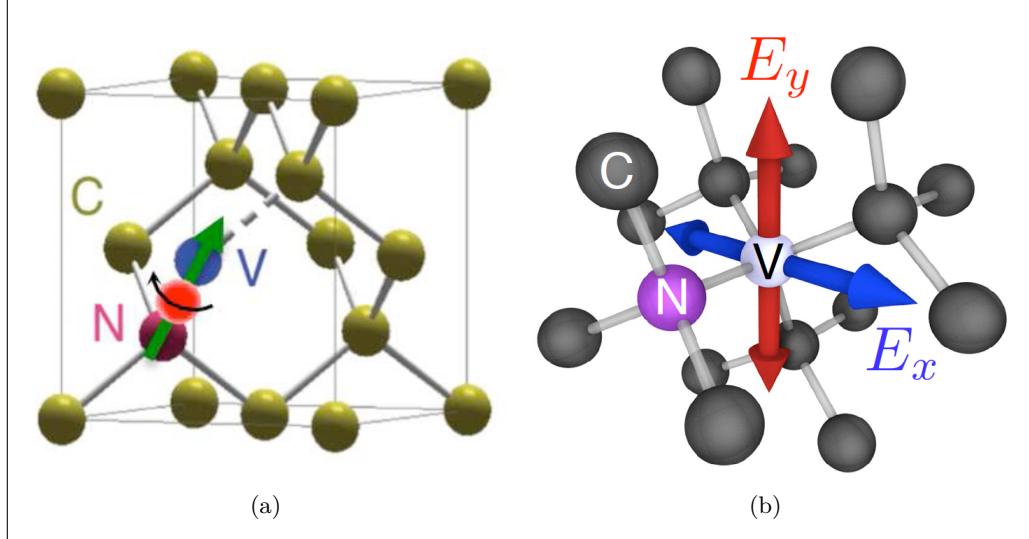


Abbildung 2.5: (a) NV-Zentrum aus Stickstoff-Atom (rot) und Fehlstelle (blau) im Kohlenstoffgitter (gelb) eines Diamanten, Pfeile symbolisieren den Spin des NV-Zentrums [38], (b) NV-Zentrum mit zwei unabhängigen Dipolmomenten orthogonal zur Symmetrieachse des NV-Zentrums [32].

Ein NV-Spektrum ist deutlich breiter, als das Niveau-Schema vermuten lässt, da bei den Übergängen auch Phononen beteiligt sein können und so längere Wellenlängen im Spektrum auftreten (Phononenseitenband). Da die Besetzungswahrscheinlichkeit der Phononenzustände für tiefere Temperaturen abnimmt, können die Seitenbänder im Kryostat reduziert werden. Bei Antibunching-Messungen eines NV-Zentrums sieht man den typischen *Dip* um  $\tau = 0$ , dessen Breite hauptsächlich von der Lebensdauer des angeregten NV-Zustands  $^3E$  abhängt. Sie liegt bei NV-Zentren in makroskopisch großen Diamanten (*Bulk-Diamant*) bei etwa 12 ns und kann bei Nanodiamanten in der Größenordnung von wenigen 10 nm bis auf über 40 ns anwachsen. Des Weiteren erkennt man in der Antibunching-Messkurve ein Bunchingverhalten: Der Kurvenverlauf steigt vom *Dip* aus nicht langsam auf Eins, sondern übersteigt sie und kehrt erst für größere  $\tau$  wieder zur Eins zurück (Abbildung 2.2). Dieses Verhalten wird durch das metastabile Niveau  $^1A$  verursacht [6].

Da der Singulettzustand metastabil ist, also mit geringerer Wahrscheinlichkeit als die anderen Zustände be- und entvölkert wird, kann man das NV-Zentrum in erster Näherung als Zwei-Niveau-System betrachten. Der strahlende Übergang vom angeregten in den Grundzustand ist ein Dipolübergang. Dabei existieren im NV-Zentrum zwei zueinander orthogonale Dipolmomente, der Übergang kann also in Bezug auf die Abstrahlcharakteristik und die Polarisation als eine Kombination zweier Dipolübergänge beschrieben werden. Die beiden unabhängigen Dipolmomente sind ihrerseits orthogo-

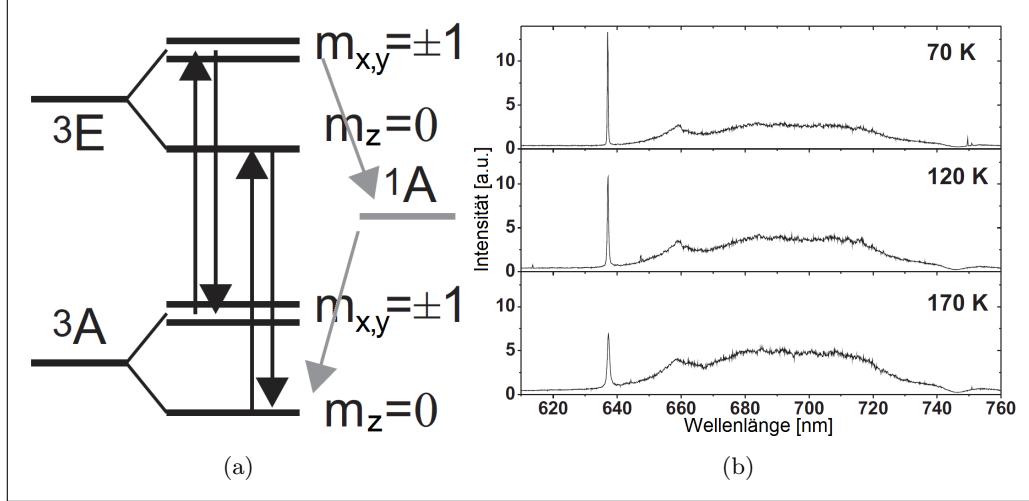


Abbildung 2.6: (a) Niveau-Schema eines NV-Zentrums in Diamant, Pfeile zeigen die erlaubten (spinnerhaltenden) Übergänge [41] (b) Spektrum der NV-Zentrum-Fluoreszenz für drei verschiedene Temperaturen. Deutlich zu erkennen ist die Null-Phononen-Linie bei 637 nm [1]

nal zur Symmetrieebene des NV-Zentrums ausgerichtet [32] entlang der Spin des NV-Zentrums orientiert ist [38] (Abbildung 2.5).

Während die Erzeugung von NV-Zentren in *Bulk*-Diamanten mit Ionenbeschuss gut kontrollierbar ist [43], führt die Produktion des Diamantenpulvers immer zu leichten Unterschieden, was die Form der Nanodiamanten und die genaue Position des NV-Zentrums im Nanodiamanten angeht. Damit gehen stets leichte Unterschiede der optischen Eigenschaften. Hinzu kommt der Einfluss der Oberfläche, der naturgemäß bei sehr kleinen Nanodiamanten zunehmend die optischen Eigenschaften beeinflusst, und zwar meist negativ durch das Verursachen von *Blinking* und spektraler Diffusion.

### 2.1.3 Modendichte

Bei der Arbeit mit Einzelphotonenquellen ist eine möglichst hohe Photonenausbeute erwünscht. Fortschritte könnten beispielsweise im Hinblick auf kürzere Messzeiten in Experimenten oder auf hohe Übertragungsraten in der Quantenkryptographie erzielt werden. Zu diesem Ziel kann eine Erhöhung der Emissionsrate aber auch eine effizientere Einsammlung der Photonen beitragen. Bei Überlegungen zur Erhöhung der Emission werden häufig die Emittoren als Dipole betrachtet und zur Berechnung der Emissionsrate von Fermis Goldener Regel (2.10)

$$\Gamma_{e \rightarrow g} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\omega, r, \vec{e}_d) | \langle e | \vec{\mu} \vec{E} | g \rangle |^2 \quad (2.10)$$

## 2 Grundlagen

Gebrauch gemacht, wobei  $\Gamma_{e \rightarrow g}$  die Übergangsrate eines Systems vom Zustand  $|e\rangle$  (meist angeregter Zustand) in den Zustand  $|g\rangle$  (meist Grundzustand) beschreibt. Durch  $\langle e | \vec{\mu} \vec{E} | g \rangle$  wird das Übergangsmatrixelement für die Zustände  $|e\rangle$  und  $|g\rangle$  dargestellt.  $\rho(\omega, r, \vec{e}_d)$  beschreibt die lokale Modendichte, auch optische Zustandsdichte genannt (hier abhängig von der Frequenz  $\omega$ , dem Ort  $r$  und der Ausrichtung des Dipols  $\vec{e}_d$ ). Will man den Emissionsprozess beschleunigen, also die Rate  $\Gamma_{e \rightarrow g}$  steigern, ist dies über die Manipulation der Modendichte möglich. Diese ist nur von Umgebungsparametern abhängig, wie dem Brechungsindex der Umgebungsmaterialien und insbesondere von der speziellen Anordnung der Umgebung: Resonatoren oder Plasmonische Strukturen können die Modendichte um mehrere Größenordnungen erhöhen. Die theoretische Berechnung der Modendichte ist meist jedoch sehr aufwendig und nur für einige einfache Systeme, z.B. mit Hilfe der Greenschen Funktion durchführbar. Dabei besteht folgender Zusammenhang zwischen Modendichte und Greenscher Funktion [48]:

$$\rho(\omega, r, \vec{e}_d) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left( \vec{e}_d^T \text{Im}(\mathbf{G}(r, r, \omega)) \vec{e}_d \right), \quad (2.11)$$

wobei  $\text{Im}(\mathbf{G}(r, r, \omega))$  der Imaginärteil der Greenschen dyadischen Funktion ist, welcher insbesondere auch verlustbehaftete Medien berücksichtigt. An diesem Zusammenhang wird deutlich, dass die Beschreibung durch die lokale Modendichte nicht unterscheidet, ob die spontan emittierte Strahlung ins Fernfeld abgestrahlt wird, oder ob sie z.B. in Umgebungsmaterialien durch ohmsche Widerstände, durch sogenannte nicht-strahlende Prozesse, verloren geht (*Quenching*) [34]. Aus einer erhöhten Modendichte lässt sich demnach nicht schließen, ob eine effizientere Lichtquelle aus ihr resultiert. Die Emissionsrate  $\Gamma$  setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen:

$$\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{quench}, \quad (2.12)$$

wobei  $\Gamma_{rad}$  für die abgestrahlte Emissionsrate und  $\Gamma_{quench}$  für die *gequenchede* bzw. nicht-strahlende Emissionsrate steht. Für einen Emitter im Vakuum lässt sich die Emissionsrate  $\Gamma_{frei}$  analytisch herleiten:

$$\Gamma_{frei} = \frac{\omega^3 |\mu_{eg}|^2 N}{3\pi\epsilon_0\hbar c_0^3}, \quad (2.13)$$

mit dem Betrag des Dipolmoments  $|\mu_{eg}|$ , der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$  und dem Brechungsindex  $N$ . Das Verhältnis einer Emissionsrate  $\Gamma$  zur Emissionsrate im Vakuum  $\Gamma_{frei}$  wird auch als Verstärkung  $V$  bezeichnet:

$$V = \frac{\Gamma}{\Gamma_{frei}}, \quad (2.14)$$

welche für Resonatoren äquivalent zum sogenannten Purcell-Faktor ist. Für plasmonische Resonanzen in Metallpartikeln ist der Begriff des Purcell-Faktors jedoch weitgehend ungeeignet [34], weshalb man von Purcell-ähnlichen Effekten spricht.

## 2.2 Oberflächen-Plasmonen

### 2.2.1 Allgemeine Eigenschaften von Plasmonen und optische Eigenschaften von Metallen

Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (Surface Plasmon Polaritons oder kurz SPPs) sind elementare Anregungen an den Grenzflächen zwischen Metall und Dielektrikum. Auf der Metallseite bestehen sie aus kollektiven Elektronengasdichteschwingungen und im Dielektrikum aus elektromagnetischen Oszillationen. Wie in der Literatur üblich werden auch in dieser Arbeit die Begriffe Polariton und Oberfläche weggelassen, stattdessen wird nur von Plasmonen gesprochen. Um etwas über die Eigenschaften dieser Anregungen zu erfahren, kann man die analytische Herleitung betrachten [48].

Den Ausgangspunkt hierfür liefert die homogene Wellengleichung (2.15), die aus den Maxwellgleichungen folgt:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{w^2}{c^2} \epsilon(\vec{r}, \omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (2.15)$$

mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$ , der Kreisfrequenz  $\omega$ , dem Ort  $\vec{r}$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Es wird nach einer Lösung gesucht, die an die Grenzfläche zwischen zwei Halbräumen gebunden ist. Unter Beachtung der Stetigkeitsbedingungen für Grenzflächen findet man folgende Lösung (siehe auch Abbildung 2.7):

$$\vec{E}(r, t) = \vec{E}_0 e^{i(k_x x - \omega t)} e^{-k_z z} \quad (2.16)$$

Da man an nichtstrahlenden, also an der Oberfläche gebundenen Lösungen interessiert ist, müssen die Wellenvektorkomponenten senkrecht zur Oberfläche  $k_z$  real sein, damit das elektromagnetische Feld exponentiell in diese Bereiche abklingt. Außerdem findet man heraus, dass die einzigen Lösungen TM-Moden sind und dass die Relation

$$\epsilon_1(r, \omega) \cdot \epsilon_2(r, \omega) < 0 \quad (2.17)$$

gelten muss. Sie ist erfüllt, wenn die Realteile der dielektrischen Permeabilitäten verschiedene Vorzeichen haben, was für die Kombination Metall und Dielektrikum in der

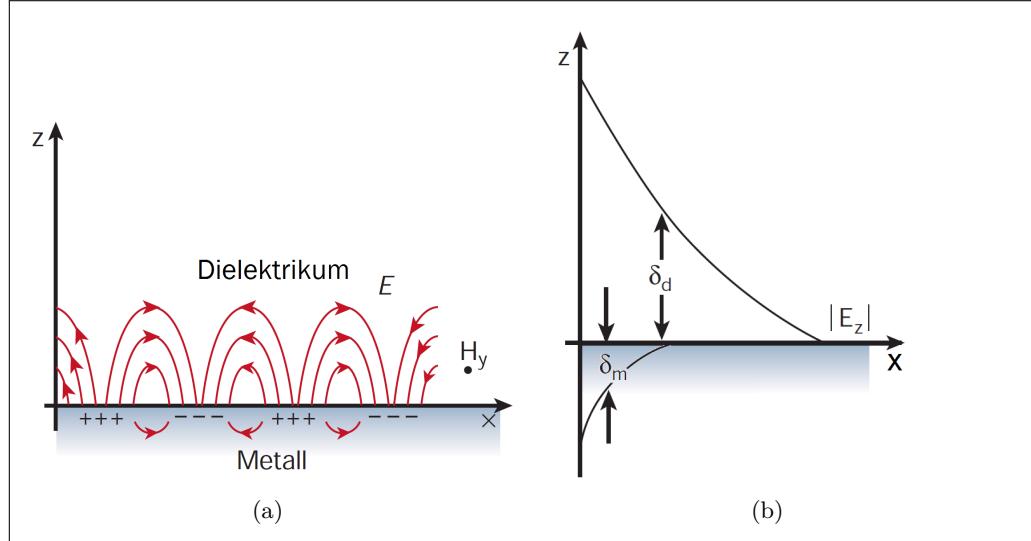


Abbildung 2.7: (a) Skizze einer plasmonischen Anregung: elektromagnetisches Feld im Dielektrikum und Dichteschwingung des Elektronengases im Metall (b) Skizze der Feldstärke mit evaneszentem Charakter senkrecht zur Oberfläche und der Eindringtiefen  $\delta_m$  und  $\delta_d$  ins Metall bzw. ins Dielektrikum [4].

Regel erfüllt ist. Die Lösung der Wellengleichung liefert die Dispersionsrelation

$$k_{spp}(\omega) = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}}, \quad (2.18)$$

mit der Wellenzahl für Plasmonen  $k_{spp}$  und für Licht in Vakuum  $k_0$ , die in Abbildung 2.8 gezeigt ist.

Aufgrund des elektrischen Widerstands von Metallen und der damit einhergehenden Dämpfung ist die Reichweite von Oberflächenplasmonen begrenzt. Typische Reichweiten für Plasmonen bei 600 nm Wellenlänge für eine Silber-Luft-Grenzfläche liegen bei etwa 60  $\mu\text{m}$ , bei einer Eindringtiefe des Plasmons ins Metall von etwa 20 nm und ins Dielektrikum von etwa 200 nm. Die Reichweite ist umso geringer, je höher der Impuls bzw. kürzer die Wellenlänge ist (Abbildung 2.8). Mathematisch bedeutet die Dämpfung, dass die dielektrische Funktion des Metalls eine komplexe Größe ist. Um Verluste bei plasmonischen Strukturen klein zu halten, ist man auf möglichst gut leitende Metalle wie Gold und Silber angewiesen.

Im Hinblick auf eine exakte Beschreibung von Plasmonen ist das Verständnis der dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien wichtig. Während Dielektrika gut durch eine dielektrische Konstante im betrachteten Frequenzbereich beschrieben werden, ist eine adäquate Beschreibung der Metalle schwieriger. Ein wichtiges Modell, wel-

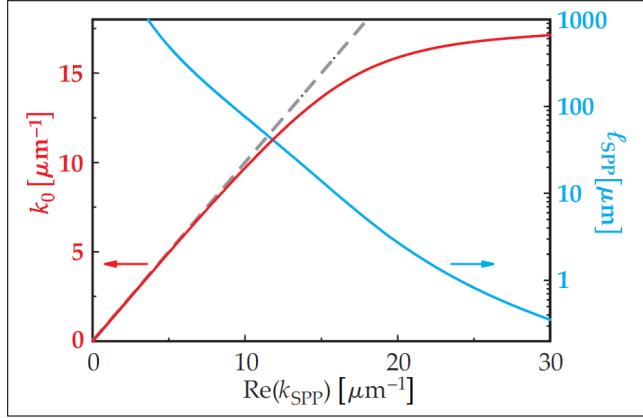


Abbildung 2.8: rote Kurve: Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen an einer ebenen Grenzfläche ( $k_0$  gegen  $k_{spp}$ ), blaue Kurve: Reichweite der Plasmonen  $l_{spp}$  als Funktion des Wellenvektors  $k_{spp}$ , schwarze gestrichelte Gerade: Lichtlinie (Dispersionsrelation von Licht in Vakuum) [20]

ches viele plasmonische Effekte qualitativ richtig beschreibt, ist das Drude-Modell. Da es die elektrischen Eigenschaften der Metalle mit dem Modell eines freien Elektronengases beschreibt, wird es auch Plasma-Modell genannt. Ausgehend von der einfachen Bewegungsgleichung [42]

$$m^* \ddot{x} + \frac{1}{\tau} m^* \dot{x} = -e E_0 e^{i\omega t} \quad (2.19)$$

für die freien Elektronen (mit effektiven Elektronenmasse  $m^*$ , Elektronenort  $x$ , Relaxationszeit  $\tau$ , Elektronladung  $e$  und Frequenz des elektrischen Feldes  $\omega$ ), in der Stöße zwischen Elektronen durch einen Dämpfungsterm ( $\frac{1}{\tau}$  mit  $\tau \approx 10 \text{ fs}$  für Metalle) und die treibende Kraft durch eine einfache Schwingung des elektrischen Feldes beschrieben wird, findet man die dielektrische Funktion eines Drude-Metalls

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad (2.20)$$

mit der Plasmafrequenz  $\omega_p$  ( $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m^*}}$ ), die nur von Materialeigenschaften abhängt (mit der Ladungsträgerdichte  $n_e$ ).  $\epsilon(\omega)$  ist eine komplexe Größe, beschreibt also auch Verluste. Abbildung 2.9 zeigt den Vergleich der Vorhersagen des Drude-Modells mit gemessenen Daten.

## 2.2.2 Anregung von Plasmonen

Wie man an der Dispersionsrelation erkennen kann, ist bei gleicher Frequenz bzw. Energie der Impuls eines Photons,  $\hbar k_{ph}$ , stets kleiner als der eines Plasmons,  $\hbar k_{spp}$ . Da also nie Energie- und Impulserhaltung von Photonen und Plasmonen gleichzeitig erfüllt

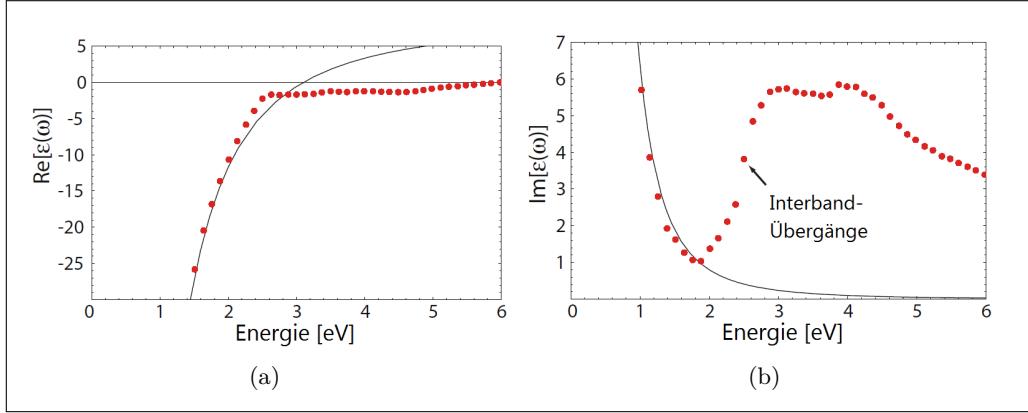


Abbildung 2.9: rote Punkte: gemessene Werte der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  für Gold; durchgezogene Linie: Vorhersage durch das Drude-Modell. (a) Realteil und (b) Imaginärteil. Das Modell stößt wegen der nichtberücksichtigten Interband-Übergänge für hohe Frequenzen/Energien an seine Grenzen [42].

sind, können SPPs nicht direkt von Photonen angeregt werden. Um dennoch mit Licht anregen zu können (die Anregung kann auch mit beschleunigten geladenen Teilchen erfolgen), bedient man sich verschiedener Methoden, die eine Impulsanpassung zwischen Photon und Plasmon herbeiführen. Bei der Kretschmann- und der Otto-Konfiguration erreicht man dies mit Hilfe von Prismen [42], in die ein Lichtstrahl geschickt wird, der an einer Seite total reflektiert wird. Außerhalb des Prismas bildet sich am Ort der Totalreflexion ein evaneszentes Feld, das einen größeren Impuls parallel zur Oberfläche besitzt, als das eingestrahlte Licht und so in dem nahe dieser Fläche angebrachten Metall auf der Grenzfläche zwischen Metall und Luft SPPs anregen kann (Abbildung 2.10). Von den möglichen weiteren Methoden sei hier noch das *grating-coupling* erwähnt, bei dem man ein Gitter auf der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche benutzt, welches in Analogie zur Umklappstreuung für Elektronen im kristallinen Festkörper einen Impuls der Größe des reziproken Gittervektors kompensieren kann.

### 2.2.3 Plasmonentransport unterhalb des Beugungslimits

Eine wichtige Eigenschaft von Plasmonen wird deutlich, wenn man den Transport entlang von Rillen, über dünne Streifen oder Nanodrähte untersucht. Im Gegensatz zu dielektrischen Lichtleitern, bei denen mit einer Reduzierung des Faserdurchmessers keine höhere Integrationsdichte erreichbar ist, kann dies bei Plasmonen erreicht werden. Während sich der evaneszente Anteil des Lichts in einer Faser für kleiner Durchmesser immer weiter vergrößert und sich die Wellenlänge immer mehr der des umgebenden Mediums anpasst, verringert sich die Wellenlänge bei Plasmonen sogar während der

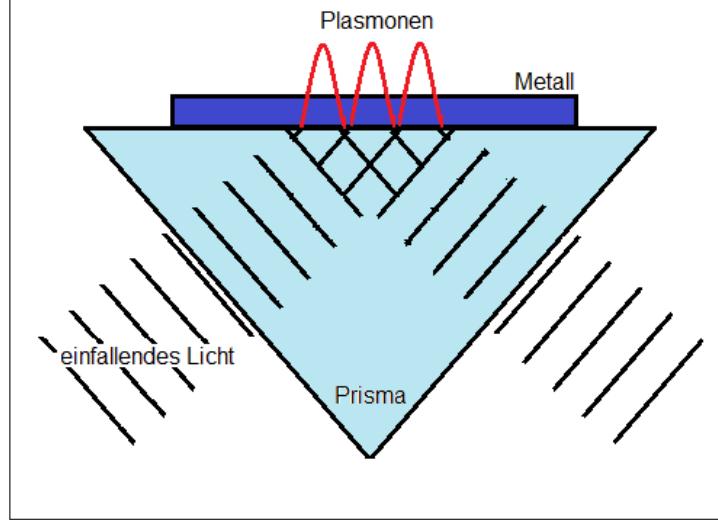


Abbildung 2.10: Kretschmann-Konfiguration zur Anregung von Oberflächen-Plasmonen mit Licht.

Anteil des evaneszenten Feldes ebenfalls sinkt. Plasmonen können also auf sehr viel kleineren Skalen propagieren, ohne benachbarte Objekte zu beeinflussen. Verjüngt man den Durchmessers eines Plasmonenleiters zu einer Spalte, kann man mit diesem Effekt sehr hohe Feldstärken erreichen. Dies erklärt auch qualitativ die hohen Feldstärken, die an Ecken und Kanten plasmonischer Strukturen beobachtet werden. Abbildung 2.12 zeigt eine Berechnung eines zur Spalte verjüngten Plasmonenleiters.

#### 2.2.4 Lokalisierte Plasmonen

Betrachtet man die Anregung von Plasmonen in kleinen Metallpartikeln ( $D \ll \lambda$ ), können diese annähernd als Dipole betrachtet werden. Da die Eindringtiefe der Plasmonen in diesem Fall nicht mehr vernachlässigbar klein im Vergleich zum Gesamtvolume ist und sich das einfallende elektromagnetische Feld über die Länge des Partikels nur wenig ändert, kann man sich die Reaktion des Metallpartikels wie in Abbildung 2.13 dargestellt vorstellen: Das gesamte Elektronengas wird vom elektromagnetischen Feld gegen die positiven Ionenrumpfe verschoben und oszilliert entlang der Polarisationsrichtung des E-Feld-Vektors. Dieses Modell des konstanten elektromagnetischen Feldes im Bereich des Partikels wird quasi-statische Approximation genannt und lässt sich analytisch lösen. Auf diese Weise findet man die in Gleichung (2.21) dargestellte Lösung für die Polarisierbarkeit  $\alpha$  eines Metallpartikels mit Radius  $R$ .

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \quad (2.21)$$

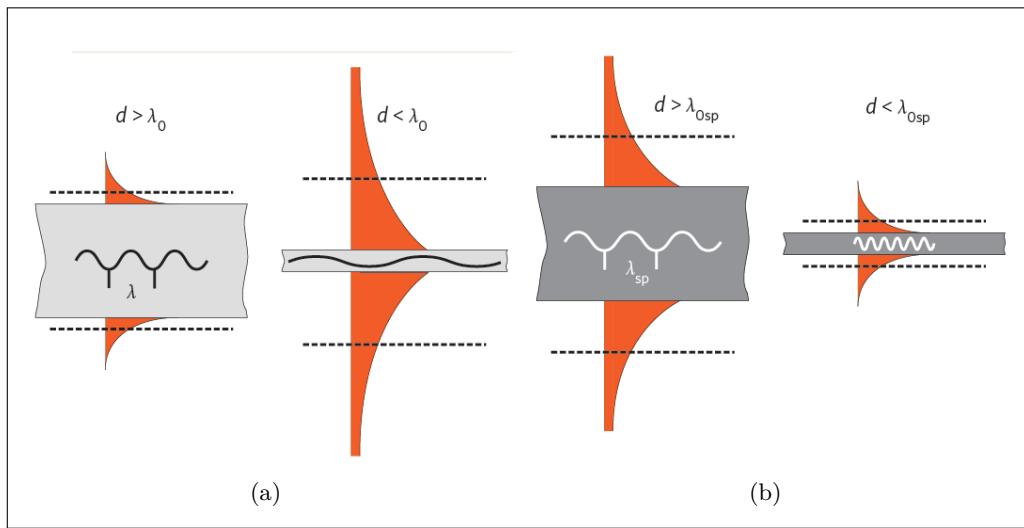


Abbildung 2.11: Vergleich von (a) dielektrischem Lichtleiter und (b) metallischem Leiter von SPPs mit von links nach rechts abnehmendem Durchmesser [25].

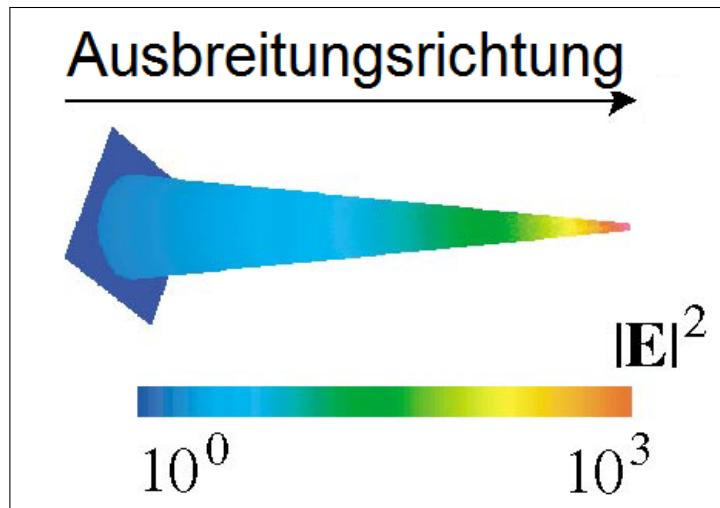


Abbildung 2.12: Berechnung der Feldintensitäten an einem zur Spitze verjüngten Metalldraht [54].

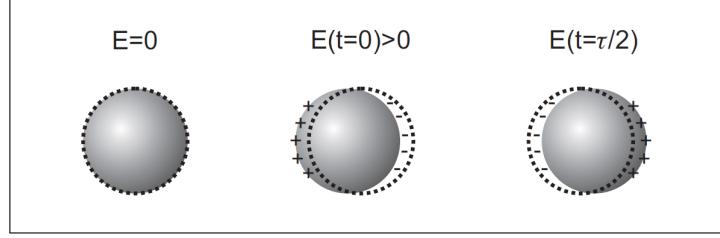


Abbildung 2.13: Nanopartikel mit Durchmesser  $D$  im oszillierenden elektromagnetischen Feld der Wellenlänge  $\lambda$  (mit  $D \ll \lambda$ ) zu verschiedenen Zeiten: Das Elektronengases wird vom Feld bezüglich des Ionenrumpfes ausgelenkt und die resultierende Elektronengasschwingung kann näherungsweise mit einer Dipolschwingung beschrieben werden [8].

Bereits an diesem einfachen Beispiel kann man einige Hauptmerkmale von lokalisierten Plasmonen ablesen: Die Reaktion auf externe Felder ist nicht mehr nur von der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  abhängig, sondern auch von Form und Radius  $R$ . Außerdem gibt es eine Abhängigkeit vom umgebenden Dielektrikum  $\epsilon_d$ , so dass Metallpartikel als Sensoren für Veränderungen der Umgebung dienen können. Eine allgemeinere Beschreibung der Streuung bietet die Mie-Theorie, welche im Grenzfall kleiner Partikel äquivalent zur quasistatischen Approximation ist [42].

Das mit einem Dipol vergleichbare Verhalten der Metallpartikel wird im Spektrum des gestreuten Lichts deutlich: Im Spektrum sind deutliche Resonanzen erkennbar. Abbildung 2.14 zeigt wie verschiedene große und geformte Partikel Weißlicht streuen, was ihre unterschiedlichen Resonanzen verdeutlicht. Nicht nur die kontrollierbaren Resonanzen stellen eine interessante Eigenschaft der plasmonischen Nanopartikel dar. Auch entstehen sehr hohe Felder und hohe Modendichten an der Partikeloberfläche, die zur Fluoreszenzverstärkung genutzt werden können [51].

### 2.2.5 Bowtie-Nanoantennen

Um die feldverstärkenden Effekte von plasmonischen Nanopartikeln optimal auszunutzen, werden komplexere Geometrien als die oben genannten Kugeln betrachtet. Da diese nicht mehr analytisch berechnet werden können, muss auf rechnergestützte Methoden wie die *Finite Difference Time Domain* (FDTD) oder die *Finite Element Method* (FEM) zurückgegriffen werden. Diese Berechnungen sind jedoch zeitaufwändig, deshalb orientiert man sich an der Antennentechnik und versucht, die erfolgreichen Modelle aus diesem Gebiet in den sichtbaren Wellenlängenbereich zu übertragen. Obwohl die Maxwell-Gleichungen keine großenbegrenzenden Terme enthalten und man inzwischen Antennen im Mikro- und Nanometerbereich herstellen kann, gilt es einige neue Effekte zu beachten: Die dielektrischen Funktionen der verwendeten Metalle sind

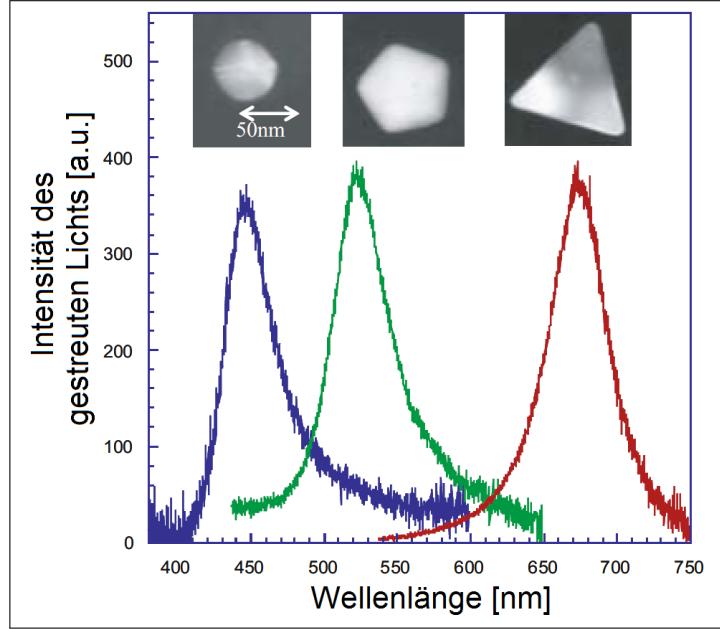


Abbildung 2.14: oben: Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und unten: Dunkelfeldspektroskopie verschiedener plasmonischer Nanopartikel [42].

frequenzabhängig und können so im Sichtbaren deutlich andere Eigenschaften als z.B. im Radiowellenbereich zeigen, es treten vor allem die oben genannten plasmonischen Effekte auf. Will man also optische Antennen entwerfen, kann man sich nicht völlig auf die etablierten Modelle der Elektrotechnik verlassen.

In der Nanooptik wurden bereits einige makroskopische Modelle eingesetzt, wie die einfache Dipolantenne aus zwei geraden Stäbchen oder die Yagi-Uda-Antenne [35], die gute Richteigenschaften besitzt. In dieser Arbeit wird eine Spreizdipol-Antenne (auch Schmetterlingsantenne oder *Batwing*-Antenne genannt) auf die Nanoskala übertragen. Geläufiger ist in der Nanooptik jedoch der Begriff *Bowtie*-Antenne, der aus diesem Grund auch in dieser Arbeit verwendet wird. Diese Nanoantenne besteht aus zwei Gold- oder Silberdreiecken. Abbildung 2.15 zeigt das makroskopische Vorbild und die Version für den optischen Wellenlängenbereich.

Bei den *Bowtie*-Antennen erwartet man außer der energiekonzentrierenden Wirkung auf den mit Spalt oder *Gap* bezeichneten Bereich zwischen den Dreiecken auch eine Erhöhung der Modendichte an dieser Stelle. Ein Emitter, der sich im Antennen-Spalt befindet, kann also effizient angeregt werden und eine erhöhte Emissionsrate aufweisen. Allerdings kann auch der nachteilige Effekt der Fluoreszenzauslöschung (*Quenching*) auftreten [50]. Fluoreszenzphotonen können im Metall Plasmonen anregen, die zwar teilweise ihre Energie wieder in Form von Photonen abstrahlen, aber auch durch Verluste im Metall in Wärme umgewandelt werden. In Abbildung 2.16 ist eine FDTD

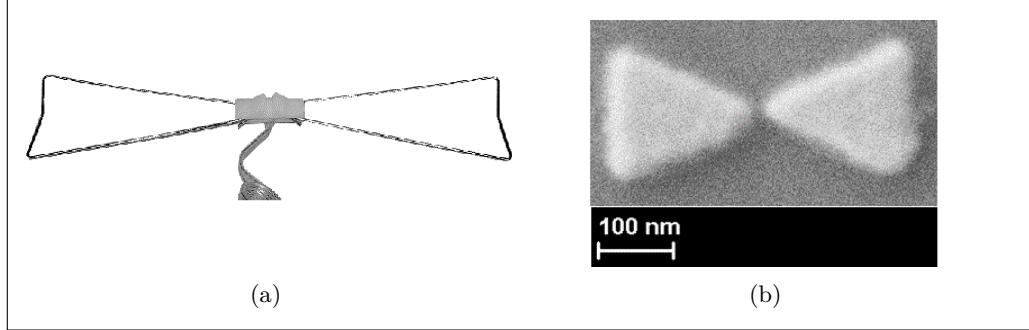


Abbildung 2.15: (a) Ausführung einer Spreizdipol-Antenne, die auch aus Flächen statt Drähten hergestellt werden (b) die im Infraroten arbeitende Version des Spreizdipols, eine *Bowtie*-Antenne (REM-Aufnahme, Quelle: R. Bratschitsch Uni Konstanz).

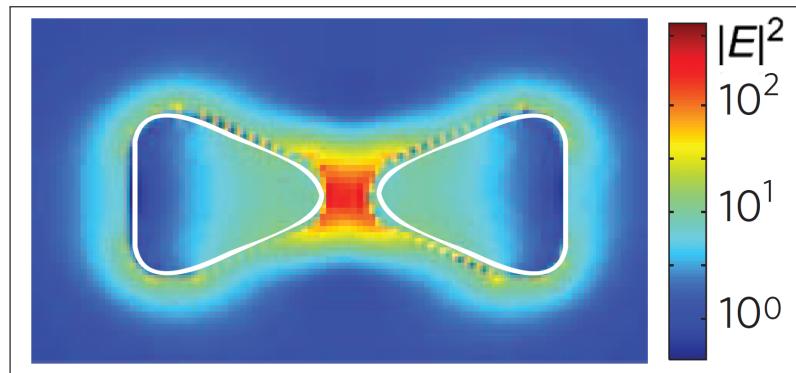


Abbildung 2.16: FDTD-Simulation der Feldverteilung  $|E|^2$  an einer Gold-*Bowtie*-Nanoantenne, die mit entlang ihrer langen Achse polarisiertem Licht angeregt wird. Man beachte die logarithmische Skala [33].

Simulation der Feldverteilung an einer *Bowtie*-Antenne zu sehen. Wie man erkennen kann, zeigt sie eine extreme Feldverstärkung in der Mitte. Die Konstruktion der Antenne hat vor allem zwei Gründe: Zum einen treten in plasmonischen Strukturen an spitzen Ecken oft hohe Feldstärken auf, ähnlich wie man es bei spitz zulaufenden Nanodrähten beobachtet (Abbildung 2.12). Zum anderen nutzt man die Kopplung von zwei nah aneinander platzierten Partikeln. Je nach Ausrichtung eines Paares bezüglich der Polarisationsrichtung des Anregungslichts können die Felder des einen Partikels die des anderen verstärken oder abschwächen. Man erhält zudem einen zusätzlichen Freiheitsgrad, um plasmonische Resonanzen zu kontrollieren. Bei Kopplung von Partikeln sind nicht nur Größe, Material und Form, sondern auch Abstand zu benachbarten Partikeln und die Polarisierung des Anregungslichts entscheidend. Dieses Verhalten verdeutlicht die Abbildung 2.17: Da sich Feldlinien nie schneiden, kommt es in Teil (a) zur Verstärkung und in Teil (b) zur Schwächung der Elektronengasauslenkung durch

das elektrische Feld [21].

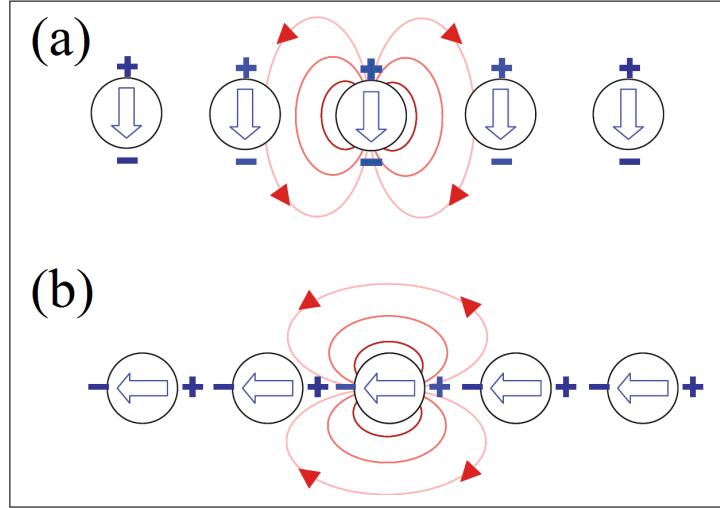


Abbildung 2.17: Die Elektronengas-Auslenkung von benachbarten Nanopartikeln können sich je nach Polarisation des Anregungslichts gegenseitig verstärken (a) oder abschwächen (b). Über den Abstand lässt sich so die Lage von Resonanzen beeinflussen [8].

## 2.3 Fluoreszenz eines Zwei- oder Drei-Niveau-Emitters unter gepulster und kontinuierlicher Anregung

Um die Helligkeit von Fluorophoren zu vergleichen, kann man Sättigungsmessungen durchführen. Man regt die Fluorophore bei kontinuierlicher Bestrahlung (cw) mit verschiedenen Laserleistungen an und misst die Zählraten der Photodetektoren. Mit diesen Messdaten wird anschließend durch das Anpassen eines Modells an die Daten berechnet, wie stark die Emitters im Sättigungsfall fluoreszieren würden. Die so berechneten theoretischen Werte für die Fluoreszenzraten können zu Vergleichen herangezogen werden. Der Vergleich anhand dieser Größe bietet sich an, da die Emission der Fluorophore in Sättigung nicht mehr von der spezifischen Anregungsleistung abhängt. Sind keine vollständigen Sättigungsmessungen möglich, weil z.B. der Emitters bei hohen Leistungen degradiert, ist eine Berechnung dennoch möglich, wenn man Informationen über die Lebensdauern der angeregten Zustände und das Niveau-Schema des Emitters hat. Mit Hilfe von Ratengleichungen lassen sich Formeln für die Fluoreszenzrate herleiten, die Fluoreszenzrate im Sättigungsfall kann berechnet und damit der Vergleich der Helligkeiten durchgeführt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten NV-Zentren wurde das von Ingo Gregor et al. veröffentlichte Ratenmodell adaptiert [26].

Der Ausgangspunkt für den einfachsten Fall eines reinen Zwei-Niveau-Emitters ist die

## 2 Grundlagen

Differentialgleichung (2.22)

$$\frac{ds_g(t)}{dt} = -k_{\uparrow}s_g(t) + k_{\downarrow}s_e(t) \quad (2.22)$$

für die Besetzungswahrscheinlichkeit  $s_g$  des Grundzustands  $|g\rangle$ , der mit der Rate  $k_{\uparrow}$  entvölkert und mit  $k_{\downarrow}$  vom angeregten Zustand  $|e\rangle$  (Besetzungswahrscheinlichkeit  $s_e$ ) bevölkert wird.  $k_{\downarrow}$  entspricht dabei dem Inversen der Lebensdauer  $\tau$ , welche in diesem Modell nur von der spontanen Emission abhängt: Induzierte Emission wird ausgeschlossen und von nicht-resonanter Anregung ausgegangen. Die Größe  $k_{\uparrow}$  ist proportional zur mittleren Anregungsleistung. Die gepulste Anregung wird daher mit folgender Festlegung in das Modell eingeführt (mit der mittleren eingestrahlten Leistung  $\bar{P}$ ):

$$k_{\uparrow} = \begin{cases} a\bar{P} : & 0 \leq t \leq T_{Puls} \\ 0 : & T_{Puls} < t \leq T_{Rep} \end{cases}, \quad (2.23)$$

wobei  $T_{Puls}$  die Dauer des gepulsten Anregungslichts,  $T_{Rep}$  die Zeit zwischen den Laserimpulsen und  $a$  eine Proportionalitätskonstante ist. In diesem Modell wird also ein während der Pulsdauer konstanter, rechteckförmiger Laserimpuls angesetzt. Die Differentialgleichung (2.22) wird nun für die zeitlichen Bereiche  $0 \leq t \leq T_{Puls}$  und  $T_{Puls} < t \leq T_{Rep}$  separat gelöst:

$$s_g(t) = \frac{k_{\downarrow}s_{g+e}}{k_{\downarrow} + k_{\uparrow}} \left\{ 1 + \alpha e^{-(k_{\downarrow} + k_{\uparrow})t} \right\}, \quad t < T_{Puls} \quad (2.24)$$

und

$$s_g(t) = s_{g+e} \left\{ 1 - \beta e^{-k_{\downarrow}(t-T_{Puls})} \right\}, \quad t > T_{Puls} \quad (2.25)$$

mit  $s_{g+e} = s_g + s_e$ . Im Zwei-Niveau-System sind  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  die einzigen Zustände und die Summe der jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeiten ( $s_g$  und  $s_e$ ) dieser Zustände ergibt eins. Da das Modell später auf drei Niveaus erweitert wird, wird  $s_{g+e}$  jedoch hier schon eingeführt.

Die beiden Lösungen 2.24 und 2.25 enthalten die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$ , die sich mit Hilfe periodischer Randbedingungen, also der Forderung von  $s_g(0) \stackrel{!}{=} s_g(T_{Rep})$ , bestimmen lassen. Sie ist viele Laserimpulse bzw. kurze Zeit nach Einschalten des Anregungslasers erfüllt (insbesondere bei realistischen Repetitionsraten von einigen MHz). Die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit  $\bar{s}_e$  des Zustands  $|e\rangle$  mit einer zeitlichen Mittelung über einen Zyklus ist

$$\bar{s}_e = \frac{1}{T_{Rep}} \int_0^{T_{Rep}} s_e dt = \kappa s_{g+e} \quad (2.26)$$

## 2 Grundlagen

Daraus ergibt sich die messbare Fluoreszenzrate  $R_f$

$$R_{f_{2-niveau}} = \epsilon \Phi \eta k_{\downarrow} \bar{s}_e = \epsilon \Phi \eta k_{\downarrow} \kappa s_{g+e} \quad (2.27)$$

mit der Quanteneffizienz  $\Phi$  des Emitters und dem Produkt aller zum experimentellen Aufbau gehörigen Effizienzen  $\eta$ , die sich folgendermaßen zusammensetzen:  $\eta = \eta_{coll} \cdot T \cdot \eta_{det}$  mit der Einsammeleffizienz des Objektivs  $\eta_{coll}$ , der Transmission durch den gesamten Aufbau zu den Detektoren  $T$  und die Detektoreffizienz  $\eta_{det}$ . Der Faktor  $\epsilon$  gibt den Teil des Fluoreszenzlichts an, der tatsächlich abgestrahlt wird, also nicht durch *Quenching* verloren geht. Im Fall eines Emitters im freien Raum wäre  $\epsilon$  demnach eins, in der Nähe von Metallen mit *Quenching* kleiner eins.  $\kappa$  ist eine Funktion von  $T_{Puls}$ ,  $T_{Rep}$ ,  $k_{\uparrow}$  und  $k_{\downarrow}$ :

$$\kappa = \frac{k_{\uparrow} T_{Puls}}{(k_{\uparrow} + k_{\downarrow}) T_{Rep}} + \frac{k_{\uparrow}^2}{(k_{\uparrow} + k_{\downarrow})^2 T_{Rep} k_{\downarrow}} \cdot \frac{[1 - e^{-(k_{\uparrow} + k_{\downarrow}) T_{Puls}}][1 - e^{-(T_{Rep} - T_{Puls}) k_{\downarrow}}]}{1 - e^{-k_{\downarrow} T_{Rep} - k_{\uparrow} T_{Puls}}} \quad (2.28)$$

Durch Grenzwertbildung von  $T_{Puls} \rightarrow T_{Rep}$  kann schließlich die Formel für den cw-Fall reproduziert werden:

$$R_{f_{2-niveau}} = \epsilon \phi \eta \frac{k_{\uparrow}}{1 + (k_{\uparrow}/k_{\downarrow})} \quad (2.29)$$

Bildet man das Verhältnis aus zwei verschiedenen Fluoreszenzraten  $R_{f_a}$  und  $R_{f_b}$  im Sättigungsfall ( $\bar{P} \rightarrow \infty$ ), erhält man analog zur Definition in (2.14) die Verstärkung

$$V = \frac{R_{f_a}}{R_{f_b}} = \epsilon \frac{\tau_b}{\tau_a}, \quad (2.30)$$

die zum Vergleich von zwei Fluorophoren herangezogen wird.

Das Modell kann auf kompliziertere Niveau-Schemas erweitert werden, etwa um ein drittes Niveau wie es beim NV-Zentrum vorliegt, das mit kleiner Rate vom angeregten Niveau aus besetzt wird und von dem aus das System wieder in den Grundzustand übergeht (Abbildung 2.18). Zur Erweiterung des Modells auf ein drittes Niveau wird die Forderung  $s_{g+e} = 1$  fallengelassen, welche bedeutet, dass das System entweder im Zustand  $|g\rangle$  oder  $|e\rangle$  ist, und ersetzt durch  $s_{g+e} + s_m = 1$  (auch das neue metastabile Niveau  $|m\rangle$  wird mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit besetzt).  $s_{g+e}$  aus der Gleichung für die Fluoreszenzrate (2.27) ergibt sich nun aus folgender Gleichgewichtsbedingung der Besetzungswahrscheinlichkeit  $s_m$  für das neue Niveau  $|m\rangle$ :

$$\frac{ds_m(t)}{dt} \stackrel{!}{=} 0 = +k_{em} s_e - k_{mg} (1 - s_{g+e}) \quad (2.31)$$

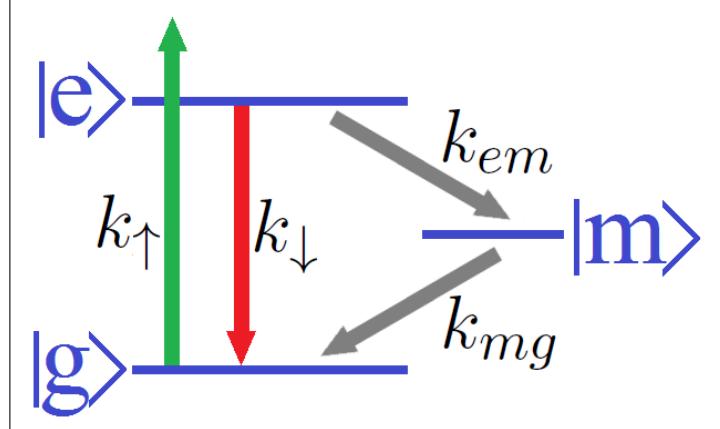


Abbildung 2.18: Drei-Niveau-Schema eines Emitters wie dem NV-Zentrum mit dem Grundzustand  $|g\rangle$ , dem angeregten Zustand  $|e\rangle$  und dem metastabilen Zustand  $|m\rangle$  sowie den entsprechenden Übergangsraten  $k_\uparrow$ ,  $k_\downarrow$ ,  $k_{em}$  und  $k_{mg}$  zwischen den Niveaus. Durch die unterschiedlichen Pfeillängen für die Raten  $k_\uparrow$  und  $k_\downarrow$  wird eine nichtresonante Anregung symbolisiert: Induzierte Emission wird in diesem Modell ausgeschlossen.

nämlich

$$s_{g+e} = \frac{k_{mg}}{k_{em}\kappa + k_{mg}}. \quad (2.32)$$

mit den Übergangsraten  $k_{em}$  vom Zustand  $|e\rangle$  nach  $|m\rangle$  und  $k_{mg}$  vom Zustand  $|m\rangle$  nach  $|g\rangle$ . Die Gleichungen (2.27) für die Fluoreszenzrate eines Zwei-Niveau-Systems unterscheiden sich also um diesen Faktor von der eines Drei-Niveau-Systems:

$$R_{f_{3-\text{niveau}}} = \frac{k_{mg}}{k_{em}\kappa + k_{mg}} \cdot R_{f_{2-\text{niveau}}}. \quad (2.33)$$

Beim Vergleich der Fluoreszenzraten für kontinuierliche Anregung im Sättigungsfall, wie es für die Berechnung der Fluoreszenzverstärkung  $V$  getan wird, heben sich die Unterschiede, die durch weitere Niveaus entstehen, aber wieder auf. Das liegt daran, dass man hier an einem Verhältnis von Fluoreszenzraten und keinen absoluten Größen interessiert ist. Um dies zu zeigen setzt man die Gleichung für die Fluoreszenzrate des cw-Falls von zwei verschiedenen stark fluoreszierenden Emittern  $R_{fa}$  und  $R_{fb}$  ins Verhältnis (mit der Abkürzung  $\vartheta = k_{em}/k_{mg}$ , dem Verhältnis der Übergangsraten des metastabilen Zustands):

$$\frac{R_{fa}}{R_{fb}} = \frac{\epsilon\Phi\eta k_{\uparrow a}}{1 + (k_{\uparrow a}/k_{\downarrow a})(1 + \vartheta)} \cdot \frac{1 + (k_{\uparrow b}/k_{\downarrow b})(1 + \vartheta)}{\Phi\eta k_{\uparrow b}}. \quad (2.34)$$

## 2 Grundlagen

Für hohe Leistungen (große  $k_{\uparrow} = a\bar{P}$ ) geht das wieder über in

$$V = \frac{R_{f_a}}{R_{f_b}} = \epsilon \cdot \frac{k_{\downarrow_a}}{k_{\downarrow_b}} \cdot \frac{1 + \vartheta}{1 + \vartheta} = \epsilon \cdot \frac{k_{\downarrow_a}}{k_{\downarrow_b}} = \epsilon \frac{\tau_b}{\tau_a}. \quad (2.35)$$

Die Verstärkung  $V$  ist also unabhängig von den zum dritten Niveau gehörenden Übergangsraten, wobei die Annahme zugrunde liegt, dass die Raten  $k_{em}$  und  $k_{mg}$  unabhängig von Änderungen der Modendichte sind und konstant bleiben, da sie nichtstrahlende Übergänge sind.  $V$  hängt nur noch von den Lebensdauern bzw. Zerfallsraten  $k_{\downarrow_a}$  und  $k_{\downarrow_b}$  sowie davon ab, wie viel Licht vom Gold *gequencht* wird (durch  $\epsilon$  berücksichtigt). Somit kann die Verstärkung  $V$  des Drei-Niveau-Systems auch im einfacheren Zweiniveau-System bestimmt werden.

## 3 Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden kurz erläutert. Nach der Dunkelfeldmikroskopie und der Konfokalmikroskopie, wird auf die Detektion von Einzelphotonen und die Rasterkraftmikroskopie eingegangen. Anschließend werden die Zusammensetzung des gesamte Aufbaus und die zur Verfügung stehenden Proben beschrieben.

### 3.1 Dunkelfeldmikroskop

Die Dunkelfeldmikroskopie ist eine lichtmikroskopische Technik, die ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis bietet und für kontrastarme Objekte benutzt wird. Licht wird nicht wie üblich direkt auf die Probe geleitet, sondern mit einer Blende teilweise abgeschirmt. Das übrige, unblockierte Licht wird am Objektiv vorbeigeführt und dementsprechend nicht detektiert. Diese Blendenkonfiguration ist die Ursache der hohen Rauschunterdrückung. Nur wenn sich ein lichtstreuendes Objekt im Strahlengang befindet, wird Licht ins Objektiv gelenkt. Abbildung 3.1 stellt den Aufbau schematisch dar.

### 3.2 Konfokalmikroskop

Das Konfokalmikroskop ist ein Lichtmikroskop, das Abbildungen durch Abrasterung der Probe Punkt für Punkt zusammensetzt. Möglich wird das, weil immer nur ein (beugungsbegrenzter) Punkt der Probe beleuchtet wird. Die entscheidende Erweiterung zu herkömmlichen optischen Mikroskopen ist eine Lochblende im Detektionsstrahlengang. Sie blockiert Licht, das von außerhalb der Schärfenebene kommt, was die Tiefenschärfe erhöht. Abbildung 3.2 zeigt die prinzipielle Funktionsweise. Durch die Steuerung des Objektivabstands ist es möglich, eine Ebene nach der anderen abzurastern und so dreidimensionale Bilder herzustellen. In den meisten Fällen wird als Lichtquelle ein Laser verwendet. Das Verfahren wird auch zur Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt, wobei bei dieser die Wellenlänge des Anregungslichts aus dem Detektionsstrahlengang gefiltert wird.

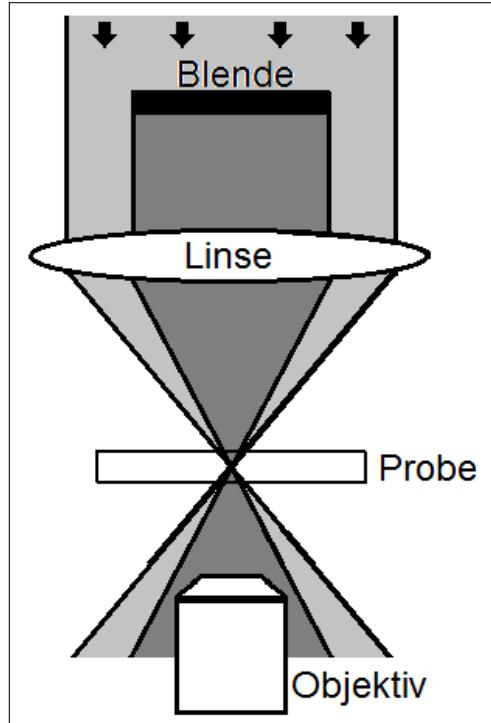


Abbildung 3.1: Schema der Dunkelfeldmikroskopie: Die Blende lässt nur Licht passieren, das die Linse nicht direkt erreichen kann.

### 3.3 Lawinenfotodiode und Korrelator

Die Lawinenfotodiode (*avalanche photo diode APD*) wird im Bereich der Photodetektion eingesetzt, wenn es um den Nachweis von niedrigen Intensitäten im visuellen und nah-infraroten Wellenlängenbereich geht. Das Funktionsprinzip ähnelt dem eines Photoleitervervielfachers, jedoch auf Basis der Halbleitertechnologie. Ein absorbiertes Photon setzt ein Elektron frei, welches in einem elektrischen Feld beschleunigt wird und dabei eine Lawine weiterer Elektronen durch Stoßionisation auslöst. Das ergibt ein messbares, verstärktes elektrisches Signal. Die Zeitauflösung der in dieser Arbeit verwendeten APDs liegt etwa bei 50 ps, die Dunkelzählrate unter 5000 Ereignisse/s, die Totzeit bei 77 ns und die Quanteneffizienz beträgt ca. 30 % bei einer Wellenlänge von 700 nm. Die APDs werden im TTL-Modus (Transistor-Transistor-Logik) ausgelesen. Die Signale werden einem Korrelator, in dieser Arbeit einem *Time to Amplitude Converter (TAC)*, zugeführt. Bei Eintreffen eines Signals einer APD startet dieser eine Zeitmessung, die stoppt, wenn das nächste Photon detektiert wird. Die ausgegebene Signal-Amplitude des TAC ist proportional zur Zeitdifferenz der Ereignisse. Aus einer Vielzahl dieser Zeitmessungen wird schließlich ein Histogramm erstellt, das zeigt, wie häufig verschiedene Zeitdifferenzen zwischen zwei Photondetektionen auftreten. Die

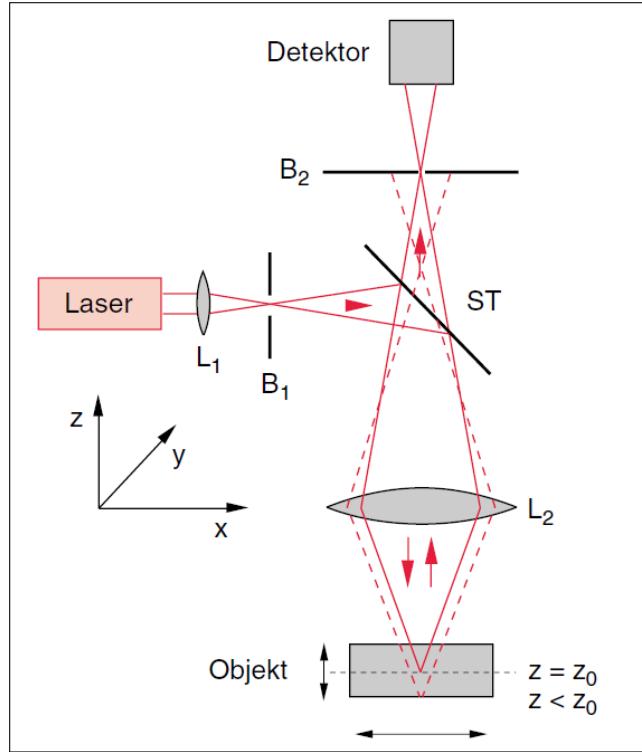


Abbildung 3.2: Schema eines Konfokalmikroskops. Laserstrahlung wird durch die Blende  $B_1$ , über den Strahlteiler  $ST$  und die Linse  $L_2$  auf das zu untersuchende Objekt geleitet. Nur das Licht, das von der Ebene mit Abstand  $z = z_0$  (Brennweite) zur Linse  $L_2$  emittiert wird (Strahlengang entlang der durchgezogenen roten Linie) kann durch die Blende  $B_2$  zum Detektor gelangen. Durch Abrastern in  $x$ - und  $y$ -Richtung entsteht ein Bild der Probe mit hoher Tiefenschärfe [15].

verwendeten Korrelatoren sind der TimeHarp 200 bzw. der PicoHarp 300 der Firma PicoQuant. Der PicoHarp kann für sogenannte *Time-Tagged*-Messungen mit einem Router erweitert werden, so dass nicht nur Zeitdifferenzen zwischen zwei Zählereignissen gespeichert werden, sondern für jedes detektierte Photon eine absolute Detektionszeit abgespeichert wird. Auf diese Weise können die Messdaten auch nachträglich numerisch gefiltert werden.

### 3.4 Rasterkraftmikroskop

Im Gegensatz zu Licht- oder Elektronenmikroskopen, basiert das Rasterkraftmikroskop auf einer Festkörpersonde. Das entscheidende Bauteil ist der *Cantilever* mit der daran befindlichen, feinen Spalte, die am Ende eines Federbalkens mit der zu untersuchenden Oberfläche wechselwirkt. Die Oberseite des *Cantilevers* reflektiert Laserlicht, welches

auf eine Quadrantendiode gelenkt wird. Änderungen der *Cantilever*-Stellung oder -schwingung bewirken somit Änderung des elektrischen Signals der Diode. Abbildung 3.3 zeigt das Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops. Durch präzises Abrastern der

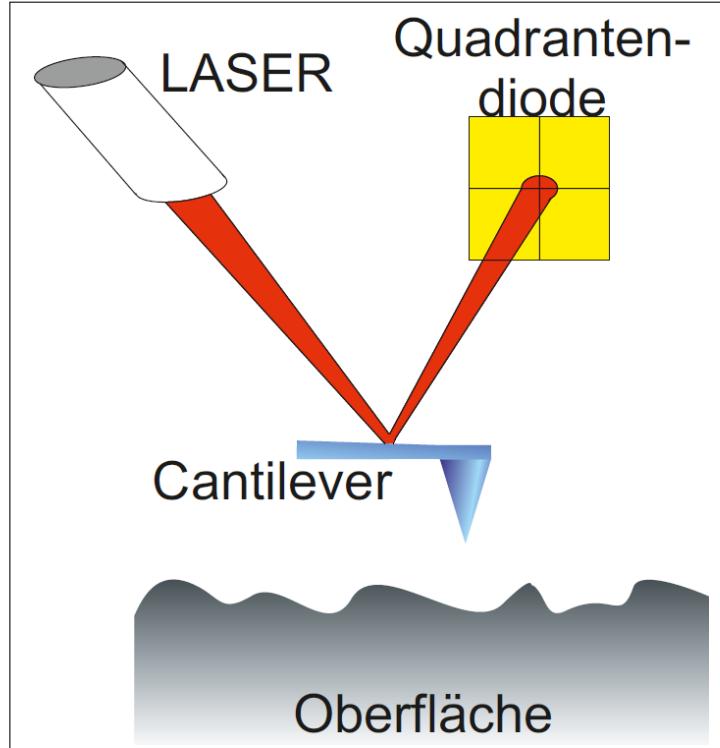


Abbildung 3.3: Schema eines Rasterkraftmikroskops.

zu messenden Oberfläche mit Hilfe von piezoelektrischen Kristallen wird ein Abbild der Oberfläche erzeugt. Abgesehen von der genauen Spitzenform, den untersuchten Materialien und den Regelungsparametern sind vor allem die verschiedenen Messmodi für die Eigenschaften der Abbildungen wichtig. In dieser Arbeit sind das der Kontakt-Modus und der *Intermittent Contact*-Modus.

### 3.4.1 Messmodi des AFM

Beim Kontakt-Modus wird die Spitze auf die Probe gedrückt. Dabei regelt man die Spitze des *Cantilevers* auf eine konstante Höhe, so dass die Informationen über die Oberfläche aus der Verbiegung des Federbalkens gewonnen wird. Bei dieser Arbeit wurde jedoch auf eine konstante Verbiegung geregelt, d.h. auf eine konstante Kraft. Auf diese Weise lässt sich die Information über die Spannung am piezoelektrischen Kristall gewinnen, der den Abstand regelt. Diese Methode wurde hauptsächlich zum Manipulie-

### 3 Methoden

ren, d.h. zum Verschieben, Durchtrennen oder Aufpicken (nach dem englischen *to pick up*: aufsammeln) von Kleinstpartikeln genutzt. In konkreten Experimenten wird meist auf die Kenntnis der genauen Kraft verzichtet, weil aber alle AFM-Spitzen leicht unterschiedlich sind, ist eine Kraft-Eichung im Prinzip notwendig. Dabei wird die Spitz auf die Probe gedrückt und die Spannungsunterschiede an der Quadrantendiode durch unterschiedliche *Cantilever*-Verbiegung werden in Kraft umgerechnet. Arbeitet man mit Spitzen geringer Varianz kann man darauf jedoch verzichten, um die Spitzen zu schonen und direkt mit Spannungswerten anstatt Kraftwerten arbeiten.

Der *Intermittent Contact*-Modus arbeitet mit einem über der Probe schwingenden *Cantilever*, der mit fester Frequenz nahe seiner eigenen Resonanzfrequenz, die üblicherweise im kHz-Bereich liegt, angeregt wird. Wechselwirkungen der Spitz mit der Oberfläche verursachen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, wodurch sich die Amplitude und Phase der *Cantilever*-Schwingung ändern. Die Elektronik des AFMs regelt die Höhe der AFM-Spitze daraufhin so nach, dass die Sollwerte für die Amplitude und Phase der *Cantilever*-Schwingung wieder erreicht werden. Die Differenz des Regelsignals an vielen Messpunkten wird anschließend in eine Topographie übersetzt.

Abbildungen mit einem AFM müssen insofern generell mit Vorsicht interpretiert werden, als sie stets eine Faltung des abgetasteten Objektes mit der Spitz zeigen. Zusätzlich können außer der Spitzenform auch verschiedene Materialien unterschiedliche Wechselwirkungen (bzw. Grenzflächenenergien) mit dem Spitzenmaterial hervorrufen. Außerdem muss man mit einer Veränderung der Spitzenform während der Messung rechnen, insbesondere bei der Anwendung des Kontakt-Modus.

Die theoretische Beschreibung der Kräfte zwischen Spitz und Partikel ist schwierig, da klassische Modelle für Reibung und Adhäsion an ihre Grenzen stoßen. Dies liegt unter anderem daran, dass Effekte wie die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung oder das repulsiv wirkende Pauli-Prinzip bei diesen Längenskalen dominieren [22]. Ausgehend von einem einfachen, ladungsfreien Modell einer vorne halbkugelförmigen Spitz und einem kugelförmigen Partikel kann man aber einige allgemeine Aussagen treffen. Nimmt man Van-der-Waals-Kräfte als hauptsächlichem Beitrag an, kann man die Gleichung (3.1) für die Kraft zwischen zwei in direktem Kontakt stehende Kugeln  $F_{k-k}$  mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{k-k}$  zwischen den Kugeln herleiten [31]:

$$F_{k-k} = 4\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \gamma_{k-k}. \quad (3.1)$$

Die Radien der beiden Kugeln sind hier mit  $R_1$  und  $R_2$  bezeichnet. Daraus lässt sich im Grenzfall eines unendlichen Radius ( $R_2 \rightarrow \infty$ ) die Kraft zwischen einer Kugel und einer ebenen Fläche gewinnen ( $\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \rightarrow R_1$ ).

### 3.4.2 Nanomanipulation mit dem AFM

Aus Gleichung 3.1 ist ersichtlich, dass es zum Aufpicken von Partikeln sinnvoll ist, eine nicht zu feine AFM-Spitze zu wählen. Andernfalls können die Kräfte zwischen Oberfläche und Partikel nicht von der Kraft zwischen Spalte und Partikel übertragen werden. Um den Partikel nach dem Aufpicken wieder ablegen zu können, darf die Anziehungskraft zwischen Spalte und Partikel jedoch nicht zu groß sein. Nach einmal erfolgter Anheftung an die Spalte, bleibt nur noch die Manipulation der Grenzflächenenergie. Deren Beeinflussung ist indirekt möglich, da sich bei jedem Ablegeversuch die Konstellation von Partikel zu Spalte durch kleine Verschiebungen des Partikels oder durch Verformungen des Spaltenmaterials ändert. Aus diesem Grund sind weiche Materialien für die AFM-Spitzen tendenziell besser geeignet. Auch verursachen die verschiedenen spezifischen Oberflächenrauigkeiten an den Orten der Ablegeversuche eine Variation der Grenzflächenenergie zwischen Partikel und Oberfläche. Schließlich kann auch die Möglichkeit genutzt werden, den Partikel durch Abstreifen an größeren Strukturen abzulegen, sofern sich solche auf der Probe befinden.

Das in dieser Arbeit verwendete AFM stammt von der Firma JPK Instruments und erreicht eine Genauigkeit der Höhe von maximal 1 nm. Diese ist aufgrund der Installation des AFM auf dem Mikroskop etwas reduziert und kann aus dem Rauschen von Messungen an glatten Oberflächen ermittelt werden. Die Genauigkeit der Längen- und Breitenmaße hängt zwar hauptsächlich von der Spalte ab, ist aber auch prinzipiell durch die Genauigkeit der elektrischen Regelung der piezoelektrischen Kristalle begrenzt.

Die im AFM eingesetzten Spitzen stammen von den Firmen Mikromasch und Nanoworld. Für Aktionen wie dem Aufpicken und Ablegen von kleinen Partikeln - im Folgenden auch als *Pick'n'Place*-Technik bezeichnet - werden hauptsächlich weiche Spitzen mit einer Titan-Platin-Beschichtung verwendet, die eine Federkonstante von etwa 10 N/m, eine Resonanzfrequenz von etwa 200 kHz und einen Spaltenradius von etwa 10 nm besitzen. Werden präzisere Messungen benötigt, oder soll die Wahrscheinlichkeit, dass ein zu manipulierender Partikel an der Spalte hängen bleibt minimiert werden, werden Silizium-Spitzen eingesetzt. Diese sind härter und besitzen eine Federkonstante von 2,8 N/m, eine Resonanzfrequenz von 75 kHz und einen Spaltenradius von etwa 10 nm.

## 3.5 Gesamter Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Hauptbestandteile sind ein als Konfokalmikroskop betriebenes, invertiertes Mikroskop, ein Rasterkraft-

Mikroskop (AFM), ein Hanbury Brown und Twiss-Aufbau (HBT), eine Laserquelle und eine Spektrometer. Das invertierte Mikroskop (Zeiss, Modell Axiovert) wird in dieser Arbeit zumeist mit einem Immersionsöl-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 1,35 betrieben. Die Kombination mit Lochblenden und einem mit Piezoelementen steuerbaren Probenhalter macht es zu einem Konfokal-Mikroskop. Proben können von oben per Weißlicht beleuchtet werden oder von unten durch das Objektiv mit Laserlicht angeregt werden. Oberhalb der Probe ist des Weiteren Raum für einen Dunkelfeldkondensor. Das vom Immersionsöl-Objektiv eingesammelte Licht wird zum HBT-Aufbau

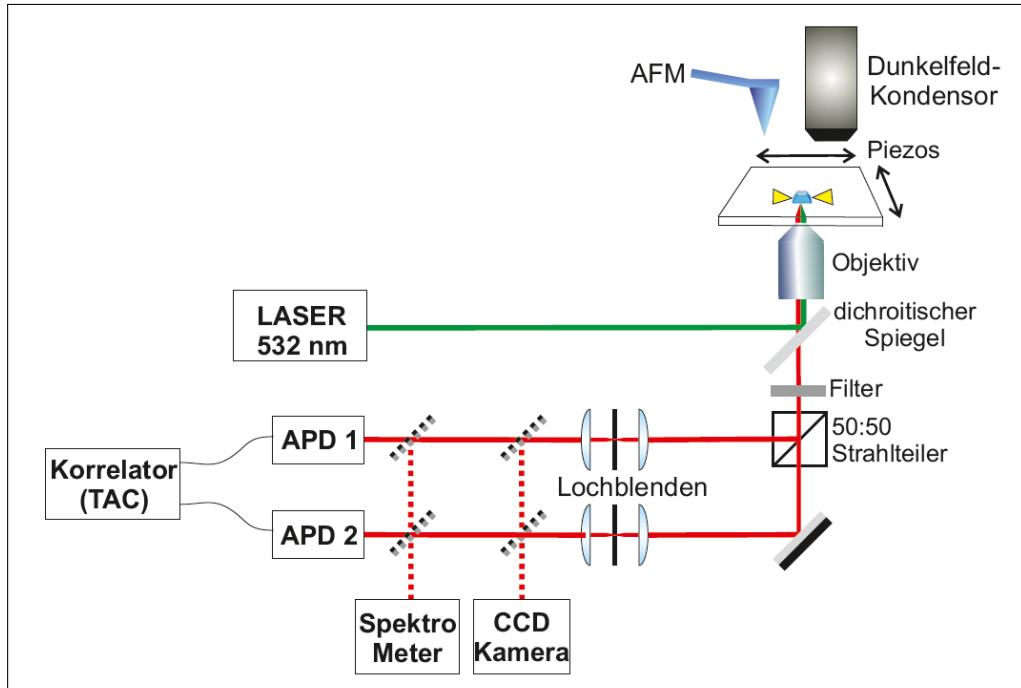


Abbildung 3.4: Gesamter experimenteller Aufbau: rechts oben bewegliche Probe mit AFM und Dunkelfeldkondensor; Anregung mit Laser (grüner Strahlengang); Detektion über Filter, Strahlteiler und Blenden zu den APDs, dem Spektrometer oder der Kamera (roter Strahlengang).

geleitet, kann aber auch auf eine CCD-Kamera oder ein Spektrometer gelenkt werden. Werden Proben mit Laserlicht (532 nm) angeregt, um Fluoreszenz zu beobachten, wird das eingesammelte Licht mithilfe eines dichroitischen Spiegels vom Anregungslicht separiert. Zusätzlich wird ein Filter hinzugefügt, der Reste des Anregungslichts blockt. Der HBT-Aufbau besteht aus einem Strahlteiler und zwei APDs und ermöglicht die Untersuchung der Photonenstatistik über Autokorrelations-Messungen, insbesondere um den Einzelphotonencharakter der untersuchten NV-Zentren zu belegen (siehe Kapitel 2.1.1). Hier befindet sich der Strahlteiler vor den Lochblenden, was den Vorteil hat, dass auch zwei Lichtquellen unterschiedlicher Position miteinander korreliert wer-

den können. Gleichzeitig können die für die Autokorrelations-Messungen notwendigen Geräte mit hoher Zeitauflösung ebenso für Lebensdauer-Messungen verwendet werden. Die Zeitauflösung des gesamten Aufbaus kann grob durch das Gerät mit der geringsten Zeitauflösung ( $\Delta t \approx 50$  ps der APDs) abgeschätzt werden. Man muss jedoch davon ausgehen, dass durch die nie perfekte Abschirmung der verwendeten Kabel zusätzliches Rauschen entsteht und die Zeitauflösung etwas verschlechtert wird. Die Gesamtzeitauflösung wird daher mit etwa 100 ps abgeschätzt.

Der verwendete Laser stammt von der Firma Picoquant (Modell LDH-P-FA-530) und emittiert bei 532 nm. Angesteuert wird er mit einem PDL 800-D Treiber. Dieser Lasertreiber gibt außerdem Triggersignale aus, die beispielsweise für Lebensdauer-Messungen benötigt werden. Abbildung 3.5 zeigt, wie sich die Laserimpulsform qualitativ mit steigender Leistung verändert.

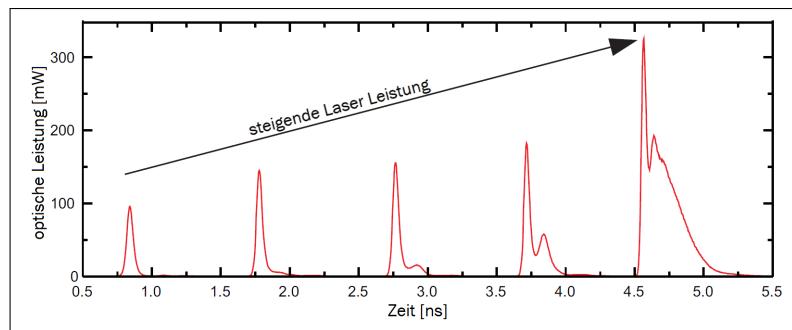


Abbildung 3.5: Laserimpulsprofile des verwendeten Lasers für verschiedene Leistungen  
(Quelle: Datenblatt des Herstellers).

## 3.6 Probenmaterialien

Bei den eingesetzten Nanoantennen handelt es sich um aus Gold gefertigte *Bowtie*-Antennen. Sie wurden mittels Elektronenstrahlolithographie an der Universität Konstanz hergestellt. Abbildung 3.6 zeigt REM-Bilder eines Felds mit 9x13 Antennen variierender Abmessungen und einer einzelnen *Bowtie*-Antenne. Die für die Antennen typischen Größen werden in Abbildung 3.7 definiert. Zusätzlich wurden in Konstanz Dunkelfeldspektren gemessen (Abbildung 3.8). Die verwendeten Nanodiamanten stammen aus einer Diamantpulver-Lösung der Firma Microdiamant und wurden dort durch Zentrifugation der Größe nach gefiltert. Gibt man der Lösung etwas Polyvinylacetat (auch Polyvinylalkohol, PVA) zu, lassen sich die Nanodiamanten per *Spin-Coating* effektiv auf Objektträger aufbringen. Bei geeigneter Verdünnung können so Proben mit separiert liegenden Nanodiamanten hergestellt werden. Auf diese Weise erhält man je nach Verdünnung Proben wie z.B. in Abbildung 4.2 (a), mit einer Dichte von ca. 0,1

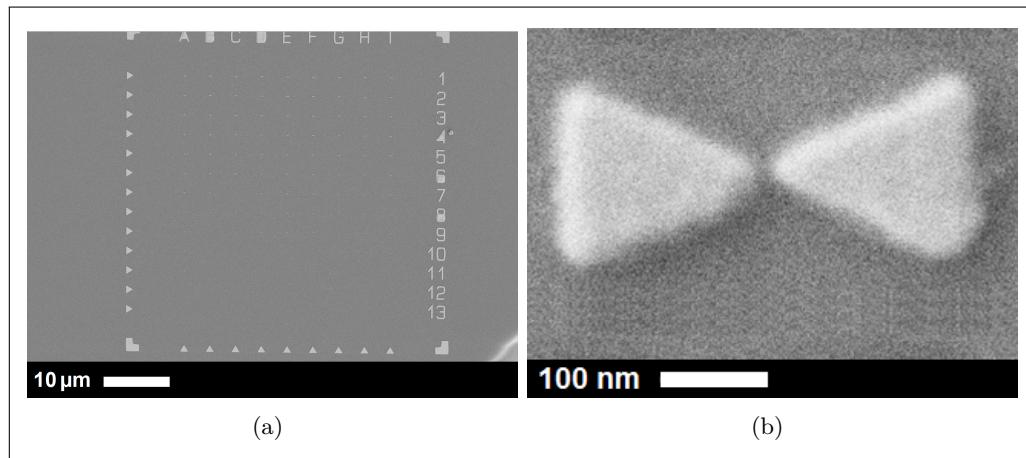


Abbildung 3.6: REM Bilder (a) eines Antennenfelds mit 9x13 Antennen und (b) einer einzelnen *Bowtie*-Antenne (Quelle: R. Bratschitsch Uni Konstanz)

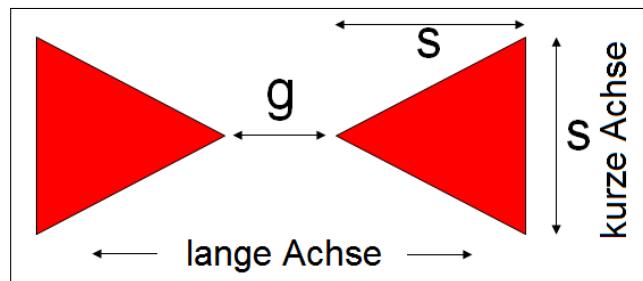


Abbildung 3.7: Definition der Größen und Achsen einer *Bowtie*-Antenne.

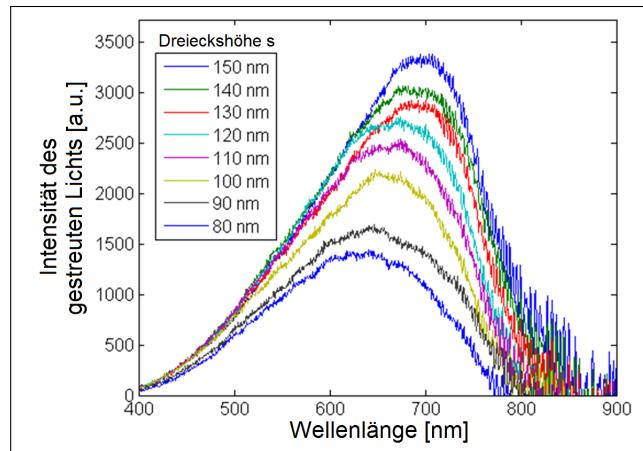


Abbildung 3.8: Dunkelfeldspektren verschiedener *Bowtie*-Antenne.

Nanodiamanten pro  $\mu\text{m}^2$ . Unter den Nanodiamanten beinhaltet etwa jeder 50igste ein einzelnes NV-Zentrum.

### **3.7 Software**

Zur Datenauswertung, speziell dem Anpassen von Exponentialkurven an Lebensdauer-Messungen wurde das Softwarepaket Matlab verwendet. Die Messdaten wurden mit Origin und Mathematica verarbeitet und dargestellt. Messdaten des AFMs wurden mit der Software WSxM [28] aber auch mit der herstellereigenen Software von JPK bearbeitet.

## 4 AFM-Nanomanipulation von Diamantnanopartikeln auf photonischen Strukturen

In diesem Kapitel geht es um die in dieser Arbeit angewandte Manipulationstechnik von Nanodiamanten mittels AFM. Zunächst wird erläutert wie NV-Zentren in Nanodiamanten identifiziert, mit dem AFM aufgelesen und an anderer Stelle abgelegt werden. Zudem wird beschrieben wie diese Technik nicht nur auf die Kombination von Nanodiamanten und *Bowtie*-Antennen angewendet wird, sondern auch auf zwei weitere Experimente.

### 4.1 Auswahl geeigneter NV-Zentren/ Pick'n'Place Technik

Die Auswahl geeigneter NV-Zentren geschieht durch einen Konfokalscan mit anschließender Autokorrelations-Messung. Dazu wird eine Lösung mit feinem Diamantstaub per *Spin-Coating* auf ein Deckglas aufgetragen. Je nach Dichte der Lösung, Drehzahl und Dauer beim *Spin-Coating* erhält man verschieden dicht mit Nanodiamanten bestückte Proben (siehe Kapitel 3). Die Proben werden über das Konfokalmikroskop mit Laserlicht der Wellenlänge 532 nm angeregt und das entstehende Fluoreszenzlicht auf die APDs geleitet. Findet man beim Abrastern mit den Probenhalterpiezos einen leuchtenden Partikel, der bei längerer Anregung eine zeitlich konstante Fluoreszenzrate hat, wird eine Autokorrelations-Messung des entsprechenden Lichts durchgeführt (Abbildung 4.1), um die Einzelphotonenemission nachzuweisen. Zwar können auch unerwünschte Partikel, die versehentlich auch auf das Deckglas gelangen, oft Fluoreszenz zeigen, sie bleichen jedoch meist nach kurzer Zeit aus oder zeigen andere untypische Eigenschaften. Abbildung 4.2 zeigt ein AFM- und ein Konfokalbild einer Probe mit Nanodiamanten. Anschließend kann mit dem AFM der zuvor optisch entdeckte Partikel identifiziert werden, weil sich die Position des Fokus relativ zur AFM-Spitze folgendermaßen ermitteln lässt: Wenn die Probe mit dem AFM im *Intermittent Contact*-Modus abgerastert wird, erhält man beim Rastern über den Fokus ein starkes Fluoreszenzsignal, denn die AFM-Spitze besteht ebenfalls aus einem fluoreszierenden Material. So erzeugt man mit dem AFM einerseits ein Höhenprofil der Oberfläche und andererseits

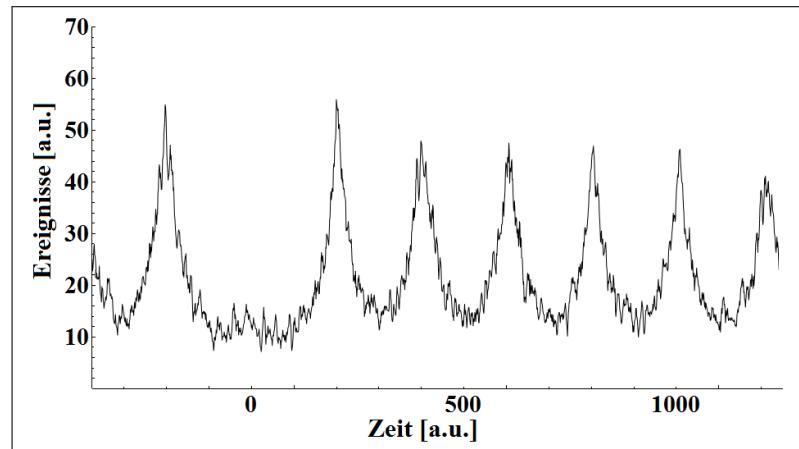


Abbildung 4.1: Autokorrelations-Messung eines repräsentativen NV-Zentrums mit gepulster Anregung.

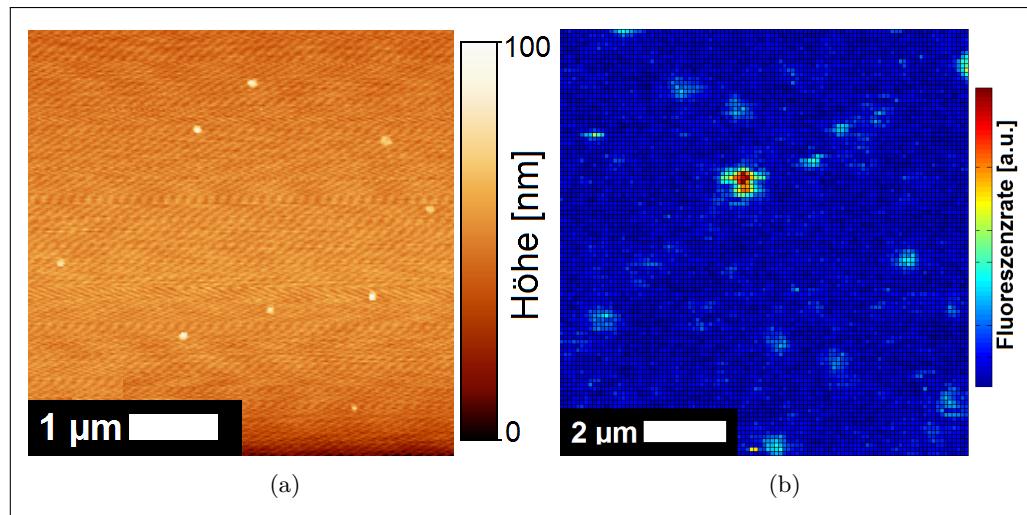


Abbildung 4.2: (a) AFM-Messung einer mit einzelnen Nanodiamanten belegten Probe (Bildausschnitt  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ), (b) Konfokalbild einer Probe mit fluoreszierenden NV-Zentrum (Bildausschnitt  $10 \times 10 \mu\text{m}$ )

ein Bild der Fluoreszenz bzw. des APD-Signals.

Bei geeigneter Diamantendichte auf der Probe befindet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit nur ein einziger Partikel im Bereich des Fokus, so dass dieser mit Sicherheit der untersuchte Diamant mit einzelnen NV-Zentrum ist. Eine weitere Kontrolle bietet das Fluoreszenzsignal des Diamanten, denn dieser kann während der Arbeit mit dem AFM weiter bestrahlt werden. Eine Positionsänderung des Nanodiamanten durch z.B. *Driften* der Probe würde in einem Abfall der APD-Zählraten resultieren.

Hat man einen geeigneten Diamanten optisch und mit dem AFM identifiziert, kann dieser mit dem AFM manipuliert werden. Hierzu wechselt man in den Kontakt-Modus, stellt die Kraft ein, mit der die Spitze auf die Oberfläche drücken soll und gibt Punkte oder Wege an, die das AFM anfahren soll. Versucht man den Diamant zu verschieben oder mit der AFM-Spitze aufzupicken, so ändert sich das Fluoreszenzsignal, z.B. wie in Abbildung 4.3 beim Aufpicken eines Diamanten. Nur wenn das Fluoreszenzsignal direkt nach dem Aufpickversuch abreißt, d.h. auf Rauschniveau abfällt, kann man mit großer Sicherheit von einem erfolgreichen Aufpicken ausgehen. Abbildung 4.4 stellt den Prozess des Aufpickens schematisch dar. Genauso wichtig wie das Aufpicken der Nanodiamanten mit dem AFM, das in fast 100 % der Fälle gelingt, ist das kontrollierte Wiederablegen. Hierzu wurde zwar keine explizite Statistik geführt, die Effizienz kann jedoch erfahrungsgemäß auf etwa 60-80 % geschätzt werden. Mögliche Verlustquellen könnten das versehentliche Abfallen des Diamanten bei Erschütterungen sein, was angesichts der geringen Masse (typischerweise < Femtogramm) der Nanodiamanten jedoch unwahrscheinlich ist, denn die Beschleunigungskräfte sind im Vergleich zu den Adhäsionskräften klein. Das Verrutschen des Nanodiamanten zur Seite der AFM-Spitze ist wahrscheinlicher, da oftmals zu beobachten ist, dass der Nanodiamant bei Aufpickversuchen von der Spitze verschoben wird. Bei einem erfolgreichen Aufpicken könnte der Nanodiamant demzufolge bereits nicht zentral an der Spitze hängen und sich bei anschließenden Ablegeversuchen weiter von der Spitzenmitte an den Rand bewegen, anstatt am Substrat haften zu bleiben. Von Schwankungen in der Adhäsionskraft muss ebenfalls ausgegangen werden, da kaum etwas über die genaue Form der Nanodiamanten oder der Spitze bekannt ist. Ebenfalls unklar ist, welche Rolle Verformungen der Spitze beim Aufdrücken an die Oberfläche spielen. Eventuell könnte der Nanodiamant etwas vom Spitzenmaterial eingefasst werden, zumindest kann sich die Kontaktfläche und damit die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Diamant vergrößert haben. Des Weiteren wird beobachtet, dass Spitzen über eine lange Zeit zuverlässig funktionierten, andere jedoch nur einmalig. Um tiefergehende Erkenntnisse zu diesem experimentellen Bereich zu gewinnen, könnte z.B. eine genaue Buchführung über die Fähigkeiten der einzelnen AFM-Spitzen mit anschließender elektronenmikroskopischer Untersuchung hilfreich sein. Dies würde Informationen über die exakte Spitzengröße

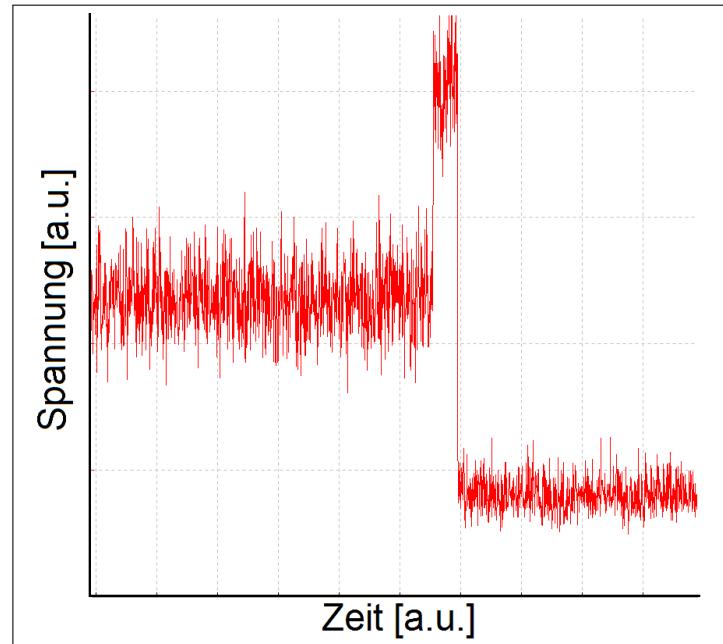


Abbildung 4.3: Spannungssignal der APD-Zähler beim Aufpicken eines Nanodiamanten mit NV-Zentrum. Ordinate: Spannung der APD-Zähler proportional zur Zählrate, Abszisse: fortlaufende Zeit. Das APD-Fluoreszenzsignal des NV-Zentrums reißt nach erfolgreichem Aufpicken via AFM ab, denn das NV-Zentrum verlässt in diesem Moment die Fokusebene. Die kurze Erhöhung kommt durch die fluoreszierende AFM-Spitze im Moment des Aufpickens zustande. Vor und nach dem Aufpicken befindet sich die Spitzes im Abstand von etwa 5-10  $\mu\text{m}$  über der Probe.

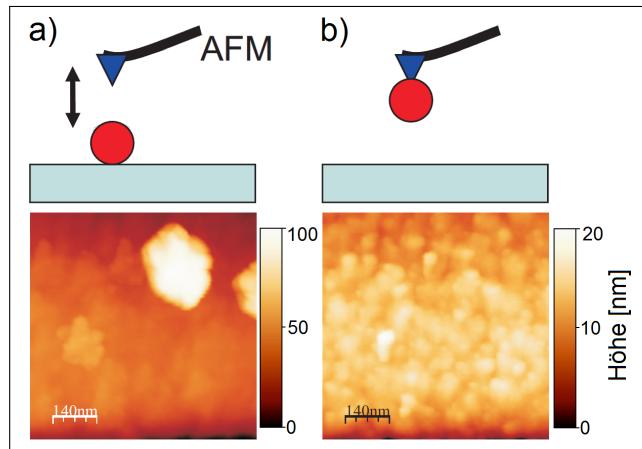


Abbildung 4.4: Schema des Diamantaufpickens: oben: Skizze des AFMs und der Diamantposition, unten: AFM Bilder der Topographie um den Diamantpartikel vor (a) und nach dem Aufpicken (b).

und den Verbleib der Nanodiamanten liefern.

Beim Ablegen eines Partikels steuert man zunächst mit Hilfe des Mikroskops den Schatten des *Cantilevers* in die Nähe der gewünschten Ablegeposition (Abbildung 4.5). Durch Erfahrungswerte kann abgeschätzt werden, wo sich die Spitze mit dem Partikel bezüglich des Schattens befindet. Auf diese Weise erreicht man bereits eine Positioniergenauigkeit von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  relativ zur gewünschten Endposition. Höhere Präzision ist an dieser Stelle des Experiments kaum zu erreichen, da das AFM beim Annähern an die Probe Schrittmotoren einsetzt (abgesehen von den letzten wenigen Mikrometern), die nicht die erforderliche Reproduzierbarkeit wie z.B. piezoelektrische Kristalle besitzen. An der Stelle, an der man sich der Probe mit dem AFM schließlich annähert, wird

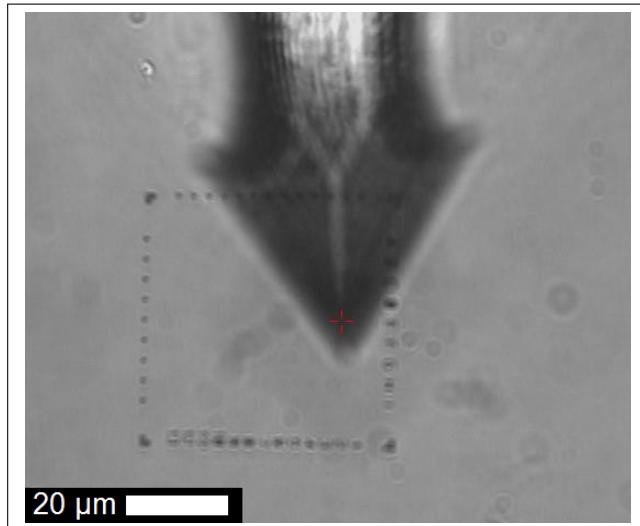


Abbildung 4.5: Mikroskopbild des *Cantilevers* über der Antennenprobe. Nanodiamanten lassen sich so auf ein bis zwei Mikrometer an die gewünschte Endposition heranbringen.

ein kleines Feld von wenigen hundert Nanometern Größe abgerastert. So minimiert man die Chance den Nanodiamanten versehentlich an auf der Probe befindlichen Objekten abzustreifen, bzw. direkt beim Annäherungsprozess zu verlieren. Nun werden abwechselnd Ablegeversuche im Kontakt-Modus und Abrasterungen im *Intermittent-Contact*-Modus durchgeführt bis eine Abrasterung einen markanten Partikel offenbart. Abgelegte Partikel werden im Anschluss durch Positionieren der Probe mit Hilfe der Probenhalter-Piezos erneut in den Fokus des Lasers gebracht, dessen Lage zuvor durch AFM-Scans ermittelt wurde. Jetzt wird überprüft, ob der Partikel noch die gleichen Fluoreszenzeigenschaften besitzt wie vor dem Aufpicken (Autokorrelations-Messung, Lebensdauer-Messung). Im Anschluss kann der Diamant z.B. auf der Antennenprobe genauer positioniert und zu einer gewünschten *Bowtie*-Antenne geschoben werden.

## 4.2 Anwendung auf andere Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Manipulationstechnik neben der Kombination von Diamanten mit *Bowtie*-Antennen noch bei zwei weiteren Experimenten eingesetzt. Der erste Versuch behandelt die Kombination eines Nanodiamanten mit NV-Zentrum mit einer mikrostrukturierten optischen Faser. Diese bietet durch ihre spezielle Geometrie ausgezeichnete Lichtführungseigenschaften und eine hohe effektive Numerische Apertur am Faserende. Abbildung 4.6 zeigt den Querschnitt einer solchen Faser. Eine ex-

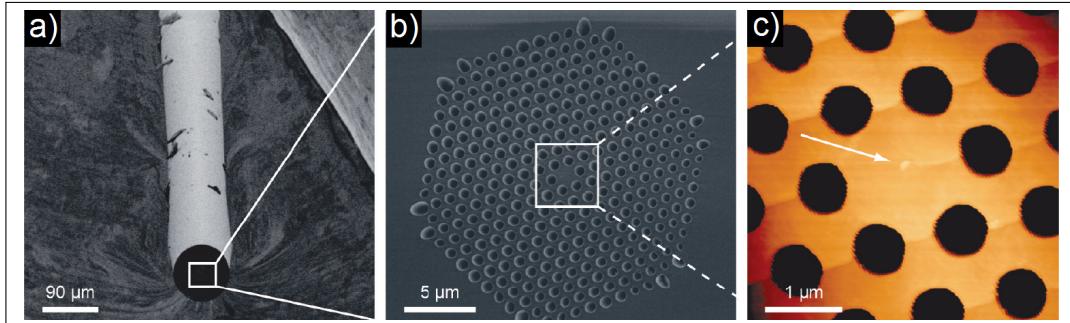


Abbildung 4.6: Bild (a) und (b) zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer mikrostrukturierten optischen Faser, in (c) ist eine AFM-Messung des Faserendes mit einem zentral positionierten Nanodiamanten dargestellt.

perimentelle Herausforderung dieses Versuchs bestand darin, einen zuvor aufgepickten Nanodiamanten mit NV-Zentrum möglichst präzise in der Mitte des Faserkerns zu platzieren. Da durch die spezielle Löchergeometrie die Gefahr bestand, den Diamant beim Annähern zu verlieren, wurde er zunächst am verhältnismäßig breiten Faserrand abgelegt. Danach wurde die gesamte Faserendfläche mit dem AFM abgerastert, die Position des Kerns bestimmt und der Nanodiamant in einem zweiten Aufpick- und Ablegeprozess an die gewünschte Position gebracht.

Da bei diesem Experiment kein vergleichbarer optischer Zugang zur Faser wie bei der Antennenprobe gegeben war, konnte die Fluoreszenzkontrolle (wie in Kapitel 4.1) beim erneuten Aufpicken des Nanodiamanten nicht genutzt werden. Um festzustellen, ob das Aufpicken gelungen ist, muss also eine Abrasterung der Position durchgeführt werden. Dadurch steigt das Risiko, den Diamanten unmittelbar wieder unbemerkt zu verlieren. Die Methode wurde dennoch erfolgreich eingesetzt und ein Nanodiamant mit der Faser kombiniert. So entstand eine extrem kompakte, variabel einsetzbare Einzelphotonenquelle: Das Faserende mit Diamant kann durch einen Laser angeregt werden, während das andere, freibewegliche Ende an einer beliebigen Stelle die Einzelphotonen abstrahlt [53].

Beim zweiten Experiment wurde ein analoges Verfahren benutzt, um einen zweidimensionalen photonischen Kristall aus GaP mit einem NV-Zentrum zu kombinieren. Durch gezielte Variation der Lochabstände in dieser photonischen Struktur (Abbildung 4.7) wurde ein Bereich erzeugt, der die Funktion eines Resonators für Licht hat und in dem hohe Modendichten erwartet werden. In diesen Bereich konnte ein Nanodiamond

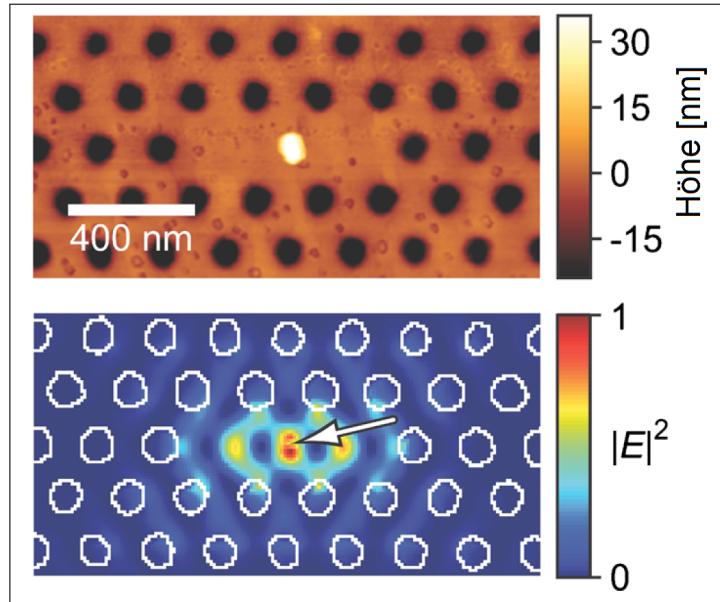


Abbildung 4.7: oben: AFM-Aufnahme eines zweidimensionalen photonischen Kristalls mit Nanodiamond im Bereich des Resonators, unten: FDTD-Simulation der Intensitätsverteilung im photonischen Kristall

mit NV-Zentrum durch die gleiche Prozessabfolge wie beim Faserexperiment platziert werden. Mit diesem hybriden System aus photonischem Kristall und Nanodiamond mit NV-Zentrum konnte die Fluoreszenzintensität der Null-Phononen-Linie des NV-Zentrums selektiv um den Faktor zwölf erhöht werden [58].

## 5 Ortsaugelöste Lebensdauer-Messung mit einem Diamant-Nanopartikel

In diesem Kapitel wird erläutert, wie Nanodiamanten mit einem einzelnen NV-Zentrum durch die im letzten Kapitel beschriebene Nanomanipulationstechnik zur Abtastung von Nahfeldeffekten eingesetzt werden. Außerdem werden Möglichkeiten diskutiert, wie das System erweitert werden könnte.

### 5.1 Lebensdauer-Messungen und Karten der Zerfallsraten

Zur Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustands von NV-Zentren wurde eine Anregung mit etwa 100 Pikosekunden langen Laserimpulsen benutzt. Das Triggersignal des Lasers startet bei jedem Impuls eine Zeitmessung, die beim nächsten detektierten Ereignis einer APD stoppt. Die so gemessenen Zeitdifferenzen werden in einem Histogramm aufgetragen. Der Laser wird mit einer Repetitionsrate von 10 MHz betrieben, d.h. dass er alle 100 ns einen Laserimpuls aussendet. So entsteht nach wenigen Sekunden ein Histogramm, aus dem die Lebensdauer des Fluoreszenzlichts bestimmt werden kann.

Da die Nanodiamanten mit Hilfe des AFMs verschoben werden können und ihre Position bestimmbar ist, kann durch Aufnahme von Lebensdauerkurven eine Karte der Lebensdauern an Goldstrukturen wie den untersuchten *Bowtie*-Antennen angefertigt werden. Das NV-Zentrum wird auf diese Weise als Sonde für die Modendichte benutzt, weil die Lebensdauer von dieser abhängt (Kapitel 2.1.3). Befindet sich der Nanodiamant in der Nähe einer Gold-*Bowtie*-Antenne, ändert sich das Histogramm einer Lebensdauer-Messung, da man in diesem Fall auch die Goldfluoreszenz detektiert. Man erkennt im Histogramm einen schnellen exponentiellen Zerfall, der zum Gold gehört und einen langsamen exponentiellen Zerfall, der dem NV-Zentrum zugeordnet werden kann. Die höchste mit diesem Experiment messbare Lebenszeitverkürzung für das NV-Zentrum wird durch den schnellen Zerfall auf etwa 2 ns beschränkt. Diese Zeit resultiert aus der Impulsform des Lasers. Die in Abbildung 5.1 gezeigten Kurven entsprechen den beiden Extremwerten der Lebensdauern  $\tau$  für Diamant Nr. 3 in logarithmischer Darstellung (zur Bezeichnung der Nanodiamanten und für weitere Daten siehe Tabelle 5.1). Die erste Messung mit der längsten Lebensdauer wurde in großer Entfernung

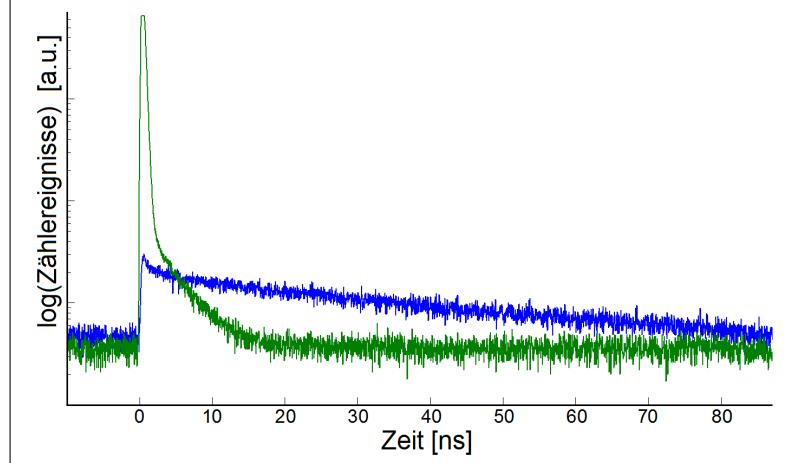


Abbildung 5.1: blau: Lebensdauer-Messungen eines einzelnen Nanodiamanten mit NV-Zentrum (Nr. 3 siehe Tabelle 5.1) weit entfernt von Goldstrukturen mit einer Lebensdauer von  $\tau = 38, 39$  ns, grün: Lebensdauer-Messung des gleichen Nanodiamanten mit Antenne ( $\tau = 3, 64$  ns).

zu den Goldstrukturen durchgeführt und ist daher monoexponentiell. Die zweite Messung wurde mit dem gleichen NV-Zentrum direkt an der *Bowtie*-Antenne gemessen. An ihr lässt sich der schnell abfallende Peak der Goldfluoreszenz und der im Vergleich zur anderen Messung verkürzte NV-Zerfall erkennen. Ein Vergleich der beiden Lebensdauern liefert eine Verkürzung um einen Faktor von 10,55. Zur Ermittlung der Lebensdauern wurden einfache Exponentialkurven wie in Gleichung (5.1) als Modell genutzt ( $f(t)$  = zeitabhängige Zählrate,  $A_0 = f(0)$ ,  $y_0$  = konstanter Untergrund) und an den Bereich der Daten angepasst, in dem die Goldfluoreszenz bereits abgeklungen ist und ausgeschlossen werden kann (bei allen Kurvenanpassungen auf 3 ns nach dem Fluoreszenzmaximum festgelegt).

$$f(t) = A_0 \cdot e^{-t/\tau} + y_0 \quad (5.1)$$

Mit Hilfe der Nanomanipulation wurden zwei Nanodiamanten innerhalb weniger Stunden an 53 (Diamant Nr. 2 (ebenfalls Tabelle 5.1)) bzw. 31 (Diamant Nr. 3) verschiedenen Positionen neben und auf der *Bowtie*-Antenne platziert und jeweils eine Lebensdauer-Messung durchgeführt. Mit Hilfe von AFM-Scans wurde die relative Position der Nanodiamant-Mitte zur *Bowtie*-Mitte vermessen und die so gewonnenen Koordinaten mit den dazugehörigen Lebensdauern aufgetragen. Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch sechs AFM-Scans einer *Bowtie*-Antenne mit an verschiedenen Positionen platziertem Nanodiamant. Aus diesen Messungen wurde die Diamantposition und die Antennenmitte bestimmt. Die durch diese Methode entstehende Messunsicherheit kann auf et-

## 5 Ortsauflöste Lebensdauer-Messung mit einem Diamant-Nanopartikel

Diamant-Antennen Kombination	$\tau_a$ ohne Antenne	$\tau_b$ minimal an Antenne	$\tau_a/\tau_b$	Diamant- höhe $h$	Antennemaße	
	$s$	$g$				
1	17, 67 ns	8, 3 ns	2, 13	60 nm	120 nm	10 nm
2	14, 59 ns	5, 91 ns	2, 47	60 nm	140 nm	10 nm
3	38, 39 ns	3, 64 ns	10, 55	15 nm	150 nm	10 nm
4	46, 64 ns	8, 38 ns	5, 57	70 nm	150 nm	40 nm

Tabelle 5.1: Tabelle der verwendeten Nanodiamanten sowie Antennenparameter (Definition von  $s$  und  $g$  siehe Abbildung 3.7). Die angegebenen Lebensdauern sind die ohne Antenne ermittelten  $\tau_a$  und die kürzesten gemessenen Lebensdauern an der Antenne  $\tau_b$ .

wa 4 nm abgeschätzt werden. Hinzu kommt noch, dass die exakte Position des NV-Zentrums im Nanodiamond unbekannt ist. Da jeweils die Nanodiamondmitte gemessen wurde, wird daher eine weitere Messunsicherheit von  $\pm$  halbem Diamantdurchmesser angenommen (Diamant Nr. 2  $\approx$  30 nm, Diamant Nr. 3  $\approx$  7 nm). Abbildung 5.3 zeigt die Karten der Zerfallsraten  $R$ , dem Inversen der Lebensdauer  $\tau$  ( $\tau = 1/R$ ), mit Diamant Nr. 2 bzw. Diamant Nr. 3 (an verschiedenen Antennen, siehe Tabelle 5.1).

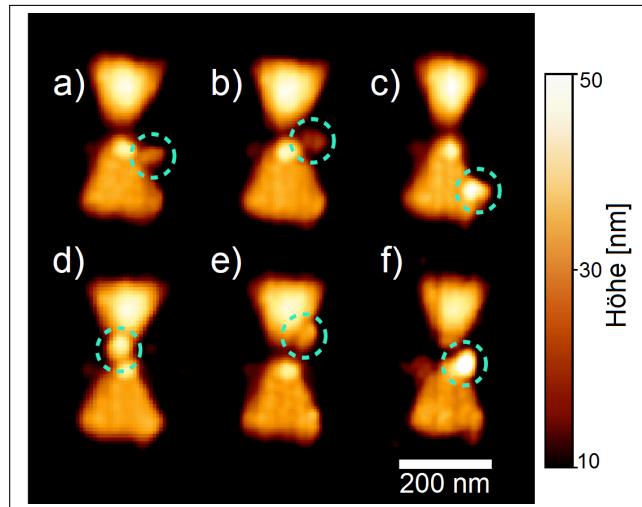


Abbildung 5.2: AFM-Scans der gleichen *Bowtie*-Antenne mit an verschiedenen Orten positioniertem Nanodiamond (markiert mit den blauen Kreisen).

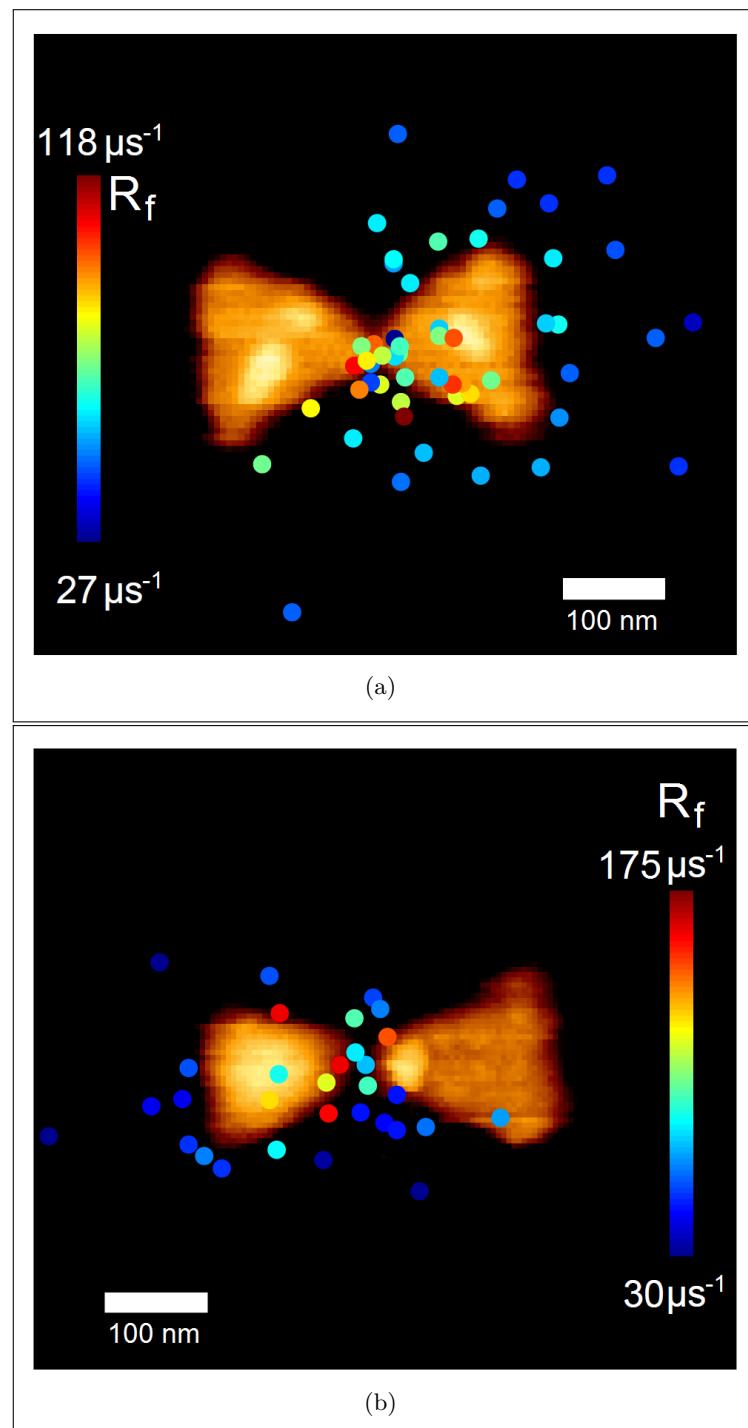


Abbildung 5.3: Karten der Zerfallsraten von (a) Diamant Nr. 2 (Höhe 60 nm) und (b) Diamant Nr. 3 (Höhe 15 nm). Die Punkte geben die verschiedenen Positionen der Nanodiamanten an (Mitte des Nanodiamanten aus AFM-Messung), ihre Farbe entspricht der an diesem Ort gemessenen Zerfallsrate  $R_f$  (in  $\mu\text{s}^{-1}$ ). Die Messwerte wurden über eine AFM-Messung der entsprechenden Antenne gelegt.

## 5.2 Diskussion

Die oben beschriebene Methode zur Abtastung mit Hilfe von NV-Zentren in Nanodiamanten liefert Lebensdauern  $\tau$  des NV-Zentrums an verschiedenen Positionen einer Metallstruktur. Damit wird ermittelt, wie sich die Emissionsrate  $\Gamma = 1/\tau$  durch Variation der strahlenden ( $\Gamma_{rad}$ ) und nichtstrahlenden Emissionsrate ( $\Gamma_{quench}$ ) (Gleichung (2.12)) gegenüber einem freien (bzw. hier auf Glas liegenden) NV-Zentrum ändert. Damit gibt diese Methode indirekt Auskunft über die Modendichte am jeweiligen Ort, denn diese beschreibt gerade die Änderung der spontanen Emission aufgrund von strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen (siehe Kapitel 2.1.3 Gleichung (2.11)).

Misst man die Lebensdauer des NV-Zentrums an zwei verschiedenen Positionen, so entspricht das Verhältnis der Lebensdauern auch dem Verhältnis der Modendichten. Die Analyse der Modendichte ist jedoch durch folgende Punkte beschränkt:

- Die in die Modendichte eingehende Ausrichtung der Dipolmomente des NV-Zentrums ist unbekannt und ändert sich von Position zu Position
- Die genaue Position des NV-Zentrums im Nanodiamanten ist unbekannt, wodurch die Auflösung der Methode durch die Nanodiamantgröße limitiert ist.
- Bei der Lebensdauer-Messung wird über den gesamten spektralen Emissionsbereich des NV-Zentrums gemittelt. Damit ist eine spektral aufgelöste Modendichte nicht durch die Messung der Lebensdauern möglich.
- Das Verhältnis von strahlender zu nichtstrahlender Emissionsrate ( $\Gamma_{rad}/\Gamma_{quench}$ ) kann nicht allein aus der Lebensdauer-Messung ermittelt werden.

Eine ideale Sonde wäre demnach eine punktförmige Quelle mit klar definiertem Dipolmoment, welche über eine durchstimmbare, schmalbandige Resonanzfrequenz verfügt. Mit dieser Sonde könnte aus der Intensität des abgestrahlten Lichts und der Lebensdauer ermittelt werden, wie sich die Modendichte bei einer speziellen Frequenz aus strahlenden und nicht-strahlenden Moden zusammensetzt. Trotz der nicht-idealnen Eigenschaften des NV-Zentrums können die oben aufgelisteten Einschränkungen teilweise aufgehoben oder reduziert werden und die Aussagekraft der Messmethode erhöht werden.

Um die Kontrolle über die Ausrichtung der Dipolmomente zu verbessern, könnte der als Sonde dienende Nanodiamant an eine AFM- oder SNOM-Spitze geklebt werden und die Ausrichtung mit Hilfe des Spins des NV-Zentrums ausgelesen werden (siehe Ausblick im Kapitel 7). Die durch die Größe des Nanodiamanten beschränkte Ortsauflösung kann mit der STED-Methode (*Stimulated Emission Depletion*) verbessert werden und die Lage des NV-Zentrum mit einer Genauigkeit von etwa 6 nm bestimmt werden [49].

## 5 Ortsaufgelöste Lebensdauer-Messung mit einem Diamant-Nanopartikel

Genauere Informationen zum spektralen Verlauf der Modendichte könnten Spektren der NV-Fluoreszenz an den jeweiligen Positionen liefern. Im Vergleich zu Spektren des NV-Zentrums an anderen Positionen könnte beurteilt werden, in welchem spektralen Bereich sich die Fluoreszenzrate erhöht oder abgeschwächt hat. Gerade bei metallischen Strukturen ist man nicht nur an der Modendichte, sondern auch am *Quenching*, also am Verhältnis von strahlender ( $\Gamma_{rad}$ ) zu nicht-strahlender Emissionsrate ( $\Gamma_{quench}$ ) interessiert. Die Ermittlung dieses Verhältnisses war an dem in dieser Arbeit betrachteten System mit Goldantennen wegen der Goldfluoreszenz nicht möglich (bzw. nur an einer symmetrischen Position, wie dem NV-Zentrum im Antennen-Spalt - siehe Kapitel 6 zur Fluoreszenzverstärkung). Das Hindernis bei den hier verwendeten Goldstrukturen ist der spektrale Überlapp der Gold- und NV-Zentren-Fluoreszenz. Für den Vergleich von zwei Sättigungsmessungen ist es wichtig, den Emitter bezüglich der Anregung mit Laserlicht jedes Mal gleichen Bedingungen auszusetzen. Andernfalls würde eine Abnahme der Fluoreszenz nicht zwangsläufig durch erhöhtes *Quenching* entstehen. Man versucht also, Änderungen der Bevölkerungsrate des angeregten Zustands durch Unterschiede im räumlichen Überlapp mit dem Laserfokus auszuschließen. Im Experiment wurde der optimale räumliche Überlapp zwischen Laserfokus und Emitter durch Nachregeln der Probenposition relativ zum Laserspot erreicht, bis das Fluoreszenzsignal am Photodetektor maximiert war. In der Nähe von ebenfalls fluoreszierenden Strukturen ist dieses Verfahren aber nicht durchführbar da nicht gewährleistet ist, dass die Position des Maximums der Gesamtfluoreszenz auch mit dem Maximum der NV-Fluoreszenz übereinstimmt.

Eine Lösung für dieses Problem kann das *Fluorescence Lifetime Imaging* [10] bieten. Mit dieser Methode könnte das Fluoreszenzsignal des NV-Zentrums mit Hilfe vieler Lebensdauer-Messungen für verschiedene Probenpositionierungen bezüglich des Laserspots maximiert werden. Mit der so bestimmten optimalen Fokusposition könnten schließlich vergleichbare Sättigungsmessungen durchgeführt und das *Quenching* ermittelt werden, selbst wenn die umgebenden Strukturen fluoreszieren.

## 6 Fluoreszenzverstärkung von NV-Zentren in der Nähe plasmonischer Strukturen

In diesem Kapitel werden die Versuche zur Bestimmung der Fluoreszenzverstärkung des NV-Zentrums erläutert und diskutiert. Zunächst werden Vorversuche besprochen, die zeigen, wie sich die Goldantennen bei Einstrahlung hoher Leistung verhalten. Danach geht es um spektroskopische Untersuchungen und Messungen zu Polarisationseffekten. Im Anschluss wird die Überprüfung der Einzelphotonenemission des NV-Zentrums in der Nanoantenne erläutert. Abschließend werden das Verfahren und die Ergebnisse zur Bestimmung der Fluoreszenzverstärkung beschrieben und es wird erörtert, in wie weit sich das hier betrachtete System aus Goldantenne und NV-Zentrum zur praktisch verwendbaren Einzelphotonenemissionsteigerung einsetzen lassen könnte.

### 6.1 Schmelzversuche

Die Intensität darf für die Anregung von Gold durch grünes Laserlicht nicht zu hoch gewählt werden. Grünes Licht wird von Gold gut absorbiert, was zu einer starken Erhitzung des Probenmaterials bis hin zum Schmelzen führt. Abbildung 6.1 zeigt AFM-Aufnahmen einer Messreihe, bei der eine *Bowtie*-Antenne großer Oberflächenrauheit mit wachsender Leistung bestrahlt und anschließend je ein AFM-Scan durchgeführt wurde. Erste deutliche Unterschiede sind ab  $160\text{ }\mu\text{W}$  erkennbar, wobei in erster Linie Unebenheiten an der Oberfläche zurückgehen, während gleichzeitig der Antennen-Spalt größer wird. Die Vermutung liegt nahe, dass sich die Güte der *Bowtie*-Antenne bezüglich der Breite ihrer Resonanz oder ihrer Feldverstärkung im Antennen-Spalt zunächst verbessert, da Unebenheiten, die Plasmonen streuen und die Verluste erhöhen, durch das Schmelzen reduziert werden. Bei weiterer Leistungssteigerung würde die Güte wieder abnehmen, da zum einen die Kopplung der Dreiecke aufgrund des wachsenden Antennen-Spalts abnimmt und zum anderen die Dreiecke durch das Schmelzen mehr und mehr in eine Kugelform übergehen. Prinzipiell könnte diese Methode zum Einstellen der Lage der Resonanz oder der Güte benutzt werden. Entsprechende Versuche, bei denen spektrometrische Aufnahmen für verschiedene Schmelzstadien gemacht werden müssten, wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

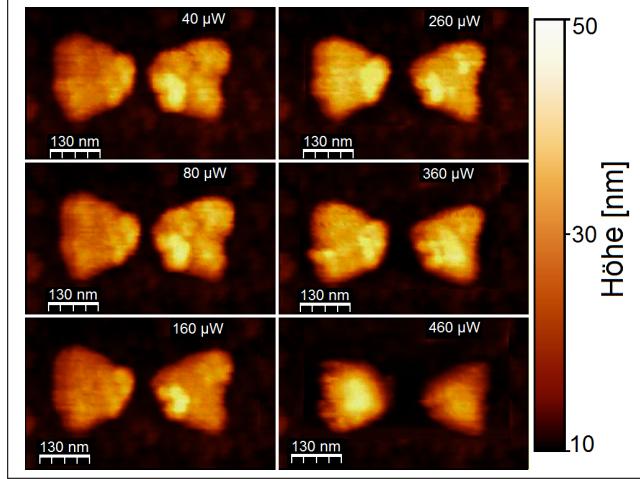


Abbildung 6.1: Veränderungen einer *Bowtie*-Antenne durch Schmelzen mit steigender Anregungs-Leistung (AFM-Aufnahmen).

Angesichts der Messreihe wurden alle folgenden Messungen, bei denen sich eine *Bowtie*-Antenne in der Nähe des Laserspots befand, mit höchstens  $50 \mu\text{W}$  durchgeführt, um auch langsame Veränderungen der Antenne im Laufe der Messreihen ausschließen zu können. Des Weiteren blieben alle anderen Laserparameter unverändert, z.B. die Repetitionsrate auf 10 MHz, so dass von einer gleichbleibenden Intensität der Laserimpulse und gleichbleibenden Impulsprofilen (siehe Leistungsabhängigkeit in Abbildung 3.5) ausgegangen werden kann. Verschiedene Leistungen wurden mit einem Filterrad realisiert.

## 6.2 Polarisations-Effekte

Um eventuelle Auswirkungen der Polarisation zu messen, wurden polarisierende Strahlteiler und  $\lambda/2$ -Plättchen in den Anregungs- und Detektionsstrahlengang eingebaut. Damit lässt sich im Anregungsstrahlengang kontrollieren, welche Polarisation das Licht hat, das auf die Antennen trifft. Im Detektionsstrahlengang wird kontrolliert, welche Komponente des Fluoreszenzlichts auf die APDs gelangen kann. Anhand der Zählraten und der Lebensdauerkurven können Rückschlüsse bezüglich des Polarisationsgrads des emittierten Lichts und der Funktionsweise der Antennen gezogen werden.

Simulationsrechnungen zeigen, dass die *Bowtie*-Antennen mit einer parallelen Polarisation (zu ihrer langen Achse: p-pol) (siehe Abbildung 3.7) angeregt werden müssen, um eine starke Feldüberhöhung im Antennen-Spalt zu erzeugen [12]. Abbildung 6.2 zeigt, wie sich die Lebensdauerhistogramme einer *Bowtie*-Antenne mit NV-Zentrum von senkrechter (entlang ihrer kurzen Achse: s-pol) zu parallel polarisierter Anregung

unterscheiden. Eine Variation der Polarisation des Anregungslasers führt zu einer Än-

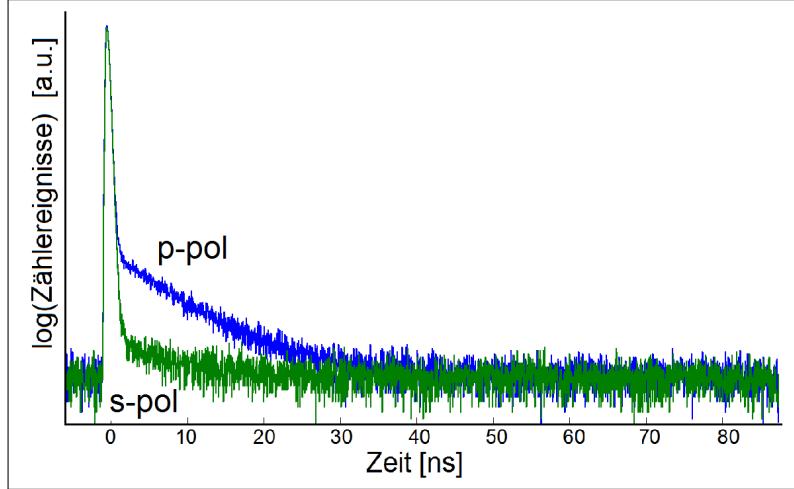


Abbildung 6.2: Lebensdauer-Messung des NV-Zentrums im Antennen-Spalt mit parallel (p-pol) und senkrecht (s-pol) zur langen Antennen-Achse polarisiertem Anregungslicht.

derung der Zählraten des langlebigen Teils des Fluoreszenzsignals. Diese Messung unterstützt die Vorhersage, dass die *Bowtie*-Antennen am besten funktionieren, wenn sie parallel zu ihrer langen Achse (siehe Abbildung 3.7) angeregt werden. Die hohen Felder, die dann im Antennen-Spalt entstehen, führen demnach zu einer effektiveren Anregung des NV-Zentrums und folglich zu höheren Fluoreszenzraten.

Abbildung 6.3 zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer des NV-Zentrums von der eingestrahlten Polarisation. Man kann eine leichte periodische Oszillation erkennen, der Kontrast

$$k = \frac{\tau_{max} - \tau_{min}}{\tau_{max} + \tau_{min}} \quad (6.1)$$

beträgt jedoch nur 0,047. Die unterschiedlich großen Fehler der Lebenszeiten in Abbildung 6.3 entstehen, da die NV-Zentren bei unterschiedlichen Anregungspolarisationen verschieden stark fluoreszieren, wie in Abbildung 6.2 zu sehen: Messungen mit geringer Zahl von Ereignissen haben größere Unsicherheiten.

Die Lebensdauer eines einzigen Dipols ist von der Anregungspolarisation unabhängig, da sie nur von der Modendichte und somit von der Konfiguration der Umgebung (z.B. Material, Antenne) abhängt. Da die NV-Zentren jedoch zwei orthogonale Dipole besitzen, können diese auch verschiedene Lebensdauern  $\tau$  aufweisen. Je nach Anregungspolarisation werden die Dipole unterschiedlich stark angeregt und fluoreszieren mit unterschiedlichen Raten. Demnach tragen die beiden unterschiedlichen Lebensdauern verschieden stark zur Lebensdauerkurve einer Messung bei und es kann sich bei Messungen eine polarisationsabhängige Lebensdauer zeigen.

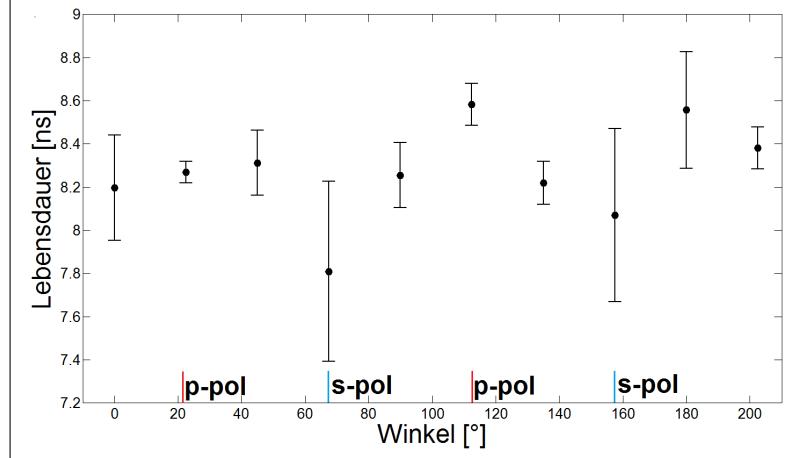


Abbildung 6.3: Lebensdauern eines NV-Zentrums im Antennen-Spalt aufgetragen gegen die Anregungspolarisation. Man beachte den geringen Kontrast von 0,047.

Bei der Untersuchung des emittierten Lichts wurde der Polarisationsgrad der NV- und der Antennenemission separat betrachtet. Wie bei weiter oben beschriebenen Analysen wurden die Daten mithilfe der Lebensdauer-Messungen nachträglich getrennt. Eine Exponentielle Kurve wurde an den langlebigen Teil der Lebensdauer-Messung angepasst und aus den so bestimmten *Fit*-Parametern die Gesamt Ereignisse des NV-Fluoreszenzlichts berechnet. Diese Ereignisse und der konstante Untergrund  $y_0$  (siehe Gleichung (5.1)) wurden vom insgesamt gemessenen Signal abgezogen und so die Zahl der von der Antenne verursachten Ereignisse ermittelt. Abbildung 6.4 zeigt die Abhängigkeit der so berechneten Ereignisse von der Stellung des  $\lambda/2$ -Plättchens. Die Zählereignisse der NV-Fluoreszenz wurden mit dem Faktor 100 multipliziert, damit man diese in der Abbildung erkennen kann. Man sieht, dass beide Fluoreszenzanteile in ähnlicher Weise vom Detektionswinkel abhängen, jedoch ist der Polarisationsgrad beim Licht des NV-Zentrums deutlich höher. Der Polarisationsgrad  $P$  ist durch

$$P = \frac{n_{max} - n_{max+90^\circ}}{n_{max} + n_{max+90^\circ}} \quad (6.2)$$

definiert. Dabei ist  $n_{max}$  der Maximalwert der Ereignisse und  $n_{max+90^\circ}$  die Ereignisse, die bei einer Messung der dazu senkrecht polarisierten Komponente gezählt werden. Für den Goldanteil der Fluoreszenz ist  $P = 0,13$ , während der Polarisationsgrad der NV-Fluoreszenz  $P = 0,44$  beträgt.

Für den langlebigen Teil der Fluoreszenz hängt der Polarisationsgrad von der Ausrichtung der Dipolmomente des NV-Zentrums ab. So können qualitative Rückschlüsse auf

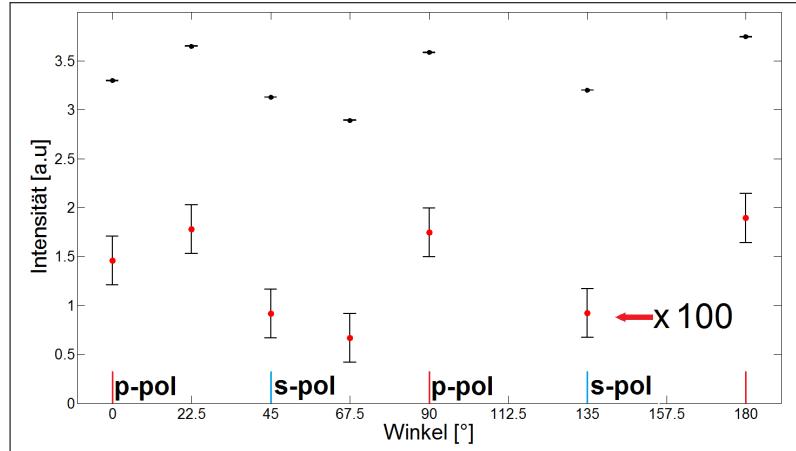


Abbildung 6.4: Ereignisse der Antennen- und der NV-Zentrum-Emission aufgetragen gegen die Stellung des  $\lambda/2$ -Plättchens im Detektionsstrahlengang. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Messwerte der NV-Fluoreszenz und Fehlerbalken mit dem Faktor 100 multipliziert. Die Bezeichnung p- und s-pol zeigen an, bei welcher Verdrehung des  $\lambda/2$ -Plättchens die parallel polarisierte (p-pol) oder die senkrecht polarisierte (s-pol) Komponente des Fluoreszenzlichts auf die APDs gelangen kann. p- und s-pol beziehen sich wieder auf die Skizze der Bowtie-Antenne in Abbildung 3.7.

die Ausrichtung des NV-Zentrums gezogen werden: Abbildung 6.5 zeigt schematisch, wie das Licht, das von einem Dipol ausgesendet wird und durch eine Linse kollimiert wird, polarisiert ist und wie dies von seiner Ausrichtung bezüglich der Linse abhängt. Dieses Schema entspricht der experimentellen Situation, wobei das Objektiv die Rolle der Linse einnimmt. Mit diesem Modell [17] können die verschiedenen Polarisations-

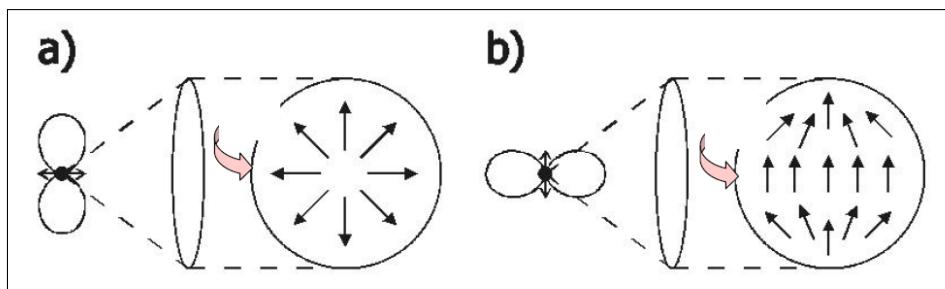


Abbildung 6.5: Die Polarisierung des durch eine Linse kollimierten Fernfeldes eines Dipoles ist abhängig von seiner Ausrichtung zur Linse: a) Dipol ist senkrecht oder b) parallel zur Hauptachse der Linse orientiert.

grade qualitativ erklärt werden: Betrachtet man die Antenne nur als Dipol und vernachlässigt ihre Eigenfluoreszenz, ist diese wie in Teil (b) zur Linse angeordnet. Der Polarisationsgrad ist dennoch gering, da zusätzlich Goldfluoreszenz auftritt, die keine

Vorzugs polarisation zeigt [46], was an der kubischen Kristallstruktur von Gold liegt. Die Ausrichtung der NV-Dipolmomente ist prinzipiell nicht bekannt, eine tendenzielle Ausrichtung wie in Teil (b) von Abbildung 6.5 würde jedoch den höheren Polarisationsgrad erklären. Die Projektion der Dipolmomente auf die Probenebene ist demnach größer als die auf das Lot zur Probenebene.

### 6.3 Antibunching des NV-Zentrums in der Antenne

Um zu belegen, dass der Einzelphotonencharakter des Nanodiamanten mit einem NV-Zentrum in der *Bowtie*-Antenne erhalten bleibt, genügt es nicht, eine gewöhnliche Autokorrelations-Messung durchzuführen, denn das Gold der *Bowtie*-Antennen fluoresziert ebenfalls nach Anregung mit grünem Licht. Dieses Licht entsteht anders als im Nanodiamanten durch viele unkorrelierte Elektronenübergänge und weist somit bei einer Messung kein Antibunching-Verhalten auf.

Um die Goldfluoreszenz von der NV-Fluoreszenz zu trennen, macht man sich wieder die verschiedenen Lebensdauern der Fluoreszenzprozesse zunutze: Fluoreszenzprozesse von Gold zeigen Lebensdauern im Bereich von wenigen Pikosekunden oder kürzer [18], die Lebensdauern von NV-Zentren sind hingegen typischerweise größer als 10 ns. Daher werden die APD-Zählereignisse im *Time-Tagged*-Modus aufgezeichnet (siehe Kapitel 3.3). Durch die gepulste Anregung kann damit nach der Datenaufnahme eine Analyse durchgeführt werden, bei der die Ereignisse herausgefiltert werden, die in einem kurzen Zeitfenster (hier ca. 2 ns wegen des nicht-idealnen Pulsprofils) nach dem Triggersignal des anregenden Lasers aufgezeichnet wurden. Die übrig bleibenden Daten zeigen schließlich Antibunching-Verhalten. Das zeigt, dass das Licht, das zu den weniger schnell ablaufenden Fluoreszenzprozessen gehört, Einzelphotonencharakter besitzt (Abbildung 6.6).

### 6.4 Fluoreszenzverstärkung

Um zwei Einzelphotonenemitter bezüglich ihrer Helligkeit, also der ausgesandten Photonenrate, zu vergleichen, führt man in der Regel Sättigungsmessungen durch. Man berechnet die theoretische Emission bei kontinuierlicher Anregung im Sättigungsfall (hohe Anregungsleistung) und vergleicht diese Werte. Dieses Vorgehen ist bei dem untersuchten System aus Diamant mit Goldantenne mit Anregungslicht einer Wellenlänge von 532 nm nicht möglich, da sich das Gold während der Sättigungsmessung zu stark erhitzt und schmilzt. Zudem können das Fluoreszenzlicht des Goldes und das des NV-Zentrums nicht spektral getrennt werden.

Dem aus diesem Grund beschrittenen alternativen Weg, liegen Ratengleichungen zu

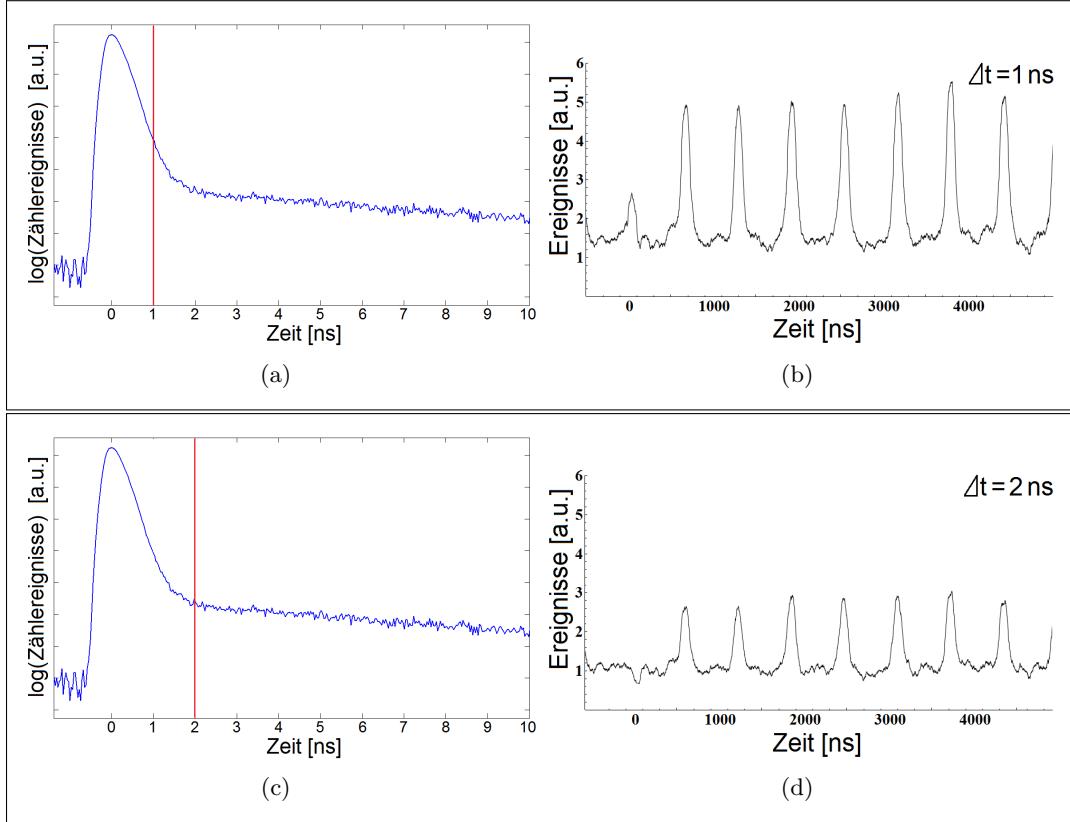


Abbildung 6.6: (b) und (d) zeigen Autokorrelations-Messung mit nachträglicher Entfernung schneller (kurz nach Triggersignal auftretender) Zählereignisse; oben: bis einschließlich  $\Delta t = 1 \text{ ns}$ , unten bis  $\Delta t = 2 \text{ ns}$  nach dem Triggersignal des Lasers. Abbildung (a) und (c) zeigen jeweils anhand der Lebensdauer-Messungen (in logarithmischer Darstellung), welche Zählereignisse für die Autokorrelations-Messung herausgefiltert wurden (Daten, die links der roten Linie liegen).

Gründe, wie sie in Kapitel 2.3 beschrieben werden. Der entscheidende Unterschied zu normalen Sättigungsmessungen ist die gleichzeitige Messung der Lebensdauern. Nimmt man Lebensdauerkurven auf, so kann man durch Anpassen einer exponentiellen Zerfallskurve an den interessierenden Messbereich die Lebensdauer ermitteln, anschließend die Zählereignisse aufintegrieren und so die zur Antenne gehörenden von den NV-Zählereignissen trennen. Obwohl auch bei dieser Methode Leistungsmessungen durchgeführt werden müssen, besteht trotz der Beschränkungen aufgrund der Golderhitzung die Hoffnung, dass das NV-Zentrum durch eine effizientere Anregung in der Antenne schon bei kleinen Laserleistungen das typische Sättigungsverhalten zeigt. Das Modell aus Gleichung (2.27) wird zunächst an die Sättigungskurve des von den Goldstrukturen weit entfernten NV-Zentrums angepasst. Da an der weit vom Gold

entfernten Position auch hohe Leistungen eingestrahlt werden können und kein störendes Goldfluoreszenzlicht auftritt, können aus dieser Messung alle wichtigen Parameter, z.B. die Laserimpulsdauer  $T_{Puls}$ , bestimmt werden. Für die wenigen Messpunkte des Diamanten in der Antenne können dann die meisten der vorher ermittelten Parameter verwendet werden. Auf diese Weise soll erreicht werden, dass der *Fit* trotz geringer Anzahl von Datenpunkten konvergiert und sich verlässliche Parameter ermitteln lassen. Die derart ermittelten Parameter werden anschließend außerdem in die Gleichung für die Fluoreszenzrate im Sättigungsfall (2.29) eingesetzt, um die Fluoreszenzrate beider Fälle bei kontinuierlicher Anregung und hoher Leistung zu berechnen und zu vergleichen. Die zugehörigen Messreihen wurden mit dem Diamanten Nr. 1 (Tabelle 5.1) aufgezeichnet.

Mit der ersten Kurvenanpassung konnten die Parameter  $a$ ,  $T_{Puls}$  und das Produkt aus  $\Phi \cdot \eta$  (Gleichung 2.27) ermittelt werden (siehe Tabelle 6.1). Danach wurde mit den gefundenen Parametern und der vorher bestimmten Lebensdauer  $\tau_1$  sowie der bekannten Zeit zwischen zwei Laserimpulsen  $T_{Rep}$  die Sättigungskurve für das weit vom Gold entfernte NV-Zentrum bei kontinuierlicher Anregung berechnet. Im Sättigungsfall erhält man so Zählraten von  $42000\text{ s}^{-1}$ .

Die gefundenen Werte  $\Phi \cdot \eta$ ,  $T_{Puls}$  und die Lebensdauer des Diamanten in der *Bowtie*-Antenne  $\tau_2$  werden nun als feste Größen in das bis auf eine Erweiterung gleiche Modell an den kleineren Datensatz angepasst. Die Erweiterung besteht aus einem weiteren Vorfaktor  $\epsilon$  (siehe Kaptiel 2.3), der notwendig ist, weil ein Teil des Fluoreszenzlichts vom Gold *gequencht* wird und nicht zur gemessenen Fluoreszenzrate beiträgt. Es bleiben also zwei Unbekannte, die der *Fit* ermitteln soll:  $a$  und  $\epsilon$ . Aufgrund der geringen Zahl von Datenpunkten konvergieren die *Fits* an dieser Messkurve jedoch schlecht, die Ergebnisse sind stark fehlerbehaftet und ihnen kann nicht vertraut werden. Nimmt man jedoch an, dass der Parameter  $a$  sich im Verhältnis zum Diamanten ohne Antenne nicht oder nur wenig verändert, muss man nur noch  $\epsilon$  ermitteln. Das könnte angenommen werden, da die Resonanz der *Bowtie*-Antennen hauptsächlich weiter im roten Wellenlängenbereich liegt, aber diese These wird durch die Polarisationsmessung (Abbildung 6.2) in Frage gestellt. Man kann demzufolge die Steigerung der Anregung nicht vernachlässigen: Sie ist einerseits zu groß, um sie zu vernachlässigen und andererseits nicht groß genug, um einen (bezüglich einer Kurvenanpassung) aussagekräftigen Sättigungsverlauf zu zeigen. Die Tabelle 6.1 listet die verwendeten und ermittelten Parameter und die Endresultate auf.

Parameter	Diamant ohne Antenne	Diamant an Antenne
$T_{Rep}$	fix 100 ns	fix 100 ns
$\tau$	fix 17, 67 ns	fix 8, 3 ns
$\Phi \cdot \eta$	0,000743	fix 0,000743
$T_{Puls}$	107 ps	fix 107 ps
$a$	$5,58 \cdot 10^{13}$	---
$\epsilon$	fix 1	---
$R_f$ für $P \rightarrow \infty$	$42000 \text{ s}^{-1}$	---

Tabelle 6.1: Ergebnisse des *Fits* des Ratenmodells an die Sättigungsmessung von Diamant Nr. 1 mit und ohne Antenne ( $s = 120 \text{ nm}$ ,  $g = 10 \text{ nm}$  siehe Abbildung 3.7). Der Zusatz "fix" kennzeichnet Parameter, die während des entsprechenden *Fits* festgehalten werden, weil sie aus anderen Quellen (z.B. Lebensdauer-Messung) bekannt sind.

## 6.5 Diskussion

Wie bereits in den Kapiteln 2.3 und 6.4 beschrieben, wurde die Verstärkung  $V$  der Fluoreszenz des NV-Zentrums mit Hilfe eines Ratengleichungsmodells berechnet, das von einem Zwei-Niveau-System für das NV-Zentrum ausgeht. Diese Näherung wurde in erster Linie angewandt, weil keine Informationen über die Übergangsraten vom angeregten Zustand in das dritte Niveau, den Singletzustand, vorlagen. Außerdem wurde dadurch die Zahl der freien Parameter beim Anpassen des Modells an die Messdaten überschaubar gehalten, um eine bessere Konvergenz des *Fits* zu gewährleisten. Zwar wurden in [37] Übergangsraten von  $k_{em} = 32 \text{ ns}^{-1}$  und  $k_{mg} = 127 \text{ ns}^{-1}$  ( $\vartheta = k_{em}/k_{mg} \approx 4$ ) gemessen, diese beziehen sich jedoch auf NV-Zentren in *Bulk*-Diamant und lieferten für *Fits* an die hier gemessene Sättigungskurve ebenfalls keine sinnvollen Ergebnisse.

Da die Verstärkung der Fluoreszenz  $V$  nicht bestimmt werden konnte, kann nur etwas darüber ausgesagt werden, was im Idealfall ohne *Quenching* ( $\epsilon = 1$ ) mit den hier gemessenen Lebensdauern möglich wäre. In diesem Fall ist die Verstärkung  $V$  durch das Verhältnis der Lebensdauern gegeben:

$$V = \epsilon \frac{\tau_b}{\tau_a} \stackrel{\epsilon \rightarrow 1}{=} \frac{\tau_b}{\tau_a}. \quad (6.3)$$

Die größte Verstärkung  $V = 10,55$  findet sich dann für Diamant Nr. 3. Vergleicht man diese idealisierten Werte mit früheren Veröffentlichungen wie der von Kinkhabwala et al [33], in der für Moleküle in Nanoantennen eine Verstärkung von bis zu 1340 gemessen wurde, stellt sich die Frage, warum die Verstärkung bei dem hier untersuchten System geringer ausfällt. Zur Verstärkung aus Kinkhabwalas Veröffentlichung muss gesagt werden, dass sich diese nicht auf den Sättigungsfall bezieht, sondern auf einen beliebigen Leistungswert. Die gemessenen Lebensdauern unterscheiden sich um den Faktor

28. Der dort gemessene hohe Verstärkungsfaktor kann somit durch eine Steigerung der Anregungseffizienz erklärt werden, ein Effekt der im Sättigungsfall keine Bedeutung hat (siehe Gleichung (2.30)).

Für eine hohe Verstärkung mit Nanoantennen können mehrere Dinge von Bedeutung sein: Eine hohe Modendichte im spektralen Emissionsbereich des Fluorophors, geringes *Quenching* durch das Antennenmetall und eventuell auch eine hohe Feldverstärkung im spektralen Absorptionsbereich des Fluorophors zur effektiven Anregung. Obwohl eine effizientere Anregung nicht zu einer Erhöhung der Fluoreszenzrate im Sättigungsfall beiträgt kann sie gerade für Systeme wie hier wichtig sein, bei denen keine hohen Intensitäten zur Anregung eingestrahlt werden dürfen. Außer den genannten Aspekten ist die Ausrichtung des Dipolmoments des Emitters wichtig, weil sie nach Gleichung (2.10) in die Modendichte eingeht. Zudem sollte der Emitter so klein sein, dass er in den Antennen-Spalt gebracht werden kann.

Wie die Karten der Lebensdauern in Abbildung 5.3 zeigen, konnte die von der Simulationsrechnung vorhergesagte Feldverteilung nur bedingt nachgewiesen werden. Die absolut kürzesten Lebensdauern wurden zwar sehr nahe der Position des Antennen-Spalts gemessen, aber der Unterschied zu anderen, weniger ausgezeichneten Positionen ist geringer als erwartet. Eine Erklärung ist, dass die Qualität der Antennen unzureichend war, so dass Unebenheiten im Gold die erhoffte hohe Feld- und Modendichte zerstört haben. Trügler et al. [56] behaupten jedoch, dass die Resonanzen von Goldpartikeln wenig von ihrer Oberflächenrauheit abhängen. Man könnte daher annehmen, dass auch die Modendichte wenig beeinflusst wird. Da viele verschiedenen Positionen des Nanodiamanten im Antennen-Spalt getestet wurden, ist auch das Argument, das Dipolmoment wäre zufällig ungünstig ausgerichtet gewesen, unwahrscheinlich. Es wäre jedoch möglich, dass das NV-Zentrum aufgrund der Größe des Nanodiamanten nicht das besonders überhöhte Feld im Antennen-Spalt erreichen konnte. Da sich die Modendichte in der Nähe von Metallen innerhalb weniger Nanometer um ein Vielfaches ändern kann [30], könnte der Abstand, den das NV-Zentrum durch seine Diamantumgebung hat, bereits zu groß sein, um das NV-Zentrum in den Bereich hoher Modendichten zu bringen. Eine Situation wie in Abbildung 6.7 könnte den Zugang zur hohen Modendichte im Antennen-Spalt verhindert haben. Einzelne Moleküle wie in [33] eignen sich in dieser Hinsicht besser, da sie nicht wie das NV-Zentrum in eine Matrix eingebettet sein müssen. In [44] wurde gezeigt, dass die komplette dreidimensionale Struktur berücksichtigt werden muss, wenn man die Resonanzerscheinungen von Nanoantennen verstehen will. Ähnliche Effekte wie die sich nach oben verjüngenden Antennenhälften könnten auch für eine höhenabhängige Modendichte sorgen. Da die untersuchten Antennen ein Spalt von 10 bzw. 40 nm besitzen, ist es denkbar, dass die verwendeten Nanodiamanten zu groß waren, um tief genug in den Antennen-Spalt zu passen. Diese

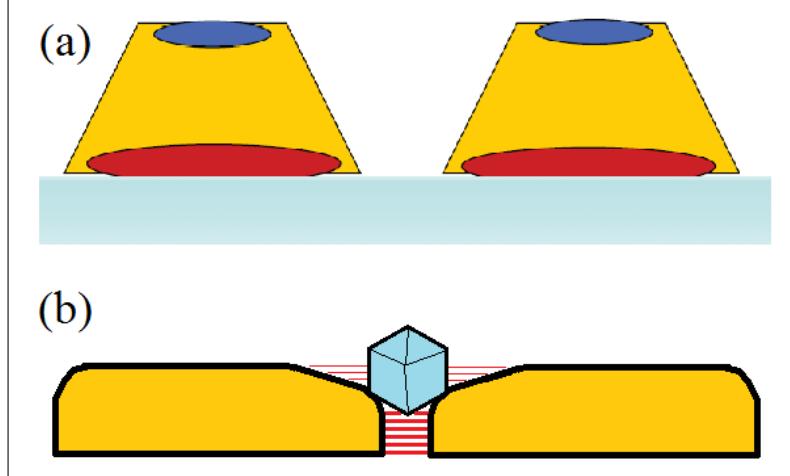


Abbildung 6.7: Querschnitt einer *Bowtie*-Antenne. (a) aus [44]: Der untere Antennenbereich koppelt aufgrund des geringeren Abstands besser als der obere. Die blauen und roten Ellipsen symbolisieren Plasmaoszillationen verschiedener Frequenz, die sich durch die unterschiedliche Kopplungsstärke und die unterschiedlichen Umgebungsmaterialien (unten Glas, oben Luft) ergeben. (b) Schematische Darstellung der von der Höhe abhängigen Modendichte: Den Bereich hoher Modendichte kann das NV-Zentrum eventuell nicht erreichen.

These wird von den AFM-Scans und Höhenprofilen in Abbildung 6.8 gestützt. Am Höhenprofil erkennt man, dass der Nanodiamant (hier der 15 nm große Diamant Nr. 3) im Spalt höher positioniert ist, als neben der Antenne, er passt also nicht komplett hinein.

Bei der Auswahl der Antennen waren Oberflächenunebenheiten und Abweichungen von der idealen Antennenform ausschlaggebend, die mit Hilfe von AFM-Messungen erkannt werden konnten. Im Prinzip können also auch Antennen mit größerem Antennen-Spalt untersucht werden, wobei diese jedoch eine schlechtere Kopplung aufweisen würden. Die Auswahl kleinerer Diamanten ist hingegen nicht ohne Weiteres möglich: Da die Diamantlösung hauptsächlich größere Nanodiamanten enthält und die Wahrscheinlichkeit auf das Beinhalten eines NV-Zentrums mit abnehmender Größe wegen der Proportionalität Volumen  $\propto$  Atomzahl<sup>3</sup> rapide sinkt.

Antennen, die die oben genannten Probleme wie Oberflächenrauheit oder nicht erreichbare Antennen-Spalte vermeiden könnten, sind eventuell aus chemisch erzeugten, monokristallinen Goldstrukturen herstellbar [29]. Daraus könnten flache Antennen von hoher Oberflächengüte hergestellt werden.

Im Hinblick auf tatsächliche Anwendungen ist die Bewertung der Fluoreszenzverstärkung anhand der Verstärkung  $V$ , wie sie oben diskutiert wurde, für das im Rahmen

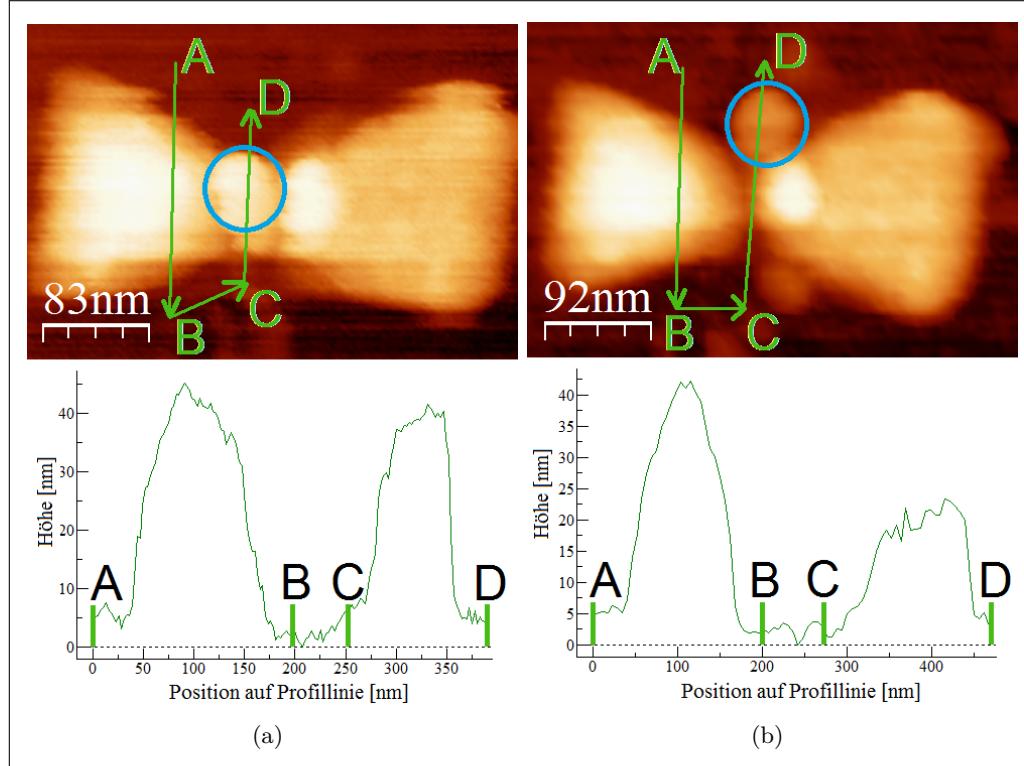


Abbildung 6.8: AFM-Scans und Höhenprofile entlang der Linien von (a) Nanodiamant im Antennen-Spalt und (b) Nanodiamant neben dem Spalt. Der Nanodiamant passt nicht komplett in die Lücke zwischen den Antennenhälften. Die blauen Kreise markieren die Diamantpositionen.

dieser Arbeit konkret verwendete System aus NV-Zentrum und Goldantenne wenig aussagekräftig: Der Vorteil, der durch die schnellere Wiederanregbarkeit gegeben ist, ist nicht durch Erhöhung der Laserimpulslänge zugänglich, weil die Eigenfluoreszenz des Goldes nicht von der des NV-Zentrums getrennt werden kann. Erst wenn die Fluoreszenz des Goldes nach dem Laserimpuls abgeklungen ist, können die Einzelphotonen des NV-Zentrums verwendet werden. Längere Anregungsimpulse führen zwar zu mehr Fluoreszenzlicht, nicht aber zu einer größeren Zahl selektierbarer Einzelphotonen. Insofern ist das verwendete System als Modellsystem zu verstehen, das Einzelphotonenemitter mit Nanoantennen kombiniert. Die Verwendung von Emittern, die bei anderen Wellenlängen emittieren oder die Benutzung anderer Metalle würde eine spektrale Trennung der Emitter- und der Metallfluoreszenz ermöglichen und auch experimentellen Zugang zur erhöhten Einzelphotonenrate geben.

Obwohl die spektrale Trennung der NV- und Goldfluoreszenz nicht möglich ist, stellt sich die Frage, ob nicht doch eine Erhöhung der wirklich detektierbaren Einzelphotonenrate auch für das untersuchte System erreicht werden könnte. Dazu müsste man

ebenfalls die schnellere Wiederanregbarkeit nutzen, um die Emission des Fluorophors zu steigern. Anders als beim Übergang von gepulster Anregung zum Sättigungsfall (Kapitel 2.3), bei dem die Laserimpulslänge bis zur kontinuierlichen Anregung erhöht wird, kann eine Steigerung der Repetitionsrate der Laserimpulse sinnvoll sein.

In einem Gedankenexperiment kann man sich eine gepulst angeregte Einzelphotonenquelle in fluoreszierender Umgebung vorstellen. Vor dem Detektor ist ein *Shutter* platziert, der den Zugang zum Detektor schnell öffnen und schließen kann. Dieser wird so angesteuert, dass er das kurz nach dem Laserimpuls auftretende Fluoreszenzlicht blockt und später emittiertes Licht passieren lässt. Nun wird die Repetitionsrate erhöht: Der Emitter (mit kurzer Lebensdauer) kann im Schnitt schneller wieder angeregt werden und die Emission wird gesteigert. Andererseits wird auch immer mehr Licht vom *Shutter* blockiert. Es gilt also zwischen diesen Effekten zu vermitteln.

Eine mathematische Bestimmung der messbaren Emissionsraten eines Emitters wie im Gedankenexperiment wird erreicht, indem man bei der Herleitung in Kapitel 2 die zeitliche Mittelung nicht von 0 bis  $T_{Rep}$ , sondern von  $T_{Puls}$  bis  $T_{Rep}$  durchführt. Auf diese Weise tragen die Einzelphotonen, die während des Laserimpulses abgestrahlt werden, nicht zur Fluoreszenzrate bei. Die sich so ergebende Fluoreszenzrate kann nun als Funktion der Repetitionsrate im Vergleich zur Fluoreszenzrate eines einzelnen NV-Zentrums (ohne Antenne und ohne Schließer mit kontinuierlicher Anregung im Sättigungsfall) aufgetragen werden (Abbildung 6.9).

Man erkennt, dass für die gefundenen Lebensdauern auch für hohe Repetitionsraten

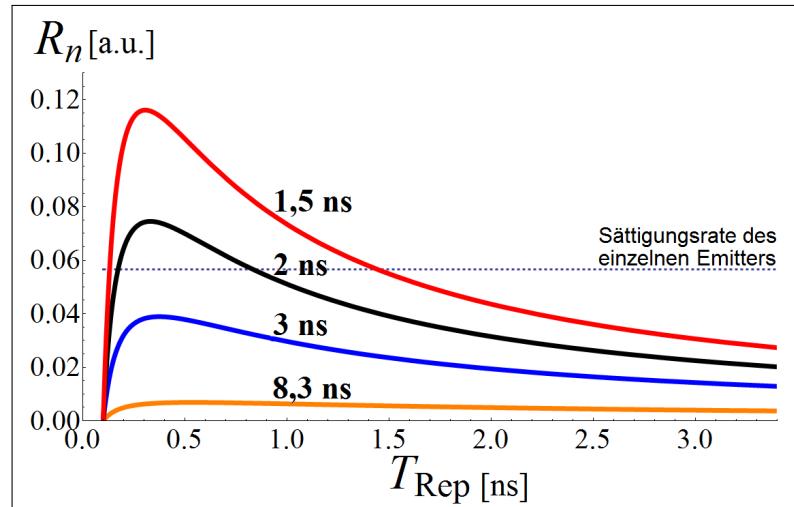


Abbildung 6.9: Fluoreszenzraten als Funktion der Repetitionsrate. Gestrichelt: cw-Sättigungs-Emissionsrate des einzelnen NV-Zentrums; Orange: Fluoreszenzrate des NV-Zentrums mit  $\tau = 8,3\text{ ns}$  (gemessener Wert); Blau: mit  $\tau = 3\text{ ns}$ ; Schwarz: mit  $\tau = 2\text{ ns}$  und Rot: mit  $\tau = 1,5\text{ ns}$ .

(bzw. kleine  $T_{Rep}$ ) keine Fluoreszenzrate erreicht werden kann, die höher als die des einzelnen NV-Zentrums im Sättigungsfall ist. Erst durch noch kürzere Lebensdauern im Bereich von  $\tau = 2\text{-}3\text{ ns}$  könnte dies erreicht werden. Außerdem ist eine hohe Repetitionsrate von etwa 1 GHz notwendig, bei 100 ps Impulsdauer bleibt also eine Detektionszeit von 900 ps. Mögliche Probleme bei der Realisierung der kurzen Repetitionsraten, des schnellen Schließers oder durch in diesem Modell unberücksichtigte, nicht perfekte Laserimpulsprofile könnten entschärft werden, wenn man zudem die Impulslänge erhöht. Wie in Abbildung 6.10 gezeigt sinkt dabei jedoch die Fluoreszenzrate wieder leicht. Man erkennt, dass man bei einer Lebensdauerverkürzung auf 2 ns die Impuls-

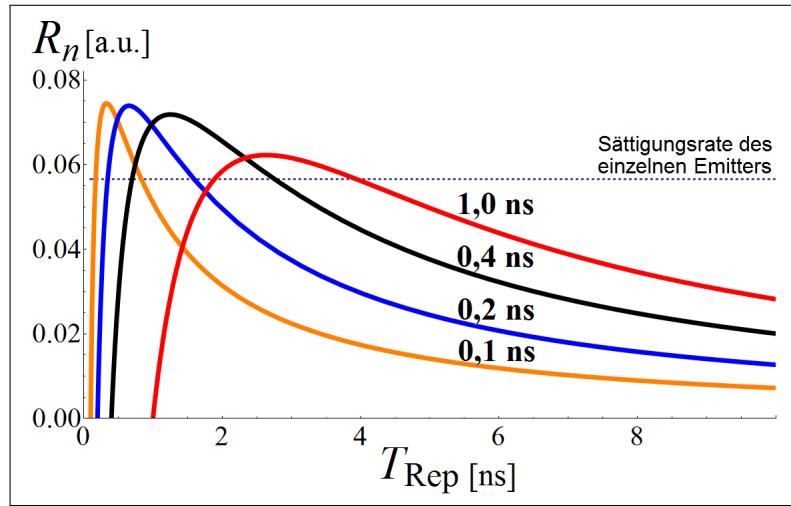


Abbildung 6.10: Fluoreszenzraten als Funktion der Repetitionsrate für eine auf 2 ns verkürzte Lebensdauer. Gestrichelt: cw-Sättigungs-Emissionsrate des weit entfernten NV-Zentrums; Orange: Fluoreszenzrate des NV-Zentrums mit  $T_{Puls} = 0,1\text{ ns}$ ; Blau: mit  $T_{Puls} = 0,2\text{ ns}$ ; Schwarz: mit  $T_{Puls} = 0,4\text{ ns}$  und Rot: mit  $T_{Puls} = 1\text{ ns}$ .

länge z.B. auf 1 ns erhöhen und damit die Repetitionsrate auf 250 MHz ( $T_{Rep} = 4\text{ ns}$ ) reduzieren kann (1 ns Impulsdauer und 3 ns Detektionszeit). Um die höhere Fluoreszenzrate dieser Methode ausnutzen zu können, müssten die Einzelphotonen wie im obigen Gedankenexperiment von der Goldfluoreszenz getrennt werden oder wie bei der Messung der Antibunching-Kurve 6.3 mit Hilfe einer nachträglichen Datenanalyse (*Time-Tagged*-Modus siehe Kapitel 3.3) herausgefiltert werden. Im Prinzip würde eine derartige Erhöhung der Emissionsrate eines Fluorophors trotz gleichzeitiger Antennenfluoreszenz zu einer Verkürzung der Messdauer bei Einzelphotonenexperimenten führen.

## 7 Zusammenfassung/ Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Nanodiamanten mit nur einem NV-Zentrum mit *Bowtie*-Antennen aus Gold untersucht. Zum einen wurde das NV-Zentrum als Sonde für Nahfeldeffekte eingesetzt, zum anderen wurde erforscht, in wie weit sich die Emission des NV-Zentrums steigern lässt und ob der Einzelphotonencharakter erhalten bleibt.

Die eingesetzte Nanomanipulationstechnik der Nanodiamanten mit Hilfe des AFMs erwies sich als vielseitig einsetzbares Werkzeug. Bei der Zusammensetzung hybrider Systeme konnte es nicht nur bei den beschriebenen Experimenten zur Kopplung von Nanodiamanten mit *Bowtie*-Antennen eingesetzt werden, sondern war auch entscheidend für die erfolgreiche Durchführung der Kombination von Nanodiamanten mit einer Glasfaser [53] sowie einem zweidimensionalen photonischen Kristall [58].

Die in dieser Arbeit eingesetzte AFM-Nanomanipulationstechnik zeigt außerdem das Potential des Ansatzes auf, NV-Zentren in Nanodiamanten als Sonden einzusetzen. Hier wurde insbesondere die Veränderung der Lebensdauer des NV-Zentrums gemessen, aus der Informationen über das elektromagnetische Nahfeld und die Modendichte gewonnen werden können. Weiteres Potential bietet die Abtastung mit NV-Zentren in Nanodiamanten, wenn man sich den Spin des NV-Zentrums zunutze macht. Mit diesem sind Messungen magnetischer Eigenschaften von Oberflächen möglich [14]. Abbildung 7.1 stellt das Messprinzip dar.

Angesichts aufkommenden Interesses für hybride metall-ferromagnetische Plasmonik-Bauteile [55] stellt die Kombination aus Lebensdauer- und Magnetsonde eine ausschlussreiche Analysemethode dieser nanoskopischen Systeme dar. Zudem könnte es die Auflösung sowie die Messgeschwindigkeit entscheidend erhöhen, wenn der Nanodiamant an die Spitze eines AFMs oder optischen Rasternahfeldmikroskops (SNOM) geklebt würde [13]. Die sich aufgrund der schwingenden AFM-Spitze ständig ändernde Lebensdauer muss bei diesem Ansatz berücksichtigt werden. Ein entscheidender Vorteil der Fixierung des Nanodiamanten wären außerdem die immer identisch ausgerichteten Dipolmomente des NV-Zentrums. Zudem kann die Ausrichtung ermittelt werden [38]. Dazu nutzt man die Zeeman-Aufspaltung des Triplet-Zustands (Abbildung 2.6) mit  $m_{x,y} = \pm 1$  aus: Während der Abstand zwischen dem Niveau mit  $m_z = 0$  und den Niveaus mit  $m_{x,y} = \pm 1$  im feldfreien Fall resonant mit 2,87 GHz Mikrowellenstrahlung angeregt werden kann, spalten sich die beiden degenerierten Niveaus

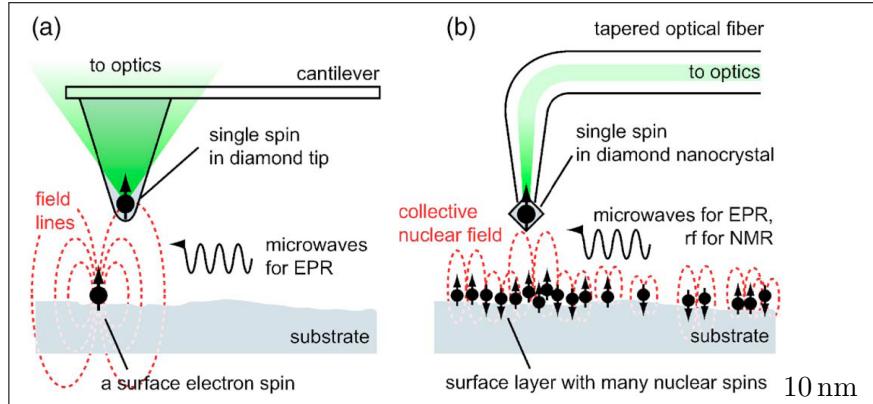


Abbildung 7.1: Funktionsprinzip eines Mikroskops, dass den Spin eines NV-Zentrums zur Messung von Magnetischen Effekten auf Oberflächen. (a) Nanodiamant an einer AFM-Spitze, (b) an einer SNOM-Spitze [14]

bei eingeschaltetem, konstantem Magnetfeld auf und es ergeben sich zwei leicht von 2,87 GHz versetzte Übergänge. Durch Ermittlung der Resonanzlage für verschiedene Magnetfeldstärken und -richtungen lässt sich so die Ausrichtung des Spins ermitteln. Damit ließe sich die Quelle der Messunsicherheit durch unbekannte Orientierung der Dipolmomente reduzieren, weil diese in einer Ebene orthogonal zur Spinorientierung liegen.

Erste vielversprechende Versuche zum Ankleben eines Nanodiamanten mit NV-Zentrum an eine AFM-Spitze wurden schon durchgeführt und könnten in einer weiterführenden Arbeit zu einer hochauflösenden Mikroskopiemethode der lokalen Modendichte führen. Diese hätte nicht nur angesichts der möglichen Erweiterung für die Analyse magnetischer Proben Vorteile gegenüber herkömmlichen SNOM-Techniken, sondern auch wegen der kleinen und stabilen Sonde.

Im Hinblick auf die Steigerung der Einzelphotonenemission konnte hier nur gezeigt werden, dass im *quenching*-freien Idealfall eine Verstärkung von  $V = 10,55$  möglich wäre. Dennoch erscheint es machbar, mit weiterführenden Versuchen höhere Verstärkungen zu erreichen, z.B. mit den erwähnten monokristallinen Goldstrukturen. Mit erhöhten Anregungseffizienzen und verkürzten Lebensdauern könnten so einerseits aussagekräftige Sättigungsmessungen in der *Bowtie*-Antenne und damit die Berechnung der Verstärkung möglich werden und andererseits eine Erhöhung der tatsächlich benutzbaren Einzelphotonen durch eine modifizierte Repetitionsrate des Anregungslasers realisiert werden.

## **Danksagung**

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Oliver Benson für die Bereitstellung des Arbeitsthemas sowie für die freundliche und hilfsbereite Betreuung während der Diplomarbeit danken. Insbesondere bedanken möchte ich mich auch für seine Unterstützung beim Wechsel von der RWTH Aachen an die Humboldt-Universität zu Berlin.

Ich danke Dr. Stefan Kirstein dafür, dass er sich bereit erklärt hat, die Zweitkorrektur meiner Diplomarbeit durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Aichele für die ausgezeichnete und engagierte Betreuung sowie kritische Begleitung während meiner gesamten Diplomarbeit. Insbesondere möchte ich mich bei ihm für die vielen anregenden Diskussionen und den großen Freiraum bedanken. Ein ebenso großes Dankeschön gilt Andreas Schell, der mir engagiert und kompetent die Methoden näher brachte und mir darüber hinaus stets mit Rat und Hilfe zur Seite stand.

Ich danke allen Kollegen der Arbeitsgruppe, insbesondere Tim Schröder und Janik Wolters für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die vielen Anregungen und die überaus hilfsbereite Unterstützung in all den kleinen und großen Dingen des Arbeitsalltags.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und meiner Freundin Claudia, die nicht nur in der Zeit des Studiums stets mein Rückhalt waren.

# **Publikationsliste**

## 1. Artikel

- T. Schröder, A.W. Schell, G. Kewes, T. Aichele and O. Benson, "Fiber-Integrated Diamond-Based Single Photon Source", *Nano Letters*, 11:198-202, (2011)
- J. Wolters, A.W. Schell, G. Kewes, N. Nüsse, M. Schoengen, H. Döscher, T. Hannappel, B. Löchel, M. Barth and O. Benson, "Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity", *Applied Physics Letters*, 97:141108, (2010)
- A.W. Schell, G. Kewes, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, O. Benson and T. Aichele, "Single Defect Centers in Diamond Nanocrystals as Quantum Probes for Plasmonic Nanostructures", *Optics Express*, submitted, (2011)

## 2. Poster

- G. Kewes, A.W. Schell, T. Aichele and O. Benson, "Surface Plasmon Polaritons for Single-Photon Excitation and On-Chip Experiments/Applications", DPG Physics School 2010: Nanophotonics meets Quantum Optics, Physikzentrum Bad Honnef, September 2010

## 3. Vorträge

- G. Kewes, A.W. Schell, T. Aichele and O. Benson, "Deterministic Coupling of Single Nitrogen Vacancy Centres in Diamond Nanocrystals to Bowtie Nanoantennas", DPG conference 2011: Thu, Mar 17 2011, Session: Q 44.7

## Literaturverzeichnis

- [1] T. Aichele and O. Benson. not published.
- [2] T. Aichele et al. Visible single-photon generation from semiconductor quantum dots. *New Journal of Physics*, 6:90, 2004.
- [3] R. Alleaume et al. Photon statistics characterization of a single-photon source. *New Journal of Physics*, 6:85, 2004.
- [4] W.L. Barnes et al. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424:824–830, 2003.
- [5] A. Batalov et al. Low Temperature Studies of the Excited-State Structure of Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond. *Physical Review Letters*, 102:1–4, 2009.
- [6] A. Beveratos et al. Bunching and antibunching from single NV color centers in diamond. *arXiv:quant-ph/0010044v1*, 2000.
- [7] C. Bradac et al. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 5:345–349, 2010.
- [8] M.L. Brongersma and P.G. Kik. *Surface plasmon nanophotonics*. Springer Verlag, 2007.
- [9] R. Brouri et al. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Optics Letters*, 25:1294–1296, 2000.
- [10] C.W. Chang et al. Fluorescence lifetime imaging microscopy. *Methods in cell biology*, 81:495–524, 2007.
- [11] J.Y. Cheung et al. The quantum candela: a re-definition of the standard units for optical radiation. *Journal of Modern Optics*, 54:373–396, 2007.
- [12] E. Cubukcu et al. Plasmonic laser antenna. *Applied Physics Letters*, 89:093120, 2006.
- [13] A. Cuche et al. Grafting fluorescent nanodiamonds onto optical tips. *Journal of Nanophotonics*, 4:043506, 2010.

## Literaturverzeichnis

- [14] C. L. Degen. Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor. *Applied Physics Letters*, 92:243111, 2008.
- [15] W. Demtröder. *Elektrizität und Optik (Experimentalphysik, Bd.2)*. Springer Verlag.
- [16] D.P. DiVincenzo. The Physical Implementation of Quantum Computation. *arXiv:quant-ph/0010044v1*, 2000.
- [17] R. Dorn et al. Focusing a radially polarized light beam to a significantly smaller spot size. *arXiv:physics/0310007v1*, 2003.
- [18] E. Dulkeith et al. Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles. *Physical Review B*, 70:1–4, 2004.
- [19] M.V. Dutt et al. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 316:1312–1316, 2007.
- [20] T.W. Ebbesen et al. Surface-plasmon circuitry. *Physics Today*, 61:44, 2008.
- [21] D.P. Fromm et al. Gap-dependent optical coupling of single "bowtie" nanoantennas resonant in the visible. *Nano Letters*, 4:957–961, 2004.
- [22] F.J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75:949–983, 2003.
- [23] C. Girard et al. Manipulating and squeezing the photon local density of states with plasmonic nanoparticle networks. *Physical Review B*, 81:1–4, 2010.
- [24] N. Gisin et al. Quantum cryptography. *Rev. Mod. Phys.*, 74:145–195, 2002.
- [25] D.K. Gramotnev and S.I. Bozhevolnyi. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics*, 4:83–91, 2010.
- [26] I. Gregor et al. Optical saturation in fluorescence correlation spectroscopy under continuous-wave and pulsed excitation. *Chemphyschem*, 6:164–70, 2005.
- [27] R. Hanbury Brown and R.Q. Twiss. Correlation between photons in two coherent beams of light. *Journal of Astrophysics and Astronomy*, 15:13–19, 1994.
- [28] I. Horcas et al. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *The Review of scientific instruments*, 78:013705, 2007.
- [29] J. Huang et al. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature communications*, 1:150, 2010.

- [30] K. Joulain et al. Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface. *Physical Review B*, 68:1–10, 2003.
- [31] T. Junno et al. Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 66(26):3627, 1995.
- [32] F. Kaiser et al. Polarization properties of single photons emitted by nitrogen-vacancy defect in diamond at low temperature. *arXiv:0906.3426v1*, pages 1–4, 2009.
- [33] A. Kinkhabwala et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3:654–657, 2009.
- [34] A.F. Koenderink. On the use of Purcell factors for plasmon antennas. *Optics Letters*, 35:4208–4210, 2010.
- [35] T. Kosako et al. Directional control of light by a nano-optical Yagi-Uda antenna. *Nature Photonics*, 4:312–315, 2010.
- [36] A. Kuhn et al. A Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking. *Physical Review Letters*, 66:1–4, 2002.
- [37] C. Kurtsiefer et al. Stable solid-state source of single photons. *Physical review letters*, 85:290–293, 2000.
- [38] N.D. Lai et al. Optical determination and magnetic manipulation of single nitrogen-vacancy color center in diamond nanocrystal. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 1:015014, 2010.
- [39] H.K. Lo et al. Decoy state quantum key distribution. *Physical review letters*, 94:230504, 2005.
- [40] L. Lydersen et al. Hacking commercial quantum cryptography systems by tailored bright illumination. *Nature Photonics*, 4:686–689, 2010.
- [41] B.J. Maertz et al. Vector magnetic field microscopy using nitrogen vacancy centers in diamond. *Applied Physics Letters*, 96:092504, 2010.
- [42] S.A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Verlag, 2007.
- [43] J. Meijer et al. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, 87:261909, 2005.
- [44] J. Merlein et al. Nanomechanical control of an optical antenna. *Nature Photonics*, 2:230–233, 2008.

- [45] W.E. Moerner. Single-photon sources based on single molecules in solids. *New Journal of Physics*, 6:88–88, 2004.
- [46] A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Physical Review Letters*, 22:185–187, 1969.
- [47] A.P. Nizovtsev et al. A quantum computer based on NV centers in diamond: optically detected nutations of single electron and nuclear spins. *Optics and Spectroscopy*, 99:233–244, 2005.
- [48] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge Univ Pr, 2006.
- [49] E. Rittweger et al. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Photonics*, 3:144–147, 2009.
- [50] R. Ruppin. Decay of an excited molecule near a small metal sphere. *The Journal of Chemical Physics*, 76:1681, 1982.
- [51] S. Schietinger et al. Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature. *Nano letters*, 9:1694–1698, 2009.
- [52] T. Schröder et al. Ultra-bright and efficient single photon generation based on NV centres in nanodiamonds on a solid immersion lens. *arXiv:1011.1822v1*, 2010.
- [53] T. Schröder et al. Fiber-Integrated Diamond-Based Single Photon Source. *Nano Letters*, pages 198–202, 2011.
- [54] M.I. Stockman. Nanofocusing of Optical Energy in Tapered Plasmonic Waveguides. *Physical Review Letters*, 93:1–4, 2004.
- [55] V.V. Temnov et al. Active magneto-plasmonics in hybrid metal-ferromagnet structures. *Nature Photonics*, 4:107–111, 2010.
- [56] A. Trügler et al. Influence of surface roughness on the optical properties of plasmonic nanoparticles. *to appear in Phys.Rev.B (rapid communication)*, 2011.
- [57] D.F. Walls and G.J. Milburn. *Quantum optics*. Springer Verlag, 2008.
- [58] J. Wolters et al. Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity. *Applied Physics Letters*, 97:141108, 2010.
- [59] J. Wrachtrup. Nanoparticles: Switching blinking on and off. *Nature Nanotechnology*, 5:314–315, 2010.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	$g^{(2)}$ -Funktionen mit klassischer Photonenstatistik. . . . .	5
2.2	$g^{(2)}$ -Funktionen mit nicht-klassischer Photonenstatistik: Antibunching-Effekt. . . . .	7
2.3	$g^{(2)}$ -Funktionen mit nicht-klassischer Photonenstatistik bei gepulster Anregung. . . . .	7
2.4	Schema eines Hanbury Brown-Twiss-Aufbaus (HBT) für Autokorrelations-Messungen. . . . .	8
2.5	NV-Zentrum im Diamantgitter. . . . .	10
2.6	Niveau-Schema und Emissionsspektrum des NV-Zentrums. . . . .	11
2.7	Skizze einer plasmonischen Anregung. . . . .	14
2.8	Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen. . . . .	15
2.9	Dielektrischen Funktion eines Drude-Metalls. . . . .	16
2.10	Kretschmann-Konfiguration zur Anregung von Oberflächen-Plasmonen mit Licht. . . . .	17
2.11	Vergleich von dielektrischem Lichtleiter und metallischem Leiter von Plasmonen. . . . .	18
2.12	Feldüberhöhung an spitzen Leitern von Plasmonen. . . . .	18
2.13	Quasistatisches Modell lokalisierter Plasmonen. . . . .	19
2.14	Dunkelfeldspektroskopie verschiedener plasmonischer Nanopartikel. . . .	20
2.15	Makroskopische und nanoskopische Ausführungen der <i>Bowtie</i> -Antenne. .	21
2.16	FDTD-Simulation der Feldverteilung an einer Gold-Bowtie-Nanoantenne. .	21
2.17	Schema der Kopplung plasmonischer Anregungen in benachbarten Nanopartikeln. . . . .	22
2.18	Drei-Niveau-Schema eines Emitters wie dem NV-Zentrum. . . . .	25
3.1	Schema der Dunkelfeldmikroskopie. . . . .	28
3.2	Schema eines Konfokalmikroskops. . . . .	29
3.3	Schema eines Rasterkraftmikroskops. . . . .	30
3.4	Gesamter experimenteller Aufbau. . . . .	33
3.5	Laserimpulsprofile des verwendeten Lasers für verschiedene Leistungen. .	34
3.6	REM Bilder von <i>Bowtie</i> -Antennen. . . . .	35

## Abbildungsverzeichnis

3.7	Definition der Größen und Achsen einer <i>Bowtie</i> -Antenne. . . . .	35
3.8	Dunkelfeldspektren verschiedener <i>Bowtie</i> -Antenne. . . . .	35
4.1	Autokorrelations-Messung eines repräsentativen NV-Zentrums mit gepulster Anregung. . . . .	38
4.2	AFM-Messung und Konfokalbild einer mit einzelnen Nanodiamanten belegten Probe. . . . .	38
4.3	Fluoreszenzkontrolle beim Aufpicken eines Nanodiamanten via AFM. .	40
4.4	Schema des Diamantaufpickens. . . . .	40
4.5	Mikroskopbild des Cantilevers über der Antennenprobe. . . . .	41
4.6	Mikrostrukturierte optische Faser mit Nanodiamant. . . . .	42
4.7	Zweidimensionaler photonischer Kristall mit Nanodiamant im Bereich des Resonators. . . . .	43
5.1	Lebensdauer-Messungen eines NV-Zentrums ohne und mit Goldantenne. .	45
5.2	AFM-Scans einer <i>Bowtie</i> -Antenne mit an verschiedenen Orten positioniertem Nanodiamant. . . . .	46
5.3	Karten der Zerfallsraten von zwei verschiedenen Nanodiamanten mit NV-Zentrum. . . . .	47
6.1	Veränderungen einer <i>Bowtie</i> -Antenne durch Schmelzen. . . . .	51
6.2	Lebensdauer-Messung des NV-Zentrums im Antennen-Spalt bei verschiedenen Anregungspolarisationen. . . . .	52
6.3	Polarisationsabhängigkeit der Lebensdauer. . . . .	53
6.4	Polarisationsgrad der Antennen- und NV-Zentren-Emission. . . . .	54
6.5	Schema zur Polarisation von kollimierter Dipolstrahlung für verschiedene Dipolausrichtungen. . . . .	54
6.6	Nachträgliche Bearbeitung von einer im Time-Tagged-Modus aufgezeichneten Autokorrelationsmessung. . . . .	56
6.7	Querschnitt einer Bowtie-Antenne mit höhenabhängiger Modendichte. .	60
6.8	AFM-Scans und Höhenprofile einer Nanodiamanten in und neben einem Antennenspalt. . . . .	61
6.9	Fluoreszenzraten als Funktion der Repetitionsrate für verschiedene Lebensdauern. . . . .	62
6.10	Fluoreszenzraten als Funktion der Repetitionsrate für verschiedene Laserimpulsdauern. . . . .	63
7.1	Schema eines Mikroskops mit NV-Zentrum als Magnetfeldsonde. . . . .	65

## **Tabellenverzeichnis**

5.1	Verwendete Nanodiamanten- und Antennenparamter . . . . .	46
6.1	Ergebnisse des Ratenmodell- <i>Fits</i> an Sättigungsmessungen . . . . .	58